

JAERI-Research

98-026



群分離法の開発：バインダで造粒したチタン酸への
Srの吸着挙動

1998年5月

溝口研一・山口五十夫・森田泰治・山岸 功
藤原 武・久保田益充

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1998

編集兼発行 日本原子力研究所

群分離法の開発：バインダで造粒したチタン酸への Sr の吸着挙動

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

溝口 研一・山口五十夫・森田 泰治・山岸 功・藤原 武・久保田益充

(1998 年 4 月 1 日受理)

現在開発中である 4 群群分離プロセスの Sr-Cs 群分離工程では、Sr をチタン酸で、Cs をゼオライトで分離する。Sr の分離に用いるチタン酸については、これまで硫酸チタニル水溶液をアンモニア水で中和し、生成した沈殿を洗浄・乾燥・破碎して、粒度をそろえたものを用いていた。このチタン酸をカラムに充填して供給液を流すと、チタン酸粒子の破壊などによりカラムからチタン酸が流出する、あるいはカラムが閉塞するといった、チタン酸の粒形保持強度に起因する問題が生じた。そこで、粒形保持強度を上げるためにバインダで造粒したチタン酸（バインダ入りチタン酸）を作製し、バインダによる Sr の吸着挙動への影響を調べた。その際、調製時の中和剤の違いによる Sr の吸着挙動への影響についても調べた。

Sr の初期濃度を一定とした場合、吸着後の pH が上昇するとともに分配係数 (K_d) は増加した。pH 4 以上の場合、 K_d は従来のアンモニア水で中和処理したチタン酸 > アンモニア水で中和処理したバインダ入りチタン酸 > 水酸化カリウムで中和処理したバインダ入りチタン酸の順になった。吸着後の pH を 6 とした場合、溶液中の Sr 濃度が増加するにつれて K_d は減少したが、各チタン酸に対する K_d の減少傾向は同じであった。速度論的検討は、Sr の初期濃度及び初期 pH を一定として、アンモニア水で中和処理したチタン酸に対して行った。攪拌開始後 K_d が 100mL/g に達するのに要した時間は、バインダで造粒していないチタン酸では約 1 時間だったが、バインダ入りチタン酸では 10 時間以上であった。

以上の結果、バインダで造粒することによって Sr の K_d は小さくなり、吸着平衡に達するまでの時間も非常に長くなることが明らかになった。しかし、バインダ入りチタン酸を水洗により充分コンディショニングすることで、① K_d が 100mL/g になるのに必要な時間が約半分となり、②攪拌開始から 24 時間後にはバインダで造粒していないチタン酸とほぼ同じ K_d 値になり、③カラム試験における見かけの交換容量は約 1meq/g 以上となった。

Development of Partitioning Method : Adsorption Behavior of Sr
on Titanic Acid Pelletized with Binder

Kenichi MIZOGUCHI, Isoo YAMAGUCHI, Yasuji MORITA,
Isao YAMAGISHI, Takeshi FUJIWARA and Masumitsu KUBOTA

Department of Chemistry and Fuel Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received April 1, 1998)

In Sr-Cs separation step of 4 group partitioning process under development, Sr is separated with titanic acid, and Cs with zeolite. The titanic acid was synthesized by neutralization of $Ti(SO_4)_2$ solution with NH_4OH solution and used after washing, drying and sieving to level the grain size. When this titanic acid was packed into a column and the feed solution was fed to the column, several problems arose; titanic acid flowed out by destruction of the titanic acid particle, and the column was blocked by fine particles, which was due to a low mechanical strength of the titanic acid particle. To solve these problems, the titanic acid was pelletized with a binder in order to raise the strength of the particle. In the present study, the adsorption behavior of Sr was examined with the titanic acid with the binder and with binderless titanic acid. Then the effect of the difference of the neutralizer was also examined.

When the initial concentration of Sr was constant, distribution coefficient (K_d) increased with pH after adsorption. At pH 4, K_d decreased in order of the titanic acid neutralized with NH_4OH solution without the binder > the titanic acid neutralized with NH_4OH solution and pelletized with the binder > the titanic acid neutralized with KOH solution and pelletized with the binder. At pH 6, K_d decreased with increasing the concentration of Sr in the solution, but the decreasing tendency of K_d for each titanic acid was the same. Adsorption kinetics was examined with titanic acids neutralized with NH_4OH solution, keeping the initial concentration of Sr and the initial pH constant. It took about one hour to reach K_d of 100mL/g for the titanic acid without the binder but over 10 hours for the titanic acid pelletized with the binder.

From above results, it was confirmed that by pelletizing titanic acid with the binder, K_d of Sr became small and it took very long time to reach the adsorption equilibrium. However, by sufficient

conditioning with water of the titanic acid pelletized with the binder, ① it took about half time of titanic acid without conditioning to reach Kd of 100mL/g, ② after 24 hours mixing, Kd for the titanic acid pelletized with the binder was almost equal to that for the titanic acid without the binder, ③ apparent ion exchange capacity obtained through a column test became over about 1meq/g.

Keywords : Partitioning, High-Level Liquid Waste, Strontium, Adsorption, Titanic Acid, Pelletized, Binder

This is a blank page.

目 次

1.はじめに	1
2.実験	2
2.1 試薬	2
2.2 実験方法	2
2.3 分析	3
3.結果と考察	4
3.1 模擬廃液の組成の決定	4
3.2 分配係数の固液比依存性	4
3.3 分配係数のpH依存性	5
3.4 分配係数のSr濃度依存性	6
3.5 分配係数の吸着時間依存性	7
3.6 カラムを用いたSr吸着試験	8
3.7 カラムを用いた模擬廃液からのSr吸着試験	8
4.まとめ	9
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Reagents	2
2.2 Experimental Procedure	2
2.3 Analysis	3
3. Results and Discussion	4
3.1 Composition Determination of Simulated Liquid Waste	4
3.2 Dependence of Distribution Coefficient on Ratio of Adsorbent Weight to Solution Volume	4
3.3 Dependence of Distribution Coefficient on pH	5
3.4 Dependence of Distribution Coefficient on Concentration of Sr	6
3.5 Dependence of Distribution Coefficient on Adsorption Time	7
3.6 Column Adsorption with Sr Solution	8
3.7 Column Adsorption with Simulated Liquid Waste	8
4. Conclusion	9
References	10

1. はじめに

使用済核燃料を再処理すると高レベル廃液が発生する。高レベル廃液中に含まれる放射性核種を放射能毒性や化学的性質に応じて分離し、合理的に処理処分すること、及び高レベル廃液中に含まれる有用元素を回収して有効利用を図ることを目的として、群分離プロセスの開発を行っている¹⁾。現在開発中の群分離プロセスは、高レベル廃液を超ウラン元素群、Tc - 白金族元素群、Sr-Cs 群及びその他の元素群の4群に分離するものである。Fig. 1 に4群群分離プロセスのフロー図を示す。このプロセスでは、まず前処理として辛酸を用いた脱硝により溶液の酸濃度を調整し、ジイソデシルリン酸（DIDPA）を用いて超ウラン元素群を抽出分離する。次に、DIDPA 抽出ラフィネートから脱硝沈殿法もしくは活性炭吸着法により Tc - 白金族元素群を分離し、分離後の溶液からさらに Sr-Cs 群を分離する。

Sr-Cs 群の分離では、Sr 吸着後に吸着体をか焼することで熱的、化学的に極めて安定なチタン酸ストロンチウムとなる²⁾チタン酸と、Cs に対する選択性が高いゼオライト（天然モルデナイト）³⁾を充填した混合無機イオン交換カラムを用いる。この混合無機イオン交換カラムを用いて、1981 年度には原研再処理廃液⁴⁾、1982～1983 年度には動燃再処理廃液^{5) 6)}を用いて実証試験を行い、Sr 及び Cs の除染係数が 10^5 以上になることを確認した。1986 年度には、より効率的なカラム運転条件を見いだすために、供給液の pH、カラム線速度及びカラム温度が Cs 及び Sr の吸着に及ぼす影響について検討した。その結果、①供給液の pH が 5 の場合には pH 2 の場合と比べて、見かけの交換容量が 2～3 倍になること、②カラム線速度が遅くなれば破過交換容量が増加すること、③カラム温度を 25 ℃から 40 ℃に上げると破過点までの流出液量が多くなること、が明らかになった⁷⁾。1994 年度には燃料サイクル安全工学研究施設（NUCEF）の α γ セル内に設置した群分離試験設備を用いてコールド試験を行ったが、これまで使用してきたチタン酸をカラムに充填して供給液を流すと、チタン酸粒子の破壊などによる粒形変化が生じ、カラムからチタン酸が流出する、あるいはカラムが閉塞するといった、チタン酸の粒形保持強度に起因する問題が生じた⁸⁾。

本研究では、粒形保持強度を上げるためにバインダで造粒したチタン酸（以下、バインダ入りチタン酸と記す）を作製し、バインダによる Sr の吸着挙動への影響を調べた。その際、チタン酸調製時に使用したアルカリがアンモニア水または水酸化カリウム溶液である 2 種類のチタン酸を用意して、調製時の中和剤の違いによる Sr の吸着挙動への影響についても調べた。試験項目は、① Sr の初期濃度を一定とした場合における分配係数の pH 依存性、②初期 pH を一定とした場合における分配係数の Sr 濃度依存性、③ Sr の初期濃度及び初期 pH を一定とした場合における分配係数の吸着時間依存性、の 3 点とした。また、Sr 溶液及び Tc - 白金族元素群の分離後の廃液を模擬した溶液（以下、模擬廃液と記す）をバインダ入りチタン酸を充填したカラムに流す吸着試験も実施した。

2. 実験

2. 1 試薬

使用した交換体は三井金属鉱業社製チタン酸（バインダなし）及び東亞合成社製バインダ入りチタン酸である。三井金属鉱業社製チタン酸は、約2M硫酸チタニル水溶液をアンモニア水で中和し、生成した沈殿を洗浄・乾燥（110℃）・破碎して、粒度を20～50メッシュにしたものである⁷⁾（以下、NH₃中和チタン酸と記す）。NH₃中和チタン酸をFig. 2に示す。東亞合成社製バインダ入りチタン酸は2種類用意した。一つは0.4M硫酸チタニル水溶液をアンモニア水でpH7まで中和し、生成した沈殿をろ過・洗浄・乾燥（60℃）・破碎して、フッ素樹脂、硬化剤及び溶剤を加えて粒状化（粒度12～42メッシュ）したもの（以下、NH₃中和バインダ入りチタン酸と記す）である。もう一つはNH₄⁺よりもよりSr²⁺の大きさに近いK⁺を³⁾付加するため、硫酸チタニル水溶液を水酸化カリウム水溶液でpH10.5まで中和し、生成した沈殿を一晩攪拌した後、上記と同様に粒状化したものである（以下、KOH中和バインダ入りチタン酸と記す）。なお、バインダ入りチタン酸のチタン酸含有率は85wt%であった。NH₃中和バインダ入りチタン酸とKOH中和バインダ入りチタン酸は外見上同じであるので、NH₃中和バインダ入りチタン酸をFig. 3に示す。押し出し造粒機で成型した後、ふるい分けによってメッシュサイズをそろえたので、NH₃中和チタン酸と比べて長い形のまま製品となった。

Sr及びその他の試薬はすべて試薬特級を使用した。

2. 2 実験方法

Srの吸着挙動を調べる試験では、30mL試料ビンにチタン酸を入れ、pHを調整したSr溶液を添加し、ミックスローター（MR-5もしくはVMR-5, 40rpm）を用いて24時間、室温で攪拌した。攪拌後、試料ビンを遠心分離器（2500rpm, 3分間）にかけ、上澄みを分取した。試験に先立ってNH₃中和チタン酸の平衡到達時間を調べ、24時間攪拌すればほぼ平衡に達することを確認した。

カラム吸着試験では、水でコンディショニングを行ったNH₃バインダ入りチタン酸25cm³（6.2g）を充填したガラスカラム（断面積1.005cm²×長さ25cm）に、Sr溶液または模擬廃液をアドバンテック東洋社製微量定量ポンプAP-2202で供給した。溶液の供給速度は、線速度（Linear Velocity）がNUCEFのαγセルで行う試験と同じ条件（74cm/h）になるよう、約75mL/hに調整した。この場合の空間速度（Space Velocity）は3.0h⁻¹である。サンプリングは、フラクションコレクタを用いて10分間隔（約13mL）で行った。

