

JNC TJ6357 97-001

~~PNC PJ0357 97-001~~

社内資料

本資料は/より年 月 日付けて登録区分  
変更する。

人間環境技術センター  
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)

1997年3月

ユニチカ株式会社



JNC TJ6357 97-001  
~~JNC TJ6357 97-001~~

1997年 3月

## ラジウム吸着剤の開発研究

杉原 陽一郎\* 向井 克之\* 二宮 一朗\*

### 要　　旨

ダム廃水に含まれる微量のラジウムを対象として、高選択高性能ラジウム吸着剤の開発を行った。金属担持型の吸着剤数種を調整し、ラジウム吸着性能を比較した結果、従来のTi型吸着剤が最も優れていることが確認された。

このためTi型吸着剤の詳細な製造条件の検討を実施した。吸着剤の母体としては、ポーラス型樹脂が廃水の処理速度の面でゲル型樹脂より優れていた。ポーラス型樹脂ベースのTi型吸着剤では、SV40の高流速条件下でも安定したラジウムの除去が可能で、破過容量も7500l/l-R以上であり、従来のゲル型と比べ3倍以上まで増加した。また、Ti型吸着剤を水熱処理することにより、吸着剤の酸安定性が著しく向上することを見出した。この結果、水熱処理した吸着剤の場合、脱離液として希塩酸とアルカリ土類金属塩の混合溶液を使用すると、Tiの溶出が1%以下になりラジウムを選択的に脱離することが可能となった。その他、ラジウムの吸着条件についても検討した結果、無機塩、pH及び通液速度の影響等が明らかとなった。

---

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 : 080D0173

\* 杉原陽一郎 ユニチカ(株) 中央研究所 環境技術研究部

\* 向井 克之 ユニチカ(株) 中央研究所 環境技術研究部

\* 二宮 一朗 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. 実験方法 .....	2
2.1 ラジウム添加ダム廃水の調整 .....	2
2.1.1 調整方法 .....	2
2.1.2 水質測定 .....	2
2.2 ラジウム吸着・脱離実験 .....	4
2.2.1 カラム法 .....	4
2.2.2 バッチ法 .....	4
2.3 ラジウム吸着剤の選定 .....	5
2.3.1 吸着剤の調整方法 .....	5
2.3.2 吸着剤の一般性能測定 .....	6
2.3.3 ラジウム吸着性能の評価 .....	6
2.4 吸着剤の調整方法の検討 .....	7
2.4.1 Mn型吸着剤の調整方法の検討 .....	7
2.4.2 Ti型吸着剤の調整方法の検討 .....	7
2.5 樹脂に吸着したTiの安定化の検討 .....	7
2.5.1 吸着剤の調整方法 .....	7
2.5.2 一般性能測定及びラジウム吸着性能の評価 .....	7
2.6 樹脂母体の選定 .....	8
2.6.1 吸着剤の調整方法 .....	8
2.6.2 一般性能測定及びラジウム吸着性能の評価 .....	8
2.7 通液条件の検討 .....	8
2.7.1 共存塩の影響 .....	8
2.7.2 pHの影響 .....	9
2.7.3 通液速度の影響 .....	9

2.8 再生方法の検討	10
2.8.1 Mn型吸着剤の再生方法	10
2.8.2 Ti型吸着剤の再生方法	11
2.8.3 水熱処理したTi型吸着剤の再生方法	12
3. 実験結果	13
3.1 ラジウム廃水の水質測定	13
3.2 ラジウム吸着剤の選定	15
3.3 吸着剤の調整方法の検討	18
3.3.1 Mn型吸着剤の調整方法の検討	18
3.3.2 Ti型吸着剤の調整方法の検討	20
3.4 樹脂に吸着したTiの安定化の検討	21
3.5 樹脂母体の選定	23
3.6 通液条件の検討	26
3.6.1 共存塩の影響	26
3.6.2 pHの影響	28
3.6.3 通液速度の影響	30
3.7 再生方法の検討	32
3.7.1 Mn型吸着剤の再生方法	32
3.7.2 Ti型吸着剤の再生方法	32
3.7.3 水熱処理したTi型吸着剤の再生方法	34
4. 結論	36
5. 謝辞	38
6. 参考文献	39

## 1. まえがき

ラジウムは主にウランが崩壊する過程で生成し、自然界ではウラン鉱石中にウランと共に存している。放射性ラジウムは半減期が長く、多量に摂取すると体内に蓄積される性質があり、水中のラジウム除去は重要である。

ラジウム除去は、通常、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。また、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。

昨年度は、過去の研究成果をもとに、ラジウム吸着剤の開発を再開し、強酸性陽イオン交換樹脂のスルホン酸基をTiあるいはMnの水酸化物により修飾した吸着剤(R-2、R-7)が特にラジウム吸着性能に優れていることを報告した。今年度は、さらに、スルホン酸基をTi、Mn以外の多価金属により修飾した吸着剤を試作し、得られた吸着剤のラジウム吸着性能を評価すると共に、樹脂母体の選定、通液条件の検討及び各種再生剤による再生方法についても検討したので、その結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 ラジウム添加ダム廃水の調整

#### 2.1.1 調整方法

採取したダム廃水中には低濃度のラジウムしか含まれていないので、この廃水に高濃度のラジウム標準液を加え、吸着剤評価用原液(以下ラジウム添加ダム廃水とする)を調整した。調整のフロースキームを図1に示す。本実験では合計12回の原液調整を行った。

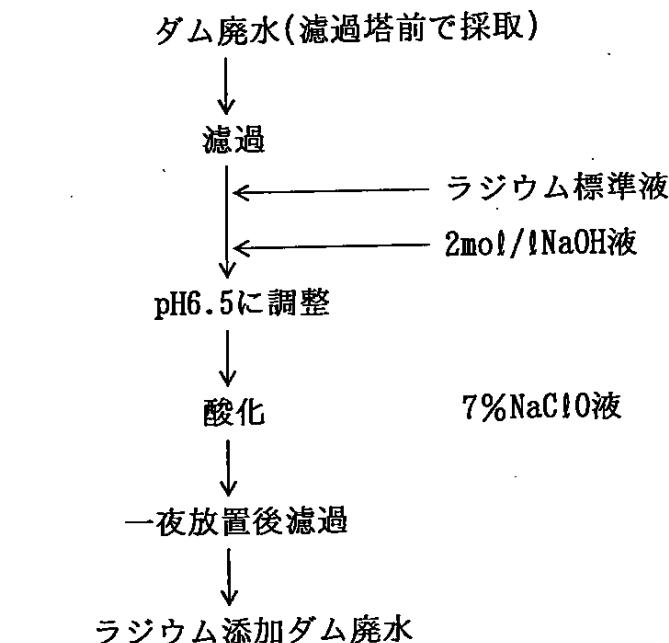


図1 ラジウム添加ダム廃水の調整

#### 2.1.2 水質測定

人形峠事業所のダム廃水、ラジウム標準液及び2.1.1で調整したラジウム添加ダム廃水の水質測定を以下の方法により行った。

##### (1)pHの測定

堀場製作所製F-22型pH計を使用して測定を行った。

##### (2)Ca、Mg、Fe、Mn、NaおよびKの定量

日本ジャーレルアッシュ製AA-890型原子吸光光度計を使用して行った。

##### (3)SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の定量

JIS K 0102.参考III 硫酸バリウム比濁法で行った。

(4)Cl<sup>-</sup>の定量

JIS K 0102.35.1 硝酸銀滴定法で行った。

(5)TOCの定量

島津製作所製TOC-500型TOC分析計を使用して行った。

(6)SSの定量

JIS K 0102.14.1で行った。

(7)Uの定量

セイコー製SPS-4000型ICP発光分析法で行った。

(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)法またはエマネーション法により行った。LSC法の分析の概略を図2に示す。なお、分析は大阪府立大学先端科学研究所に依頼した。

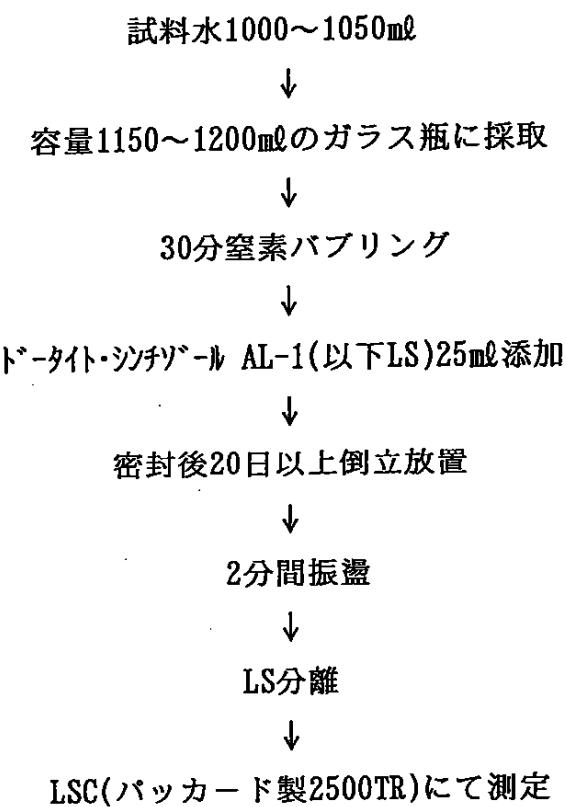


図2 ラジウムの定量方法(LSC法)

## 2.2 ラジウム吸着・脱離実験

ラジウム吸着性能の評価を以下の方法により行った。

### 2.2.1 バッチ法

2mLに相当する吸着剤を化学天秤で精評し、2Lのポリ瓶に投入した後、ラジウム添加ダム廃水1Lを添加し、室温で20時間振盪した。その後、吸着剤をガラスフィルターで濾別し、濾液のラジウム濃度をLSC法あるいはエマネーション法で定量した。

### 2.2.2 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3に示す。図3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、定量ポンプでラジウム添加ダム廃水または、再生剤をカラムに導き、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)毎とし、脱離の場合は全量を一括受けてラジウム濃度をLSC法あるいはエマネーション法で定量した。

