

吸着法による放射性廃液の処理

河添 邦太朗・竹内 雍

ラジオアイソトープの利用により生じる放射性廃液の処理や、核分裂生成物で汚染された水の処理をイオン交換法あるいは活性炭吸着法で行なう際の基礎的事項を最近の文献からピックアップして解説した。天然の無機イオン交換体は交換速度が遅いが、交換容量は樹脂の 1/2~1/4 であり、安価なため使いやすくてできる利点がある。活性炭吸着法は操作が簡単なので、選択性、pH などを考慮しつつ今後大いに発展が期待される。

§ 1. ま え が き

放射性廃棄物とは、a) 原子炉運転に伴う核燃料再処理工程で生じるきわめて高い放射能を示す廃棄物と、b) ラジオアイソトープの利用により生じる主として中程度以下の放射能レベル（ふつう数 $\mu\text{c}/\text{cc}$ 以下と思われる）の廃棄物などの総称であって、それらの中に含まれる放射性核種を除去し、あるいは濃縮し、または希釈して適当な方法で放出することを放射性廃棄物処理という。

これに関連した事項として、c) 原爆実験による放射性降下物に基因する飲料水や食品の汚染除去という問題がある。a) は極めて高い放射能レベルであることと、問題が複雑であるから省略して、ここでは主として b) および c) のうち特に液体廃棄物の処理について考えてみる。

問題となる核種は使用量が多いものほかに寿命の長い水中許容濃度の低いものである。第 1 表は核分裂生成物の 1 カ月後の存在比を示したものである¹⁾。それらの水中許容濃度も併記した。

第 1 表 おもな核分裂生成核種
(1 年経過後の割合)¹⁾

核 種 名	半減期	全放射能に対して占める割合%	水中許容濃度 (168 h/week)
⁸⁹ Sr	51 日	2.7 %	3×10^{-4}
⁹⁰ Sr— ⁹⁰ Y	27.7 年	1.8	10^{-6}
⁹¹ Y	57.5 日	3.9	3×10^{-4}
⁹³ Zr	65 日	7.3	6×10^{-4}
⁹⁵ Nb	35 日	15	10^{-3}
¹⁰⁶ Ru— ¹⁰⁶ Rb	1.00 年 2.17 時	2.4	10^{-4}
¹³⁷ Cs— ¹³⁷ mBa	30 年	1.5	2×10^{-4}
¹⁴⁴ Ce— ¹⁴⁴ Pr	285 日	26.5	10^{-4}
¹⁴⁷ Pm	2.6 年	5.7	2×10^{-3}

これらのなかで ⁹⁰Sr—⁹⁰Y と ¹³⁷Cs が特に問題とされるのは良く知られているところである。

液体廃棄物の処理法のうち最も簡単な方法として

- i) 貯蔵しておいて減衰をまって廃棄する方法
- ii) 希釈して定められた水中許容濃度以下として放出する方法

があるが、i) では半減期 30 日以上のもものでは貯蔵期間が長すぎて、容易でないこと（たとえば半減期の 10

倍期間において 1/1000 程度となるだけであるから、短半減期—せいぜい一週間くらいのも程度までしか適用できない。また ii) の方法をとるには第 1 表から考えても大量の水を要するので実用的でない。したがって一般には化学的処理法によって濃縮を行なう必要がある。

化学的処理法としてはつぎのものがある。

- iii) 凝集沈殿法
- iv) 蒸発濃縮法
- v) イオン交換法ないしは吸着法

これらの方法は単独あるいは組み合わせで用いられていて第 2 表のような特色がある。

第 2 表 化学的処理法の比較

方 法	全固形分	pH	減容率	除染係数 (DF)	処理量 (円/m ³)	処理費 DF
凝集沈殿法	<5 %	9~13	88~97 %	$3 \sim 10^2$ (10)	200 ~1000	20 ~100
イオン交換法 (混床)	<0.5	2.5~8.0	80~90 %	$10^3 \sim 10^5$ (10 ³)	1000 ~4000	1~4
蒸発濃縮法	<10	2.5~8.0	80~98 %	$10^3 \sim 10^7$ (10 ⁴)	5000 ~8000	0.5 ~0.8

