一般論文

化学共沈法による高塩分放射性廃液の処理 (I)

—硫酸バリウム共沈法による放射性ストロンチウムの分離除去—

筒井天尊^{*1}, 木村捷二郎^{*2}

(1979年7月25日受理)

(1979年10月29日再受理)

Treatment of Radioactive Liquid Waste in High Salt Concentration
by Chemical Precipitation (I)

—Removal of Radioactive Strontium by Co-precipitation with Barium Sulfate—

Tenson TSUTSUI,^{*1} Syojiro KIMURA^{*2}

The principal co-precipitation mechanism of radioactive strontium with barium sulfate is the isomorphous replacement between Ba^{2+} and Sr^{2+} in the crystal. Thus, the removal ratio of radioactive strontium from an aqueous solution depends on the equilibrium constant, solubility product and quantities of barium sulfate, and SO_4^{2-} concentration.

In low salt concentration, the equilibrium constant, K , for barium sulfate which was prepared with the reaction of Ba^{2+} and SO_4^{2-} in the test solution was 1.9×10^{-4} . On the other hand, the equilibrium constant for powdered barium sulfate added was $K_s = 9.1 \times 10^{-6}$.

In a high salt concentration less than about 3×10^{-1} mol/l NaCl and $NaNO_3$, and less than about 1.0 mol/l Na_2SO_4 , the experimental removal ratio agrees with the calculated values. But in high salt concentrations ranging from 3×10^{-3} mol/l to the saturated concentration of NaCl and $NaNO_3$, ranging from 1.0 mol/l to the saturated concentration of Na_2SO_4 , the experimental removal ratio decreases.

KEY WORDS: co-precipitation, radioactive strontium, barium sulfate, high salt radioactive waste water, equilibrium constant, isomorphous replacement, treatment.

I はじめに

原子力施設から排出される放射性廃棄物の中、発生量の多い中・低レベル放射性廃水の減容処理は、これら廃棄物の最終処分方法と関連して重要な問題である。わが国では、海洋処分を前提とした放射性廃棄物の廃棄に關

する技術的基準が定められ¹⁾、これら中・低レベル廃棄物は一応セメント固化の方向にある。しかし、セメント固化法は、一般的には、減容効果は期待できず、むしろ増量する。したがって、高い除染特性と減容特性をもち、さらに経済的にも廉価な前処理法の開発研究が今後必要である。

これまで、化学共沈法は低塩分の中・低レベル放射性廃水の処理に適用されてきたが、高塩分水溶液であるイオン交換樹脂の再生廃液および蒸発缶濃縮廃液などの処理には適用されていないようである。これら高塩分廃液の処理にあたって、これをそのままセメント固化すれば増容が大きく、また減容効果の優れたアスファルト固化

^{*1} 京都大学原子炉実験所廃棄物処理設備部門; 大阪府泉南郡熊取町 (〒590-04)
Research Reactor Institute Kyoto University;
Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka-fu.

^{*2} 大阪薬科大学放射化学教室; 松原市河合 2-10-65 (〒580)
Osaka College of Pharmacy; Kawai-cho, 2-10-65,
Matsubara-shi.

では、原子力発電所からの廃液の場合、 Na_2SO_4 の含有量が多くなって、水中での長期安定性に欠けるとされている。また、多量の NaNO_3 を含む場合も、火災に対する安定性に危惧があるとされている。そこで、このような高塩分廃液についても、これに化学共沈法を適用すれば、比較的少量のスラッジの中に、その中に含まれる大部分の放射性核種を吸着あるいは混晶させることによって、全体としての除染と減容を大きくできる可能性があると考えられる。

一般に、化学共沈法による放射性元素の分離法において、同形置換による共沈機構では、特定の放射性元素を選択的に難溶性結晶内に固定できる可能性がある。著者らは、低塩分はもちろん、高塩分水溶液中においても、その生成率が高く、固体体積の小さい難溶性沈殿への各種放射性元素の共沈特性に関する調査および実験的研究を行なっている。

