

JNC TJ6357 96-001

~~JNC TJ6357 96-001~~

社内資料

本資料は/~~3~~年~~9~~月~~18~~日付けて登録区分
変更する。

人形幹環境技術センター
環境保全技術開発部 管理課

ラジウムの吸着剤の開発研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1996年3月

ユニチカ株式会社

JNC TJ6357 96-001
~~JNC PJ6357 96-001~~

1996年 3月

ラジウム吸着剤の開発研究

北畠 千嗣*, 杉原 陽一郎*



要　　旨

ダム廃水中に含まれるラジウムは、現在は、硫酸バリウムを用いる化学沈殿法で除去されている。この方法は、ラジウム含有廃棄物量が多量に発生する等の問題があり、吸着樹脂法により効果的に処理するシステムが望まれている。このためイオン交換樹脂にメタルを導入させた逆キレート型吸着剤及び、無機担体にメタルを導入したメタル担持型吸着剤を数種試作し、得られた吸着剤の性能を評価した。メタル担持型吸着剤は、全般的に逆キレート型吸着剤に比べてメタルの導入量が少なく、又メタルの一部が振盪で脱落する等、導入したメタルが不安定であった。イオン交換樹脂にチタン、マンガン、バリウムを導入した逆キレート型吸着剤は、メタルの導入量が多く、 10^{-3} Bq/m ℓ レベルのラジウム濃度に調整したダム廃水によるカラム吸着試験で、ラジウムを管理目標値の 3.7×10^{-5} Bq/m ℓ 以下まで除去できた。特に、強酸性イオン交換樹脂にチタン、マンガンを導入した逆キレート型吸着剤は、SV40でも良好に処理でき、ラジウム吸着特性に優れていることが判明した。

本報告書は、ユニチカ株式会社が動力炉、核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：070D0181

* 北畠 千嗣　ユニチカ（株）中央研究所 環境技術研究部

* 杉原 陽一郎　ユニチカ（株）中央研究所 環境技術研究部

目 次

1. まえがき -----	1
2. 結果 -----	2
2.1 ラジウム吸着剤の調整 -----	2
2.1.1 逆キレート型樹脂 -----	2
2.1.2 メタル担持型吸着剤 -----	6
2.2 ラジウム添加ダム廃水の調整 -----	7
2.2.1 調整方法 -----	7
2.2.2 水質測定 -----	7
2.3 ラジウム吸着実験 -----	10
2.3.1 バッチ法によるRa吸着 -----	10
2.3.2 カラム法によるRa吸着-1 -----	12
2.3.3 カラム法によるRa吸着-2 -----	14
2.3.4 カラム法によるRa吸着-3 -----	16
2.4 脱離剤の検討 -----	17
3. 実験 -----	18
3.1 吸着剤の性質測定 -----	18
3.2 水質測定 -----	19
3.3 吸着・脱離実験 -----	20
4. 結論 -----	22
5. 謝辞 -----	23
6. 参考文献 -----	24

1 まえがき

ラジウムはウランが崩壊する過程で発生し、ウラン鉱滓浸出液中にウランと共に存在している。半減期が長いことから健康上の問題があり、特に飲用に供せられる水中のラジウム除去は重要である。

ラジウム除去は、ダム廃水の処理に見られるように、硫酸バリウムを用いる化学沈殿法で行われている。この方法は、沈殿池、濾過設備等に大きなスペースを必要とするうえ、発生するラジウム含有固体廃棄物量が多い等の問題がある。これらの問題を解決するために、ユニチカ(株)は昭和58年から61年にかけてダム廃水中に含まれるラジウムを、効率的に除去する技術の開発を行い、ラジウム除去用の新規なラジウム吸着剤UR-3710Mを開発した。

しかし、ダム廃水の処理のためには、更に吸着性能の高く、高流速で処理可能な高性能ラジウム吸着剤が必要となってきた。又、種々の用途に活用するには、安価でラジウム吸着性能に優れた吸着剤の開発が望まれている。このため、過去の研究成果をもとに、イオン交換樹脂にTi, Mn, Zn等の金属を導入した逆キレート型吸着剤及び、無機担体にTi, Mn, Zrを導入したメタル担持型吸着剤を試作し、得られた吸着剤のラジウム吸着特性を測定すると共に、各種脱離剤に対する、吸着剤中の導入メタルの安定性についても検討したので、その結果を報告する。

2 結果

高性能ラジウム吸着剤としての基本的な組成の決定を目的として、数種の逆キレート型樹脂、及びメタル担持型吸着剤を試作し、その基本的性能の検討を行った。具体的には、逆キレート型樹脂では、スルホン酸、ホスホン酸及びイミノ二酢酸を交換基として持つ樹脂に、8種類の多価金属イオンを結合させた。又、メタル担持型吸着剤では活性炭及び活性アルミナに3種類の多価金属を担持させた吸着剤を試作し、その性能を比較した。

2.1 ラジウム吸着剤の調整

2.1.1 逆キレート型樹脂

(1) Ti型逆キレート樹脂

500mℓのポリ瓶に、交換基の末端がH形の強酸性イオン交換樹脂(三菱化成製SK-104)及び、キレート樹脂(ユニチカ製UR-3300S, UR-40S)60mℓと、1000g/ℓTiCl₄液37mℓを加え、室温で20時間振盪し、樹脂にTiを吸着させた後、イオン交換水60mℓで15回洗浄した。次に、80g/ℓNaOH液60mℓを加え2時間振盪して結合した塩化チタンを加水分解した後、イオン交換水60mℓで15回洗浄した。尚、UR-3300SにTiの導入(R-9)は、Ti吸着、苛性ソーダ処理をそれぞれ2回行った。

(2) Zr型逆キレート型樹脂

Zr型樹脂の調整は、吸着に700g/ℓZrOCl₂·8H₂O液を150mℓ用いた以外は、Ti型樹脂と同じ方法で行った。

(3) Ba型逆キレート樹脂

Ba型樹脂の調整は、交換基の末端がNa形の樹脂60mℓに160g/ℓBaCl₂·2H₂O液180mℓを加え、20時間振盪した後、イオン交換水60mℓで15回洗浄した。

(4) Zn型逆キレート樹脂

Zn型樹脂の調整は、吸着に190g/ℓZnSO₄·7H₂O液を180mℓ用いた以外は、Ba型樹脂と同じ方法で行った。

(5) Mn型逆キレート樹脂

Mn型樹脂の調整は、吸着に 160 g/l MnSO₄・5H₂O液を 180 ml 用いた以外は、Ba型樹脂と同じ方法でMnを吸着させた後、 80 g/l NaOH液 60 ml 加え、8時間エアレーションして2価のMnを4価(2価と4価の混合物)に酸化した後、イオン交換水 60 ml で15回洗浄した。

(6) Ti-Zr型逆キレート樹脂

Ti-Zr型樹脂の調整は、Ti型、Zr型樹脂と同じ方法で、Tiを吸着させ、引き続きZrを吸着させた後、苛性ソーダ処理を行った。

本法により調整した逆キレート型樹脂の性能を、以下の項目について測定した。

- ① 一般性能(試作した吸着剤中のメタル量、水分率、見掛け密度を測定した。)
- ② Na量(吸着剤に0.7規定の塩酸 10 l/l-R を供給し、溶出したNa濃度から、イオン交換能の指標として吸着剤中のNa量を測定した。この処理の際に同時に溶出するメタル濃度から、導入金属の希酸に対する安定性を測定した。)
- ③ Ba吸着量(Raに対する吸着能力の指標として、アルカリ土類金属の中で、Raに物性が最も近いBa²⁺を用い吸着能力を測定した。)
- ④ 導入したメタルの強酸に対する安定性(吸着剤に4規定塩酸 2 l/l-R を供給し、溶出するメタル量を測定した。)

