

イオン交換による放射性廃液の処理

准員 井上 頼 輝*

TREATMENT OF RADIOACTIVE LIQUID WASTES BY ION EXCHANGE METHOD

By Yoriteru Inoue, C.E. Asscc. Member.

Synopsis: The decontamination factor of an ion exchange column for radioactive liquid wastes was ascertained with respect to the water quantity treated. Referring to the conventional theories applied to ordinary industrial waste water, this problem was theoretically solved, dividing the phenomena into two cases of equal and of different valency. Finally, a formula representing the average quality of the treated water was proposed. Furthermore, in order to check the above theory, a laboratory study was carried out, which gave a good result considerably matched with the theoretical one. The property of such materials as clays and zeolites was also tested and compared for their usage as the ion exchanges for this type of treatment.

要 旨 イオン交換樹脂を用いて放射性廃液を円筒法により処理する場合の処理水量と除去率との関係を、交換に関与するイオンが等価の場合と異価の場合とにわけて、非放射性の廃液に対する従来の理論を参照しつつ明らかにし、また処理水の平均的な水質を与える式を導いた。なお理論を検査するために実験的な研究を行ったところ、両者による結果はよく一致することを認めた。

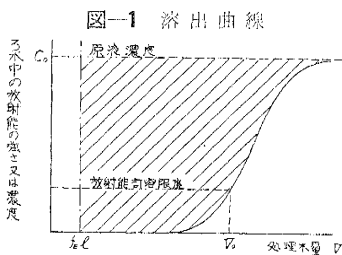
さらに粘土、ゼオライト、活性炭素等の交換剤としての性質を、比較検討した。

緒 言 放射性廃液の処理にイオン交換を用いる方法は、Straub¹⁾、Morton²⁾、相沢³⁾等の内外の研究者によって報告がなされているが、いずれも単に除去率のみを求めるに止っている。しかるにこの種処理における除去率は、Ayres⁴⁾も指摘しているように、処理水量と密接な関係をもっており、あるていど廃液を処理すると除去率は急激に悪化するのが普通である。本論文は、イオン交換剤または各種吸着剤による過の場合の、基本的な諸性質を明らかにするとともに、各種交換剤の能力を比較検討してみた。

1. 概 説

イオン交換法は、放射性廃液処理に際して一般に除染率が高く、大規模な研究所の廃液から実験室程度の少量の廃液に至るまで、任意のスケールで処理設備を容易に作り得、しかも取り扱いが簡便なため、諸外国では含有塩類の少ない廃液に対し広く実際に用いられている。

この場合、廃液中の放射性物質が除去される機構は、液中にイオンとなつて存在する放射性物質と、交換剤中の交換基をあらかじめ占めている非放射性イオンとの間に交換吸着が行われ、放射性物質が液中より交換剤中に移行するためと考えられる。これを実際の廃液処理に適用する場合、交換剤を用いて床をつくり、廃液を透過させるのが建前であるが、この場合交換剤は層の上部より順次交換を終えて飽和に近づく。この結果ゲキ水中の放射能は、最初はけんちよに減少するが、順次その値を増し、遂にはろ水中にも放射能が検出されるようになり、次第に原水の放射能強度に近づく。したがって、処理水量と除去率との関係を表わす溶出曲線は、図-1



のようにS字型をなすのが常である。処理廃液の放射能の強さが一定値以下であることを要求される場合には、それに対応する処理水量 V 。以上には処理を続けられぬわけであり、溶出曲線はイオン交換による放射性廃液処理の場合に重要な意味をもつといえる。2.の理論的考察においては、先ず溶出曲線の性質を取り扱った過去の諸理論を紹介批判して、つぎにこの種現象を模型的に考えた著者の理論をのべ、これにもとづいて処理水の平均的な水質を与える公式を誘導した。また上述の諸理論式の適合度、実用性を比較するために、3.では、イオン交換樹脂Dowex-