本報告では、難溶性硫酸塩である硫酸バリウムへの放射性ストロンチウムの共沈特性について検討した結果を報告する。

これまで、硫酸バリウムへのストロンチウム元素の共沈に関する研究は、古くは、GORDON らによって行なわれ²⁾、また、近年では PEETERS らによって核分裂生成物を含む放射性廃水処理への応用に関し研究され、特許申請も行なわれている^{3,4)}。そこで、本報告では、さらに、放射性ストロンチウムの硫酸バリウムによる共沈除去特性について調べるため、その共沈効果と pH 依存性、共沈剤の添加条件および水溶液中のイオン強度などとの関連について検討した。

II 放射性ストロンチウムの硫酸バリウム沈殿への分配と共沈分離率

放射性ストロンチウムを含む水溶液中において、硫酸バリウムを沈殿させると、放射性ストロンチウムは硫酸バリウムの結晶成長時に Ba^{2+} と競合し、硫酸バリウムの結晶格子位置に同形置換した形で共沈し、固液相間に分配される。その置換反応は一種のイオン交換反応であると考えられるので、

である。この反応の平衡定数は、

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][{}^*\text{SrSO}_4]}{[\text{BaSO}_4][{}^*\text{Sr}^{2+}]} \quad (2)$$

ここで、 ${}^*\text{Sr}$ は放射性ストロンチウムである。また、 $[\text{Ba}^{2+}]$ および $[{}^*\text{Sr}^{2+}]$ は水相中に溶解している各元素のモル濃度である。これらの各イオンのモル濃度には、厳密には各イオンの活量補正を必要とする。この(2)式

は、熱力学的な平衡状態における式であり、 K は均一分配係数である。

一方、放射性ストロンチウムを含む水溶液中で生成する硫酸バリウムは、

であり、その溶解度積は、

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}} \quad (4)$$

である。ここで、 $[\text{Ba}^{2+}]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ は水溶液中の各イオンのモル濃度であり、これらの各イオンのモル濃度についても、厳密には各イオンの活量補正を必要とする。

さらに、水溶液中の微量成分の共沈反応において、平衡時の微量成分の固液相間の分配比は、

$$D = \frac{[{}^*\text{SrSO}_4]_{\text{solid}}}{[{}^*\text{Sr}^{2+}]_{\text{aq}}/\rho_{\text{aq}}} \quad (5)$$

である。ここで、 $[{}^*\text{SrSO}_4]_{\text{solid}}$ 、 $[{}^*\text{Sr}^{2+}]_{\text{aq}}$ は、固相 1 g および液相 1 ml あたりの微量成分の濃度である。また、 ρ_{aq} は水溶液の密度である。

さらに、(1)式の交換平衡が成立するならば、(2)、(4)、および(5)式から、分配比 D は、

$$D = \frac{\rho_{\text{aq}}[{}^*\text{SrSO}_4]/[\text{BaSO}_4] \cdot M_{\text{BaSO}_4}}{[{}^*\text{Sr}^{2+}]/10^3}$$

ここで、 $[{}^*\text{Sr}^{2+}]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ などの活量補正を考慮すると、

$$D = \frac{K \cdot \rho_{\text{aq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 10^3}{K_{\text{sp}} \cdot M_{\text{BaSO}_4} / \gamma_{\text{Sr}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (6)$$

となる。ここで、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ は水溶液中の SO_4^{2-} のモル濃度、 K_{sp} は活量を考慮した熱力学的溶解度積の値、 M_{BaSO_4} は BaSO_4 の分子量、 $\gamma_{\text{Sr}^{2+}}$ および $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ は Sr^{2+} および SO_4^{2-} の活動度係数、 10^3 は(5)式における微量成分である放射性ストロンチウムの濃度をモル濃度に変えるための補正数である。この(6)式からわかるように、放射性ストロンチウムの分配比 D は、水溶液のイオン強度と SO_4^{2-} 濃度に左右される。

