

原子力工業とイオン交換樹脂

山 本 寛

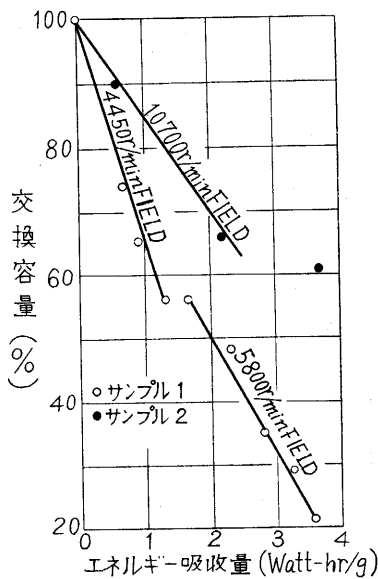
1. まえがき

分離法の一つの手段としてのイオン交換は現在研究方面、工業方面その他に広く利用されており、原子力分野においても極めて地味な存在ではあるが、種々の目的に使用され、または利用を試みる研究がなされている。原子力分野にイオン交換を使用する場合の特徴は放射線下で使用されることが多い点にあるが、従来のイオン交換樹脂ではこの目的に対して必ずしも性能が十分でないため、これに適する特殊なイオン交換剤の製造研究も行なわれている。また連続イオン交換ならびにこれに適する特殊な液体イオン交換剤の製造研究など、原子力分野への応用がその推進力となつて開発が進められている例もある。

2. イオン交換樹脂および膜の放射線による損傷

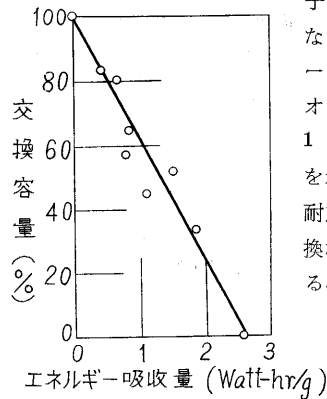
イオン交換樹脂を原子力分野に使用する場合の放射線損傷については、二つの問題について考える必要がある。すなわち一つは放射線による樹脂の交換能の低下、他は機械的強度の低下である。このほか分解生成物の水相への混入も考える必要がある。

放射線に対しては陽イオン交換樹脂ではフェノール・フォルムアルデヒド系樹脂よりもポリスチレン・ジビニルベンゼン系の方が総合的にみて損傷をうけにくく、後者に属する Dowex 50 について米国オークリッジ国立研究所で ^{60}Co 線源を用いて照射した結果は第 1 図に示すようなものであった。これによると容量低下はほ



第 1 図

は線量率に逆比例し、また乾燥状態で 1g 当り 1 watt · hr = 4×10^8 r で 10~20% の容量低下は認められるが、樹脂は変色するに止まり、機械的強度の減少は少なく、粒



第 2 図

子の崩壊は認められていない。第 2 図は同じくオークリッジ研究所で陰イオン交換樹脂 Dowex A-1 について照射した結果を示したものであるが、耐放射線性は陰イオン交換樹脂の方が劣っている。

日本原子力研究所で浜氏がダイヤイオン SC-100 (陽) および SA-200 (陰) に

ついて照射試験を行なった結果は第 1 表に示す通りで、 1.0×10^8 r ~ 4.0×10^8 r までの線量で、 1.0×10^8 r までは容量の低下はみられず、 2.0×10^8 r および 4.0×10^8 r では低下が見られる。また陰イオン交換樹脂はやはり陽イオン交換樹脂よりも損傷をうけ易い。

第 1 表

線量 (r)	交換容量損失 (%)		G-value ($\frac{\text{m} \cdot \text{mol}}{100 \text{ eV} \cdot \text{ml}}$)	
	SC-100	SA-200	SC-100	SA-200
1.0×10^8	0	0	—	—
2.0×10^8	17.6	30.8	1.8×10^{-24}	1.5×10^{-24}
4.0×10^8	24.5	55.8	1.2×10^{-24}	1.3×10^{-24}