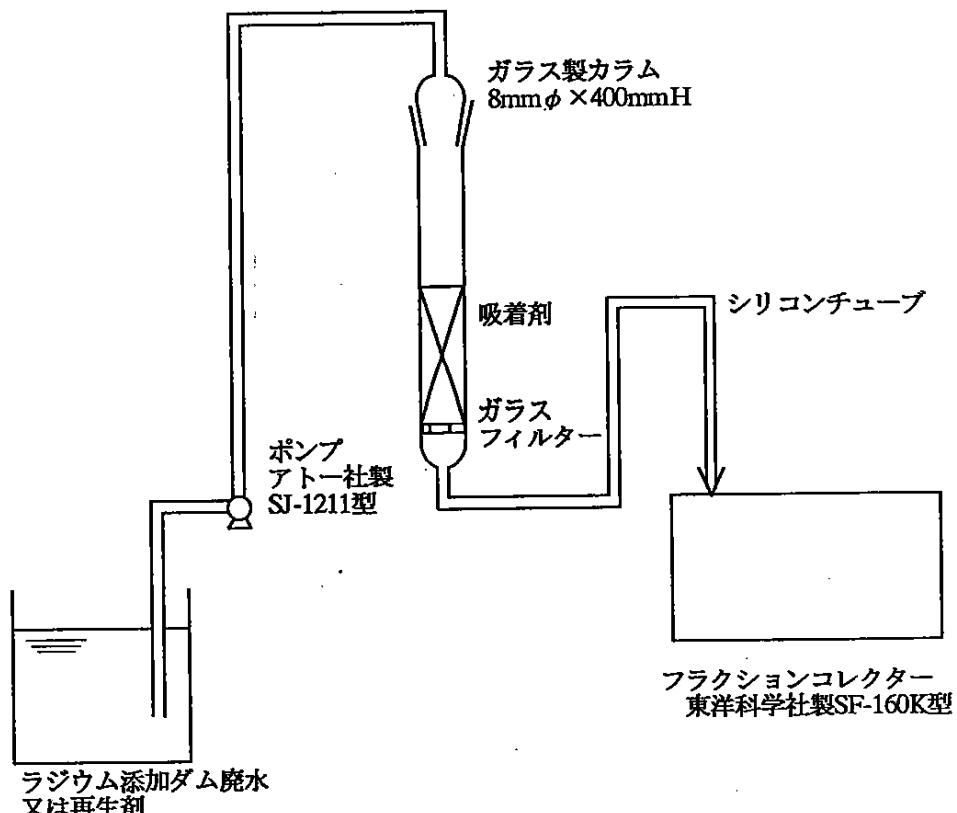


図3 ラジウム吸着・脱離実験装置

## 2.3 ラジウム吸着剤の選定

### 2.3.1 吸着剤の調整方法

#### (1)Ti型吸着剤

500mLのポリ瓶に、交換基の末端がH形の強酸性陽イオン交換樹脂(SK104)60mLと5.3mol/l TiCl<sub>4</sub>液37mLとを加え、室温で20時間振盪し、樹脂にTiを反応させた後、イオン交換水60mLで15回洗浄した。次に2mol/l NaOH液60mLを加え2時間振盪して樹脂と結合したTiを加水分解した後、さらにイオン交換水60mLで15回洗浄した。

#### (2)Ce型吸着剤

500mLのポリ瓶に、交換基の末端がNa形の強酸性陽イオン交換樹脂60mLと3mol/l CeCl<sub>3</sub>液60mLとを加え、室温で20時間振盪し、樹脂にCeを反応させた後、イオン交換水60mLで15回洗浄した。次に2mol/l NaOH液60mLを加え2時間振盪して樹脂と結合したCeを加水分解した後、さらにイオン交換水60mLで15回洗浄した。

#### (3)Er型吸着剤

樹脂との反応に1.3mol/l ErCl<sub>3</sub>液を120mL使用した操作以外はCe型吸着剤と同じ方法で行った。

#### (4)Pb型吸着剤

樹脂との反応に1.0mol/l Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>液を120mL使用した操作以外はCe型吸着剤と同じ方法で行った。但し、反応後の樹脂を加水分解処理すると、反応したPbの約90%が溶出したので加水分解は行わなかった。

#### (5)Mn型吸着剤

樹脂との反応に0.62mol/l MnSO<sub>4</sub>液を180mL使用した操作以外はCe型吸着剤と同じ方法で樹脂と反応させた後、2mol/l NaOH液60mLを加え、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、さらにイオン交換水60mLで15回洗浄した。

#### (6)Al型吸着剤

交換基の末端がH型の強酸性陽イオン交換樹脂30mLを内径が8mmのカラムに充填し0.1mol/l Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>液8.8LをSV15で通液した後、さらにイオン交換水450mLで洗浄した。なお、樹脂と反応したAlはPbと同様な理由から加水分解は行わなかった。

### (7)Nb型吸着剤

250mLのボリ瓶に、交換基の末端がCl型の強塩基性陰イオン交換樹脂(PA316)30mLと、NbCl<sub>5</sub>を8mol/lHClで溶解した2.4mol/lNbCl<sub>5</sub>液30mLとを加え室温で20時間振盪した。振盪後、2mol/lNaOH液でpH13に調整し、2時間振盪した後、吸着剤と不溶性Nb化合物を分離・洗浄した。

#### 2.3.2 吸着剤の一般性能測定

調整した吸着剤の金属吸着量、水分率、見掛密度及び酸に対する安定性を以下の方法により測定した。

##### (1)金属吸着量の測定

調整した吸着剤を硫酸-硝酸で湿式分解した後、原子吸光光度法またはICP発光分析法により金属濃度を定量した。

##### (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110°Cで4時間乾燥後、重量の減少率を測定した。

##### (3)見掛け密度の測定

2.3.2(2)の方法で付着水を分離した吸着剤20gを、イオン交換水と共に50mLのメスシリンダーに移し、体積が一定になるまで振動させた。

##### (4)酸安定性

吸着剤4mLを内径が8mmのカラムに充填し、0.7mol/lHClを40mL(10l/l-R)、次いでイオン交換水12mL(3l/l-R)をSV20で通液し、原子吸光光度法またはICP発光分析法で溶離した金属濃度を定量した。

#### 2.3.3 ラジウム吸着性能の評価

2.2に示したバッチ法及びカラム法によりラジウム吸着性能を評価した。なお、バッチ実験にはラジウム添加ダム廃水-5を使用し、カラム実験にはラジウム添加ダム廃水-9を使用し、SV40で通液を行った。

## 2.4 吸着剤の調整方法の検討

### 2.4.1 Mn型吸着剤の調整方法の検討

2.3.1(5)の方法で吸着剤の調整を行い、同様の操作を3回繰り返し、1回毎に樹脂中のMn量、一般性能の測定及び2.2.1に示したバッチ法によりラジウム吸着性能の評価を行った。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-5を使用した。

### 2.4.2 Ti型吸着剤の調整方法の検討

#### (1) 繰り返しバッチ法による樹脂とTiとの反応

2.3.1(1)の方法で吸着剤の調整を行い、同様の操作を3回繰り返し、1回毎に樹脂中のTi量と一般性能を測定した。

#### (2) カラム法による樹脂とTiとの反応

5.3mol/l TiCl<sub>4</sub>液をイオン交換水で100、1000倍に希釈し、pHが未調整あるいは塩酸で所定のpHに調整した溶液を、SK104(H型)4mLを充填したカラムに通液し、樹脂とTiとを反応させ、次いでイオン交換水60mL(15L/l-R)で洗浄した。その後、吸着剤をカラムから取り出してポリ瓶に移し、2mol/l NaOH液60mLを加え、2時間振盪して樹脂に吸着したTiを加水分解した後、さらにイオン交換水60mLで15回洗浄し、吸着剤中のTi量と一般性能を測定した。

## 2.5 樹脂中に吸着したTiの安定化の検討

### 2.5.1 吸着剤の調整方法

2.3.1(1)の方法で調整した吸着剤から出発し、150°Cで4時間乾熱処理したTi型吸着剤(R-2A)と、加水分解前に85°Cで4時間水熱処理したTi型吸着剤(R-2B)を調整した。

### 2.5.2 一般性能測定及びラジウム吸着性能の評価

R-2A及びR-2Bについて、2.3.2に示した方法により一般性能の測定を行い、また、2.2.2に示したカラム法によりラジウム吸着性能を評価した。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-4を使用し、SV20で通液を行った。

## 2.6 樹脂母体の選定

### 2.6.1 吸着剤の調整方法

従来のゲル型の強酸性陽イオン交換樹脂(SK104)に加え、水分率及び総交換容量の異なるゲル型強酸性陽イオン交換樹脂(SK1B)あるいは多孔性のポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂(PK208、PK212)に、2.3.1(1)の方法で樹脂とTiを反応、加水分解した吸着剤を調整した。

### 2.6.2 一般性能測定及びラジウム吸着性能の評価

上記の方法により調整した吸着剤について、2.3.2に示した方法により一般性能の測定を行い、また、ラジウム吸着性能の評価を2.2.2に示したカラム法により行った。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-8を使用し、SV40で通液を行った。

## 2.7 通液条件の検討

### 2.7.1 共存塩の影響

#### (1)バッチ法によるラジウム吸着性能の評価

NaClを0.1～100g/lの濃度で含むラジウム添加ダム廃水、あるいはCaCl<sub>2</sub>を0.07～50g/lで含むラジウム添加ダム廃水を調整し、Ti型吸着剤(R-2)について、2.2.1に示したバッチ法によりラジウム吸着性能の評価を行った。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-6を使用した。

#### (2)カラム法によるラジウムの吸着性能の評価

NaClあるいはCaCl<sub>2</sub>を5g/lで含むラジウム添加ダム廃水を調整し、Ti型吸着剤(R-2)について、2.2.2に示したカラム法によりラジウム吸着性能の評価を行った。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-14を使用し、SV5で通液を行った。

## 2.7.2 pHの影響

### (1) バッチ法によるラジウム吸着性能の評価

ラジウム添加ダム廃水に塩酸あるいは水酸化ナトリウム溶液を添加してpHを1～11に調整し、Ti型吸着剤(R-2)及び水熱処理したTi型吸着剤(R-2B)について、2.2.1に示したバッチ法によりラジウム吸着性能の評価を行った。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-7を使用した。

### (2) カラム法によるラジウム吸着性能の評価

ラジウム添加ダム廃水に塩酸を添加してpHを2に調整し、Ti型吸着剤(R-2)について、2.2.2に示したカラム法によりラジウム吸着性能の評価を行った。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-9を使用し、SV5で通液を行った。

## 2.7.3 通液速度の影響

樹脂母体がポーラス型のTi型吸着剤(R-2E)を使用し、2.2.2に示したカラム法により、通液速度がSV10、20及び40のときのラジウム吸着性能を評価した。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-11および14を使用した。

また、SV20でカラム通液を行ったとき、処理液中のウランの定量を2.1.2に示す方法により行い、ウランの吸着量を測定した。さらに、吸着剤中のラジウム及びウラン量を測定するため、通液後の吸着剤約0.5gをシリカるつぼに精秤し、600～800°Cで灰化した。その後、硫酸水素カリウム2g程度を添加し、白煙がでなくなるまで溶融操作を行った。放冷後、るつぼにHClを10mL加え、加温した。固体物がほぐれてきたら、別のガラス容器に移し、水50mLとHCl10mLをさらに加え固体物を完全に溶解した。放冷後、溶解液を100mLに調整し、ラジウム及びウランの定量を行った。

