

JNC TJ6357 98-002  
~~JNC PJ6357 98-002~~

社内資料

本資料はノア年 9月20日付で登録区分  
変更する。

人形川環境技術センター  
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)

1998年2月

ユニチカ株式会社



JNC TJ6357 98-002  
~~JNC PJ6357 98-002~~

1998年2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

ラジウム吸着性能に優れたTi型吸着剤について詳細な製造方法を検討した。吸着剤の樹脂母体としては、吸着剤の水分率が50%程度になるポーラス型のイオン交換樹脂が処理性能の面で最も優れており、酸安定性を向上させる水熱処理条件は、95°Cで1時間以上であった。

通液条件については、通液速度、水温、ラジウム濃度、樹脂充填高の影響等について検討を行い、ラジウム吸着量は通液速度、樹脂充填高の影響が大きいことを明らかにした。

繰り返し使用に関しては、吸着および塩酸-塩化マグネシウム混合溶液を使用した再生の過程で酸化剤、酸等の複合的な要因でラジウム吸着性能が低下し、再吸着するとラジウムが漏洩した。Ti-Zr型吸着剤は $10^4\text{Bq}/\text{m}^3$ レベルの廃液を使用すると管理目標値を満足することができた。また、再生に塩酸と四塩化チタンの混合液を使用すると、 $10^3\text{Bq}/\text{m}^3$ の廃液を良好に処理できることが明らかになった。

---

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：090D0188

\*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・脱離試験                | 4  |
| 2.3 Ti型吸着剤(R-2E)の処理容量確認        | 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               | 5  |
| 2.3.3 ラジウム吸着性能の評価              | 5  |
| 2.4 Ti型吸着剤の熱処理条件の検討            | 6  |
| 2.4.1 吸着剤の調整方法                 | 6  |
| 2.4.2 Ti溶出量の測定                 | 6  |
| 2.4.3 吸着剤の構造解析                 | 6  |
| 2.5 樹脂母体の選定                    | 6  |
| 2.5.1 吸着剤の調整方法                 | 6  |
| 2.5.2 一般性能測定およびラジウム吸着性能の評価     | 6  |
| 2.6 通液条件の検討                    | 7  |
| 2.6.1 通液速度の影響                  | 7  |
| 2.6.2 ラジウム濃度の影響                | 7  |
| 2.6.3 水温の影響                    | 7  |
| 2.6.4 樹脂充填高の影響                 | 7  |
| 2.7 繰り返し使用に関する検討               | 8  |
| 2.7.1 再生吸着剤のコンディショニングの検討       | 8  |
| 2.7.2 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験Ⅰ   | 8  |
| 2.7.3 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験Ⅱ   | 9  |
| 2.7.4 塩酸および酸化剤が吸着剤に与える影響       | 9  |
| 2.7.5 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験Ⅲ   | 10 |
| 2.7.6 塩酸一四塩化チタン液で再生した吸着剤の再吸着試験 | 10 |
| 2.8 複合型吸着剤の繰り返し使用に関する検討        | 11 |
| 2.8.1 複合型吸着剤の調整方法              | 11 |

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 2.8.2 金属溶出量の測定                    | 11 |
| 2.8.3 マグネシウム法で再生した複合型吸着剤の繰り返し吸着試験 | 11 |
| 2.9 再生廃液の処理方法の検討                  | 12 |
| 2.10 坑内水の前処理方法の検討                 | 12 |
| 3. 実験結果                           | 13 |
| 3.1 ラジウム廃水の水質測定                   | 13 |
| 3.1 Ti型吸着剤の一般性能                   | 15 |
| 3.3 Ti型吸着剤(R-2E)の処理容量確認           | 16 |
| 3.4 Ti型吸着剤の熱処理条件の検討               | 17 |
| 3.4.1 Ti溶出量の測定                    | 17 |
| 3.4.2 吸着剤の構造解析                    | 17 |
| 3.5 樹脂母体の選定                       | 19 |
| 3.6 通液条件の検討                       | 20 |
| 3.6.1 通液速度の影響                     | 20 |
| 3.6.2 ラジウム濃度の影響                   | 21 |
| 3.6.3 水温の影響                       | 22 |
| 3.6.4 樹脂充填高の影響                    | 23 |
| 3.7 繰り返し使用に関する検討                  | 24 |
| 3.7.1 再生吸着剤のコンディショニングの検討          | 24 |
| 3.7.2 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験 I     | 26 |
| 3.7.3 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験 II    | 28 |
| 3.7.4 塩酸および酸化剤が吸着剤に与える影響          | 31 |
| 3.7.5 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験 III   | 33 |
| 3.7.6 塩酸一四塩化チタン液で再生した吸着剤の再吸着試験    | 34 |
| 3.8 複合型吸着剤の繰り返し使用に関する検討           | 35 |
| 3.8.1 金属溶出量の測定                    | 35 |
| 3.8.2 マグネシウム法で再生した複合型吸着剤の繰り返し吸着試験 | 36 |
| 3.9 再生廃液の処理方法の検討                  | 37 |
| 3.10 坑内水の前処理方法の検討                 | 38 |
| 4. 結論                             | 39 |
| 5. 謝辞                             | 41 |
| 6. 参考文献                           | 42 |

## 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。ラジウム226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㈱は昭和58年から61年にかけてダム廢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、ダム廢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である。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。

昨年度までに、ポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂のスルホン酸基をTiの含水酸化物で修飾した吸着剤が、最もラジウム吸着性能に優れていることを報告した。また、イオン交換樹脂のスルホン酸基をTiの含水酸化物で修飾後、熱処理を行った吸着剤は、酸に対する安定性が著しく向上し、塩酸とアルカリ土類金属塩の混合溶液を使用することにより、吸着剤からTiの溶出がほとんどなくラジウムを選択的に脱離することが可能となった。今年度は、さらに、Ti型吸着剤の処理性能の向上のため、吸着剤調整時の熱処理条件の詳細な検討、樹脂母体の選定及び通液条件の検討についての試験を実施した。また、繰り返し使用が可能な条件を把握するため、再吸着試験についても実施したので、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のラジウムは濃度が低いので、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14回の原液調整を行った。但し、ラジウム添加ダム廃水-26および27については、 $\text{NaClO}$ による酸化処理を省略した。

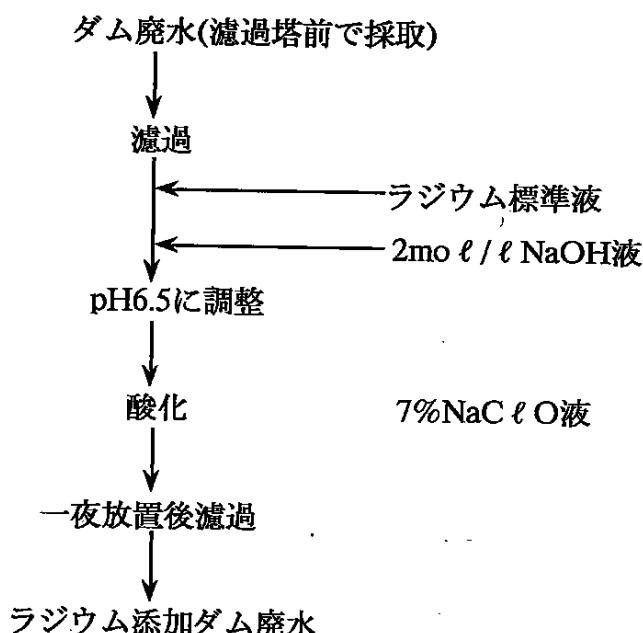


図1 ラジウム添加ダム廃水の調整

#### 2.1.2 水質測定

人形峠事業所のダム廃水、坑内水、ラジウム標準液および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計で行った。

##### (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型原子吸光光度計で行った。

(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。

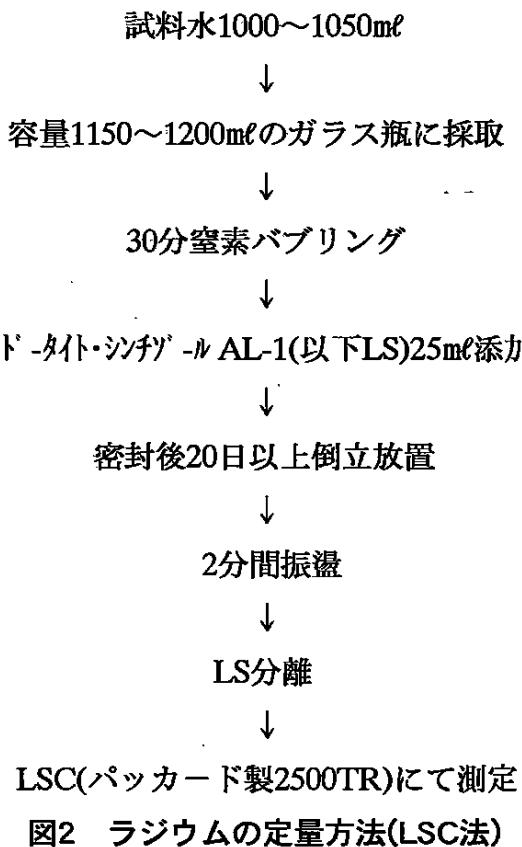


図2 ラジウムの定量方法(LSC法)

## 2.3 Ti型吸着剤(R-2E)の処理容量確認

### 2.3.1 吸着剤の調整方法

500mℓのポリ瓶に、交換基の末端がH形のポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂(PK212)60mℓと5.3mo l / 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2mo l / 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。

### 2.3.2 吸着剤の一般性能測定

調整した吸着剤の金属量、水分率、見掛密度を以下の方法により測定した。

#### (1)金属量の測定

調整した吸着剤を硫酸-硝酸で湿式分解した後、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を精粹し、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。

### 2.3.3 ラジウム吸着性能の評価

2.3.2で調整した吸着剤について、ラジウム吸着性能の評価を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-14、17を使用し、SV40で通液を行った。

## 2.4 Ti型吸着剤の熱処理条件の検討

### 2.4.1 吸着剤の調整方法

500mℓのポリ瓶に、交換基の末端がH形のポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂(PK212)100mℓと5.3mo l / l TiCl<sub>4</sub>液60mℓ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100mℓで15回洗浄した。次にTiと反応させた樹脂を二分割してガラス製ビーカーに移し、イオン交換水1lを加え、60℃または95℃で1~8時間水熱処理を行った。なお、樹脂は時間経過毎に10mℓずつ採取した。水熱処理後の樹脂をポリ瓶に移し、2mo l / l NaOH液10mℓ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10mℓで15回洗浄した。

### 2.4.2 Ti溶出量の測定

2.4.1で調整した各吸着剤4mℓを内径が8mmφのガラス製カラムに充填し、0.25mo l / l HCl l と1mo l / l MgCl<sub>2</sub>の混合溶液を5l / l -R、次にイオン交換水5l / l -RをSV2で通液し、溶出したTi量を定量した。

### 2.4.3 吸着剤の構造解析

2.3.1で調整したTi型吸着剤(R-2E)および2.4.1で調整した水熱処理(95℃で4時間)を行ったTi型吸着剤(R-2F)について、X線回折分析による構造解析を行った。

## 2.5 樹脂母体の選定

### 2.5.1 吸着剤の調整方法

樹脂母体として水分率および総交換容量の異なるポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂(PK208、PK212、PK216、PK228)を使用し、2.4.1に示した方法により行った。但し、水熱処理は95℃で4時間とした。

### 2.5.2 一般性能測定およびラジウム吸着性能の評価

2.5.1で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、ラジウム吸着性能の評価を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-18を使用し、SV40で通液を行った。

## 2.6 通液条件の検討

2.5.1で調整した水熱処理(95°Cで4時間)を行ったT型吸着剤(R-2F)を使用した。

### 2.6.1 通液速度の影響

2.2に示したカラム法により、原液をSV20で通液処理し、SV40のときのラジウム吸着性能と比較した。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-18および21を使用した。

### 2.6.2 ラジウム濃度の影響

2.2に示したカラム法により、ラジウム濃度が $49.4 \times 10^5$ Bq/mℓ(ラジウム添加ダム廃水-24)の原液をSV20で通液し、原液のラジウム濃度が $216 \times 10^5$ Bq/mℓ(ラジウム添加ダム廃水-21)のときのラジウム吸着性能と比較した。

### 2.6.3 水温の影響

原液の液温および室温を3~5°Cに保持した状態で、2.2に示したカラム法により、原液をSV20で通液し、液温が20°Cのときのラジウム吸着性能と比較した。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-21および26を使用した。

### 2.6.4 樹脂充填高の影響

2.2に示したカラム法により、吸着剤を30mℓ充填したカラムに原液をSV20で通液し、吸着剂量が4mℓのときのラジウム吸着性能と比較した。なお、原液にはラジウム添加ダム廃水-21および27を使用した。

## 2.7 繰り返し使用に関する検討

### 2.7.1 再生吸着剤のコンディショニングの検討

#### (1) ラジウム吸着樹脂の調整および再生

樹脂母体がゲル型の水熱処理を行った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-13、2500ℓ/ℓ-R(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、ラジウム吸着樹脂を調整した。次に、ラジウム吸着樹脂を、ラジウム吸着前の体積に換算して4mℓ相当量を内径が8mmφの2本のカラムに充填し、各々0.25moℓ/ℓHClと1moℓ/ℓCaCl<sub>2</sub>の混合溶液を5ℓ/ℓ-R、次にイオン交換水5ℓ/ℓ-RをSV2で通液し、ラジウムを脱離した。脱離した吸着剤を、一方はそのまま、もう一方は0.01moℓ/ℓNaOHを5ℓ/ℓ-R、次いでイオン交換水5ℓ/ℓ-RをSV2で通液し、コンディショニングを実施した。