山本寛：「放射性廃棄物処理」による

イオン交換法ではイオン交換樹脂が高価なため、樹脂の再生を行なう必要があり、そのための技術的問題がある。そこで天然の無機イオン交換体が安価な上に、交換容量が割合大きいものが発見されたので注目されてきた。ここでははじめにそれらの天然の無機イオン交換体の使用に関する最近の文献を紹介する。

活性炭吸着法はイオン交換法と同様に利用されうるがイオンに対する選択性及び吸着量の点で最近水処理との関連において注目されてきた方法である。これらについても二三の結果を紹介する。

§ 2. 天然の無機イオン交換体による除染

従来から硬水の軟化などに使われたことはあったが、放射性廃液処理のために再び注目されてきた感がある。

(1) 交換容量

広瀬ら²⁾は国内産の無機イオン交換体について交換容量を測定した。

径 1.2 cm × 長さ 12 cm のカラムに第 3 表の試料を充填し、1 N 酢酸アンモン (pH 7) 100 cc を 0.1 cc/min で通過させ、完了後 80 % エタノール 50 cc で洗って過剰の酢酸アンモンを除いた。つぎに 10 % KCl 100 cc

第3表 天然産無機イオン交換体の塩基交換容量²⁾

イオン交換体	サイズ (mesh)	水温	交換容量 meq/100 gr	試料の説明
焼成粘土	dia 1 mm × 0.5~5mm	11.0°C	46.4	群馬県産のベントナイトを成形して600°Cで焼成したもの(モンモリロナイト系粘土)
白土 (A)	<60	12.0	31.8	秋田県横手産 白色のもの
" (B)	<60	12.0	30.7	" 黄色のもの
大谷石	6~12	11.5	116.5	栃木県産 沸石を20~30%含む
Zeolite (A)	6~12	10.5	70.8	秋田県横手産白色モンモリロナイト沸石 6: 4-7: 3
" (B)	6~12	11.0	151.6	" 黄色
Vermiculite*	<6	19.0	46.3	福島県産の蛭石
Vermix*	~60	27.5	61.8	Vermiculite を焼成処理したもの

注) * は Ca⁺⁺ イオンに対する交換能であり他は NH₄⁺ に対する交換能である

で洗浄してアンモニウムイオンを置換し、蒸留法で定量した。なお Vermiculite および Vermix はアンモニウムイオンの固定が起こるため 1N 酢酸カルシウムを用いた。第3表から明らかなように大谷石、ゼオライトなどは交換容量が大きい。全体としてこの塩基交換能はすべての放射性核種について同一の傾向を示すものではないが、だいたいの目安にはなると考えられる。

第4表は石原、米本^{3),4)}の結果である。パーミキュライト、モンモリロナイトなどで、1ミリグラム当量/gr 近くの交換能を示すことは注目すべきである。

同じく石原、米本^{3),4)}はパーミキュライト(白色蛭石)について各種の放射性イオンの交換容量を測定している。結果を第5表に示した。陽イオン交換樹脂の1/2

第4表 無機イオン交換体(粘土鉱物)の陽イオン交換容量³⁾

粘土材料	陽イオン交換容量 (meq/100 gr)
パーミキュライト	100~150
モンモリロナイト	80~150
Hydroliotite	10~100
カオリナイト	3~5

第5表 パーミキュライトの放射性核種の交換容量³⁾

パーミキュライト	形	核種	交換容量 meq/100 gr
原 鈹 A	Mg	⁹⁰ Sr	66
"	Na	⁹⁰ Sr	73
"	"	⁸⁹ Sr	90
"	"	¹³⁷ Cs	72
原 鈹 B	"	⁹⁰ Sr	112
"	"	⁸⁹ Sr	133
焼成パーミキュライト	"	⁸⁹ Sr	63
Harwell 使用品	"	⁸⁹ Sr	48
"	"	¹³⁷ Cs	18.5