なお、pHの調整は0.5M硝酸及び0.5M水酸化ナトリウムを用いて行った。

2. 3 分析

溶液の pH は平沼産業社製自動滴定装置 COMTITE-900 で測定した。

元素濃度は、アルカリ金属元素については日本ジャーレルアッシュ社製原子吸光／炎光共用分光分析装置 AA-855 及びパーキンエルマ社製原子吸光分析装置 AAnalyst 300 を用いた炎光分析法で、それ以外の元素についてはセイコー電子工業社製プラズマ発光分析装置 SPS-1200VR を用いた発光分析法で測定した。

測定した元素濃度から、以下の式を用いて分配係数 (Kd) 及び吸着量を求めた。

$$Kd \text{ (mL/g)} = \frac{\text{初期 Sr 濃度 (mM)} - \text{吸着後の Sr 濃度 (mM)}}{\text{吸着後の Sr 濃度 (mM)}} \times \frac{\text{溶液量 (mL)}}{\text{チタン酸重量 (g)}}$$

$$\text{吸着量 (meq/g)} = \frac{\text{チタン酸に吸着された } Sr^{2+} \text{ のミリ当量 (meq)}}{\text{チタン酸重量 (g)}}$$

3. 結果と考察

3. 1 模擬廃液の組成の決定

比出力 30MW/MT、燃焼度 28,000MWD/MT の条件で燃焼させた軽水炉燃料を 5 年冷却の後、Purex 法によって再処理し、その際、燃料 1tあたり 500L の高レベル廃液が生成すると仮定して、ORIGEN コードにより計算した高レベル廃液の化学組成及び濃度⁹⁾を Table 1 に示す。

4 群群分離プロセスでは、まず前処理としてギ酸を用いた脱硝により高レベル廃液の酸濃度を約 0.5M に調整し、同時に Zr, Mo 及び Te を沈殿として分離する。次に DIDPA を用いて超ウラン元素、希土類元素及び Fe を抽出分離し、DIDPA 抽出ラフィネートから脱硝沈殿法もしくは活性炭吸着法により Tc - 白金族元素群を分離する。脱硝沈殿法を用いると Tc - 白金族元素群だけでなく Cr 及び Ni も沈殿分離され、溶液の pH は 6 以上になる¹⁰⁾。脱硝後の溶液についてはそのまま Sr-Cs 群分離工程のフィード液となる。活性炭吸着法を用いると Tc 及び Pd はほぼ完全に吸着されるが、Ru の一部と Rh, Cr, Ni などは吸着されず¹¹⁾、溶液の酸濃度は約 0.5M のままである。酸性溶液中では Cr 及び Ni のような遷移金属元素は無機イオン交換体に比較的よく吸着するが、Sr のようなアルカリ土類元素はほとんど吸着しない¹²⁾こと、及び溶液の pH が高くなるとチタン酸の交換容量が増加する⁷⁾ことから、活性炭吸着後の溶液については水酸化ナトリウムで中和してから Sr-Cs 群を分離することになる。

Tc - 白金族元素群の分離工程におけるフィード液の元素濃度は、Table 1 に示した元素濃度の 1/4 になる¹⁰⁾。山岸ら¹¹⁾による活性炭吸着後の溶液の組成、濃度及び試薬を Table 2 に示す。

(ただし、Fe は DIDPA に抽出されるので除いた。) この溶液を水酸化ナトリウムで中和し、各元素の沈殿率を測定した結果を Fig. 4 に示す。pH 5 程度に中和すれば、Sr 及び Cs をほとんど沈殿させずに Ru, Rh, Cr 及び Ni を沈殿分離できることがわかる。そこで、Sr-Cs 群の分離工程におけるフィード液の pH は 5 とする。なお、Na 及び Rb の元素濃度は測定しなかったが、Cs と同一挙動をとると考えられる。

活性炭吸着法では、白金族元素のうち Ru と Rh を吸着分離することができないので、本研究で用いる Sr-Cs 群分離工程のフィード液は脱硝後の溶液の組成とする。また、Tc - 白金族元素群の分離工程では希釈・濃縮を行わなければ、活性炭吸着後の溶液の中和時に添加された Na を除いて元素濃度は変化しない。そこで、Sr-Cs 群分離工程におけるフィード液の元素濃度は Table 1 の元素濃度の 1/4 とする。(以下、この元素濃度を 1/4 倍濃度と記す。)

以上の検討をもとに得られた、Sr-Cs 群の分離工程のフィード液として用いる模擬廃液の組成、濃度及び試薬を Table 3 に示す。なお、高レベル廃液に含まれていると考えられる Al, PO₄, SiO₃, Ag, Cd などは、含有量が非常に低く本試験での影響は小さいと考えられるので添加しなかった。

3. 2 分配係数の固液比依存性

0.002 ~ 2g の NH₃ 中和チタン酸を用い、1/4 倍濃度の Sr-Cs 2 成分溶液 (pH 3.1) 20mL を添

加して吸着試験を行った。吸着後の pH は 4.4 ~ 5.6 の範囲に収まっており、固液比が小さい、すなわちチタン酸の使用量が少ないほど、吸着後の pH は低くなった。固液比と Sr の Kd の関係を Fig. 5 に示す。固液比が 5×10^{-3} 、すなわちチタン酸の質量が 0.1g のときに、Kd が最大値を示した。したがって、以下の試験はチタン酸 0.1g、Sr 溶液 20mL で行うこととした。

なお、固液比が小さい領域で Kd が低下した原因是、Sr の飽和吸着量に近づいたため¹³⁾だと考えられる。固液比が大きい領域で Kd が低下した原因是不明である。

3. 3 分配係数の pH 依存性

NH₃ 中和チタン酸、NH₃ 中和バインダ入りチタン酸及び KOH 中和バインダ入りチタン酸を用い、pH が約 1 ~ 10 の 0.2mM Sr 溶液を添加して吸着試験を行った。初期 pH と吸着後の pH の関係を Fig. 6 に示す。初期 pH が酸性側の溶液では、いずれのチタン酸も吸着後の pH は初期 pH よりも大きくなかった。特に両バインダ入りチタン酸については、初期 pH が約 3 ~ 6 の場合に、吸着後の pH が酸性側からアルカリ性側に移行した。吸着後の pH が上昇した原因としては、以下の二つのことが考えられる。①チタン酸中の NH₄⁺や K⁺と溶液中の H⁺が交換され、溶液中の H⁺濃度が減少した。②チタン酸アンモニウム及びチタン酸カリウムが加水分解してアンモニア溶液及び水酸化カリウム溶液が生成した¹⁴⁾。

NH₃ 中和チタン酸及び NH₃ 中和バインダ入りチタン酸の場合、初期 pH がアルカリ性側の溶液では、吸着後の pH は初期 pH よりも低くなかった。これは、チタン酸中の H⁺と溶液中の Sr²⁺が交換され、溶液中の H⁺濃度が増加したためだと考えられる。なお、初期 pH が上昇していくと、吸着後の pH はある値 (NH₃ 中和チタン酸では約 pH 7、NH₃ 中和バインダ入りチタン酸では約 pH 8.5、KOH 中和バインダ入りチタン酸では約 pH 10) に収束した。

吸着後の pH と Sr の Kd の関係を Fig. 7 に示す。吸着後の pH が上昇するとともに、Kd は増加した。吸着後の pH がおよそ 4 ~ 7 の場合には、いずれのチタン酸とも吸着後の pH と logKd との間には直線関係が認められ、その傾きは NH₃ 中和チタン酸と NH₃ 中和バインダ入りチタン酸では約 1.5、KOH 中和バインダ入りチタン酸では約 1.3 となった。チタン酸どうしの関係については、NH₃ 中和バインダ入りチタン酸の Kd は NH₃ 中和チタン酸に比べてほぼ一桁ほど小さくなかった。KOH 中和バインダ入りチタン酸の Kd は pH 4 では NH₃ 中和バインダ入りチタン酸とほぼ同じであったが、それ以上の pH になると NH₃ 中和バインダ入りチタン酸と比べて小さくなり、pH 6 では一桁以上小さくなかった。

Fig. 7 の KOH 中和バインダ入りチタン酸について、ほぼ直線関係にある部分 (吸着後の pH が約 5 ~ 9) における、K⁺の溶出量と溶液中の Sr²⁺の減少量の関係、及び K⁺の溶出量と溶液中の Sr²⁺と H⁺の減少量の和の関係を Fig. 8 に示す。溶液中の Sr²⁺と H⁺の減少量の和が K⁺の溶出量とほぼ等しいので、溶液中の Sr²⁺と H⁺が交換体中の K⁺と交換していることがわかる。また、いずれの点においても H⁺の減少量は Sr²⁺の減少量よりも多かった、つまり、Sr²⁺よりも H⁺の交換量が多かった。しかしながら、初期 pH が低くなるほど H⁺の減少量の割合が多くなったので、初期 pH が低いほどチタン酸中の K⁺や NH₄⁺と溶液中の H⁺が交換されて溶液中の H⁺濃度が減少したことによる pH 上昇分が大きいと言える。また、チタン酸への吸着は Sr²⁺と

H^+ との競争反応で進んでおり、特にこの KOH 中和バインダ入りチタン酸では H^+ が比較的吸着 (K^+ とイオン交換) されやすいので、 Sr^{2+} 濃度と H^+ 濃度の比が重要なパラメータである。したがって、Sr の吸着を効率的に進行させるには、 H^+ 濃度を下げる、つまり pH を中性に近づけることが必要である。なお、いずれの点においても、 K^+ の溶出量が溶液中の Sr^{2+} の減少量と H^+ の減少量の和に比べてわずかに多いが、これはチタン酸カリウムの加水分解によって生成した分だと考えられる。

H 型チタン酸を用いた場合、交換反応に関する Sr^{2+} の量が非常に少ない条件下では、吸着後の pH と $\log K_d$ との間の直線の傾きは 2 となる¹⁵⁾。しかし、本試験で用いたチタン酸はいずれも K 型や NH₄型を含んでいるので、Fig. 7 の直線の傾きが 2 にならなかったものと考えられる。

3. 4 分配係数の Sr 濃度依存性

NH₃ 中和チタン酸、NH₃ 中和バインダ入りチタン酸及び KOH 中和バインダ入りチタン酸を用い、濃度が 0.2 ~ 200mM の Sr 溶液を添加して吸着試験を行った。Sr 溶液の pH は約 2.5 としたが、これは溶液調製時の pH を 2.5 にすると吸着後の pH が 5 ~ 6 程度になる (Fig. 6 参照) からである。

試料ビンにチタン酸と Sr 溶液を添加してから約 10 分後、Sr の濃度が 2mM 以上の場合に、NH₃ 中和チタン酸の一部が膨潤して綿状になっているのが確認された。Sr 濃度が高いものほど、膨潤しているチタン酸の割合が多くなった。しかし、24 時間後にミックスロータを止める時点では、膨潤現象は解消していた。この現象はバインダ入りチタン酸では観察されなかった。したがって、バインダはチタン酸の粒形保持強度を増加させたと言える。

初期 pH は 2.5 ± 0.2 の範囲にあったが、吸着後の pH は 4.1 ~ 6.6 とばらつき、特に KOH 中和バインダ入りチタン酸のばらつきが大きかった。また、Sr 濃度が高いほど吸着後の pH は低くなる傾向を示した。

吸着後の Sr 濃度と K_d の関係を Fig. 9 に示す。いずれのチタン酸も、Sr 濃度が増加するにつれて K_d は減少した。ところで、Fig. 9 の各点の K_d は一定の pH 値で比較することが望ましいため、pH 6 の値に補正することとする。久保田ら⁴⁾によると、Sr 濃度が 5 ~ 100mM の場合には平衡後の pH と $\log K_d$ の間には直線関係があり、その傾きは Sr 濃度 10mM を境にして 2 種類あることがあきらかになっているので、これらの直線の傾きを用いて今回の試験で得られた K_d を pH 6 のときの値に補正した。補正した吸着後の Sr 濃度と K_d の関係を Fig. 10 に示す。いずれの Sr 濃度でも、 K_d は NH₃ 中和チタン酸 > NH₃ 中和バインダ入りチタン酸 > KOH 中和バインダ入りチタン酸の順になった。1/4 倍濃度 (4.13mM) における K_d は順に約 1300mL/g、約 200mL/g、約 6mL/g と極端に小さくなり、KOH 中和バインダ入りチタン酸に対する K_d は、Sr 分離プロセスに適用するにはあまりに小さいことがわかった。

pH 6 のときの値に補正した吸着後の Sr 濃度と Sr の吸着量の関係を Fig. 11 に示す。いずれの Sr 濃度でも、Sr の吸着量は K_d の場合と同様に NH₃ 中和チタン酸 > NH₃ 中和バインダ入りチタン酸 > KOH 中和バインダ入りチタン酸の順になった。1/4 倍濃度 (4.13mM) における吸着量は

