

ダム廃水中のラジウム吸着試験報告書(その1)

1983年8月

動力炉・核燃料開発事業団
人形峠事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1983年8月

ダム廃水中のラジウム吸着試験報告書(その1)

升田邦芳^{*}, 滝富弘^{*}, 河本薫明^{*}
広野修一郎^{*}, 滝本定男^{**}

要 旨

ダム廃水中のラジウムを吸着剤によって除去が可能かどうかバッチ試験により、市販品のイオン交換樹脂及び電解二酸化マンガン等、26種類について吸着の検討を行った結果、陽イオン交換樹脂およびキレート樹脂10数種類について顕著な吸着能が認められた。そこでさらにこれらの樹脂を用い、カラム試験を行い貫流点(原水濃度)に達するまでの通液量、県管理目標値までの吸着ベッド数、樹脂原単価およびpHの推移を比較した結果5種類の強酸性陽イオン交換樹脂が良好であることが認められたのでこれまでのラジウム吸着試験結果について中間報告する。

今後さらに試験検討を行い最終的には1~2種類の樹脂を選択していきたい。

その他逆浸透装置によるラジウム吸着試験を行ったので併せて報告する。

* 人形峠事業所鉱石試験室, ** 原産(株)

目 次

まえがき	1
第1章 吸着剤によるラジウム吸着バッチ試験	2
1. 実験操作	2
2. 分析成分および方法	3
3. 実験結果	3
4. 考 察	5
5. ま と め	7
第2章 吸着剤によるラジウム吸着カラム試験	20
1. 実験操作	20
2. 分析成分および方法	22
3. 実験結果	22
4. 考 察	22
5. ま と め	23
第3章 逆浸透装置によるラジウム吸置試験	41
1. 実験操作	41
2. 分析成分および方法	43
3. 実験結果	43
4. 考 察	43
5. ま と め	44
総まとめ	49
付 録	50
1. 塩化バリウム添加法によるダム廃水中のラジウム除去	50
2. ラジウム標準液の調整	51
3. エマーネーション法による液中のラジウム測定	52
4. アルセナゾⅢ比色法によるウラン測定	53
5. ストリッピングボルタンメトリー法によるウラン測定	54

6. 原子吸光光度法によるカルシウム測定	55
7. ダム廃水の組成	56
参考文献	57

目 次

- 図-1 ラジウム検量線
- 図-2-1 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係(三菱化成品)
- 図-2-2 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
(ダイヤモンドシャムロック, ダウエックス, ロームアンドハース品)
- 図-3 強酸性陽イオンおよび強塩基性陰イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
(ダイヤモンドシャムロック品)
- 図-4 キレート樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
(三菱化成, 住友化学, ダイヤモンドシャムロック,
(クラレケミカル, ダウエックス, ロームアンドハース品)
- 図-5 その他樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
(三菱化成, 熊本大学, 東洋曹達品)
- 図-6-1 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係 (三菱化成品)
- 図-6-2 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係
(ダイヤモンドシャムロック, ダウエックス, ロームアンドハース品)
- 図-7 弱酸性陽イオンおよび強塩基性陰イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係
(ダイヤモンドシャムロック品)
- 図-8 キレート樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係
(三菱化成, 住友化学, ダイヤモンドシャムロック,
(クラレケミカル, ダウエックス, ロームアンドハース品)
- 図-9 その他樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係
(三菱化成, 熊本大学, 東洋曹達品)
- 図-10 カラム試験のフローシート
- 図-11-1 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と通液日数との関係(三菱化成品)
- 図-11-2 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と通液日数との関係
(ダイヤモンドシャムロック, ダウエックス, ロームアンドハース品)
- 図-12 キレート樹脂によるラジウム吸着量と通液日数との関係
(三菱化成, 住友化学, ダウエックス, ロームアンドハース品)
- 図-13 逆浸透装置のフローシート

図-14 逆浸透装置によるラジウム濃度と通液時間との関係

図-15-1 逆浸透装置による浸透液量と圧力調整二次圧の関係

図-15-2 逆浸透装置による浸透液量と通液時間の関係

目 次

表-1	強酸性陽イオン交換樹脂のラジウム吸着試験結果
表-2	キレート樹脂のラジウム吸着試験結果
表-3	バッチ試験によるラジウム吸着結果
表-4	バッチ試験による pH の変化
表-5	カラム試験によるラジウム吸着ベッド数と樹脂原単位の結果
表-6	カラム試験による pH, ラジウムおよびウラン吸着結果
表-7	ラジウム溶離剤試験〔(1+5)塩酸を用いた場合〕
表-8	カラム試験によるラジウム吸着結果
表-9	カラム試験による pH の変化
表-10	カラム試験によるウラン吸着結果
表-11	カラム試験によるカルシウム吸着結果
表-12-1	強酸性陽イオン交換樹脂の特性
表-12-2	〃
表-12-3	〃
表-13	弱酸性陽イオン交換樹脂の特性
表-14	強塩基性陰イオン交換樹脂の特性
表-15-1	キレート樹脂の特性
表-15-2	〃
表-16	逆浸透装置によるラジウム, pH, ウラン, 導電率および流量の結果
表-17	流量バランスからのラジウムおよびウランの比

ま え が き

人形峠事業所の鉍滓ダムから排出されるダム廃水中には $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 程度の微量のラジウムが含まれている。

このラジウムを除去して岡山県管理目標値^{*} ($1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)以下にして河川に放流するために、現在は塩化バリウム添加法をおこなっている。

この方法では、ラジウム量を県管理目標値以下に下げることができるが、ラジウムを微量に含む硫酸バリウム (BaSO_4) の放射性固体廃棄物が生じるので、この処理が必要である(付録1参照)。

鉍石試験室は、塩化バリウム添加法にかわる方法を確立するために、ラジウム吸着剤の開発および選定を当試験室そして民間会社等数社との研究委託での開発および試験を実施している。

ここに報告する試験結果は、昭和57年1月から昭和58年5月までの期間に当試験室でおこなった市販イオン交換樹脂および逆浸透装置を用いラジウム吸着試験の中間報告である。

ここでは、まずラジウム吸着量と吸着速度およびpHの変化等に主眼をおいて試験をおこない秀れたラジウム吸着剤を選択した。

* 岡山県苫田郡上斉原村と動燃との間で昭和54年7月28日に協定された「動力炉・核燃料開発事業団人形峠事業所周辺環境保全等に関する協定書」に示された管理目標値

第1章 吸着剤によるラジウム吸着バッチ試験

市販されているイオン交換樹脂、キレート樹脂及び電解二酸化マンガン等を用いて、ラジウム吸着試験を行った。

1. 実験操作

1) 試料溶液の調製

(1) 原水

ダム廃水をメンブランろ紙(0.65 μ)にてろ過し、標準ラジウム溶液(付録2参照)を $n \times 10^{-7} \mu\text{Ci/ml}$ ($n \approx 0.5 \sim 1$) になるように添加する。添加後の pH は約 3.5 と低下するので、10%水酸化ナトリウム溶液で中性付近までに pH を調整する。この時、試料液に沈殿物が生成するので、再度メンブランろ紙(0.65 μ)にてろ過する。

(2) 吸着時間

1,500 ml コニカルビーカー内に原水 1,000 ml と吸着剤 10 g を加え攪拌し、吸着時間を 1, 2, 4, 8 および 24 時間と変えて吸着時間による吸着性を調べる。

(3) 樹脂量

1,500 ml コニカルビーカー内に原水 1,000 ml 中吸着剤 1, 10 および 20 g を各添加し、4 時間攪拌後の樹脂量による吸着性を調べる。

2) 吸着剤

(1) デカンテーションおよび乾燥

*
樹脂を純水により洗浄した後、恒温乾燥器で温度 60 $^{\circ}\text{C}$ にて 3 時間乾燥し、デシケータ中で 4 時間以上放冷した。

(2) 樹脂名(26種類)

- | | | |
|-------------------|---|-----------------|
| ① 強酸性陽イオン交換樹脂 | : | 12種類(詳細は表12を参照) |
| ② 弱酸性陽イオン交換樹脂 | : | 1種類(詳細は表13を参照) |
| ③ 強塩基性陰イオン交換樹脂 | : | 1種類(詳細は表14を参照) |
| ④ キレート樹脂 | : | 9種類(詳細は表15を参照) |
| ⑤ その他(電解二酸化マンガン等) | : | 3種類 |

* 再生は行なわず市販時のイオン形のまま使用した。

2. 分析成分および方法

- 1) ラジウム : エマネーション法 (詳細は図1および付録3を参照)
- 2) pH : ポケット計 Model pH 51 (横河電機)を試料液 1,000 ml に 5 分間放置後、測定する。

3. 実験結果

バッチ試験によるラジウムおよび pH 濃度の実験結果を次の表に示す。

表 3 : バッチ試験によるラジウムの吸着結果

表 4 : バッチ試験による pH の変化

また、各樹脂の吸着時間および樹脂量によるラジウムの影響を次の図に記載する。

図 2-1 : 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
(三菱化成品)

図 2-2 : " "
(ダイヤモンドシャムロック, ダウエックス, ロームアンドハース品)

図 3 : 弱酸性陽イオンおよび強塩基性陰イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
(ダイヤモンドシャムロック品)

図 4 : キレート樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
(三菱化成, 住友化学, ダイヤモンドシャムロック,
クラレケミカル, ダウエックス, ロームアンドハース品)

図 5 : その他樹脂 "
(三菱化成, 熊本大学, 東洋曹達品)

図 6-1 : 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係
(三菱化成品)

図 6-2 : " "
(ダイヤモンドシャムロック, ダウエックス, ロームアンドハース品)

図 7 : 弱酸性陽イオンおよび強塩基性陰イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係
(ダイヤモンドシャムロック品)

図 8 : キレート樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係
(三菱化成, 住友化学, ダイヤモンドシャムロック,
クラレケミカル, ダウエックス, ロームアンドハース品)

図 9 : その他樹脂 "
(三菱化成, 熊本大学, 東洋曹達品)

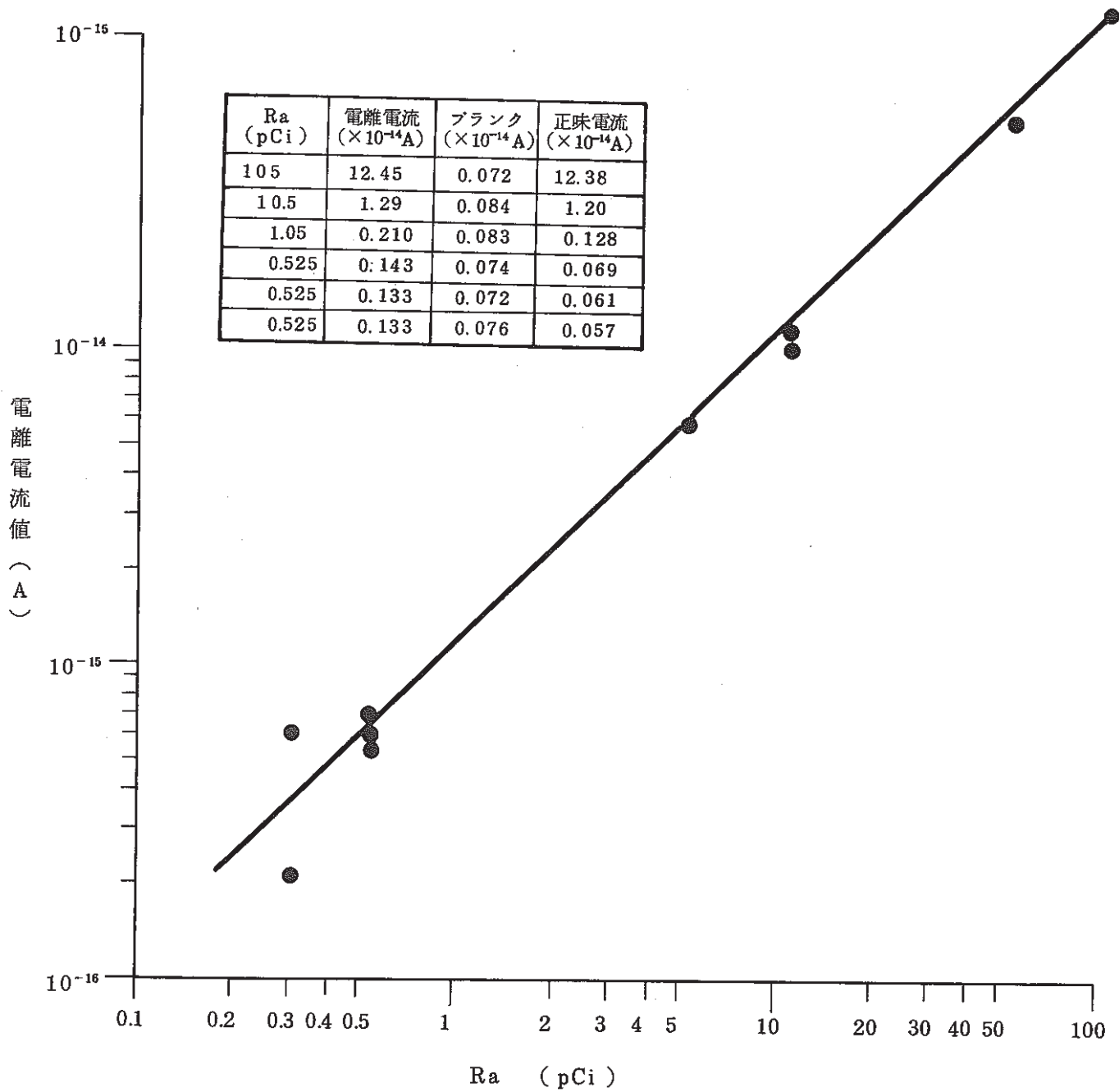


図1 ラジウム検量線

[エマネーション法により定量した。放射平衡は2週間以上置いた。

定量下限は図に示す通り 0.5 pCi ($0.5 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$) でそれ以下の値についてはバラツキが大きく正確度に欠ける。

従って、 $0.5 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ を本法において定量下限とした。]

4. 考 察

1) 強酸性陽イオン交換樹脂

12種類の樹脂のラジウム吸着は吸着時間(1, 2, 4, 8および24時間)および樹脂量(但し, 1gは除く)に殆んど関係無く一様に吸着量が多く, 殆んど定量下限($0.5 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)以下である。しかしながら樹脂量の多いものについては回転子との摩擦により一部が破壊された為(例: DIAION SK-1B, 50W-X8), 試料液に若干着色が認められた。ただ, 樹脂の破壊については攪拌強度(回転数)が一定でないので, 物理的強度が弱いとは一概に言えない。

pHについてはイオン形がH型では2~4付近, Na型では7~8付近であった。

ラジウム吸着試験結果をまとめて表1に示す。

表1 強酸性陽イオン交換樹脂のラジウム吸着試験結果

樹脂名	項 目	Ra ($\times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)			pH		樹脂の状態
		吸着時間 (Hr) 1, 2, 4, 8, 24	樹脂量 (g) 10, 20	*1 良否 判定	吸着時間 (Hr) 1, 2, 4, 8, 24	樹脂量 (g) 10, 20	
三菱化成	DIAION PK-208	0.33~0.75	0.33~0.51	○	4.1~4.2	4.1~4.2	樹脂量1g以外はすべて破壊気味(うす黄溶液)
	PK-228	0.18~0.37	0.21~0.22	◎	7.0~7.5	7.5	吸着時間24Hrは破壊気味(白濁)
	PK-216	0.13~0.35	0.08~0.20	◎	1.9	1.9	
	SK-1B	0.10~0.24	0.24~0.97	◎	6.5~6.8	6.7~6.8	
	SK-104	0.44~0.95	0.28~0.56	○	4.3~4.4	4.0~4.4	
	SKN-1	0.04~0.21	0.08	◎	2.2	2.2	樹脂量1g以外はすべて破壊気味(白濁)
ダイヤモンド	DUOLITE C-20	0.10~0.16	0.16	◎	6.9~8.2	8.0~8.7	吸着時間24Hrは破壊気味(白濁)
	ES-26	0.10~0.36	0.27	◎	7.1~7.2	7.1~7.2	吸着時間1Hr 樹脂量1g 以外はすべて破壊気味(茶褐色)
ダウエックス	50W-X4	0~0.32	0.28~0.30	◎	2.5	2.5	
	X8	0~0.31	0.20~0.94	○	6.7~7.0	7.0	樹脂量18.0gが破壊気味(白濁)
ローサムアンド	IR-120B	0.05~0.61	0.05~0.27	◎	2.0	2.0	吸着時間4, 8, 24Hrと吸着量10, 20gは破壊気味(うす黄溶液)
	252	0.15~0.27	0.10~0.22	◎	6.5~6.6	6.4~6.6	樹脂量1g以外はすべて破壊気味(うす黄溶液)

注) *1 Ra吸着良否の判定: ◎印 $0.5 \times 10^{-9} \mu\text{Ci} \cdot \text{Ra}/\text{ml}$ 以下
○印 $0.5 \sim 1.0 \times 10^{-9}$ 範囲
×印 1.0×10^{-9} 以上

2) 弱酸性陽イオンおよび強塩基性陰イオン交換樹脂

当初よりこれらの樹脂はラジウム吸着性が悪いのではないかと予測されたので確認の為、1種ずつ選んで実験した。予測どおりラジウムは殆んど吸着されず、吸着後の液のラジウム濃度は原水とほぼ同値であった。

3) キレート樹脂

9種類の樹脂のラジウム吸着は強酸性陽イオン交換樹脂同様、イオン形がNa型(4種類)では、すべて吸着され殆んど定量下限($0.5 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)以下である。

しかしながらイオン形が塩基性(OH^- または Cl^-)のものではラジウムは殆んど吸着されず、吸着後の液のラジウム濃度は原水とほぼ同値であった。

なお、クラキレートGC-15の交換基は弱塩基でイオン形がCa型であることなどやや異なっているが、ラジウム吸着後の液のラジウム濃度は $1 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 程度で県の管理目標値以上である。

pHについてはイオン形がCl型では2.5付近、OH型では7~8付近、Na型では10付近であった。

樹脂の物理的強度については強酸性陽イオン交換樹脂と同様、攪拌条件が異なる為、一概に判定出来ない。ラジウム吸着試験結果をまとめて表2に示す。

表2 キレート樹脂のラジウム吸着試験結果

項目 樹脂名		Ra ($\times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)			pH		樹脂の状態
		吸着時間 (Hr) 1, 2, 4, 8, 24	樹脂量 (g) 10, 20	良 否 判 定	吸着時間 (Hr) 1, 2, 4, 8, 24	樹脂量 (g) 10, 20	
三菱化成	DIAION CR-10	0.04~0.29	0.14~0.22	◎	9.7~10.4	10.0~10.5	
	CR-20	106~111	109	×	8.2~8.3	8.2~8.3	樹脂量1g以外はすべて破壊気味(白濁)
住友化学	スミキレート MC-30	0~0.33	0~0.29	◎	9.4~10.3	10.1~10.8	
ダイヤモンド シャムロック	DUOLITE CS-346	93~101	75~100	×	7.3~7.4	7.3~7.4	
クラレ ケミカル	クラキレート GH-82	109~111	108~111	×	2.4~2.6	2.2~2.5	
	GC-15	11.7~25.7	5.4~17.4	×	7.7~7.8	7.7~7.9	
ダウエックス	A-1	0.11~0.71	0.11	○	10.6~10.8	10.8	吸着時間24Hrは破壊気味(白濁)
	RETARDION 11A-8	66~86	36~74	×	7.6~8.2	7.8~8.1	樹脂量1g以外はすべて破壊気味(白濁)
ローム・アンド ハース	IRC-718	0.24~0.77	0.20~0.28	○	8.6~8.6	8.6~10.2	樹脂量1g以外はすべて破壊気味(白濁)

◎印 $0.5 \times 10^{-9} \mu\text{Ci} \cdot \text{Ra}/\text{ml}$ 以下
 注) *1 Ra吸着良否の決定: ○印 $0.5 \sim 1.0 \times 10^{-9}$ 範囲
 ×印 1.0×10^{-9} 以上