## 2.8 再生方法の検討

### 2.8.1 Mn型吸着剤の再生方法の検討

Mn型吸着剤(R-7)16mlを内径が8mmのカラムに充填し、ラジウム添加ダム廃水-15、8lをSV40で5日間循環し、ラジウム吸着処理前後の廃液中のラジウムを定量した。ラジウム吸着後の吸着剤を4等分したものを8mmのカラムに充填し、表1に示す再生剤5l/l-R、次にイオン交換水5l/l-RをSV2で通液した後に、脱離したラジウム量および溶出したMn量を定量した。なお、ラジウムの定量は2.1.2に示した方法により行った。

表1.Mn型吸着剤の再生剤

再生剤	SV	通液量 (l/l-R)
4mo l/l-HCl	2	5
0.25mo l/l-HCl +1mo l/l-MgCl <sub>2</sub>	2	5
2mo l/l-NaCl	2	5
1mo l/l-MgCl <sub>2</sub>	2	5

## 2.8.2 Ti型吸着剤の再生方法

### (1)カラム循環法によるラジウムの吸着

吸着剤としてTi型吸着剤(R-2)を使用した以外は、前記のMn型吸着剤と同じカラム循環法でラジウムを吸着させ、吸着処理前後の廃液中のラジウムを定量した。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-15を使用した。

### (2)バッチ法によるラジウムの吸着

Ti型吸着剤(R-2)40mLをラジウム添加ダム廃水-10、20lに加え6日間攪拌し、ラジウム吸着処理前後の廃液中のラジウムを定量した。

上記の2つの方法で調整したラジウム吸着後の吸着剤を、ラジウム吸着前の体積に換算して4mL相当量を8mmφのカラムに充填し、表2に示す再生剤5l/l-R、次にイオン交換水5l/l-RをSV2または5で通液した後に、脱離したラジウム量および溶出したTi量を定量した。なお、ラジウムの定量は2.1.2に示した方法により行った。

表2.Ti型吸着剤の再生に使用した再生剤

再生剤	SV	通液量 (l/l-R)
4mo l/l-HCl	2	5
0.25mo l/l-HCl	2	5
2mo l/l-NaCl	2	5
1mo l/l-MgCl <sub>2</sub>	2	5
1mo l/l-CaCl <sub>2</sub>	2	5
1mo l/l-BaCl <sub>2</sub>	2	5
1mo l/l-AlCl <sub>3</sub>	2	5
2mo l/l-NaOH	2	5
0.25mo l/l-HCl +1mo l/l-MgCl <sub>2</sub>	2	5
0.25mo l/l-HCl +1mo l/l-MgCl <sub>2</sub>	5	5

### 2.8.3 水熱処理したTi型吸着剤の再生方法

#### (1)カラム循環法によるラジウムの吸着

吸着剤として水熱処理したTi型吸着剤(R-2B)を使用した以外は、前記のMn型吸着剤と同じカラム循環法でラジウムを吸着させ、吸着処理前後の廃液中のラジウムを定量した。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-10を使用した。

#### (2)カラム通液法によるラジウムの吸着

水熱処理をしたTi型吸着剤(R-2B)36mLを内径が9mmφのカラムに充填し、ラジウム添加ダム廃水-12、90LをSV20で通液し、ラジウム吸着処理前後のラジウム濃度を定量した。

上記の2つの方法で調整したラジウム吸着後の吸着剤を、ラジウム吸着前の体積に換算して4mL相当量を8mmφのカラムに充填し、表3に示す再生剤5L/l-R、次にイオン交換水5L/l-RをSV2または5で通液した後に、脱離したラジウム量および溶出したTi量を定量した。なお、ラジウムの定量は2.1.2に示した方法により行った。

表3.水熱処理したTi型吸着剤の再生に使用した再生剤

再生剤	SV	通液量 (l/l-R)
1mo l/l-BaCl <sub>2</sub>	2	5
1mo l/l-CeCl <sub>3</sub>	2	5
0.25mo l/l-HCl	2	10
0.25mo l/l-HCl +2mo l/l-NaCl	2	5
0.25mo l/l-HCl +1mo l/l-CaCl <sub>2</sub>	2	5
0.25mo l/l-HCl +1mo l/l-BaCl <sub>2</sub>	2	5
0.25mo l/l-HCl +1mo l/l-MgCl <sub>2</sub>	2	5
0.25mo l/l-HCl +1mo l/l-MgCl <sub>2</sub>	5	5

### 3. 実験結果

#### 3.1 ラジウム廃水の水質測定

人形峠事業所で採取したダム廃水、ラジウム標準液及び2.1.1で調整したラジウム添加ダム廃水の水質測定結果を表4に示す。

表4-1.ダム廃水及びラジウム標準液の分析結果

項目	ダム廃水			標準液			
	3 (3/8)	4 (8/30)	5 (11/27)	4 (5/9)	5 (8/9)	6 (9/4)	7 (12/12)
pH	6.85	7.30	7.27	1.385	—	1.88	1.60
Ra( $\times 10^{-5}$ Bq/mL)	3.77	23.8 ±0.8	34.8 ±0.8	23,400	22,200	21,397	17,593
U(mg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	21.0	23.6	21.9	20.9
Ca(mg/l)	21.5	64.2	54.8	0.5	0.35	0.6	0.7
Mg(mg/l)	2.3	2.8	4.7	0.9	0.7	0.65	0.7
T-Fe(mg/l)	—	—	19.8	28.7	28.8	29.0	29.5
S-Fe(mg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—	—
T-Mn(mg/l)	—	—	1.25	0.4	0.15	0.2	0.2
S-Mn(mg/l)	0.53	<0.1	1.0	—	—	—	—
Na(mg/l)	19.0	34.0	15.2	10.5	5.82	5.95	6.2
K(mg/l)	1.9	2.6	2.25	8.8	9.1	7.65	7.75
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	72.1	184	177	45.2	47.8	43.5	44.6
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	10.3	75.3	10.4	2,440	2,320	804	1,490
TOC(mg/l)	0	—	0	—	—	0	0
SS(mg/l)	0	—	—	—	—	—	—

表4-2.ラジウム添加ダム廃水の分析結果

項目	ラジウム添加ダム廃水											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
pH	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
Ra( $\times 10^5$ Bq/mℓ)	512	1281 ±18	1019.9 ±8.5	744	509.2 ±2.6	513.2 ±2.5	823	456	1035.8 ±4.9	788.6 ±3.8	633 ±3.1	1220
U(mg/ℓ)	0.2	—	—	—	0.2	0.3	0.4	0.2	0.4	0.7	0.3	—
Ca(mg/ℓ)	24.5	—	16.2	—	24.3	—	57.8	59.8	51.8	52.1	54.5	—
Mg(mg/ℓ)	2.9	—	2.45	—	2.8	—	2.5	2.4	6.2	6.3	4.7	—
T-Fe(mg/ℓ)	<0.1	—	<0.1	—	<0.1	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—
T-Mn(mg/ℓ)	0.2	—	0.23	—	0.35	—	0.24	0.98	1.3	1.2	0.65	—
Na(mg/ℓ)	52.3	—	500	—	49.5	—	73.8	52.0	120	64.0	24.2	—
K(mg/ℓ)	1.4	—	4.3	—	1.7	—	1.9	1.5	2.7	2.7	2.1	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/ℓ)	72.1	—	—	—	97.8	255	244	158	163	174	176	—
Cl <sup>-</sup> (mg/ℓ)	73.2	—	—	—	69.4	147	219	125	159	103	37.5	—
TOC(mg/ℓ)	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	—
SS(mg/ℓ)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ラジウム添加ダム廃水-5・・・吸着剤の選定

ラジウム添加ダム廃水-7・・・pHの影響(パッチ試験)

ラジウム添加ダム廃水-9・・・Ce型吸着剤のカラム試験

ラジウム添加ダム廃水-11、14・・・通液速度の影響、pHの影響(カラム試験)

ラジウム添加ダム廃水-6・・・共存塩の影響(パッチ試験)

ラジウム添加ダム廃水-8・・・樹脂母体の選定

ラジウム添加ダム廃水-10、12、13、15・・・再生方法の検討

### 3.2 ラジウム吸着剤の選定

従来のTi、Mn型吸着剤よりラジウム吸着性能に優れた吸着剤を開発することを目的に、イオン交換樹脂にCe、Er、Pb、Al、Nbを吸着した吸着剤を調整し、一般性能の測定及びラジウム吸着性能の評価を行った。

調整した吸着剤の金属量、水分率及び見掛け密度の測定結果を表5に示す。調整した吸着剤は、金属を担持させていない基準型樹脂に比べ、水分率が低下し、見掛け密度が増加し、特にPbを吸着した場合は水分率の低下と見掛け密度の増加が顕著であった。金属吸着量についてはNbは吸着量が少なかったが、それ以外の金属は0.4mol/l-R以上であり、金属の値数から当量に換算すると、樹脂の総交換容量の1.2eq/l-R以上になることから良好に吸着されたと考えられる。

また、バッチ法によるラジウム吸着量及び除去率は表5に示す通りであり、従来のTi型吸着剤が、振盪後のラジウム濃度が最も低く、ラジウム吸着性能に最も優れていた。また、Ce、Er型吸着剤も従来のMn型吸着剤と同等の性能を持ち、ラジウム吸着性能に優れていることが判明した。

Ce、Er型吸着剤は、ラジウム吸着剤として有効であると考えられることから、吸着した金属の強酸に対する安定性を測定し、従来のTi型吸着剤と比較した。測定結果を表6に示す。吸着したErはTiと同様に0.7mol/lHClを通液すると大部分が溶出したが Ceは殆ど溶出しなかった。

バッチ法によるラジウム吸着実験及び強酸に対する安定性実験より、今回調整を行った吸着剤の中ではCe型吸着剤がラジウム吸着剤として最も有効であると考えられたので、カラム法によりラジウム吸着性能の評価を行った。Ce型吸着剤によるカラム通液結果を図4に示す。図4から明らかのように、通液初期からラジウムが漏洩し、SV40という高流速での通液ではCe型吸着剤はラジウムを管理目標値以下に処理することは不可能であった。この要因としては、Zr型吸着剤と同様に、ラジウム吸着速度が遅いことが考えられ、低流速での通液であれば処理できる可能性があると思われる。

表5.吸着剤の一般性能及びラジウム吸着量

吸着した 金属	一般性能			振盪後の* Ra濃度 ( $10^{-5}$ Bq/mℓ)	Ra除去率 (%)	Ra吸着量 (Bq/mℓ-R)
	水分率 (%)	見掛け密度 (g/ℓ)	金属量 (g/ℓ-R)			
Ti	54.3	810	44.0	4.2±0.8	99.7	6.38
Mn	57.8	795	39.8	34.1±1.1	97.3	6.24
Ce	50.6	815	55.3	50.1±1.3	96.1	6.16
Er	47.0	785	65.6	84.8±1.5	93.4	5.98
Pb	37.7	950	211	176.5±2.2	86.2	5.52
Nb	44.2	680	13.3	1001.5±8.7	21.8	1.40
Al	54.5	770	14.7	497.9±4.7	62.5	3.92
SK104	63.5	755	—	—	—	—
PA318	42~48	680	—	—	—	—