50-X 8を用いて、Na, Sr イオンを含む液をろ過し、処理水量-除去率の関係を求めて先に得た理論と比較した。

* 京都大学大学院学生、工学部土木工学教室

その結果、交換にあずかるイオンが等価の場合、理論と実験はよく一致し、またイオン価の異なる場合は、種々の理論をあてはめてみたが適合度に優劣はなく、計算が簡便なため、著者のそれが実用性の点でまきることを知った。さらにイオン交換樹脂に代るべきものとして、粘土、沸石、活性炭素等を取り上げ、その各の交換剤としての性能を、4. において比較研究した。

2. 理 論

本論文においては、基礎的な問題として、廃液中に含まれるイオンが1種の場合のみを取り扱うことにする。放射性廃液をイオン交換する場合の溶出曲線は、廃液の放射能の強弱にかかわらず、もつぱら含まれるイオンの濃度によつて決定されるから、放射能を有しない廃液に対する溶出理論がそのまま適用できる。この溶出曲線は、すでに多くの研究者によつて理論的に解析されており、いずれもイオン量に関する保存の式と、交換速度に関する律速式とを連立させ、適当な境界条件のもとに解いたものであつて、イオン量保存に関する式はすでに確立されていて疑問の余地はないが、律速式の考え方の相違によつて異なつた見方が生まれる。まず保存則はる層内 dv なる容積の薄層について、間ゲキ水中の除去さるべきイオンの濃度 C 、交換剤に含まれるそのイオンの濃度 q に関するイオン量の保存を考えれば、

$$\frac{\partial C}{\partial v} = \frac{\partial q}{\partial V} + f_E \frac{\partial C}{\partial V} \dots\dots\dots (1)$$

をうる。ただし

- v : 任意深さまでのろ層の容積
- V : 容積 v のろ層により処理された廃液の量
- f_E : ろ層の空ゲキ率

である。

律速式は、交換にあずかるイオンのイオン価の等しい場合と異なる場合で差異があるが、各の場合の代表的な研究を紹介すると、イオンの等しい場合には、イオン交換を Donnan 膜平衡より解明した Selke⁵⁾、律速式を化学反応2次式にとり近似計算をした Thomas⁶⁾、さらにそれを厳密に解いた Hiester 等⁷⁾ の理論があり、またイオン価の異なる場合には等価の場合と同じく Donnan 膜平衡として考えた Selke⁵⁾、交換速度をあらゆる係数を修正することにより、等価の場合に近似できるとした Hiester 等⁷⁾ の理論などがある。しかしイオン価の等しくない場合の律速式に関しては、交換速度の予測が困難なためもあつて、まだ定説として信ずべきものは見当らない。著者は、砂層による溶解性物質の吸着による除去を論じた前論文⁸⁾ と同様な考え方により、交換が交換基のイオンと間ゲキ水内イオンとの接触の機会に比例して行われると仮定して、1つの理論を導いた。Bauman⁹⁾ は交換剤の交換基は交換体実質内ではほぼ1様に分布するとし、図-2のようなモデルを与えた。ところで Boid 等の研究によれば¹⁰⁾、比較的イオン濃度の低い廃液を処理する場合、交換速度は、交換基付近で両イオンが交換されるに要する時間に支配され、交換体内をイオンが拡散移動するに要する時間は無視できるとされている。ゆえに図-3のごとく交換基がすべて表面に存在すると考えても、交換速度を論ずる場合大きい差異はないとみなしてさしつかえないと考えられる。まずイオン価の等しい場合について考察する。単位体積の交換剤の有するこのような交換基の数を φ 、そのうち交換を終えたものの割合を θ とする。容積 dv の薄層について、見掛けの除去量は、交換による除去量と、負交換による脱着量との差であると考え、(2) 式をうる。

$$\frac{\partial q}{\partial V} = \frac{b_1 \varphi}{A} C(1-\theta) - \frac{b_2 \varphi}{A} (C_0 - C)\theta \dots\dots\dots (2)$$