4) その他の樹脂

(1) アミドオキシム基を有するキレート樹脂〔RNH (CR-50), 35メッシュ以下〕

ウラン回収設備に装荷された樹脂であるが、樹脂量が増大しても殆んどラジウムを吸着しない。

(2) リン酸基を有するカチオン交換樹脂 (RGP)

原水のラジウム濃度に較べ、ラジウム吸着後の液のラジウム濃度は約半分しか減少していない。

(3) 電解二酸化マンガン (60~115メッシュ)

安価で入手し易い吸着剤でラジウム吸着効果が認められており (一部ラジウム迅速分析法に適用), 今回のラジウム吸着実験でも吸着時間および吸着剤量を多くするとラジウム吸着能力は向上する。

しかしながら他の樹脂に較べ吸着時間が長く, また吸着剤が多く必要で, そのうえやや微粒の為, 今後のカラム試験には実用的でない。

5. ま と め

今回のラジウム吸着バッチ試験では26種類の吸着剤について吸着時間および樹脂量との関係について検討を行った。

この結果, 強酸性陽イオン交換樹脂 (12種類/12種類) およびキレート樹脂 (4種類/9種類) において, ラジウム吸着能の良好なものが認められた。

この為, 今回のラジウム吸着バッチ試験で良好な樹脂を, 次回のカラムテストでさらに2~5種類の樹脂に選択する為, ラジウム吸着量および通液速度を一定の条件で行ない, 樹脂単位量当りの交換容量および貫流点 (ラジウム原水濃度) に達するまでの通液量を比較する。

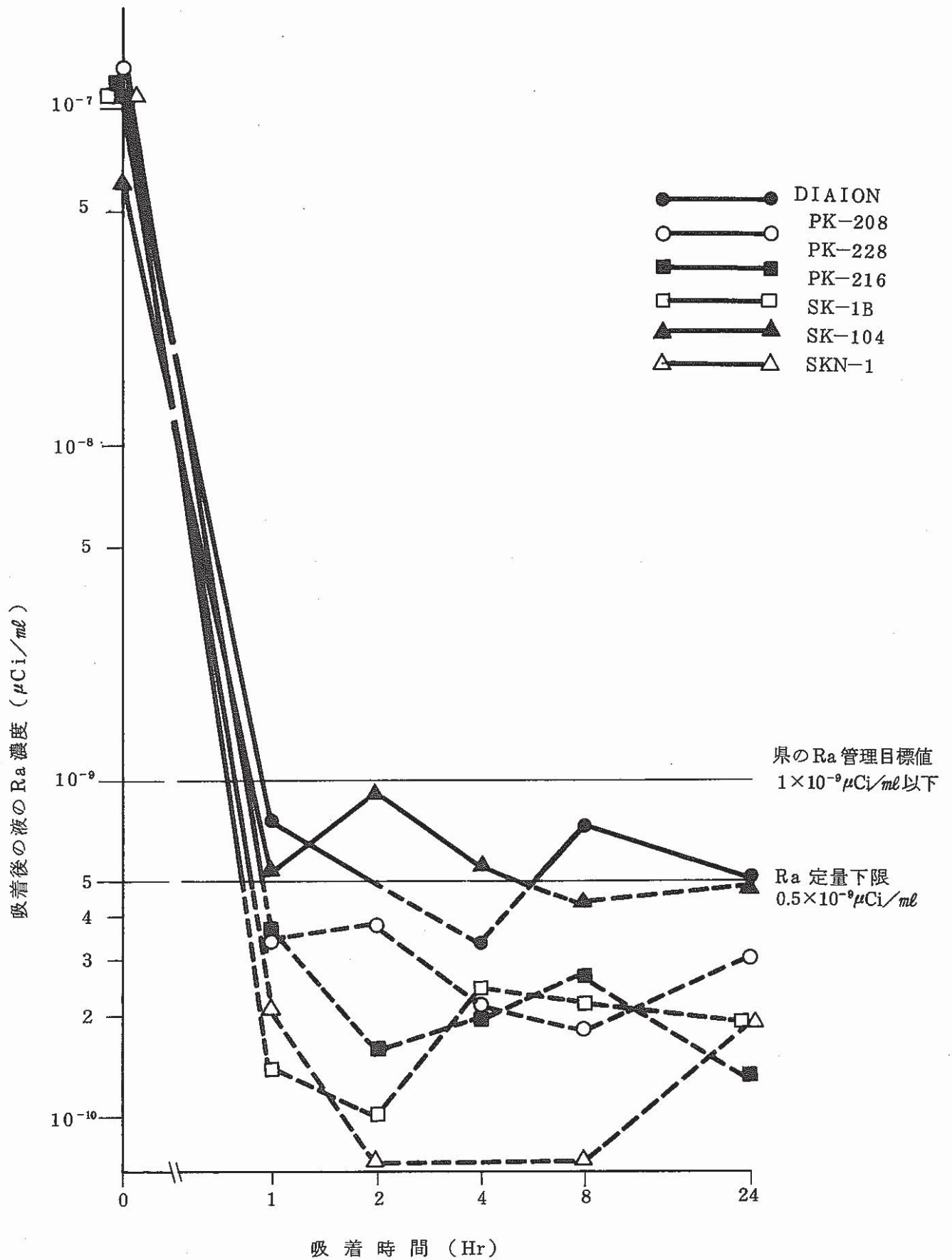


図 2-1 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
(三菱化成品)

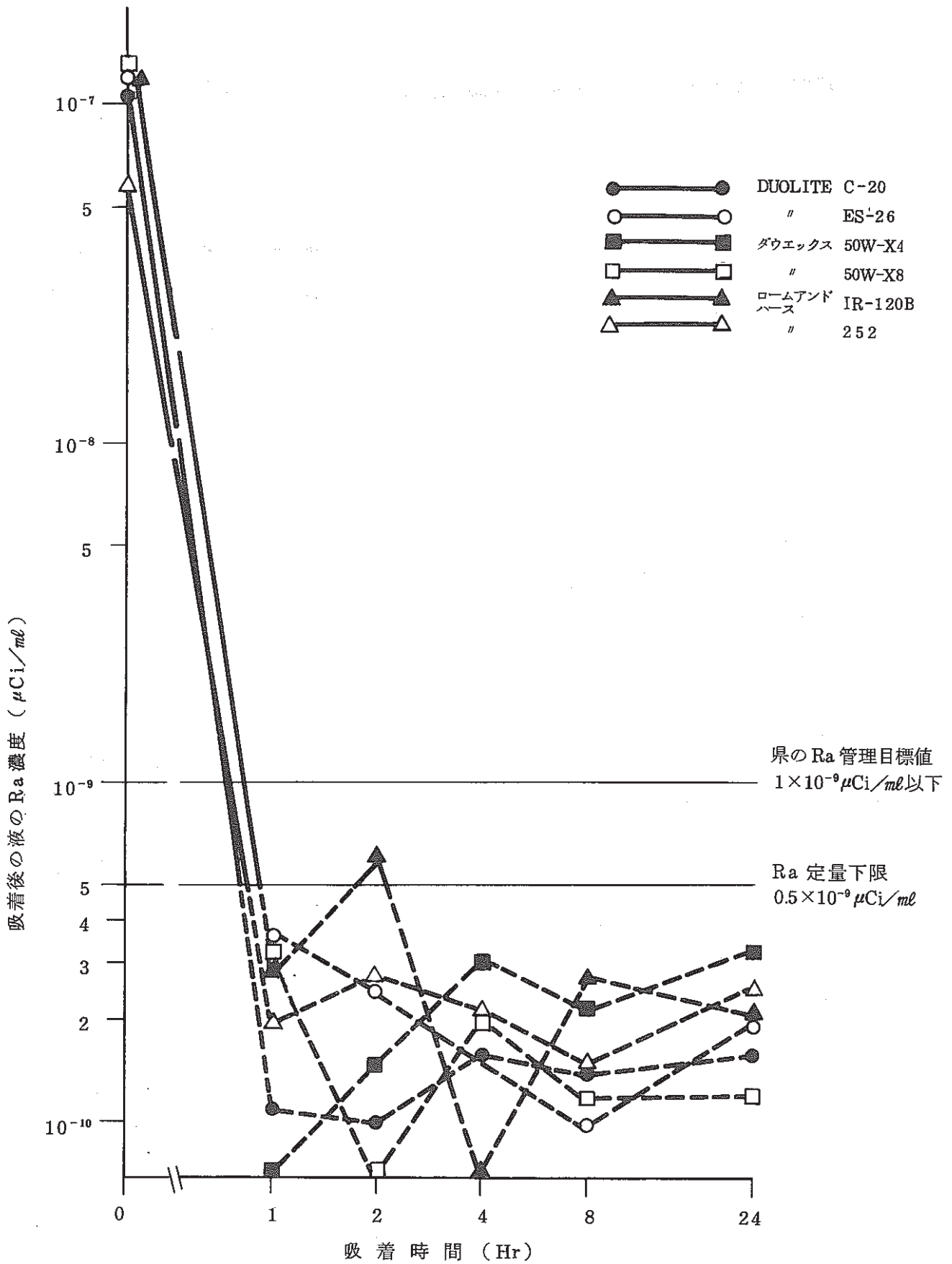


図 2-2 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
 (ダイヤモンドシャムロック, ダウエックス, ロームアンドハース品)

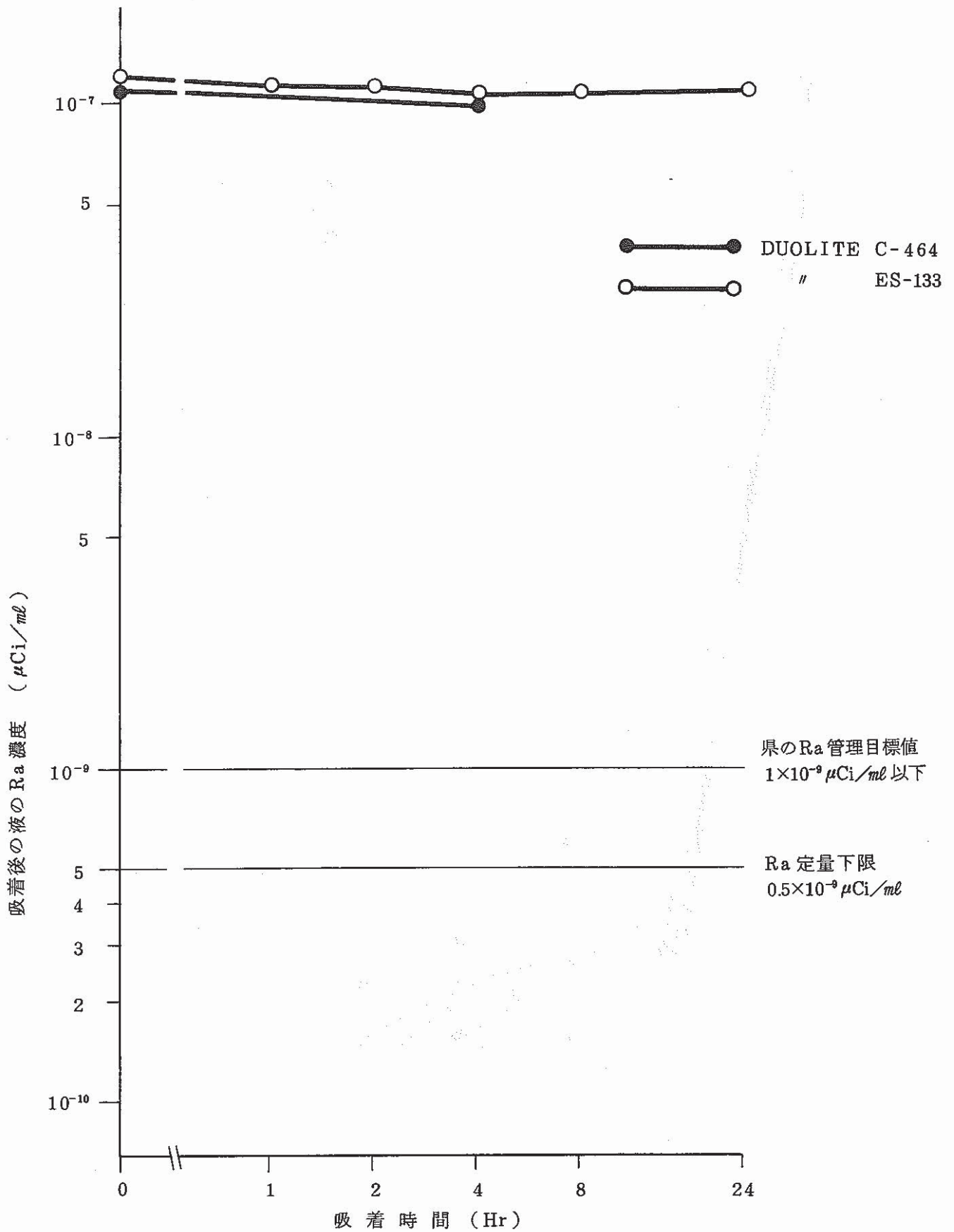


図3 弱酸性陽イオンおよび強塩基性陰イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係

(ダイヤモンドシャムロック品)

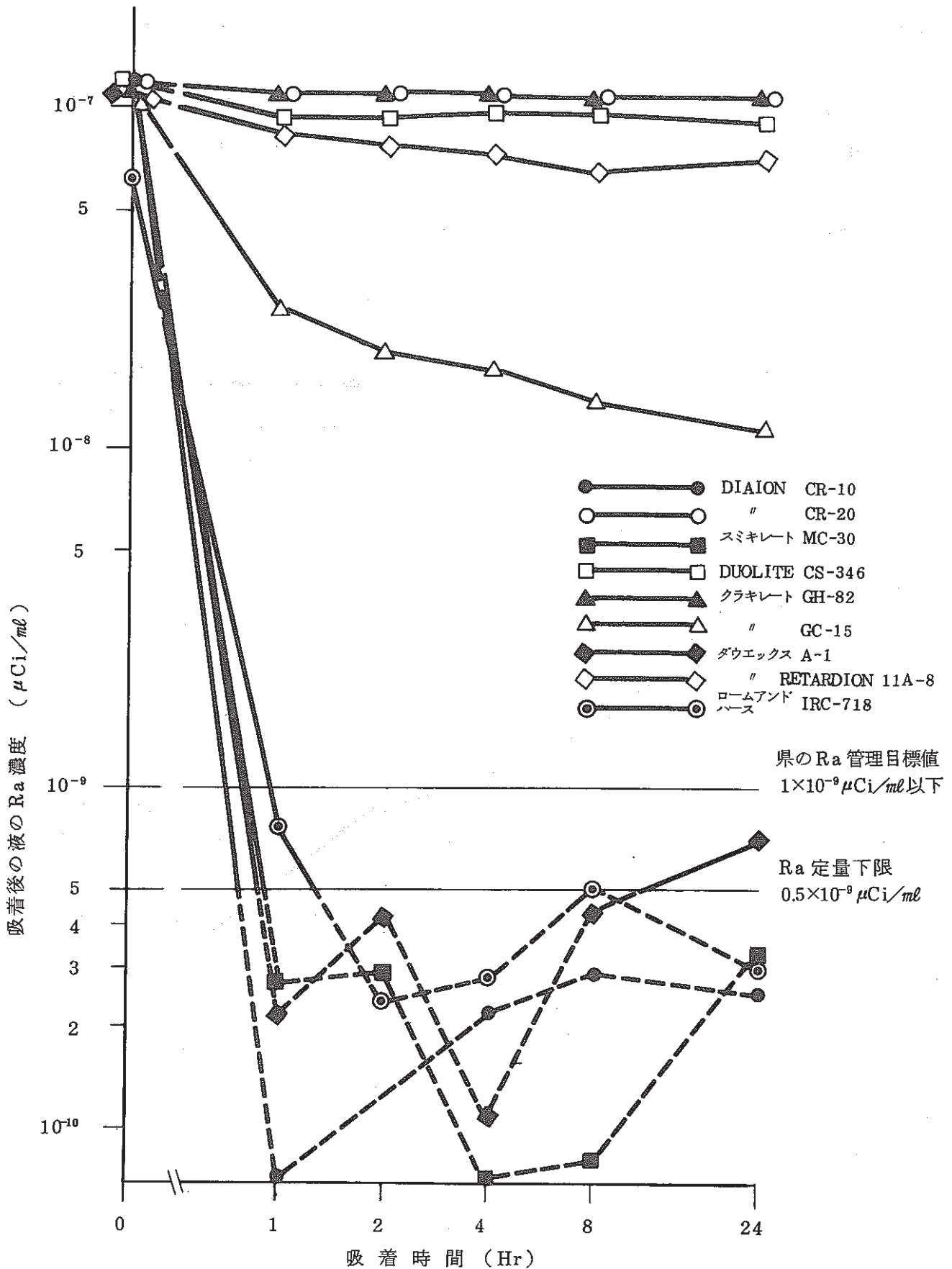


図4 キレート樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
 (三菱化成, 住友化学, ダイヤモンドシャムロック, クラレケミカル, ダウエックス, ロームアンドハース品)

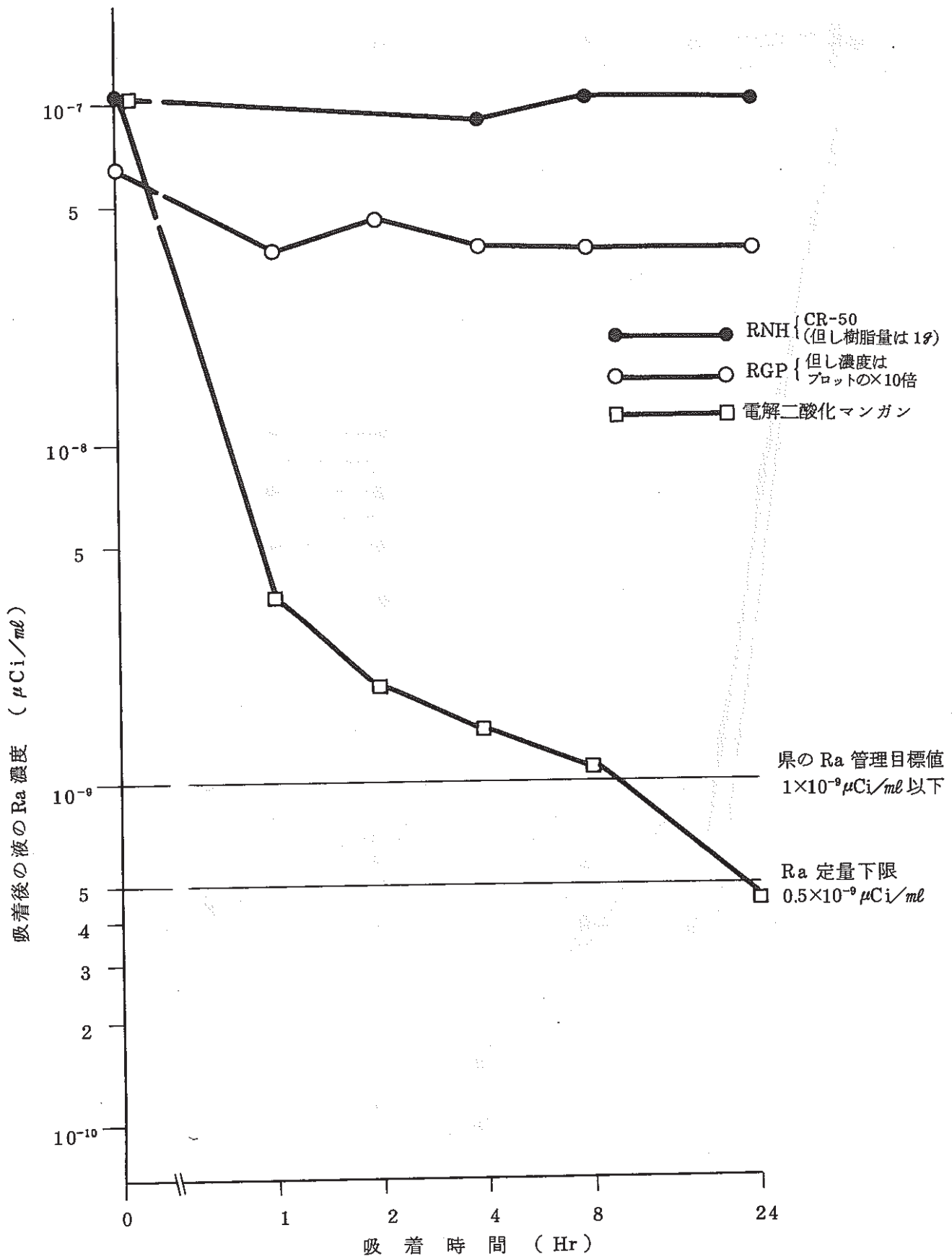


図5 その他樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
(三菱化成, 熊本大学, 東洋曹達品)