照射条件 0.1 N-NaCl 溶液約 20 ml 中に樹脂 20 ml を試験管に入れて照射

この実験は水溶液中で行なったものであるが、水の分解に伴う化学的作用が、容量変化におよぼす影響については検討されていない。

オークリッジ研究所の結果ではスルホン化フェノール系樹脂は 1 watt-hr の照射量でわずかに 1% の容量低下を示すに止まったが、機械的強度の低下がはなはだしく、総合的にみてこの系統の樹脂の方が劣るとしている。

イオン交換樹脂の放射線損傷には交換容量の低下、選択性、交換速度の低下、機械的強度の低下のほかにガス

の発生の問題もある。ガスの発生は充填層によるイオン交換操作を著しく困難にする。

イオン交換膜に対する放射線の影響については文献によれば Amber flex C-1, A-1 では $1.0 \times 10^8 r$ までは電導度に変化がみられない。また硝酸および硝酸アルミの存在下で $3 \times 10^8 r$ の線量で交換容量低下は 20~50%、抵抗は 2 倍となった。 $10^8 r$ では弾力性を失ってくるがまだ実用に耐えるとされている⁶⁾。しかし浜氏の測定によれば Nalfilm およびサラン補強の国産膜で 0.1N-KCl 溶液を用い 40°C で $5 \times 10^5 r \sim 1.0 \times 10^8 r$ の間で照射した結果は $5 \times 10^7 r$ では電導度に変化はみられないが、 $1.0 \times 10^8 r$ では脆化し、機械的強度の点から膜としての用をなさなくなる。このようにこの測定では膜の方が樹脂粒よりも弱いことを示したが、この原因はバインダーに起因するものではないかと推察される。

3. 耐放射線イオン交換剤の研究^{1,3)}

従来のイオン交換体は、高温水中での破損、高線量の放射線による交換容量の低下、機械的強度の劣化などの欠点があり、これらに耐える新しい交換体が研究されてきた。Zr, Th, Ti などの多価金属の多塩基性酸および水酸化物が交換能をもつことは従来知られていたが、上記の要件を満たすものとしてこれらのものが注目された。陽イオン交換体としては磷酸ジルコニウムがすぐれた性質をもち、陰イオン交換体としては酸化ジルコニウムがよい性質をもっていることが知られ、大規模に製造する条件の研究がなされている。

これらの塩および酸化物の物理的安定性はかなり高く、原子炉の一次冷却水のような温度条件でも破損しないものも作りうる。

化学的には磷酸ジルコニウムは弗酸と熱濃硫酸にはおこされ、ジルコニウム酸化物は 0.1N 以上の酸にとける。磷酸ジルコニウムによるアルカリ金属、アルカリ土金属の分離は分離性もよく交換速度も速い。その交換容量は pH によって異なるが平均して 1.5 meq/g 位あり、FP から Sr, Cs を回収するのに使用できる。

ジルコニウム酸化物はアルカリ性でアルカリ金属、アルカリ土金属と交換するだけでなく、酸性でも Fe^{+++} , Cr^{+++} , Cu^{++} , Ni^{++} などをとることができる。

4. イオン交換剤の原子力分野への応用例

(1) 水処理

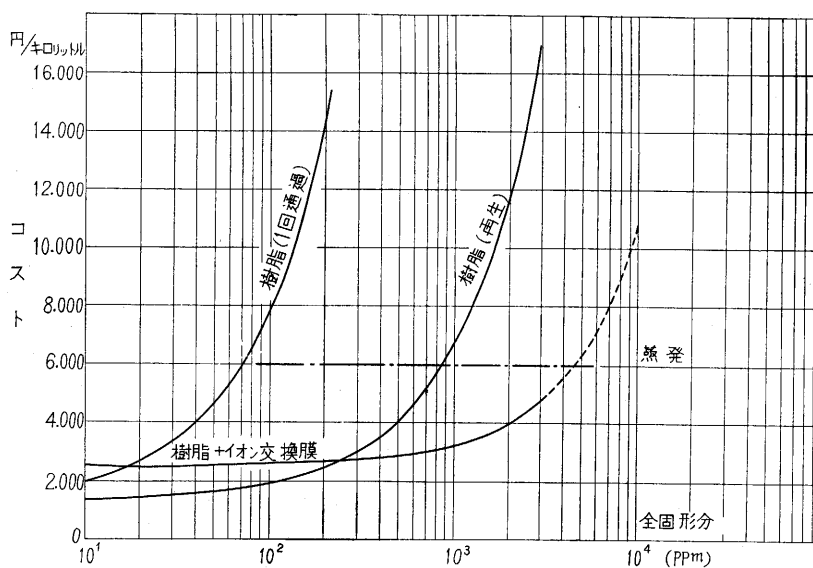
現在イオン交換の最も主要な用途は水処理であるが、原子力分野においても水処理用として広く用いられている。この場合たとえば原子炉の 2 次冷却水の脱塩、燃料冷却水槽用水の精製などに使われる場合には原子力以外に一般的に使用される場合となら異なるところはない。研究室によっては給水として脱塩水を使用している所もある。