順に約 8meq/g、約 1.5meq/g、約 0.04meq/g であった。

これらの結果から、以後の試験では NH₃ 中和チタン酸及び NH₃ 中和バインダ入りチタン酸を用いることとした。

3. 5 分配係数の吸着時間依存性

NH₃ 中和チタン酸及び NH₃ 中和バインダ入りチタン酸を用い、pH 2.5 で 0.2mM の Sr 溶液を添加して吸着の時間依存性を調べる試験を行った。実際のカラム試験では乾燥したチタン酸に直接供給液を流すようなことはなく、水でコンディショニングしてから供給液を流すので、あらかじめ水でコンディショニングした NH₃ 中和バインダ入りチタン酸も試験した。コンディショニングはチタン酸を入れた試料ビンに脱イオン水を加えて 4 日間放置し、その後、数回水を換えることで行った。コンディショニング後の pH はいずれも 8.5 ~ 9 の範囲に収まった。吸着時間と吸着量の関係は 1, 2, 4, 8, 24, 32, 48 時間後に測定することとしたので、いずれのチタン酸についても、同条件で作成した試料ビンを 7 本ずつ用意し、所定の時間後 1 本ずつミックスロータから取り出した。

吸着時間と吸着後の pH の関係を Fig.12 に示す。NH₃ 中和チタン酸については攪拌開始から約 5 時間、NH₃ 中和バインダ入りチタン酸については攪拌開始から約 10 時間 pH が上昇したが、その後はほとんど上昇せず 5.5 ~ 6 に収束した。また、攪拌開始から約 10 時間は、コンディショニングした NH₃ 中和バインダ入りチタン酸の方がコンディショニングしていないものよりも pH の上昇速度が大きいが、それ以降ほとんど違いは見られず、最終的な pH はほぼ同じ pH 5.8 になった。したがって、コンディショニングの有無により吸着後の pH に違いがでることはないと言える。

次に、吸着時間と溶液中の Sr 濃度の関係を Fig.13 に示す。NH₃ 中和チタン酸については攪拌開始直後から溶液中の Sr 濃度が急激に減少したが、コンディショニングしていない NH₃ 中和バインダ入りチタン酸については攪拌開始から数時間は Sr はほとんど吸着せず、その後も吸着速度は NH₃ 中和チタン酸ほど上昇しなかった。ところが、コンディショニングした NH₃ 中和バインダ入りチタン酸では攪拌開始直後から Sr が吸着されており、チタン酸に Sr 溶液が浸透するまでの数時間のロスが解消された。しかし、NH₃ 中和チタン酸と比べると吸着速度は遅く、バインダの存在による吸着速度への影響をコンディショニングによって除くことはできなかった。なお、NH₃ 中和チタン酸及びコンディショニングした NH₃ 中和バインダ入りチタン酸については、24 時間攪拌すると 90 ~ 95% の Sr が吸着された。

吸着時間と Kd の関係を Fig.14 に示す。NH₃ 中和チタン酸については攪拌開始後約 1 時間で Kd が 100 に達したが、コンディショニングしていない NH₃ 中和バインダ入りチタン酸では Kd が 100 になるのに 10 時間以上かかった。コンディショニングした NH₃ 中和バインダ入りチタン酸では攪拌開始から約 5 時間で Kd が 100 に達しており、コンディショニングしていないものに比べて約半分の時間で Kd が 100 に達した。しかし、NH₃ 中和チタン酸と比べると約 5 倍の時間がかかるており、バインダが Sr の吸着速度に及ぼす影響は非常に大きいと言える。なお、コンディショニングしてから吸着試験を行うことで、24 時間後にはバインダの有無に関係なく Kd は

ほぼ同じ値になった。

このようにバインダ入りチタン酸においては、コンディショニングの有無による差は大きいが、実際のカラム試験ではバインダ入りチタン酸をコンディショニングしてから用いるため、チタン酸に Sr 溶液がしみこむまでの時間のロスを考慮する必要はないと言える。

3. 6 カラムを用いた Sr 吸着試験

NH₃ 中和バインダ入りチタン酸をガラスカラムに充填してコンディショニングした後、Sr 溶液を流して吸着試験を行った。破過曲線を Fig.15 に示す。流出液量 200mL (Bed volume ratio = 8) 付近で Sr が漏出し始め、500mL (Bed volume ratio = 20) 付近で 50% 破過したが、その後 1500mL (Bed volume ratio = 60) 以上流しても 100% 破過しなかった。

流出液量 2000mL で 100% 破過すると仮定すると、みかけの交換容量は約 1meq/g であり、5% 破過では 0.36meq/g、50% 破過では 0.66meq/g であった。なお、本カラム試験での流出液の pH は約 6 であった。ちなみに同じ pH 6 におけるバッチ試験の結果 (Fig.11) では、吸着量は約 1.5 meq/g であった。

3. 7 カラムを用いた模擬廃液からの Sr 吸着試験

NH₃ 中和バインダ入りチタン酸をガラスカラムに充填してコンディショニングした後、模擬廃液を流して吸着試験を行った。破過曲線を Fig.16 に、このうち各元素が漏出し始める部分を拡大したものを Fig.17 に示す。他の元素と比べて Ba の吸着量が最も多いことがわかった。しかも、1750mL (Bed volume ratio = 70) 以上流しても、Ba は 100% 破過しなかった。Sr は流出液量 75mL (Bed volume ratio = 3) 付近で漏出し始め、300mL (Bed volume ratio = 12) 付近で 90% 破過した後、1200mL (Bed volume ratio = 48) 付近で 100% 破過した。Rb と Cs は同じような漏出曲線になり、500mL (Bed volume ratio = 20) 付近で 100% 破過した。ただし、Cs の漏出が始まる流出液量は、Rb と比べてわずかに多かった。Na は流出直後から漏出し始めたので、ほとんど吸着されていない。

流出液量 2000mL で Ba が 100% 破過すると仮定すると、見かけの交換容量は全金属イオンで約 1.3meq/g であり、Sr 溶液を用いた試験とほぼ同じ値が得られた。このうち、Ba の吸着量は約 0.83meq/g (61%)、Sr の吸着量は約 0.23meq/g (17%)、Cs の吸着量は約 0.14meq/g (10%) であった。Na, Rb 及び Cs については、100% 破過した後、流出液中の元素濃度が 100% を越えたので、その分を差し引いて吸着量を求めた。Sr 及び Cs の 5% 破過での吸着量はそれぞれ 0.092 meq/g、0.034meq/g、50 % 破過での吸着量はそれぞれ 0.15meq/g、0.14meq/g であった。

よって、NH₃ 中和バインダ入りチタン酸に吸着される元素の吸着順序は Ba>>Sr>Cs>Rb>>Na であり、チタン酸が特に Sr に対して選択性があるわけではなく、Cs も吸着することがわかった。なお、元素の吸着順序はイオン交換樹脂の選択性の傾向¹⁶⁾にしたがった。

4. まとめ

粒形保持強度を上げるためにバインダで造粒したチタン酸を作製し、バインダによる Sr の吸着挙動への影響を調べた。その際、チタン酸調製時に使用したアルカリがアンモニア水または水酸化カリウム溶液である 2 種類のチタン酸を用意して、調製時の中和剤の違いによる Sr の吸着挙動への影響についても調べた。

Sr の初期濃度を一定とした場合、吸着後の pH が上昇するとともに Kd は増加した。pH 4 以上の場合、Kd は NH₃ 中和チタン酸 > NH₃ 中和バインダ入りチタン酸 > KOH 中和バインダ入りチタン酸の順になった。吸着後の pH を 6 とした場合、溶液中の Sr 濃度が増加するにつれて Kd は減少したが、各チタン酸に対する Kd の減少傾向は同じであった。1/4 倍濃度 (4.13mM) における Kd は順に約 1300mL/g、約 200mL/g、約 6mL/g と極端に小さくなり、KOH 中和バインダ入りチタン酸に対する Kd は、Sr 分離プロセスに適用するにはあまりに小さいことがわかった。Sr の初期濃度及び初期 pH を一定とした場合では、NH₃ 中和チタン酸及び NH₃ 中和バインダ入りチタン酸について調べた。攪拌開始後 Kd が 100mL/g に達するのに要した時間は、NH₃ 中和チタン酸では約 1 時間だったが、NH₃ 中和バインダ入りチタン酸では 10 時間以上であった。

以上の結果、バインダで造粒することによって Sr の Kd は小さくなり、吸着平衡に達するまでの時間も非常に長くなることが明らかになった。しかし、バインダ入りチタン酸を充分コンディショニングすることで、① Kd が 100mL/g になるのに必要な時間が約半分となり、②攪拌開始から 24 時間後には Kd はバインダで造粒していないチタン酸とほぼ同じ Kd 値になり、③カラム試験における見かけの交換容量は約 1meq/g 以上となった。

参考文献

- 1) Kubota, M., Yamaguchi, I., Morita, Y., Kondou, Y., Shirahashi, K., Yamagishi, I., Fujiwara, T. : "Proc. of the Int. Conf. and Technol. Exposition on Future Nuclear Systems : Emerging Fuel cycles and Waste Disposal Options (GLOBAL'93)", 1, 588 (1993).
- 2) Keenan, J., J. : MND-SR-1676, "Strontium 90 Power Project (Final summary report)" (1960).
- 3) 堀岡正和 : 日本原子力学会誌, 11, 406 (1969).
- 4) 久保田益充, 山口五十夫, 中村治人, 岡田賢造, 水野文夫, 佐藤淳和 : JAERI-M 82-144, "群分離法の開発 : 無機イオン交換体カラム法による ⁹⁰Sr 及び ¹³⁷Cs を含む廃液の処理法の開発" (1982).
- 5) 久保田益充, 山口五十夫, 岡田賢造, 森田泰治, 中村治人 : JAERI-M 83-011, "群分離法の開発 : 動燃再処理廃液による群分離試験 - その 1" (1983).
- 6) 山口五十夫, 久保田益充, 岡田賢造, 森田泰治, 中村治人 : JAERI-M 84-070, "群分離法の開発 : 動燃再処理廃液による群分離試験 - その 2" (1984).
- 7) 森良平, 山口五十夫, 久保田益充 : JAERI-M 86-013, "群分離法の開発 : チタン酸、ゼオライト混合交換体カラムの Sr, Cs イオンに対する動的吸着特性" (1986).
- 8) 山口五十夫, 森田泰治, 近藤康雄, 山岸功, 藤原武, 渡邊雅之, 溝口研一, 龍ヶ江良三, 青山三郎, 久保田益充 : JAERI-Tech 96-009, "群分離法の開発 : NUCEF 内群分離試験装置によるコールド試験(I)" (1996).
- 9) Kubota, M., Nakamura, H., Tachimori, S., Abe, T., Amano, H. : "Management of Alpha-Contaminated Wastes", IAEA-SM-246/24, 551 (1981).
- 10) 溝口研一, 山口五十夫, 森田泰治, 藤原武, 久保田益充 : JAERI-Research 97-071, "群分離法の開発 : 脱硝による Tc - 白金族元素の最適沈殿分離プロセスの構築 - 脱硝後の液の酸濃度に影響を与える諸因子及び反応の考察 -" (1997).
- 11) Yamagishi, I., Kubota, M. : J. Nucl. Sci. Technol., 30, 717 (1993).
- 12) 阿部光雄 : 分析化学, 23, 1254 (1974).
- 13) 三村均, 山岸功, 秋葉健一 : 核理研研究報告, 21, 64 (1988).
- 14) Wingefors, S., Persson, G., Liljenzin, J., O. : Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, 5, 327 (1984).
- 15) 藤木良規, 小松優, 佐々木高義 : Ionics, 11, 131 (1985).
- 16) 阿部光雄 : ibid., 11, 7 (1985).

