

# V-38 放射性廃水処理における無機イオン交換体の性能

京都大学工学部 正員 工博 岩井重久  
 “ “ 正員 ○大塩敏樹

放射性廃水と処理する場合、イオン交換法は操作が簡便で、比較的高い除染係数がえられる特徴がある。しかし現在最も広く工業的に利用されているスチレン系の共重合型イオン交換樹脂を利用する場合、 $\alpha$ ,  $\beta$  の技術、経済的問題がある。その第一は交換容量が一定であり、処理能力に限度があること、すなわち原子炉の冷却、遮蔽、減速材として用いられる軽、重水の精製処理のごとき、電解質濃度が低い場合には単位容積当りの処理水量が多く、比較的高価なイオン交換樹脂を非再生で利用でき、処理費用もやむを得ぬが、一般に廃水中のイオン濃度は比較的高いので、再生操作を行わなければ処理費用がかさみしかねない。再生廃液を処理する必要が生ずる。第二にイオン交換樹脂はその名の通り、イオンとして存在しやうな放射性核種については有効であるが、廃水中の放射性核種の組成によつては高い除染係数をうることに困難があり、しかもイオンに対して選択性が乏しいことによつて特定の核種のみについてのみ良好な除去効果を期待しえないうえである。第三に母体となる架橋構造から推測されるように、樹脂の団塞、分解、劣化による性能の低下が大きいと、廃水を対象とする場合、再生効率も低下し、樹脂の消耗にともなう補充費の占める割合が大きくなることである。

以上のような問題を解決する方法として、電解質濃度の高い廃水は陽、陰イオンの選択的透過膜を利用して電解脱塩法の併用によつて処理し、再生あるいは濃縮液は蒸発法で除染する方法、特定の核種に選択性を有する交換樹脂の利用、あるいは交換樹脂自体の性能の改善、凝集沈殿、ろ過、吸着法などの併用処理等が研究され、あつて実施されつつあるが、各国においてイオン交換樹脂よりはるかに安価な無機質のイオン交換体の開発、利用が試みられ、土壌を含めた粘土鉱物、あるいは加工成型物などが最終処分を兼ねるイオン交換処理の目的に用いられている。

無機交換体には天然として自然界に産出する粘土鉱物、あるいは土壌生成物質としての加工処理物、パーマテクト、ゼオライト、リン酸ジルコンのような合成物などがあり、これらは交換容量、交換特性が少く、劣化する。放射性廃水の処理に際しては安価であつて、しかもその交換容量が大きいことが条件であり、その容量を十分に利用するためには動的な交換法で利用し、除染係数を高めるためには物理、化学的な安定性が要求される。

無機交換体などについてはすでにその性能、放射性除去能力を報告し、実験室規模処理設備の一部として装置を設計するとともにその能力を報告したが、今後予想される中レベル以上の廃水処理に利用するため、新しく採取したバーミキュライトの試料を中心として各種無機交換体と有機交換体との比較試験を行い、 $\alpha$ ,  $\beta$  の問題を明らかにした。

交換容量の比較；土壌あるいは粘土鉱物の交換容量の測定法は、酸濃度や酸の量が再生性のある結果をうることに困難があり、水系イオンの影響が大きい無機交換体の場合、

スルホンイオンの選別による交換容量の測定法は実用的な点から、また  $\text{NH}_4^+$  イオンも固定現象が起る場合があるので不適当である。合成物は通常  $\text{Na}$  形と市販のものが多いが、天然産の粘土鉱物もそのまゝ、廃水処理に用い、低流速で選択係数の差が少ない交換反応を利用するよりも、 $\text{Na}$  形にかえて用いるのがよい、この意味で  $\text{Na} \sim \text{Ca}$  (または他のスルホンイオン) の交換能力の測定、比較が最も妥当である。

100 g/l の食塩再生レベルにおける3% 費流量までの交換能力は Amberlite IR120 O. 77, Dowex 50W $\times$ 8 0.76, 炭酸交換床 0.42, グリーンサント 0.14, 0.19, リン酸ジルコン 0.57, バーミキュライト a) 0.14, b) 0.51, c) 0.86, d) 0.90 meq/ml であつた。これらの値からみれば天然産のバーミキュライトあるいは基質鉱物は組成によつて著しい交換容量の差があるが、適当に選別すれば加工成型を必要とせず、イオン交換樹脂に匹敵する交換能力を有していることがわかる。

ステレン系の共重合型スルホン酸樹脂は  $-\text{SO}_3\text{H}$  を交換基としているのに対し、粘土鉱物はその結晶構造から考えられるように、*pore size* による篩効果や加わり、特有のイオン交換吸着の選択性を有する。また基質の鉱物であつても、上記のごとき内部構造からくる交換容量の差違が大きいためには注意が必要がある。いわゆるバーミキュライトのうちでは、a) は明らかに結晶構造が異なり、b) ~ d) は鉱物学的にみれば同型ではあるが、ケイ酸、鉄、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、結晶水の組成が異なり、全体的に鉄の含有率が多いほど、第2鉄の形を含むイオン鉄の量が多いほど交換容量が大きくなり、マグネシウムの多いものは交換吸着率が低い。