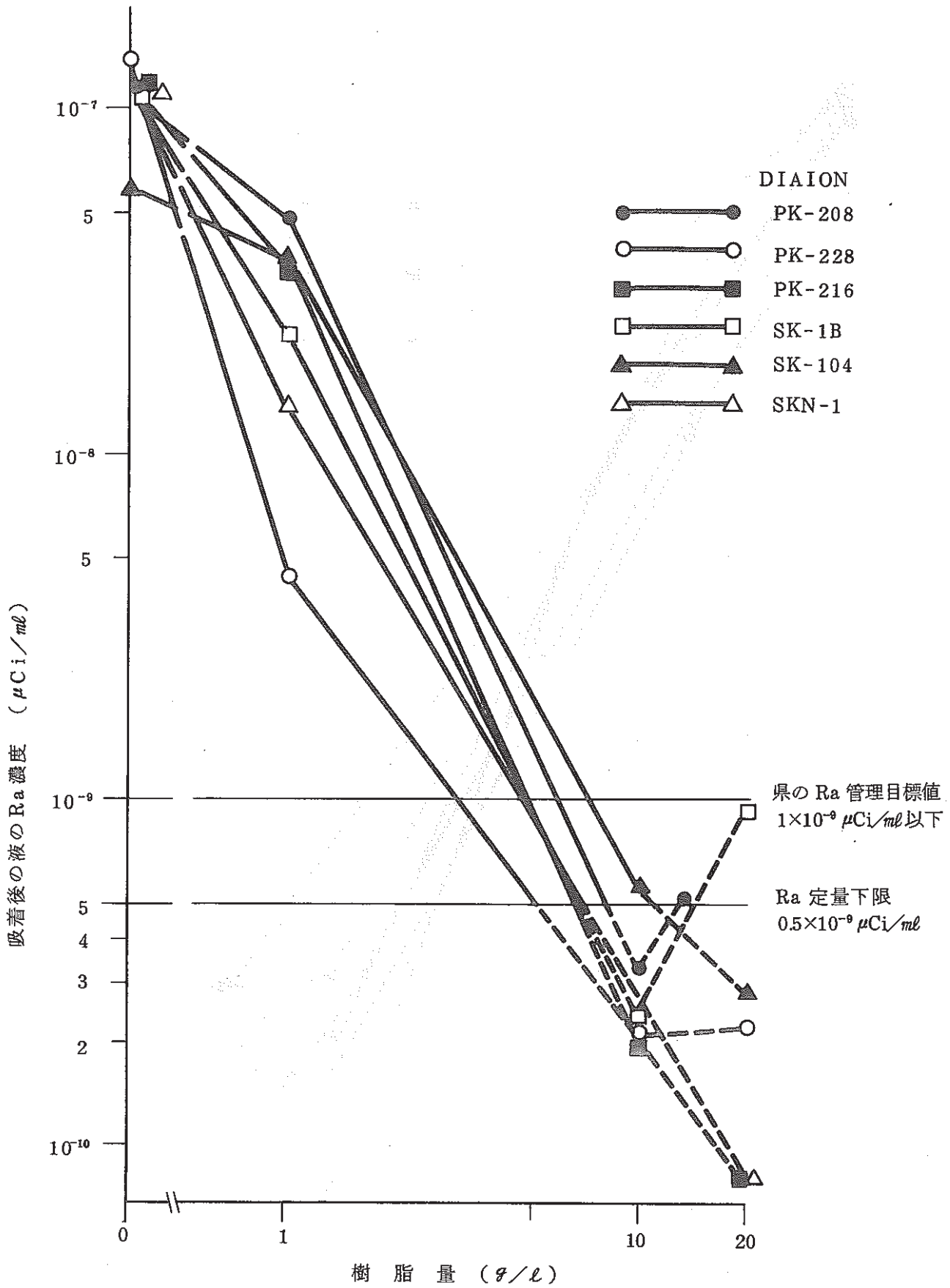


図6-1 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係
(三菱化成品)

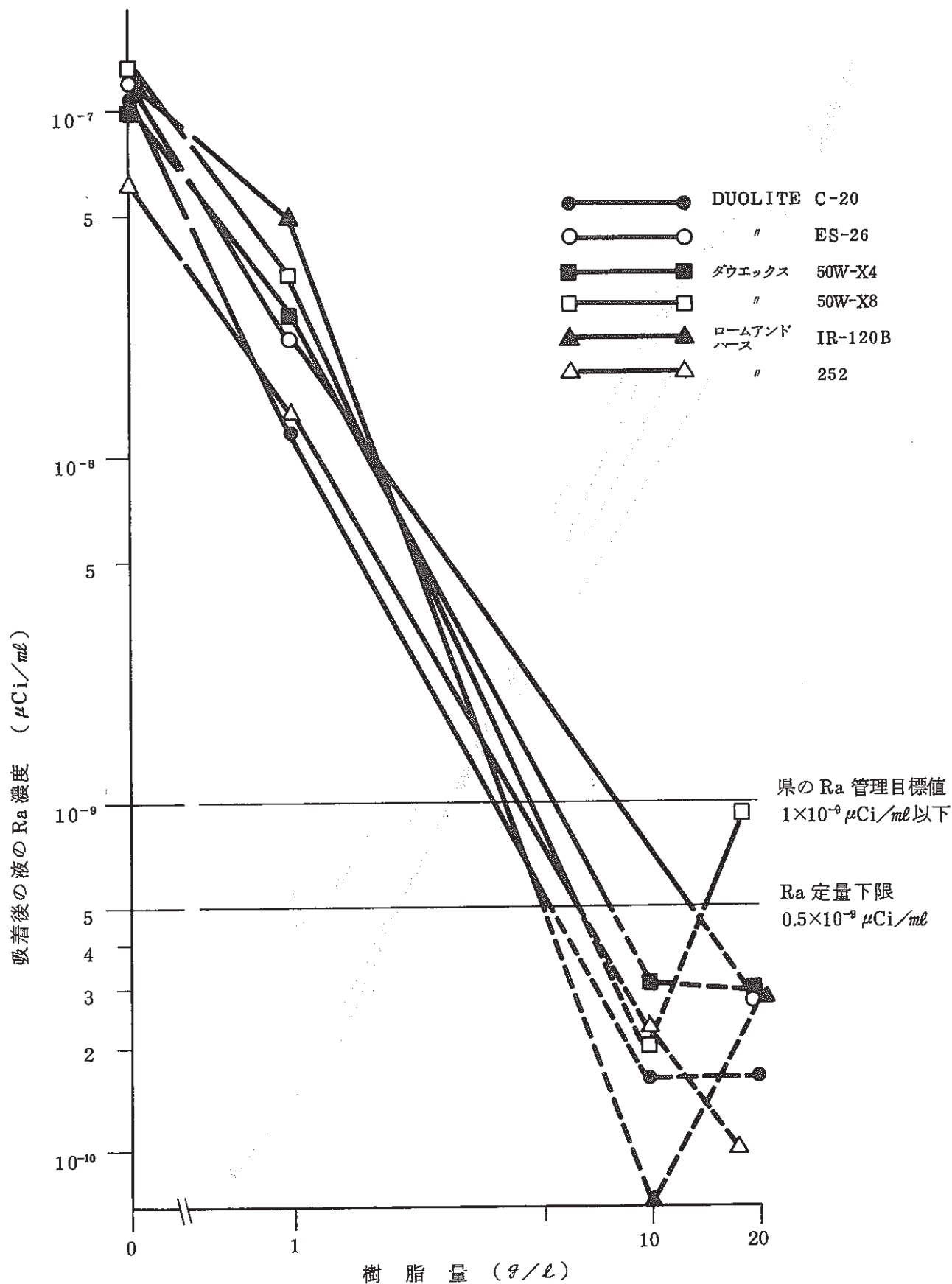


図 6-2 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係
 (ダイヤモンドシャムロック, ダウエックス, ロームアンドハース品)

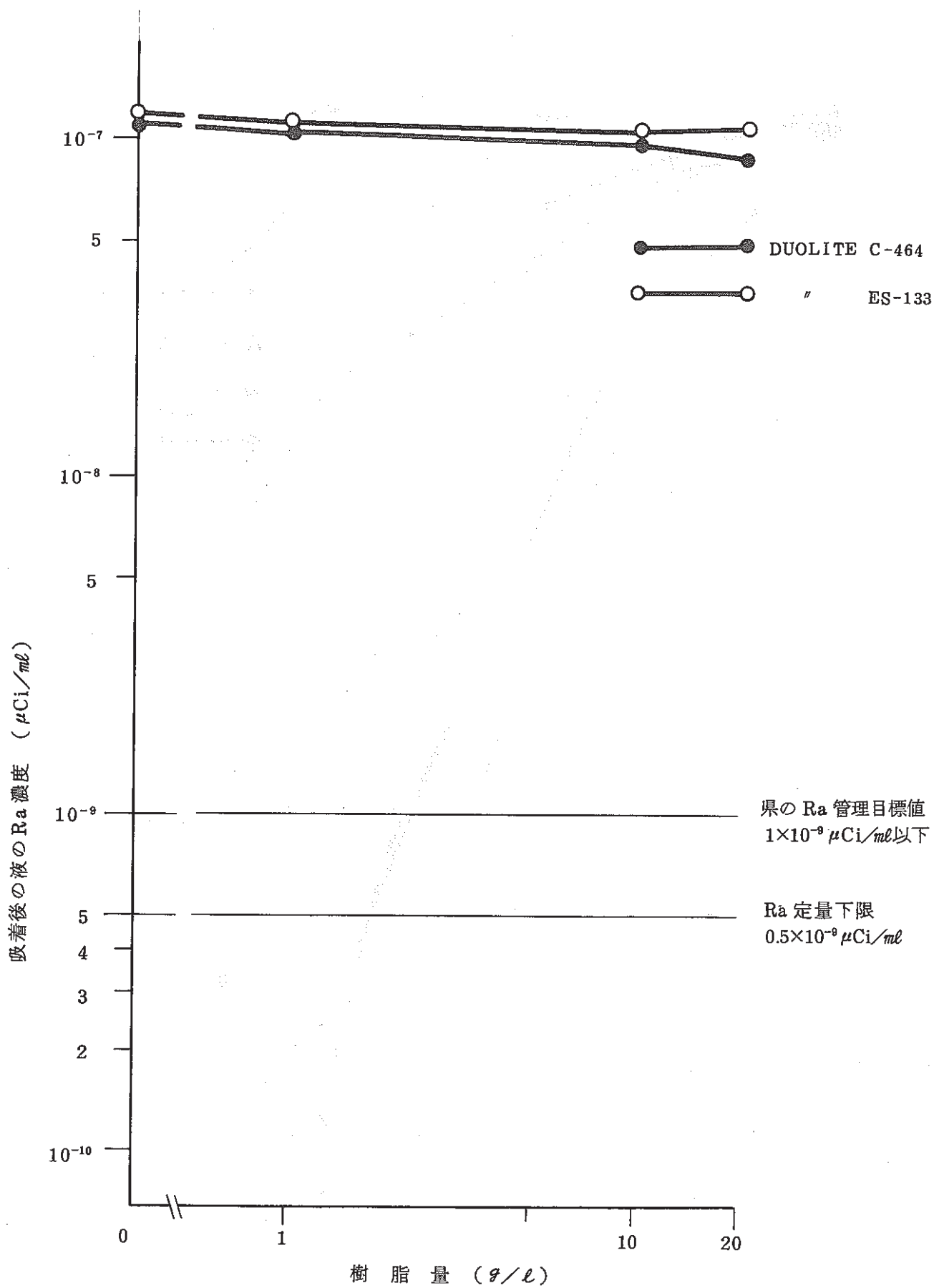


図7 弱酸性陽イオンおよび強塩基性陰イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係
(ダイヤモンドシャムロック品)

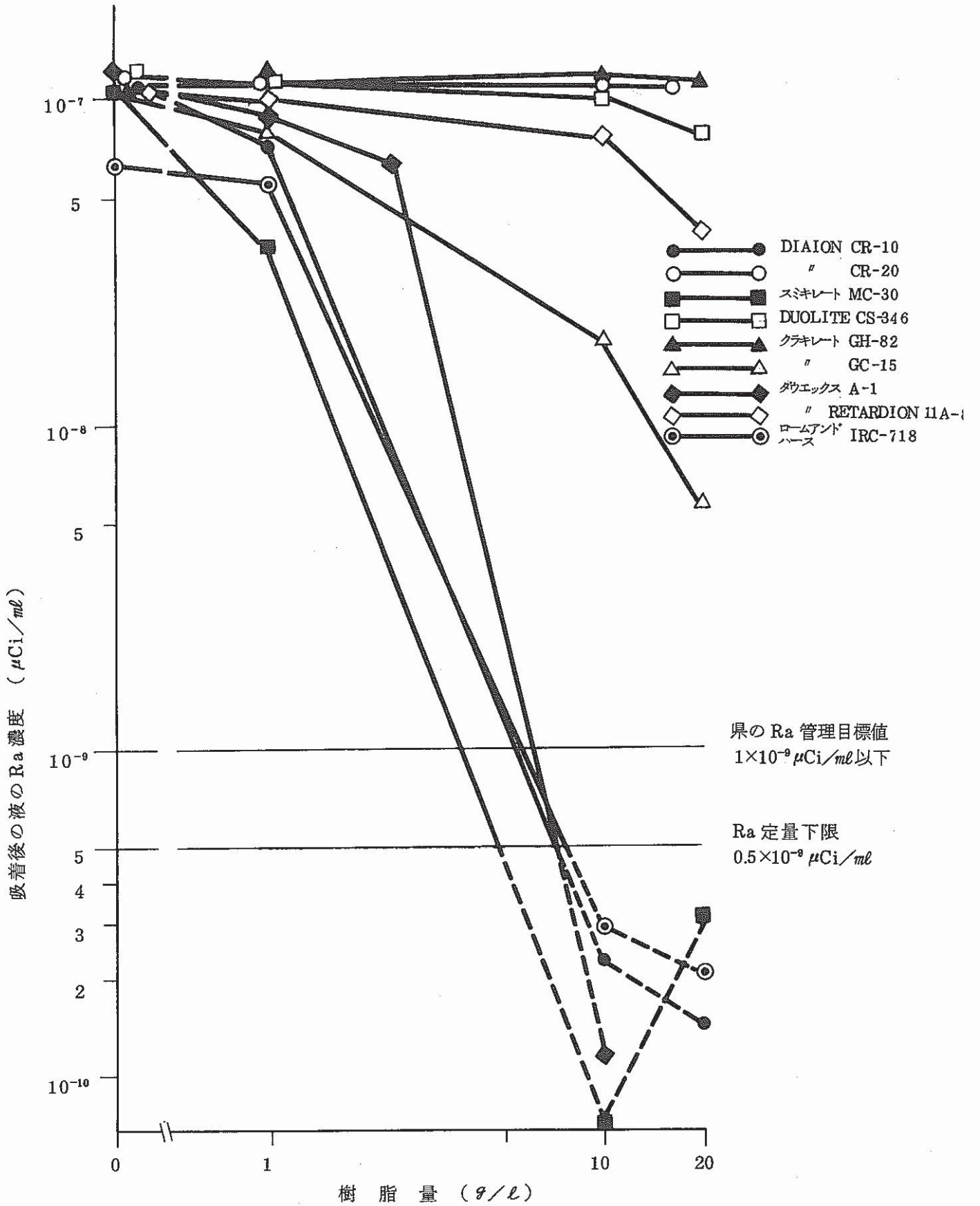


図8 キレート樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係

(三菱化成, 住友化学, ダイヤモンドシャムロック, クラレケミカル, ダウエックス, ロームアンドハース品)

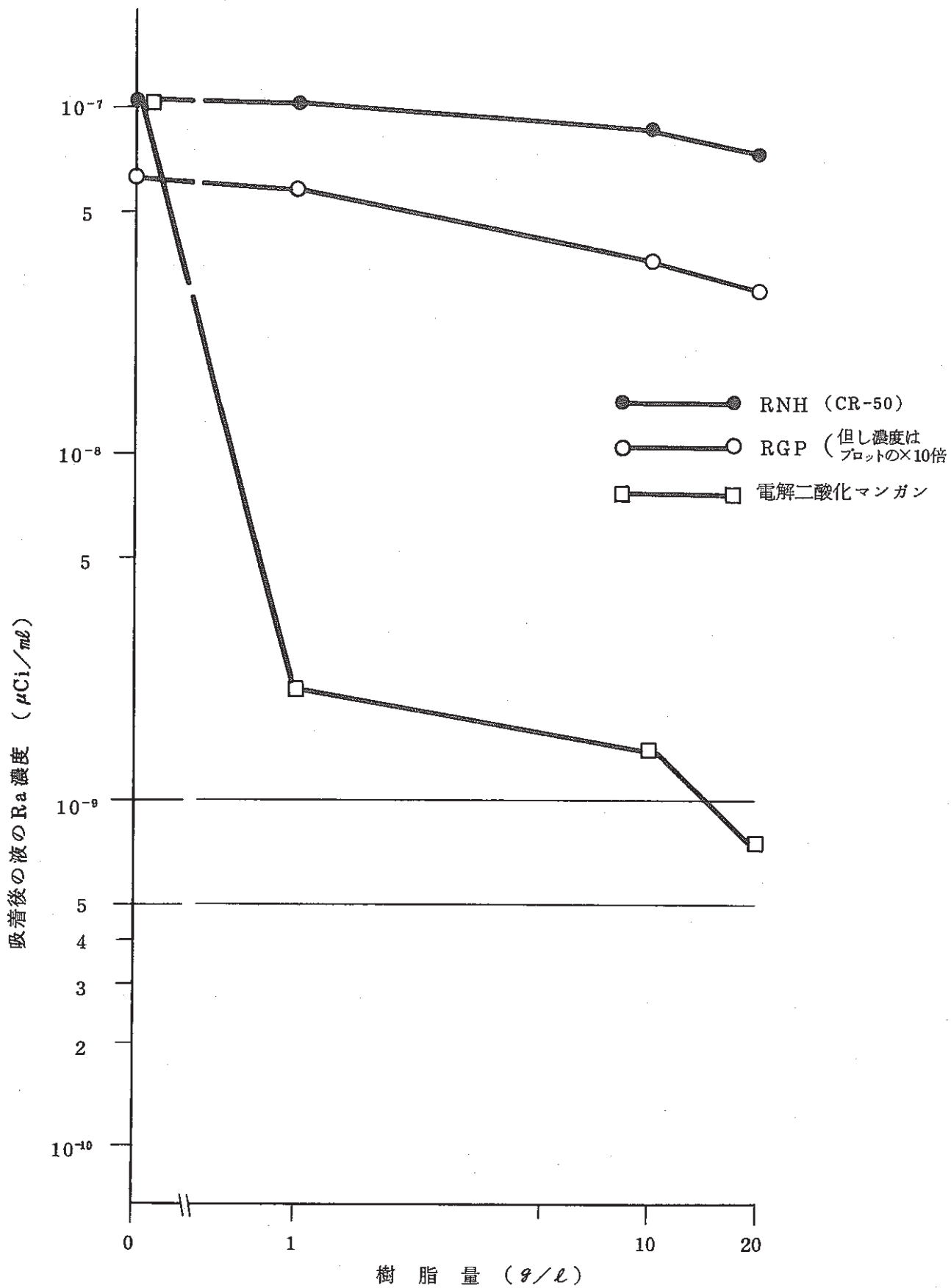


図9 その他樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係
(三菱化成, 熊本大学, 東洋曹達)