\* 樹脂：ラジウム添加ダム廃水—5 = 1 : 500で7日間振盪

ラジウム初濃度  $1281 \times 10^{-5}$  Bq/mℓ、pH=6.5。

SK104(ゲル型強酸性陽イオン交換樹脂)に金属を吸着。

但し、NbはPA318(ポーラス型強塙基性陰イオン交換樹脂)に金属を吸着。

表6.吸着剤の塩酸に対する安定性

吸着剤	溶出金属量 (g/ℓ-R)	溶出率(%)
Ti型	14.9	33.9
Ce型	0.094	0.17
Er型	30.0	45.7

通液条件：SV20で0.7mo ℓ/ℓ-HClを10 ℓ/ℓ-R通液。

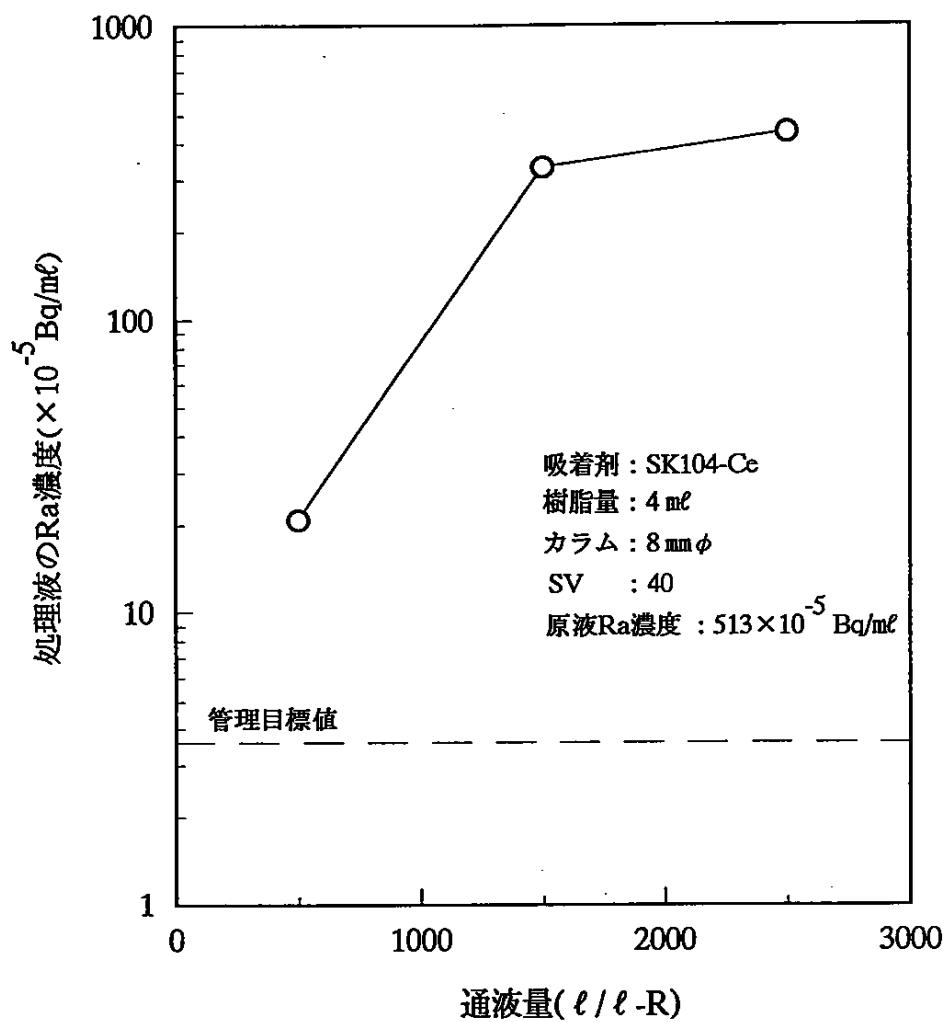


図4.Ce型吸着剤によるカラム通液結果

### 3.3 吸着剤の調整方法の検討

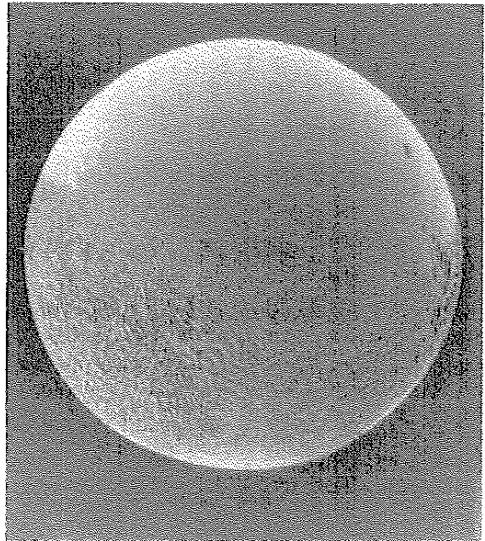
Ti、Mn型吸着剤の金属吸着量を増加させ、ラジウム吸着性能を更に向上させることを目的に、バッチ及びカラム法で樹脂と金属を反応させ、調整した吸着剤の一般性能の測定及びラジウム吸着性能の評価を行った。

#### 3.3.1 Mn型吸着剤の調整方法の検討

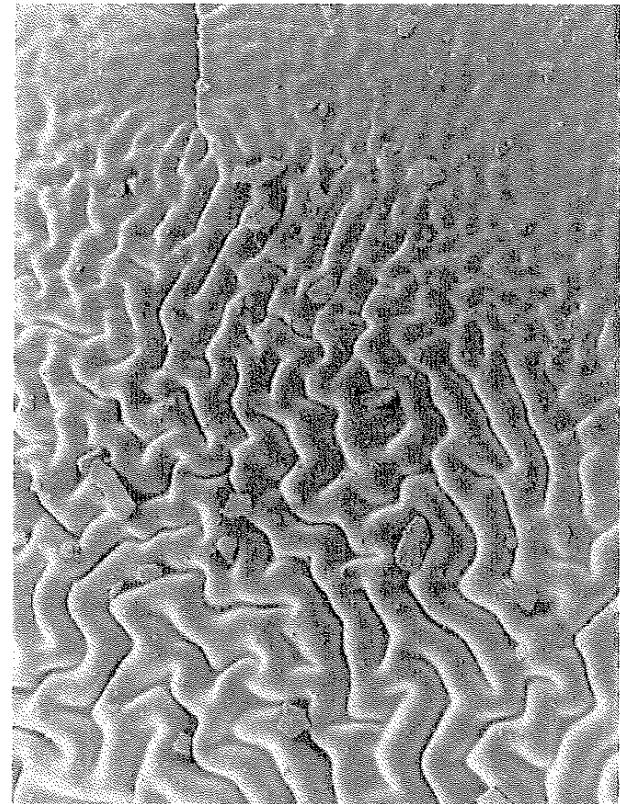
Mn型吸着剤の一般性能の測定結果及びバッチ法によるラジウム吸着量を表7に示す。Mnは吸着、加水分解を繰り返す毎に金属吸着量が増加した。イオン交換樹脂の総交換容量が1.2eq/l-R以上であるのに対して、吸着、加水分解を3回繰り返すとMnの吸着量は2.05mol/l-Rになり、イオン交換樹脂の総交換容量よりも大幅に多くなった。吸着、加水分解を繰り返す過程で吸着したMnが酸素原子を介してMnと結合し、重縮合したような形態になり増加したと考えられる。しかし、吸着、加水分解を3回繰り返し、Mnの吸着量を増加させた吸着剤のラジウム吸着性能は、表7に示すように従来(吸着、加水分解が1回)の吸着剤と同等であった。Mnの吸着量を増加させてもラジウム吸着性能が向上しなかった要因は、重縮合したMnは単独のMnに比べてラジウム吸着能が低下したことと、図5に見られるように、吸着したMnが、イオン交換樹脂の表面を覆い、表層部のMnのみがラジウムの吸着に寄与し、深層部のMnは関与しなかったためと考えられる。

表7.Mn型吸着剤の一般性能及びラジウム吸着量

吸着回数(回)	1	2	3
水分率(%)	57.8	54.6	51.5
見掛密度( g / ℓ )	795	820	855
Mn量( g / ℓ -R )	39.8	73.5	112.7
Ra吸着量(Bq/mℓ-R)	6.24	—	5.94



100倍



1000倍

図5 Mn型吸着剤のSEM写真

### 3.3.2 Ti型吸着剤の調整方法の検討

Ti型吸着剤の一般性能の測定結果を表8及び表9に示す。バッチ法によるTiの吸着は、吸着、加水分解の操作を繰り返しても表8に見られるように殆ど吸着量の増加は見られなかった。また、カラム吸着法によるTiの吸着は表9に見られるように通液時のpHは0.5~1.3が適していたが、バッチ法に比べTiの吸着量が低下した。Tiの吸着に使用した $TiCl_4$ は高価な物質であることからTi型吸着剤の調整は、従来のバッチ法で吸着・加水分解を1回行うのが良いと考えられる。

表8. 吸着一加水分解を繰り返したTi型吸着剤の一般性能

吸着回数(回)	1	2	3
水分率(%)	54.8	54.0	53.8
見掛密度(g/ℓ)	825	835	835
Ti量(g/ℓ-R)	52.7	57.7	58.4

表9. カラム法でTiを吸着させたTi型吸着剤の一般性能

試料名	吸着条件				一般性能			備考
	TiC ℓ <sub>4</sub> 液 希釈倍率	pH	通液量 (ℓ/ℓ-R)	SV	水分率 (%)	見掛密度 (g/ℓ)	Ti量 (g/ℓ-R)	
R-2	1	-1.9	0.62	—	54.8	825	52.7	バッチ法
R-2-1	100	1.25	62	3	44.3	800	30.2	pH未調整
R-2-2	1000	2.0	620	30	38.8	775	4.9	pH未調整
R-2-3	100	0.5	62	3	54.8	805	37.8	pH調整
R-2-4	100	0	62	3	59.8	760	10.0	pH調整

### 3.4 樹脂中に吸着したTiの安定化の検討

Ti型吸着剤(R-2)は、再生時に使用する強酸により吸着したTiが溶出することが問題であることから、酸に対する安定性を向上させることを目的にTi型吸着剤を熱処理し、酸に対する安定性をR-2の場合と比較した。