測定結果を表-1に示す。

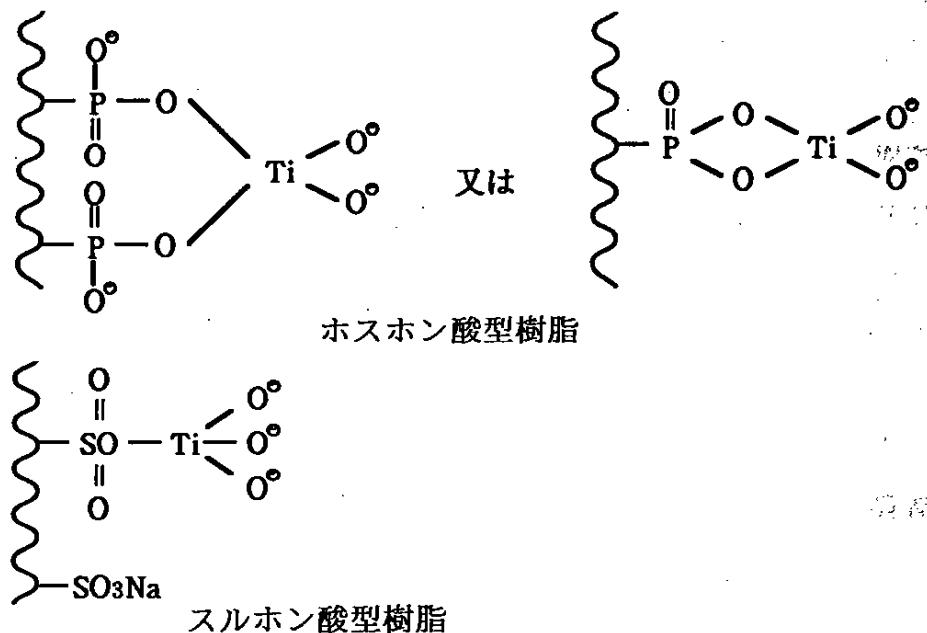
(1)一般性能

樹脂に多価メタルを導入した吸着剤は、末端がNa形(基準型)の樹脂に比べると、水分率が低下し、見掛け密度が増加した。Baを導入した吸着剤はその傾向が大きく、特にスルホン酸型樹脂にBaを導入した場合に顕著であった。

導入金属としてBaを用いると、樹脂の交換基と無関係(R-5, 12, 17)に、ほぼ完全に交換基がBaに置換されているようで、この傾向は、後述のNa量が少ない点にも現れている。

(2) Na量, Ba吸着量

ホスホン酸型(UR-3300S)及びイミノ二酢酸型樹脂(UR-40S)に, Ti, Zrを導入すると基準型の樹脂に対して, Na量, Ba吸着量が低下するのに対して, スルホン酸型樹脂にTi, Zrを導入すると, Na量, Ba吸着量が増加した。詳細は明らかでないが, これらの金属がホスホン酸やイミノ二酢酸に対しては, キレート的に多重配位している比率が高いのに対して, スルホン酸型樹脂では, イオン交換的に結合している比率が高いことを示唆しているものと考えられる。



(3) 酸安定性

スルホン酸型樹脂に導入したTiは, 4規定の塩酸で約60%溶出し, イミノ二酢酸型樹脂に導入したTiは, 約96%溶出した。ホスホン酸型樹脂に導入したTiは, 殆ど溶出がなく, 樹脂と強固に結合していた。

イミノ二酢酸型樹脂は, その交換基のpK_aが高いため強酸では, 配位メタルが容易に溶出する。スルホン酸, ホスホン酸はイミノ二酢酸に比べて強酸に対しても高いメタル保持率を示している。特にホスホン酸型樹脂の高い酸安定性は, (2)で述べたようなキレート型多重配位の効果が反映しているものと考えられる。

表-1 逆キレート型樹脂の性能

樹脂 No.	メタル	交換基	一般性能			Na量の測定		B a 吸着量 eq/l-R	酸安定性	
			メタル量 g/l-R	水分 率 %	見掛け 密度 g/l-R	Na量 g/l-R	溶離 金属量 g/l-R		溶離 金属量 g/l-R	溶離 率 %
R-1	—	スルホン酸	—	65.3	755	31.5	—	1.30	—	—
R-2	Ti ⁴⁺	スルホン酸	44	54.3	810	40.0	14.9	1.70	26.0	59.2
R-3	Ti ⁴⁺	スルホン酸	43	51.2	845	40.0	14.8	1.67	22.0	51.2
	Zr ⁴⁺		28				0.01		8.3	29.6
R-4	Zr ⁴⁺	スルホン酸	40	55.9	808	30.1	0.007	1.38	—	—
R-5	Ba ²⁺	スルホン酸	400	38.2	917	0.78	89.4	—	—	—
R-6	Zn ²⁺	スルホン酸	40	56.9	802	2.07	40.0	—	—	—
R-7	Mn ⁴⁺	スルホン酸	31	56.9	797	30.6	13.0	—	—	—
R-8	—	ホスホン酸	—	51.5	750	31.1	—	1.55	—	—
R-9	Ti ⁴⁺	ホスホン酸	76	43.4	790	32.4	0.11	1.38	0.26	0.34
R-10	Ti ⁴⁺	ホスホン酸	11	46.8	810	29.9	0.003	1.38	0.001	0.01
	Zr ⁴⁺		3.5				0.003		0.001	0.03
R-11	Zr ⁴⁺	ホスホン酸	7.9	49.5	755	29.0	0.028	1.29	0.14	1.8
R-12	Ba ²⁺	ホスホン酸	270	41.0	830	0.09	122	—	—	—
R-13	—	イミノ二酢酸	—	58.0	775	36.1	—	1.80	—	—
R-14	Ti ⁴⁺	イミノ二酢酸	28	54.5	795	31.1	9.7	1.43	26.8	95.7
R-15	Ti ⁴⁺	イミノ二酢酸	17	50.9	820	25.1	4.3	1.10	13.0	76.5
	Zr ⁴⁺		34				0.089		2.2	6.5
R-16	Zr ⁴⁺	イミノ二酢酸	42	51.1	795	23.0	0.07	0.98	3.3	7.9
R-17	Ba ²⁺	イミノ二酢酸	300	42.9	870	0.02	157	—	—	—

2.1.2 メタル担持型吸着剤

活性炭(武田薬品製WH2C8/32)及び活性アルミナ(水澤化学工業製DS-5)に Ti, Zr, Mnを導入し、苛性ソーダ水溶液で処理した。メタルの導入方法及び苛性ソーダ処理は、逆キレート型樹脂と同じ方法で行い、Mnを導入した吸着剤は、苛性ソーダ処理の際、エアレーションを行った。表-2に調整したメタル担持型吸着剤の性能測定結果を示す。

表-2から明らかなように、メタル分散型吸着剤は、逆キレート型吸着剤に比べると、メタル導入量が少ない。特に、Mnは殆ど導入できなかつた。又、Na量、Ba吸着量も逆キレート型樹脂より少なく、導入した同じメタルで比較すると約1/3程度であった。