表3 バッチ試験によるラジウム吸着結果

Ra 濃度単位: $\times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$

交換体	樹脂名	項目	原水の Ra	吸着後の液の Ra								
				吸着時間 (Hr) *1					樹脂量 (g) *2			
				1	2	4	8	24	1	10	20	
強酸性陽イオン交換樹脂	三菱化成	DIAION PK-208	108	0.75	—	0.33	0.72	0.50	48.6	0.33	(13.4g) 0.51	
		" PK-228	133	0.34	0.37	0.21	0.18	0.29	4.5	0.21	0.22	
		" PK-216	108	0.35	0.16	0.20	0.26	0.13	34.8	0.20	0.08	
		" SK-1B	107	0.14	0.10	0.24	0.22	0.19	2.25	0.24	0.97	
		" SK-104	58.9	0.54	0.95	0.56	0.44	0.49	36.3	0.56	0.28	
		" SKN-1	107	0.21	0.04	—	0.07	0.19	14.1	—	0.08	
	ダイヤモンド ジャムロック	DUOLITE C-20	107	0.11	0.10	0.16	0.14	0.16	11.9	0.16	0.16	
		" ES-26	114	0.36	0.25	—	0.10	0.20	21.4	—	0.27	
	ダウエックス	50W-X4	101	0	0.15	0.30	0.22	0.32	25.2	0.30	0.28	
		" X8	126	0.31	0	0.20	0.12	0.12	32.9	0.20	(18.0g) 0.94	
	ローム アンド ハース	IR-120B	116	0.28	0.61	0.05	0.27	0.21	47.6	0.05	0.27	
		252	58.9	0.20	0.27	0.22	0.15	0.25	13.1	0.22	(17.8g) 0.10	
弱酸性陽イオン	ダイヤモンド ジャムロック	DUOLITE C-464 (CC-4)	108	—	—	98.1	—	—	103	98.1	89.3	
強塩基性陰イオン	ダイヤモンド ジャムロック	DUOLITE ES-133	114	111	111	107	108	108	111	107	110	
キレ 1. ト 樹脂	三菱化成	DIAION CR-10	115	0.04	—	0.22	0.29	0.25	71.2	0.22	0.14	
		" CR-20	113	110	111	109	106	110	112	109	(16.0g) 109	
	住友化学	スミキレート MC-30	103	0.27	0.29	0	0.08	0.33	34.1	0	0.29	
	ダイヤモンド ジャムロック	DUOLITE CS-346	116	92.6	94.8	99.6	101	92.8	109	99.6	75.1	
	クラレ ケミカル	クラキレート GH-82	107	109	110	111	109	109	108	111	(19.0g) 108	
		" GC-15	104	25.7	19.5	17.4	13.8	11.7	77.0	17.4	5.4	
	ダウエックス	A-1	105	0.22	0.43	0.11	0.44	0.71	(1g) 92.7 (2.3g) 61.7	0.11	—	
		RETARDION 11A-8	105	86.2	77.7	74.0	65.8	71.8	96.4	74.0	36.1	
ローム アンド ハース	IRC-718	60.4	0.77	0.24	0.28	0.50	0.31	54.5	0.28	0.20		
そ の 他	三菱化成	RNH (CR-50)	104	—	—	(1g) 86.2	(1g) 101	(1g) 99.0	102	86.2	74.0	
	熊本大学	RGP	620	360	450	360	360	360	580	360	290	
	東洋曹達	電解二酸化マンガン	102	3.5	1.9	1.4	1.1	0.44	2.1	1.4	0.74	

備考 *1: 吸着時間の場合, 樹脂量は 10g
 *2: 樹脂量の場合, 吸着時間は 4Hr
 *3: () 値は樹脂量の変更

表4 バッチ試験による pH の変化

交換体	樹脂名	項目		樹脂投入直後の pH					吸着後の液の pH						
		原水の pH	吸着時間 (Hr)	樹脂量 (g)			吸着時間 ^{*1} (Hr)					樹脂量 ^{*2} (g)			
				1	10	20	1	2	4	8	24	1	10	20	
				1, 2, 4, 8, 24											
強酸性陽イオン交換樹脂	三菱化成	DIAION PK-208	6.8	6.6	6.9	6.6	(13.4g) 6.6	4.2	4.2	4.2	4.2	4.1	7.2	4.2	(13.4g) 4.1
		" PK-228	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.3	7.0	7.5	7.3	7.3	7.3	7.5	7.5
		" PK-216	6.8	2.8	3.3	2.8	2.7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	2.7	1.9	1.9
		" SK-1B	6.9	6.8	6.8	6.8	6.8	6.5	6.8	6.8	6.8	6.8	7.0	6.8	6.7
		" SK-104	6.8	6.4	6.9	6.4	6.2	4.4	4.4	4.4	4.3	4.3	6.6	4.4	4.0
		" SKN-1	6.9	3.1	3.6	3.1	3.0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.2	2.2
	ダイヤモンド シャムロック	DUOLITE C-20	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	7.2	8.0	8.2	8.2	7.0	8.0	8.7
		" ES-26	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.1	7.1	7.1	7.2	7.2	7.0	7.1	7.2
	ダウエックス	50W-X4	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	2.5	2.5
		" -X8	6.9	7.0	7.0	7.0	(18.0g) 7.0	6.7	6.8	7.0	6.9	6.9	7.0	7.0	(18.0g) 7.0
ローム アンド ハース	IR-120B	7.3	3.2	4.0	3.2	2.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.7	2.0	2.0	
	252	6.8	6.8	6.9	6.8	(17.8g) 6.8	6.5	6.6	6.6	6.6	6.6	6.8	6.6	(17.8g) 6.4	
弱酸性陽イオン	ダイヤモンド シャムロック	DUOLITE C-464 (CC-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
陰イオン	ダイヤモンド シャムロック	DUOLITE ES-133	7.3	7.2	7.3	7.2	7.2	6.9	6.9	6.9	6.7	6.7	7.0	6.9	6.8
キレート樹脂	三菱化成	DIAION CR-10	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	9.7	9.9	10.0	10.3	10.4	7.2	10.0	10.5
		" CR-20	7.1	7.1	7.1	7.1	(16.0g) 7.1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.3	7.6	8.2	(16.0g) 8.3
	住友化学	スミキレート MC-30	6.5	6.5	—	—	—	9.4	9.9	10.1	10.3	10.1	7.6	10.1	10.8
	ダイヤモンド シャムロック	DUOLITE CS-346	7.3	7.2	7.2	7.2	7.2	7.4	7.4	7.3	7.3	7.4	7.2	7.3	7.4
	クラレ ケミカル	クラキレート GH-82	6.8	6.8	6.8	6.8	(19.0g) 6.8	2.6	2.5	2.5	2.5	2.4	3.7	2.5	(19.0g) 2.2
		" GC-15	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.8	7.4	7.7	7.9
	ダウエックス	A-1	6.5	9.6	(1g) 7.1 (2.3g) 7.8	9.6	—	10.7	10.7	10.8	10.8	10.6	(1g) 7.5 (2.3g) 7.6	10.8	—
		RETARDION 11A-8	6.5	7.1	6.9	7.1	7.3	8.2	8.1	7.8	7.7	7.6	7.4	7.8	8.1
ローム アンド ハース	IRC-718	7.0	9.5	8.4	9.5	9.8	8.1	8.5	8.6	8.6	8.6	7.1	8.6	10.2	
その他	三菱化成	RNH (CP-50)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	—	—	(1g) 7.0	(1g) 7.0	(1g) 7.0	7.0	7.0	7.0
	熊本大学	RGP	7.0	—	—	—	—	2.5	2.4	2.4	2.4	2.4	2.8	2.4	2.4
	東洋曹達	電解二酸化マンガン	7.0	6.9	6.9	6.9	6.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.8	6.4	3.9	3.6

備考 *1: 吸着時間の場合、樹脂量は10g
 *2: 樹脂量の場合、吸着時間は4Hr
 *3: ()値は樹脂量の変更

第2章 吸着剤によるラジウム吸着カラム試験

ラジウム吸着バッチ試験で良好であった強酸性陽イオン交換樹脂中の11種類とキレート樹脂の4種類の計15種類についてカラム試験を行なった。

1. 実験操作

1) 試料溶液の調製

(1) 原水

ダム水をメンブランろ紙(0.65 μ)にてろ過し、標準ラジウム溶液(付録2参照)を約 $1 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ になるように添加する。添加後のpHは約3.5と低下するので、10%水酸化ナトリウム溶液で中性付近までにpHを調整する。この時、試料液に沈殿物が生成するので、再度メンブランろ紙(0.65 μ)にてろ過する。

(2) 通液(吸着)日数

10mm ϕ \times 450mmHカラムに各樹脂を充填し、蒸留水を200ml/Hrの流速で1日流し、流通内を洗浄後、原水の空間速度を一定(SV10)にして約15~16日流し通液日数による吸着性を調べる。

(3) 樹脂量(膨潤状態)

メスシリンダーで測定した各20mlを10mm ϕ \times 450mmHカラム内に充填する。

2) 吸着剤

(1) デカンテーションおよび乾燥

樹脂を純水により洗浄した後、恒温乾燥器で温度60 $^{\circ}\text{C}$ にて3時間乾燥し、デシケータ中で4時間以上放冷した。

(2) 樹脂名(15種類)

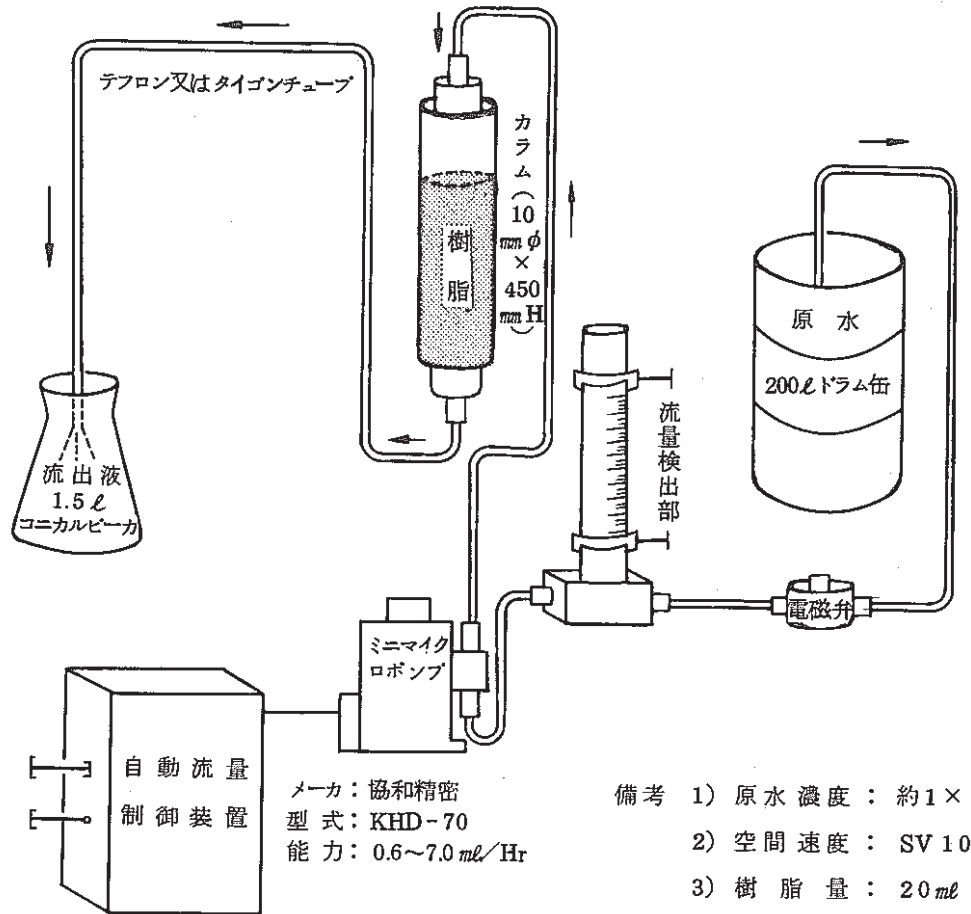
① 強酸性陽イオン交換樹脂 : 11種類(詳細は表12を参照)

② キレート樹脂 : 4種類(詳細は表15を参照)

* 再生は行なわず市販時のイオン形のまま使用した。

3) 操作手順

カラム試験のフローシートの詳細は図10に示す。



メーカー：東京電気特器KK
 型式：TML-12
 能力：76~380または600~3600ml/Hr

メーカー：協和精密
 型式：KHD-70
 能力：0.6~7.0 ml/Hr

- 備考 1) 原水濃度：約 $1 \times 10^{-8} \mu\text{Ci/ml}$
 2) 空間速度：SV 10
 3) 樹脂量：20 ml
 4) 流量：200 ml/Hr
 5) 逆洗およびエア抜き：流出液サンプリング1時間前に毎日行なう。

図10 カラム試験のフローシート

<原理>

電磁弁を開にすると原水はサイフォンの原理でシリンダー内に入り、上部流量検出部の作用で一定容量の原水が入った時に電磁弁が閉となる。

ミニポンプが稼動しているため、シリンダー内の原液は減少し、下部流量検出部の点までくると電磁弁は開になり、シリンダー内に原液をみたくす。

この繰返しによってカラムへ原液を送り込む。シリンダー内の上部流量検出部から下部流量検出部までの原液量は決まっているので、それに要する時間から流量が決定される。これらの操作は自動流量制御装置でおこなわれる。

その流量が設定値より5%以上異なった場合には流量補正をおこなう。

2. 分析成分および方法

- 1) ラジウム：エマネーション法（詳細は図1および付録3を参照）。
- 2) pH：ポケット計 Model pH 51（横河電機）を試料液 1,000 ml に 5 分間放置後、測定する。
- 3) ウラン：アルセナゾⅢによる吸光光度法（詳細は付録4を参照）
- 4) カルシウム：原子吸光光度法（詳細は付録6を参照）

注) ダム廃水中には、いろいろな不純物を多く含んでいる（詳細は付録7を参照）。

その中の代表的なウランおよびカルシウムについて、今回のカラムに充填した各樹脂にどのような挙動を示すか調査した。また、pHについても排出基準があるためどのように変化したか調査した。

3. 実験結果

カラム試験によるラジウム、pH、ウランおよびカルシウム濃度の実験結果を次の表に示す。

表8：カラム試験によるラジウムの吸着結果

表9：カラム試験によるpHの変化

表10：カラム試験によるウランの吸着結果

表11：カラム試験によるカルシウムの吸着結果

また、各樹脂の通液（吸着）日数によるラジウムの影響を次の図に示す。

図11-1：強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と通液日数との関係

（三菱化成品）

図11-2： " " "

（ダイヤモンドシャムロック，ダウエックス，ロームアンドハース品）

図12：キレート樹脂によるラジウム吸着量と通液日数との関係

（三菱化成，住友化学，ダウエックス，ロームアンドハース品）

4. 考察

1) 強酸性陽イオン交換樹脂

11種類の樹脂のラジウム吸着は流出液をみると通液（吸着）日数が約10日目（2,400ベッド）で貫流点（原水濃度）に達しているもの、また15日目（4,800ベッド）になっても未だ貫流点に達していないものもある。

その上、ラジウム濃度の県管理目標値 ($1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$) 以下のラジウム吸着をみると約 500～2,100 ベッド (1 通液量 / 1 樹脂) の範囲である。この結果と樹脂原単位 (樹脂の価格 / 1,000 ベッド) について表 5 に示した。

pH についてはイオン形が Na 型では通液 (吸着) 日数に関係無く 6.5～7.1 の中性付近であるが、H 型では通液日数が 1～2 日 (240～480 ベッド) で 2.4～3.9 付近で、それ以降は中性付近である。

ウランについては通液日数が 1 日ですべての樹脂に吸着され、流出液は定量下限以下 ($\leq 0.030 \text{ mg}/1$) であるが 2 日以降殆んど貫流点に達している。

カルシウムについては通液日数が殆んど 2 日目までには吸着されるが、3 日目以降はほぼ貫流点に達している。

上述の事からラジウム吸着および pH の変化を主体にみると樹脂中では三菱化成品の DIAION の PK-228 および SK-1B, ダイヤモンドシャムロック品の DUOLITE の C-20 および ES-26, そしてロームアンドハース品の 252 が良好であった。

2) キレート樹脂

すべての樹脂のラジウム吸着は、流出液をみると通液 (吸着) 日数が 2 日目 (480 ベッド) で貫流点 (原水濃度) に達していた。

pH についてはイオン形が Na 型のため通液日数に関係無くすべて中性付近 (5.6～7.4) であった。

ウランについては通液日数が 15 日目 (3,600 ベッド) までは吸着され、流出液は定量下限以下 (但しスミキレートの MC-30 は 4 日目から貫流点に達する) であった。

カルシウムについては通液日数が 1～2 日目でほぼ貫流点に達した。

上述の事から、この樹脂についてはラジウム吸着よりはウラン吸着の方に適している事が判った。

5. ま と め

今回のラジウム吸着カラム試験では 11 種類の陽イオン交換樹脂と 4 種類のキレート樹脂の計 15 種類の吸着剤について検討した。

この結果、ラジウム吸着ベッド数と樹脂原単位 (詳細は表 5 を参照) および pH の変化等についてみると強酸性陽イオン交換樹脂が良好であった。

この為、今後のカラム試験では下記の 5 種類の強酸性陽イオン交換樹脂について選択した。

キレート樹脂については良好なものがなくすべて除外した。

三 菱 化 成 品	DIAION	PK-228
"	DIAION	SK-1B
ダイヤモンドシャムロック品	DUOLITE	C-20
"	DUOLITE	ES-26
ロームアンドハース品		252

なお、今後のカラム試験で予定しているラジウム原水濃度 ($55 \sim 86 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$) と空間速度 (SV20) および溶離剤 [(1+6) 塩酸] の一部について、今回事前に行なった。

この結果を表6および表7に示しているが、ラジウム吸着性およびラジウム溶離率とも余り良好で無かった。

今後のカラム試験では、今回事前に行なった結果を検討してラジウム原水濃度と空間速度および溶離剤のスクリーニングを行ない、最終的には1~2種類の強酸性陽イオン交換樹脂を選択していく。