#### (2) ラジウム再吸着試験

再生した吸着剤を使用して、2.2に示したカラム法により、通液速度がSV40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-16を使用した。

### 2.7.2 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験 I

#### (1) ラジウム吸着樹脂の調整および再生

2.5.1で調整した水熱処理を行ったTi型吸着剤(R-2F)12mℓを内径が8mmφのカラムに充填し、ラジウム添加ダム廃水-19、2500ℓ/ℓ-R(30ℓ)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、ラジウム吸着樹脂を調整した。次に、ラジウム吸着樹脂を、ラジウム吸着前の体積に換算して4mℓ相当量を内径が8mmφのカラムに充填し、0.25moℓ/ℓHClと1moℓ/ℓMgCl<sub>2</sub>の混合溶液を5ℓ/ℓ-R、次にイオン交換水5ℓ/ℓ-RをSV2で通液した。その後、吸着剤をポリ瓶に移し、2moℓ/ℓNaOH溶液を1ℓ/ℓ-R加え、2時間振盪し、さらにイオン交換水1ℓ/ℓ-Rで15回洗浄し、再生した。(以後マグネシウム法という)

#### (2) Ti型吸着剤のMg化

2.5.1で調整した水熱処理を行ったTi型吸着剤(R-2F)12mℓを内径が8mmφのカラムに充填し、SV2で0.425moℓ/ℓMgCl<sub>2</sub>の混合溶液を4ℓ/ℓ-R通液し、Mgを吸着させた。

また、ラジウム吸着樹脂、再生吸着剤およびMg化した吸着剤中のMg、Ca量を測定するため、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、固体物がほぐれたら、別のガラス容器に移し、水50mℓとHCl 10mℓ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、MgおよびCaの定量を2.1.2に示す方法により行った。

### (3)ラジウム再吸着試験

(1)で調整した再生吸着剤および(2)で調整したMg化した吸着剤を使用して、2.2に示したカラム法により、通液速度がSV40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-20を使用した。

## 2.7.3 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験II

### (1)ラジウム吸着樹脂の再生

2.5の樹脂母体の選定試験でラジウム添加ダム廃水-18を通液した吸着剤(R-2F)を、ラジウム吸着前の体積に換算して4mℓ相当量を内径が8mmφのカラムに充填し、マグネシウム法により再生した。

### (2)ラジウム再吸着試験

(1)で調整した再生吸着剤を使用して、2.2に示したカラム法により、通液速度がSV20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-21を使用した。

また、処理液中のMg、Caの定量を2.1.2に示す方法により行った。

## 2.7.4 塩酸および酸化剤が吸着剤に与える影響

### (1)吸着剤の調整

2.5.1で調整した水熱処理を行ったTi型吸着剤(R-2F)4mℓを内径が8mmφのカラムに充填し、マグネシウム法により処理した。

また、Ti型吸着剤(R-2F)4mℓを内径が8mmφの他のカラムに充填し、7% NaClO溶液を添加して残留塩素濃度が5ppmになるように調整したイオン交換水をSV20で500ℓ / ℓ -R(2ℓ)通液した。

## (2)ラジウム吸着試験

(1)で調整した2種類の吸着剤を使用して、2.2に示したカラム法により、通液速度がSV20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-23を使用した。

### 2.7.5 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験III

#### (1)ラジウム吸着樹脂の調整および再生

2.5.1で調整した水熱処理を行ったTi型吸着剤(R-2F)4mℓを内径が8mmφのカラムに充填し、ラジウム添加ダム廃水-27、7500ℓ/ℓ-R(30ℓ)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、ラジウム吸着樹脂を調整した。次に、ラジウム吸着樹脂をマグネシウム法により再生した。

#### (2)ラジウム再吸着試験

(1)で調整した再生吸着剤を使用して、2.2に示したカラム法により、通液速度がSV20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-27を使用し、窒素でバーリングしながら通液した。

### 2.7.6 塩酸一塩化チタン液で再生した吸着剤の再吸着試験

#### (1)ラジウム吸着樹脂の調整および再生

2.3.1で調整したTi型吸着剤(R-2E)4mℓを内径が8mmφのカラムに充填し、ラジウム添加ダム廃水-27、7500ℓ/ℓ-R(30ℓ)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、ラジウム吸着樹脂を調整した。次に、ラジウム吸着樹脂に、4moℓ/ℓ HClと5g/ℓ TiCl<sub>4</sub>液の混合溶液を2ℓ/ℓ-R、次にイオン交換水5ℓ/ℓ-RをSV2で通液した。その後、吸着剤をポリ瓶に移し、2moℓ/ℓ NaOH溶液を1ℓ/ℓ-R加え、2時間振盪し、さらにイオン交換水1ℓ/ℓ-Rで15回洗浄した。

#### (2)ラジウム再吸着試験

(1)で調整した再生吸着剤を使用して、2.2に示したカラム法により、通液速度がSV40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-27を使用した。

## 2.8 複合型吸着剤の繰り返し使用に関する検討

### 2.8.1 複合型吸着剤の調整方法

#### (1) Ti-Zr型吸着剤

100mℓのポリ瓶に、交換基の末端がH形のポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂(PK212)15mℓと5.3mo ℓ / ℓ TiCℓ₄液9.3mℓおよび2.2mo ℓ / ℓ ZrOCℓ₂を37.5mℓ、10.4mℓ、3.75mℓあるいは0.9mℓとを加え、室温で20時間振盪し、樹脂にTiおよびZrを反応させた後、イオン交換水15mℓで15回洗浄した。次にTiおよびZrと反応させた樹脂をガラス製ビーカーに移し、イオン交換水1ℓを加え、85~95℃で2または8時間水熱処理を行った。水熱処理後、樹脂をポリ瓶に移し、2mo ℓ / ℓ NaOH液15mℓを加え、2時間振盪して樹脂と結合したTiおよびZrを加水分解した後、さらにイオン交換水15mℓで15回洗浄した。

#### (2) Ti-Si型吸着剤

樹脂との反応に5.3mo ℓ / ℓ TiCℓ₄液9.3mℓおよび0.5mo ℓ / ℓ Na₂SiO₃を30mℓ、15mℓあるいは6mℓ使用した操作以外はTi-Zr型吸着剤と同じ方法で行った。なお、熱処理時間はすべて8時間とした。

### 2.8.2 金属溶出量の測定

2.8.1で調整した各吸着剤4mℓずつを内径が8mmϕのガラス製カラムに充填し、0.25mo ℓ / ℓ HCℓと1mo ℓ / ℓ MgCℓ₂の混合溶液を5ℓ / ℓ-R、次にイオン交換水5ℓ / ℓ-RをSV2で通液し、溶出したTi、ZrおよびSi量を定量した。

### 2.8.3 マグネシウム法で再生した複合型吸着剤の繰り返し吸着試験

#### (1) ラジウム吸着樹脂および再生

2.8.1で調整したTi-Zr型吸着剤(TZ-4)4mℓを内径が8mmϕのカラムに充填し、ラジウム添加ダム廃水-25、7500ℓ / ℓ-R(30ℓ)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、ラジウム吸着樹脂を調整した。次に、ラジウム吸着樹脂をマグネシウム法により再生した。

#### (2) ラジウム再吸着試験

(1)で調整した再生吸着剤を使用して、2.2に示したカラム法により、通液速度がSV20のときのラジウム吸着性能を評価した。また、再生および吸着試験を繰り返し行い、計3回の再吸着試験を行った。なお、原液には、ラジウム添加ダム廃水-24、25および26を使用した。

## 2.9 再生廃液の処理方法の検討

500mℓのメスシリンダーに1mo l / l MgCl<sub>2</sub>を含むラジウム添加ダム廃水-22、300mℓを注ぎ込み、100g / l BaCl<sub>2</sub>液と50g / l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液を表1に示す液量を添加して、BaSO<sub>4</sub>を発生させ15分間攪拌後ろ過し、処理液のラジウム量を2.1.2に示した方法により定量した。また、pHを2に調整した原液についても0.75g / l BaSO<sub>4</sub>を発生させたときの処理液のラジウム量を定量した。

表1 BaCl<sub>2</sub>液とNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液の添加量

| BaSO <sub>4</sub> 濃度※<br>(g / l) | 100 g / l BaCl <sub>2</sub><br>添加量(mℓ) | 50 g / l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>添加量(mℓ) |
|----------------------------------|--|---|
| 1                                | 2.74                                   | 3.73  |
| 0.75                             | 2.11                                   | 2.88  |
| 0.5                              | 1.35                                   | 1.85  |
| 0.25                             | 0.67                                   | 0.92  |

※BaSO<sub>4</sub>濃度 : BaCl<sub>2</sub>添加量から算出した。

## 2.10 坑内水の前処理方法の検討

### (1)pH調整による処理

坑内水300mℓに4mo l / l NaOH溶液を添加して、pHを9～12に調整した後、pore-sizeが1μm(No.5C)および0.2μmのろ紙を使用してろ過後、処理液中のFeおよびMnの定量を2.1.2に示す方法により行った。

### (2)NaClOによる化学酸化処理

坑内水300mℓに7%NaClO溶液を0.1mℓまたは0.2mℓ添加して、30分および60分間放置し、その後、pore-sizeが1μm(No.5C)および0.2μmのろ紙を使用してろ過後、処理液中のFeおよびMnの定量を2.1.2に示す方法により行った。

### (3)エアレーションによる空気酸化処理

坑内水300mℓをNaOH溶液を添加してpH7または9に調整後、30～120分間エアレーションを行い、pore-sizeが1μm(No.5C)および0.2μmのろ紙を使用してろ過後、処理液中のFeおよびMnの定量を2.1.2に示す方法により行った。

### 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、坑内水、ラジウム標準液および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2に示す。

表2-1 ダム廃水およびラジウム標準液分析結果

| 項目                                       | ダム廃水         |             |             |            | 標準液          |            |             |
|--|--------------|-------------|-------------|------------|--------------|------------|-------------|
|  | 5<br>(11/27) | 6<br>(3/14) | 7<br>(4/15) | 8<br>(7/2) | 7<br>(12/12) | 8<br>(4/4) | 9<br>(6/24) |
| pH                                       | 7.27         | 7.20        | 7.30        | 7.30       | 1.60         | 1.49       | 1.75        |
| Ra( $\times 10^5 \text{Bq}/\text{m}^3$ ) | 34.8<br>±0.8 | 1.9<br>±0.5 | 3.7<br>±0.5 | —          | 17,593       | 21,960     | 22,141      |
| U(mg/l)                                  | <0.1         | <0.1        | <0.1        | <0.1       | 20.9         | 17.9       | 18.0        |
| Ca(mg/l)                                 | 54.8         | 36.2        | 23.5        | 29.0       | 0.7          | 0.8        | 0.6         |
| Mg(mg/l)                                 | 4.7          | 1.6         | 2.4         | 1.8        | 0.7          | 0.9        | 0.8         |
| T-Fe(mg/l)                               | 19.8         | <0.1        | 0.36        | <0.1       | 29.5         | 26.0       | 26.0        |
| S-Fe(mg/l)                               | <0.1         | —           | <0.1        | —          | —            | —          | —           |
| T-Mn(mg/l)                               | 1.3          | 0.7         | 0.4         | <0.1       | 0.2          | 0.2        | 0.2         |
| S-Mn(mg/l)                               | 1.0          | —           | 0.3         | —          | —            | —          | —           |
| Na(mg/l)                                 | 15.2         | 10.1        | 14.0        | 7.0        | 6.2          | 6.1        | 5.9         |
| K(mg/l)                                  | 2.3          | 1.5         | 1.1         | 1.4        | 7.8          | 7.5        | 7.3         |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)     | 177          | 102         | 73.1        | 91.3       | 44.6         | 43.6       | 46.4        |
| Cl <sup>-</sup> (mg/l)                   | 10.4         | 6.2         | 5.6         | 5.8        | 1,490        | 1,170      | 990         |
| TOC(mg/l)                                | 0            | —           | —           | —          | 0            | —          | —           |
| SS(mg/l)                                 | —            | —           | 6.0         | —          | —            | —          | —           |