~1/4 程度の交換容量をもつことが判る。

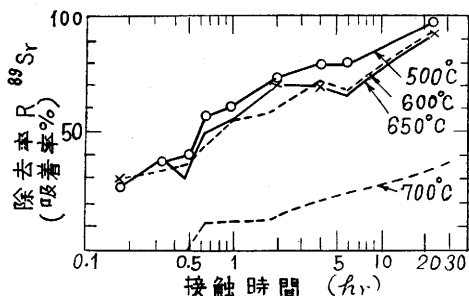
T. D. Wright and J. Monahan⁵⁾ は Vermiculite について交換容量を求め pH 7.0 で 55 ミリグラム当量/100 gr, pH 11.5 で 3.2 ミリグラム当量/100 gr と報告している。

(2) 交換速度

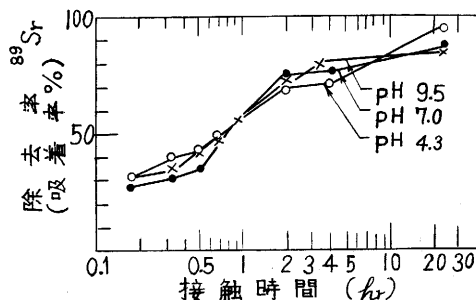
本質的な無機イオン交換体の欠点ではないが、交換速度はかなりおそい。主として粒子内の拡散に基因するものである。

広瀬⁶⁾は群馬県産のベントナイト(モンモリロナイト系粘土)に蒸留水を加えて混和し、径 1mm × 長さ 0.5~5mm に押し出し成形したものを焼成した試料について、フラスコ内で液との接触時間による ⁸⁹Sr⁺⁺ の除去率を求めた。200 cc フラスコに 100 cc の人工放射能水と 5 gr の粘土を加えて、振とうし、上澄をとって計数したものである。結果を第 1, 2 図に示した。焼成温度 600°C 前後では焼成温度による交換能の変化は少ないが、700°C 焼成で急激に交換能が落ち、同時に交換速度も低下する。pH 4.3~9.5 までの三種で実験した結果も合わせて、この場合 ⁸⁹Sr の除去率は R=53+28 log t (hr) なる式で近似できると思われる。一昼夜程度でやっと飽和に達することは、イオン交換樹脂に比して非常に交換速度がおそいことを示す。

山本⁷⁾は群馬県産(妙義山麓)のモンモリロナイトを電気炉中で 700~1000°C に 30 分保持した試料について ¹³⁷Cs⁺⁺ の交換(キャリアとして Cs⁺⁺ を加えた)



第1図 処理温度によるベントナイトの吸着量の変化⁶⁾



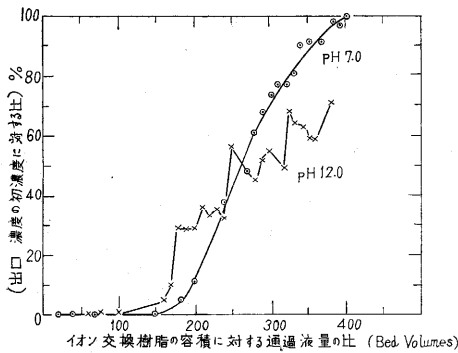
第2図 pH によるベントナイトの吸着量の変化⁶⁾

を行なわせた結果より、吸着量 y は、

$$y = K \left(\frac{c}{c_0 - c} \right)^p \dots\dots\dots (1)$$

ここに c_0 , c は原液および平衡後の液の比放射能で表わせることから、この程度の煅焼温度では吸着機構に変化なく吸着能が変わるだけであると結論している。

パーミキュライトではアルミノシリケートの層間に存在する交換性イオンと液中のカチオンとの交換が起こるわけであって、交換性イオンは Mg であることが多いが、NaOH により液の pH をかえた場合 Mg(OH)₂ の沈積により交換能、交換速度とも阻害される。これは T. D. Wright らの報告⁵⁾ に示されており、陽イオン交換樹脂 Zeocarb を Mg 型として実験した、第 3 図からも明らかである。