ここに

- b_1, b_2 : 交換, 脱着に関する係数
- A : ろ層断面積
- C_0 : 原水濃度

である。 $\varphi\theta$, θ を濃度 q および交換容量 a で表わすと、(2) 式は

$$\frac{\partial q}{\partial V} = \frac{K_1}{A} C(a-q) - \frac{K_2}{A} (C_0 - C)q \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここに、 K_1, K_2 は交換, 負交換に関する係数である。(3) 式は Thomas⁶⁾ の採用した化学反応2次式

図-2 Bauman の模型

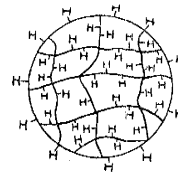
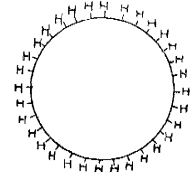


図-3 著者の模型



と形式的には全く一致する。従つてその解は当然 Hiester 等⁷⁾ がえた Bessel 関数を含むものに一致することになる。

次にイオン価の異なる場合、濃度を規定濃度で表わせば律速式は (3) 式と形式的に一致するがこの場合、交換反応は正の方向にすみやかに進行するから、負交換はこれにくらべて省略しうる程度と考えてよく、(3)式は

$$\frac{\partial q}{\partial V} = \frac{K_1}{A} C(a-q) \dots\dots\dots (4)$$

となる。これを保存則 (1) と連立させ、境界条件として

$$\begin{cases} C(0, V) = C_0 \dots\dots\dots (5.1) \\ q(v, f_E v) = 0 \dots\dots\dots (5.2) \end{cases}$$

を用いて、前論文⁸⁾ と同じ操作で解けば

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp[\kappa C_0(V-f_E v)]}{\exp[\kappa C_0(V-f_E v)] + \exp[\kappa av] - 1} \dots\dots\dots (6)$$

をうる。 $\kappa = K_1/A$ は交換速度を表わす係数である。 v をろ層の全体積 l にとれば、(6) 式の C はろ水の濃度を与える。

さてこれらの式は、放射能の自己減衰による補正をすれば、放射能の除去率の計算ができるが、1例として(6)の場合につき換算をほどこせば、(7) 式をうる。

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left[-\frac{0.693}{lT} V\right] \times \frac{\exp[\kappa C_0(V-f_E l)]}{\exp[\kappa C_0(V-f_E l)] + \exp[\kappa al] - 1} \dots\dots\dots (7)$$

ただし

I_0 : 原液単位水量当りの放射能 (cpm/l)

I : ろ水単位水量当りの放射能 (cpm/l)

T : 半減期

また放射性廃水処理の場合是一般産業廃水の処理と異なり、処理水を一度貯留して安全なことを確かめてから、放流、その他の処分を行うから、各時刻におけるろ水の瞬間的な水質よりもむしろそれらが混合された平均的な水質が問題となる。そこで処理水の平均濃度 \bar{C} を (6) 式より求めると

$$\begin{aligned} \bar{C} &= \int_0^V C dv / V \\ &= \frac{1}{\kappa V} \left\{ \ln \frac{\exp[\kappa C_0(V-f_E l)] + \exp[\kappa al] - 1}{\exp[-\kappa C_0 f_E l] + \exp[\kappa al] - 1} \right\} \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

となる。さらにこれを放射能に換算すれば、平均的な処理水の放射能強度 \bar{I} として

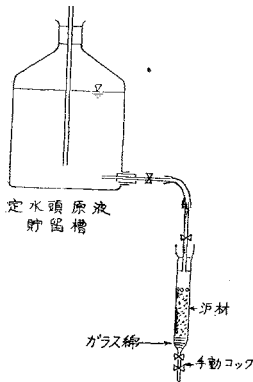
$$\frac{\bar{I}}{I_0} = \frac{1}{C_0 \kappa V} \left[\ln \frac{\exp[\kappa C_0(V-f_E l)] + \exp[\kappa al] - 1}{\exp[-\kappa C_0 f_E l] + \exp[\kappa al] - 1} \right] \dots\dots\dots (9)$$