次に、水溶液中の放射性ストロンチウムの共沈率は、共沈操作前後の各上澄液中の濃度を C_0 および C とすると、

$$\begin{aligned} \frac{C_0 - C}{C_0} &= 1 - \frac{C}{C_0} \\ &= \frac{[{}^*\text{Sr}^{2+}]_{\text{aq}} \cdot V}{[{}^*\text{SrSO}_4]_{\text{solid}} \cdot X + [{}^*\text{Sr}^{2+}]_{\text{aq}} \cdot V} \quad (7) \end{aligned}$$

ここで、 X は BaSO_4 沈殿生成量の g 数、 V は水溶液の ml 数である。

(5)式において、 $\rho_{\text{aq}} \approx 1$ とし、(7)式に代入して、

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \frac{V}{D \cdot X + V} \quad (8)$$

となる。(6)および(8)式から放射性ストロンチウムの硫酸バリウムへの共沈率は、水溶液のイオン強度、水溶液中の SO_4^{2-} 濃度および添加生成させる BaSO_4 のモル濃度の関数となる。

一方、沈殿剤の添加方法として、放射性ストロンチウムを含む水溶液に硫酸バリウム粉体を直接加える場合、水溶液中で Ba^{2+} と SO_4^{2-} との反応から硫酸バリウムを生成沈殿させる場合とは異なり、そのおもな共沈機構は硫酸バリウムの結晶表面における吸着もしくはイオン交換である。したがって、硫酸バリウムの単位量あたりの吸着能もしくは交換能は小さく、(6)式から実験的に求められる平衡定数の値は小さくなる。

III 実験

1. 試薬および実験試液

硫酸バリウム沈殿の生成試薬には、0.1 M Na_2SO_4 および 0.1 M BaCl_2 水溶液を用いた。また、硫酸バリウム粉体への放射性ストロンチウムの共沈特性の測定には、試薬特級 BaSO_4 を約 110°C で 1 時間乾燥したものを使用した。

放射性ストロンチウムを含む実験試液には、イオン交換水または所定の NaCl および Na_2SO_4 を含む水溶液に、無担体 ^{85}Sr を約 $1 \times 10^{-2} \mu\text{Ci/ml}$ となるように加えた水溶液を用いた。さらに、共沈操作条件としての pH 調整には、0.1 N および 1.0 N の HCl および NaOH 水溶液を添加し、所定の pH に調整した。

2. 実験手順と放射能測定および共沈率の算出

約 $1 \times 10^{-2} \mu\text{Ci/ml}$ の ^{85}Sr を含む実験試液 200 ml をビーカーにとり、所定の濃度となるように、0.1 M BaCl_2 および 0.1 M Na_2SO_4 水溶液を加え、pH を調整し、20°C の恒温水槽中で攪拌し反応させる。pH 調整後、空気中の炭酸ガスの吸収による pH の変動をさけるため、攪拌時にはビーカー上部をパラフィルムで密封した。また、硫酸バリウムの生成および放射性ストロンチウムの共沈速度について、あらかじめ、実験的に求めたところ、攪拌時間として、約 3~4 分間にて平衡に達したので、すべての実験の攪拌時間は、10 分間とした。反応終了後、遠心分離法 (約 2,500 g, 10 分間) により沈殿を分離する。放射性ストロンチウムの硫酸バリウムへの共沈率は、実験試液および遠心分離液の各々から試料を 5 ml 採取し、ウェル型 NaI シンチレーション計数装置を使用し、各液中の ^{85}Sr 放射能濃度を測定して、次式から算出した。

共沈率 = $\{(\text{実験試液中の } ^{85}\text{Sr} \text{ 濃度}) - \text{遠心分離液中の } ^{85}\text{Sr} \text{ 濃度}\} / (\text{実験試液中の } ^{85}\text{Sr})$

濃度)

(9)

IV 結果および考察

1. 放射性ストロンチウムの硫酸バリウムへの共沈率と pH 依存性

硫酸バリウムの生成率は、水溶液中において SO_4^{2-} が広い pH 領域で存在することから、炭酸塩、リン酸塩または水酸化物沈殿のように pH の変化による影響は受け難い。また、放射性ストロンチウムの硫酸バリウムへの共沈機構は、主として、硫酸バリウム結晶への同形置換に基づくと考えられるので、水溶液中の H^+ や OH^- 濃度の変化によって、その共沈効果は変わらないと考えられる。