Ti型吸着剤(R-2)、150°Cで乾熱処理を行ったTi型吸着剤(R-2A)及び85°Cで水熱処理を行ったTi型吸着剤(R-2B)の一般性能の測定結果及び酸を通液したときのTiの溶出量の測定結果を表10に示す。吸着剤からのTiの溶出量は、吸着剤(R-2)に比べ、乾熱処理を行った吸着剤(R-2A)が45.4%、水熱処理を行った吸着剤(R-2B)が86.7%低減し、酸に対する安定性を向上させるには熱処理及び水熱処理が有効であることが判明した。

そこで、乾熱処理したTi型吸着剤(R-2A)及び水熱処理したTi型吸着剤(R-2B)について、カラム法でラジウム吸着性能を評価した。熱処理したTi型吸着剤のカラム通液結果を図6に示す。R-2A及びR-2Bとも処理水のラジウム濃度は、管理目標値 $3.7 \times 10^{-5}$ Bq/mℓをほぼ満足しており、3500l/l-R以上の処理が可能であることから熱処理を行ってもTi型吸着剤(R-2)と同等のラジウム吸着性能を保持していることが判明した。

表10.Ti型吸着剤の一般性能及び塩酸に対する安定性

試料名	一般性能			Ti溶出量 (g/l-R)	Ti溶出率 (%)	備考
	水分率 (%)	見掛け密度 (g/l)	Ti量 (g/l-R)			
R-2	54.3	810	44.0	14.9	33.9	未処理
R-2A	49.9	790	37.8	7.0	18.5	熱処理
R-2B	47.7	810	35.0	1.6	4.5	水熱処理

通液条件：SV20で0.7mo l/l-HClを10 l/l-R通液。

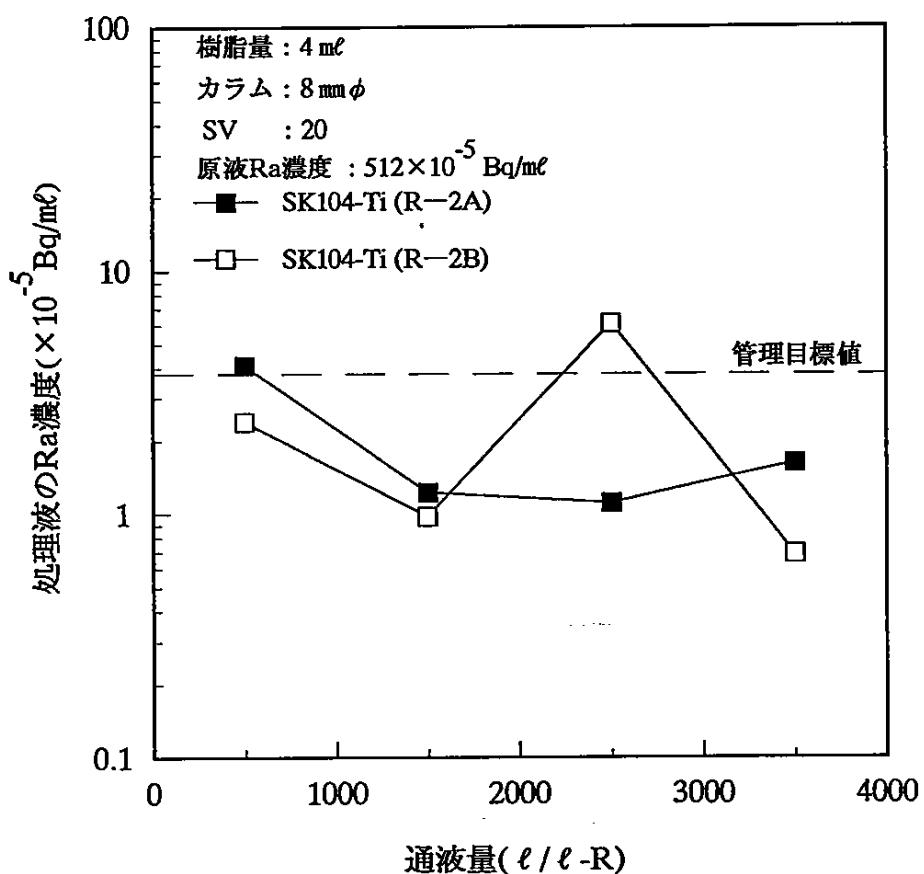


図6. 安定化処理したTi型吸着剤のカラム通液結果

R-2A : 150°Cで乾熱処理を行ったTi型吸着剤

R-2B : 85°Cで水熱処理を行ったTi型吸着剤

### 3.5 樹脂母体の選定

高流速で廃水を通液したとき、ラジウムの吸着処理が良好に行えると共に吸着量の大きい吸着剤の開発を目的に、Tiを吸着させる樹脂母体の選定を行った。

樹脂母体の異なるTi型吸着剤の一般性能の測定結果を表11に示す。いずれの吸着剤も、樹脂に吸着されたTi量に大きな差は見られなかった。

また、樹脂母体の異なるTi型吸着剤のカラム通液結果を図7に示す。樹脂母体がゲル型のTi型吸着剤(R-2C)は、通液初期から管理目標値以上にラジウムが漏洩した。これは、Ti型吸着剤(R-2)に比べ水分率が低く、吸着速度が遅いことが要因と考えられる。樹脂母体がポーラス型のTi型吸着剤(R-2D及びR-2E)は、Ti型吸着剤(R-2)に比べ管理目標値を破過するまでの処理容量が約2倍程度(5000l/l-R)にまで増加し、高流速で通液してもラジウムを良好に吸着することが明らかになった。この要因としては、樹脂母体がポーラス型の吸着剤は図8に見られるように、多孔質であるためラジウム等のイオンが吸着剤内部へ拡散されやすく、ラジウムを吸着する速度が速くなるためであると考えられる。

表11.Ti型吸着剤の一般性能

試料名	樹脂母体	樹脂母体の 交換容量 (eq/ℓ)	一般性能		
			水分率 (%)	見掛け密度 (g/ℓ)	Ti量 (g/ℓ-R)
R-2	ゲル型	SK-104	1.2	54.3	820
R-2C		SK-1B	2.0	41.5	882
R-2D	ポーラス型	PK-208	1.2	58.5	831
R-2E		PK-212	1.5	49.4	38.9

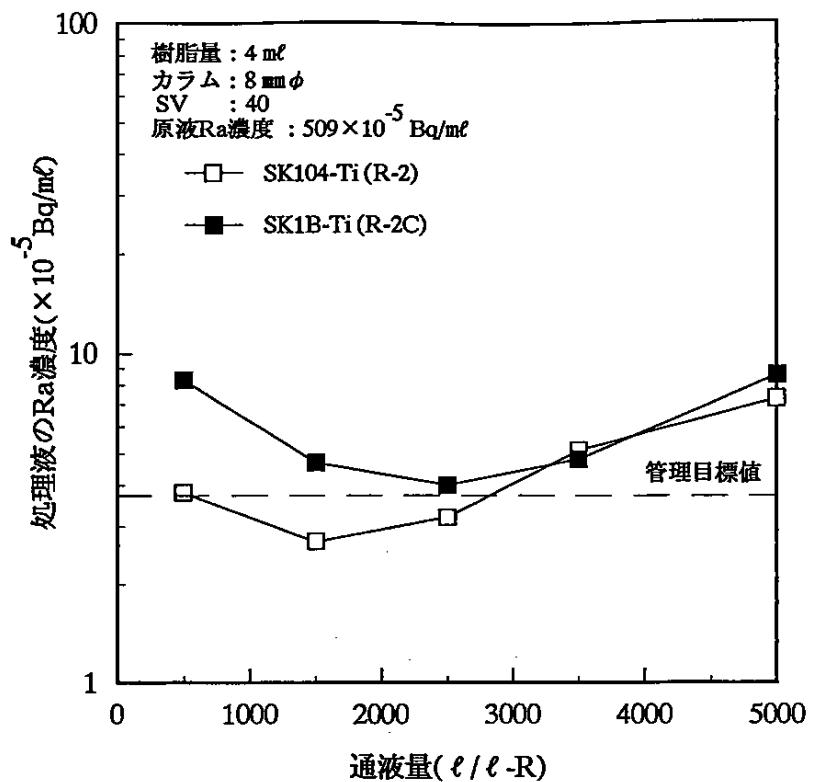


図7-1.ゲル型のTi型吸着剤によるカラム通液結果

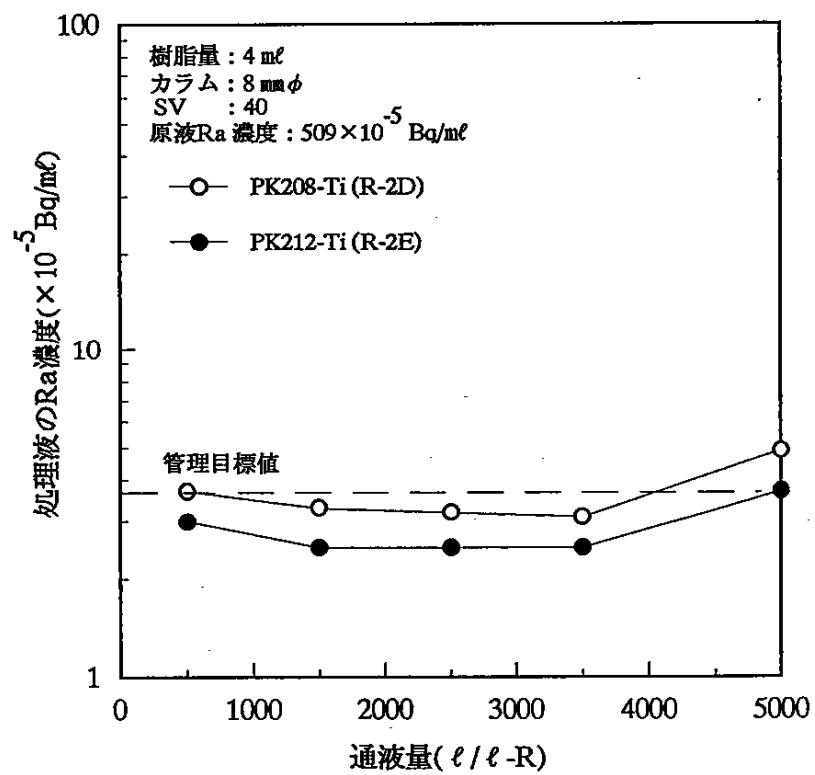
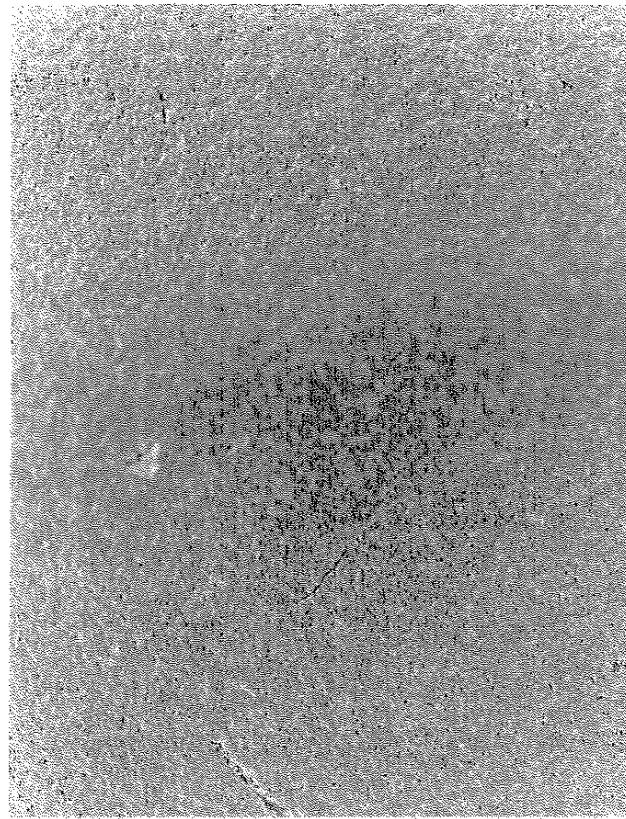