をうる。

3. 実 験

2. にのべたごとく、溶出曲線の理論式は数多く提案されているが、その実用性を比較検討し、また著者の求めた式、および処理水の平均的な水質を与える式が、実際に適用できるかを知るために、非放射性の NaCl と SrCl₂

図-4 実験装置



を用い、理論の仮定にできるだけ忠実な実験を行つた。非放射性の同位元素を実験に用いたのは、放射能の有無によつて溶出曲線の性質は変わらないから、取り扱い上の危険のほか、放射能微量検出の測定の問題を避け、信頼性のある定量分析によつた方が賢明であると考えたからである。

実験方法：実験装置は 図-4 に示すような直径約1.8 cm、長さ約 20 cm のガラス製ろ過筒を用い、これに種々のイオンを溶解させた原液を定水頭貯留槽から1定水頭で供給した。交換剤は強酸性陽イオン交換樹脂 Dowex-50-X 8 で、数回塩酸と塩化ナトリウムで交換、再生をくり返して後塩酸を用いて水素型とし、その約 20 g を気泡の混入に注意しつつ交換筒に充填した。ろ速は、2段の活栓を用いて1定に保つた。使用した原液は代表的な1価の陽イオンである Na⁺ を含む NaCl と2価のものとしては Sr⁺⁺ を含む SrCl₂ を用いた。ろ水は Fraction Collector を用いて定期的に採水し、その濃度を定量した。分析法は交換により漏出する H⁺ の量を Phenolphthalein を指示薬として NaOH で中和滴定し、Sr の場合には Sr の

定量をも、前論文⁹⁾ で述べたのと同じ方法で行った。すなわち試料約 20 ml を白磁皿にとり、アンモニア水と塩化アンモニウムの緩衝液 5 ml を加えて pH を 10 以上に保ちつつ E.B.T. を指示薬として、MgCl₂ を含む E.D.T.A. 液で定量した。

実験結果および考察：NaCl についての実験では (a) 原液濃度 $5.09 \times 10^{-2} N$ 、ろ過率 45.0 ml/min、(b) 原液濃度 $2.12 \times 10^{-2} N$ 、ろ過率 41.0 ml/min の 2 つの場合について実験を行った。この場合のろ層の状態は、(a)、(b) の場合いずれも容積 23.4 cm³、重量 220 g、空ゲキ率 53.8% である。実験結果を図-5 に示す。この場合のイオン交換現象は、H⁺-Na⁺ の間に行われるイオン価の等しい場合であつて、この場合理論的に最も厳密であると考えられている Hiester のそれを用い、計算に必要な数値をそれぞれ直接、間接に求めて溶出曲線を計算すると、図-5 中実線のようになり、定性的な傾向は一致しているが定量的には必ずしも満足とはいえない結果を示す。

SrCl₂ を用いての実験では、(a) 原液濃度、 $1.20 \times 10^{-1} N$ 、ろ過率 25.7 ml/min、(b) 原液濃度 $8.14 \times 10^{-2} N$ 、ろ過率 27.5 ml/min の 2 つの場合について実験を行った。ろ層は (a) の場合容積 28.0 cm³、重量 23.9 g、空ゲキ率 53.8%、(b) の場合容積 27.5 cm³、重量 23.4 g、空ゲキ率 53.8% である。実験結果を (a) の場合 図-6 に、(b) の場合 図-7 に示す。同時に各の実験条件に対し、Hiester の理論、Selke の理論、著者の理論をあてはめ比較した。図からわかるように、Selke の理論曲線は指数型で、S 字型でなく J 字型をなすから、溶出曲線の全域には適合せず、 $C/C_0 = 0.1 \sim 0.9$ の範囲では実測値より幾分小さな値を、それ以下では過大な値を与え、この範囲以上では全く適合しない。Hiester 等の理論と著者の理論は、定性並びに定量的に比較的实验値とよく一致するが、交換速度を表わす係数は、Hiester、著者いずれの場合にも濃度により変化しており、両者とも近似式であり、適合度にははなはだしい優劣は認められないが、Hiester 等の解が 2 次の Bessel 関数を含むため計算が複雑で実際には計算図表によらざるをえないのに対し、著者の式 (6) は指数関数のみを含むものであり、この点計算に便な著者の理論式が、実用性の点でまさるものと考えられる。