Fig. 1 は、共沈条件として、 SO_4^{2-} および Ba^{2+} の添加モル比を 3.0 とした場合の放射性ストロンチウムの共沈率の pH 依存性を示すものである。この図からわかるように、 SO_4^{2-} および Ba^{2+} の添加条件が一定であれば、放射性ストロンチウムの共沈効果は、pH 3.5~10.5 の範囲で、ほとんど変わらない。

2. 水溶液中で生成させた硫酸バリウムへの放射性ストロンチウムの共沈率と交換平衡定数

硫酸バリウム沈殿法によって、水溶液中から共沈除去される放射性ストロンチウムの割合は、(6)および(8)式から考えると、水溶液中に残留する SO_4^{2-} のモル濃度および生成沈殿する BaSO_4 のモル濃度に依存し、交換平衡定数を実験的に求めておくことによって、その値を推定し得る。

Fig. 2 に示す各プロットは、添加する Ba^{2+} 量をその濃度として $1.25 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ とし、添加 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ba}^{2+}]$ 比を変えた場合の ^{85}Sr の共沈率の実験値である。実線は、これらの実験値から最小二乗法で算出した値で、放射性ストロンチウムの交換平衡定数を $K=1.9$

Fig. 1 Relation between removal ratio of ^{85}Sr and pH.

Fig. 2 Variation of removal ratio of ^{85}Sr as a function of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ba}^{2+}$ mol ratio precipitation agents added.

Fig. 3 Relation between removal ratio of ^{85}Sr and Ba^{2+} concentration.

$\times 10^{-4}$ とした場合に実験値と一致する。

また, Fig. 3 は, SO_4^{2-} と Ba^{2+} の添加モル比を 3.0 とし, Ba^{2+} と SO_4^{2-} の添加濃度を変えた場合の放射性

ストロンチウムの共沈率の実測値である。図中の実線は, Fig. 2 に示したものと同じように, 交換平衡定数を $K=1.9 \times 10^{-4}$ とした場合の放射性ストロンチウムの共沈率の算出値である。これらの実験に使用した放射性ストロンチウムの実験試液は, イオン交換水に無担体 ^{85}Sr を添加した水溶液であり, 共沈反応時の水溶液のイオン強度はきわめて小さいものである。しかるに, Fig. 2, Fig. 3 の結果を見る限りにおいて, イオン強度の小さい, 低塩分水溶液中における放射性ストロンチウムの硫酸バリウムへの共沈率は, その交換平衡定数を $K=1.9 \times 10^{-4}$ とおくことによって, 水溶液中の SO_4^{2-} のモル濃度と生成沈殿する BaSO_4 のモル濃度の関数として求め得る。

一方, イオン強度の大きい高塩分水溶液中においては, (6)式における SO_4^{2-} および Sr^{2+} の活量が問題となる。各イオンの活量の算出法に関しては, 希釈溶液中における強電解質に関する DEBYE-HÜCKEL の理論が適用され得るが, 水溶液のイオン強度が 0.1 以上になると活量の算出値の誤差は大きくなる。

Fig. 4 は, 高塩分水溶液の主要塩分を NaCl または NaNO_3 とした場合における, 放射性ストロンチウムの硫酸バリウムへの共沈率とそれら主要成分の濃度との関係を示したものである。各プロットは実験的に得られた値であり, 実線は放射性ストロンチウムの硫酸バリウムへの交換平衡定数を $K=1.9 \times 10^{-4}$ とした場合の算出値である。この結果, NaCl および NaNO_3 のいずれの水溶液においても, その濃度として, 約 $3 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ ($1.7 \times 10^{-4} \text{ ppm}$ as NaCl , $2.5 \times 10^{-4} \text{ ppm}$ as NaNO_3) 以下の水溶液であれば, 放射性ストロンチウムの共沈率は,

Fig. 4 Relation between removal ratio of ^{85}Sr and concentrations of NaCl and NaNO_3 as co-exist materials.

