

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6078987号
(P6078987)

(45) 発行日 平成29年2月15日(2017.2.15)

(24) 登録日 平成29年1月27日(2017.1.27)

(51) Int. Cl.		F I			
G 2 1 F	9/12	(2006.01)	G 2 1 F	9/12	5 0 1 D
B 0 1 J	20/06	(2006.01)	B 0 1 J	20/06	A
G 2 1 F	9/10	(2006.01)	G 2 1 F	9/10	A
G 2 1 F	9/06	(2006.01)	G 2 1 F	9/06	5 2 1 A
C 0 1 G	23/00	(2006.01)	C 0 1 G	23/00	B

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2012-122214 (P2012-122214)	(73) 特許権者	000001063 栗田工業株式会社 東京都中野区中野四丁目10番1号
(22) 出願日	平成24年5月29日(2012.5.29)	(73) 特許権者	000206901 大塚化学株式会社 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
(65) 公開番号	特開2013-246144 (P2013-246144A)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(43) 公開日	平成25年12月9日(2013.12.9)	(72) 発明者	森 浩一 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内
審査請求日	平成27年4月28日(2015.4.28)	(72) 発明者	山田 聡 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射性ストロンチウム含有排水の処理方法及び処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

放射性ストロンチウムを含む排水と粉末状チタン酸アルカリ金属塩とを攪拌機付き反応槽で混合することにより、該排水中の放射性ストロンチウムを該粉末状チタン酸アルカリ金属塩に吸着させた後、放射性ストロンチウムを吸着した粉末状チタン酸アルカリ金属塩を固液分離する放射性ストロンチウム含有排水の処理方法であって、

前記排水に、該排水中に含有されるストロンチウムの1.0~2.0倍当量の炭酸イオンを加えた後、更にアルカリを加えて、pHを9.0~13.5に調整することにより、該排水中のストロンチウムを析出させるアルカリ凝集工程を含み、該アルカリ凝集工程において、或いは該アルカリ凝集工程後に、前記粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加することを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理方法。

10

【請求項2】

放射性ストロンチウムを含む排水と粉末状チタン酸アルカリ金属塩とを攪拌機付き反応槽で混合することにより、該排水中の放射性ストロンチウムを該粉末状チタン酸アルカリ金属塩に吸着させた後、放射性ストロンチウムを吸着した粉末状チタン酸アルカリ金属塩を固液分離する放射性ストロンチウム含有排水の処理方法であって、

前記排水が、ストロンチウム以外のアルカリ土類金属を含み、該排水中の全アルカリ土類金属の1.0~2.0倍当量の炭酸イオンを加え、更にアルカリを加えてpHを9.0~13.5に調整することにより、該排水中のストロンチウムとストロンチウム以外のアルカリ土類金属を炭酸塩もしくは水酸化物として析出させるアルカリ凝集工程を含み、該

20

アルカリ凝集工程において、或いは該アルカリ凝集工程後に、前記粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加することを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、前記粉末状チタン酸アルカリ金属塩のアルカリ金属がナトリウム及び / 又はカリウムであることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理方法。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、前記粉末状チタン酸アルカリ金属塩は、平均粒子径が $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、不規則な方向に複数の突起が延び先端が丸みを帯びた非繊維形状であることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理方法。

10

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項において、前記粉末状チタン酸アルカリ金属塩を、スラリーとして用いることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理方法。

【請求項 6】

放射性ストロンチウムを含む排水に粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加して該排水中の放射性ストロンチウムを粉末状チタン酸アルカリ金属塩に吸着させて処理する装置であって、

攪拌機付き反応槽と、

該攪拌機付き反応槽に前記排水と粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加する手段と、

前記攪拌機付き反応槽に、該排水中に含有されているストロンチウムの $1.0 \sim 2.0$ 倍当量の炭酸塩を添加する手段と、

20

該攪拌機付き反応槽にアルカリを添加して該反応槽内の pH を $9.0 \sim 13.5$ に調整する手段と、

該攪拌機付き反応槽からの反応液を固液分離する固液分離手段とを備えることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理装置。

【請求項 7】

放射性ストロンチウムを含む排水に粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加して該排水中の放射性ストロンチウムを粉末状チタン酸アルカリ金属塩に吸着させて処理する装置であって、

攪拌機付き反応槽と、

該攪拌機付き反応槽に前記排水と粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加する手段と、

該攪拌機付き反応槽からの反応液を固液分離する固液分離手段と、

前記攪拌機付き反応槽の前段に設けられた、前記排水に、該排水中に含有されているストロンチウムの $1.0 \sim 2.0$ 倍当量の炭酸塩を添加すると共にアルカリを添加して pH $9.0 \sim 13.5$ に調製して反応させる第一反応槽とを有し、

30

該第一反応槽の流出液が前記攪拌機付き反応槽に導入されることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理装置。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 において、前記固液分離手段が沈殿槽もしくは限外濾過膜分離装置であることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射性ストロンチウムを含む放射性排水から、効率的に放射性ストロンチウムを除去する方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

放射性ストロンチウム ^{90}Sr は、放射性セシウムと同様に、半減期が長く、また、水への拡散性が高い核分裂生成物であり、放射性セシウムと同様、放射性ストロンチウムにより汚染された水についても、効率的に放射性ストロンチウムを除去処理する技術の改良