選択性：  $\text{H}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  イオンの選択係数を比較すると、陽イオン交換樹脂の場合  $\text{Sr} \gg \text{Cs} > \text{Na} > \text{H}$  の順に交換吸着されるが、グリーンサント、バーミキュライトでは  $\text{Cs} > \text{Sr}$ ;  $\text{H} > \text{Na}$  であり、 $\text{Cs}$  に對する特異性が目立ち、交換容量に反映して  $\text{Cs}$  に對する交換吸着能力が増大する。 $\text{H}$  イオンの影響は樹脂の場合、交換基の有効  $\text{pH}$  が又以上で必要にして交換吸着を行うが、粘土鉱物では  $\text{H}$  イオンの選別から推測されるように、スルホンアルカリ基イオンの交換吸着を好む、交換容量の低下をきたすもの。  $\text{pH}$  4以上であることを望ましい。なお  $\text{Na}/\text{Ca}$  比をかえて  $\text{Na} \sim \text{Ca}$  交換能力を測定した結果、 $\text{Na}/\text{Ca}$  比による影響が陽イオン交換樹脂に比較して大さく、アルカリ過剰添加の凝集沈殿前処理を行う際には、両者のイオン濃度を測定して処理能力を算定しなければならぬ。

交換速度： イオン交換は反応速度が一様と推測でき、その律速段階はイオンの拡散であると考えられるが、反応速度は経路に反映し、温度や接触時間によつて律速過程が変化する。無機交換床の場合、*pore* の大きさによつて反応速度が著しく変化し、大分子イオンの交換が困難となつたり、通水速度による影響が大きいと考えられている。反応速度とあがらぬ細い粒子のものを適用することは粉砕によつて粒子表面の交換性増加にむとゞと交換容量の増大とともに有効ではあるが、バーミキュライトやリン酸ジルコンなどは比較的交換速度が早く、16 ~ 50 メッシュ程度の丸硬層で、空通速度 20 ~ 30 分能力の低下はみられることはない。

交換性イオンと除染性能： 天然産の粘土鉱物の交換性イオンの種差は、アルカリ、ア

ルカリ土基、あるいはアルミニウム、鉄ほどこであるが、通常イオンとして存在しやすい放射性核種を除去するためには、選択順位の低い交換性イオンにかえとおく処理が必要である。カルシウム、マグネシウムと交換性イオンとする天然産のバーミキュライトをそのまゝ、使用する場合、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg} \sim ^{137}\text{Cs}$  の交換は容易であるが、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg} \sim ^{89,90}\text{Sr}$ 、 $^{45}\text{Ca}$ 、 $^{140}\text{Ba}$  などの置換反応は両者の選択係数の差からみて明らかのように、短時間では不完全であり、その処理能力の推定が困難である。陽イオン交換樹脂の場合、H形が最適と考えられているがバーミキュライトのごとき粘土鉱物ではNa形が最も安定であり、しかもCsおよびCs以外のイオンの交換吸着能が最大となる。

バーミキュライトに付いた銩酸処理したアルカリ性食塩水とNa形、食塩水のみでNa形とする方式について検討したが、150~200 g/l の食塩で99.9%以上の交換吸着率とするためには、十分水洗して60メフシエ以下の部分とのおよそ、0.3~0.5 Nの銩酸で処理しにのちNa形にするのかよと、単に食塩のみでは200 g/l以上を必要とし、交換容量も5~15%低い。非再生と廃水処理に利用する場合、Na形にかえるに要する食塩の量は交換容量の増加率と考慮して経済的に算出する。

安定性； 工業的にみて無機交換体が有機合成イオン交換樹脂におよかえられの原因は反復再生使用によつて崩壊し、交換能力が低下すること、交換容量が比較的低いことにあるが、放射性廃液処理で再認識されるようになるのは、交換樹脂がそれには性能を有するにも拘らず、その価格が高し、非再生では経済的に不利なためである。従つてごみごみ毎滴は無機交換体を用意するのが第一目的ではあるが、この更からめて加工成型する方法には限度がある。しかし物理、化学的安定性をよりめれば、充填層として使用できるよう、細かくても比較的交換容量の大きい粘土鉱物を何らかの形で処理するのの一法である。天然に産し、かつ節分によつて充填層として利用する程度の程度にとらえることとごみ粘土鉱物の種類は比較的少ないが、バーミキュライトには0.8 meq/ml以上の能力を有し、pH 4~9の範囲でも安定なものがあり、廃水を経済的に処理するイオン交換体として広く利用されうると考えられる。