表2-2 ラジウム添加ダム廃水および坑内水分析結果

| 項目                                       | ラジウム添加ダム廃水         |                  |      |      |                    |                  |                    |                    |        |                    |                   |                    |                    |                    | 坑内水          |      |
|--|--------------------|------------------|------|------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|------|
|  | 13                 | 14               | 16   | 17   | 18                 | 19               | 20                 | 21                 | 22     | 23                 | 24                | 25                 | 26                 | 27                 | 原液<br>(4/15) | 処理水  |
| 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                | 6.5                | 6.5                | 6.24         | —    |
| Ra( $\times 10^5 \text{Bq}/\text{m}^3$ ) | 788.6<br>$\pm 3.8$ | 633<br>$\pm 3.1$ | 252  | 266  | 197.8<br>$\pm 1.7$ | 776<br>$\pm 3.7$ | 516.8<br>$\pm 2.5$ | 215.7<br>$\pm 1.7$ | 10,980 | 601.3<br>$\pm 2.9$ | 49.4<br>$\pm 0.8$ | 193.2<br>$\pm 1.6$ | 370.6<br>$\pm 1.8$ | 264.7<br>$\pm 1.6$ | 209.5        | 18.8 |
| U(mg/l)                                  | 0.7                | 0.3              | 0.2  | —    | <0.1               | 0.4              | 0.2                | —                  | <0.1   | <0.1               | <0.1              | <0.1               | —                  | <0.1               | <0.1         | —    |
| Ca(mg/l)                                 | 52.1               | 54.5             | 46.5 | 66.8 | 35.5               | 23.5             | 29.0               | 24.0               | 6.1    | 30.0               | 7.2               | 29.0               | 6.5                | 7.3                | 26.6         | —    |
| Mg(mg/l)                                 | 6.3                | 4.7              | 3.5  | 4.6  | 2.2                | 2.4              | 2.2                | 3.2                | 1.8    | 3.2                | 2.3               | 2.0                | 2.5                | 3.2                | 9.5          | —    |
| T-Fe(mg/l)                               | <0.1               | <0.1             | <0.1 | <0.1 | <0.1               | <0.1             | <0.1               | <0.1               | <0.1   | <0.1               | <0.1              | <0.1               | <0.1               | <0.1               | 14.3         | —    |
| S-Fe(mg/l)                               | —                  | —                | —    | —    | —                  | —                | —                  | —                  | —      | —                  | —                 | —                  | —                  | —                  | 12.1         | —    |
| T-Mn(mg/l)                               | 1.2                | 0.65             | 0.3  | 0.5  | <0.1               | 0.5              | <0.1               | <0.1               | <0.1   | <0.1               | <0.1              | <0.1               | <0.1               | <0.1               | 4.6          | —    |
| S-Mn(mg/l)                               | —                  | —                | —    | —    | —                  | —                | —                  | —                  | —      | —                  | —                 | —                  | —                  | —                  | 4.4          | —    |
| Na(mg/l)                                 | 64.0               | 24.2             | 88.5 | 21.4 | 94.0               | 160              | 105                | 55.1               | 985    | 46.0               | 10.0              | 22.5               | 11.0               | 18.6               | 55.5         | —    |
| K(mg/l)                                  | 2.7                | 2.1              | 1.7  | 2.5  | 1.8                | 1.1              | 1.5                | 1.8                | 8.7    | 2.0                | 2.2               | 2.0                | 2.1                | 2.0                | 2.6          | —    |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)     | 174                | 176              | 168  | —    | 92.6               | 101              | 72.6               | —                  | 42.4   | 84.1               | 13.3              | 72.5               | —                  | 12.8               | 190          | —    |
| Cl <sup>-</sup> (mg/l)                   | 103                | 37.5             | 105  | —    | 113                | 144              | 77.5               | —                  | 1,440  | 74.6               | 13.5              | 110                | —                  | 13.3               | 6.9          | —    |
| TOC(mg/l)                                | 0                  | 0                | 0    | —    | —                  | —                | —                  | —                  | 0      | 0                  | —                 | —                  | —                  | —                  | —            | —    |
| SS(mg/l)                                 | —                  | —                | —    | —    | —                  | —                | —                  | —                  | —      | —                  | —                 | —                  | —                  | 3.7                | —            | —    |

\*処理水 : pH11に調整後、pore-size0.2 μmのろ紙を使用してろ過した処理液

### 3.2 Ti型吸着剤の一般性能

本年度の研究で使用したTi型吸着剤の一般性能を表3に示す。

表3 Ti型吸着剤の一般性能

| 試料名   | 樹脂母体(調整前) |            |                    | 調整方法        |             | Ti型吸着剤(調整後) |                    |                   |
|-------|-----------|------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|
|       | 樹脂名       | 水分率<br>(%) | 見掛密度<br>(g / ℓ -R) | 処理<br>温度(℃) | 処理<br>時間(h) | 水分率<br>(%)  | 見掛密度<br>(g / ℓ -R) | Ti量<br>(g / ℓ -R) |
| R--2B | SK-104    | 57~67      | 780                | 85          | 4           | 47.7        | 810                | 35.0              |
| R--2E | PK-212    | 52~58      | 765                | —           |             | 49.4        | 845                | 38.9              |
| R--2F |           |            |                    | 95          | 4           | 50.5        | 846                | 53.8              |
| R--2G | PK-208    | 58~68      | 754                |             |             | 57.8        | 821                | 49.5              |
| R--2H | PK-216    | 46~52      | 790                |             |             | 43.9        | 848                | 48.1              |
| R--2I | PK-228    | 37~43      | 805                |             |             | 35.5        | 868                | 43.2              |

※SK-104 : ゲル型強酸性陽イオン交換樹脂

PKシリーズ : ポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂

### 3.3 Ti型吸着剤(R-2E)の処理容量確認

昨年度の研究結果から、樹脂母体がポーラス型のTi型吸着剤(R-2E)を使用すると、SV40の高流速条件下においても、ラジウムに対して良好な吸着性能を示し、その処理容量は $7500 \ell / \ell\text{-R}$ 以上であることが明らかとなった。そこで、R-2Eの処理容量を把握するため、継続して通液を行った。その結果を図4に示す。図4から明らかなように、 $10000 \ell / \ell\text{-R}$ 以降は管理目標値を超過してしまい、処理容量は $7500 \sim 10000 \ell / \ell\text{-R}$ の間にあることが判明した。

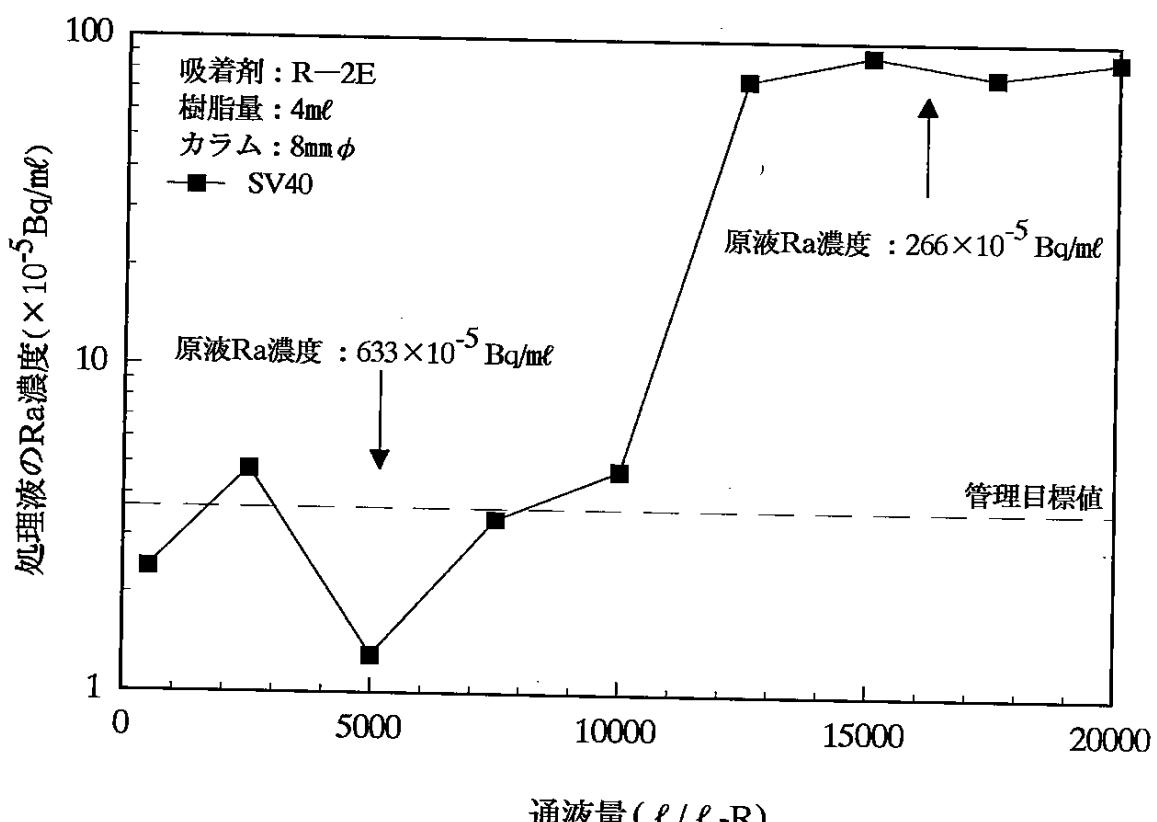


図4 Ti型吸着剤(R-2E)の処理容量

### 3.4 Ti型吸着剤の熱処理条件の検討

#### 3.4.1 Ti溶出量の測定

昨年度の研究結果から、水熱処理を行ったTi型吸着剤にラジウムを吸着後、再生剤として $\text{HC}\ell$ と $\text{MgC}\ell_2$ の混合溶液を通液すると、Ti溶出率が1%以下でラジウムを選択的に脱離できることが明らかとなった。そこで、吸着剤調整時の熱処理条件を明らかにするため、処理温度と処理時間を変化させ、各吸着剤の再生剤( $\text{HC}\ell$ と $\text{MgC}\ell_2$ の混合溶液)に対する安定性の試験を実施した。その結果を表4に示す。

表4 热処理条件とTi溶出率の関係

| 温度<br>時間 | Ti溶出率(%) |     |     |     |
|----------|----------|-----|-----|-----|
|          | 1時間      | 2時間 | 4時間 | 8時間 |
| 60°C     | 2.4      | 2.5 | 2.7 | 2.3 |
| 95°C     | 0.8      | 0.5 | 0.8 | 0.5 |

未処理のTi型吸着剤の場合、 $\text{HC}\ell$ と $\text{MgC}\ell_2$ の混合溶液を通液すると、Ti溶出率が7~8%であることから、水熱処理により吸着剤からのTiの溶出が抑制されることが確認された。水熱処理の時間が1~8時間の間では、再生剤通液時のTi溶出量はほぼ一定であり、処理温度が60°Cのとき2.5%程度、95°Cのとき1%以下であった。以上のことから、95°Cで1時間以上の水熱処理を行うと、再生剤に対して安定な吸着剤が得られることが判明した。

#### 3.4.2 吸着剤の構造解析

Ti型吸着剤を水熱処理をしたとき、イオン交換樹脂中のTiの形態がどのように変化しているのか把握することを目的に、X線構造解析を行った。その結果を図5に示す。未処理の吸着剤(R-2E)には結晶性のピークが認められず、イオン交換樹脂と結合しているTiの含水酸化物は非晶性であったが、水熱処理を行ったTi型吸着剤(R-2F)には、Anatase型の結晶性ピークが認められ、熱処理を行うことにより結晶性のTiの含水酸化物に変化していることが明らかになった。

X線 : Cu K-ALPHA / 50 kV / 200 mA  
 ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ  
 アタッチメント : 標準試料ホルダー  
 フィルタ : 使用しない  
 インシテシトモクロ :  
 カウンタモノクロメータ : 滾曲結晶モノクロメータ  
 発散スリット : "1deg."  
 散乱スリット : "1deg."  
 受光スリット : "0.3mm"  
 カウント : シンチレーションカウンタ  
 走査モード : 連続  
 スキャンスピード : 2.000 °/min.  
 スキャンステップ : 0.010 °  
 走査軸 : 2θ / θ  
 走査範囲 : 5.000 ~ 90.000 °  
 θオフセット : 0.000 °  
 固定角 : 0.000 °

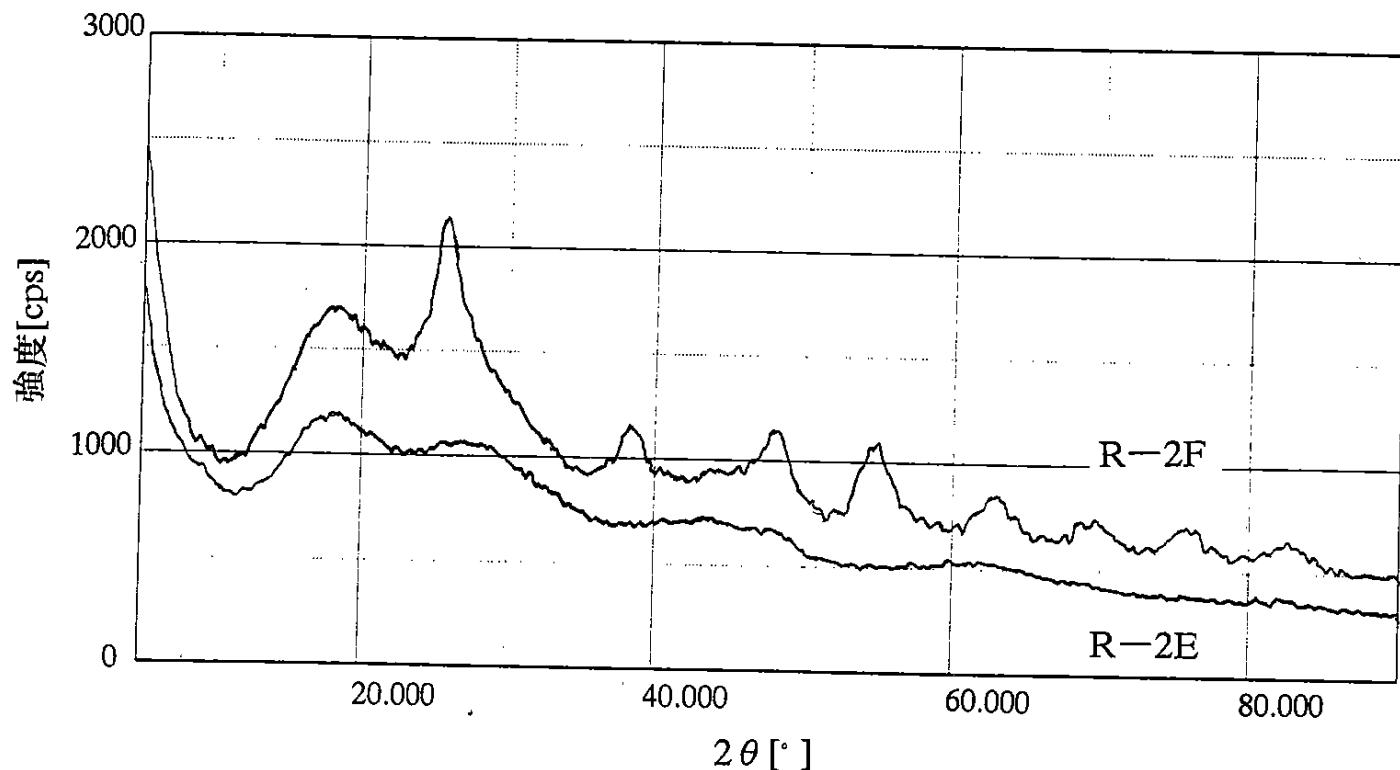


図5 Ti型吸着剤のX線回折結果

### 3.5 樹脂母体選定

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と結合させる樹脂母体の選定を行った。

樹脂母体が異なり、水熱処理を行ったTi型吸着剤の一般性能の測定結果を表3に示す。いずれの吸着剤も、調整前のイオン交換樹脂に比べ、水分率が低下し、見掛け密度が増加していた。