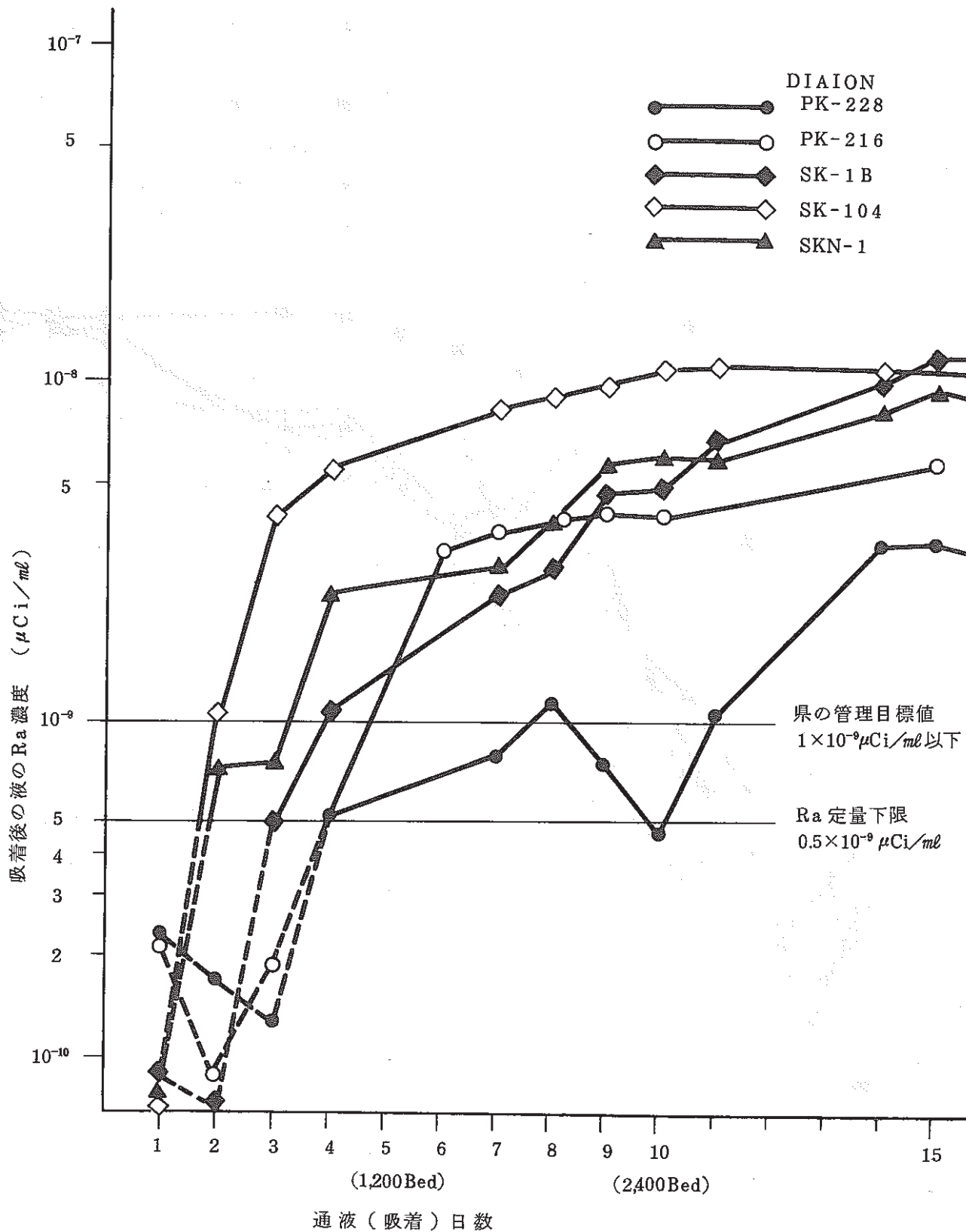


図 11-1 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と通液日数との関係
 (三菱化成品)

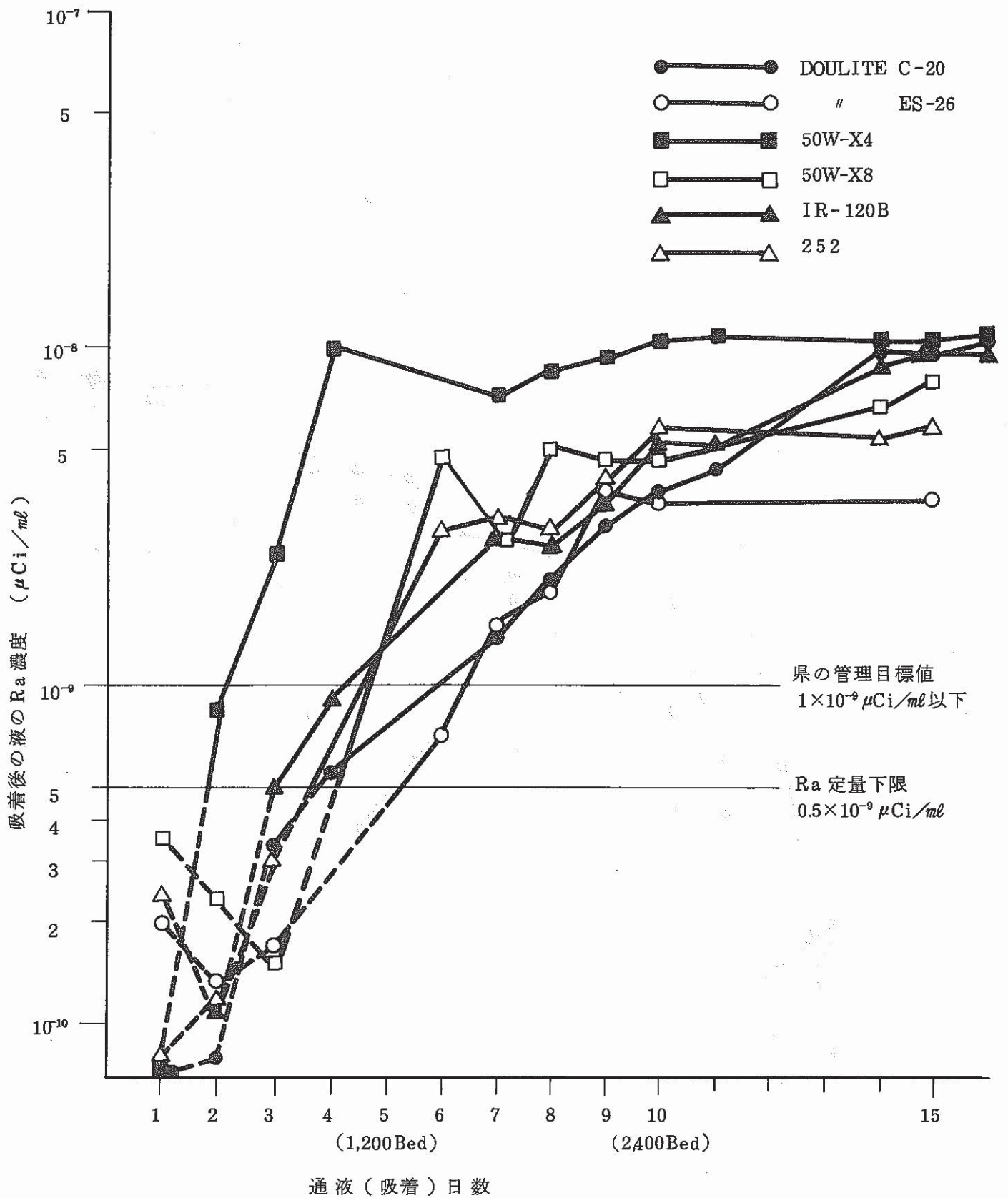


図11-2 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と通液日数との関係
 (ダイヤモンドシャムロック, ダウエックス, ロームアンドハース品)

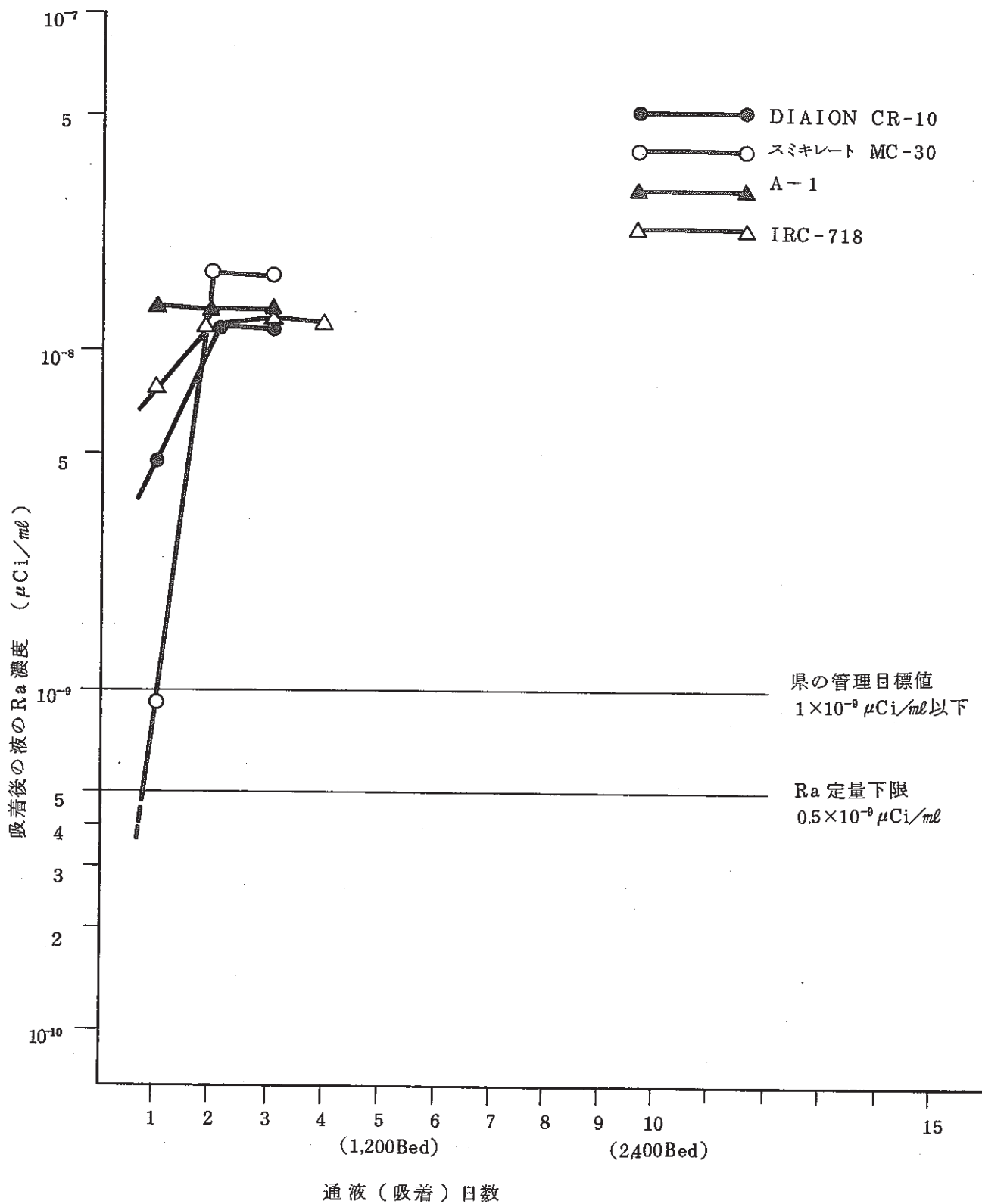


図12 キレート樹脂によるラジウム吸着量と通液日数との関係
(三菱化成, 住友化学, ダウエックス, ロームアンドハース品)

表5 カラム試験によるラジウム吸着ベッド数と樹脂原単位の結果

交換体	項 目 樹 脂 名		価 格 (円) ^{*1}		樹脂原単位 $\left[\frac{\text{樹脂の価格(円)}}{1000\text{ベッド}}\right]$		県の管理目標値までの ベッド数 ^{*3}
			試薬用	工業用	試薬用	工業用	
			1ℓ単位	1ℓ単位 ^{*2}	1ℓ単位	1ℓ単位 ^{*2}	($\frac{\text{ℓ通液量}}{\text{樹脂}}$)
強酸性陽イオン交換樹脂	三菱化成	DIAION PK-228	2,000	1,300	952	619	2,100
		" PK-216	2,050	1,250	1,986	1,211	1,032
		" SK-1B	1,500	900	1,603	962	936
		" SK-104	1,550	950	3,229	1,979	480
		" SKN-1	3,000	2,200	3,906	2,865	768
	ダイヤモンド シャムロック	DUOLITE C-20	— ^{*4}	450	—	318	1,416
		" ES-26	—	700	—	456	1,536
	ダウエックス	50W-X4	14,500	10,000	27,462	18,939	528
		50W-X8	3,600	2,700	5,172	3,879	696
	ロームアンド ハース	IR-120B	3,400	1,140	3,373	1,131	1,008
252		5,400	1,260	5,000	1,167	1,080	
キレート樹脂	三菱化成	DIAION CR-10	7,000	5,000	>29,167	>20,833	< 240
	住友化学	スキレート MC-30	—	3,000	—	12,500	240
	ダウエックス	A-1	31,000	—	>129,167	—	< 240
	ロームアンド ハース	IRC-718	10,600	—	44,167	—	< 240

- 備考 *1 価格 : 参考(目安)
 *2 1ℓ単位 : 100ℓまとめ買いの場合
 *3 県の管理目標値 : $1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci} \cdot \text{Ra}/\text{ml}$ 以下
 *4 — : 市販していない。

表6 カラム試験による pH, ラジウムおよびウラン吸着結果

交換体	樹脂名	分析成分	項目	原水	通液(吸着)後の液				
					通液(吸着)日数				
					1	2	3	4	5
強酸性陽イオン交換樹脂	三菱化成	DIAION PK-228	pH	7.0	7.0	7.1			7.1
			Ra($\times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)	55.3	81.2			37.2	
			U (mg/ℓ)	0.46	0.43	0.44		0.42	
	三菱化成	DIAION SK-1B	pH	7.1	7.0	7.0			7.0
			Ra($\times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)	86.2	44.6			77.1	
			U (mg/ℓ)	0.65	0.66	0.66		0.64	
	ダシヤムモロツドク	DUOLITE C-20	pH	7.0	7.0	7.0			7.1
			Ra($\times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)	55.3	36.0			55.9	
			U (mg/ℓ)	0.46	0.45	0.44		0.44	
キレート樹脂	三菱化成	DIAION CR-10	pH	7.1	6.6	6.9			7.0
			Ra($\times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)	86.2	83.5			77.8	
			U (mg/ℓ)	0.65	0.16	0.37		0.52	
	住友化学	スミキレート MC-30	pH	7.1	6.6	6.8			7.0
			Ra($\times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)	86.2	84.5			83.0	
			U (mg/ℓ)	0.65	0.03	0.06		0.21	

備考 : 樹脂量 10 ml, 空間速度 SV 20

表7 ラジウム溶離剤試験〔(1+6)塩酸を用いた場合〕

交換体	樹脂名	項目	Ra吸着量*1 ($\times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)	Ra溶離量*2 ($\times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)	Ra溶離率 (%)
強酸性陽イオン交換樹脂	三菱化成	DIAION PK-228	642	20.8	3.2
		" PK-216	457	130.8	28.6
		" SK-1B	496	64.6	13.0
		" SK-104	239	136.4	57.1
		" SKN-1	465	153.2	32.9
	ダイヤモンドシャムロック	DUOLITE C-20	492	55.6	11.3
		" ES-26	523	53.8	10.3
	ダウエックス	50W-X4	271	154.2	56.9
		50W-X8	521	240	46.1
	ロームアンドハース	IR-120B	565	139.8	24.7
		252	568	119.8	21.1
	キレート樹脂	三菱化成	DIAION CR-10	31	77.4
住友化学		スミキレート MC-30	39	88.6	227
ダウエックス		A-1	16	18.5	116
ロームアンドハース		IRC-718	23	39.4	171

備考 *1 Ra吸着量 : Ra原水濃度 \times 流入液量 - Ra流出濃度 \times 流出液量

*2 Ra溶離量 : (1+6)HCl溶離剤を用い空間速度SV約3で溶離液量約150ml

表8 カラム試験によるラジウム吸着結果

Ra 濃度単位: $\times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$

交換体	樹脂名	項目	原水の Ra	通液 (吸着) 後の液の Ra															
				通液 (吸着) 日数															
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
強酸性陽イオン交換樹脂	三菱化成	DIAION PK-228	10.6	0.23	0.17	0.13	0.53			0.81	1.15	0.75	0.47	1.07			3.45	3.41	3.12
		PK-216	9.8	0.22	0.09	0.19			3.21	3.72	4.03	4.24	4.10				5.92		
		SK-1B	* 11.9~13.6	0.09	0.03	0.50	1.07			2.40	2.86	4.77	4.84	6.66	*	*	* 10.7	* 12.1	* 11.7
		SK-104	11.1	Tr	1.05	4.01	5.55			8.60	9.43	10.0	11.1	11.5			11.0		11.3
		SKN-1	11.1	0.08	0.73	0.75	2.38			2.94	4.06	5.84	6.14	6.14			8.52	9.80	8.97
	ダイヤモンド シャムロック	DUOLITE C-20	10.6	0.06	0.08	0.33	0.56			1.40	2.05	3.01	3.64	4.32			9.76	9.34	9.97
		ES-26	9.8	0.20	0.13	0.17			0.71	1.49	1.93	3.71	3.55				3.41		
	ダウエックス	50W-X4	* 11.9~10.0	Tr	0.85	2.47	10.1			7.29	8.65	9.49	10.6	10.8	*	*	* 10.3	* 10.1	* 10.7
		50W-X8	* 13.6~10.0	0.35	0.23	0.15			4.64	* 2.78	* 4.88	* 4.47	* 4.68	*	*	* 6.30	* 7.67		
		IR-120B	* 11.9~10.0	0.24	0.11	0.50	0.92			2.70	2.61	3.59	5.10	5.09	*	*	* 8.69	* 9.51	* 9.43
252		* 13.6~10.0	0.08	0.12	0.31			2.94	* 3.15	* 2.93	* 4.05	* 5.67	*	*	* 5.14	* 5.64			
キレート樹脂	三菱化成	DIAION CR-10	* 11.9~13.6	4.96	11.8	11.8								*	*	* *	* *	* *	
	住友化学	スキレート MC-30	* 11.9~13.6	0.94	17.2	16.8								*	*	* *	* *	* *	
	ダウエックス	A-1	* 13.6~10.0	13.7	13.4	13.5								*	*	* *	* *	* *	
	ロームアンドハース	IRC-718	* 11.9~10.0	8.00	11.9	13.0	12.6							*	*	* *	* *	* *	

- 備考 1) 樹脂量 20 ml, 空間速度 SV10
 2) Ra 分析値 ① *印: 原水の変更
 ② Tr印: ブランクレベル
 ③ $0.5 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 以下は参考値

表9 カラム試験による pH の変化

交換体	樹脂名	項目	原水の pH	通液 (吸着) 後の液の pH															
				通液 (吸着) 日数															
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
強酸性陽イオン交換樹脂	三菱化成	DIAION PK-228	6.9	6.8	6.7	6.7	6.7			6.7	6.8	6.8	6.7	6.7			6.6	6.7	6.9
		PK-216	6.8	2.5	6.5	6.6			6.6	6.5	6.5	6.7	6.6				6.8	6.8	
		SK-1B	6.4~6.9*	6.8	6.6	6.7	6.7			6.7	6.8	6.8	6.7	6.7	*	*	* 6.9	* 6.9	* 6.9
		SK-104	6.7	3.0	6.6	6.7	6.8			6.8	6.8	6.7	6.8	6.8			6.8	6.7	6.7
		SKN-1	6.7	2.5	3.9	6.7	6.7			6.8	6.7	6.6	6.9	6.8			6.8	6.7	6.8
	ダイヤモンド シャムロック	DUOLITE C-20	6.9	6.8	6.6	6.7	6.7			6.7	6.8	6.8	6.7	6.7			6.6	6.7	6.9
		ES-26	6.8	6.6	6.5	6.6			6.6	6.6	6.6	6.7	6.7				6.8	6.7	
	ダウエックス	50W-X4	6.7~7.0*	2.5	6.7	6.8	6.9			6.8	6.9	* 6.8	* 6.9	* 6.9	*	*	* 7.0	* 6.8	* 6.8
		50W-X8	6.9~6.8*	6.8	6.8	6.8			6.8	* 6.7	* 6.8	* 6.9	* 6.8	*	*	*	* 6.8	* 6.8	
	キレート樹脂	ロームアンドハース	IR-120B	6.7~7.0*	2.4	3.7	6.8	6.9			6.9	6.9	* 6.8	* 6.9	* 6.9	*	*	* 7.0	* 6.8
252			6.9~6.8*	6.8	6.7	6.8			6.8	* 6.8	* 6.8	* 7.0	* 6.9	*	*	*	* 6.8	* 6.8	
三菱化成		DIAION CR-10	6.4~6.9*	5.8	5.7	6.1	6.1			6.4	6.4	6.4	6.5	6.5	*	*	* 6.8	* 6.7	
住友化学		スキレート MC-30	6.4~6.9*	7.4	5.6	5.8	6.0			6.3	6.3	6.3	6.4	6.4	*	*	* 6.6	* 6.6	
ダウエックス	A-1	6.9~6.8*	6.8	6.9	6.9			6.9	* 6.8	* 6.8	* 6.9	* 6.8	*	*	*	* 7.0	* 6.9		
ロームアンドハース	IRC-718	6.7~7.0*	5.6	5.7	6.8	6.3			6.5	6.6	* 6.5	* 6.7	* 6.7	*	*	* 7.0	* 6.7	* 6.8	

