

硫酸バリウム共沈法による放射性Srの除去に関する実験的研究

京都大学原子炉実験所 正員 筒井天寿
 大阪薬科大学 木村捷二郎
 京都大学工学部 学員 〇木村良太郎

1. 研究目的 従来の鉄塩、炭酸塩、リン酸塩等による凝集沈殿処理においてはpHの変化と共に生成する沈殿および沈殿の表面状態が著しく変化し、放射性Sr除去において高い除去率を得るにはその最適pH領域は非常に狭い。しかし硫酸バリウム共沈法の場合にはその硫酸イオンの存在状態はpHの変化に対してそれほど影響されず、広いpH領域において硫酸バリウムの沈殿が得られる。この硫酸バリウム共沈法の有無性を検討するためにpH、温度、試薬、共存物質等の影響について ^{87}Sr による実験的研究を行なった。

2. 実験方法 pHの調整には1N-HCl, 1N-NaOHを用いた。沈殿剤には0.1M- BaCl_2 溶液, 0.1M- Na_2SO_4 溶液を用いた。共存物質にはNaCl, CaCl_2 , SrCl_2 を用いた。温度の影響に関する実験は湯槽内で行なった。実験手順は先ず200 mlのビーカーに試薬類を順次添加し、全量を200 mlとして、pHを調整した。さらにマグネットスターラーで5分間攪拌した。その後沈殿の熟成のために10分間静置した。沈殿分離には遠心分離器を使用し、操作条件は3500 rpm, 10分間とした。原液と処理液から5 ml採集し、試料中の ^{87}Sr をWell型NaIシンチレーション測定器で測定し、除去率を求めた。

3. 実験結果および考察 pHが除去率に及ぼす影響は Ba^{2+} 濃度 $5.0 \times 10^{-3} \text{M}$, SO_4^{2-} 濃度 $1.5 \times 10^{-2} \text{M}$ ではpH 3.4 ~ 10.1の領域において、除去率は変わらずに99%である。また Ba^{2+} 濃度 $1.25 \times 10^{-3} \text{M}$, SO_4^{2-} 濃度 $3.75 \times 10^{-3} \text{M}$ ではpH 3.6 ~ 10.7の領域で除去率は約70%である。この結果を図-1.に示す。これから硫酸バリウム共沈法ではpHに影響されず、一定の除去率を得ると言える。温度が除去率に及ぼす影響は Ba^{2+} 濃度 $5.0 \times 10^{-3} \text{M}$, SO_4^{2-} 濃度 $1.5 \times 10^{-2} \text{M}$ では温度が上がると除去率は若干低下する。 Ba^{2+} 濃度 $1.25 \times 10^{-3} \text{M}$, SO_4^{2-} 濃度 $3.75 \times 10^{-3} \text{M}$ では除去率は温度が変化してもほぼ一定値を示す。この結果を図-2.に示す。 SO_4^{2-} と Ba^{2+} の添加モル比が除去率に及ぼす影響はpH 7.1 ~ 8.7, Ba^{2+} 濃度 $1.25 \times 10^{-3} \text{M}$ で、 Ba^{2+} に対する SO_4^{2-} の添加モル比が1では除去率は22%, 2では62%, 10では90%である。この結果を図-3.に示す。この実験条件では過剰の SO_4^{2-} と放射性Srによる SrSO_4 の生成は考えられないので、除去率の上昇は硫酸バリウムの表面が過剰の SO_4^{2-} におおわれた結果、吸着能が大きくなったと考えられる。 Ba^{2+} の添加量が除去率に及ぼす影響は SO_4^{2-} と Ba^{2+} の添加モル比が3, pH 6.1 ~ 6.8の時、 Ba^{2+} 濃度 $0.5 \times 10^{-3} \text{M}$ で除去率は40%, そして Ba^{2+} 濃度

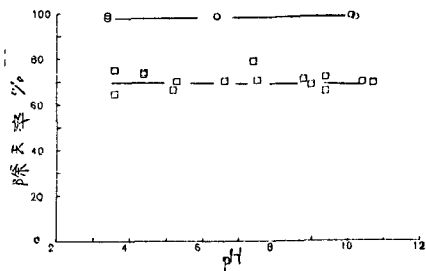


図1. 除去率におよぼす pH の影響

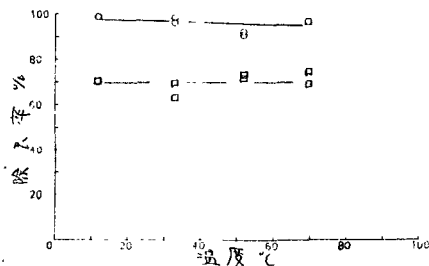


図2. 除去率におよぼす 温度の影響

を増すにつれ除去率は上がり、 Ba^{2+} 濃度 $50 \times 10^{-3} M/L$ で 99 % である。添加モル比が 1、 $pH 5.0 \sim 5.8$ の時、 Ba^{2+} 濃度 $0.5 \times 10^{-3} M/L$ で 12 %、そして Ba^{2+} 濃度を増すにつれ除去率は若干上がり、 Ba^{2+} 濃度 $25 \times 10^{-3} M/L$ 以上では 25 % である。これは Ba^{2+} の増加が過剰の SO_4^{2-} と共に相乗的な効果を与えていると考えられる。この結果を図4.に示す。