また、樹脂母体が異なり、水熱処理を行ったTi型吸着剤のカラム通液結果を図6に示す。水熱処理を行わなかった吸着剤(R-2E)は、図4に示したように、SV40で7500  $\ell / \ell$ -R程度の処理が可能であったが、水熱処理を行った吸着剤はいずれも、通液初期から管理目標値を越えた値となり、熱処理による吸着速度の低下が認められた。水分率が50%以下になるとその傾向が顕著になることから樹脂母体はPK-212、208が好ましいと考えられる。

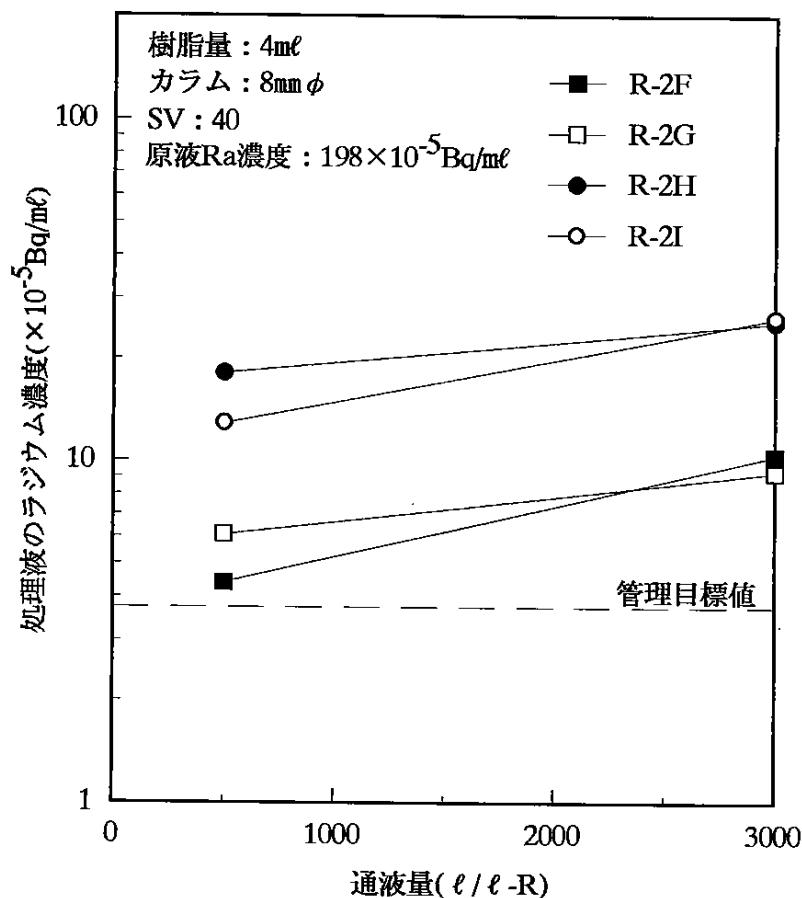


図6 樹脂母体が処理容量に与える影響

### 3.6 通液条件の検討

水熱処理を行ったTi型吸着剤(R-2F)について、通液速度、ラジウム濃度、水温およびLVの影響に関する試験を実施した。

#### 3.6.1 通液速度の影響

樹脂母体の選定の試験結果から、R-2Fは、SV40では、処理液のラジウム濃度が通液初期から管理目標値を越えた値となり、ラジウム吸着速度の低下が認められたため、SV20でカラム通液試験を行った。その結果を図7に示す。図7から明らかなように、SV20とすることにより良好にラジウムを処理することが可能となり、処理容量は6500 ℓ / ℓ-R程度であった。

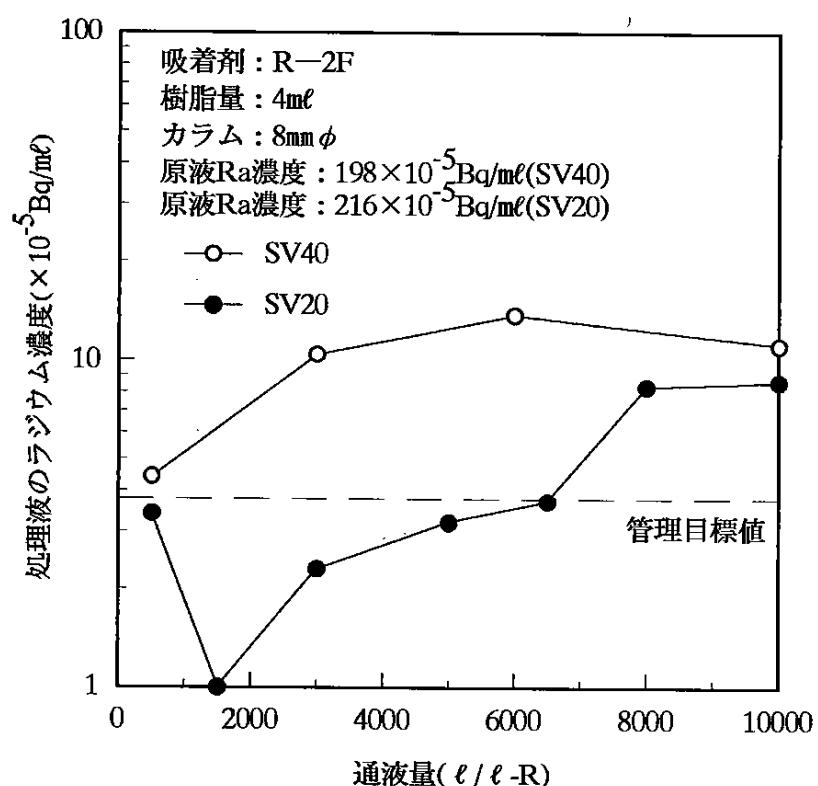


図7 通液速度の影響

### 3.6.2 ラジウム濃度の影響

通液速度の影響の試験結果から、R-2Fを使用して、 $10^3\text{Bq}/\text{m}^3$ レベルでラジウムを含む廃水をSV20で通液したとき、 $6500\ell/\ell\text{-R}$ 程度の処理が可能であることが明らかになった。そこで、ラジウム濃度が $10^4\text{Bq}/\text{m}^3$ レベルの廃水を調整し、ラジウム吸着試験を実施し、処理容量を把握した。その結果を図8に示す。図8から明らかなように $10^4\text{Bq}/\text{m}^3$ レベルの廃水を処理すると管理目標値を超過するまでの処理容量が増加し、その処理容量は $22500\ell/\ell\text{-R}$ 程度であった。管理目標値を超過するまでのラジウム吸着量を比較すると、 $216 \times 10^{-5}\text{Bq}/\text{m}^3$ の廃水を通液したときのラジウム吸着量は $13.8\text{Bq}/\text{m}^3\text{-R}$ であるのに対し、 $49.4 \times 10^{-5}\text{Bq}/\text{m}^3$ の廃水を通液したときのラジウム吸着量は $10.5\text{Bq}/\text{m}^3\text{-R}$ であり、ラジウム濃度が低くなるとラジウム吸着量が約25%減少することが明らかになった。

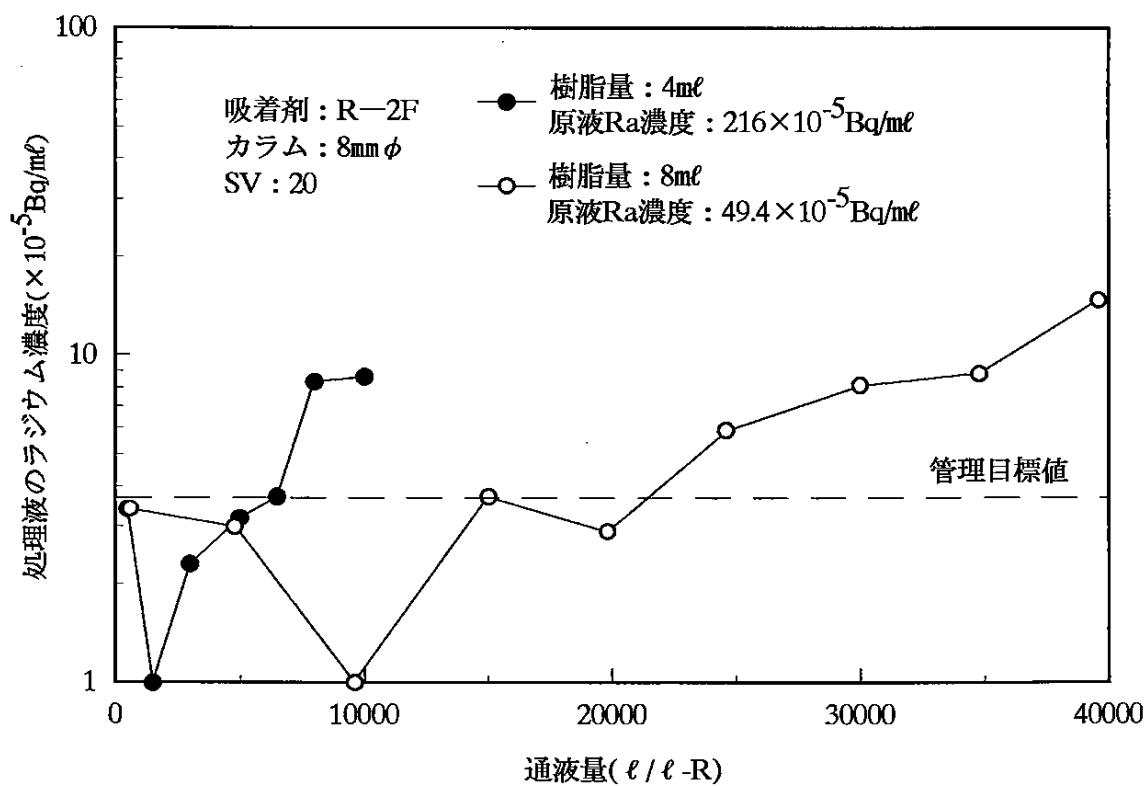


図8 ラジウム濃度の影響

### 3.6.3 水温の影響

今までの研究は、常温(20°C前後)で行ってきたが、冬季においては、廃水の温度が低下することも考えられる。そこで、液温を3°Cに保持した状態でラジウム吸着性能を測定した。その結果を図9に示す。常温時は6500 ℓ / ℓ -R程度の処理が可能であったが、低温(3°C)時は3700 ℓ / ℓ -R程度であり、処理容量の低下が認められた。しかし、管理目標値を超過するまでのラジウム吸着量で比較すると原液のラジウム濃度は常温時が $216 \times 10^{-5}$  Bq/mℓ、低温時が $371 \times 10^{-5}$  Bq/mℓであり、超過までのラジウム吸着量は常温時が13.8Bq/mℓ-R、低温時が13.6Bq/mℓ-Rであることから水温の影響は小さいと考えられる。