備考 1) 樹脂量 20 ml, 空間速度 SV10

2) pH分析値 *印: 原水の変更

表10 カラム試験によるウラン吸着結果

U濃度単位：mg/l

交換体	樹脂名	項目	原水のU	通液（吸着）後の液のU																
				通液（吸着）日数																
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
強酸性陽イオン交換樹脂	三菱化成	DIAION PK-228	0.09	Tr	0.03	0.12	0.09			0.06	0.07		0.05				0.05		0.07	
		PK-216	0.07	Tr	0.32	0.07			0.07	0.06		0.06						0.04		
		SK-1B	* 0.09~0.10	Tr	0.16	0.09	0.07			0.08	0.04		0.15		*	*	*	* 0.07	*	* 0.07
		SK-104	0.06	Tr	0.07	0.06	0.06			0.05		0.06		0.06				0.07		0.16
		SKN-1	0.06	Tr	0.21	0.07	0.05			0.06		0.06		0.06				0.06		0.09
	ダイヤモンド シヤムロック	DUOLITE C-20	0.09	Tr	0.04	0.09	0.08			0.07	0.09		0.08					0.05		0.06
		ES-26	0.07	Tr	0.13	0.08			0.06	0.06		0.06								0.06
	ダウエックス	50W-X4	0.07	Tr	0.07	0.06	0.06			0.07		*	*	* 0.06	*	*	*	* 0.07	*	* 0.10
		50W-X8	* 0.10~0.09	Tr	0.12	0.10			0.09	0.06	*	*	* 0.07	*	*	*	*	*	*	* 0.07
		IR-120B	0.07	Tr	0.09	0.07	0.06			0.06		*	*	* 0.06	*	*	*	* 0.07	*	* 0.11
ローム アンド ハース	252	* 0.10~0.09	Tr	0.18	0.09			0.08	0.06	*	*	* 0.07	*	*	*	*	*	*	* 0.07	
	三菱化成	* 0.09~0.10	Tr	Tr	Tr	Tr			Tr					*	*	*	*	*	*	
キレート樹脂	住友化学	* 0.09~0.10	Tr	Tr	Tr	0.10			0.10					*	*	*	*	*	*	
	ダウエックス	* 0.10~0.09	Tr	Tr	Tr			Tr	* Tr	*	*	* Tr	*	*	*	*	*	*	* Tr	
	ローム アンド ハース	0.07	Tr	Tr	Tr	Tr			Tr		*	* Tr	*	*	*	*	* Tr	*	* 0.11	
	三菱化成	* 0.09~0.10	Tr	Tr	Tr	Tr			Tr		*	* Tr	*	*	*	*	* Tr	*	* 0.11	

備考 1) 樹脂量 20 ml, 空間速度 SV10

2) U分析値 ① *印：原水の変更

② Tr印：ブランクレベル

表 11 カラム試験によるカルシウム吸着結果

Ca濃度単位: mg/l

交換体	樹脂名	項目	原水のCa	通液(吸着)後の液のCa																	
				通液(吸着)日数																	
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
強酸性陽イオン交換樹脂	三菱化成	DIAION PK-228	65	Tr	Tr	55	66			66	67		67				68		69		
		PK-216	55	Tr	18	57			57		57		55						62		
		SK-1B	* 67~74	Tr	19	68	69				69	70		71		*	*	*	*	*	
		SK-104	56	Tr	57	60	59				61		60		62			61		60	
		SKN-1	56	Tr	10	60	56				61		62		62			63		64	
	ダイヤモンド シャムロック	DUOLITE C-20	65	Tr	Tr	64	66				66	67		67				68		69	
		ES-26	55	Tr	10	57				58		60		60					52		
	ダウエックス	50W-X4	* 58	Tr	59	60	59				61		61		62	*	*	*	*	*	
		50W-X8	* 74~61	Tr	30	75				71	*	* 64	*	* 73	*	*	*	*	*	*	
		ローム アンド ハース	IR-120B	* 58	Tr	61	61	61				62		62		64	*	*	* 63	*	* 64
			252	* 74~61	Tr	40	69				67	*	* 64	*	* 65	*	*	*	*	*	*
	キレート樹脂	三菱化成	* DIAION CR-10	67~74	54	67	69									*	*	*	*	*	
住友化学		* スミキレート MC-30	67~74	4	64	66									*	*	*	*	*		
ダウエックス		* A-1	74~61	68	68	68				*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		
ローム アンド ハース		* IRC-718	58	59	59	60	62								*	*	*	*	*		

備考 1) 樹脂量 20ml, 空間速度 SV10
 2) Ca分析値 ① *印: 原水の変更
 ② Tr印: ブランクレベル

表 12-1 強酸性陽イオン交換樹脂の特性

メーカー	三 菱 化 成					メーカー	三 菱 化 成
樹脂名	DIAION PK-208	DIAION PK-228	DIAION PK-216	DIAION SK-1B	DIAION SK-104	樹脂名	DIAION SKN-1
特 徴	ステレン系強酸性陽イオン交換樹脂。 有機溶媒，強酸，強アルカリその他，還元剤等に安定。 高架橋度品程耐酸化性に優れる。					構造式	SKと同じ
構造式	$ \begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \begin{array}{ccc} \text{SO}_3\text{Na} & \text{-CH-CH}_2\text{-} & \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{[Benzene Ring]} & \text{[Benzene Ring]} & \text{[Benzene Ring]} \end{array} \end{array} $					型	ゲル型
商品のイオン形	H 形	Na 形	H 形	Na 形	H 形	架 橋 度	標 準
色 及 び 形 状	炭褐色透明球状	褐白色不透明球状	炭褐色透明球状	炭褐色透明球状	炭褐色透明球状	商品のイオン形	H 形
見掛密度 [g/L] (参考値)	745	805	789	825	780	色 及 び 形 状	炭褐色透明球状 (無亀裂)
水分含有率 (%)	58~68	37~43	46~52	43~50	57~67	金 属 類	Fe: 100ppm 以下 Cu: 50ppm 以下 重金属: 50ppm (asPb) 以下
交 換 容 量 [meg/ml]	1.2以上	2.05以上	1.75以上	1.9以上	1.2以上	可 溶 物	温水抽出物 0.1%以下 (乾燥樹脂当り)
交 換 容 量 [PCaCO ₃ /L]	95以上	95以上	95以上	95以上	60以上	塩 形 変 換 率	H形 95%以上 Na形 5%以下
有 効 径 (mm)	0.40~0.55	0.40~0.55	0.40~0.55	0.4~0.6	0.4~0.6	粒 度	1190~420μ (420μ未満1%以内)
均 一 係 数	1.6以下	1.6以下	1.6以下	1.6以下	1.6以下	交 換 容 量	H形 4.7 meg/g以上
粒度範囲 [μ] (297μ未満1%以内)	1190~297	1190~297	1190~297	1190~297	1190~297	パ ッ チ 試 験	○
耐用温度 [°C] (Na-, H-形)	120以下 (Na-, H-形)	120以下 (Na-, H-形)	120以下 (Na-, H-形)	120以下 (Na-, H-形)	120以下 (Na-, H-形)	カ ラ ム 試 験	○
有 効 PH 範 圍	0~14	0~14	0~14	0~14	0~14		
パ ッ チ 試 験	○	○	○	○	○		
カ ラ ム 試 験		○					

表 12-2 強酸性陽イオン交換樹脂の特性

メーカー		ダイヤモンドシャムロック	
樹脂名		デュオライト C-20	デュオライト ES-26
化学性		強酸性	強酸性
物理性		Micro -Porous	Macro -Porous
交換基		-SO ₃ H	-SO ₃ H
形状		球	球
販売時の型		Na型	Na型
最高耐久温度 (℃)		150	150
有効作動 pH範囲		0-14	0-14
全交換容量	meq/ml	2.0	1.8
	meq/g	4.8	4.70
実再生剤使用量 (立当り)		5-10% HCl 1.5 ℓ	5-10% HCl 1.5 ℓ
容積変化 (概数)		Na→H+7	H→Na-6
比重		1.32 (Na)	1.30 (Na)
含水率		43~46 (Na)	46~50 (Na)
樹脂質 (母体)		Polystyrene	Polystyrene
粒度分布		16~50メッシュ	
バッチ試験		○	○
カラム試験		○	○

表 12-3 強酸性陽イオン交換樹脂の特性

メーカー	ダウエックス	
樹脂名	50W-X4	50W-X8
樹脂性状 交換基	強酸性 スルホン酸	強酸性 スルホン酸
標準架橋度	8	8
特殊架橋度	1,2,4,10,12,16	1,2,4,10,12,16
市販イオン形 形状	Na ⁺ H ⁺ (20-50) H ⁺ (ファインメッシュ) 球状	Na ⁺ H ⁺ (20-50) H ⁺ (ファインメッシュ) 球状
標準粒度(湿潤) メッシュ	20-50	20-50
特殊粒度(乾燥) メッシュ	50-100, 100-290 200-400, 400<	50-100, 100-200 200-400, 400<
市販密度(g/L) 真比重 水分含有率(%)	Na ⁺ H ⁺ 850 800 1.28 - 44-47, 51-54	Na ⁺ H ⁺ 850 800 1.28 - 44-47, 51-54
体積変化(%) 有効pH範囲	Na ⁺ →H ⁺ =+8% 0-14	Na ⁺ →H ⁺ =+8% 0-14
総交換容量 (架橋度8の場合) gCaCO ₃ /liter Meq/g(乾燥樹脂) Meq/ml(湿潤樹脂)	Na ⁺ H ⁺ 100.0 90.0 4.4 4.8 2.0 1.8	Na ⁺ H ⁺ 100.0 90.0 4.4 4.8 2.0 1.8
選択率 対イオン選択性	Na ⁺ /H ⁺ ≒1.5 1価 Ag>Cs>Rb>K> NH ₄ >Na>H>Li 2価 Ba>Sr>Ca>Mg >Be	Na ⁺ /H ⁺ ≒1.5 1価 Ag>Cs>Rb>K> NH ₄ >Na>H>Li 2価 Ba>Sr>Ca>Mg >Be
耐用温度 耐酸化性	150℃以下 15%熱HNO ₃ 中で 徐々に溶解	150℃以下 15%熱HNO ₃ 中で 徐々に溶解
再生剤 濃度(%)	HCl H ₂ SO ₄ NaCl 4-10 2-8 10-26	HCl H ₂ SO ₄ NaCl 4-10 2-8 10-26
パッチ試験	○	○
カラム試験	○	○

メーカー	ロームアンドハース	
樹脂名	IR-120B	252
分類	強酸性 カチオン交換	強酸性 カチオン交換 MR型
交換基	-SO ₃ M	-SO ₃ M
販売時の形	H ⁺ 形	Na ⁺ 形
形状	球状	球状
市販時の密度(g/L) (参考値)	850	850
水分保有能力(%)	44-48	45-50
有効径(mm)	0.45-0.60	0.40-0.50
総交換容量 (g as CaCO ₃ /L膨潤樹脂) (mg当量/ml膨潤樹脂) (mg当量/g乾燥樹脂)	95 1.9 4.4	87.5 1.75 4.4
最高操作温度(℃) (参考値)	120 (H ⁺ 形, Na ⁺ 形)	135 (H ⁺ 形, Na ⁺ 形)
有効pH範囲(pH)	0-14	0-14
膨潤率(%) (参考値)	5-10 (Na ⁺ →H ⁺)	3-5 (Na ⁺ →H ⁺)
パッチ試験	○	○
カラム試験	○	○

表 13 弱酸性陽イオン交換樹脂の特性

メーカ	ダイヤモンド シャムロック	
樹脂名	デュオライト CS-346	
物理性	Macro -Porous	
交換基	-COOH	
形状	球	
販売時の型	H 型	
最高耐久温度 (°C)	120	
有効作動 pH 範囲	5-14	
全交換容量	meq/ml	3.0
	meq/g	9.0
実再生剤使用量 (立当り)	4% HCl 1ℓ	
容積変化 (概数)	H→Na+55	
比重	1.15	
含水率	52~57(H)	
樹脂質 (母体)	Polyacrylic	
粒度分布	16~50メッシュ	
バッチ試験	○	
カラム試験		

表 14 強塩基性陰イオン交換樹脂の特性

メーカ	ダイヤモンド シャムロック	
樹脂名	ES-133	
樹脂母体	スチレン-DVB	
交換基	4級塩 I 型	
外觀	淡黄色透明一球	
真比重	1.09(C1型)	
見掛比重	710~740 g/ℓ	
粒度分布	-16~+40メッシュ	
含水率 (%)	50~55(C1型)	
交換容量 eq/ℓ	1.2	
有効 pH 範囲	0-14	
耐用最高温度	90°C(C1型)	
販売時の型	C1型	
耐薬品性	良好	
完球	90%以上	
* 圧縮強度 (Chatillon Bead Strength Test) 350~500 g/Bead		
バッチ試験	○	
カラム試験		

表 15-1 キレート樹脂の特性

メーカー	三菱化成	
	DIAION CR 10	DIAION CR 20
樹脂名	スチレン系 ポラス型 重金属に対して選択 性大 交換容量大 化学的安定性大	スチレン系 ハイポラス型 重金属に対して選択 性大 (アルカリ金属イ オン及びアルカリ 金属イオンは全く吸 着せず) 交換容量大 化学的安定性大
特 徴		
構 造 式	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \\ \text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \\ \text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH-} \\ \quad \quad \quad (\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n\text{H} \end{array}$
商品のイオン形	Na形	OH形
色及び形状	淡黄褐色不透明球状	淡黄褐色不透明球状
見掛密度(g/L) (参考値)	715	685
水分含有率(%)	60~70	50~60
交換容量 (mmol/ml)	Cu ²⁺ 0.5以上	Cu ²⁺ 0.5以上
有効径(mm)	0.35~0.55	0.35~0.55
均一係数	1.6以下	1.6以下
純度範囲(μ) (297μ未満1%以内)	1190-297	1190-297
耐用温度(℃)	80以下(H形) 120以下(Na形)	100(OH形)
有効pH範囲	大略1~5	大略4~5
用 途	廃水処理 薬液精製等	廃水処理 薬液精製等
バッチ試験	○	○
カラム試験	○	

メーカー	住友化学	ダイヤモンドシャムロック
樹脂名	スキレート MC-30	デュオライト CS-346
母 体	マクロポラス型 ポリスチレン樹脂	マクロポラス型 3次元架橋ポリマー
官 能 基	重金属イオンと錯体 を形成する弱酸性基	$\begin{array}{c} \text{N-OH 第1級アミド} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \text{オキシム基} \end{array}$
見掛比重	700~800g/L-R	
総交換容量	2.8 eq/L-R	0.75~0.8 eq/L-R
再 生 剤	6~10% HCl or H ₂ SO ₄	2~10% HCl
耐用温度	65℃	
容 積 変 化	2Na型→H型-25% H型→金属型+10%	
販売時の型	2Na型	OH型(フリー型)
形 状	球 状	球 状
粒 度	10~50メッシュ	30~70メッシュ
色	黄白色	白色不透明
含 水 率	45~50%	30~35%
耐薬品性	良好	良好
有効 pH	1.5-9 (好ましくは1.5-6)	0.5-5
バッチ試験	○	○
カラム試験	○	

メーカー	クラレケミカル	
樹脂名	クラキレート GH-82	クラキレート GC-15
外 観	淡黄白色半透明球状	淡黄白色半透明球状
商 品 型	Cl型	Ca型
見掛密度	約780g/L(参考値)	約800g/L(参考値)
含 水 率	約50%	約50%
粒 度	10~60メッシュ	20~60メッシュ
総交換容量	2.0 meq/ml-R	0.8 mol Cu ²⁺ /L-R
耐熱温度	100℃以上	100℃
容 積 変 化	0.8(付加型/遊離型)	Ca型→H型-20~30% H型→金属型-5~15%
適 用 pH	1~10	1~10
耐薬品性	良好	良好
再 生 剤		7.5~15% Ca(OH) ₂ 10% CaCl ₂ ·2H ₂ O 5% NH ₄ OH
交 換 基	弱塩基性アニオン	同左(イミノ基 カルボキシル基)
バッチ試験	○	○
カラム試験		

表15-2. キレート樹脂の特性

メーカー	ダウエックス	
樹脂名	A-1	RETARDION 11A-8
樹脂性状	キレート樹脂	スネークケージ樹脂
交換基	Imino Diacetate	$R < \begin{matrix} N^+(CH_2)_3 \\ CH-COO^- \end{matrix}$
標準架橋度	—	—
特殊架橋度	—	—
市販イオン型	Na ⁺	H ⁺ & OH ⁻
有効径	球状	球状
形状	球状	球状
標準粒度(湿潤)	—	—
メッシュ	—	—
特殊粒度(乾燥)	50-100	50-100
メッシュ	—	—
市販密度(g/L)	700	—
真比重	—	—
水分含有率(%)	65-80	—
体積変化(%)	Na ⁺ →Ca ⁺⁺ = -56%	—
有効pH範囲	2.5-14	4-14
交換容量	NH ₄ ⁺	—
gCaCO ₃ /liter	—	—
Meq/g(乾燥樹脂)	—	—
Meq/ml(湿潤樹脂)	0.6	—
選択率	Cu ⁺⁺ /Na ⁺ ≒ 126	—
対イオン選択性	Cu > Hg > Ni > Pb > Zn > Co > Cd > Fe ⁺⁺ Mn > Ba > Ca > Na	I > Br > Cl > OAC Cl > OH > CO ₃ > SO ₄ Li > Na ⁺
球状性	90%以上	—
ベッド膨張率	最大50%	—
線速度M/H(25°C)	1.47	—
圧損	1.100 g/cm ² /m	—
(線速度=12.2M/H)	—	—
耐用温度	100°C以下	100°C 不溶
耐酸化性	良好	熱15% HNO ₃ 中で 徐々に溶解
再生剤	HCl NaOH	—
濃度(%)	1-5 4	—
バッチ試験	○	○
カラム試験	○	—

メーカー	ロームアンドハース
樹脂名	IRC-718
分類	キレート樹脂 MR型
交換基	-N=(CH ₂ COO) ₂ M
販売時の形	Na ⁺ 形
形状	形状
市販時の密度(g/L)	673
(参考値)	—
水分保有能力(%)	64-72
有効径(mm)	0.30-0.84
総交換容量	—
(g as CaCO ₃ /L 膨潤樹脂)	80
(mg当量/ml 膨潤樹脂)	1.6
(mg当量/g 乾燥樹脂)	7.4
最高操作温度(°C)	120 (Na ⁺ 形) 80 (H ⁺ 形)
(参考値)	—
有効pH範囲(pH)	1.5-14
膨潤率(%)	45-55 (H ⁺ →NH ₄ ⁺)
(参考値)	10-15 (H ⁺ →Cu ⁺⁺)
バッチ試験	○
カラム試験	○

第3章 逆浸透装置によるラジウム吸着試験

逆浸透装置はかん水の淡水化，食品工業の汚水処理および精製水製造等に幅広く適用されている点に注目し，今回，ラジウム吸着試験を行なった。

1. 実験操作

1) 試料溶液の調製

(1) 原 水

ダム廃水をメンブラン濾紙（ 0.65μ ）にて濾過し，標準ラジウム溶液（付録2参照）を約 $1 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ になるように添加する。添加後の pH は約 3.5 と低下するので，10% 水酸化ナトリウム溶液で中性付近まで pH を調整する。この時，試料液に沈殿物が生成するので，再度メンブラン濾紙（ 0.65μ ）にて濾過する。