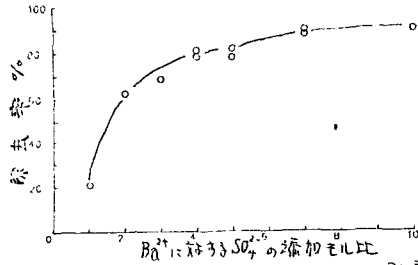


図3. 除去率におよぼす Ba^{2+} と SO_4^{2-} の添加モル比の影響

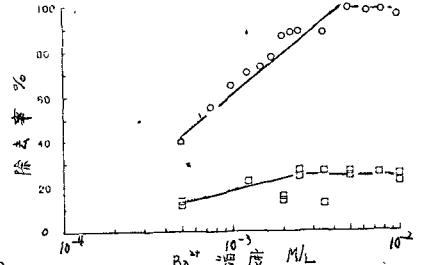


図4. 除去率におよぼす Ba^{2+} 濃度の影響

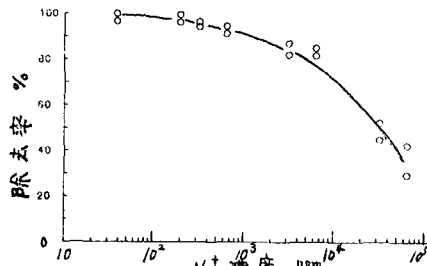


図5. 除去率におよぼす共存 Na^{+} 濃度の影響

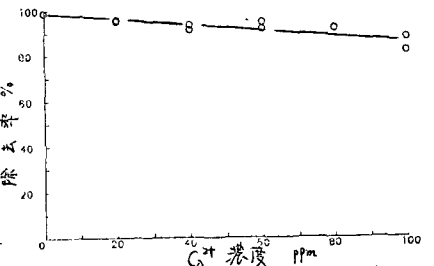


図6. 除去率におよぼす共存 Ca^{2+} の影響

Na^{+} の共存が除去率に及ぼす影響は $pH 5.3 \sim 6.1$, Ba^{2+} 濃度 $50 \times 10^{-3} M/L$ (687 ppm), SO_4^{2-} 濃度 $15 \times 10^{-2} M/L$ (1,440 ppm) において、 Na^{+} が 40 ppm 共存すると除去率は 98 %、65 $\times 10^2$ ppm で 92 %、65 $\times 10^3$ ppm で 81 %、65 $\times 10^4$ ppm で 26 %

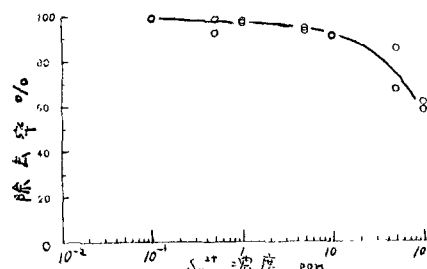


図7. 除去率におよぼす担体 Sr^{2+} 濃度の影響

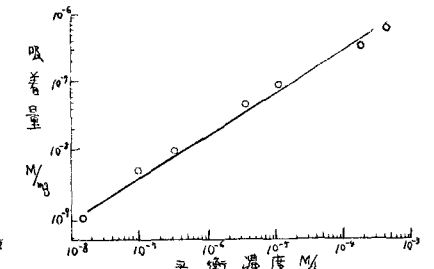


図8. 硫酸バリウムによる Sr^{2+} の吸着型の検討

となる。(ただし沈殿剤中の Na^{+} は含まない。) Na^{+} の共存によって除去率が下がる理由としては硫酸バリウムの表面が過剰の SO_4^{2-} によってマイナスに帯電していたのが、 Na^{+} によって中和された結果であると考えられる。この結果を図5.に示す。 Ca^{2+} の共存が除去率に及ぼす影響は $pH 5.8$, Ba^{2+} 濃度 $50 \times 10^{-3} M/L$ (687 ppm), SO_4^{2-} 濃度 $15 \times 10^{-2} M/L$ (1,440 ppm) において、 Ca^{2+} が 20 ppm 共存すると除去率は 96 %、60 ppm で 93 %、100 ppm で 85 % となる。この理由は 100 ppm 以下の Ca^{2+} 量では Ca^{2+} が溶液中に溶解しているのが放射性 Sr と競合するからと考えられる。この結果を図6.に示す。担体が除去率に及ぼす影響は $pH 5.2 \sim 5.4$, Ba^{2+} 濃度 $50 \times 10^{-3} M/L$ (687 ppm), SO_4^{2-} 濃度 $15 \times 10^{-2} M/L$ (1,440 ppm) において、担体としての非放射性 Sr が 0.1 ppm 共存すると除去率は 98 %、担体量を次第に増加させると除去率は下がり、10 ppm で 98 %、100 ppm で 60 % となる。この理由としては硫酸バリウムの表面が過剰の SO_4^{2-} によってマイナスに帯電していたのが、非放射性 Sr によって中和され、その結果、除去率が下がったと考えられる。これから硫酸バリウム共沈法では担体効果は望めないと言える。この結果を図7.に示す。次に吸着型についての検討結果を図8.に示す。この結果、硫酸バリウムによる Sr^{2+} の吸着は Freundlich の吸着型に従うと考えられる。