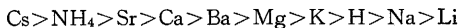
第 3 図 イオン交換樹脂 "ZEOCARB 225" Mg 型における Cs⁺⁺ イオンの破過曲線⁵⁾

このためあらかじめ Na 型として用いるとよいといわれている。

(3) 無機イオン交換体のイオンに対する選択性

Vermiculite に関する結果が知られているだけであるが簡単に紹介する。

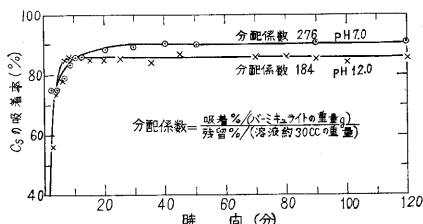
パーミキュライトは Cs⁺⁺ に対する選択性が極めて大きい点で注目される。選択の順序は



であるという。

重松ら⁸⁾ によればパーミキュライトによる核種の除去率は第 6 表の通りで Cs では 99.9% と圧倒的に高い。

T. D. Wright ら⁵⁾ によれば液 30 cc にパーミキュライト 1 gr を加えて ¹³⁷Cs の吸着を行なわせた結果は第



第 4 図 バッチテストにおけるパーミキュライト吸着の平衡到達時間と Cs の分配係数⁵⁾

4 図の通りで、pH 12.0, 7.0 でそれぞれ分配係数は K_d=184 (cc/gr), 276 (cc/gr) となった。ただし前述のように Mg の影響か pH 12 の場合の方が平衡到達に時間を要する。

D. G. Jacobs⁹⁾ によれば K_d の値はパーミキュライトでも銘柄で大きくかわり、Cs, Sr では第 7 表のように Sr の方が K_d 大となった。第 5 表の結果とも一致した傾向を示すので、これは上記の選択性とは無関係にパーミキュライトの一般的傾向といえそうである。

第 6 表 パーミキュライトによる核種の除去率⁹⁾

pH	核 種	除去率 %	平均除去率%
6.8±0.3	¹³⁷ Cs— ¹³⁷ Ba	99.7~99.9<	99.9
	⁹⁰ Sr— ⁹⁰ Y	98.2~98.9	93.2
	⁹⁰ Sr	99.8~99.9	99.8
	¹⁴⁴ Ce— ¹⁴⁴ Pr	84.2~96.2	89.8
	¹⁴⁷ Pm	90.8~98.2	92.2
	¹⁰⁶ Ru— ¹⁰⁶ Rh	73.0~96.5	82.6
3.2±0.1	F. P	89.4~96.2	91.9
	⁹⁰ Sr— ⁹⁰ Y	97.9~99.9<	99.8
	¹⁴⁴ Ce— ¹⁴⁴ Pr	99.6~99.9<	99.8
	¹⁴⁷ Pm	98.9~99.9	99.7
	F. P	93.0~98.1	95.3

第 7 表 パーミキュライトに関する平衡選択係数⁹⁾

廃棄物処理	容積 (l)	時間 (hr)	K _d Cs	K _d Sr
1. K 処理 BO-3 3×10 ⁻³ MKH ₂ PO ₄ パーミキュライト (~10% K 飽和)	600	750	148	500
2. Na 処理 BO-3 (~Na 飽和)	200	140	83	150
3. 同上 (")	なし	200	40	55
4. Na 処理 BE-3 10 ⁻³ MNa ₃ PO · 12H ₂ O	200	190	770	1160