つぎに、処理水の平均水質を与える式の適合性をためすために、先の Sr を用いた実験中、(a) の場合についてろ水の平均濃度を求め、(7) 式と比較したのが 図-8 である。理論と実験値との間に最大 13% 程度の差異が認められるが、これは 図-6 に見られる実測溶出曲線に対する (6) 式の較差の累積と考えられる。

4. 各種交換剤の比較

放射性廃液処理の場合は常に高い除染率が要求されるから、合成樹脂のイオン交換剤を用いるの

図-5 理論と実験との比較 (イオン価の等しい場合)

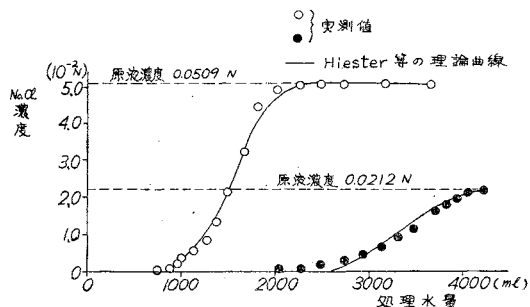


図-6 理論と実験との比較 (イオン価の異なる場合)

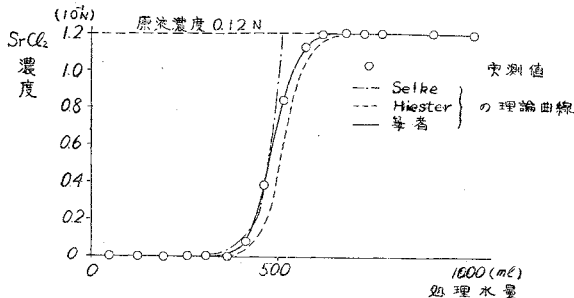


図-7 理論と実験との比較 (イオン価の異なる場合)

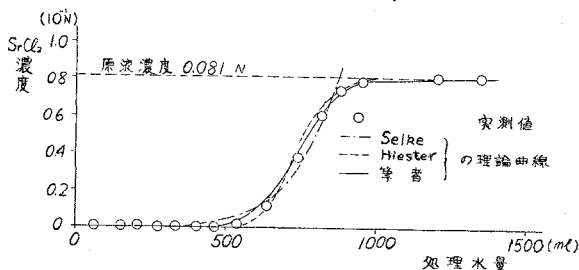
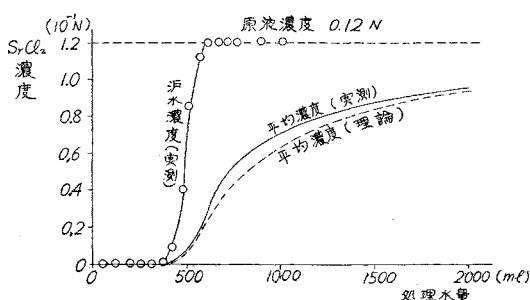


図-8 ろ水の平均濃度



が普通であるが、一方その価格はかなり高価で、通常の工業廃水処理とは異なり、樹脂を再生使用することは技術的に困難なので、経済的な面に問題を残している。そこでこれに代るべき交換剤を求める必要があり、各国とも種々の交換剤を考慮している。各種交換剤を用いて少量の廃水を処理するときの除去率に関しては、すでに1, 2の報告をみるが¹⁰⁾、その総合的な性能に関してははまだ研究が行われていない。そこで著者は放射性廃液処理の角度から代表的な交換剤の性能を比較検討してみた。