Fig. 5 Relation between removal ratio of ^{85}Sr and concentration of Na_2SO_4 as co-exist material.

交換平衡定数を $K=1.9 \times 10^{-4}$ とした計算値とその実験値は一致した。

つぎに、高塩分水溶液の主成分として、 Na_2SO_4 を含む水溶液中における、放射性ストロンチウムの硫酸バリウムへの共沈率と Na_2SO_4 の濃度との関係を Fig. 5 に示す。この Na_2SO_4 水溶液中では、沈殿剤の成分である SO_4^{2-} をすでに含んでいるため、実験時には、沈殿試薬として BaCl_2 溶液のみを、 Ba^{2+} 濃度として、 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ となるように添加した。図中の各プロットは、Fig. 4 と同じように、実験的に得られた値を示し、実線は交換平衡定数を $K=1.9 \times 10^{-4}$ とした場合の計算値である。

この結果、 Na_2SO_4 濃度として、 0.6 mol/l 以上の濃度では水溶液中のイオン強度が大きくなり、各イオンの活量に関する DEBYE-HÜCKEL の理論からはずれるため、(6)、(7)および(8)式から、放射性ストロンチウムの共沈率を算出することは困難となる。しかし、この濃度以下では、実験値は計算値と一致し、共沈率も 0.95 以上である。

ここでさらに、Fig. 4 および Fig. 5 の図中における (a), (b), (c) は実験時 (水溶液の温度 20°C) における NaCl , NaNO_3 および Na_2SO_4 の各飽和濃度である。 NaCl および NaNO_3 水溶液では、それぞれの濃度として、飽和溶液濃度の約 1/2 の濃度において、放射性ストロンチウムの共沈率はほぼ 0 になる。この結果を見る限りにおいて、 NaCl および NaNO_3 を主成分とする水溶液中では、そのそれぞれの濃度として、 0.3 mol/l 以下の水溶液中では、放射性ストロンチウムの共沈率は高く、また、実験値は計算値とも一致するが、 0.3 mol/l 以

上の濃度の水溶液中では大きな共沈効果は期待できない。一方、 Na_2SO_4 を含む水溶液中では、約 1.0 mol/l 以上の濃度となると共沈率は低下するが、飽和溶液においても約 0.65 の共沈率を得ている。

3. 沈殿剤として硫酸バリウム粉体を添加する場合の放射性ストロンチウムの共沈率と平衡定数

放射性ストロンチウムを含む水溶液中で硫酸バリウムを生成沈殿させて共沈分離する場合と比較して、硫酸バリウム粉体を直接添加する場合、放射性ストロンチウムの共沈機構は、主として、硫酸バリウムの結晶表面における吸着またはイオン交換であると考えられる。したがって、硫酸バリウムの単位量あたりの吸着能もしくはイオン交換能は、放射性ストロンチウムを含む水溶液中で生成沈殿させた硫酸バリウムのそれより小さく、(2)式における平衡定数の値は小さいはずである。

Fig. 6 は、 $8.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の SO_4^{2-} を含む水溶液中における、放射性ストロンチウムの共沈率を添加する硫酸バリウムの添加濃度の関数として表わしたものである。硫酸バリウムを添加した放射性ストロンチウム水溶液の混合攪拌時間は 10 分間である。

各プロットが実験値であり、実線は放射性ストロンチウムの交換定数を $K_s=9.1 \times 10^{-6}$ とした場合の計算値である。この交換定数の値は、放射性ストロンチウムを含む水溶液中で生成沈殿させた硫酸バリウムへの交換平衡定数の約 1/20 である。

また、Fig. 7 は添加する硫酸バリウム粉体の量を、水溶液 200 ml あたり、 0.29 g として、放射性ストロンチウムの共沈率を水溶液中の SO_4^{2-} 濃度の関数として表わしたものである。各プロットが実験値であり、実線

Fig. 6 Variation of removal ratio of ^{85}Sr as a function of powdered BaSO_4 quantities added.