表-2 メタル担持型吸着剤の性能

吸着材 No	メタル	無機担体	一般性能			Na量の測定		Ba 吸着量 eq/l-R	酸安定性	
			メタル量 g/l-R	水分率 %	見掛け密度 g/l-R	Na量 g/l-R	溶離金属量 g/l-R		溶離金属量 g/l-R	溶離率 %
R-18	Ti ⁴⁺	活性アルミナ	14	33.1	930	9.89	1.15	0.42	—	—
R-19	Zr ⁴⁺	活性アルミナ	33	31.5	967	9.43	1.38	0.60	—	—
R-20	Ti ⁴⁺	活性炭	20	36.7	880	9.43	3.93	0.34	—	—
R-21	Zr ⁴⁺	活性炭	16	37.3	855	5.75	0.75	0.23	—	—
R-22	Mn ⁴⁺	活性炭	1.4	38.6	800	4.83	1.60	—	—	—

2.2 ラジウム添加ダム廃水の調整

2.2.1 調整方法

採取したダム廃水はラジウム濃度が低いため、この廃水に高濃度のラジウム標準液を加え、ラジウム濃度を高くして($261\sim764\times10^{-5}\text{Bq}/\text{m}^3$)吸着剤評価用原液とした。原液調整のフロースキームを図-1に示す。本実験では、合計3回の原液調整を行った。

2.2.2 水質測定

人形峠事業所で採取したダム廃水、Ra標準液及び2.2.1で調整したラジウム添加ダム廃水の水質測定を行った。測定結果を表-3に示す。尚、ラジウムの定量は液体シンチレーションカウンター法で行った。

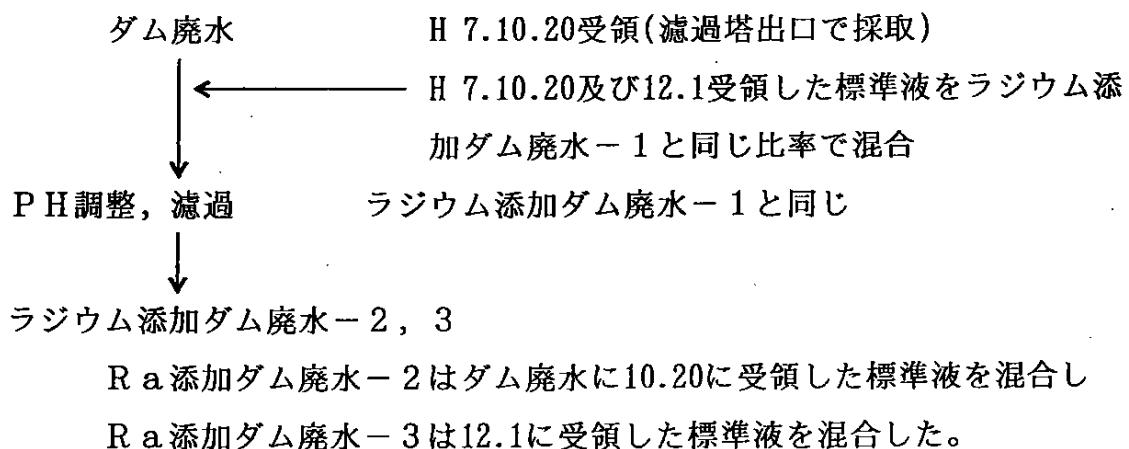
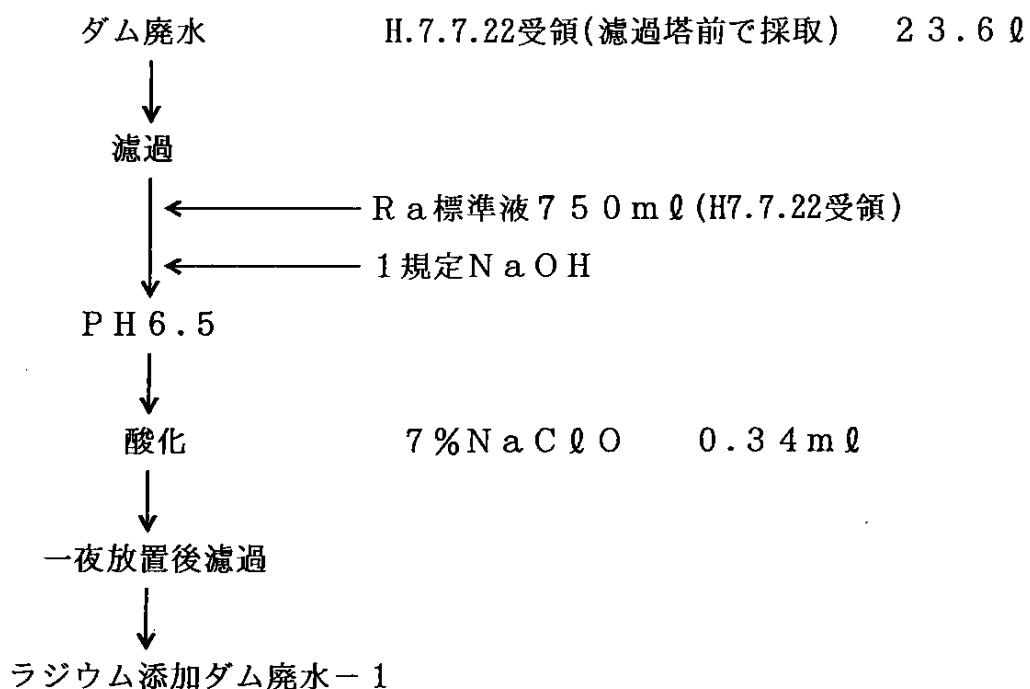


図-1 ラジウム添加ダム廃水の調整

表-3 水質測定結果

試料 項目	ダム廃水		標準液			ラジウム添加ダム廃水		
	7/22 受領	10/20 受領	7/22 受領	10/20 受領	12/1 受領	-1	-2	-3
P H	7.1	7.4	1.35	1.4	0.15	6.5	6.5	6.5
R a ($\times 10^{-5}$ Bq/ml)	ND (<5.2)	2.5 ± 0.5	—	35,570 ± 270	21,980 ± 210	332 ± 9.8	764 ± 2.5	261 ± 2.4
U (mg/l)	0.078	0.107	—	31.9	33.9	0.428	0.462	0.6
C a (mg/l)	42.0	68.0	—	0.5	0.6	50.0	52.0	65.0
M g (mg/l)	2.3	2.0	—	0.2	0.6	3.2	2.9	2.8
T-Fe (mg/l)	0.8	<0.1	16.0	16.0	30.0	<0.1	<0.1	<0.1
S-Fe (mg/l)	<0.1	<0.1	—	—	—	—	—	—
T-Mn (mg/l)	1.6	0.43	0.2	0.13	0.2	<0.1	0.25	<0.1
S-Mn (mg/l)	0.5	0.23	—	—	—	—	—	—
N a (mg/l)	17.0	18.0	9.0	6.3	6.2	52.0	38.0	50.0
K (mg/l)	1.3	1.0	12.0	17.0	7.7	1.7	1.7	1.4
S O ₄ ²⁻ (mg/l)	291	365	—	—	—	180	332	162
C l ⁻ (mg/l)	8.7	17.1	—	—	—	72.8	77.1	79.8
TOC (mg/l)	4.0	9.0	—	—	—	3.0	—	—
S S (mg/l)	6.2	0.25	—	—	—	—	—	—