Table 1 高レベル廃液の化学組成及び濃度

成分	濃度(M)	成分	濃度(M)	成分	濃度(M)
H ⁺	2.0	Tc	0.015	Y	0.0084
Fe	0.038	Sr	0.0165	La	0.0147
Cr	0.0091	Ba	0.0207	Ce	0.0330
Ni	0.0060	Cs	0.0371	Pr	0.0137
Al	0.00076	Rb	0.0074	Nd	0.0434
Na	0.076	Zr	0.069	Pm	0.0012
U	0.0076	Ru	0.034	Sm	0.0086
Pu	0.00095	Rh	0.0080	Eu	0.0019
NO ₃	3.0	Pd	0.018	Gd	0.0010
PO ₄	0.0023	Ag	0.00085	Am	0.0012
SiO ₃	0.0076	Cd	0.00085	Cm	0.00025
Mo	0.069	Te	0.0068		

Table 2 活性炭吸着後液の組成、濃度及び試薬

成分	濃度(mM)	試薬	成分	濃度(mM)	試薬
H ⁺	500		Cs	9.28	CsNO ₃
Sr	4.13	Sr(NO ₃) ₂	Cr	2.28	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Ba	5.18	Ba(NO ₃) ₂	Ni	1.5	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Na	19	NaNO ₃	Ru	4.34	Ru(NO)(NO ₃) ₃
Rb	1.85	RbNO ₃	Rh	1.68	Rh(NO ₃) ₃

Table 3 本試験で使用した模擬廃液の組成、濃度及び試薬

成分	濃度(mM)	試薬
Sr	4.13	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
Ba	5.18	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Na	19	NaNO_3
Rb	1.85	RbNO_3
Cs	9.28	CsNO_3

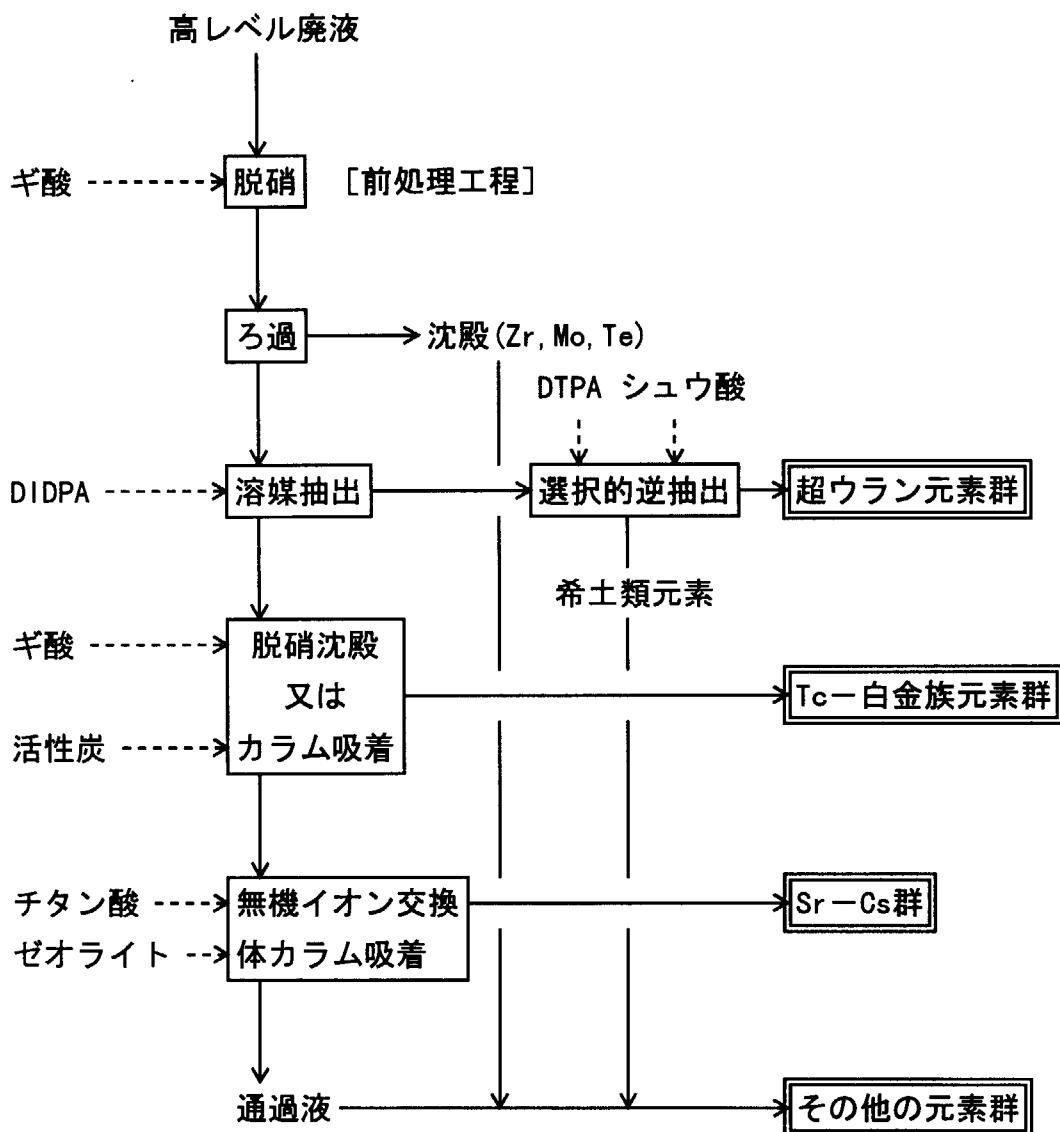


Fig. 1 4群群分離プロセスのフロー図

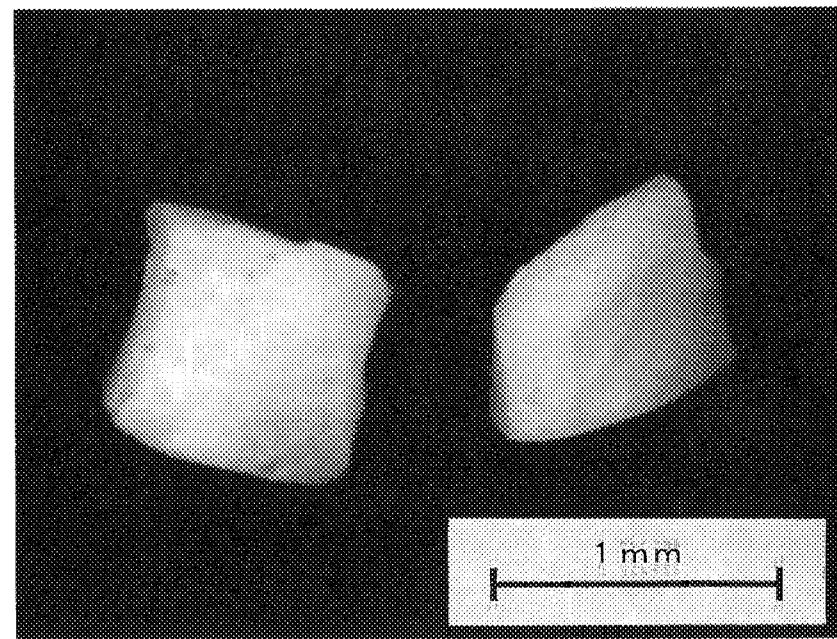
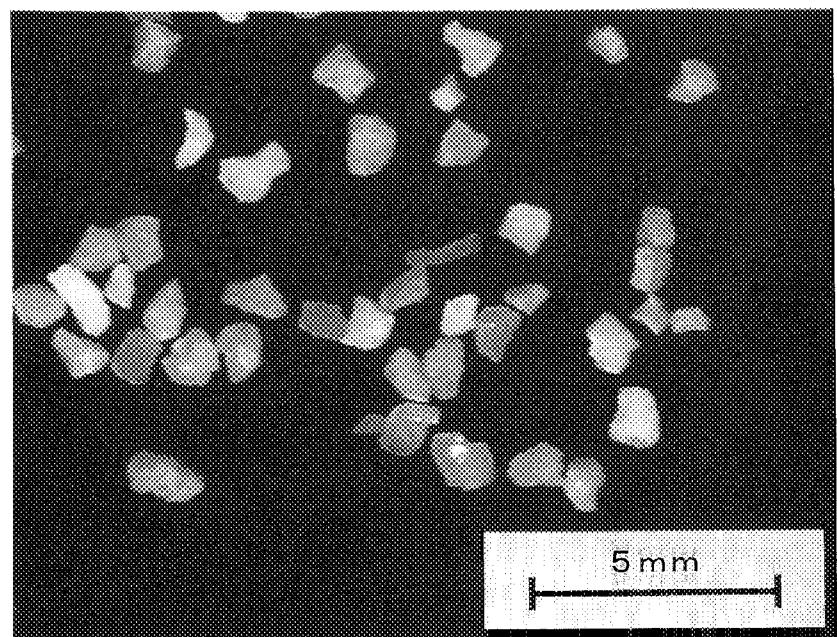


Fig. 2 NH_3 中和チタン酸
粒度：20~50メッシュ

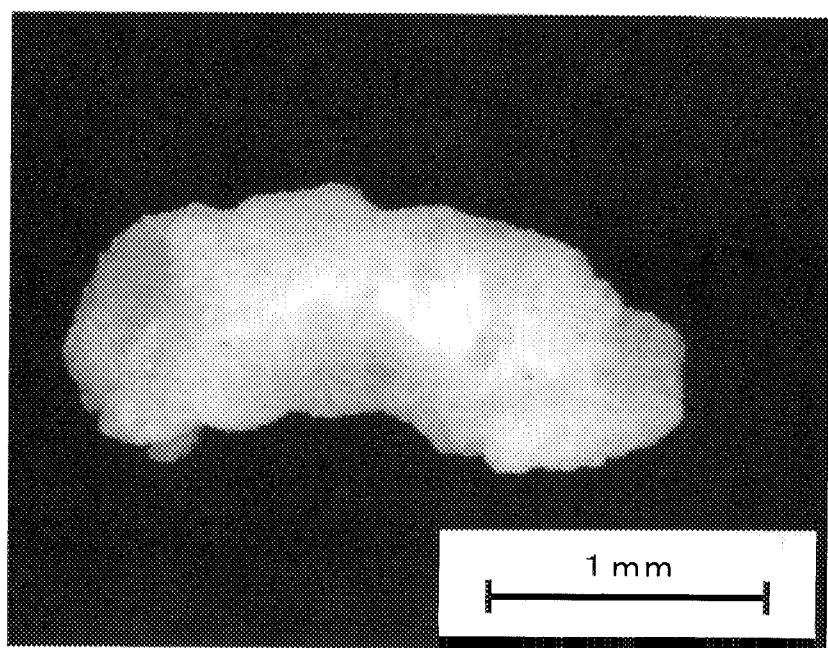
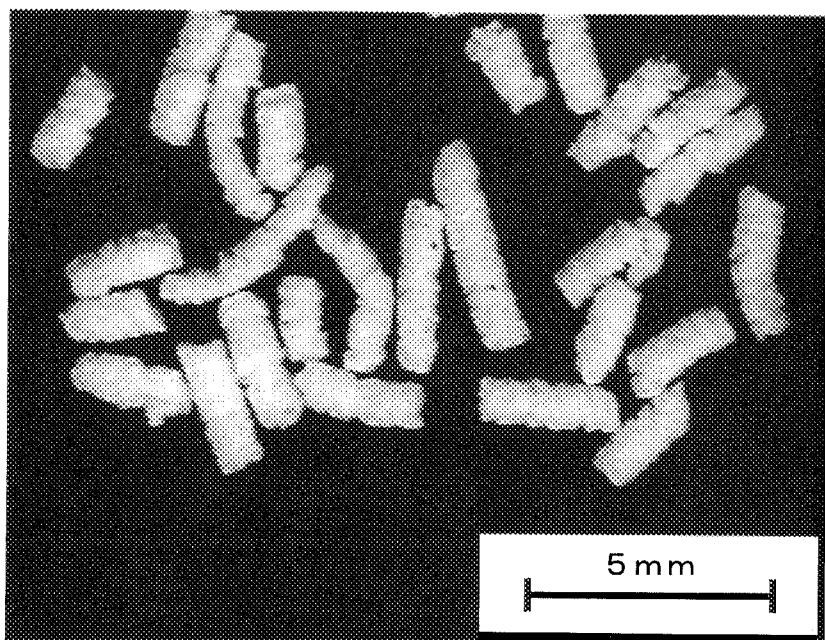


