

1. はしがき

凝集沈殿処理法は弱レベルの放射性廃水に対して有効である。特殊な薬剤を含まないかぎり、廃水中の多くの核種がこの方法によって除去され、さらに適当な処理条件下では、放射性Srさえも除去可能となる。しかし、弱レベル放射性廃水に属するものとして、洗淨廃水、洗濯廃水があり、これらにはEDTAなどの錯化剤が混入している場合が多い。こうした錯化剤は陽イオンと結合して、凝集沈殿を妨害すると思われる。今回はこうした妨害作用の因子を究明し、妨害を最少とする処方を操作法について私見を述べることにした。

2. 実験方法

これまでの研究で求めたりん酸カルシウム法、水酸化鉄法における ^{90}Sr 除去の最適条件において、EDTAがどのような影響を及ぼすかを主として検討することにした。このために、1) 水酸化鉄法ではEDTA不含、含有の両場合について、①沈殿剤（アルカリ）を変えた場合のpH-沈殿剤量曲線（滴定曲線）の変化、②生成沈殿量とEDTA量の関係、③除染に及ぼすような共存する担体（Ca, Sr）量の影響を求めた。また2) リン酸カルシウム法では、①沈殿剤として Na_3PO_4 を用いた場合のpH-沈殿剤量曲線、②生成沈殿量とEDTA量の関係及び除去率の変化を求めた。

3. 実験結果及び考察

1) 水酸化鉄法では、沈殿剤として NH_4OH 、 Na_2CO_3 、 NaOH の3者を用いた場合について比較検討した。

(イ) NH_4OH を用いた場合： Fe 沈殿量はEDTA量が増加するとEDTA/Feのモル比によって生成沈殿量が定まり、EDTA/Fe = 1になると沈殿は完全に生成しなくなる。しかし、 ^{90}Sr の除去率は必ずしもこれと同じ関係ではない。共存する担体量が増すと、一般に除去率は低下するが、pH 8.5の場合、EDTAが増し、Feの沈殿生成が減少しても、ある範囲までは除去率が若干低下する。

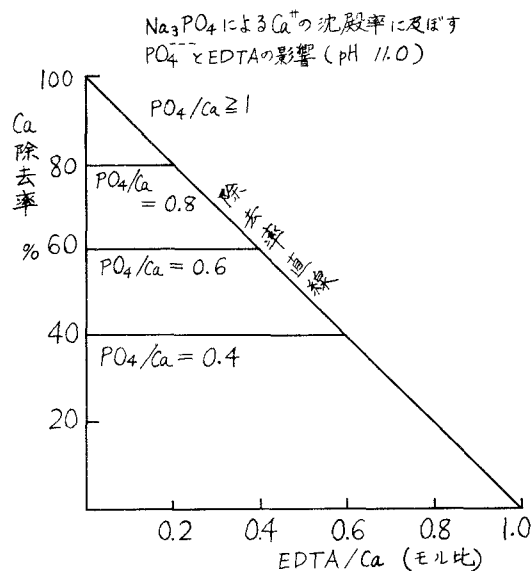
(ロ) Na_2CO_3 を用いた場合： Fe 沈殿生成の妨害は、pH 8.5 ~ 10.0においては NH_4OH の場合と同様にEDTA/Feによって定まり、EDTA/Feが1になるとFeの沈殿が完全に妨害される。しかし、この場合にも、Fe沈殿量の減少率と除去率の減少とは比例せず、除去率の減少の方が少ない。また処理時のpHと共存 Ca^{2+} との変化については、pH 9.4程度では共存 Ca^{2+} が多いほど除去率が低くなり、EDTA量が増すと除去率が若干低下する。しかし、pH 10.0では Ca^{2+} がかなり多くなっても、pH 9.4の場合よりも除去率が高く、担体量が除去率に及ぼす影響も少なく、またEDTA量による影響も比較的少ない。

(ハ) NaOH を用いた場合：pHによってEDTAの沈殿生成に及ぼす影響が異なる。pH 7.8 ~ 8.4ではFe沈殿率はEDTA/Feには比例しない。しかし、 ^{90}Sr 除去率はEDTA量が増すとともに、急激に減少する。pH 12.0の場合には、EDTA不含の場合、 Ca^{2+} が $2 \times 10^{-3} \text{M/L}$ 程度存在

しても90%の ^{90}Sr 除去率がえられ、pH 11.0でも、 10^{-3}M/L の Ca^{2+} 共存下においてさえ90%以上の除去率となる。しかし、EDTAが存在した場合、pH 11.0の時には Fe 沈殿率はEDTA/ Fe によって定まる。pH 12.0の場合には Fe-EDTA 錯塩が完全に分解し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は完全に沈殿するが、 ^{90}Sr の除去率は0となる。

これらの実験結果から、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ によって ^{90}Sr の除去を行なうために用いるアルカリとしては Na_2CO_3 、 NaOH が適当であり、EDTA不含の場合には、共存する Ca^{2+} の量が多い時には、 NaOH を用い、pHを高めて処理するのが有利である。しかし、EDTAが含まれる場合、 NaOH を用いてpHを高めると錯塩の安定度の関係から、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が沈殿しても、 ^{90}Sr は錯陰イオンとなって吸着が起らなくなり、 ^{90}Sr の除去率は0となる。しかし、 Na_2CO_3 を用いた場合にはpHを10.0程度として処理すると、 Fe 沈殿はEDTA/ Fe によって妨害をうけるが、 ^{90}Sr 除去率はこれにともなわず、EDTAの影響は比較的少なくなる。

2) リン酸カルシウム法による ^{90}Sr の除去はほとんど Ca^{2+} 除去と同じであって、 Ca^{2+} と ^{90}Sr について測定した結果、 Ca^{2+} 除去率のみを考えればよいことをたしかめた。EDTA不含の場合には、除去率は処理時のpHによって異なり、 Ca^{2+} に対して PO_4^{3-} が不足の場合には除去率は PO_4/Ca によって定まる。しかし、EDTAが含まれる場合、EDTA量を变化させ、 Na_3PO_4 、 Ca^{2+} 量を一定($\text{PO}_4/\text{Ca} < 1$)にすると、EDTA量の増加とともにpHが低下するため、EDTAが増加するとともに PO_4/Ca による除去率の変化と異なった除去率の低下がおこり、EDTA量が増加すると除去率は直線的に低下する。また $\text{PO}_4/\text{Ca} > 1$ の場合には除去率はEDTA/ Ca によって定まる。pH調節を NaOH を用いて行ない、pH 11.0とした場合の結果は図に示したようになる。 $\text{PO}_4/\text{Ca} \geq 1$ の場合には、EDTA/ Ca によって除去率が定まるが、 $\text{PO}_4/\text{Ca} < 1$ の場合には、図示したようにEDTA/ Ca によって定まる除去率直線に交わり $\text{PO}_4/\text{Ca} = 1$ となるまで除去率の変化は起らないが、交わった後は除去率直線に沿って減少する。これは Ca^{2+} と PO_4^{3-} 、EDTAとの間の安定度に関係するわけであり、リン酸カルシウム法はEDTA量の影響をそのまま受けることがわかる。



4. 結論

EDTAの影響は① Na_2CO_3 による水酸化鉄法の場合が最も少ない。②リン酸カルシウム法では PO_4 過剰でもその影響はEDTA/ Ca によって定まる。③EDTAの妨害を軽減するためには、EDTA/ Fe 、EDTA/ Ca が小さくなるようにするのが最も容易であると考えられる。

本研究を行なうにあたり終始御懇切な御指導を賜った京都大学衛生工学教室岩井重久教授に深謝する。