図7-2.ポーラス型のTi型吸着剤によるカラム通液結果



ゲル型 1000倍



ポーラス型 1000倍

図8 Ti型吸着剤のSEM写真

### 3.6 通液条件の検討

#### 3.6.1 共存塩の影響

吸着剤の基礎性能の把握及び廃水の水質変動を考慮し、ラジウムの吸着処理を行うとき、廃水中に共存しているNaCl及びCaCl<sub>2</sub>が、どのような影響を与えるのか確認することを目的に、NaClまたはCaCl<sub>2</sub>の濃度を変化させラジウム吸着性能の評価を行った。

##### (1) バッチ法によるラジウム吸着性能の評価

塩濃度とラジウム吸着率の関係を図9に示す。図9から明らかなように、廃水のNaCl濃度が10g/lまではラジウムの吸着に殆ど影響がなく、100g/l共存しても96%のラジウム吸着率を保持していた。一方、CaCl<sub>2</sub>は廃水中の濃度が高くなるにつれ、ラジウムの吸着に影響が見られ、10g/lで85%、50g/lで43%までラジウム吸着率が低下した。

##### (2) カラム法によるラジウムの吸着

上記のバッチ法の結果より、NaCl、CaCl<sub>2</sub>とも塩濃度が5g/l以下では95%以上のラジウム吸着率を示したので、ラジウム添加ダム廃水のNaClあるいはCaCl<sub>2</sub>の濃度が5g/lになるように調整してカラム法によるラジウム吸着性能の評価を行った。その結果は図10に示す通りであり、NaClが5g/l共存しても2000l/l-Rまではほぼ良好な処理水質であり、低流速(SV5)ではNaClが高濃度で共存してもラジウムを良好に処理できることが明らかになった。しかし、CaCl<sub>2</sub>が5g/l共存すると低流速で処理したにもかかわらず、管理目標値を超過するまでの処理容量は約1300l/l-Rであった。CaCl<sub>2</sub>が高濃度に共存するとラジウムの処理は可能であるが、吸着容量に大きく影響することが明らかになった。

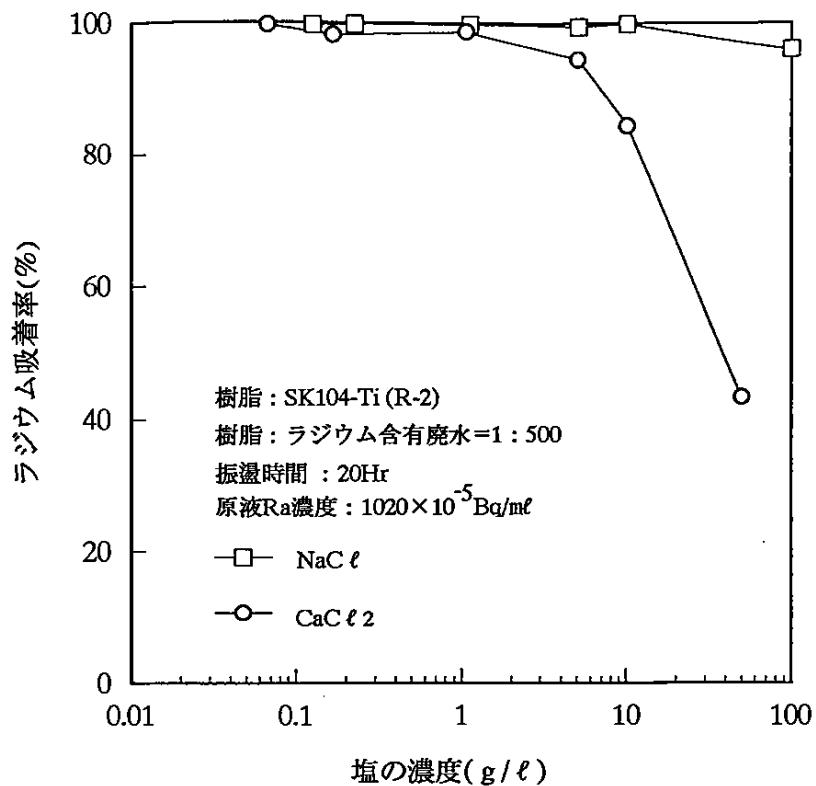


図9.ラジウムの吸着に及ぼす共存塩の影響  
(パッチ試験)

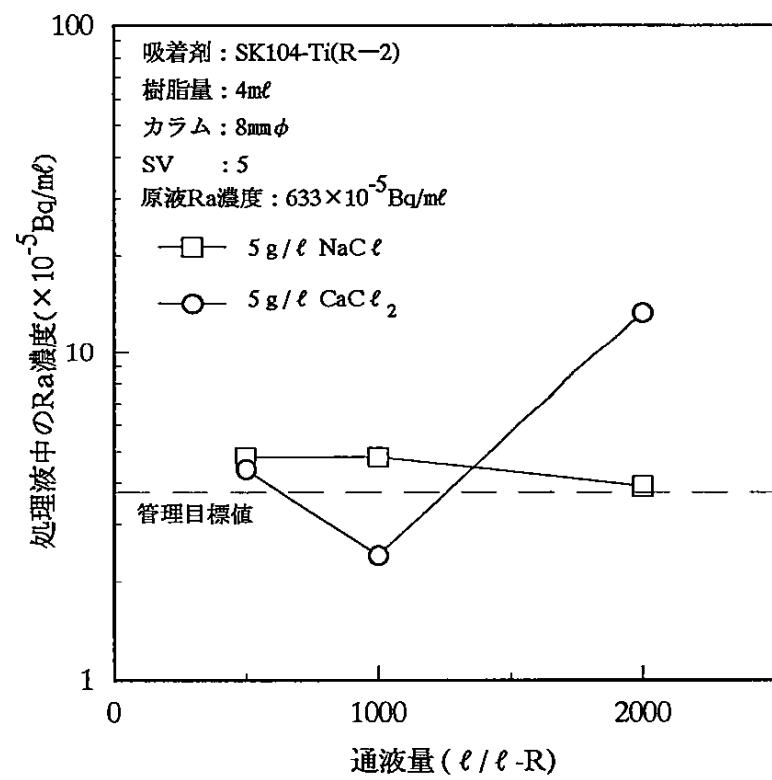


図10.ラジウムの吸着に及ぼす共存塩の影響  
(カラム試験)

### 3.6.2 pHの影響

Ti型吸着剤によりラジウムの吸着処理を行うとき、廃水のpHがラジウム吸着性能に、どのような影響を与えるのか確認することを目的に、pHを変化させラジウム吸着性能の評価を行った。

#### (1) バッチ法によるラジウムの吸着性能評価

Ti型吸着剤(R-2)および水熱処理したTi型吸着剤(R-2B)によるpHとラジウムの吸着率の関係を図11に示す。図11から明らかなように、R-2、R-2Bとも同様な傾向を示し、廃水のpHが2~11では90%以上のラジウム吸着率を示した。しかし、pHが2より低くなるとラジウム吸着能は低下し、吸着率はR-2が41%、R-2Bが57%となった。この要因は、pHが2より低くなると脱離の領域になり、吸着と脱離が平衡状態にあるためと考えられる。

#### (2) カラム法によるラジウムの吸着

上記の結果より、pH2がラジウムを良好に吸着処理できる最も低いpHであると考えられるので、ラジウム添加ダム廃水に塩酸を添加してpH2に調整し、Ti型吸着剤(R-2)について、カラム法によりラジウム吸着性能の評価を行った。Ti型吸着剤(R-2)によるカラム通液結果を図12に示す。図12から明らかなように、通液初期からラジウムが漏洩してしまい、1500l/l-R以降は殆どラジウムを吸着処理できなかった。

以上の結果より、廃水のpHが低い領域ではTi型吸着剤によるラジウムの吸着能は低下し、安定したラジウム除去を行うためには、溶液のpHを中性付近に調整することが重要であることが明らかとなった。

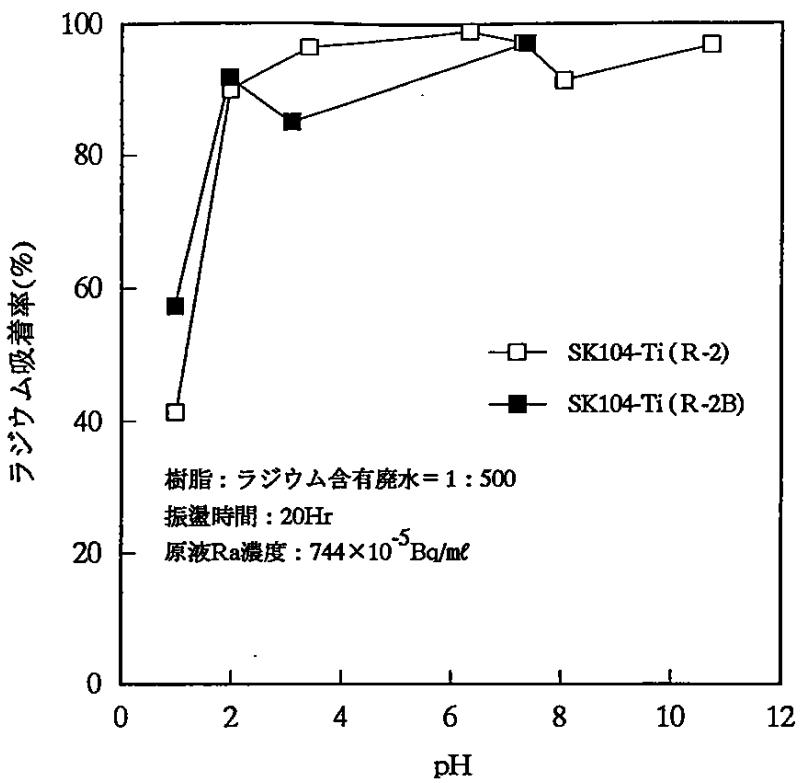


図11.ラジウム吸着に及ぼすpHの影響  
(バッチ試験)