Fig. 3 NH₃中和バインダ入りチタン酸
粒度：12～42メッシュ

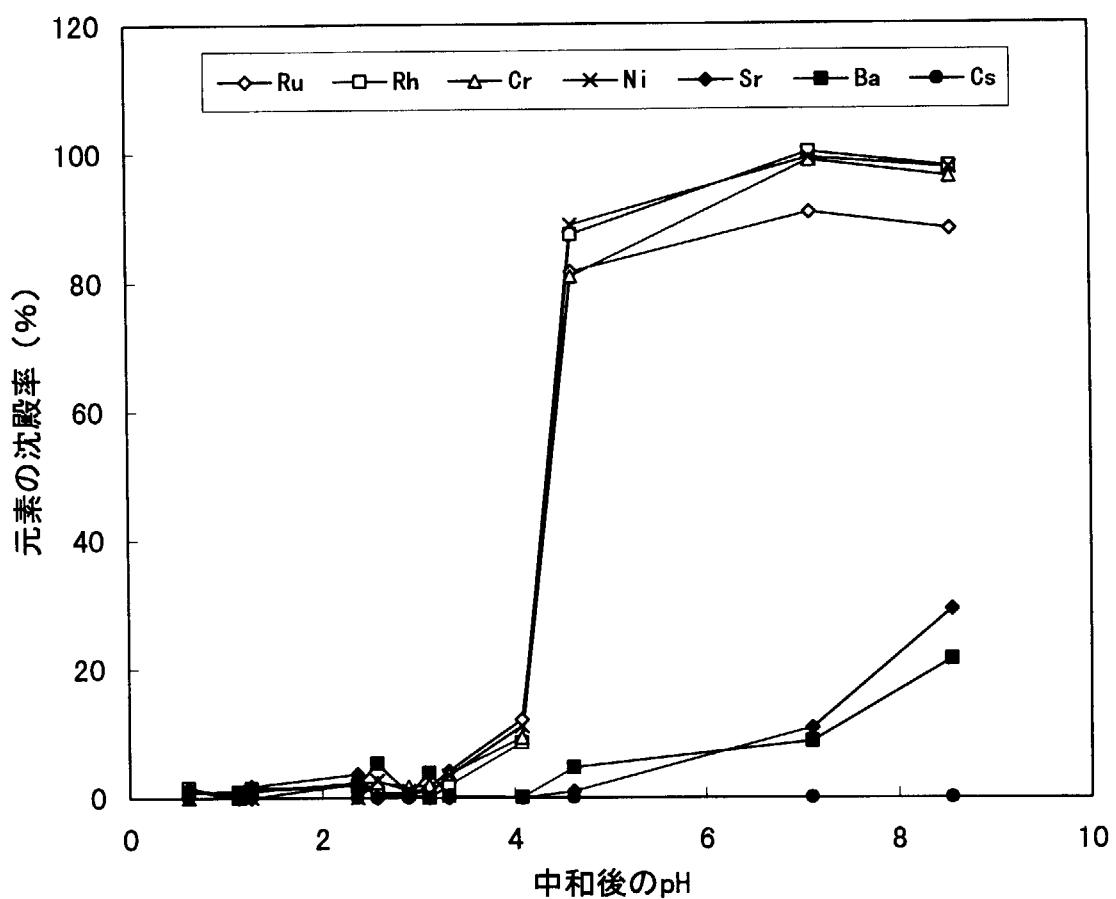


Fig. 4 活性炭吸着後液を中和した場合の各元素の沈殿率

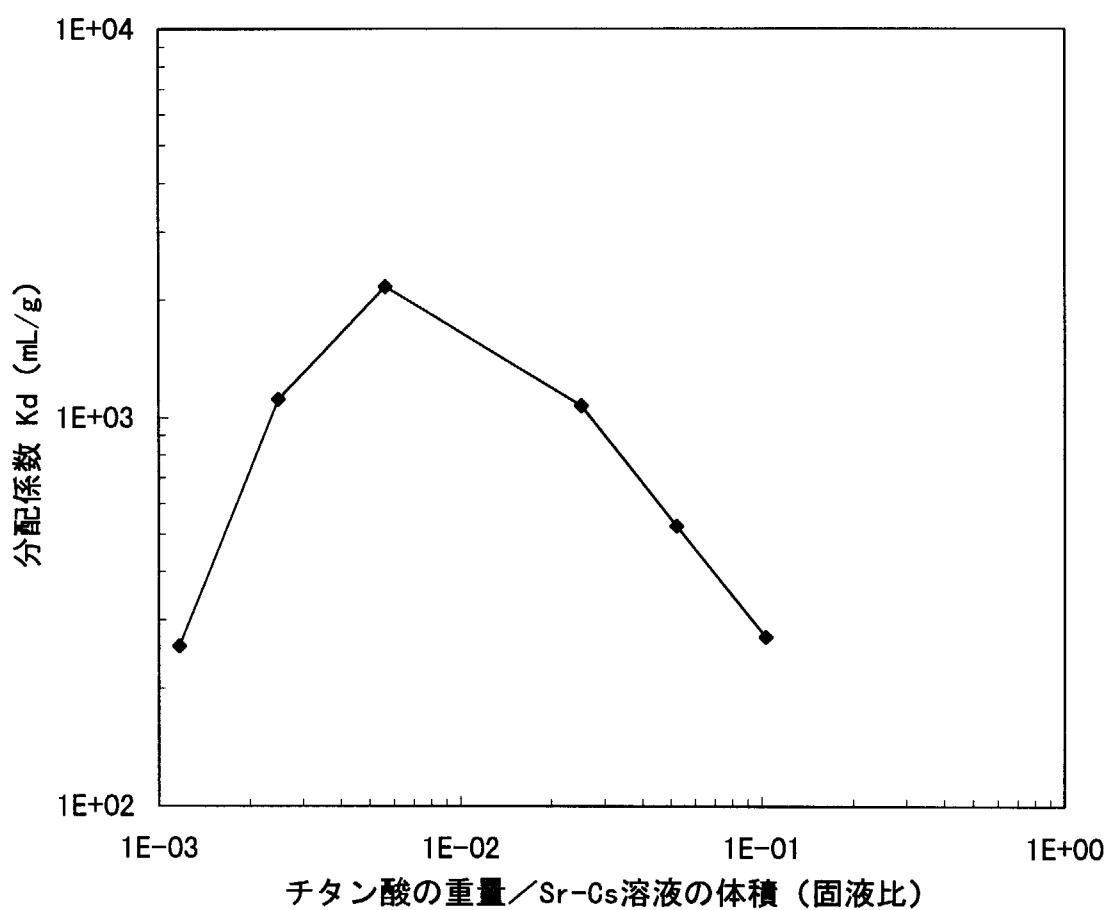


Fig. 5 固液比と分配係数
NH₃中和チタン酸 : 0.002~2g
1/4倍濃度 Sr-Cs 2成分溶液(pH 3.1) : 20mL

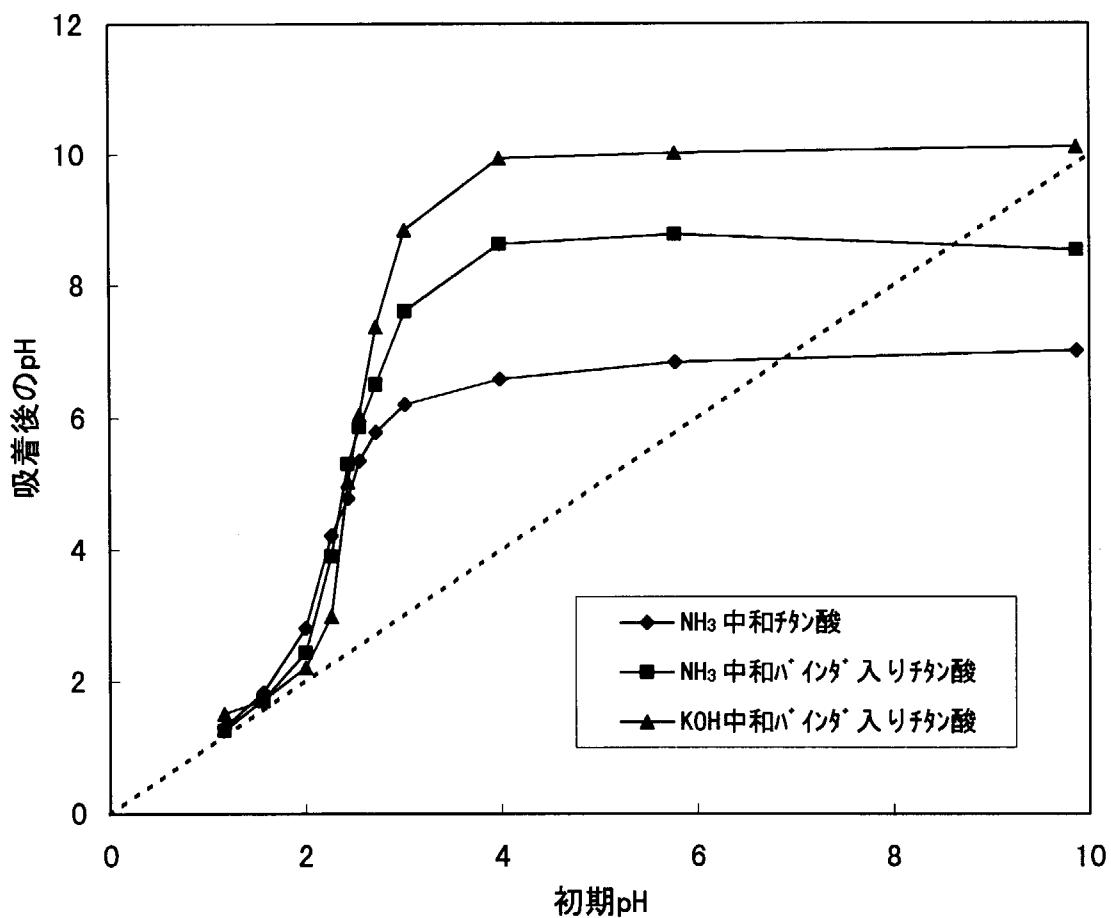


Fig. 6 初期pHと吸着後のpH
チタン酸: 0.1g, Sr溶液: 20mL
初期Sr濃度: 0.2mM

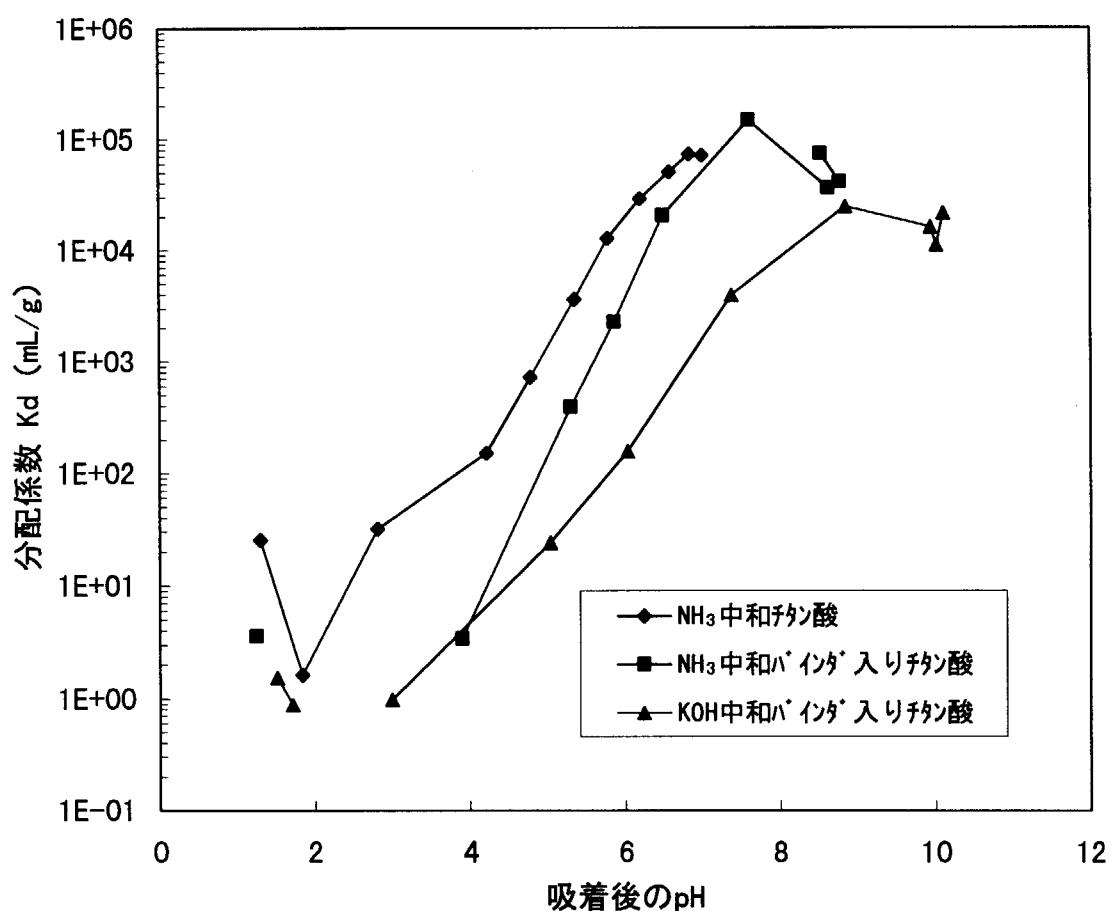


Fig. 7 吸着後のpHとSrの分配係数
チタン酸: 0.1g, Sr溶液: 20mL
初期Sr濃度: 0.2mM

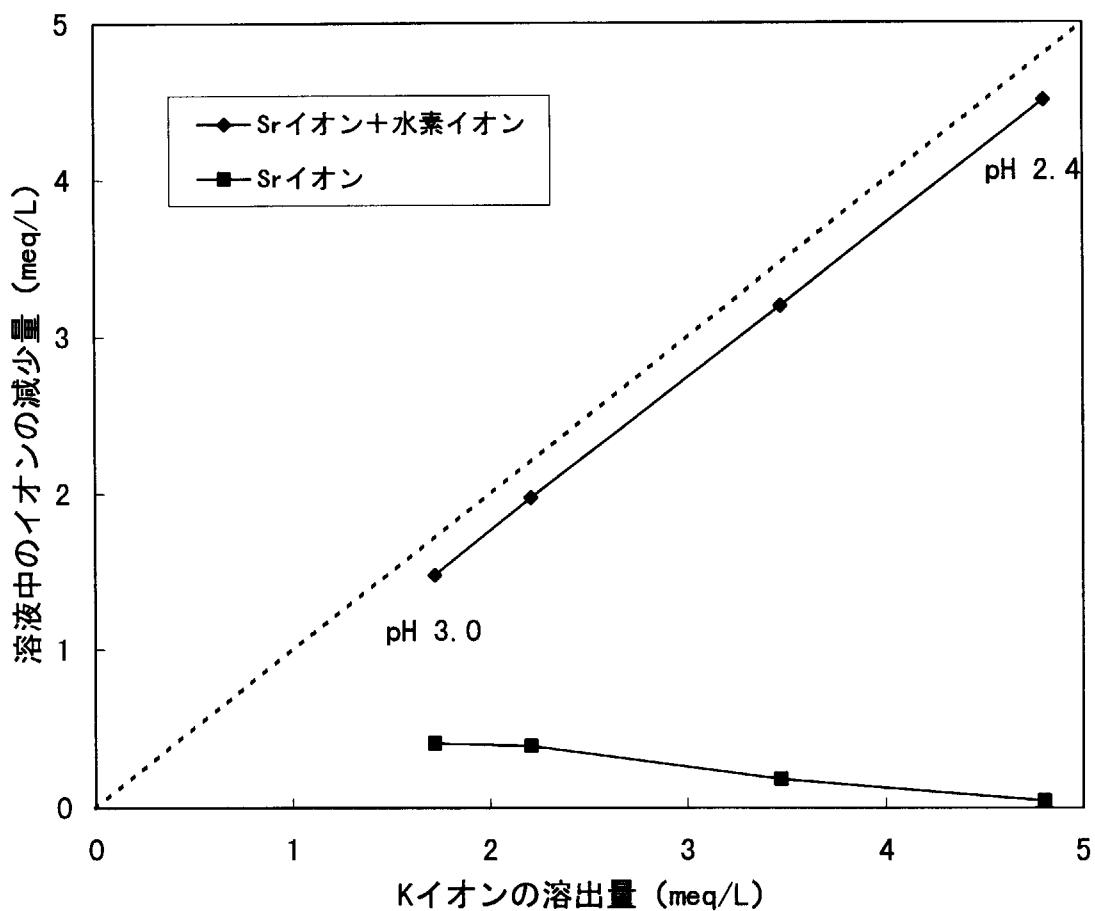


Fig. 8 Kイオンの溶出と溶液中のSr及び水素イオンの減少
チタン酸 : 0.1g, Sr溶液 : 20mL
初期Sr濃度 : 0.2mM
図中のpHは初期値