Fig. 7 Variation of the ratio of ^{85}Sr removed by powdered BaSO_4 as a function of SO_4^{2-} concentration.

は放射性ストロンチウムの交換定数を $K_s = 9.1 \times 10^{-6}$ とした場合の計算値である。この結果、Fig. 6 と同じように計算値は実験値と一致し、硫酸バリウム粉体を使用する場合においても、見かけの平衡定数の値は小さくなるが、その共沈効果は(5)、(6)および(8)式から推算される。

V ま と め

硫酸バリウム共沈法による放射性ストロンチウムの共沈分離効果は、交換平衡定数、水溶液中で生成沈殿または添加される硫酸バリウムの濃度および水溶液中の SO_4^{2-} 濃度の関数である。放射性ストロンチウムを含む水溶液中で生成沈殿した硫酸バリウムへの交換平衡定数は、 $K = 1.9 \times 10^{-4}$ であり、硫酸バリウム粉体への交換定数は、 $K_s = 9.1 \times 10^{-6}$ であった。さらに、高塩分水溶

液中における放射性ストロンチウムの共沈分離効果は、水溶液のイオン強度から Sr^{2+} および SO_4^{2-} の活量を求め、活量補正を行なうことによって、実験値は計算値と一致する。また、高塩分水溶液として、 NaCl および NaNO_3 を主成分とする水溶液では、その濃度として、約 0.3 mol/l 以下の場合に、 Na_2SO_4 水溶液では約 1.0 mol/l 以下の場合に高い共沈効果が得られた。

硫酸バリウム共沈法を原子力施設から排出される高塩分放射性廃液の減容処理に適用する場合、原子力発電所などで発生する蒸発缶濃縮液では、その塩分濃度は約 $15 \sim 20 \text{ wt}\%$ であり⁵⁾、飽和溶液濃度もしくはそれに近い濃度である。したがって、飽和溶液濃度まで濃縮された場合には、硫酸バリウム沈殿法は、減容処理法として有効ではない。しかし、濃縮度の大きくない高塩分水溶液、たとえば、イオン交換樹脂の再生廃液や低濃縮蒸発缶処理液では、硫酸バリウム沈殿法によって、放射性ストロンチウムの分離除去が可能である。

また本研究では、放射性ストロンチウムのみの共沈特性に関する検討を行なったが、難溶性硫酸塩となり得る放射性元素であれば、それら元素も吸着またはイオン交換により共沈し得る。

最後に、硫酸バリウム共沈法においては、共沈操作時における pH 依存性が小さいこと、廃液中に SO_4^{2-} を含む場合には、これを沈殿剤として利用し得ること、沈殿分離される沈殿が結晶性沈殿であり減容比が大きく、さらに難溶性沈殿であるため共沈した放射性元素の再溶解が起り難く、長期にわたる固定剤として有利であることなど数多くの利点がある。したがって、今後、放射性ストロンチウム以外の放射性核種の共沈特性について検

討するとともに、蒸発缶濃縮法における濃縮度、その固化処理および固化体の安定性と減容比などからめて、放射性廃液の減容処理法の1方法として検討したい。

本研究の実施にあたり、ご協力いただいた元京都大学工学部衛生工学教室学生 木村良太郎氏、および京都大学原子炉実験所放射性廃棄物処理設備部門の方々に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 放射性廃棄物対策技術専門部会; “放射性廃棄物の廃棄に関する技術的基準” (1978)
- 2) L. GORDON; *Anal. Chem.*, **26**, 842 (1954).
- 3) J. NAPRAVNIK, *et al.*; *J. Energ.*, **20**, 367 (1974); *Nucl. Sci. Abst.*, **31**, 253 (1973).
- 4) K.J.A. PEETERS; U.S. Pat. 3,896,045, 22 (1975).
- 5) 放射性固体廃棄物処理処分検討会報告書(下), P.129 (1972), 実業公報社, 東京.