7/22のダム廃水は濾過塔前で採取した。又、10/20のダム廃水は濾過塔出口より採取した廃水である。

2.3 ラジウム吸着実験

2.3.1 バッチ吸着法によるRa吸着

2.1で調整した19種類の吸着剤から、以下の基準をもとに、

- ①導入したメタルが酸に対して安定である
- ②Ba吸着量が多い
- ③吸着剤の製造コストが安い

11種類を選定し、バッチ吸着法によるラジウムの吸着性能を測定した。

尚、吸着試験にはラジウム添加ダム廃水-1を用いた。

結果を表-4に示す。表-4から明らかなように、導入した金属の種類では、Mn, Ti, Zrがラジウムの吸着特性に優れている。Zn系の吸着剤(R-6)は、ややラジウム吸着性能に劣った。担体の交換基の種類では、スルホン酸(R-2)とホスホン酸(R-9)の吸着剤の処理後のラジウム濃度に差が見られるように、スルホン酸がホスホン酸よりやや優れている傾向がある。尚、無機単体(活性アルミナ)に導入したメタルは、結合力が弱く振盪で一部脱落した。

表-4 バッヂ法によるRaの吸着

液比 1:100 7日間振盪

吸着剤 No	メタル	交換基又は 無機単体	処理後のRa濃度 $\times 10^{-5} \text{Bq}/\text{m}\ell$	振盪後のPH	備考
R-2	Ti	スルホン酸	検出限界以下(<3.3)	8.65	
R-4	Zr	スルホン酸	検出限界以下(<3.3)	8.85	
R-6	Zn	スルホン酸	17.8 ± 1.3	6.5	吸着能悪い
R-7	Mn	スルホン酸	検出限界以下(<3.3)	7.9	
R-9	Ti	ホスホン酸	6.7 ± 1.7	9.4	
R-10	Ti,Zr	ホスホン酸	検出限界以下(<5.2)	9.2	
R-11	Zr	ホスホン酸	検出限界以下(<5.2)	9.15	
R-12	Ba	ホスホン酸	—	7.5	白色のSS発生
R-14	Ti	イミノ二酢酸	検出限界以下(<5.2)	8.25	
R-18	Ti	活性アルミナ	—	7.8	白色のSS発生
R-20	Ti	粒状活性炭	検出限界以下(<5.2)	8.1	

原水Ra濃度: $332 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{m}\ell$

2.3.2 カラム吸着法によるRa吸着-1

2.3.1で得られた実験結果よりTi, Zr, Mnを吸着した逆キレート型吸着剤が、ラジウム吸着に有効な吸着剤と考えられたので、以下の吸着剤についてカラム吸着試験を行った。

No	1	2	3	4	5	6
吸着剤	R-2	R-7	R-9	R-10	R-11	R-12
交換基	スルホン酸	スルホン酸	ホスホン酸	ホスホン酸	ホスホン酸	ホスホン酸
メタル	Ti	Mn	Ti	Ti/Zr	Zr	Ba

尚、R-12(Ba型)樹脂は、バッチ吸着実験の際に、振盪によりBaの一部が樹脂より脱落したが、カラム通液実験の対象にした。

通液に用いた原水は、液量の関係で、R-2, 7, 10, 11の吸着剤にはラジウム添加ダム廃水-2を用い、R-9, 12の吸着剤にはラジウム添加ダム廃水-3を用い、通液速度はSV20で行った。結果を、図-2及び3に示す。図-2及び3から明らかなように、スルホン酸型樹脂にTi, Mnを導入した吸着剤(R-2, 7)は、管理目標値である 3.7×10^{-5} Bq/mℓをクリヤー出来ることが明らかになった。又、ホスホン酸型樹脂にTi, Baを導入した吸着剤(R-9, R-12)も、管理目標値以下まで処理できたが破過までの処理液量が少なく、R-10, 11の吸着剤は通液初期からラジウムが漏洩した。

R-10の吸着剤が通液初期からラジウムが漏洩したのに対し、R-9の吸着剤は1300 ℓ/ℓ-Rまで処理できたのは、吸着剤(R-9)の調整時、Ti吸着を2回行い、Ti導入量を増加したためと考えている。