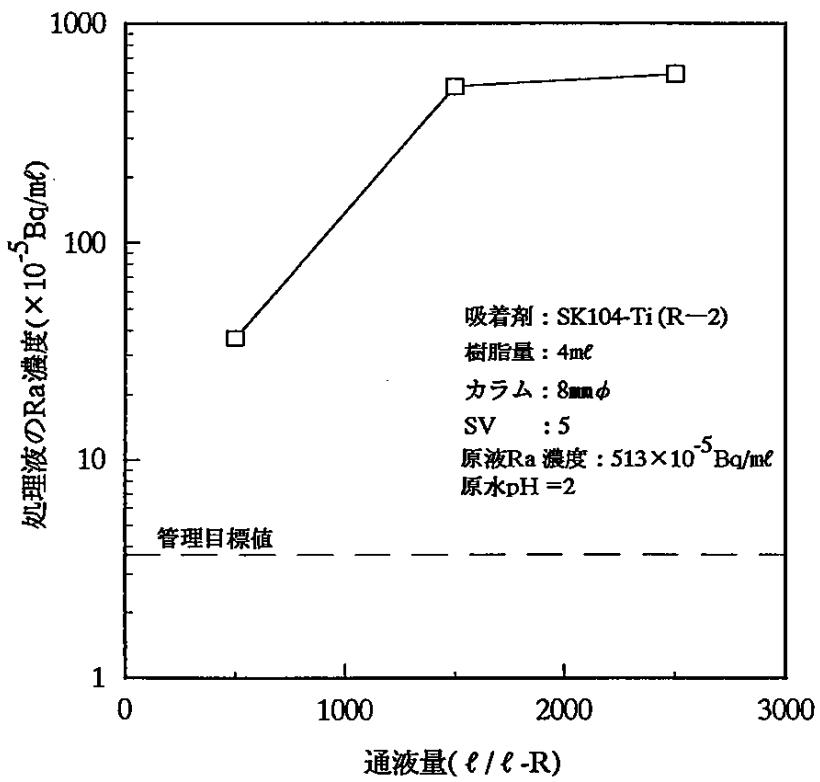


図12.ラジウムの吸着に及ぼすpHの影響  
(カラム通液結果)

### 3.6.3 通液速度の影響

#### (1) 通液速度の影響

樹脂母体がポーラス型のTi型吸着剤(R-2E)を使用し、SV10、20または40で処理した結果を図13に示す。図13から明らかなように、処理容量は全ての流速において $7500\text{ml/l}\cdot\text{R}$ 以上であり、SV40の高流速下においてもラジウムに対して高い吸着性能を示した。しかし、通液初期に微量のラジウムが漏洩する傾向が見られ、特に低流速ではその傾向が強く見られた。調整した吸着剤のpHが高いこと、調整時の水洗量の不足等がその要因として考えられることから、通液前に吸着剤のpH調整などコンディショニング方法を検討する必要があると考えられる。

また、SV20で吸着処理した吸着剤について、通液後、吸着剤を溶解してラジウム吸着量を定量したところ $27.8\text{Bq/ml}\cdot\text{R}$ であった。これは、原液と処理液のラジウム濃度から求めたラジウム吸着量 $33.9\text{Bq/ml}\cdot\text{R}$ の82%にあたる値であった。

#### (2) ウランの挙動

SV20のときの処理液中のウラン濃度を図14に示す。処理液中のウラン濃度は、通液量に比例して高濃度になり、 $7500\text{ml/l}\cdot\text{R}$ 通液したあたりではウランは全く吸着されなかった。また、通液後、吸着剤を溶解してウラン吸着量を定量したところ、 $1.075\text{mg/ml}\cdot\text{R}$ であった。これは、原液と処理液のウラン濃度から求めたウラン吸着量 $0.94\text{mg/ml}\cdot\text{R}$ の114%にあたる値であった。

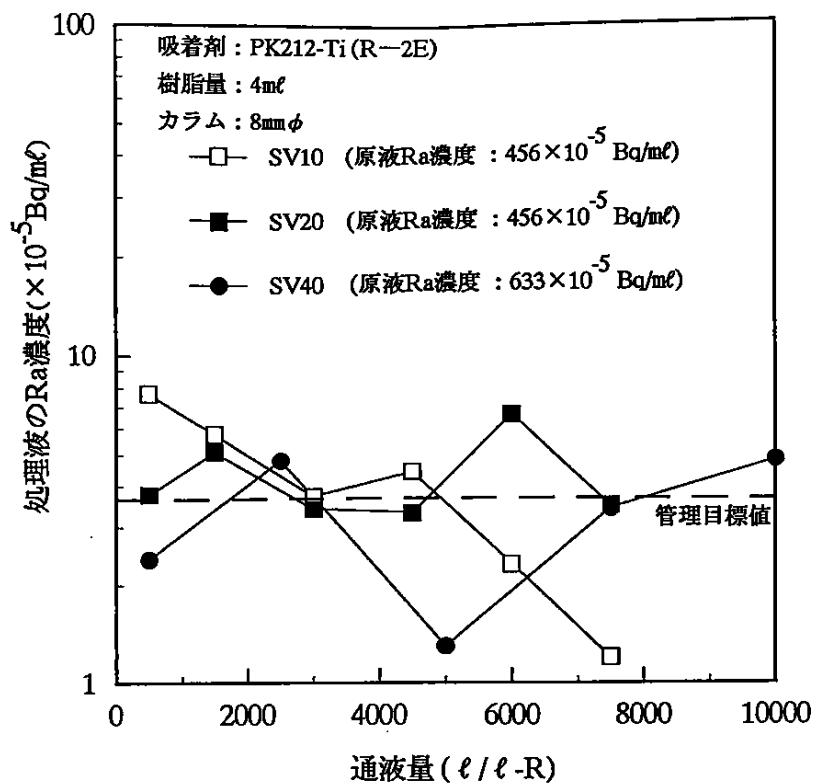


図13. ラジウムの吸着に及ぼす通液速度の影響

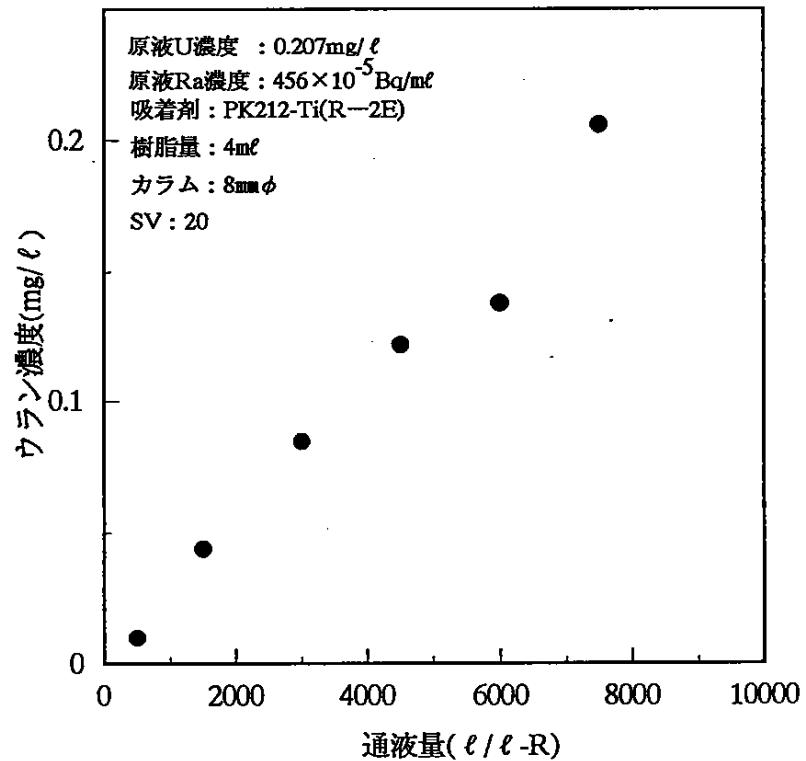


図14. ウランの挙動

### 3.7 再生方法の検討

#### 3.7.1 Mn型吸着剤の再生方法

ラジウム添加ダム廃水( $R_a = 1220 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{ml}$ )を循環して吸着処理した後の処理液のラジウム濃度は $2.5 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{ml}$ であり、吸着剤のラジウム吸着量は $6.1 \text{Bq}/\text{ml}\cdot\text{R}$ であった。このラジウムを吸着した吸着剤を各種再生剤を用いて脱離した結果を表12に示す。HClとMgCl<sub>2</sub>の混合溶液を用いると、Mn溶出量が多く、ラジウム脱離率が低く、また、塩单独(NaCl、MgCl<sub>2</sub>)では、Mnは殆ど溶出しなかったが、ラジウムも溶離できなかった。

以上のことから、Mn型吸着剤は、ラジウム吸着性能は優れているが、再生が難しく、繰り返し使用は困難であることが判明した。

#### 3.7.2 Ti型吸着剤の再生方法

##### (1)カラム循環法によるラジウムの吸着

ラジウム添加ダム廃水( $R_a = 1220 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{ml}$ )を循環して吸着処理した後の処理液のラジウム濃度は $3.0 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{ml}$ であり、吸着剤のラジウム吸着量は $6.1 \text{Bq}/\text{ml}\cdot\text{R}$ であった。

##### (2)バッチ法によるラジウムの吸着

ラジウム添加ダム廃水( $R_a = 823 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{ml}$ )とTi型吸着剤を6日間攪拌後の処理液のラジウム濃度は $4.0 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{ml}$ であり、吸着剤のラジウム吸着量は $4.4 \text{Bq}/\text{ml}\cdot\text{R}$ であった。

上記の方法でラジウムを吸着した吸着剤を各種再生剤を用いて脱離した結果を表13に示す。再生剤に $0.25 \text{mol/l}$ HClと $1 \text{mol/l}$ MgCl<sub>2</sub>の混合液を使用すると、Tiの溶出率3~9%と比較的低く、吸着したラジウムを70%以上脱離することが可能であった。また、 $1 \text{mol/l}$ BaCl<sub>2</sub>を使用するとラジウムは61%脱離でき、Tiは全く溶出しなかった。しかし、 $4 \text{mol/l}$ HCl以外の再生剤を使用するとTiの溶出量は少ないが、ラジウムの脱離率は0~28%であり良好な結果は得られなかった。

以上の結果より、ラジウムを良好に脱離する再生剤はBaCl<sub>2</sub>あるいは低濃度の塩酸と塩の混合溶液が有効であることが明らかになった。

表12.Mn型吸着剤の各種再生剤によるラジウムの脱離

再生剤	Mn溶出率 (%)	脱離した Ra量 (Bq/mℓ-R)	Ra脱離率 (%)
4mo ℓ / ℓ -HC ℓ	96.8	6.3	103
0.25mo ℓ / ℓ -HC ℓ +1mo ℓ / ℓ -MgC ℓ <sub>2</sub>	45.2	0.81	13.3
2mo ℓ / ℓ -NaC ℓ	0.16	0.18	2.9
1mo ℓ / ℓ -MgC ℓ <sub>2</sub>	0.48	0.03	0.51

