パルプおよびその誘導体による 放射能除染について*

品川睦明・丸子盛久**

尾上史郎・大久保正道・池田健郎***

On the Disposal of Radioactive Waste Solutions by Ion Exchange Pulps

Mutuaki Shinagawa, Morihisa Maruko,
Shiro Onoye, Masamichi Okubo and
Kenro Ikeda

In treating radioactive waste solutions by an ion exchange method, ion exchangers of high exchange capacities and at low costs are desirable.

It is well known that the certain chemically modified pulps show the ion exchange properties similar to those of the ion exchange resins.

These are made by the introduction of substituent groups with basic or acidic properties into the cellulose molecule under such conditions so that the fabric structure is retained.

This paper discusses the ion exchange properties of dissolving pulp, oxidized pulp (by nitrogen peroxide) and phosphorylated pulps (by curing pulp with a mixture of phosphoric acid and urea) with $\text{Sr}^{90}\text{-Y}^{90}$ in $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ solution.

It is found that the total capacities and decontamination coefficients of these cation exchange pulps are both high as that of the commercial exchanger. Moreover, the rates of exchange for these cation exchange pulps are also considerably high.

Whereas, the cation exchange pulps especially oxidized pulps are not stable in strong acidic and basic solutions and also, the capacities per unit volume are low.

In conclusion, although these cation exchange pulps have the above mentioned faults, these economical exchangers may be suitable in the case of non-regenerating of ion exchangers for the radioactive waste solutions.

I. 緒 言

原子力の利用面の拡大に伴ない放射性排水の処理が大きな問題となって来ている。この排水処理方法としては希釈、蒸発濃縮、貯蔵減衰、中和、沈澱、固化固定、イオン交換、等の方法を適当に組合わせて行なっている。

イオン交換法は高性能のイオン交換体の出現により用水の軟化、純水の製造、金属の回収、等に広く利用されているが、これらの方面に使用されるイオン交換体はイオン交換-再生過程を繰返し行なうことにより半永久的に使用されている。しかし放射性排水処理にイオン交換法を用いる場合はその性質上交換体を再生使用しない場合も考えられるので、交換体としては高性能（除染率および交換容量の大きい等）であると同時に安価であることが望まれる。

一般に陽イオン交換体としては Amberlite IR 120, Dowex 50 等の強酸性陽イオン交換樹脂が用いられており、これらは高性能である反面高価である。本研究においては陽イオン交換能を有するセルロース誘導体について、放射性排水処理用のイオン交換体としての可能性を検討するため二、三の実験を行なった。

陽イオン交換能の高いセルロース誘導体については既に多くの研究があり、代表的なものとしては磷酸化物^{1)~4)}、スルホエチル化物⁵⁾⁶⁾、カルボキシメチル化物⁷⁾、コハク酸半エステル化物⁸⁾、酸化物^{9)~12)}等が知られているが、本実験においてはパルプ、酸化繊維素および磷酸繊維素を用いて (^{90}Sr , ^{90}Y) の除染について研究した。

II. 実験方法

綿状試料 1 gr. を内径 2 cm のカラムに充填し、流下方式により放射性溶液を通し、20 ml または 25 ml のフラクションに分けて採取後、各フラクションにつ

* 原稿受付 34. 8. 7

** 広島大学理学部・化学教室

*** 山陽パルプKK・岩国工場

き1mlとり、これを蒸発乾涸後計測した。使用した計測装置は G.M. カウンター（島津製作所製 Type D 55, 窓厚 1.43 mg/cm^2 ）である。

なお EDTA による Sr^{++} のキレート滴定（ドータイト PC による直接滴定）も併用した。

III. 実験結果

A) パルプと ^{90}Sr のイオン交換反応

著者等は前にパルプの Ca イオン交換性等について

報告したが¹³⁾、ここではパルプ（ビスコース用溶解パルプ、以下 DP と記す）の ^{90}Sr のイオン交換反応について検討した。すなわち DP のカラムに ^{90}Sr を含む硝酸ストロンチウム水溶液を通した結果を第1図および第2図に示す。

第1図は DP を綿状に粉碎したもの、第2図はこれを $\text{N}/_{10}\text{HCl}$ で処理して予め Ca, Mg, Na 等の金属イオンを除去したものについて実験した結果を示す。

第1図 綿状 DP: 1g, 担体濃度: $4.6 \times 10^{-2} \text{ mmol/l}$, カラム径: 2cm, 流速: 10 ml/min , (空間速度約 35), 横軸: 流出液 25ml づつ採取したときの個数。