この液を逆浸透装置で5分間無負荷運転し混合した液。

(2) 浸透液

原水を70,000 mlポリビンに入れた後，逆浸透装置を所定の操作条件で運転し，逆浸透（ソルロックス）膜を透過した液。

(3) 濃縮液

原水を70,000 mlポリビンに入れた後，逆浸透装置を所定の操作条件で運転し，逆浸透膜を透過せず循環した液。

(4) 通液時間

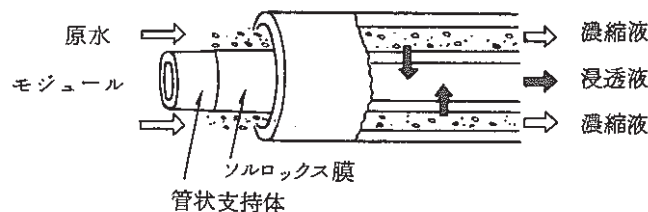
原水を70,000 mlポリビンに入れた後，逆浸透装置を所定の操作条件で運転し始めてから5，10，20，30，40および50分間の通液時間によるラジウム濃度を調べる。

2) 装 置

(1) 装置名：逆浸透装置

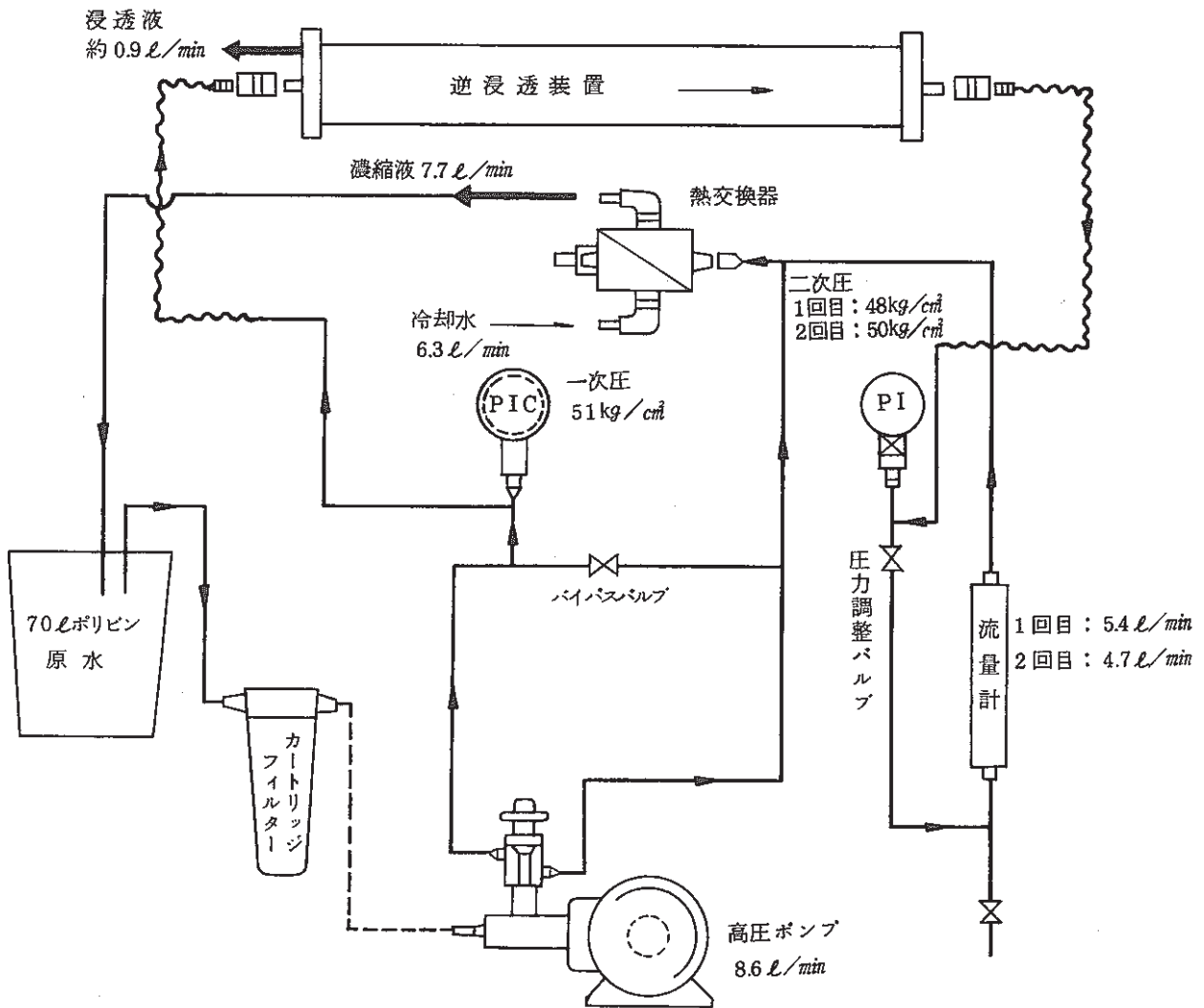
(2) 型式：RT-2（住友化学製）

(3) 基本構造：下記の基本単位がモジュールの中に多数組み込まれている。



3) 操作手順

逆浸透装置のフローシートは図13に示す。



注) 1回目および2回目が記入されていないものは同一条件

図13 逆浸透装置のフローシート(2回行なり)

<原理>

原水を70,000 mlポリビンに装入し、高圧ポンプを作動させた後、バイパスバルブと圧力調整バルブを絞って所定の圧力および所定の流量を調整する。

次に熱交換器の冷却水量を調節して濃縮液の温度を一定に保つ。

今回の流量バランスは原水8,600 ml/minに対し、浸透液は900 ml/minであった。

2. 分析成分および方法

- 1) ラジウム : エマネーション法 (詳細は図1および付録3を参照)。
- 2) pH : HORIBA PH-meter/F-7ADを試料液 1,000 mlに5分間放置後、測定する。
- 3) ウラン : アルロナゾIIIによる吸光光度法 (詳細は付録4を参照)。
ただし、低濃度 0.2 mg/l以下はストリップングボルタンメトリー法 (詳細は付録5を参照)。
- 4) 導電度 : 横河電機 Model SC 51を試料液 100 mlに5分間放置後、測定する。
- 5) 流量 : ストップウォッチで1000 mlメスシリンダー一定容の時間を測定。

3. 実験結果

逆浸透装置による分析成分の実験結果を次の表に示す。

表 16 : 逆浸透装置によるラジウム, pH, ウラン, 導電度および流量の結果

また、逆浸透装置の通液時間によるラジウム濃度の影響、そして圧力調整二次圧および通液時間と浸透液量との影響を次の図に示す。

図 14 : 逆浸透装置によるラジウム濃度と通液時間の関係

図 15-1 : 逆浸透装置による浸透液量と圧力調整二次圧の関係

図 15-2 : 逆浸透装置による浸透液量と通液時間の関係

4. 考 察

逆浸透装置によるラジウム吸着性を浸透液側でみると、第1回および第2回目実験結果とも通液時間に関係無く、すべて県の管理目標値 ($1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci/ml}$) 以下であり、良好であった。

ウラン吸着についても同様であり、すべて 0.01 mg/l以下であり、良好であった。

pHについては若干低目 (5.0 ~ 5.7) 傾向であった。

流量については圧力調整二次圧が約 50 kg/cm² (常用圧力) の場合、浸透液量が約 900 ml/minであり、通液時間とともにごく僅かであるが減少傾向が認められる。

次に流量バランスから濃縮液についてラジウムおよびウランの推定濃度値を求め、どのように挙動しているかを次頁の表に示す。

表17 流量バランスからのラジウムおよびウランの比

項目 実験回数 値 通液時間 (min)	流 量		ラ ジ ウ ム						ウ ラ ン					
	1回目	2回目	1 回 目			2 回 目			1 回 目			2 回 目		
	濃 縮 液		実測	推定	実測	実測	推定	実測	実測	推定	実測	実測	推定	実測
	ℓ		×10 ⁻⁹ μCi/ml		推定	×10 ⁻⁹ μCi/ml		推定	mg/ℓ		推定	mg/ℓ		推定
0<原水>	598	620	94	94	1.00	93	93	1.00	0.25	0.25	1.00	0.72	0.72	1.00
5	55.2	57.6	118	102	1.16	99	100	0.99	0.265	0.27	0.98	0.80	0.78	1.03
10	49.5	51.8	133	114	1.17	105	111	0.95	0.30	0.30	1.00	0.88	0.86	1.02
20	39.6	41.7	164	142	1.15	144	138	1.04	0.365	0.38	0.96	0.99	1.07	0.93
30	29.5	31.6	188	191	0.98	180	182	0.99	0.43	0.51	0.84	1.31	1.41	0.93
40	19.8	21.6	301	284	1.06	239	267	0.90	0.635	0.76	0.84	1.89	2.07	0.91
50	10.2	11.7	362	551	0.66	328	493	0.67	1.06	1.47	0.72	2.77	3.82	0.73
54	-	6.8	-	-	-	425	848	0.50	-	-	-	3.82	6.56	0.58

備考 1) 流量の求め方 ① 1回目の40分の場合： $29.5\ell - 1.2\ell - 10 \times 60\text{sec} / 70\text{sec} / \ell = 19.8\ell$
 ② 2回目の40分の場合： $31.6\ell - 1.5\ell - 10 \times 60\text{sec} / 70\text{sec} / \ell = 21.6\ell$

\downarrow 通液時間30分時の液量 \downarrow 分析用量 \downarrow 浸透液量

2) 推定値の求め方 ラジウム1回目の40分の場合： $\frac{94 \times 59.8}{19.8} = 284$
 \downarrow 原水濃度 \downarrow 通液時間0分時の液量 \downarrow 通液時間40分時の液量

上の表から、ラジウムは通液時間の40分までは殆んど濃縮液中に含まれるが、50分になると濃縮液中に $\frac{2}{3}$ 、残りは逆浸透膜(ソルロックス膜)に $\frac{1}{3}$ 付着され、54分になると濃縮液中に $\frac{1}{2}$ 、残りは逆浸透膜に $\frac{1}{2}$ 付着される。

ウランについては、通液時間の10分までは殆んど濃縮液中に含まれるが、20分以降になると逆浸透膜に逐時付着され、54分では約 $\frac{2}{3}$ 付着される。

5. ま と め

逆浸透装置によるラジウム吸着試験の結果、ラジウム濃度はすべて県の管理目標値($1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)以下であり、良好であった。

また、ウラン濃度についてもすべて $0.01 \text{mg}/\ell$ 以下であり、良好であった。

しかしながら、ダムには化学沈殿でラジウムを除去した際の沈殿物である硫酸バリウムが捨てられているので、ダム廃水中にはバリウムイオンが存在すると推定される。したがって硫酸バリウムの逆浸透膜上への沈着が考えられ、逆浸透膜の機能が阻害されるであろう。

また、今回の実験で判明したように逆浸透膜に付着したラジウムおよびウラン等の洗浄ならびに回収方法、そして逆浸透膜の寿命について検討していかなければならない。

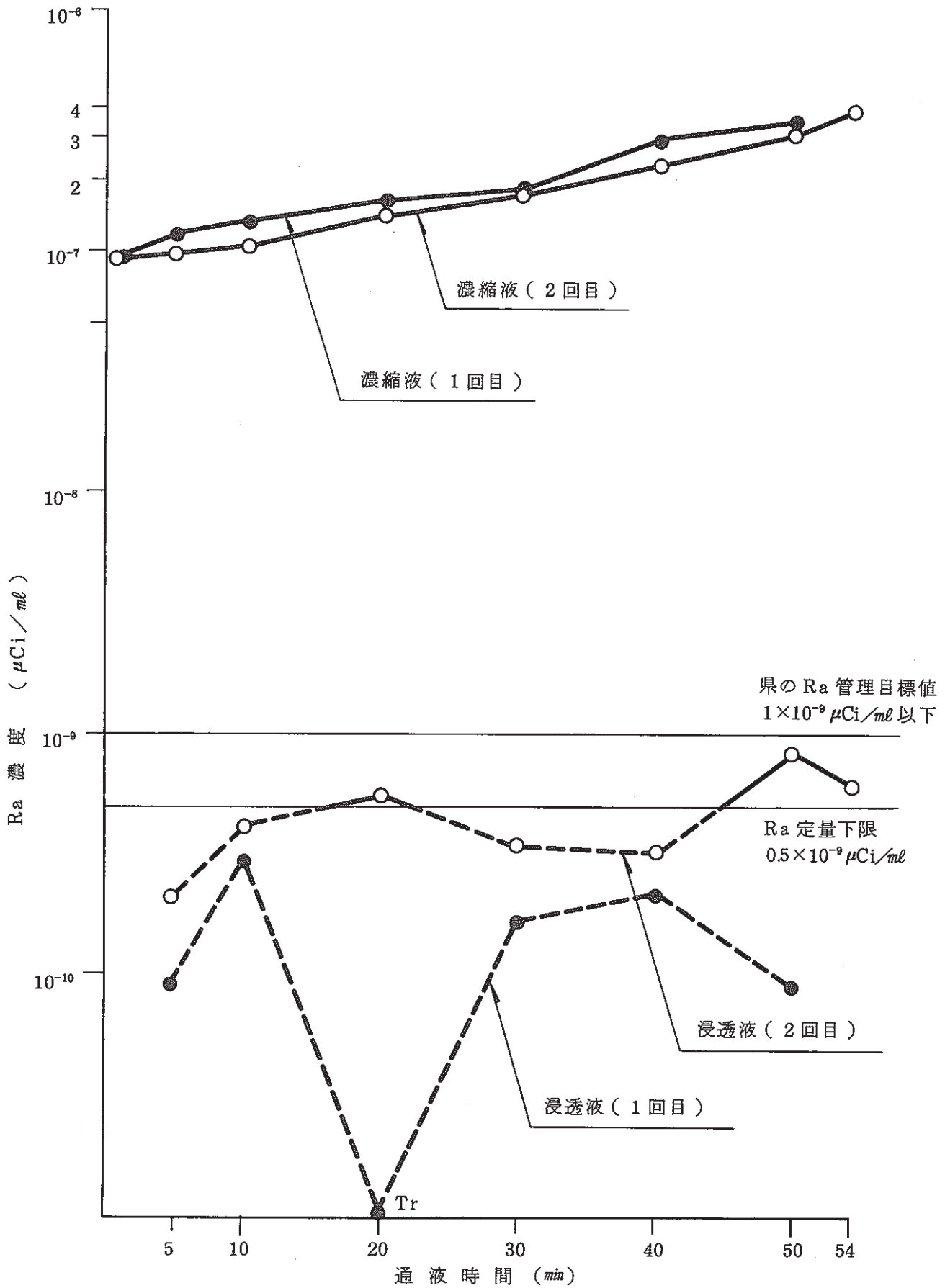


図 14 逆浸透装置によるラジウム濃度と通液時間との関係

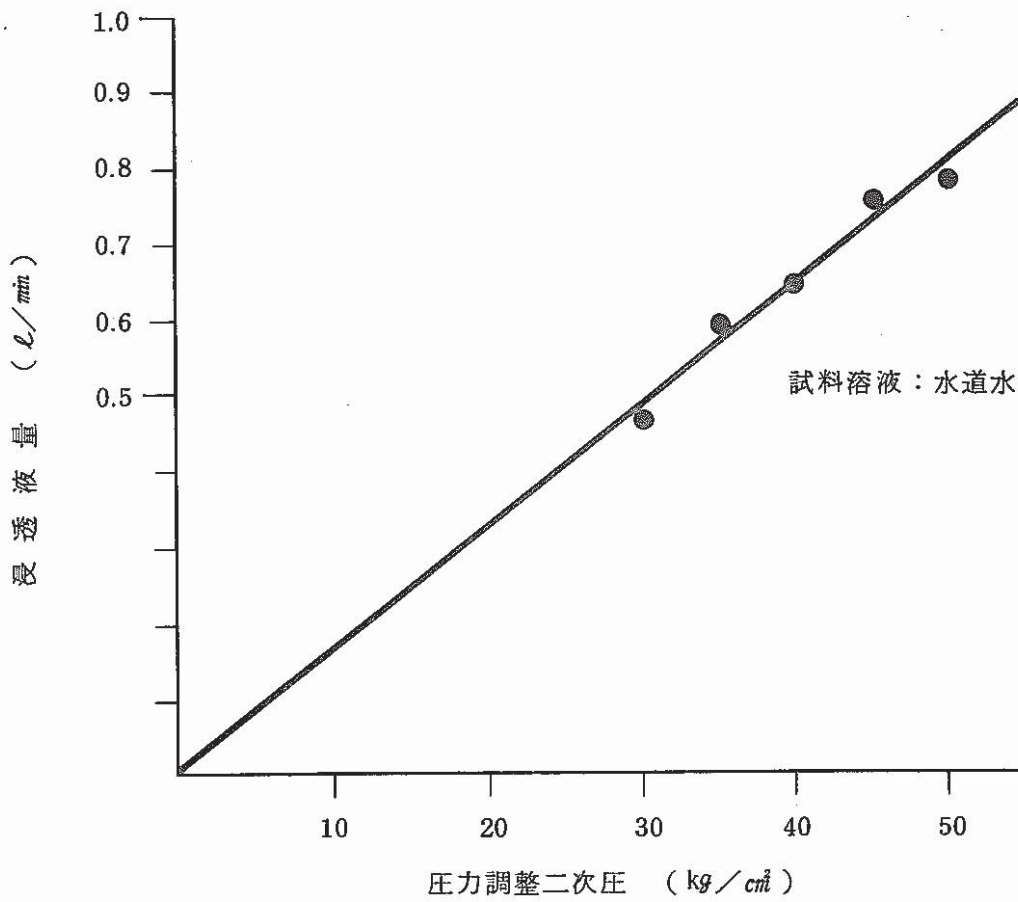


図 15-1 逆浸透装置による浸透液量と圧力調整二次圧の関係

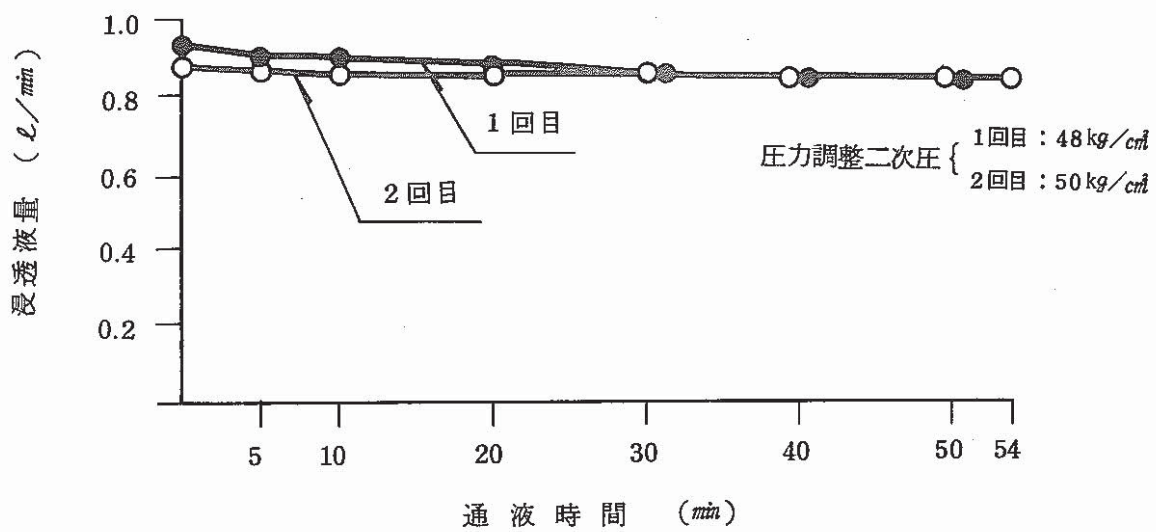


図 15-2 逆浸透装置による浸透液量と通液時間の関係

表 16 逆浸透装置によるラジウム, pH, ウラン, 導電度および流量の結果

試料溶液		分析成分 実験回数	Ra ($\times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$)		pH		U (mg/ℓ)		導電度 (ms/cm)	流量 (sec/ℓ)	
			1回目	2回目	1回目	2回目	1回目	2回目	1回目	1回目	2回目
原水			94	93	6.5	6.5	0.25	0.72	0.611	64	68
通液 (吸着時間)	5分	浸透液	0.09	0.21	5.7	5.2	≤ 0.01	≤ 0.01	—	66	69
	10		0.3	0.42	5.6	5.0	≤ 0.01	≤ 0.01	—	67	70
	20		Tr	0.56	5.5	5.2	≤ 0.01	≤ 0.01	—	68	70
	30		0.17	0.35	5.5	5.2	≤ 0.01	≤ 0.01	—	70	70
	40		0.22	0.33	5.4	5.2	≤ 0.01	≤ 0.01	—	71	71
	50		0.09	0.85	5.4	5.3	≤ 0.01	≤ 0.01	—	71	71
	54		—	0.61	—	5.3	—	≤ 0.01	—	—	72
	5分	濃縮液	118	99	6.5	6.6	0.265	0.80	0.708	—	—
	10		133	105	6.6	6.6	0.30	0.88	0.767	—	7.8
	20		164	144	6.6	6.6	0.365	0.99	0.880	—	—
	30		188	180	6.7	6.7	0.43	1.31	1.092	—	—
	40		301	239	6.7	6.7	0.635	1.89	1.380	—	—
	50		362	328	6.8	6.8	1.06	2.77	1.965	—	—
	54		—	425	—	6.9	—	3.82	—	—	—