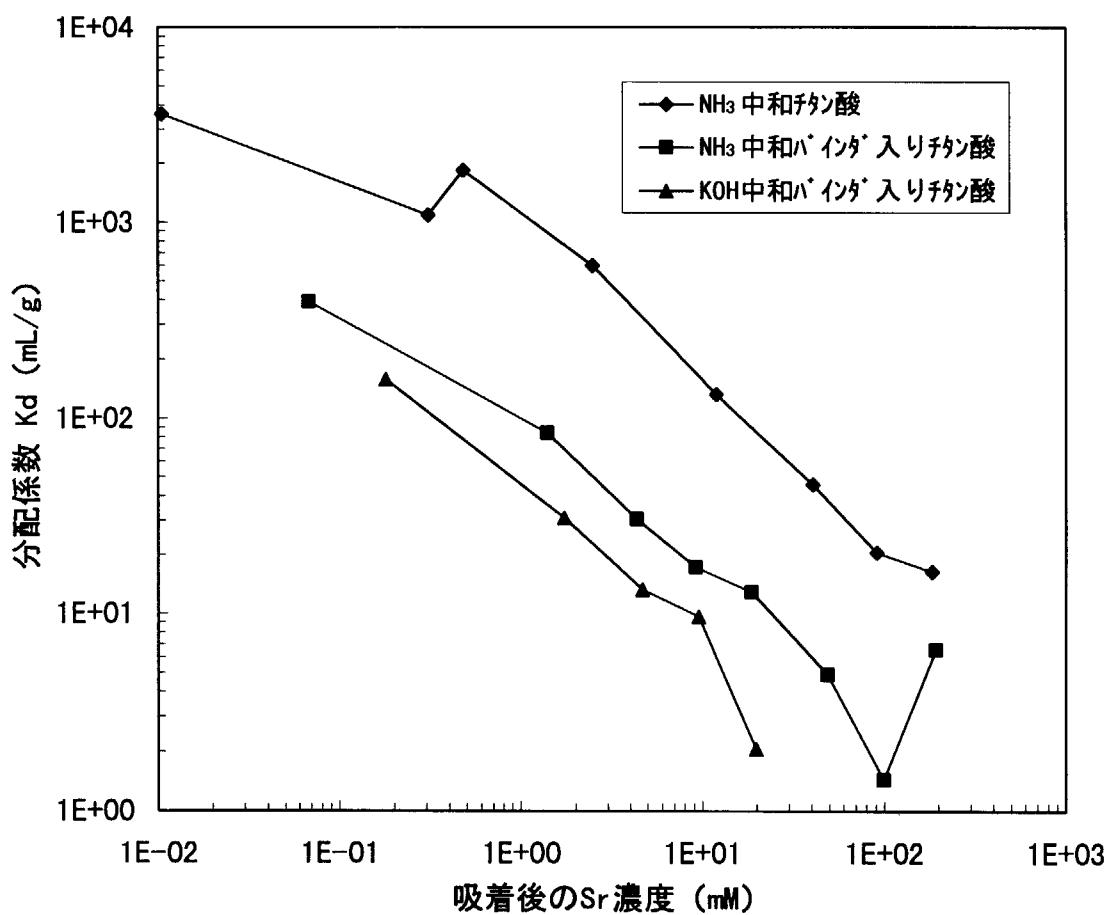


Fig. 9 吸着後のSr濃度と分配係数
 チタン酸 : 0.1g, Sr溶液 : 20mL
 吸着後のpH : 4.1~6.6

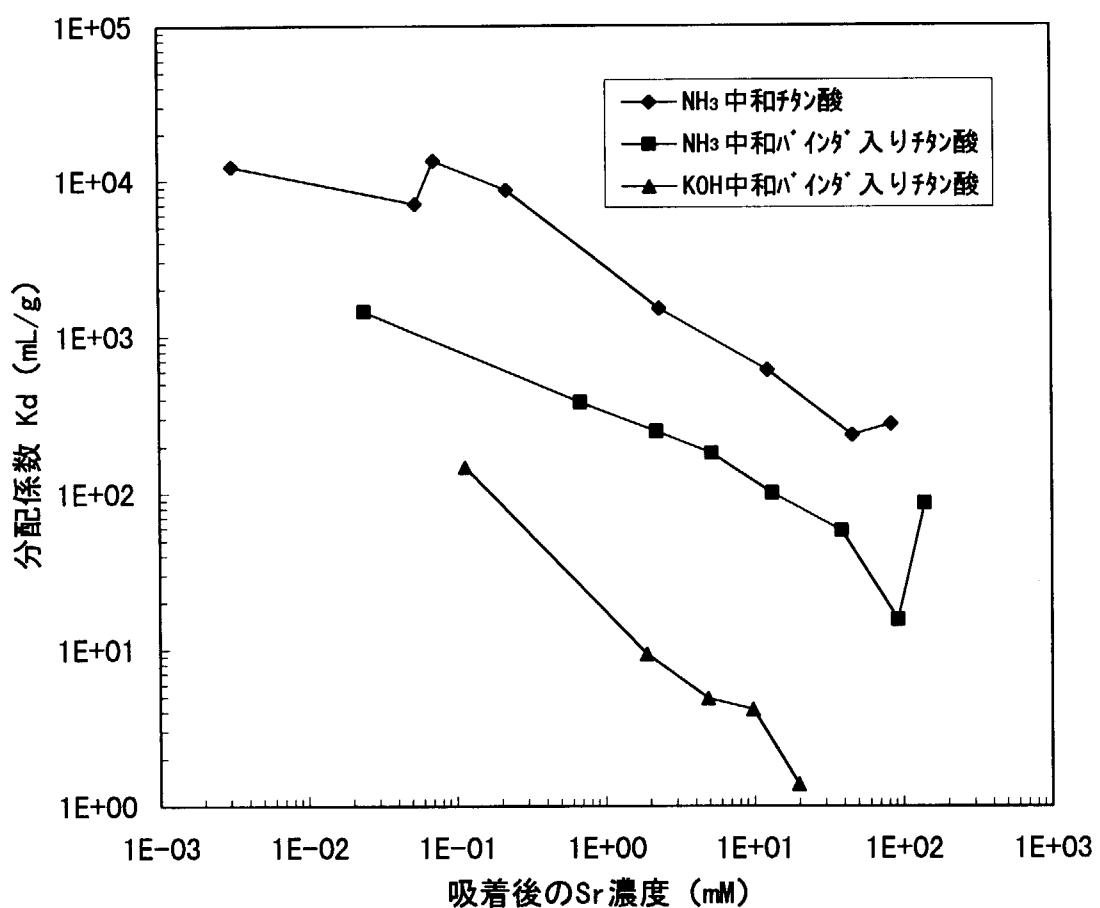


Fig. 10 吸着後のSr濃度と分配係数
チタン酸: 0.1g, Sr溶液: 20mL
吸着後のpH: 6に補正

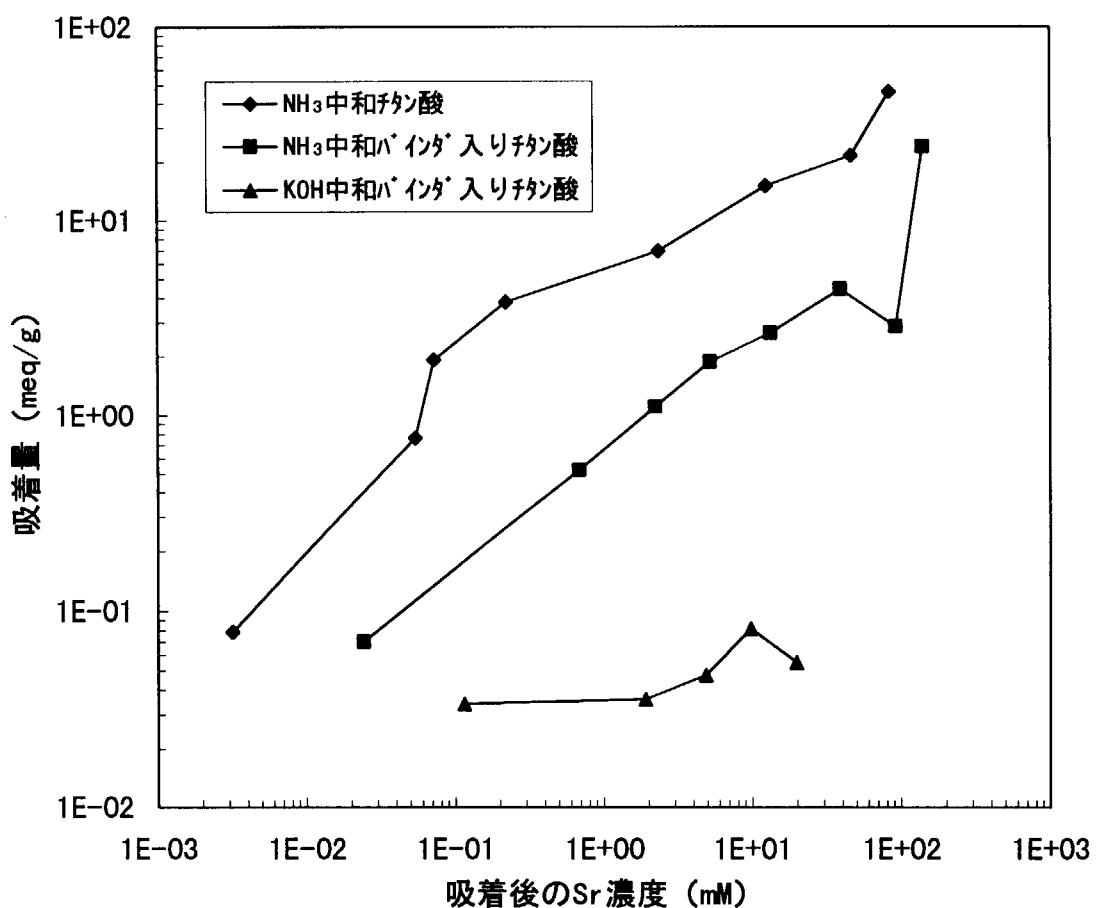


Fig. 11 吸着後のSr濃度と吸着量
 チタン酸 : 0.1g, Sr溶液 : 20mL
 吸着後のpH : 6に補正

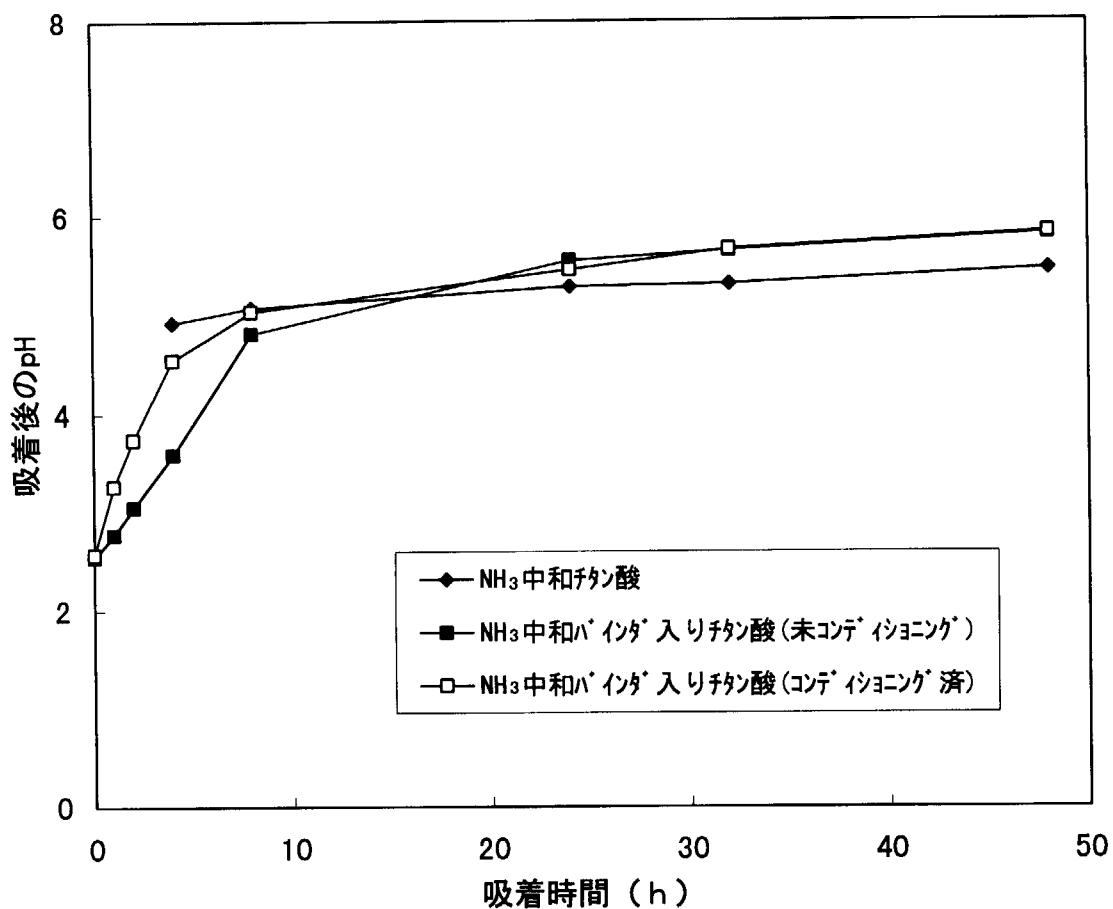


Fig. 12 吸着時間と吸着後のpH
チタン酸 : 0.1g, Sr溶液 : 20mL
初期Sr濃度 : 0.2mM

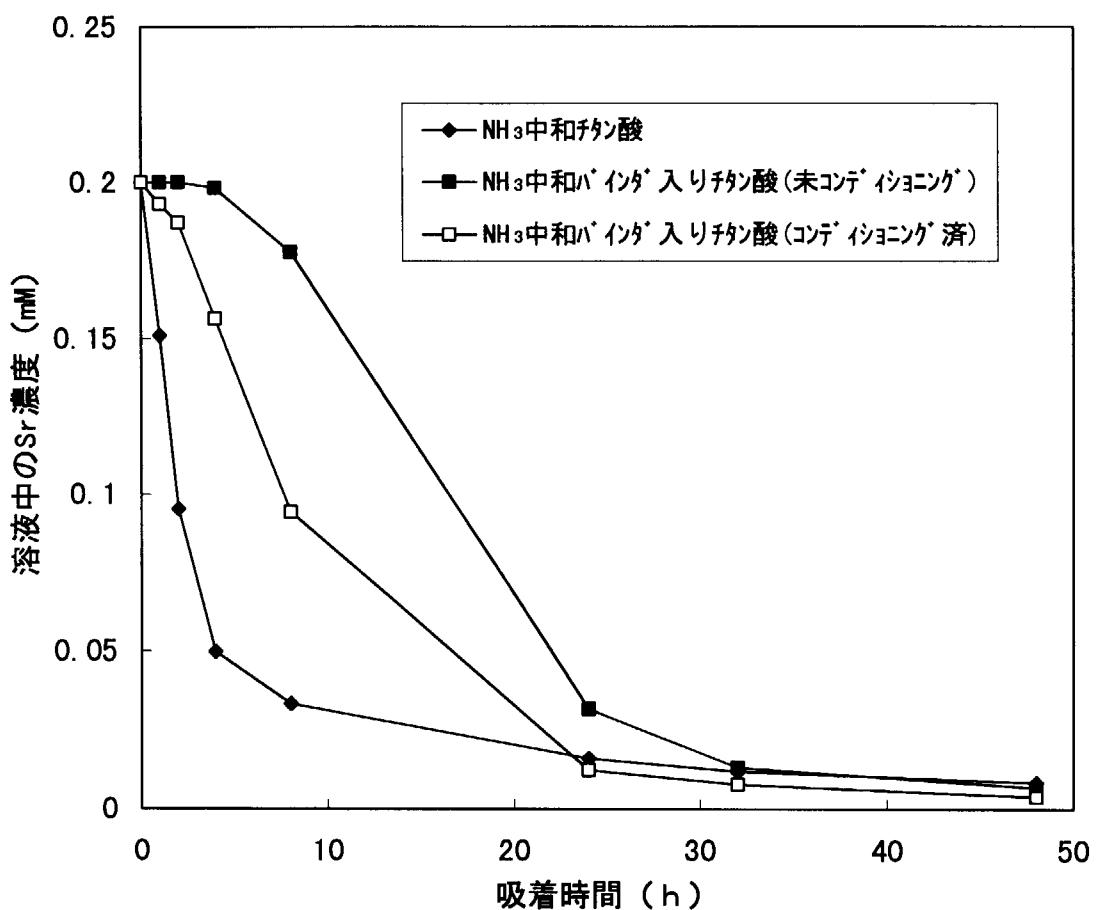


Fig. 13 吸着時間と溶液中のSr濃度
チタン酸 : 0.1g, Sr溶液 : 20mL
初期Sr濃度 : 0.2mM

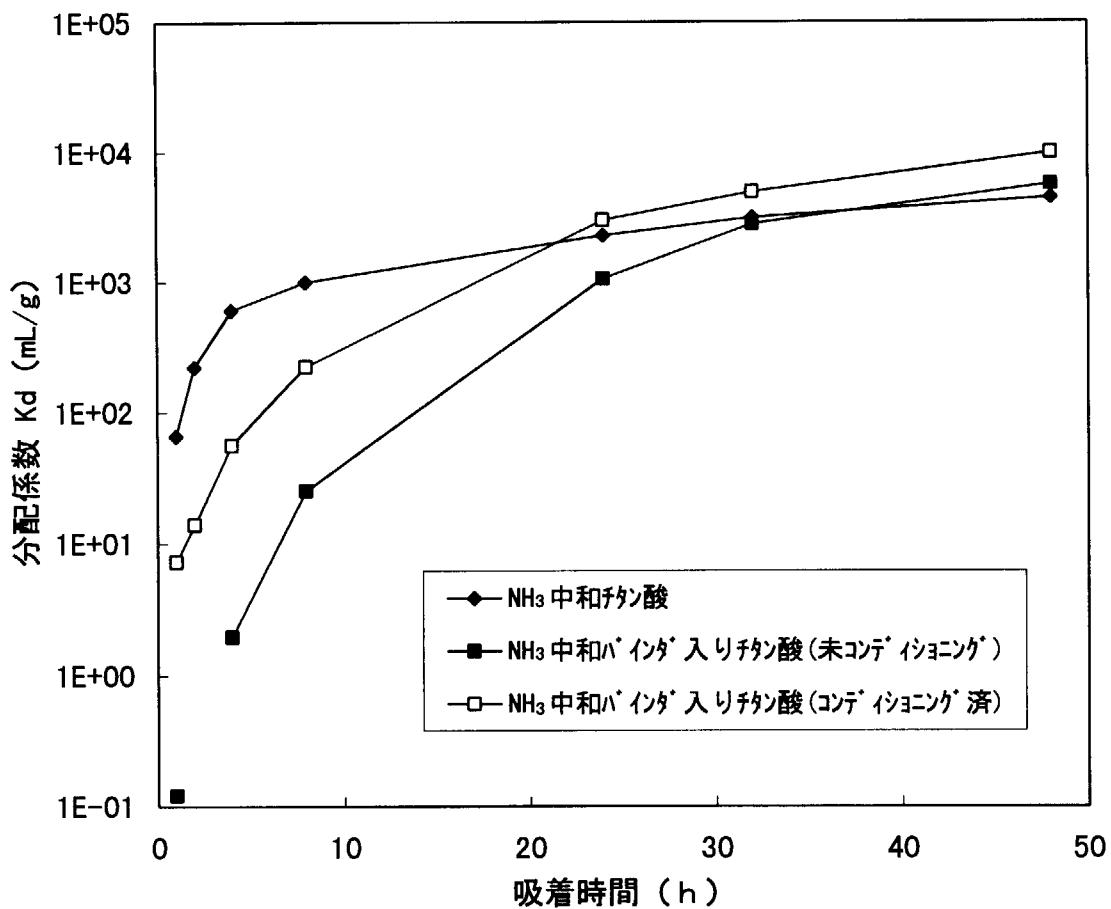


Fig. 14 吸着時間とSrの分配係数
チタン酸 : 0.1g, Sr溶液 : 20mL
初期Sr濃度 : 0.2mM

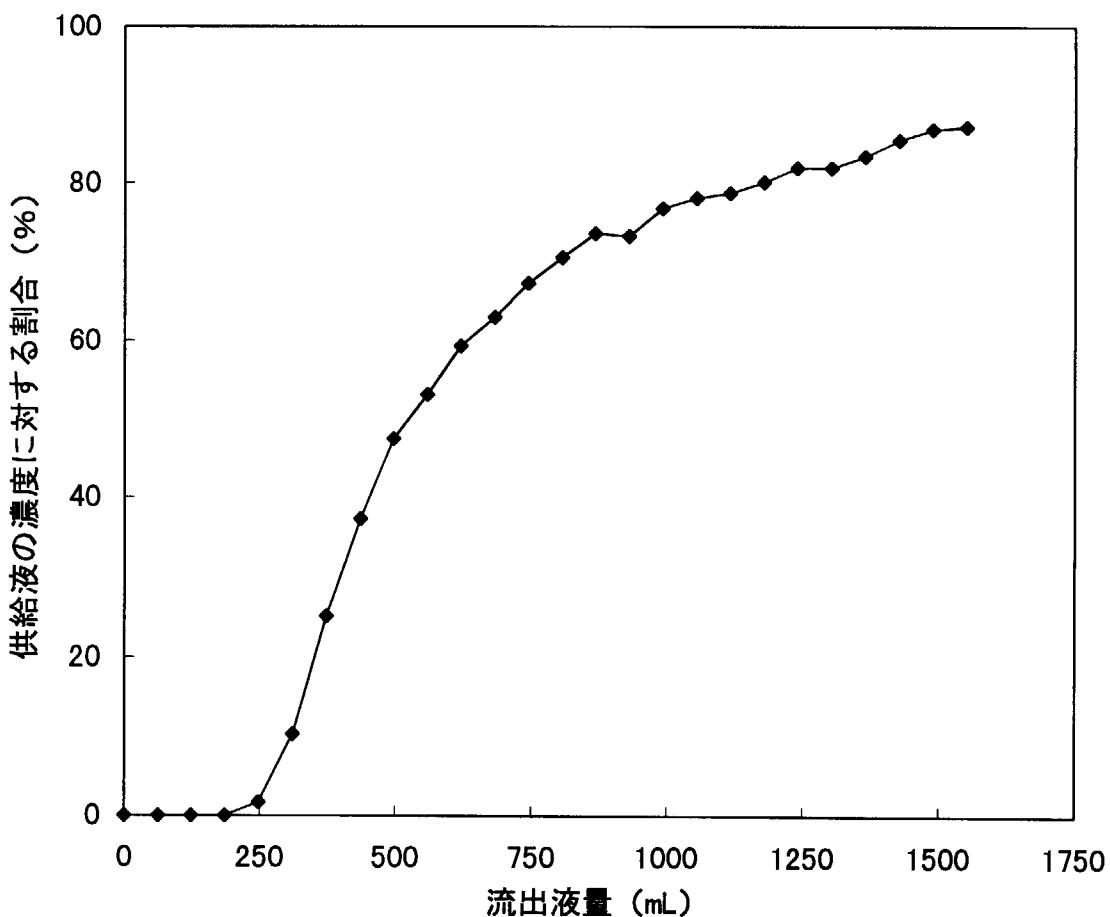


Fig. 15 Sr溶液を用いた場合の破過曲線
NH₃中和バインダ入りチタン酸 : 6.2g
1/4倍濃度Sr溶液(4.13mM, pH 5)
カラムボリューム : 25mL, L. V. 74cm/h, S. V. 3.0h⁻¹