交換剤として必要な性質は、主として次の4項目が考えられる。

1. 廃液に対し化学的に安定なこと。
2. 処理可能水量が多く、高い除去率がえられること。
3. 使用後交換剤の処分が容易なこと。
4. 経済的に安価なこと

まず2.の性質につき実験的に研究を行い、そのうち有望なものにつき他の項目をも研究した。

使用した交換剤は粘土、ゼオライト類、活性炭素である。粘土がイオン交換により水中に溶存する陽イオンを除去する作用は早くから知られ、その比較的大きいイオン交換能を利用して放射性廃液を処理する方法が数多く考察されている。たとえば廃液を地下に圧入して土壌の交換能により放射性物質を除去する方法や、粘土を放射性廃液の中に懸濁せしめて除去する方法などが研究あるいは実験されており、ろ材としてろ過に用いる方法も、米国 Brookhaven 研究所で研究された例¹¹⁾がある。実験に使用した粘土は、交換容量が大きく、しかも膨潤が少なくて取り扱いやすい酸性白土と、比較のためのカオリンである。次にゼオライトは含水珪酸塩鉱物で、イオン交換能がすぐれるために除硬法その他にイオン交換樹脂の代りとして広く用いられている。これには天然、人工のもの共に各種あるが、実験には天然のグリーンサンドゼオライトと、石炭を硫酸で熱処理して製造した炭質ゼオライトを使用した。いずれも粒度約 0.6 mm のものである。活性炭素は吸着剤の代表的なもので、木材や獣骨を数百度熱して製造したものであり、脱色その他の用途に用いられている。その性能は製法により大いに左右され、1材料の実験のみで活性炭素全体の性質をきめることは出来ないが、ここでは市販の1級粒状活性炭を使用した。直径約 2 mm、長さ 3~6 mm の棒状に成型されたものである。

実験方法：3.の場合と同じく、図-4に示す実験装置を使用し、ろ過筒に種々の交換剤を詰めて、透過実験を行った。試料は粘土の場合性質を一定にするために、先ず pH=9 のアンモニア水中に懸濁させて分散をよくし、これを $\frac{1}{5}$ N の塩酸と3回接触させて水素型とし、9回蒸留水で洗滌して 110°C で乾燥させ、デシケーター中で放冷後乳鉢ですりつぶし、50 mesh の篩を通過するもののみを使用した。これをそのまま使用しては充分なる速がえられないので、直径約 6 mm の小球状に成型して使用した。ゼオライトはいずれも $\frac{1}{5}$ N の塩酸を通して水素型とした後、蒸留水で洗滌使用した。活性炭素は市販のものをそのまま使用した。

実験結果および考察：各ろ材についての実験の条件を表-1に示す。粘土の場合は原液濃度が異なるので、比較に便するため(6)式によつて原液濃度が

表-1 実験条件

ろ材	原液濃度 (N)	ろ過率 (ml/min)	ろ 過 層		
			容積 (ml)	重量 (g)	空隙率 (%)
炭質ゼオライト	0.020	14.6	32.0	21.7	48.8
グリーンサンドゼオライト	0.020	11.3	27.5	29.6	54.4
酸性白土	0.016	10.6	26.4	31.1	33.6
カオリン	0.016	10.0	14.0	18.6	32.2
活性炭素	0.020	10.1	28.1	14.2	48.9

0.02 N の場合の溶出曲線を計算し、他の実験結果およびイオン交換樹脂を用いた場合をあわせて図示すると、図-9のようになる。これから明らかなように、イオン交換樹脂の性能は他の交換剤に比し著しく高い。これに次ぐものはゼオライト類であるが、前者と比較するとその効果は数段劣っている。粘土、活性炭素はいずれもあまり