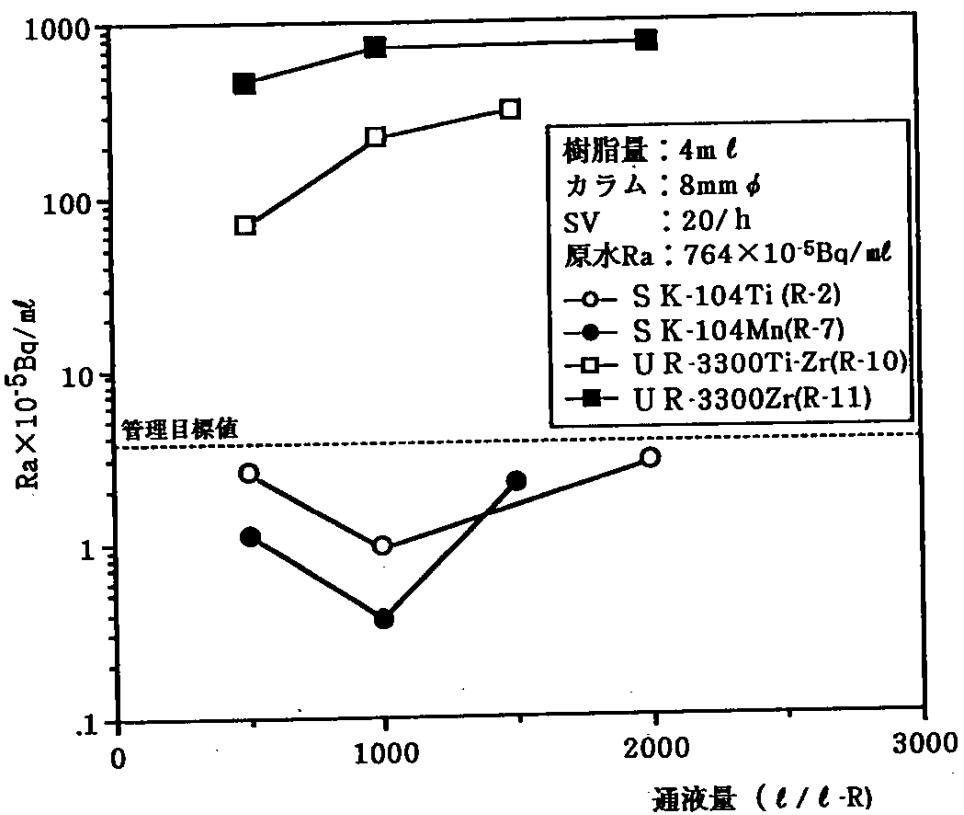


図-2 カラム通液結果

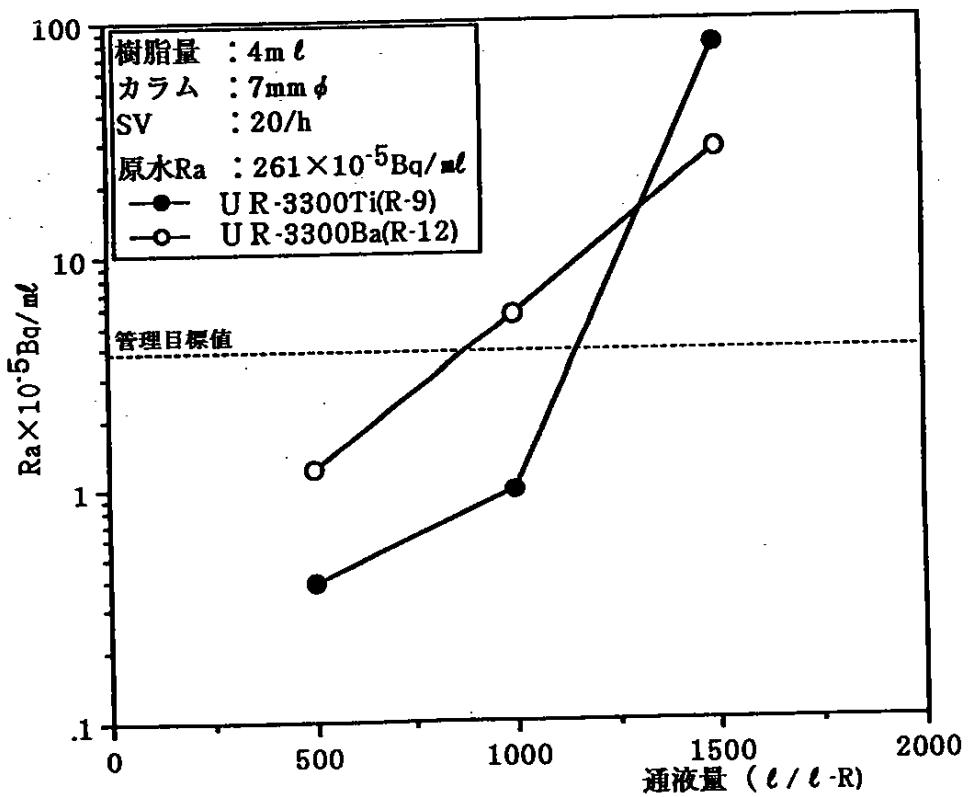


図-3 カラム通液結果

2.3.3 カラム吸着法によるRa吸着-2

本カラム試験でTi⁴⁺, Mn⁴⁺の多価金属が、ラジウム吸着性能に優れていることが、明らかになったことからCr³⁺, V⁴⁺型樹脂を追加して調整し、カラム吸着試験を行った。

(1) 樹脂の調整

イオン交換樹脂にCr³⁺, V⁴⁺を吸着させ、苛性ソーダ処理を行った。Cr³⁺の吸着は、200g/l Cr₂(SO₄)₃・12H₂O液を180ml, V⁴⁺の吸着には9.3g/l NH₄VO₃液を1.5l (pH=2.5, NaHSO₃で還元処理した液)を用いた以外は、2.1.1のTi型逆キレート型樹脂と同じ方法で行った。又、今回の実験でMn⁴⁺がラジウム吸着性能に優れていたことから、Mn²⁺型吸着剤を調整した。調整法は、R-7と同じ方法を採用したが、苛性ソーダ処理の過程で空気酸化は行わなかった。

本法により調整した吸着剤の性能測定結果を表-5に示す。表-5から明らかなように、Cr³⁺, V⁴⁺は樹脂中に多く導入できなかった。

表-5 吸着剤性能測定結果

樹脂 No	メタル	交換基	一般性能		
			メタル量 g/l-R	水分率 %	見掛け密度 g/l-R
R-23	Mn ²⁺	スルホン酸	32.0	57.0	795
R-24	Cr ³⁺	スルホン酸	6.7	56.7	810
R-25	V ⁴⁺	スルホン酸	2.0	62.9	760

(2) カラム吸着処理

調整した3種類の吸着剤について、Ra添加ダム廃水-3を用いSV20でカラム吸着試験を行った。結果を、図-4に示す。図-4から明らかなように、3種類の吸着剤ともラジウム吸着能が低く通液初期からラジウムが漏洩した。Cr³⁺, V⁴⁺を導入した吸着剤は、メ

タルの導入量が少ないことが主原因と考えられ、 Mn^{2+} を導入した吸着剤は、R-6(Zn型)と同様に、二価のメタルはラジウム吸着性能が劣るためと考える。

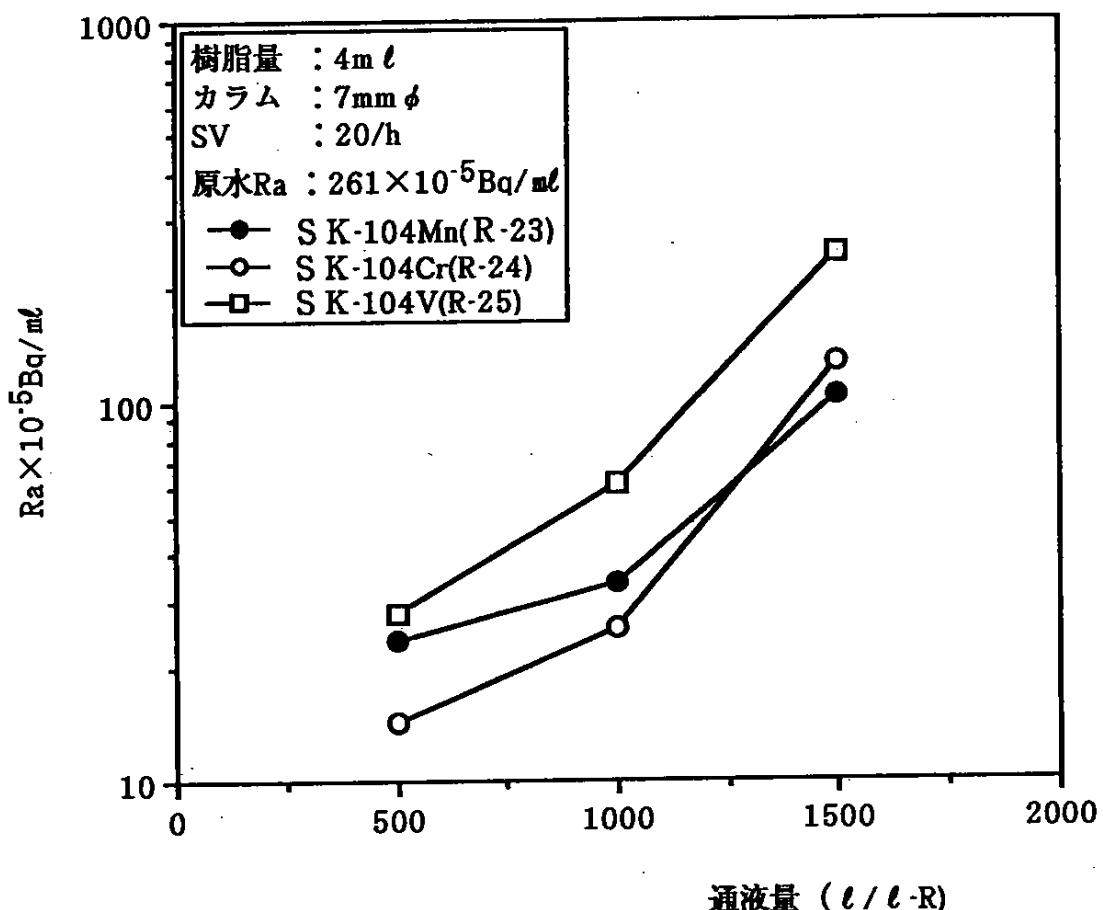


図-4 カラム通液結果

2.3.4 カラム吸着法によるRa吸着-3

2.3.2でスルホン酸型樹脂にTi,Mnを導入した逆キレート型吸着剤(R-2,R-7)が、SV20でラジウムを良好に処理出来たことからRa添加ダム廃水-3をSV40で通液した。結果を図-5に示す。図-5から明らかなように、SV40で処理してもR-2は、2000ℓ/ℓ-R以上、R-7は約3000ℓ/ℓ-R処理することができ、高SVで処理してもRaを良好に吸着することが明らかになった。