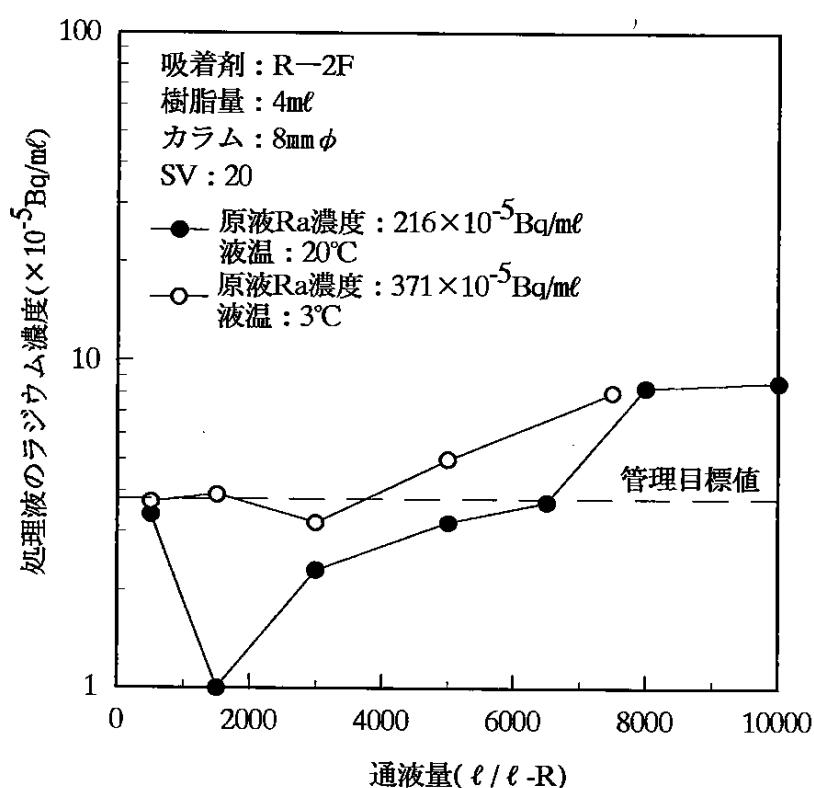


図9 水温の影響

### 3.6.4 樹脂充填高の影響

樹脂量4mℓ、樹脂充填高80mmとしてラジウム含有廃水をSV20で通液したとき、 $6500 \ell / \ell\text{-R}$ 程度の処理が可能であった。そこで、実装置では樹脂充填高が通常1000mmであることから、樹脂量を30mℓ、樹脂充填高を600mmとして通液を実施した。その結果を図10に示す。樹脂充填高を高くすることにより、 $7500 \ell / \ell\text{-R}$ 通液時においても、管理目標値以下まで処理することが可能であった。

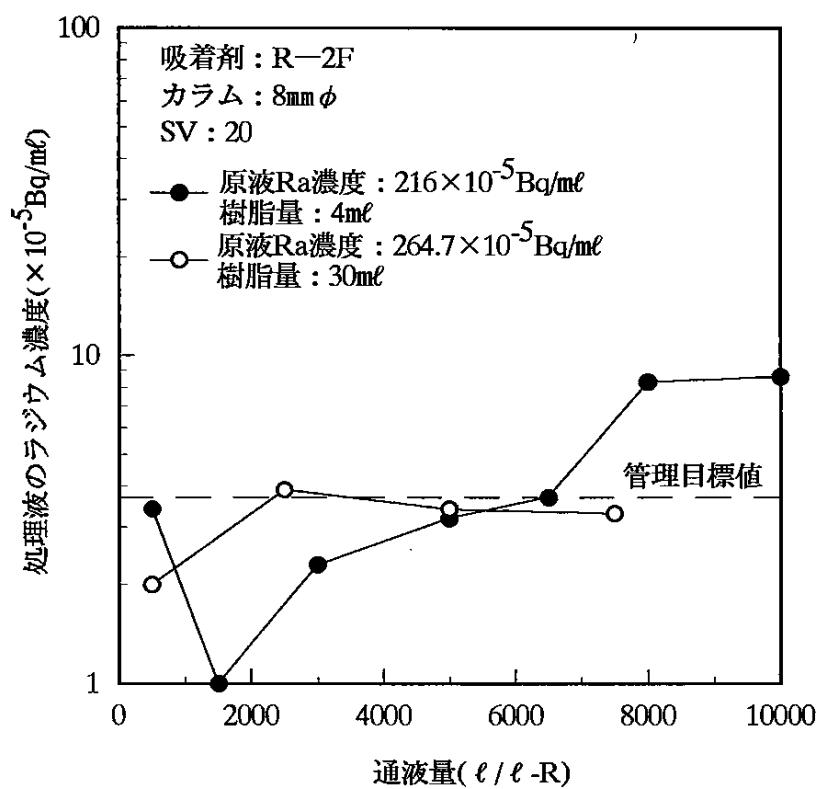


図10 樹脂充填高の影響

### 3.7 繰り返し使用に関する検討

昨年度の研究結果から、水熱処理を行ったTi型吸着剤においては、塩酸とアルカリ土類金属塩の混合溶液を再生剤として使用することにより、ラジウムの選択脱離が可能であることが明らかとなった。そこで、この方法により再生を行ったTi型吸着剤を使用して、ラジウム吸着性能の確認を目的に、以下の検討を行った。

#### 3.7.1 再生吸着剤のコンディショニングの検討

Ti型吸着剤(R-2B)にラジウム添加ダム廃水( $Ra = 788.6 \times 10^{-5} \text{Bq/mL}$ )を通液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、吸着剤へのラジウム吸着量は $19.3 \text{Bq/mL-R}$ であった。

カラム法でラジウムを吸着した吸着剤に $0.25 \text{mol/l HCl}$ と $1 \text{mol/l CaCl}_2$ の混合溶液を通液してラジウム脱離後、再度SV40でカラム通液試験を行った。その結果を図11に示す。図11から明らかなように、ラジウム脱離後、苛性ソーダを通液し、コンディショニングを実施した再生吸着剤は、 $500 \sim 1000 \text{ml/l-R}$ 程度の処理を行うことが可能であり、コンディショニングを実施しなかった再生吸着剤は、通液初期から管理目標値を越えた値となり、再生剤通液後のコンディショニングの必要性が明らかになった。

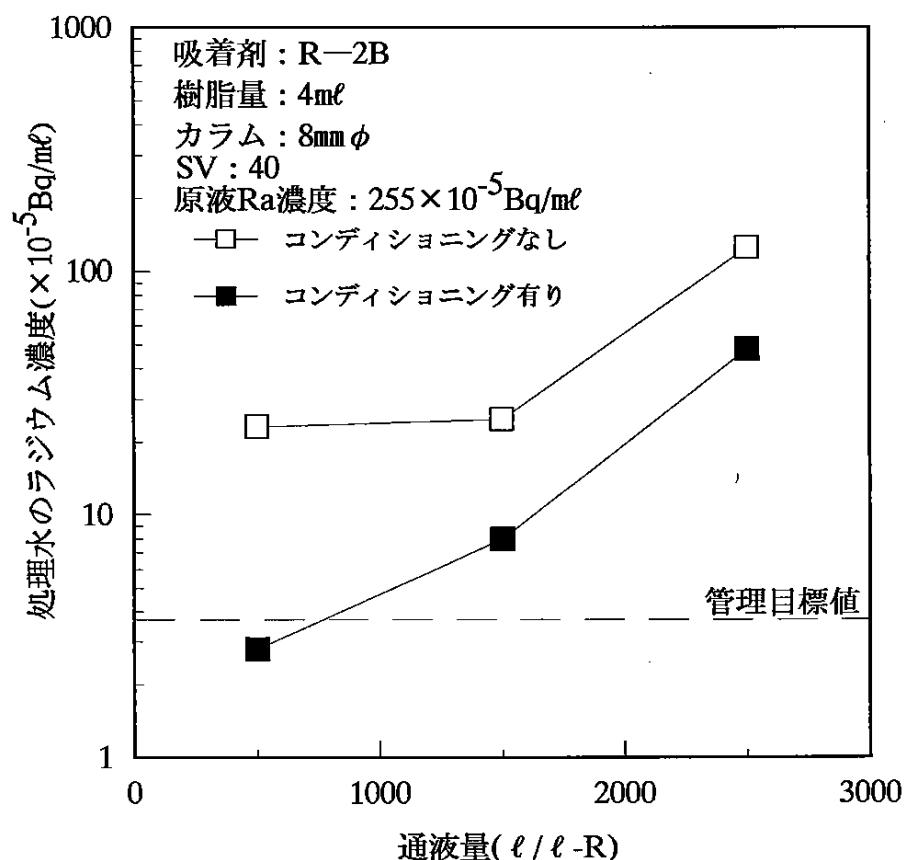


図11 再生時のコンディショニングが  
処理容量に与える影響

### 3.7.2 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験 I

Ti型吸着剤(R-2F)にラジウム添加ダム廃水( $Ra = 776 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{m}\ell$ )を通液した後の処理液のラジウム濃度は $38.6 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{m}\ell$ であり、吸着剤へのラジウム吸着量は $18.4 \text{Bq}/\text{m}\ell\text{-R}$ であった。

3.6.1では再生剤として $0.25 \text{mo l/l HC l}$ と $1 \text{mo l/l CaC l}_2$ の混合溶液を使用してラジウムを脱離したが、実装置への適用を考慮した場合、 $\text{CaC l}_2$ を使用すると $\text{CaSO}_4$ 等のスケールの発生要因となる可能性があるで、 $0.25 \text{mo l/l HC l}$ と $1 \text{mo l/l MgC l}_2$ の混合溶液を使用してラジウム脱離後、SV40でカラム通液試験を行った。また、再生剤通液時に吸着剤に吸着するMgの影響を検討するために、未使用のTi型吸着剤(R-2F)にMgを吸着後、SV40でカラム通液試験を行った。再生吸着剤およびMgを吸着した吸着剤によるカラム通液試験結果を図12に示す。図12から明らかなように、未使用のTi型吸着剤(R-2F)においても、SV40では、通液初期から管理目標値を越えた値となつたため、再生吸着剤およびMgを吸着した吸着剤とも管理目標値を越えた値となつた。次に、吸着されたMgおよびCa量を測定した結果を表5に示す。また、表5に示した吸着剤中のMg量と図12から求めたラジウム吸着量の関係を図13に示す。図13から明らかなように吸着されたMg量に関係なく、ラジウム吸着量はほぼ一定の値であった。したがつて、適切な通液速度で処理すれば、ラジウム脱離後の再使用が可能ではないかと考えられる。

表5 吸着剤中のMg量およびCa量

|                   | Mg<br>(g/l-R) | Ca<br>(g/l-R) |
|-------------------|---------------|---------------|
| ラジウム廃水<br>通液後の吸着剤 | 0.03          | 1.50          |
| ラジウム<br>脱離後の吸着剤   | 0.66          | 0.01          |
| Mg化した吸着剤          | 1.85          | —             |

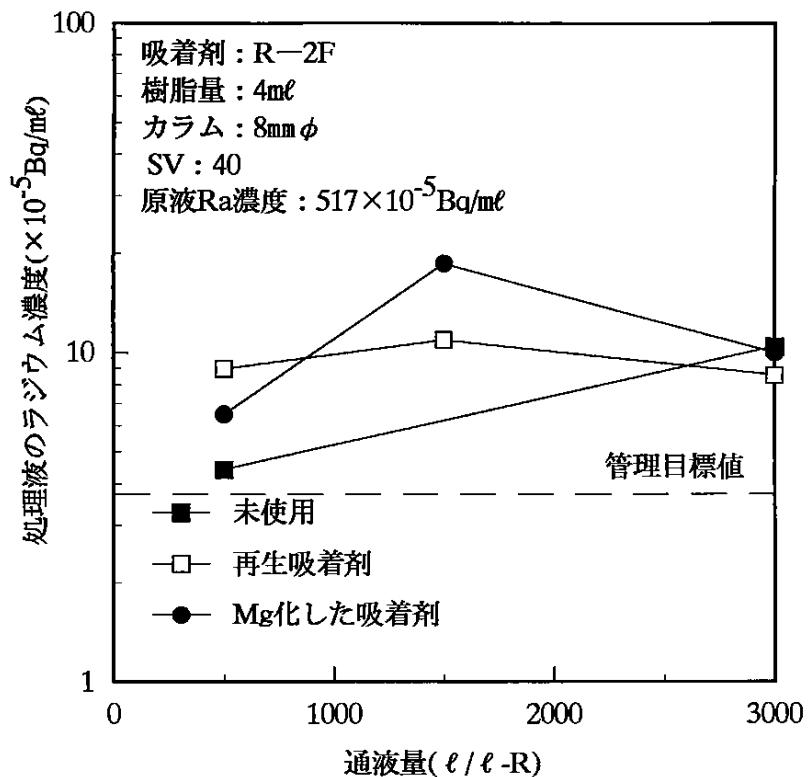


図12 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験Ⅰ(SV40)

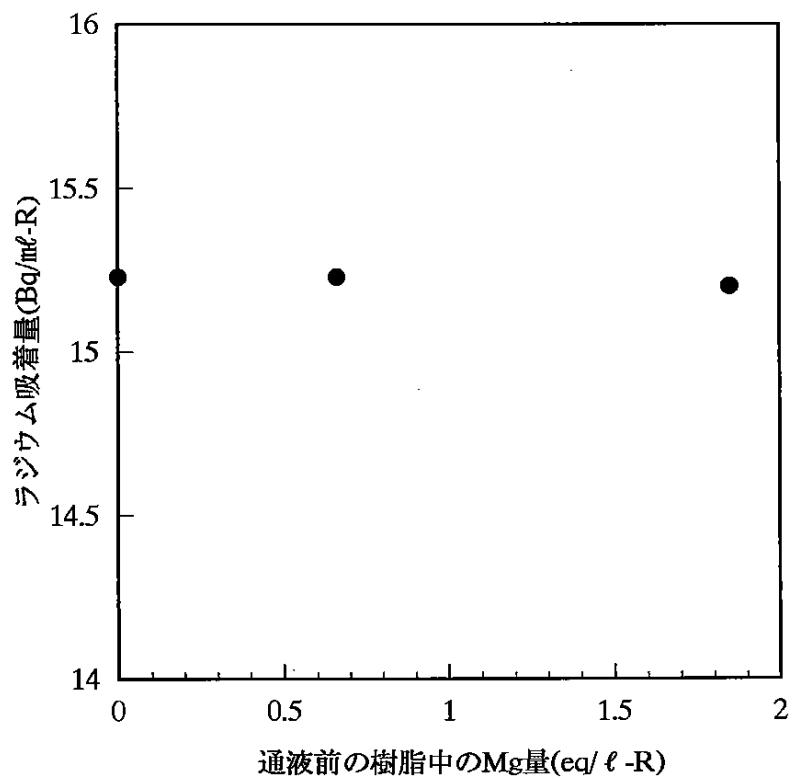


図13 吸着剤中のMg量とRa吸着量の関係

### 3.7.3 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験II

Ti型吸着剤(R-2F)にラジウム添加ダム廃水( $R_a = 198 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{m}^3$ )を通液した後の処理液のラジウム濃度は図7に示す通りであり、吸着剤へのラジウム吸着量は $27.2 \text{Bq}/\text{m}^3\text{-R}$ であった。