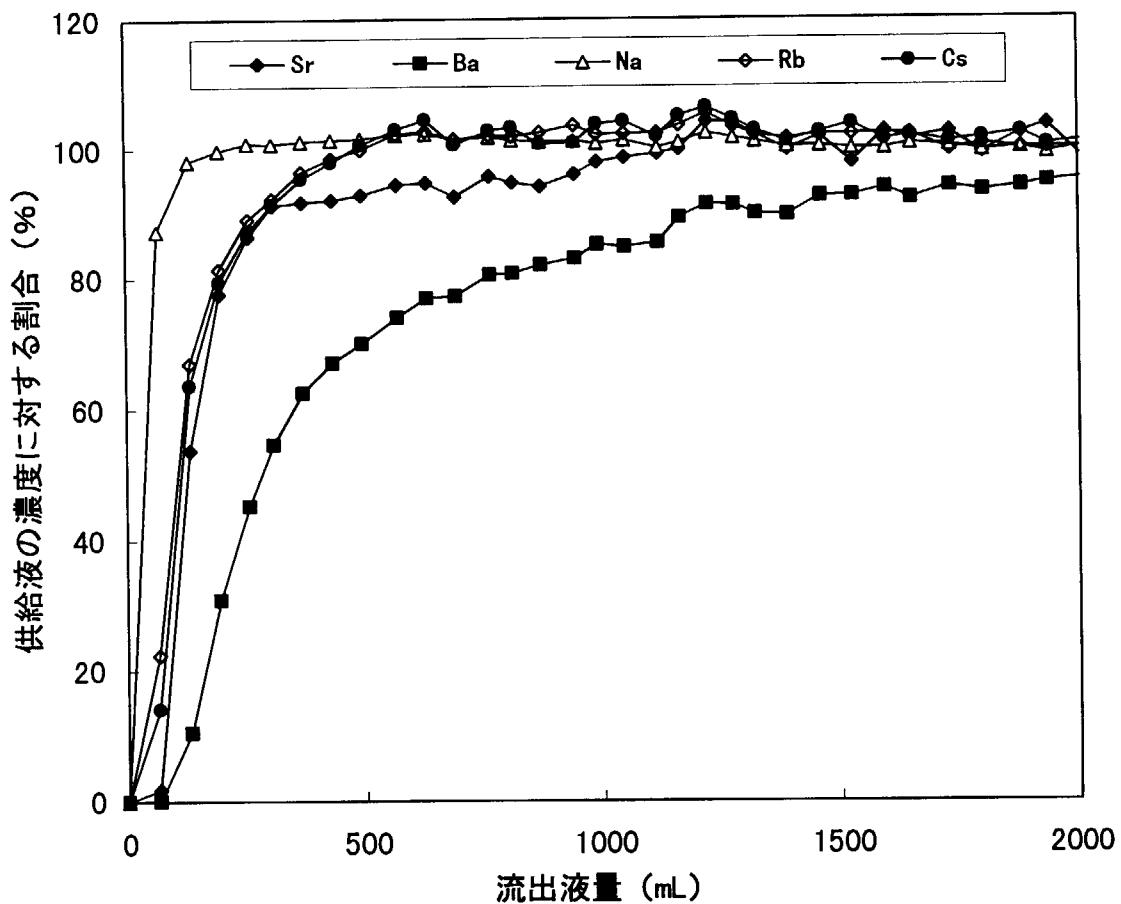


Fig. 16 模擬廃液を用いた場合の破過曲線
 NH₃中和バインダ入りチタン酸 : 6.2g
 1/4倍濃度模擬廃液 (pH 5)
 カラムボリューム : 25mL, L. V. 74cm/h, S. V. 3.0h⁻¹

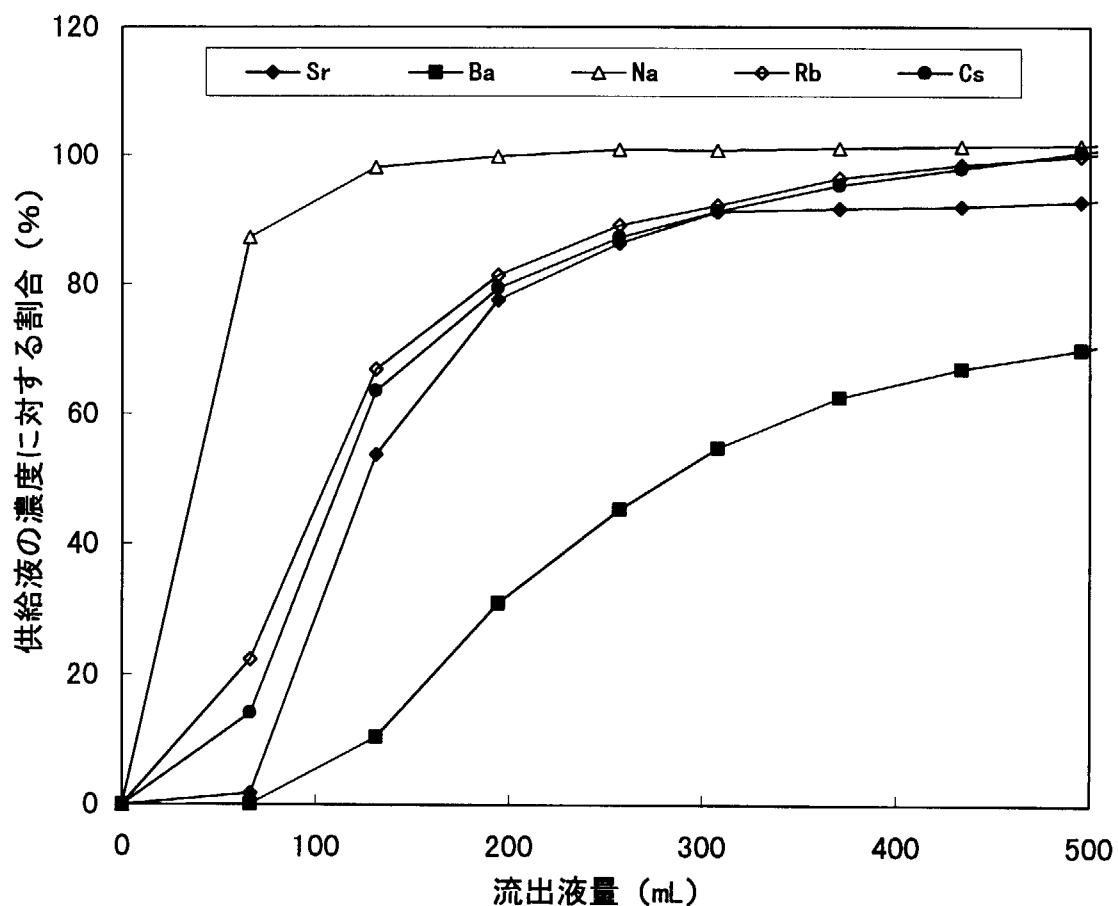


Fig. 17 模擬廃液を用いた場合の破過曲線の一部
 NH_3 中和バインダ入りチタン酸 : 6.2g
 1/4倍濃度模擬廃液 (pH 5)
 カラムボリューム : 25mL, L. V. 74cm/h, S. V. 3.0h⁻¹

This is a blank page.

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光强度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束密度	ウェーバー	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC開催理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
1	0.101972	0.224809	
9.80665	1	2.20462	
4.44822	0.453592	1	

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s} (\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ボアズ)} (\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)} (\text{cm}^2/\text{s})$$

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)	
								1	= 4.184 J(熱化学)
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹		= 4.1855 J(15 °C)
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵		= 4.1868 J(国際蒸気表)
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仏馬力)	
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹		= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸		= 735.499 W
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1		

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad		
						1	100
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹		0.01	1		
	3.7 × 10 ¹⁰	1					

照射線量	C/kg	R	線量当量	Sv	rem
				1	100
	2.58 × 10 ⁻⁴	1			

(86年12月26日現在)

群分離法の開発：バインダに造粒したチタン酸へのSrの吸着挙動

群分離法の開発：バインダに造粒したチタン酸へのSrの吸着挙動