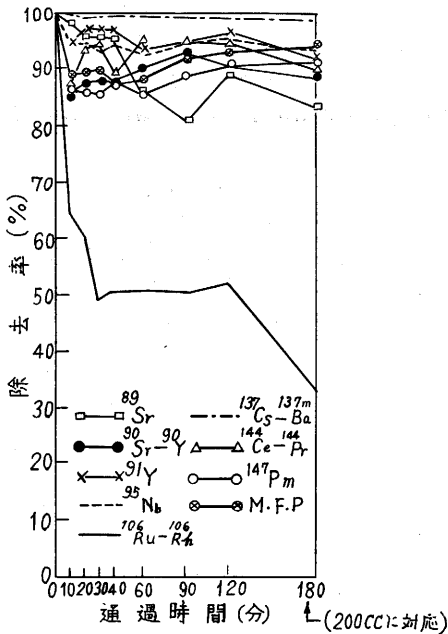
石原・米本⁴⁾ は直径 20 mm のガラス製カラムに 10 gr のパーミキュライトを充填し 4 cc/min の流速を基準として、放射性ストロンチウムまたはセシウム溶液を処理した。この場合共存イオンとして硝酸ナトリウム 850 ppm (N/100), Ca⁺⁺ 15 ppm (CaCl₂として) およびそれぞれのイオンについてキャリア 10 ppm を加えた。⁹⁰Sr はパーミキュライトの 220 倍の量 (約 2.4 l/10 gr), セシウムでは 180 倍 (2.0 l/10 gr) まで 99% 以上の除去率がえられたという。

(4) その他の核種の交換

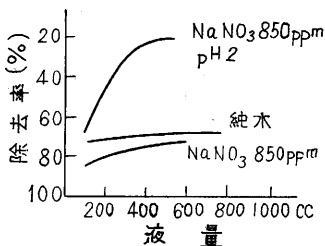
徳平ら¹⁰⁾ によれば無機イオン交換体による処理で除去の困難なものは ¹⁰⁶Ru—¹⁰⁶Rh, ⁹⁵Zr—⁹⁵Nb である。

第 5 図はベントナイト (第 3 表の最初の試料) 2.0 gr に放射能水 200 cc を 0.9—1.2 cc/min で流した場合の漏出液の放射能の変化 (除去率) を示したものである。

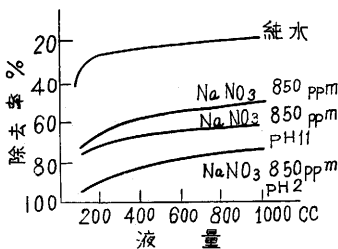
第 6~8 図は石原・米本のパーミキュライトに関する



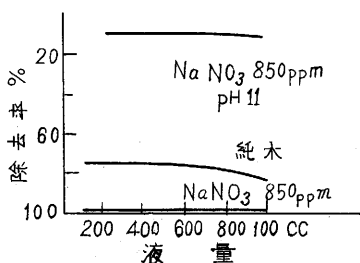
第5図 ^{89}Sr ^{90}Sr ^{91}Y ^{95}Zr ^{100}Ru ^{137}Cs ^{147}Pm 混合 FP の除去率¹⁰⁾



第6図 ^{106}Ru — ^{106}Rh のパーミキュライト処理による除去率の変化⁴⁾



第7図 ^{95}Zr — ^{95}Nb のパーミキュライトによる除去率の変化⁴⁾



第8図 ^{144}Ce — ^{144}Pr のパーミキュライト処理による除去率の変化⁴⁾

る結果である。無担体試料を純水でうすめたもの(純水)、850 ppm (N/100) の硝酸ナトリウムを含むもの、さらに pH を調整したものについて実験した結果、共存イオンがある方が一般に除去率が高いこと、 ^{106}Ru — ^{106}Rh は酸性側で除去率が低下するが、 ^{95}Zr — ^{95}Nb 、 ^{144}Ce — ^{144}Pr は酸性側で除去率が高く、 ^{144}Ce — ^{144}Pr は硝酸ナトリウムの存在する場合およびこれを pH 2 に調整した場合いずれも 99% 以上の除去率を示した点注目される。反対にアルカリ側ではイオンとして存在し難いため除去が困難である。