再生剤として $0.25 \text{mo l/l HC l}$ と $1 \text{mo l/l MgCl}_2$ の混合溶液を使用してラジウムを脱離後、SV20でカラム通液試験を行った。その結果を図14に示す。図14から明らかなように、未使用のTi型吸着剤(R-2F)は、処理液のラジウム濃度を管理目標値以下まで良好に処理を行うことが可能であるが、再生したTi型吸着剤はSV20としても、通液初期から処理液のラジウム濃度が管理目標値を超えた値となった。これは、再生剤に含まれるMgが吸着剤に吸着されるためとも考えられることから通液時のMg、Caの挙動を検討した。図15および図16に通液時のMg、Caの挙動を示す。図15および図16から明らかなように、廃水を $1500 \text{l/l-R}$ 程度通液すると、Mg、Caが飽和に近い状態で吸着剤に吸着されているが、このような状態でもラジウムは良好に吸着処理されることから、吸着剤に残存しているMgが処理性能を低下させている主要因である可能性は低いと考えられる。したがって、処理性能低下の要因は、ラジウム添加ダム廃水調整時に添加する酸化剤やラジウム脱離時に使用する塩酸により、吸着剤と結合しているTiの形態が変化し、Tiの活性が低下したためではないかと考えられる。

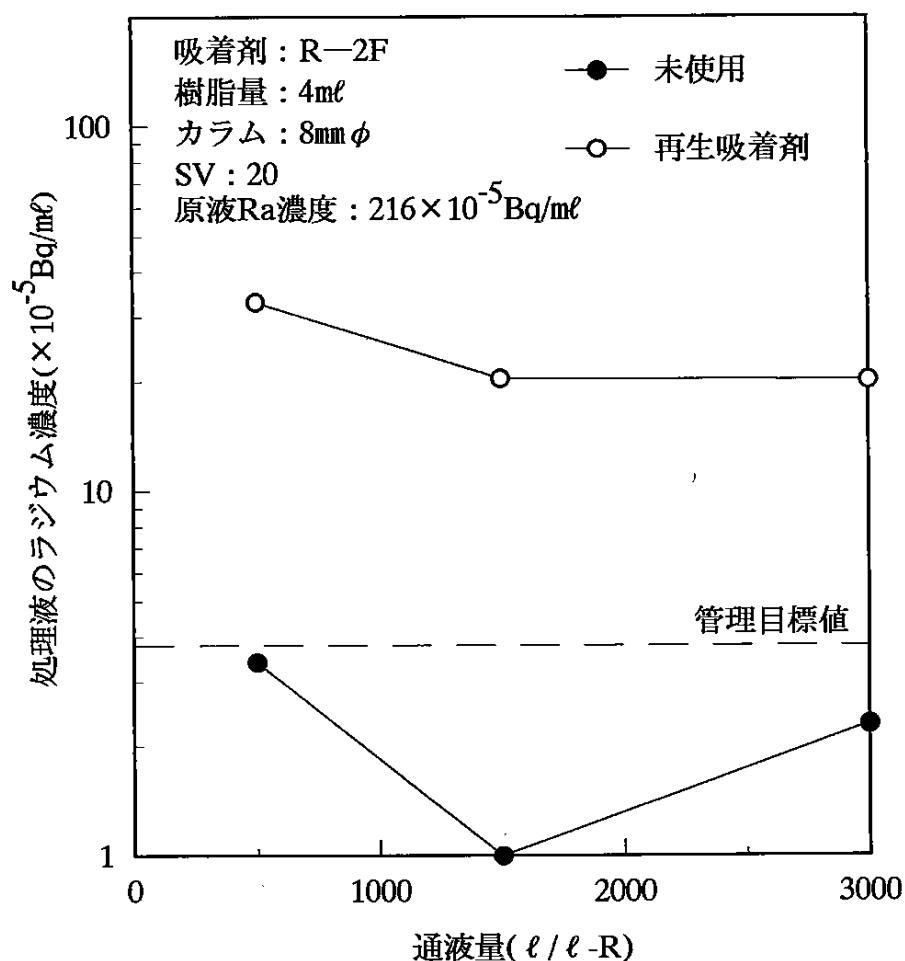


図14 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験 II (SV20)

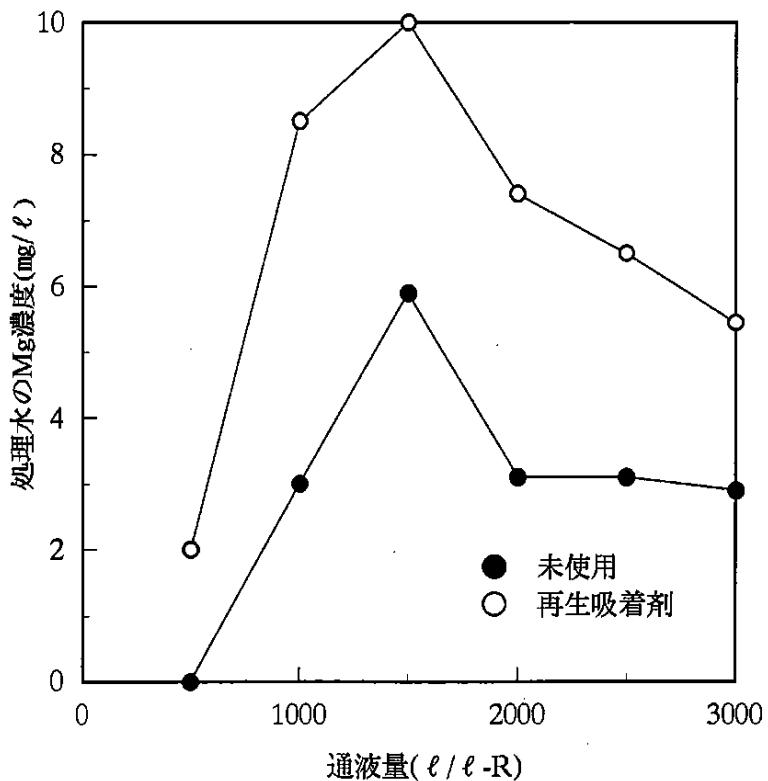


図15 通液時のMgの挙動

樹脂量 : 4mℓ  
カラム : 8mmφ  
SV : 20  
原液Mg濃度 : 3.2mg/ℓ

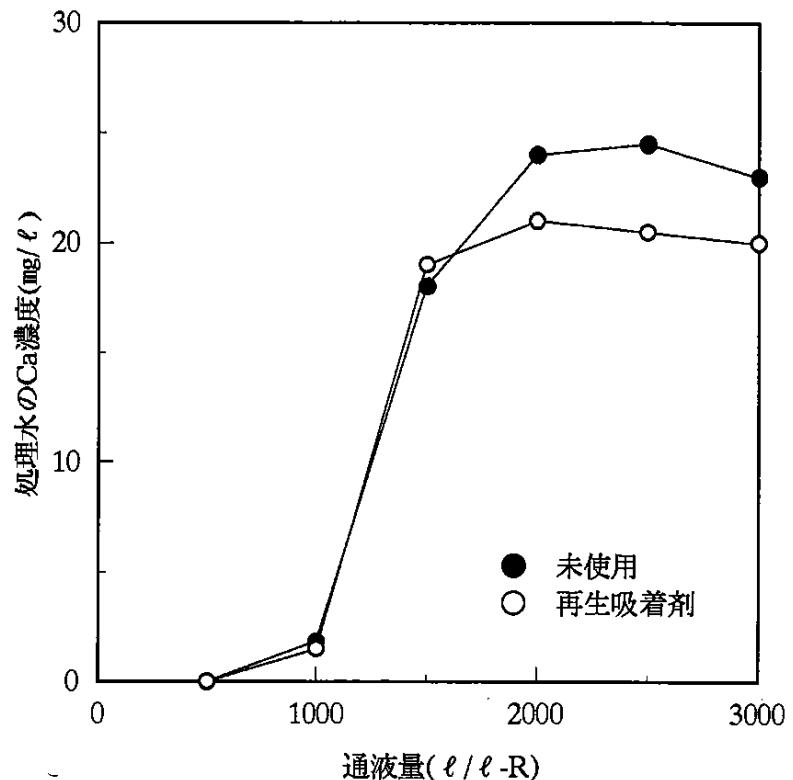


図16 通液時のCaの挙動

樹脂量 : 4mℓ  
カラム : 8mmφ  
SV : 20  
原液Ca濃度 : 24mg/ℓ

### 3.7.4 塩酸および酸化剤が吸着剤に与える影響

マグネシウム法を使用した再吸着試験において、SV20でカラム通液を行うと、処理液中のラジウム濃度が通液初期から管理目標値を越えた値となったので、ラジウム添加ダム廃水調整時に添加する酸化剤および再生剤に含まれる塩酸の影響の検討を実施した。カラム通液試験の結果を図17に示し、ラジウム除去率に換算した値を図18に示す。図17から明らかなように、酸化剤および再生剤で処理した吸着剤は、未使用の吸着剤に比べ、処理液のラジウム濃度が高くなる傾向を示し、酸化剤処理はその傾向が大きくなつた。しかし、図18に示したラジウム除去率ではそれほど差が見られなかつた。これは、酸化剤で処理した吸着剤および再生剤で処理した吸着剤に通液した原液のラジウム濃度が、未使用の吸着剤に通液した原液のラジウム濃度に比べ、約3倍になつてることによると考えられる。金属イオンの吸着処理においては、一般的に、原液中の金属イオン濃度が高いほど、高い除去率を示すため、再生吸着剤によるラジウム処理においても、原液中のラジウム濃度が高ければ、図18に示した値よりも高い除去率を示すと考えられ、酸化剤で処理した吸着剤によるラジウム除去率との差が小さくなると考えられる。したがつて、原液に酸化剤が残存すると、通液時に吸着剤が何らかの影響を受け、吸着性能に悪影響を与えると考えられる。