○—○—○—○— 放射能測定
△—△—△—△— キレート滴定
●—●—●—●— pH測定

第1図に見られるように放射能測定による流出量—除染百分率曲線は流出後測定に至るまでの流出液の放置時間の経過に伴って著しく変化している。すなわち第1図(a)部分は計数減少し（すなわち除染百分率高くなり）、(b)部分は逆に増大している。この現象は第2図でも同様である。

この原因は ^{90}Sr の性質から次のように説明される。

まず ^{90}Sr は ^{90}Y と次のように放射平衡にあるので、
 $^{90}\text{Sr} \xrightarrow{\beta^-} ^{90}\text{Y} \xrightarrow{\beta^-} ^{90}\text{Zr}$
 $T_{1/2} : 28\text{年} \quad T_{1/2} : 61\text{時間} \quad \text{安定}$
 $E_{\text{max}} : 0.61 \text{ Mev} \quad E_{\text{max}} : 2.26 \text{ Mev}$

^{90}Sr — ^{90}Y の原子数の比は半減期の比で表わされ、 ^{90}Y の原子数は ^{90}Sr の原子数に比し無視出来る程少ない。しかし一方エネルギーは ^{90}Y が非常に大きい。平衡状態では ^{90}Sr と ^{90}Y の壊変率は同一であるから、エネルギーの大きい ^{90}Y の方が計数効率が非常によく、

G.M. 計数管での測定では計数の主要部分をしめる。

そこで第1図のプラトー部分(b)では流出液中の ^{90}Sr の濃度は原液の ^{90}Sr の濃度と同一であるが、 ^{90}Y の濃度が最初の原液中の ^{90}Sr — ^{90}Y の放射平衡の濃度より少ないので流出直後は計数が少ないが、放置していると段々もとの放射平衡に近づくので計数増大する。逆に(a)部分では ^{90}Sr — ^{90}Y の平衡より ^{90}Y が多いので時間の経過とともに計数は減少する。このように(a)部分と(b)部分とでの Sr と Y の吸着能の変化は pH の変化によると考えられる。

次に第1図で放射測定曲線（平衡に達したとき）とキレート滴定曲線とは全く異っているが、第2図では一致する。

これは交換吸着の選択係数の順序が、 $\text{Sr}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Na}^+$ であることを考えれば、DP 中に含まれ

(X25ml)

第2図 綿状DP1gを% HCl で洗浄再生したもの、
外は第1図と同じ。

ている Ca^{++} , Mg^{++} 等も通過液中の Sr^{++} と交換されて追出される。

今 Sr^{++} が Ca^{++} , Mg^{++} と完全に交換されると流出液中の Sr^{++} の濃度は DP 中に Ca^{++} , Mg^{++} 等の吸着イオンが既に存在するときも、希酸処理でこれら吸着イオンを追出したときも同一である。それゆえ ^{90}Sr をトレーサーとした交換容量決定では希酸処理したバルブとかかる前処理をしてないバルブとは殆んど同様の結果を与える。

しかしキレート滴定では Sr^{++} の外に Ca^{++} も同時に滴定できるので原溶液の Sr^{++} の滴定値と流出液の $\text{Sr}^{++} + \text{Ca}^{++}$ の滴定値の差は丁度 DP 中の遊離のカルボキシル基の量に相当するわけであり、希酸処理した

ものと処理していないものとは全く異なる曲線を示す。

以上の結果から交換量は表面積大きく、従って交換速度が大きいので ^{90}Sr のように Ca^{++} , Mg^{++} より交換吸着能の大きいイオンの除去の場合には、希酸処理で再生しなくても総交換容量に相当する交換能を示す。

しかし交換基をH型またはNa型にしたバルブの交換容量の決定(例えばカルボキシル基の定量¹⁴⁾)ではキレート滴定でも放射能測定でも同一結果を与えるが、上述の ^{90}Sr ように娘核が放射活性なものはなるべく避けて ^{45}Ca 等使用した方がよい。

なお DP 1 gr. を内径 2 cm のカラムにつめ流速 5 ~ 100 ml/min. の範囲で無担体の核分裂生成物 (F.P. の冷却期間は2~3ヶ月であった) を

通し除染百分率を見ると 94~95% でこの範囲内では流速による差異は認められず交換速度の大きいことを示した。

B) 酸化繊維素

繊維形態を保ちしかも交換容量の大きい酸化繊維素として主に過酸化窒素による酸化繊維素を取りあげた。

酸化条件および得られたオキシセルロースの ^{90}Sr — ^{90}Y に対する除染百分率並びに交換容量を第1表に示す。なお第3図は第1表実験についての測定曲線である。