原子炉の一次冷却水（軽水）は循環使用されるので、その精製には特別な樹脂も発売されている。これは水中に蓄積するイオンの除去、炉材料の腐食防止のための適当な pH の保持などに特に注意が払われているもので、基質および活性基は通常のイオン交換樹脂と同一であるが、重合後特別な処理を施して水溶性有機物の除去に注意が払われており、陽イオン交換樹脂については冷却水中での存在が好ましくないナトリウムの含有率を特に低くしてあり、そのため交換基の 95% までが H 型にしてあるもの（残り 5% は Na 型以下同様）、99% まで K 型

または Li 型もしくは NH_4 型にしたものなど、陰イオン交換樹脂については交換基のうち 80% を水酸基型、5% が Cl 型、15% が炭酸塩型になっているものである。減速剤に重水を用いる場合には重水が高価であることから、重水の置換、樹脂の再生法（外国では再生は行なわない）には特に慎重な注意が払われている。

(2) 放射性廃液処理

イオン交換樹脂は放射性廃液の除染に有効に使うことができるが、特別の場合を除いては樹脂を再生使用しないと



第 3 図

処理費が極めて高価について経済的でない。再生使用する場合でも同伴する非放射性イオンの濃度が高くなると処理費はかなり高くなる。また再生廢液の処理も必要であるからすべての場合に経済的に使えるとはいえない。また濁度の高い水、樹脂表面に沈殿を生ずる Zr, Nb などの核種を含む液については適当な前処理を必要とする。日本原子力研究所には中レベル廢液処理用の施設の一つとして、電解水酸化アルミ・フロックによる前処理をもった 1 KL/hr の処理能力をもつ装置が設けられ、現在全固形分約 200 ppm, 放射能濃度約 $10^{-5} \mu\text{c/ml}$ の低レベル廢液を混合床で処理して、 $10^{-8} \mu\text{c/ml}$ 以下とし、減容比（処理液量対再生液量比）約 10 : 1 程度で良好な運転を行なっている。この装置による処理費の試算は 35 年春の原子力総合研究発表会に発表されるが、装置の規模が小さいことと、全力運転をしていないので第 3 図に示すように必ずしも安いとはいえない。図の数値には装置および建物の償却費、運転費、諸材料費、再生廢液の処理費、スラッジの最終固化費、永久格納費その他一切の経費が含まれており、単にイオン交換処理過程だけを示したのではない。

再生廢液は蒸発缶で濃縮処理されるが、再生使用を必要としない安価な無機質イオン交換剤の使用も行なわれており、ひる石の焼成品である Vermiculite もその一つである。Vermiculite は交換速度が小さい欠点はあるが、交換能力は案外大きく、特に Cs, Sr をよく除去し Burns 氏らの研究によれば除染係数は 15 cm の層高（流速 80 cm/hr）で $5 \times 10^3 \sim 10^4$ 程度がえられている。第 2 表は英国ハーウェル研究所での結果を示す¹⁾。

第 2 表

原 液	破過液量 (1/kg 交換剤)	
	Vermiculite	樹脂
Cs トレーサー	3,000	{ 600 混合床 1,500 Zeo-carb 225
Cs 0.16 ppm	400	
Cs 0.16 ppm + NH ₄ ⁺ 4.5 ppm	400	—
Sr 1.5 ppm	800	—