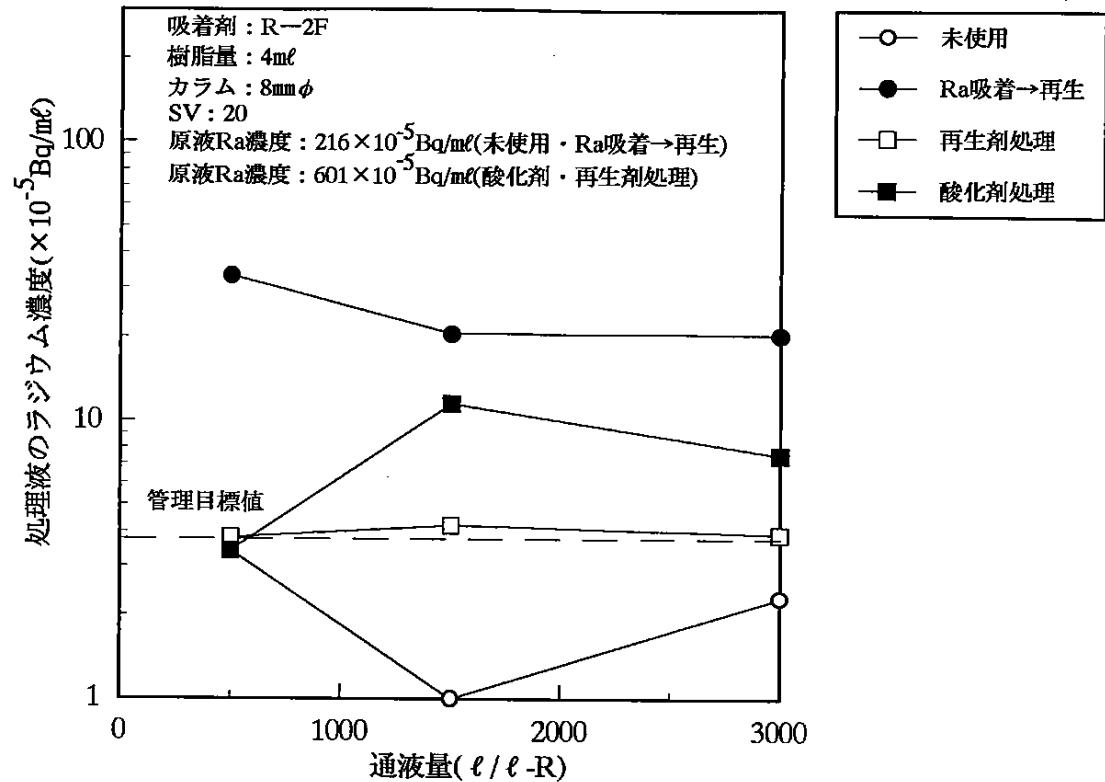


図17 塩酸および酸化剤が吸着剤に与える影響

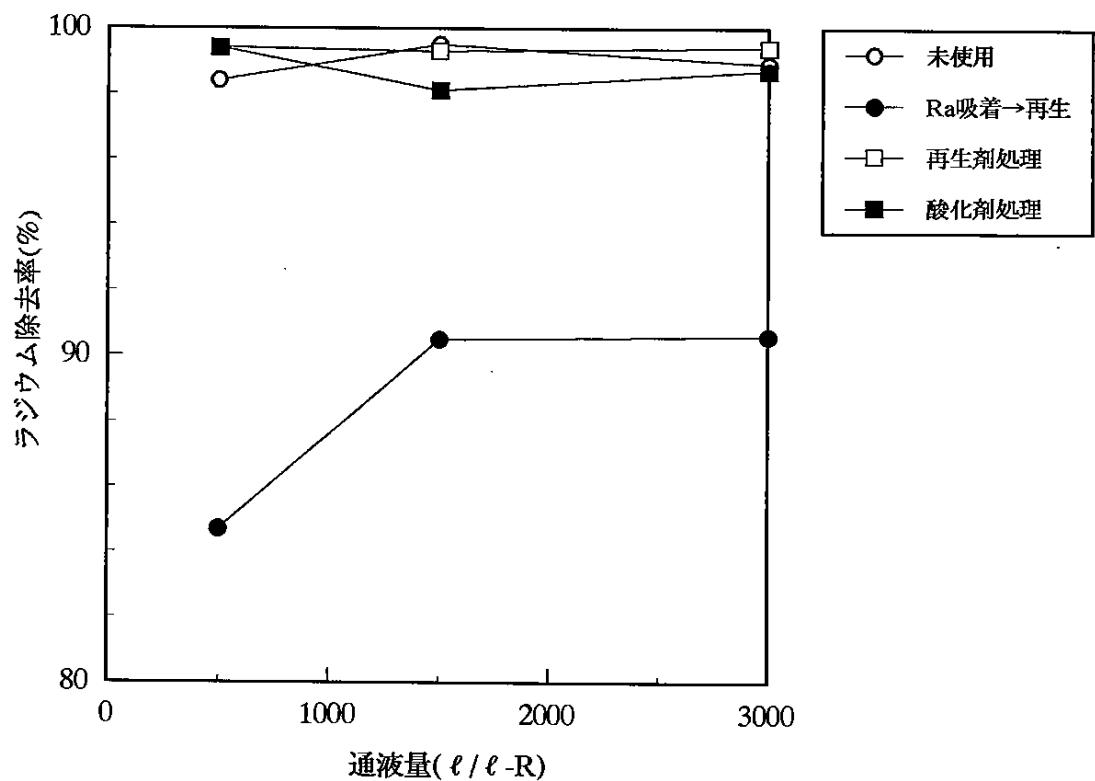


図18 塩酸および酸化剤がラジウム除去率に与える影響

### 3.7.5 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験III

Ti型吸着剤(R-2F)にラジウム添加ダム廃水( $Ra = 193.2 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{m}\ell$ )を通液した後の処理液のラジウム濃度は図19に示す通りであり、吸着剤へのラジウム吸着量は $14.2 \text{Bq}/\text{m}\ell\text{-R}$ であった。

再生剤として $0.25 \text{mo l/l HCl}$ と $1 \text{mo l/l MgCl}_2$ の混合溶液を使用してラジウムを脱離後、SV20でカラム通液試験を行った。その結果を図19に示す。図14と比較すると、原液の前処理方法の変更により、処理性能の向上は見られたが、通液初期から管理目標値を越えた値となり、未使用の吸着剤に比べると処理性能が低下した。したがって、性能低下は、酸化剤単独によるものではなく、酸化剤、酸、その他の要因を含む複合的なものによると考えられる。

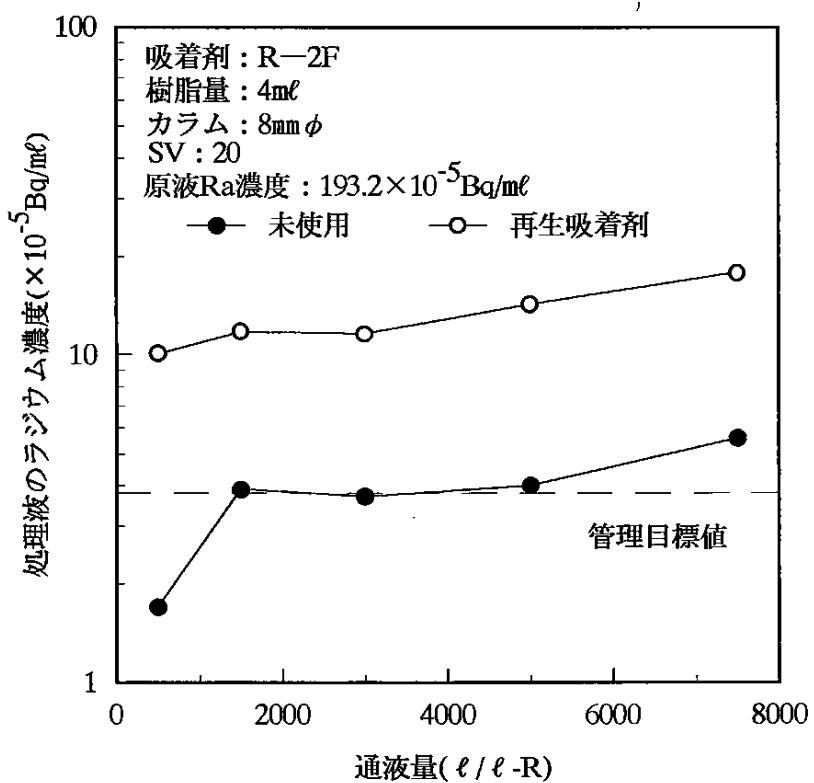


図19 マグネシウム法で再生した吸着剤の再吸着試験III(原液調整方法の変更)

### 3.7.6 塩酸—四塩化チタン液で再生した吸着剤の再吸着試験

Ti型吸着剤の再使用を目的に、再生剤を選定し、再吸着試験を実施してきた。再生剤については、塩酸とアルカリ土類金属塩の混合溶液を使用することにより、吸着剤からTiの溶出がほとんどなく、ラジウムを選択的に脱離することが可能であった。しかし、再吸着試験を行うと、再生吸着剤は、未使用の吸着剤に比べ、処理性能が低下するという結果であった。そこで、1985年の「ダム廃水からのウラン・ラジウム同時吸着剤の開発」で報告されている研究結果を参考に再吸着試験を実施した。

Ti型吸着剤(R-2E)にラジウム添加ダム廃水( $Ra = 370.6 \times 10^{-5} \text{Bq}/\text{m}^3$ )を通液した後の処理液のラジウム濃度は図20に示す通りであり、吸着剤へのラジウム吸着量は、 $27.5 \text{Bq}/\text{m}^3$ であった。

再生剤として $4 \text{mo l/l HCl}$ と $0.1 \text{mo l/l TiC}$ の混合溶液を使用してラジウム脱離後、SV40でカラム通液試験を行った。その結果を図20に示す。図20から明らかなように、塩酸と四塩化チタンの混合溶液を使用することにより、再生吸着剤においても、処理性能の低下は見られず、未使用の吸着剤と同等の処理性能を示した。

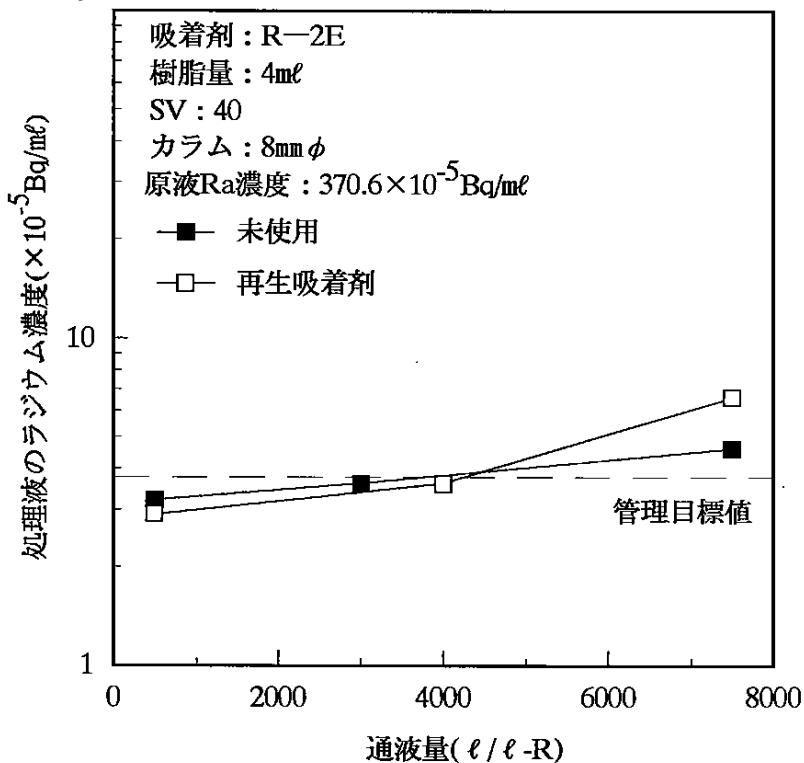


図20 塩酸—四塩化チタン液で再生した吸着剤の再吸着試験

### 3.8 複合型吸着剤の繰り返し使用に関する検討

前項で再吸着試験を実施してきたが、塩酸とアルカリ土類金属塩の混合溶液で再生した吸着剤については、未使用の吸着剤に比べ、処理性能が低下するという結果が得られてきた。その要因の一つとして、樹脂と結合しているTiの活性が低下したことが考えられる。そこで、Tiの活性低下を防止するために、Ti-ZrおよびTi-Siの複合型吸着剤を調整し、以下の試験を実施した。

#### 3.8.1 金属溶出量の測定

塩酸と塩化マグネシウムの混合溶液を通液し、再生剤に対する安定性試験を実施した。結果を表6に示す。

表6-1 各吸着剤の金属量と溶出率(Ti-Zr系)

| 試料名  | 金属量(g/ℓ-R) |      | Ti (mol%)    | 溶出率(%) |      | 水熱処理時間(h) |  |
|------|------------|------|--------------|--------|------|-----------|--|
|      | Ti         | Zr   |              | mol Ti | Ti   |           |  |
|      |            |      | $\times 100$ |        |      |           |  |
| TZ-1 | 11.0       | 54.5 | 27.7         | 2.9    | 0.01 | 2         |  |
| TZ-2 | 23.0       | 31.3 | 58.5         | 2.9    | 0.01 | 2         |  |
| TZ-3 | 32.2       | 15.4 | 79.7         | 2.9    | 0.04 | 2         |  |
| TZ-4 | 37.8       | 5.5  | 92.6         | 1.2    | 0.04 | 8         |  |

表6-2 各吸着剤の金属量と溶出率(Ti-Si系)

| 試料名  | 金属量(g/ℓ-R) |      | Ti (mol%)    | 溶出率(%) |      | 水熱処理時間(h) |  |
|------|------------|------|--------------|--------|------|-----------|--|
|      | Ti         | Si   |              | mol Ti | Ti   |           |  |
|      |            |      | $\times 100$ |        |      |           |  |
| TS-1 | 46.0       | 1.55 | 94.6         | 3.8    | 12.3 | 2         |  |
| TS-2 | 41.3       | 0.98 | 96.1         | 5.7    | 15.9 | 2         |  |
| TS-3 | 37.5       | 1.12 | 95.2         | 5.8    | 13.6 | 2         |  |

Ti-Zr型吸着剤は再生剤に対してもTi、Zrの溶出が少量であり、特にTZ-4はTiの溶出率も1.2%程度と安定であった。一方、Ti-Si型吸着剤は、いずれの調整方法においても、Ti含有率が95%前後となり、また、再生剤を通液したときの溶出率も、Tiが5%程度、Siが12~16%程度であった。

### 3.8.2 マグネシウム法で再生した複合型吸着剤の繰り返し吸着試験

前項の結果より、TZ-4が再生剤に対して最も安定性に優れていたので、処理性能および繰り返し使用が可能か把握するためカラム試験を実施した。その結果を図21に示す。 $10^{-3}$ Bq/mLレベルの廃液を使用すると、通液初期は未使用、マグネシウム法で再生した吸着剤とも同等の処理性能を示したが、次第に処理液のラジウム濃度が高くなる傾向を示した。そこで、 $10^{-4}$ Bq/mLレベルの廃液を使用して再吸着試験を実施したところ、6000 ℓ / ℓ-Rの処理が可能であった。したがって、TZ-4は、 $10^{-4}$ Bq/mLレベルの廃液であればSV20で繰り返し使用が行える可能性があるといえる。