\*Ra吸着量は6.1Bq/mℓ-R

各再生剤 5 ℓ / ℓ -RをSV2で通液

表13.Ti型吸着剤の各種再生剤によるラジウムの脱離

再生剤	SV	Ti溶出率 (%)	Ra吸着量 (Bq/mℓ-R)	脱離した Ra量 (Bq/mℓ-R)	Ra脱離率 (%)
4mo ℓ / ℓ -HC ℓ	2	81.6	6.1	3.7	60.7
0.25mo ℓ / ℓ -HC ℓ	2	1.64	4.43	0.575	13.0
2mo ℓ / ℓ -NaC ℓ	2	<0.02	6.1	0.017	0.3
1mo ℓ / ℓ -MgC ℓ <sub>2</sub>	2	<0.002	6.1	0.01	0.2
1mo ℓ / ℓ -CaC ℓ <sub>2</sub>	2	<0.002	4.43	0.018	0.4
1mo ℓ / ℓ -BaC ℓ <sub>2</sub>	2	<0.002	4.43	2.7	60.9
1mo ℓ / ℓ -AlC ℓ <sub>3</sub>	2	0.002	4.43	1.25	28.2
2mo ℓ / ℓ -NaOH	2	<0.002	4.43	<0.002	<0.04
0.25mo ℓ / ℓ -HC ℓ +1mo ℓ / ℓ -MgC ℓ <sub>2</sub>	2	8.47	4.43	3.5	79.0
0.25mo ℓ / ℓ -HC ℓ +1mo ℓ / ℓ -MgC ℓ <sub>2</sub>	5	3.39	4.43	3.25	73.4

各再生剤 5 ℓ / ℓ -Rを通液

### 3.7.3 水熱処理したTi型吸着剤の再生方法

#### (1)カラム循環法によるラジウムの吸着

ラジウム添加ダム廃水( $Ra = 823 \times 10^{-5} \text{Bq/mL}$ )を循環して吸着処理した後の処理液のラジウム濃度は $9.0 \times 10^{-5} \text{Bq/mL}$ であり、吸着剤のラジウム吸着量は $4.6 \text{Bq/mL-R}$ であった。

#### (2)カラム通液法によるラジウムの吸着

ラジウム添加ダム廃水( $Ra = 788.6 \times 10^{-5} \text{Bq/mL}$ )を通液して吸着処理した後の処理液のラジウム濃度は $18 \times 10^{-5} \text{Bq/mL}$ であり、吸着剤のラジウム吸着量は $19.3 \text{Bq/mL-R}$ であった。

上記の方法でラジウムを吸着した吸着剤を各種再生剤を用いて脱離した結果を表14に示す。Tiの溶出量は全般的に低く、ほぼ1%以下であり、水熱処理はTiの溶出量を大幅に低減できることができた。 $0.25 \text{mol/l HCl}$ と $1 \text{mol/l}$ のアルカリ土類金属塩( $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ )の混合液を使用すると、ラジウムの脱離率は85%以上であり、 $0.25 \text{mol/l HCl}$ と $1 \text{mol/l NaCl}$ の混合液、 $\text{BaCl}_2$ 及び $\text{CeCl}_3$ では55~65%に低下し、 $0.25 \text{mol/l HCl}$ では全く脱離できなかった。

以上の結果より、再生剤に低濃度の塩酸とアルカリ土類金属塩の混合液を使用することでラジウムのみを良好に脱離できることが判明した。

表14.水熱処理したTi型吸着剤の各種再生剤によるラジウムの脱離

再生剤	SV	通液量 (ℓ / ℓ-R)	Ti溶出率 (%)	Ra吸着量 (Bq/mℓ-R)	脱離した Ra量 (Bq/mℓ-R)	Ra脱離率 (%)
1mo ℓ / ℓ -BaCℓ₂	2	5	<0.002	19.25	12.5	64.9
1mo ℓ / ℓ -CeCℓ₃	2	5	0.002	19.25	10.63	55.2
0.25mo ℓ / ℓ -HCℓ	2	10	0.63	19.25	0.188	1.0
0.25mo ℓ / ℓ -HCℓ +2mo ℓ / ℓ -NaCℓ	2	5	0.68	19.25	11.58	60.2
0.25mo ℓ / ℓ -HCℓ +1mo ℓ / ℓ -CaCℓ₂	2	5	0.32	19.25	18.6	96.6
0.25mo ℓ / ℓ -HCℓ +1mo ℓ / ℓ -BaCℓ₂	2	5	0.5	19.25	16.9	87.8
0.25mo ℓ / ℓ -HCℓ +1mo ℓ / ℓ -MgCℓ₂	2	5	0.56	19.25	16.5	85.7
0.25mo ℓ / ℓ -HCℓ +1mo ℓ / ℓ -MgCℓ₂	5	5	1.36	4.62	4.88	105.6

#### 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、チタン系の吸着剤(UR-3710M)を開発した。

このUR-3710Mは、ラジウムに対し高選択、高吸着性を示し、既存のラジウム吸着剤と比較しても優れた性能を示した。しかし、近年では、高流速でラジウム含有廃水の処理が行え、ラジウムが容易に脱離でき再利用できる、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てきた。

このため、昨年度、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、担体及び樹脂と反応させる金属を数種選択し、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比較した。その結果、スルホン酸系の強酸性陽イオン交換樹脂とチタン、マンガンを反応させた吸着剤がラジウム吸着性能に優れていることを報告した。今年度は、さらに、強酸性陽イオン交換樹脂と、セリウム、エルビュウム、鉛、ニオブ、アルミニウムを反応させて吸着剤を試作し、ラジウム吸着性能を比較した。

静的なラジウム吸着性能はチタン型吸着剤(R-2)が最も優れていたが、セリウム、エルビュウム型吸着剤もマンガン型吸着剤(R-7)と同等の性能を保持していた。しかしながら、エルビュウム型吸着剤は酸に対して不安定であり、また、セリウム型吸着剤は、動的なラジウム吸着実験では管理目標値( $3.7 \times 10^{-5} \text{Bq/mL}$ )以下に抑えることができなかった。

このため、スルホン酸系の強酸性陽イオン交換樹脂とチタン、マンガンを反応させた吸着剤について、さらにラジウム吸着能を増加させるため、イオン交換樹脂と金属塩を繰り返し反応させることにより吸着剤の調整方法の検討を行った。この結果、チタンについては金属吸着量が殆ど増加しなかったが、マンガンは吸着、加水分解を繰り返す毎に吸着量が増加した。しかし、マンガン吸着量を増加させた吸着剤のラジウム吸着性能は、いずれの場合もほぼ同等であり、吸着量を増加させてもラジウム吸着性能の向上はみられなかった。これは、吸着、加水分解を繰り返す過程で、吸着したマンガンが酸素原子を介して重結合したような形態をとり、金属吸着量が増加したためであり、実質的にラジウムの吸着に関するマンガンの量はほとんど変わらないためと考えられる。

さらに、チタン型吸着剤について、高流速でラジウム処理が行えるよう、金属を吸着させる樹脂母体の選定試験を実施した。ラジウム濃度を $509 \times 10^{-5}$  Bq/mLに調整したダム廃水を使用して高流速条件(SV40)で通液を行ったとき、管理目標値の破過容量は、従来の樹脂母体がゲル型の吸着剤が2500~3000 l/l-Rであるのに対して、樹脂母体がポーラス型の吸着剤が5000 l/l-R以上であり多孔性のポーラス型樹脂を樹脂母体とすることで処理容量も大幅に増加することが判明した。

また、チタン型吸着剤について、通液条件についての検討も実施した。pHについては、中性付近がラジウム吸着処理に最も適しており、pH2以下ではラジウム吸着能の大幅な低下が認められた。通液速度については、樹脂母体がポーラス型のチタン型吸着剤によりSV10、20および40でラジウム吸着試験を実施した。いずれの場合も良好にラジウム処理が行え、管理目標値の破過容量が7500 l/l-R以上であり、樹脂母体がゲル型のチタン型吸着剤の3倍以上のラジウム吸着能があることが判明した。

また、チタン型吸着剤が再生の時に使用する酸に対して不安定であることから、安定化処理試験を実施した。チタンの含水酸化物が熱処理により、非晶質のものから結晶性を持ったものに変化し、酸に対する溶解性が低下することから、チタン型吸着剤について、熱処理及び水熱処理を行い、0.7規定塩酸を通液したときのチタン溶出量を測定した。未処理の吸着剤からのチタン溶出率が33.9%であったのに対し、熱処理を行った吸着剤が18.5%、水熱処理を行った吸着剤が4.5%と大幅に低減できた。また、熱処理、水熱処理を行った吸着剤は、ラジウム添加ダム廃水をSV20で処理しても処理水のラジウム濃度は管理目標値以下であり、ラジウム吸着性能を保持していた。

また、金属を吸着した吸着剤は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、吸着した金属を樹脂中に保持したままで、ラジウムのみを選択的に脱離させが必要であり、本研究においても、再生剤についての検討を実施した。マンガン型吸着剤は酸に対して不安定で、吸着剤からマンガンの溶出が見られた。また、マンガンの溶出が見られないような再生剤(NaCl、MgCl<sub>2</sub>)ではラジウムが脱離しなかった。一方、チタン型吸着剤は、HClとMgCl<sub>2</sub>

との混合溶液を再生剤として使用することにより、チタンの溶出が少量でラジウムを脱離することが可能であった。さらに、水熱処理を行ったチタン型吸着剤は、酸に対する安定性が増し、HClとアルカリ土類金属塩( $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ )の混合溶液を再生剤として使用すると、チタンの溶出がほとんどない状態でラジウムの脱離が可能であった。

今後、再生に必要な試薬量の検討、また、再生した吸着剤が再通液により、ラジウム吸着性能を保持しているかさらに検討していく予定である。

## 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・人形峰事業所、環境資源開発課の方々に、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) 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 PJ 6357 96-001  
ユニチカ(1996)
- (6) 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)
- (7) H.Hanslik et al.  
Removal of Radium from drinking water  
Tech. Rep. Ser. Int. At. Energy Agency  
Vol.310(2), p229~268, (1990)
- (8) D.Clifford et al.  
Evaluating Various Adsorbents and Membranes for removing Radium  
from Groundwater  
J. AWWA., p94~104, (1988)
- (9) D.W.Shoesmith  
The behaviour of Radium in Soil and In Uranium Mine-Tailings  
AECL-7818, Atomic Energy of Canada Limited

- (10) 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)
- (11) 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)