イオン交換膜を放射性廢棄物処理の目的に使う研究は英国ハーウェル研究所でも考慮しているが²⁾、日本原子力研究所で米国 Ionics 社の装置（写真 1, 2）を入れて試験した結果では極めて良好な結果をえている。イオン交換膜を使う目的には廢液中の放射性イオンの除去と濃縮の二つのねらいがある。後者は蒸発法による処理が極めてコスト高につくことから非常に有望と思われ、その技術も製塩についてわが国で開発されたものがそのまま使用できる。Ionics 社の装置は海水の脱塩を目的として水中のイオン濃度を 200~300 ppm まで下げるために作られたもので、製塩の場合の目的とは全く反対である。日本原子力研究所では 200 ppm 程度の原液イオン濃度を



写真 1

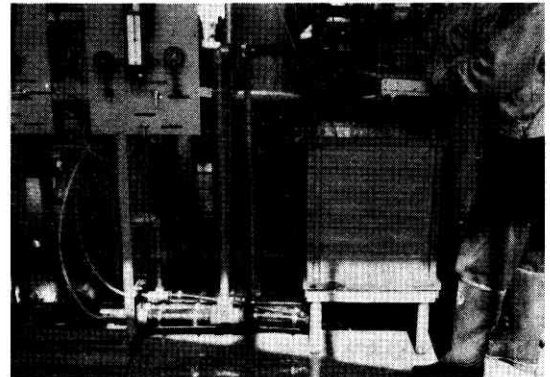


写真 2

さらにその 1/10 程度まで下げようとするものであるが、同社の装置は十分この目的に使えることが判った。膜処理した稀薄液はさらにイオン交換床で処理しても、または樹脂と膜との並用による電解法で処理してもよく、後者は日本原子力研究所で工業化を研究中であり、上記のハーウェル研究所もこの線に副ったものである。イオン交換樹脂床と Ionics 社装置との並用による試験結果は 35 年春の原子力総合研究発表会に報告されるが、その概要は、放射能は 99.9% 除去され、濃縮側は約 250~500 倍に濃縮されて容積をもとの廢液の 1/250~1/500 に減少することができ、所要電力量は廢液 1 m³ 当りわずか 10 KWH に過ぎないことが確められている。

(3) ウラン精製

ウラン精製の分野でのイオン交換は主として低濃度の砒石浸出液中のウランを処理して、精鉱品位の向上をはかる手段として用いられているが、Excer 法で知られる精鉱の精製に用いる方法も開発されている。ウラン浸出液を処理する方法としては固定床方式と RIP 法 (resin in pulp) が用いられ主として陰イオン交換樹脂が使われている。

RIP 法はウラン精錬独得の方法で、固定床方式では原液が清澄でなければならない制約があるので、これを避

ける目的で考案されたものである。方法は樹脂の入った不銹鋼網製のバスケットを粗砂を除いただけの浸出液を入れた槽の中で毎分6~9回、振幅約25cm程度の範囲で上下動をさせるもので、このような槽を並べて系列をくんで操作する。ウランの溶離も同様な方法で行なわれる。

近年米国オークリッジ国立研究所で特殊の液体アルキルアミンがウランの抽出・精製に効果的であることが認められ、現在商品として Amberlite LA-1 および LA-2 が市場に出されている。これらはいずれも水にほとんど不溶性の第2級アミンで炭素数24~27を中心とした混合物である。粘度が高いため使用に当たってはケロシンで稀釈するが、使用の条件によってはエマルジョンを生じたり第3相を生じたりすることもある。このような場合にはオクチル、ドデシル等の高級アルコールの添加が相分離性を改善するという。

LA-1 については現在米国でウラン鉱を硫酸処理してえられた清澄液からウランを抽出して、精製を作るのに用いられている例がある。液体アミンはまた精製の精製にも使える見込があるほか、特殊のアミンはトリウム抽出にも使える可能性がある。トリウムの抽出には前記 LA-1 および LA-2 ではその選択性がウランより小さいため使えないが、たとえば第1級アミンの Primene JM-T はトリウムに対する選択性がよいから、ウラン・トリウムを含む硫酸溶液からウランを抽出したあとトリウムの抽出を行なうこともできる。