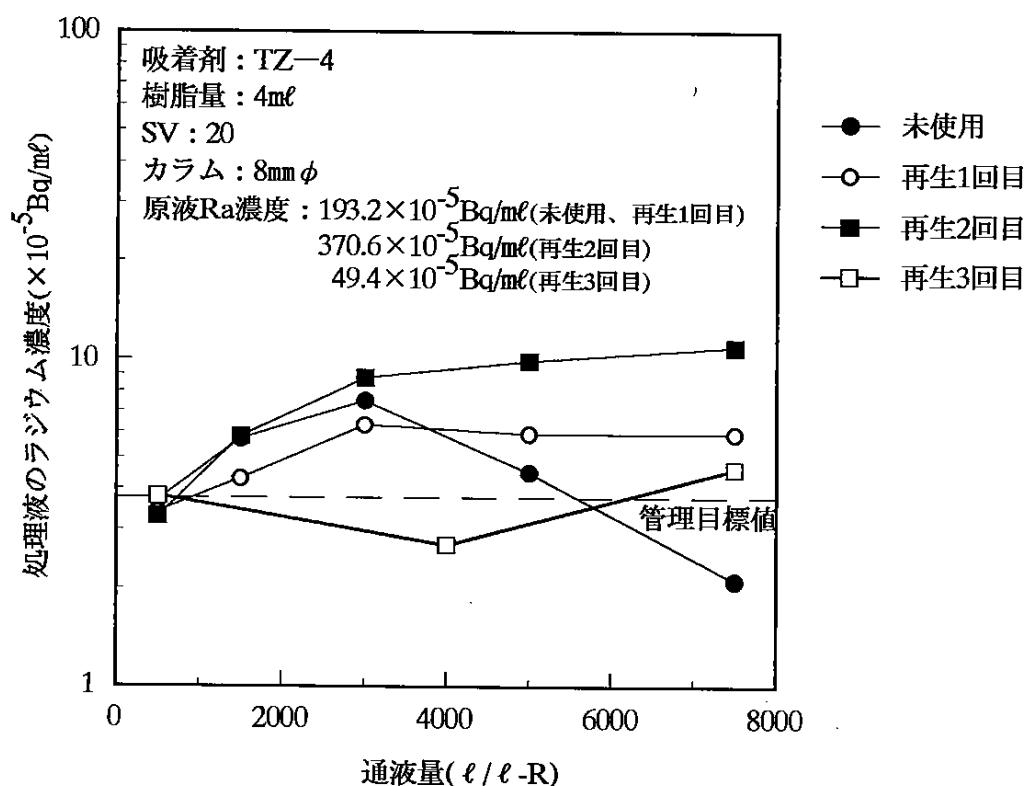


図21 マグネシウム法で再生した複合型吸着剤の繰り返し吸着試験

### 3.9 再生廃液の処理方法の検討

昨年度の研究結果から、塩酸とアルカリ土類金属塩の混合溶液を使用すると、ラジウムを選択的に脱離できることが明らかとなった。そこで、この方法により発生する再生廃液の処理方法について、模擬廃液を調整し、硫酸バリウムを発生させてラジウム除去試験を行った。その結果を表7に示す。

表7 BaSO<sub>4</sub>発生量とラジウム除去率の関係

| BaSO <sub>4</sub><br>(g/ℓ) | ラジウム濃度<br>(×10 <sup>-5</sup> Bq/ml) | ラジウム除去率<br>(%) | 処理pH |
|----------------------------|-------------------------------------|----------------|------|
| 1                          | 163                                 | 98.5           | 6.5  |
| 0.75                       | 292                                 | 97.3           | 6.5  |
| 0.5                        | 310                                 | 97.1           | 6.5  |
| 0.25                       | 1,015                               | 90.8           | 6.5  |
| 0.75                       | 1,931                               | 82.4           | 2    |
| 原液22                       | 10,980                              | —              | 6.5  |

塩化バリウムと硫酸ナトリウムを添加後、約一日静置しておくと少量の硫酸バリウムの沈殿物がメスシリンダーの底に沈降していく、分離性は良好であった。ラジウム除去率は硫酸バリウムを0.25 g/ℓ発生させたとき90%、0.5 g/ℓ以上発生させたとき97~98%であった。また、pH2の廃液から同様のラジウム除去を行うと硫酸バリウムを0.75 g/ℓ発生させたときのラジウム除去率が82%まで低下した。したがって、硫酸バリウムによりラジウムを効率的に除去するには、pH調整が必要なことが明らかになった。

### 3.10 坑内水の前処理方法の検討

坑内水中のラジウムを吸着剤により長期間安定して除去するためには、SSの発生源となる溶解性のFe、Mnを除去しておく必要がある。そこで、溶解性のFe、Mnの除去の検討をpH調整法、化学酸化法および空気酸化法により行った。その結果を表8に示す。化学酸化法および空気酸化法で処理した場合、処理液中のFeを $0.1\text{mg/l}$ 以下にすることが可能な条件は明らかになったが、Mn濃度を $0.1\text{mg/l}$ 以下にする条件は明らかにならなかった。溶解性Mnは単なる酸化処理で完全に不溶化することは困難であると考えられる。pH調整法で処理した場合、pH11以上で処理液中の溶解性のFe、Mnとともに $0.1\text{mg/l}$ 以下にすることが可能となり、pH11で処理したときの処理液中のFe濃度が $0.09\text{mg/l}$ 、Mn濃度が $0.005\text{mg/l}$ 以下であった。また、このときのラジウム濃度は $209.5 \times 10^{-5}\text{Bq/ml}$ から $18.8 \times 10^{-5}\text{Bq/ml}$ へと低下していた。

以上の結果から、坑内水の前処理方法としてはpH調整法が有効な方法であると考えられる。

表8-1 坑内水の前処理方法の検討結果(pH調整法)

| pore-size | 1 μ m |      |      |       | 0.2 μ m |        |      |
|-----------|-------|------|------|-------|---------|--------|------|
|           | 坑内水   |      | pH=9 | pH=10 | pH=11   | pH=12  |      |
|           | 原液    | ろ液   |      |       | 原液      |        |      |
| Fe(mg/l)  | 14.3  | 12.1 | <0.1 | <0.1  | <0.1    | 0.09   | <0.1 |
| Mn(mg/l)  | 4.6   | 4.4  | 2.9  | 0.24  | 4.0     | <0.005 | <0.1 |

表8-2 坑内水の前処理方法の検討結果(化学酸化処理法)

| pore-size | 1 μ m |      |      |      | 0.2 μ m |      |      |      |
|-----------|-------|------|------|------|---------|------|------|------|
|           | 10ppm |      | 3ppm |      | 10ppm   |      | 3ppm |      |
| 残塩濃度      | 30    | 60   | 30   | 60   | 30      | 60   | 30   | 60   |
| 放置時間(分)   |       |      |      |      |         |      |      |      |
| Fe(mg/l)  | 5.3   | <0.1 | 8.3  | <0.1 | <0.1    | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Mn(mg/l)  | 2.5   | 1.8  | 3.7  | 3.0  | 3.5     | 2.9  | 3.8  | 3.7  |

表8-3 坑内水の前処理方法の検討結果(空気酸化法)

| pore-size | 1 μ m |      |      |     |     |     | 0.2 μ m |      |      |      |      |      |
|-----------|-------|------|------|-----|-----|-----|---------|------|------|------|------|------|
|           | 7     |      |      | 9   |     |     | 7       |      |      | 9    |      |      |
| pH        | 30    | 60   | 120  | 30  | 60  | 120 | 30      | 60   | 120  | 30   | 60   | 120  |
| 処理時間(分)   |       |      |      |     |     |     |         |      |      |      |      |      |
| Fe(mg/l)  | 4.0   | <0.1 | <0.1 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | <0.1    | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Mn(mg/l)  | 4.2   | 3.9  | 3.7  | 1.1 | 1.2 | 1.2 | 3.7     | 3.7  | 3.7  | 2.8  | 2.7  | 2.7  |

#### 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、ラジウム吸着剤の検討を行い、吸着性能に優れた新規なチタン系の吸着剤(UR-3710M)を開発した。しかし、実装置に適用するには、吸着容量が大きいことに加え、高流速でラジウム含有廃水の処理が可能で、容易にラジウムを脱離して再利用が可能な、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、一昨年度より、高性能なラジウム吸着剤を開発するため、担体および金属を種々組み合わせた吸着剤を試作し、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が判明し、さらに、検討を進めたところ、ポーラス型のイオン交換樹脂とチタンを反応させることにより、高流速(SV40)で良好に処理できることが判明した。また、イオン交換樹脂とチタンを反応させた後に熱処理することにより、再生剤である塩酸およびアルカリ土類金属塩に対して安定で且つラジウムの選択脱離が可能となった。今年度は、さらに、チタン型吸着剤の製造条件を明らかにするため、水熱処理する際の処理時間、処理温度の異なる吸着剤を調整し、再生剤に対する安定性試験を実施した。

水熱処理の処理時間に関しては、1時間程度の処理で再生剤に対する安定性が大幅に向上了し、処理温度に関しては、90°C前後が適していることが明らかとなった。また、安定性が向上した要因は、熱処理によりイオン交換樹脂と結合しているチタンが非晶性の含水酸化物から、結晶性の含水酸化物に変化したためであると推測された。

さらに、熱処理を行った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と共に吸着量の大きい吸着剤を開発するために、チタンと結合させる樹脂母体の選定を実施した。ラジウム濃度を $198 \times 10^5 \text{Bq}/\text{ml}$ に調整したダム廃水をSV40で通液したとき、調整したいずれの吸着剤においても通液初期から管理目標値を越えた値となり、熱処理により吸着速度が低下したが、樹脂母体としては吸着剤の水分率が50%程度になるポーラス型のイオン交換樹脂、PK-212、208が適していることが判明した。

そこで、樹脂母体がPK-212である吸着剤(R-2F)を使用して、通液条件について詳細な検討を実施した。通液速度については、SV20とすることにより良好なラジウム処理が可能となり、管理目標値を超過するまでの処理容量(以下BTCという)は $6500 \ell / \ell\text{-R}$ であった。ラジウム濃度については、ラジウム濃度を $10^4 \text{Bq}/\text{m}\ell$ レベルに調整したダム廃水を通液すると、BTCは $22500 \ell / \ell\text{-R}$ であり、処理容量は大幅に増加したが、ラジウム吸着量は、 $10^3 \text{Bq}/\text{m}\ell$ レベルのラジウム廃水を処理したときの75%程度まで低下することが判明した。また、水温については、3°Cで処理しても常温時と同等の処理性能を保持することが明らかとなり、樹脂の充填高については、吸着剤を多く充填して実装置に近い600mmにすることで、今迄に行ってきた試験の充填高80mmに比べ、同じ通液速度で処理してもBTCが増加し、処理性能が向上することが判明した。

次に、繰り返し使用について、塩酸とアルカリ土類金属塩の混合溶液を使用して再生し、吸着試験を実施したところ通液初期からラジウムが漏洩した。漏洩の要因として廃水中に含まれる酸化剤(NaClO)、アルカリ土類金属(Ca、Mg)、再生剤に含まれる塩酸の影響について検討した。酸化剤の影響が大きい傾向を示したが、要因を断定することはできなかった。酸化剤、塩酸等が複合的に作用し、チタンの形態を変化させたためと推測される。

そこで、昭和58年から61年にかけて実施した委託研究の成果を参考に、最も性能に優れているチタン型吸着剤(R-2E)について、塩酸と四塩化チタンの混合溶液を再生剤として使用し、ラジウム脱離後の処理性能を把握した。2回目の通液においても、ほぼ同等の処理性能であり、再使用が可能であった。

また、再生吸着剤の性能低下の要因の一つとして、イオン交換樹脂と結合しているチタンの含水酸化物の形態が変化していることが推測されたので、その形態変化の抑制のために、チタン以外にジルコニウムあるいはケイ素を加えた吸着剤を調整し、繰り返し使用について検討を実施した。まず、再生剤に対する安定性を検討したところ、チタン-ジルコニウム型吸着剤は、吸着剤からの金属の溶出が少量であったが、チタン-ケイ素型吸着剤は、多量の金属の溶出が認められた。そこで、チタン-ジルコニウム型吸着剤について、処理性能の把握を実施したところ、 $10^3 \text{Bq}/\text{m}\ell$

レベルの廃液では、ラジウムが漏洩したが、 $10^4\text{Bq}/\text{m}\ell$  レベルの廃液では、6000  $\ell/\ell\text{-R}$  の処理が可能であり、低濃度のラジウム廃液では繰り返し使用が可能であった。

また、再生廃液を処理する際のバリウム添加量の検討を実施した。ラジウム濃度を $10980 \times 10^{-5}\text{Bq}/\text{m}\ell$  に調整した塩酸と塩化マグネシウムを含む再生模擬廃液中に、硫酸バリウムを発生させ除去率を測定した。pH6.5に調整後、 $0.5\text{ g}/\ell$  以上の濃度の硫酸バリウムを発生させることにより、97~98%のラジウム除去が可能であったが、pH2に調整するとラジウム除去率が低下した。

また、坑内水に含まれる溶解性の鉄、マンガンの除去方法の検討を化学酸化法、空気酸化法およびpH調整法により実施した。化学酸化法、空気酸化法においては、鉄の濃度を $0.1\text{mg}/\ell$  以下にすることが可能であったが、マンガンの濃度を $0.1\text{mg}/\ell$  以下にすることは困難であった。pH調整法においては、pHを11以上に調整後、ろ過を行うと溶解性の鉄、マンガンの濃度とも $0.1\text{mg}/\ell$  以下の濃度にすることが可能となり、pH11で処理したときのろ液中の鉄の濃度は $0.09\text{mg}/\ell$ 、マンガンの濃度は $0.005\text{mg}/\ell$  以下となり、坑内水の前処理方法としてはpH調整法が有効な方法であることが判明した。

## 5. 謝辞

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

## 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)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 97-001, ユニチカ(1997)
- (7)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)
- (8)H.Hanslik et al.  
Removal of Radium from drinking water  
Tech. Rep. Ser. Int. At. Energy Agency Vol.310(2), p229～268, (1990)
- (9)D.Clifford et al.  
Evaluating Various Adsorbents and Membranes for removing Radium from Groundwater  
J. AWWA., p94～104, (1988)
- (10)D.W.Shoesmith

The behaviour of Radium in Soil and In Uranium Mine-Tailings

AECL-7818, Atomic Energy of Canada Limited

(11) 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)

(12) 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)

(13) D.Clifford et al.

Modifying Ion Exchange for Combined Removal of Uranium and Radium

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