備考

- 1) Raの定量下限は $0.5 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の為, これ以下はすべて参考値
- 2) Uの $\leq 0.01 \text{ mg}/\ell$ はストリップングボルタンメトリー法で分析
- 3) —印は試料液を未分析
- 4) Tr印はブランクレベル
- 5) 試料液の温度はすべて $23.4 \sim 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲

総 ま と め

今回のダム廃水中のラジウム吸着試験では、吸着剤によるラジウム吸着パッチおよびカラム試験、そして逆浸透装置によるラジウム吸着試験について検討した。

この結果、吸着剤によるラジウム吸着パッチおよびカラム試験では、強酸性陽イオン交換樹脂とキレート樹脂で市販のイオン形がH型またはNa型でラジウム吸着性が認められ、県の管理目標値 ($1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$) 以下であった。

この中でラジウムの県の管理目標値以下までの吸着ベッド数と樹脂原単位およびpHの変化についてみると、下記の5種類の強酸性陽イオン交換樹脂が良好であった。

三 菱 化 成 品	DIAION	PK-228
三 菱 化 成 品	DIAION	SK-1B
ダイヤモンドシャムロック品	DUOLITE	C-20
ダイヤモンドシャムロック品	DUOLITE	ES-26
ロームアンドハース品	252	

次に逆浸透装置によるラジウム吸着試験ではラジウム濃度がすべて県の管理目標値以下(ウランについても $0.01 \text{ mg}/\text{l}$ 以下)であり良好であった。

しかしながら人形峠でのダム廃水中にはバリウムが含まれていると予想され、逆浸透膜上に硫酸バリウムとして沈着して性能を劣化させる恐れがある。

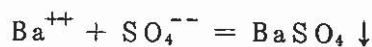
この為、今後のラジウム吸着試験では、上述の5種類の強酸性陽イオン交換樹脂のカラム試験によるラジウム原水濃度 ($1 \times 10^{-7} \sim 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{ml}$) と空間速度 (SV 5, 10 および 20) するとともに溶離剤のスクリーニングを行ない、最終的には1~2種類の強酸性陽イオン交換樹脂を選択していく。

付録 1

塩化バリウム添加法によるダム廃水中のラジウム除去

人形峠事業所ではダム廃水中のラジウム量を県の管理目標値 ($1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$) 以下にするために、ダムからの排水に塩化バリウムを $0.07 \text{ kg}/\text{m}^3$ およびコーナンブロックを $0.006 \text{ kg}/\text{m}^3$ 添加している。

ダム廃水中には硫酸イオンが含まれているためにバリウムイオンと反応し、硫酸バリウムが生成され沈殿する。この際に水中のラジウムは硫酸バリウムと共沈する。



実験によるとダム廃水 $1,000 \text{ ml}$ に、上記濃度の塩化バリウムを添加すると $86 \sim 90 \text{ mg}$ の硫酸バリウムが沈殿する。

人形峠での通常状態のダム廃水処理量である $1 \text{ m}^3/\text{min}$ で8時間処理すると、処理量は 480 m^3 となり、この際沈殿する固体廃棄物（主として BaSO_4 ）量は $41 \sim 43 \text{ kg}$ となる。

人形峠では固体廃棄物を分離するために、沈殿池および砂溜過池を設置しており、定期的に固体廃棄物を池底から除去し、処理している。

付録 2

ラジウム標準液の調製

6%人形石の粉末(-200メッシュ)を乾燥器で105~110℃温度で2時間乾燥したのちデシケータ内で4時間以上放冷する。

白金るつぼ(50 ml)で正確に1.00 g 秤量する。

白金るつぼ内を蒸留水で濡らし、次にフッ化水素酸と過塩素酸を各々10 ml 入れサンドバス上で穏やかに分解させ蒸発乾固する。

白金るつぼを大気中で放冷したのち、少量の蒸留水および塩酸約10 ml で白金の内部壁を洗い、サンドバス上で加熱溶解する。

加熱溶解後、大気中で放冷し、次にNo.6 濾紙で濾過する。

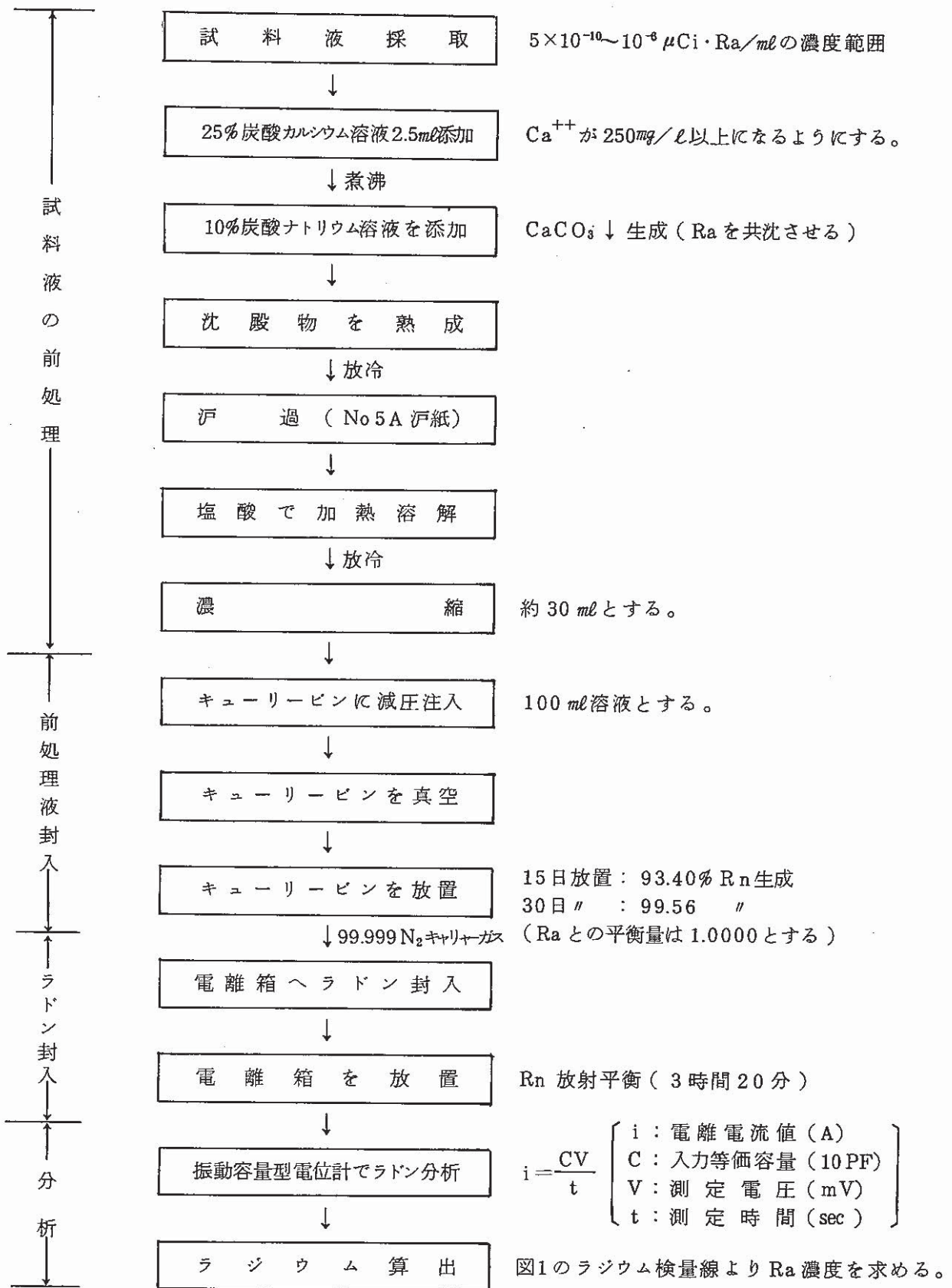
濾液を1,000 mlメスフラスコに移し、塩酸濃度が約0.5 規定にしたのち蒸留水で定容とする。

この溶液はウランとラジウムが放射平衡に達しているため、ウラン分析(チオシアン酸吸光度法)値からラジウム濃度に換算する。

$$U \ 1 \text{ mg} = Ra \ 3.37 \times 10^{-4} \ \mu\text{Ci}$$

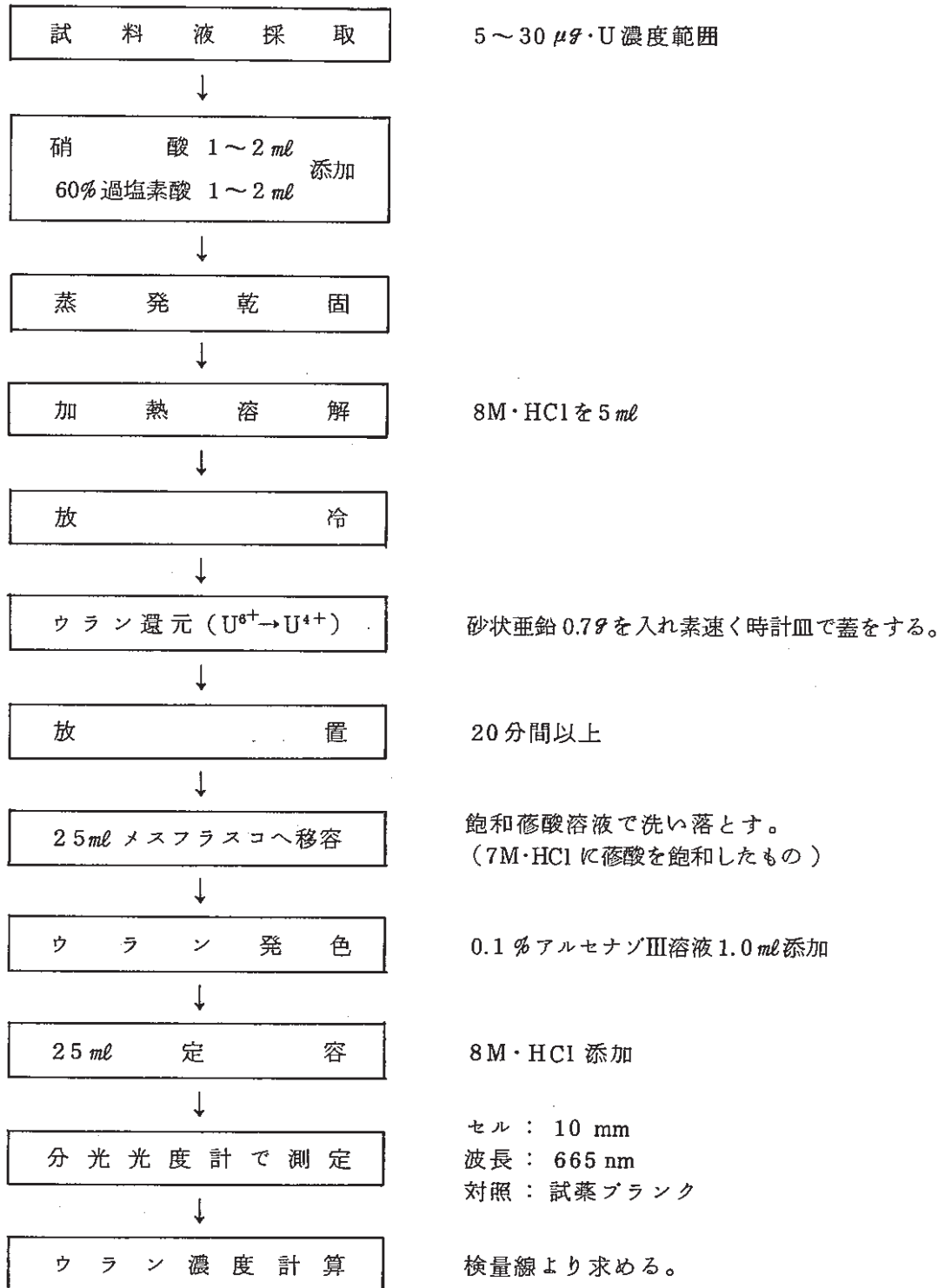
この溶液のラジウム濃度は約21.0 pCi/ml に相当する。

エマネーション法による液中のラジウム測定



付録 4

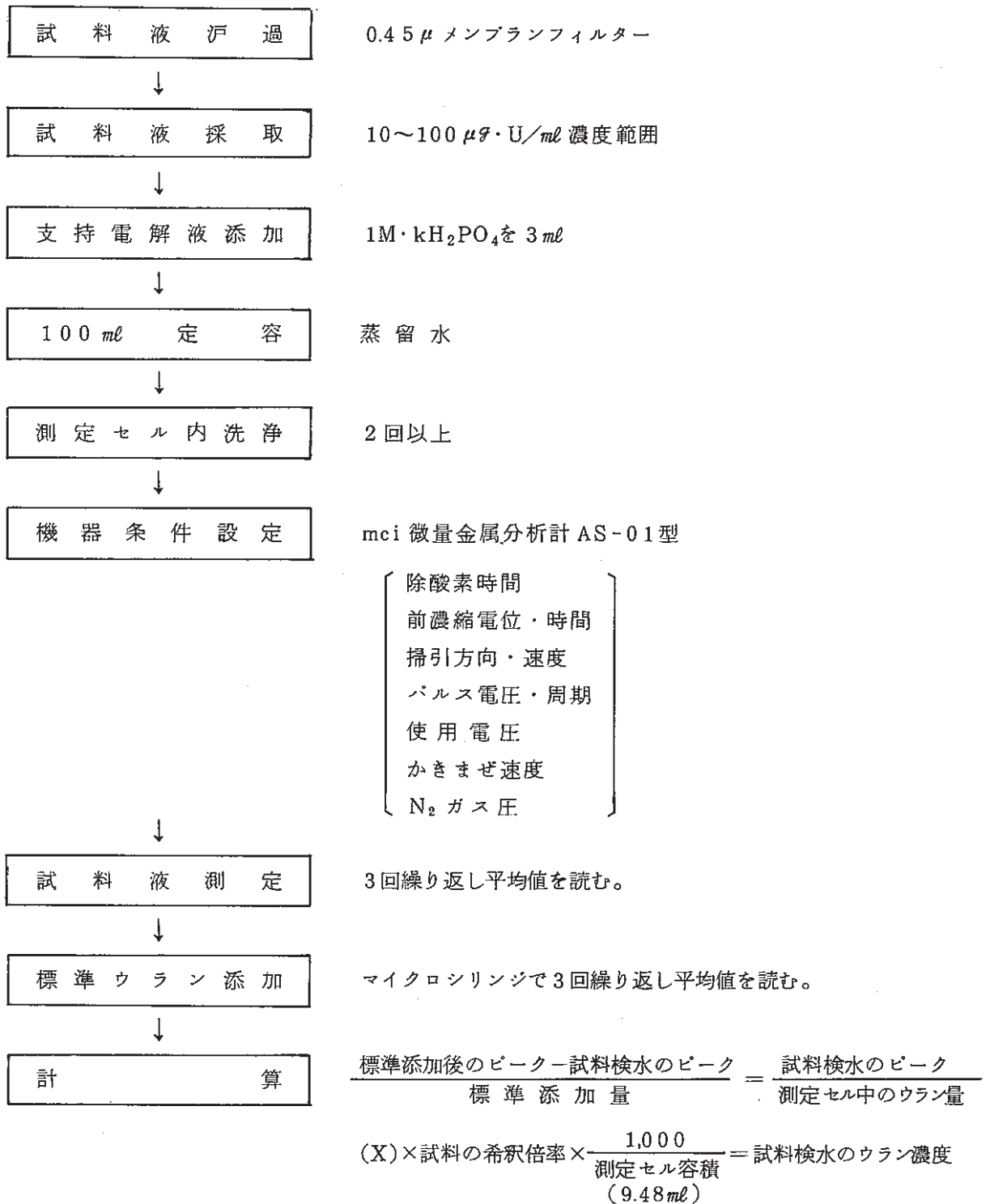
アルセナゾⅢ比色法によるウラン測定



付録 5

ストリッピングボルタンメトリー法によるウラン測定

試料液中の金属イオンを、電極表面に一定時間だけ一定電位で、電解析出させて濃縮し、つぎに電位を掃引しながら再び金属イオンとして再溶出させる。このとき流れる電流を測定し、ピーク電流高さから定量する。



付録 6

原子吸光光度法によるカルシウム測定

* 試料液採取

0.5 ~ 5 mg · Ca / l 濃度範囲

原子吸光光度計で測光

測定条件

ランプ電源	ランプ電流 (mA)	10	
分光器	分析線 (Å)	4227	
	シャッター (%)	100	
燃 焼	燃料ガス	名 称	C ₂ H ₂
		流 量 (l/min)	5.0
	助燃料ガス	名 称	N ₂ O
		流 量 (l/min)	6.5
	バーナー高さ (mm)	5	
増幅器	DISPLAY	NORMAL	
	AUTO ZERO	ON	
	DAMPING	1	
	SENS	3.0	
	MODE	CONCN	
	PREPARATION(sec)	3	
	MEASURE (sec)	5	

カルシウム濃度計算

検量線より求める。

* 試料液の不純物が少ない為、希釈しそのまま測定した。

付録 7

ダ ム 廃 水 の 組 成

ダム廃水の組成は過去に堆積された鉱滓，そして現行の製錬や採鉱からの廃液および風，雨，雪によって変化する。

おおよその値は以下に示す通りである。

浮遊物質 (SS)	:	2 ~ 30	mg/l
ウラン (U)	:	0.2 ~ 1.0	mg/l
カルシウム (Ca)	:	50 ~ 500	mg/l
硫酸イオン (SO_4^{2-})	:	50 ~ 500	mg/l
塩素イオン (Cl^-)	:	1 ~ 50	mg/l
鉄イオン (Fe^{3+})	:	0.01 ~ 0.2	mg/l
pH	:	6 ~ 8	
その他の金属	:	Mn > Fe > Zn > Ni > Cu > Co > Ti	

参 考 文 献

1) 三菱化成工業株式会社〔1967〕

(ダイヤイオンDIAION, イオン交換樹脂マニュアルⅠ)

2) 三菱化成工業株式会社〔1975〕

(ダイヤイオンDIAION, イオン交換樹脂マニュアルⅡ改訂版)