液体イオン交換体を使用すると連続イオン交換を行なうことが極めて容易となり、抽出装置としてもすでに他の目的に使われているミキサー・セトラあるいはパルスカラムをそのまま使うことができるので、イオン交換を現在以上により有力な分離手段の一つとして発展させる可能性がある。このためには交換体の性能改善が大いに期待される。

イオン交換法を用いるウラン精製の精製法には現在原子燃料公社の試験工場に採用している Excer 法がある。この方法の特徴はウランの精製溶解液を Higgins 式の連続イオン交換装置で処理する点にあるが、方法の概要については別稿で述べる。

(4) 使用済核燃料の再処理

この目的にイオン交換を用いることは早くから考えられ、研究も行なわれたが現状では実用にはなっていない。これは使用済核燃料の放射能が極めて大きいためである。第3表には1例として1,000 MWD/T 照射(300日照射)、100日冷却の天然ウラン1トン当りの主要 FP 生成量と放射能を示したが、このような条件の下で使用に耐えるためには特別に耐放射線性のよい交換剤を開発する必要がある。(2)にのべた交換剤開発の目的の一つに

もこれがある。

第3表

物質	原子価	含有量		γ activity	
		kg	c	($>0.14\text{McV}$ 以上)	c
U	6	998	0.7	0.03	
Pu	4,6	0.8	—	—	
FP					
Cs	1	110g	6,500	2,600	
Sr	2	40	41,500	—	
Ba	2	40	1,700	2,500	
Y	3	20	51,000	—	
La	3	40	—	—	
Ce	3,4	100	157,000	17,000	
Pr+稀土類	3	155	15,000(Pm)	—	
Zr	4	115	57,000	55,000	
Nb	5	5	100,000	103,000	
Mo	種々	85	—	—	
Tc	"	25	—	—	
Ru	"	55	22,000	15,000	
Rh	"	12	—	—	
その他	—	40	2,000	—	
稀ガスおよびハロゲン類	—	140	600	—	
FP 合計		982	454,600	195,300	

上記のように FP の除去分離には使われていないが核燃料処理の後処理、特に Pu の精製にはイオン交換は有力な手段として使われている。

イオン交換法は Purex 法からの Pu の精製に陽イオン交換法が大規模に使われているが陰イオン交換の方法も研究されている。陰イオン交換は陽イオン交換に比較して不純物からの分離は非常によいが、処理速度と製品の濃度がうすい欠点があり、この改善に研究の焦点がむけられている。Pu は濃硝酸溶液から陰イオン交換樹脂に吸着し大部分の FP は吸着しないから、洗浄後稀硝酸で溶離して Pu が硝酸塩としてえられる。樹脂としては Dowex 1 X-4, Permutite SK などが優れており、研究結果には第2回ジュネーブ会議に報告されたもの⁹⁾などがある。

イオン交換膜の再処理への応用は陰イオン交換膜による電解法によって Purex および Redox 法の廢液から硝酸または硝酸アルミを除去する目的で若干の基礎研究が行なわれた程度である。

熱中性子増殖炉のブランケットの処理工程における ^{233}U の精製に陰イオン交換樹脂の応用が研究されている。すなわち BDC または TBP 抽出で得られた ^{233}U の硝酸ウラニル液は濃度が低くまた少量の Th, FP, 有機溶媒を含んでいる。この溶液を陰イオン交換樹脂床で濃縮すると、濃縮と同時に U と Th の分配係数の相違から ^{233}U の精製を行なうことができる⁹⁾。

(5) ラジオアイソトープの分離精製

RI の相互分離の手段としてイオン交換クロマトグラフは研究用には最も普通に用いられ、かつ極めて有力な手段となっている。しかし RI はまだ量的にみてまとまって使われているものは Co, P, I, Cs などまだごく限られたもので、とくに FP からの RI の分離についてはまだ研究規模の域を出ない。しかし現在までにイオン交換が分離精製の手段として研究された核種としては第 4 表に示すようなものがあり、かなりの数に上っている。