§ 3. 活性炭吸着による除去

無機イオン交換体の代わりに水処理用の活性炭を用いて水中放射能の除去を行なう方法がある。

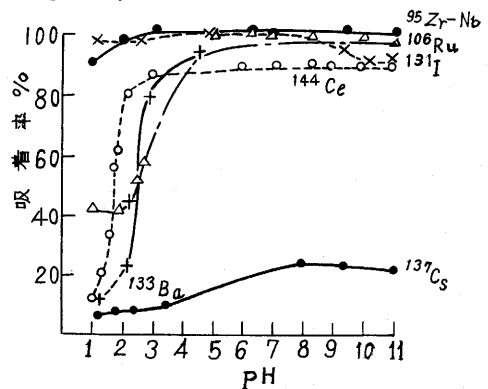
(1) 池田・光林の実験¹¹⁾

核種として ^{95}Zr — ^{95}Nb (希シュウ酸塩)、 ^{106}Ru — ^{106}Rh (塩化物)、 ^{131}I (NaI)、 ^{133}Ba (塩化物)、 ^{137}Cs (塩化物)、 ^{144}Ce (塩化物) の 6 種を用いた。これらを希塩酸で希釈して 20,000~300,000 dpm/cc (約 1×10^{-2} ~ 1.3×10^{-1} $\mu\text{c}/\text{cc}$) の液として用いた。活性炭は純正化学製品であつて、これを三角フラスコ中の溶液 30 cc に対して 1 gr 加えた。HCl または濃アンモニア水で pH を調整した後ときどきふりまぜながら、24 時間放置した。滲過後 γ 線スペクトロメータで計数し、吸着率を次式から算出した。

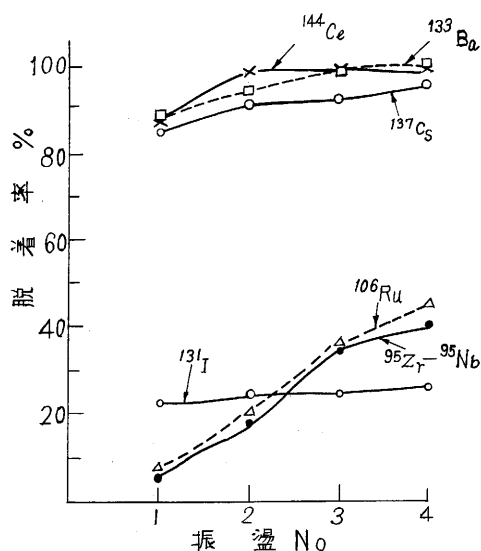
$$\text{吸着率} = \frac{\text{活性炭の全量 (1 gr) に吸着された放射能}}{\text{活性炭の全量に吸着された放射能} + (\text{滲液 30 cc 当たりの放射能})} \times 100\%$$

結果は第9図の通りで、一般に pH が中性ないしアルカリ性側で高い吸着率を示した。 ^{137}Cs のみ格段にひくい吸着率を示した。

吸着後の活性炭について、2NHCl 30 cc を一単位とする 100 cc 三角フラスコによるふりまぜの結果は第10図の通りで ^{144}Ce 、 ^{133}Ba 、 ^{137}Cs は容易に脱着されたが、 ^{95}Zr — ^{95}Nb 、 ^{106}Ru 、 ^{131}I はこの方法では脱着されにくく 50% 以上残った。 ^{131}I の場合特に活性炭に化学吸着されるものと考えられる。



第9図 活性炭吸着における pH の影響¹¹⁾



第 10 図 振盪回数と脱着率¹¹⁾

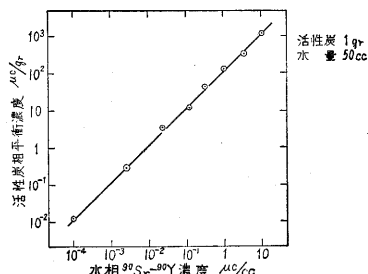
(2) ⁹⁰Sr—⁹⁰Y に関する河添・竹内の実験¹²⁾

筆者らは ⁹⁰Sr—⁹⁰Y (SrCl₂ in HCl 溶液) を用いて武田薬品製特級白鷺 (R—84 および R—96) に対する吸着実験を行なったので概要を紹介する。

活性炭 1 gr と ⁹⁰Sr—⁹⁰Y を含む液 50 cc (pH は調整せず pH=5 であった) を三角フラスコ中でよくふり、25°C で 1 時間接触させた。