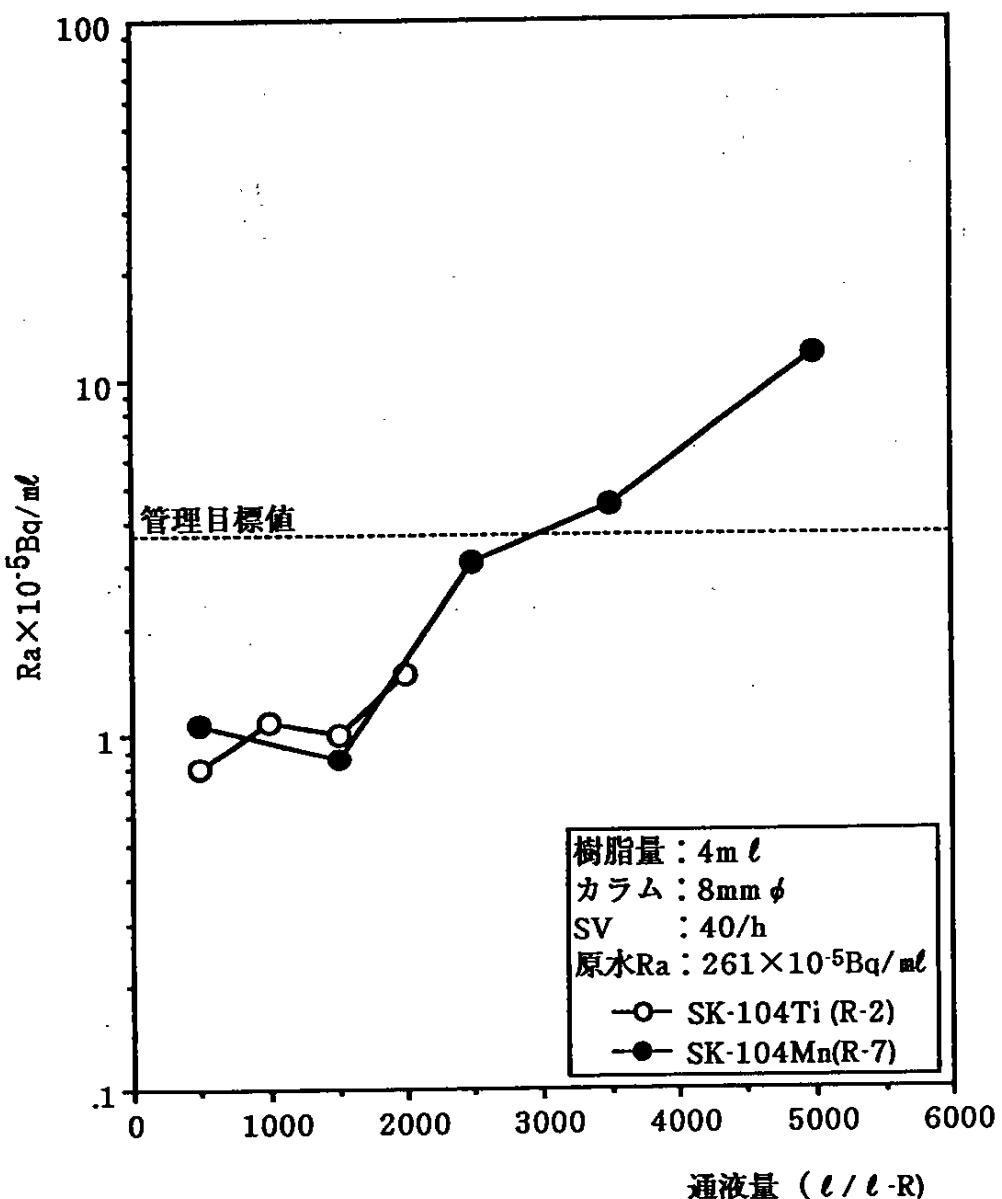


図-5 カラム通液結果

2.4 脱離剤の検討

Ra吸着特性に優れている吸着剤(R-2,7)に各種の脱離剤を通液し、導入したメタルの溶出量を測定した。即ち、吸着剤4mlを8mmφのカラムに充填し、脱離剤5l/l-R、次に水5l/l-RをSV2で通液し、溶出したTi, Mn量を測定した。結果を表-6及び7に示す。表-6及び7から明らかなように、両吸着剤共、NaCl, MgCl₂などの中性無機塩溶液では、殆ど、メタルは溶出しないが、0.25規定以上の塩酸を用いると一部溶出し、塩酸にNaCl, MgCl₂を混合すると、溶出量が増加した。

同濃度(0.25規定)の塩酸を用いた実験(No2,10)では、Mn型逆キレート樹脂が、Ti型樹脂に比べ酸安定性に低いことが示された。R-2,7にラジウムを吸着してラジウム溶離実験を現在進めており、ラジウムの溶出と導入メタルの溶出との関係について近く知見が得られる予定である。

表-6 Ti型逆キレート樹脂(R-2)の溶出Ti量

テストNo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
脱離剤	0.1N-HCl	0.25N-HCl	0.5N-HCl	1M-NaCl	2M-NaCl	0.5M-MgCl ₂	1M-MgCl ₂	0.25N-HCl +1M-NaCl	0.25N-HCl +0.5MgCl ₂
脱離Ti量 g/l-R	0.03	1.35	8.18	0.002	0.001	0.002	0.001	8.68	8.38
脱離率 %	0.07	3.1	18.6	0.05	0.02	0.05	0.02	19.7	19.0
脱離液PH	11.0	1.45	0.95	10.3	9.75	9.2	8.75	1.1	1.05

表-7 Mn型逆キレート樹脂(R-7)の溶出Mn量

テストNo	10	11	12	13	14	15
脱離剤	0.25N HCl	0.5N-HCl	1M-NaCl	2M-NaCl	0.5M-MgCl ₂	1M-MgCl ₂
脱離Mn量 g/l-R	6.0	15.0	0.1	0.1	0.3	0.83
脱離率 %	19.4	48.4	0.32	0.32	0.97	2.7
脱離液PH	1.35	0.85	7.1	6.8	7.35	7.1

3. 実験

3.1 吸着剤の性質測定

3.1.1 メタル量の測定

無機担体に導入したメタル及び、Ti, Baを導入した逆キレート型吸着剤は灰化、酸性硫酸カリウムによる溶融処理を行い、その他の吸着剤は硫酸-硝酸で湿式分解した後、金属濃度を原子吸光光度法又は、ICP発光分析法で測定した。

3.1.2 水分率の測定

回転数が3000rpmの遠心分離機で、10分間遠心分離し、付着水を分離した吸着剤5gを精秤し、熱風乾燥機中で105°Cで4時間乾燥し、乾燥後の重量から重量の減少率を測定した。