第 4 表

核種	半減期	製法または原料
²² Na	2.6 y	Mg-d- α
³² P	14.3 d	S-n-p, Cl-n- α
³⁵ S	87.1 d	Cl-n-p
⁴⁸ V	16 d	Cr-d- α , Ti-p-n
⁵² Mn	6.0 d	Cr-d-2n, Cr-p-n
⁵⁴ Mn	290.7 d	Cr-d-n, Cr-p-n
⁵⁷ Co	270 d	Fe-d-n
⁵⁸ Co	72 d	Fe-d-n
⁶⁵ Zn	250 d	Cu-p-n
⁸⁹ Sr	53 d	U-fission
⁹¹ Y	61 d	"
⁹⁵ Zr	65 d	"
¹⁴⁰ Ba	12.8 d	"
¹⁴⁰ La	40 h	Ba, β
¹⁴¹ Ce	33.1 d	U-fission
¹⁴⁴ Ce	275 d	"
¹⁴³ Pr	13.7 d	"
¹⁴⁷ Nd	11.3 d	"
¹⁴⁷ Pm	2.6 y	"
¹⁵¹ Sm	73 y	"
¹⁵⁵ Eu	1.7 y	"

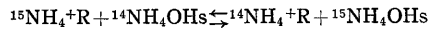
FP 溶液から工業的規模での RI の分離の研究の 1 例としては Cs がある⁴⁾。イオン交換にかける前処理としてまず溶液中に鉄が存在しないときには、これを添加してから苛性ソーダで中和すると Fe(OH)₃ と共に稀土類の 99.9%, Sr の 99%, Zr Nb および Ru の 75~90% が沈殿する。Cs は液中に残るから上澄液を連続陽イオン交換にかけて Cs を捕集し、塩酸で溶離、蒸発濃縮する。

(6) 同位体分離

イオン交換による同位体分離は質量数の小さい元素については有効であるとされ、古くは Urey および Taylor 氏¹⁰⁾ のゼオライトによる Li, K, N についての研究がある。

Li⁶-Li⁷ については同氏等によればナトリウム・ゼオライトを用いた分離係数 $\alpha=1.023$ と得られているが、Ménès 氏⁷⁾ の Dowex 50X12 および IRC 50 による研究では 1.001~1.002 とかなり小さい。

N¹⁴-N¹⁵ については Spedding-Powell 両氏⁹⁾ は



反応での $\alpha=1.0257$ を与えている。(R は交換剤基質) このほか Forberg 氏らの重硫黄の分離の研究もある。

イオン交換によるウラン濃縮については Taylor 氏がその可能性を示唆し¹¹⁾、研究もしているが、 α として得ている 1.002 もしくは 1.0006 は信頼性が低く、目下のところでは物理的分離法に対抗できる方法を開発することは極めてむずかしいと考えられる。(1959. 12. 21)

文 献

- 1) Amphlett, C.B., A/CONF 15/P/271
- 2) Burns, R.H. & Glueckauf, E., A/CONF 15/P/308
- 3) Gal, I.J. & Gal, O.S., A/CONF 15/P/468
- 4) Higgins, I.R. ORNL, 1325
- 5) Jenkins, I.L. & Richardson, R.J., AERE C/R 1217 (1953)
- 6) Mason, E.A. & Parsi, E.J., A/CONF 15/P/502
- 7) Ménès, F et al, Proc. International Symposium on Isotope Separation, 1957
- 8) Ryan, J.L. & Wheelwright, E.J., A/CONF 15/P/1915
- 9) Spedding, F.M. & Powell, J.E., Report ISC, 611
- 10) Taylor, T.I. & Urey, H.C., J. Chem. Physics 5 597 (1937), 6 429(1938)
- 11) Taylor, T.I., National Bureau of Standards, SAM Report A-314
- 12) Forberg, S. et al, Proc. International Symposium on Isotope Separation, 1957

正 誤 表 (1 月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
11		13	付 録	$\partial\theta_s/\partial\theta_f E_i$ の求め方	$\partial\theta_s/\partial\theta_f E_i$ の求め方
13	右		第 2 図中	逆一致回路	逆同時回路
21	右	下 7	本 文	第 4 図は同じ点の読み値の	第 4 図は値の