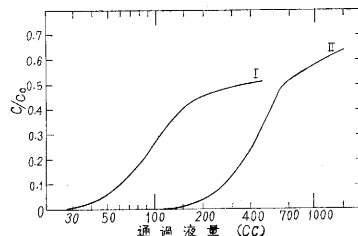
接触前後の液の比放射能を端窓型 GM 管で測定した。計数管の分解時間は約 200 μsec である。GM 管による計数困難な領域では SrCl₂ を計算量加えて濃度を ⁹⁰Sr の μc 数に相当するよう調製した。第 11 図はこうして求めた吸着等温線である。10⁻⁴ μc/cc ~ 10 μc/cc の範囲にわたって直線関係が認められた。なおこの場合の分配係数は約 120 [cc/g] である。

カラムテストは内径約 10 mm × 長さ 200 mm のガラス管に純水で湿した活性炭 R—96 を 2~5 gr 充填し、ヘッドタンクより放射性の液を 1~2 cc/min の流速で供給した。カラムの下部から液を試料皿 (ステンレス製) にとって計数した結果より初濃度に対する比 c/c₀ を求めて第 12 図に示した。c/c₀=0.5 付近で濃度の増加が



第 11 図 ⁹⁰Sr—⁹⁰Y の活性炭吸着における吸着等温線¹²⁾ (フラスコテスト)

急激に減ることが注目される。おそらくは活性炭層内で ⁹⁰Sr の還元が起こり吸着の機構が変わってくるものと想像される。今後さらに検討するつもりである。



第 12 図 ⁹⁰Sr—⁹⁰Y の活性炭吸着における破過曲線 (カラム・テスト)

条件 I 流量 2.05 cc/min U_L 1.2 cm/sec
C₀ 2.4 × 10⁻⁴ μc/cc (キャリアフリー)
白サギ R—96 1.6 g
II 流量 4.2 cc/min U_L 8 × 10² μc/cc
(キャリアを入れた分を補正)
白サギ R—96 1.6 g

破過曲線の c/c₀=0.5 の点から求めた吸着量と第 11 図の結果とは割合よく一致する。カラムのデータから平衡値を予想することができる一つの例である。

今後 pH の影響とか接触時間、共存イオンの影響なども検討するつもりである。

§ 5. む す び

最近まで目にとまった文献について紹介した。要するに現在の日本の段階では放射性廃液処理は、それほど大きな問題ではないが、原子力の開発が進むにつれて、だんだんと処理量も多くなり、今までのべた以外の問題が発生することにもなる。

すでに無機イオン交換体、あるいは活性炭を充填した用水ろ過装置が市販されはじめているが、このような吸着剤で放射性溶液を減容して固体廃棄物として処分することは、しごく便利な方法と考えられ、今後も大に利用されるものと思われる。

(1963年 2月13日受理)

引用文献

- 1) H. F. Hunter & N. E. Ballou: Nucleonics 9, (5) C—2 (1951), アイソトープ手帳 (1961)
- 2) 広瀬, 徳平, 角谷, 堀岡: 総合試験所年報, 第18年 第2号 p. 82 (1961)
- 3) 石原, 米本: 第3回日本原子力学会発表会講演, B—82, (1962. 2. 17)
- 4) 石原, 米本: 原子力工業, 8, (5) 53 (1962)
- 5) T. D. Wright and J. Monahan: AERE E/R 2707 (1958)
- 6) 広瀬外: 総合試験所年報, 第18年 第1号 p. 139 (1960)
- 7) 山本, 西土井, 松田: 第3回日本原子力学会発表会講演 B—81 (1962. 2. 17)
- 8) 岩井, 大塩: 原子力学会誌, 3, (2) 35 (1961), 重松, 大塩: 同位体と放射線 3 (2), 170 (1960)
- 9) D. G. Jacobs: Nuclear Science and Engineering: 12, 285 (1962)
- 10) 徳平, 角谷, 堀岡: 総合試験所年報, 第19年 第1号 p. 111 (1961)
- 11) 池田, 光林: ラジオアイソトープ 10, (2) 245 (1961)
- 12) 河添, 竹内: 未発表データ