3.1.3 見掛密度の測定

3.1.2の方法で付着水を分離した吸着剤20gを、水と共に50mℓのメスシリンダーに移し、体積が一定になるまで振動した。

3.1.4 Na量の測定

Na量は、吸着剤10mℓを内径8mmのカラムに充填し、0.7N-HClを100mℓ(10ℓ/ℓ-R), 次に、水150mℓ(15ℓ/ℓ-R)をSV20で通液し、脱離したNa濃度を原子吸光光度法で測定し、溶離金属量は、脱離したTi, Mn等の金属濃度を原子吸光光度法又は、ICP発光分析法で測定

した。

3.1.5 Ba吸着量

吸着剤1mℓに、550mg/ℓのBa水溶液を250mℓ添加し、24時間振盪し、振盪前後の溶液中のBa濃度をICP発光分析法で測定した。

3.1.6 酸安定性

吸着剤10mℓを内径8mmのカラムに充填し、4N-HClを20mℓ(2ℓ/ℓ-R)，次に、水30mℓ(3ℓ/ℓ-R)をSV2で通液し、脱離した金属濃度を原子吸光光度法又は、ICP発光分析法で測定した。

3.2 水質測定

3.2.1 PHの測定

堀場製作所製F-22型PH計を用いて行った。

3.2.2 Ca,Mg,Fe,Mn,Na,Kの定量

日本ジャーレルッシュ製AA-890型原子吸光光度計を用いて行った。

3.2.3 SO⁴⁻の定量

JIS K 0102.参考Ⅲ 硫酸バリウム比濁法で行った。

3.2.4 Cl⁻の定量

JIS K 0102.35.1 硝酸銀滴定法で行った。

3.2.5 TOCの定量

島津製作所製TOC-500型TOC分析計を用いて行った。

3.2.6 SSの定量

JIS K 0102.14.1で行った。

3.2.7 Uの定量

セイコー製SPS-4000型ICP発光分析法で行った。

3.2.8 Raの定量

ラジウムの定量は、液体シンチレーションカウンター(LSC)を用いる方法で行った。分析方法の概略を図-6に示す。尚、分析は大阪府立大学、先端科学研究所に依頼した。

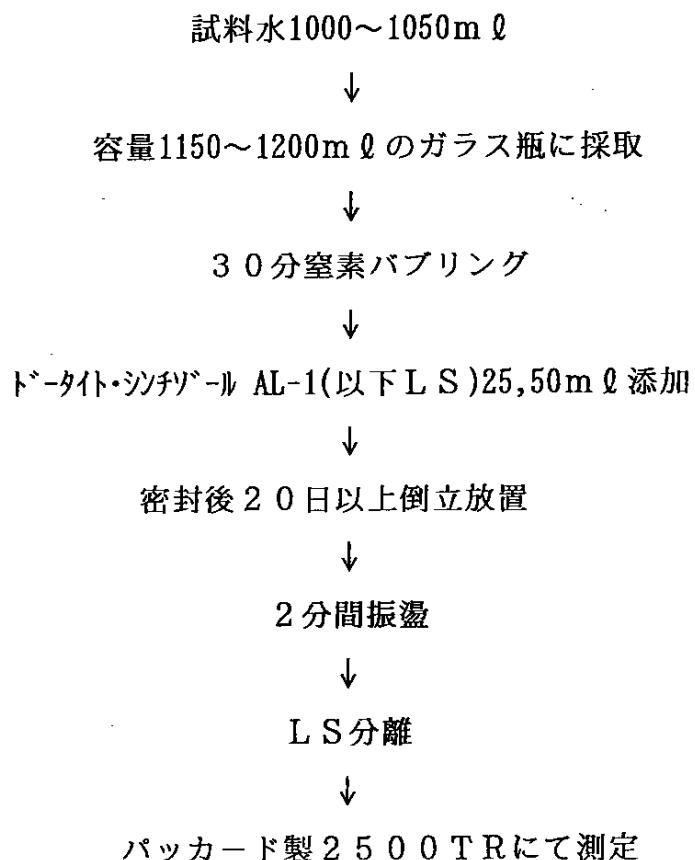


図-6 ラジウムの定量方法

3.3 吸着・脱離実験

3.3.1 バッチ法

10mℓに相当する吸着剤を化学天秤で精評し、2ℓのボリ瓶に投入した後、Ra添加ダム廃水を添加し、室温で7日間振盪した。その後、吸着剤をガラスフィルターで濾別し、濾液のRa濃度をLSC法で測定した。

3.3.2 カラム法

カラム法による吸着・脱離実験に用いた装置の概略を図-7に示す。図-7に示すように、内径が8mmのガラス製カラムに、吸着剤4mℓを充填し、定量ポンプでRa添加ダム廃水又は、脱離剤をカラムに導き、フラクションコレクターで通過液を自動的にサンプリングした。サンプリング量は、吸着の場合は2ℓ(500ℓ/ℓ-R)每とし、脱離の場合は全量を一括受けてRa濃度を測定した。