成績が良くなく、ことに活性炭素はほとんど除去能が認められない。ゼオライトは化学的には比較的安定であるが、経済的な面で交換樹脂と同じ欠点をもっている。粘土は有している交換容量から考えると、当然よりよい結果を期待してよいはずであり、処理水量 $V \geq f_{E1}$ なる部分の溶出曲線と原液濃度 C_0 の水平線間にはさまれた面積、すなわち図-1中斜線で示した部分がろ過の有効に使用された交換容量を示すが、これと batch 法で別に求めた酸性白土およびカオリンの交換容量とを比較すると、ろ過の場合ろ材の全交換容量のうち前者は 0.047%、後者は 1.55% しか有効に使用されていない。これは粘土を球型として使用したためであつて、球の表面では急速に交換が行われても、内部の粘土粒子がほとんど交換にあずからないためと考えられる。よつて粘土を上記のごとく球状や棒状に成型して使用せず、適当な補助ろ材を用いて粘土粒子それぞれに廃液と接触させる機会をも

たせ、しかも透水性のよい層を作ることが実際の廃水処理には必要であるといえる。この問題が解決できれば粘土は経済性の面からも、化学的な安定の面からも、また米国 Hatch 等¹¹⁾の研究しているように使用後の粘土処分の面からもある程度有望であると考えられる。

5. 結 語

イオン交換剤のコラムを透過させて円筒法により放射性廃液の除染を行う場合をとりあげ、原液中に含まれるイオンが1種類の場合に対し、処理水量と除去率との関係を示す溶出曲線の理論を、

従来の諸説と比較しつつ検討し、3. の実験により、筆者の理論式(6)が比較の実用性を有するものであることを知った。また除染処理後の放射性廃液が一応タンク内に貯蔵される事実にかんがみ、そうした状態での処理水の平均水質を与える理論式、(8)、(9)を誘導した。しかし廃液中に含まれるイオンが多種である場合は各元素が分離を起すから、各成分ごとに得る(2)式の関係を連立的に与えて解を求めねばならないが、この点については今後さらに研究を続けて行きたい。なお4. では各種交換剤の比較検討を行つた結果、イオン交換樹脂に代るべき交換剤は現在のところ見当たらないが、粘土は交換容量からみて、その能力を十分発揮せしめるように工夫すれば、有望であることを知った。

終りに本研究にあたり終始熱心に御指導下さつた京都大学教授岩井重久、同助教授合田健の両博士に深謝の意を表するとともに、科学技術庁原子力局の委託研究“放射性廃液汚泥の処理”(昭和30、31年度)の成果の一部であることを附記し、関係方面に感謝する。

参 考 文 献

- 1) Straub, C.P.: "Removal of Radioactive Waste from Water", *Nucleonics*, Vol.10, No.1, pp.40 (1952)
- 2) Morton, R.J. and Straub, C.P.: "Removal of Radionuclides from Water by Water Treatment Process", *Jour. Am. W.W. Assoc.*, Vol.48, No.5, p.545 (1956)
- 3) 相沢相吉, : "核分裂生成物のろ過材による除去", 水道協会雑誌 270号, 18頁, 昭和32年4月
- 4) Ayres, J.A.: "Treatment of Radioactive Waste by Ion Exchange", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.43, No.7, pp.1526 (1951)
- 5) Selke, W.A.: "Application of Ion Exchange", *Chemical Engineering Progress*, Vol.46, pp.509 (1950)
- 6) Thomas, H.C.: "Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System", *Jour. American Chemical Society*, Vol.66, pp.1664 (1944)
- 7) Hiestler, N.K. and Vermeulen, T.: "Saturation Performance of Ion Exchange and Adsorption Columns", *Chemical Engineering Progress*, Vol.48, pp.505 (1952)
- 8) 岩井重久, 合田健, 神山桂一, 井上頼輝: "砂層による溶解性物質の除去について", 土木学会誌巻 40 巻, 12 号, 644 頁, 昭和30年12月
- 9) Nachod, F.C.: "Ion Exchange", p.50, *Academic Press, Press, N.Y.* (1949)
- 10) Boyd, G.E. et al: "The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolite", *Jour. Am. Chemical Society*, Vol.69, pp.2836 (1947)
- 11) Hatch, L.P. et al: "Process for High Level Radioactive Waste Disposal", *Proceeding of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol.9, pp.650 (1956)

(昭.32.10.29)

図-9 各種交換剤の性能の比較