第1表

実験 No.	DP (g)	反応液 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	溶媒 $\text{CCl}_4(\text{g})$	温度 (°C)	反応時間 (時間)	重量収率 (%)	除染百分率 (%)	比交換容量 (meq/g)
1	5	5	100	18—20	40	92	99	0.5
2	"	10	100	"	"	92	"	0.7
3	"	20	40	"	"	90	"	1.5
4	"	30	30	"	"	96	"	2.2
5	"	50	33	"	"	93	"	2.5
6	"	NaNO_2 5	CONC. HNO_3 100ml	28—30	"	66	"	2.0
7	"	"	3% HNO_3 100ml	"	5日	71	"	0.66
8	"	"	42% H_3PO_4 100ml	"	"	66	"	0.23

* Dowex 50 (50~70 mesh) 12.9 g を内径 2 cm のカラムにつめて流速 10 ml/min. で通した場合。 98 4.0

第 3 図

第 3 図 酸化繊維素 No.3: 1g, 希塩酸で洗浄再生したもの, ^{90}Sr - ^{90}Y を含む $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の濃度: 2 mmol/L, カラム径: 2cm, 流速: 10 mL/min. (空間速度約 40), 斜線部面積から交換容量を近似.
 ○—○—○—○—○ : 放射能測定
 △—△—△—△—△ : キレート滴定

第 4 図

第 4 図 燐酸繊維素: 1g, ^{90}Sr - ^{90}Y を含む $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 濃度: 5 mmol/L, カラム径: 2cm, 流速: 10 mL/min 交換容量: 4.1 meq/g

過酸化窒素による酸化繊維素は 2.5meq/g 程度までの酸化物は水に溶けない。しかしアルカリ性では容易に溶けるので排水を予め中和した後除染しなければならない。

C) 磷酸繊維素

セルロースを尿素—磷酸系でエステル化したものは高い交換容量を示す。例えば第 4 図に示した磷酸エステルは DP 100 g を尿素 360 g, 85 % 磷酸 230 g および水 393 g の混合溶液に約 30 分浸漬後しぼり, 60°C で乾燥後 160°C で 1 時間反応させて得たものである。

IV. 考 察

本実験で用いた酸化繊維素および磷酸繊維素に見られるようにイオン交換パルプは除染百分率並びに交換容量の高いものも多く, 表面積が大きいので交換速度も大きい。

しかしすべての pH 範囲で安心して使用出来ない。またかさ高く単位重量当りの交換容量は大きくても単位容量当りの交換容量は小さい等多くの欠点を持っているが安価であるから非再生的使用には可能性がある。

またシート状高交換能パルプまたは綿布による除染, 分離等多くの応用面も考えられよう。

終りに臨み, 本研究に際し御協力を惜まれざりし広島大学高中助教授に深く感謝する。

参 考 文 献

1) F. M. Ford and W. P. Hall, U. S. Patent

2,482,755 (1949)

2) J. F. Jurgens, J. D. Reid and J. D. Guthrie, Text. Res. J., 18, (1), 42 (1948)

3) A. G. Nuessle, F. M. Ford, W. P. Hall and A. L. Lippert, *ibid*, 26(1), 32 (1956)

4) G. C. Daul, J. D. Reid and R. M. Reinhardt, Ind. Eng. Chem., 47, 1042 (1954)

5) C. L. Hoffpauir and J. D. Guthrie, Text. Res. J., 20, 617 (1950)

6) J. D. Guthrie, Ind. Eng. Chem., 44, 2187 (1952)

7) J. D. Reid and G. C. Daul, Text. Res. J., 17, 554 (1947)

8) F. C. McIntire and J. R. Schenck, J. Am. Chem. Soc., 70, 1193 (1948)

9) C. C. Unruh and W. O. Kenyon, *ibid*, 64, 127 (1942)

10) E. C. Yackel and W. O. Kenyon, *ibid* 64, 121 (1942)

11) P. A. McGee, W. F. Fowler, Jr., E. W. Taylor, C. C. Unruh and W. O. Kenyon, *ibid*, 69, 355 (1947)

12) 町田, 内野, 稲野, 日化 74, 204 (1953)

13) 祖父江, 大久保, 神南, 繊維誌, 10, 285 (1954)

14) 祖父江, 大久保, Tappi, 39(6), 415 (1956)

字句脱落訂正

前号長尾欣一郎氏「ジュートライナーについて」p. 774 下段「今回出現した長網式クラフトライナーは, 今まで,」と次頁上段「待されている。」の間に下記脱落あり, 著者にお詫び致します。

「ジュートライナーが果し得なかった重包装の分野の開拓をし, 段ボール界はますます隆盛を極めるものと期」
(以上)