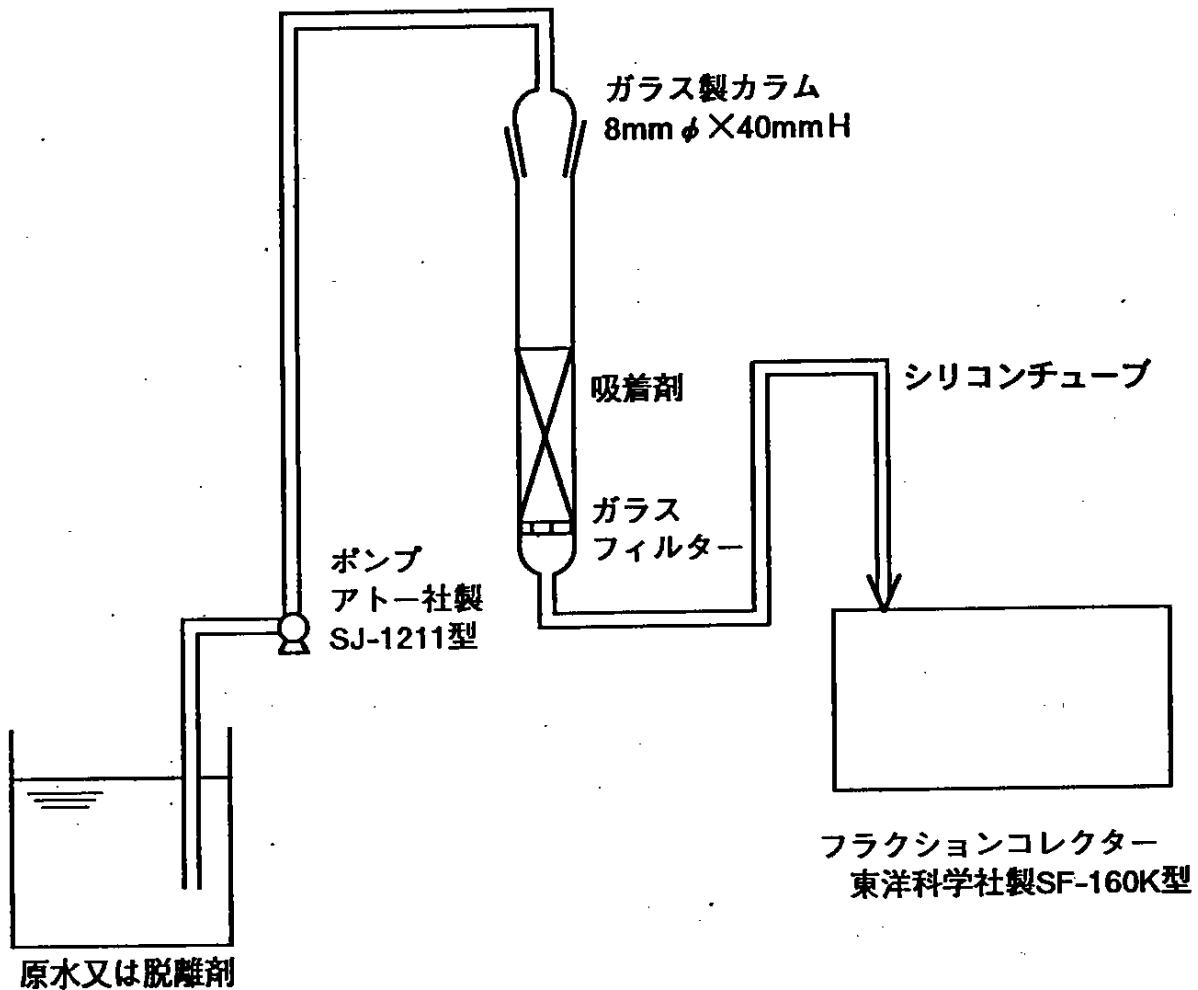


図-7 ラジウム吸着・脱離実験装置

4 結論

昭和58年から61年にかけて実施した委託研究において、新規ラジウム吸着剤の検討を行い、チタン系の逆キレート型吸着剤（UR-3710M）を開発した。

このUR-3710Mは、ラジウムに対して高い選択性、吸着特性を示し、既存のラジウム吸着剤と比べても優れた性能を示した。最近、ラジウム含有廃水を、高流速で処理するため、又樹脂を再生する際に穏和な条件でラジウムのみを容易に溶出させるためには、さらに高性能なラジウム吸着剤が求められるようになった。

このため、本研究では、高性能なラジウム吸着剤に求められる諸条件を明らかとすべく、担体、導入金属種をいろいろとかえて、種々の組み合わせの吸着剤を試作し、そのラジウム吸着性能を測定比較した。具体的には、担体として強酸性(交換基がスルホン酸、ホスホン酸)、弱酸性(交換基がイミノ二酢酸)のイオン交換樹脂、及び活性炭や活性アルミナ等の無機担体を使用し、導入する金属種としては、チタン、ジルコニウム、マンガン、亜鉛、クロム、バリウムを選定して、種々の組み合わせの吸着剤を試作した。

担体では、イオン交換樹脂が導入金属量も多くラジウム吸着能の優れた樹脂を与えた。特にホスホン酸を持つ樹脂は、多くの金属を安定に保持し、結合金属の酸に対する安定性も優れていた。しかし、ホスホン酸型樹脂は金属と強固に結合することから、ラジウム吸着能の面では、少しホスホン酸型と比べて劣った。無機担体は、金属との結合力が弱く、金属導入量も少なく、又溶液中でも不安定で容易に脱落する傾向が認められた。

金属では、チタン、マンガン(4+)、バリウムが優れていた。特に、スルホン酸型樹脂にチタン、マンガン(4+)を結合させた吸着剤は、ラジウム吸着能が優れていた。

このため、スルホン酸系のイオン交換樹脂にチタン、マンガン(4+)を結合した樹脂を中心に、連続吸着実験を実施した。いずれの吸着剤も、高流速条件(SV40)下でも、安定なラジウム吸着性能を示し、ラジウム濃度を 261×10^{-5} Bq/mℓに調整したダム廃水を使用して、管理目標値(3.7×10^{-5} Bq/

$m\ell$)以下に抑えることが可能であった。またその破過容量は、この条件下でチタン系逆キレート型吸着樹脂の場合 $2000\ell/\ell\text{-R}$ 以上、マンガン系逆キレート型吸着樹脂の場合 $3000\ell/\ell\text{-R}$ であった。

以上のように、本研究で試作したチタン系の逆キレート型吸着樹脂は、過去に委託研究で開発したUR-3710Mと同等以上のラジウム吸着能を持ち、又、マンガン(4+)系逆キレート型吸着樹脂は過去にない優秀なラジウム吸着特性を示した。水性二酸化マンガンが優れたラジウム吸着能を示すことは、すでに報告例もあり、例えば飲料水中のラジウムの除去のために、水中で二酸化マンガン沈殿を生成させラジウムを吸着除去する方法が提案されている。又、EPAでは、今後期待される新しいラジウム除去方法の一つとして、酸化マンガン法を挙げている。しかし、本研究のように、マンガンを樹脂に固定して使用した報告はなく、R-7の逆キレート型吸着剤が、このように連続的にラジウムが処理可能であることを示したのは、今回が初めてである。

いずれの逆キレート型樹脂の場合でも、経済的に再生再使用できることが重要である。このためには、結合した金属を樹脂中に保持したままで、選択的にラジウムを溶離させる条件の検討が必要で、本研究においても、その予備的な研究に着手した。上記の2種の逆キレート型吸着剤では、マンガン型がややチタン型に較べ、酸に対する安定性が悪かった。今後、溶離剤として酸組成や濃度、無機電解質との併用を中心に、穏和な条件でラジウムを溶離する条件を検討する予定である。

5 謝辞

本研究を行うにあたり、御指導を頂いた動力炉・核燃料開発事業団・人形峠事業所、環境資源開発部の方々に、深く感謝致します。

6 参考文献

- (1) キレート樹脂法によるウラン製錬廃液からのウラン, ラジウム回収法の開発
動力炉・核燃料開発事業団よりの委託研究報告書 ユニチカ(1983)
- (2) ダム廃水からのラジウム吸着剤の開発
動力炉・核燃料開発事業団よりの委託研究報告書 ユニチカ(1984)
- (3) ダム廃水からのラジウム吸着剤の開発
動力炉・核燃料開発事業団よりの委託研究報告書 ユニチカ(1985)
- (4) ダム廃水からのウラン・ラジウム吸着剤の開発
動力炉・核燃料開発事業団よりの委託研究報告書, PNC SJ 4357 86-003
ユニチカ(1986)
- (5) K.Horiuchi et al.
A New Procedure for the Determination of Radium in Water by
Extraction of Radon and Application of Integral Counting with a
Liquid Scintillation Counter
J. Appl. Rad. Isotope Vol.32, p291~294, (1981)
- (6) H.Hanslik et al.
Removal of Radium from drinking water
Tech. Rep. Ser. Int. At. Energy Agency
Vol.310(2), p229~268, (1990)
- (7) D.Clifford et al.
Evaluating Various Adsorbents and Membranes for removing Radium
from Groundwater
J. AWWA., p94~104, (1988)
- (8) D.W.Shoesmith
The behaviour of Radium in Soil and In Uranium Mine-Tailings
AECL-7818, Atomic Energy of Canada Limited
- (9) R.S.Wang et al.
The Adsorption Behaviour of Microamounts of Radium on Inorganic
Ion Exchangers

J. Rad. Nuclear Chem., Vol.111(2), p289~295, (1987)

(10) R.S.Wang et al.

Studies on the Adsorption and Migration of Radium in Natural
Minerals

J. Rad. Nuclear Chem., Vol.171(2), p347~364, (1993)

(12) D.Clifford et al.

Modifying Ion Exchange for Combined Removal of Uranium and
Radium

J. AWWA., p214~227, (1994)