50

が望まれている。

【 0 0 0 3 】

従来、放射性ストロンチウムを含む排水を処理する方法として、オルトチタン酸からなる吸着剤を用いて、放射性ストロンチウムを吸着除去する方法が知られており（非特許文献 1）、そのような吸着剤として、チタン酸ナトリウムを顆粒化して用いる方法が提案されている（特許文献 1）。

【 0 0 0 4 】

また、本発明者らは先に、ストロンチウム含有排水に炭酸塩を加え、pH を 9 ~ 13.5 に調整することで、排水中のストロンチウムを炭酸ストロンチウムとして沈殿させて除去する方法を提案している（特許文献 2）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特許第 4 4 2 8 5 4 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特願 2 0 1 1 - 2 4 7 4 9 4

【 非特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 非特許文献 1 】 久保田益光ほか “ 群分離法の開発：無機イオン交換体カラム法による ^{90}Sr 及び ^{134}Cs を含む廃液の処理法の開発 ” J A E R I - M 8 2 - 1 4 4 (1 9 8 2)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 に記載されるように、チタン酸アルカリ金属塩単独で顆粒化した場合、十分な押し潰し強度を確保することが難しい。そのため、顆粒状のチタン酸アルカリ金属塩を充填した吸着塔に排水を通水して、ストロンチウムの吸着除去を行うと、顆粒の表面から破砕して生成する微粒子が吸着塔出口から流出する結果、処理水の放射性ストロンチウムに関する DF (Decontamination Factor) 値を安定的に確保することが難しいという欠点があった。

また、充填剤として十分な強度を付与する基材にチタン酸アルカリ金属塩を担持させる方法では、不活性な基材の分だけ放射性廃棄物を増加させるという弊害があった。

加えて、チタン酸アルカリ金属塩を担持した顆粒を製造する必要があるため、コストアップにつながるという問題もあった。

【 0 0 0 8 】

また、ストロンチウムを高濃度で含む排水を処理する場合、高価な機能性材料であるチタン酸アルカリ金属塩を大量に用いる必要があった。更に、ストロンチウムと共に、同じアルカリ土類金属であるカルシウム、マグネシウムが共存するような海水が、放射性ストロンチウムで汚染された場合、ストロンチウムと同時に、カルシウム、マグネシウムもチタン酸アルカリ金属塩に吸着するため、更に大量のチタン酸アルカリ金属塩を用いる必要があった。

【 0 0 0 9 】

排水中のストロンチウムを炭酸塩として沈殿させた後、固液分離して除去する方法は、特殊な機能性物質を使用する必要がなく、高濃度で存在するストロンチウムを粗取りする上で有効な方法であるが、炭酸ストロンチウムの溶解度以下までストロンチウムを除去できないという課題があった。

【 0 0 1 0 】

本発明は、放射性ストロンチウムを含有する排水から放射性ストロンチウムを効率的に除去する処理方法及び処理装置を提供することを課題とする。

本発明はまた、高濃度放射性ストロンチウム含有排水や、放射性ストロンチウムで汚染された海水のような、放射性ストロンチウム以外のアルカリ土類金属を含む排水から効率

10

20

30

40

50

的に放射性ストロンチウムを除去する処理方法及び処理装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、チタン酸アルカリ金属塩の粉末を、放射性ストロンチウム含有排水に直接添加して分散させることにより、効率的に放射性ストロンチウムを吸着除去して処理水の放射線量を有効に低減させることができることを見出した。

また、その処理に先立ち、或いはその処理と並行して予め排水中のストロンチウム、その他のアルカリ土類金属をアルカリ条件下で炭酸イオンと反応させることにより、沈殿を生成させ、これらを容易に固液分離して除去することができることを見出した。

10

【0012】

本発明はこのような知見に基いて達成されたものであり、以下を要旨とする。

【0013】

[1] 放射性ストロンチウムを含む排水と粉末状チタン酸アルカリ金属塩とを攪拌機付き反応槽で混合することにより、該排水中の放射性ストロンチウムを該粉末状チタン酸アルカリ金属塩に吸着させた後、放射性ストロンチウムを吸着した粉末状チタン酸アルカリ金属塩を固液分離することを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理方法。

【0014】

[2] [1]において、前記粉末状チタン酸アルカリ金属塩のアルカリ金属がナトリウム及び/又はカリウムであることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理方法。

20

【0015】

[3] [1]又は[2]において、前記粉末状チタン酸アルカリ金属塩は、平均粒子径が1~1000 μ mであり、不規則な方向に複数の突起が延び先端が丸みを帯びた非繊維形状であることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理方法。

【0016】

[4] [1]ないし[3]のいずれかにおいて、前記粉末状チタン酸アルカリ金属塩を、スラリーとして用いることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理方法。

【0017】

[5] [1]ないし[4]のいずれかにおいて、前記排水に、該排水中に含有されるストロンチウムの1.0~2.0倍当量の炭酸イオンを加えた後、更にアルカリを加えて、pHを9.0~13.5に調整することにより、該排水中のストロンチウムを析出させるアルカリ凝集工程を含み、該アルカリ凝集工程において、或いは該アルカリ凝集工程後に、前記粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加することを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理方法。

30

【0018】

[6] [1]ないし[4]のいずれかにおいて、前記排水が、ストロンチウム以外のアルカリ土類金属を含み、該排水中の全アルカリ土類金属の1.0~2.0倍当量の炭酸イオンを加え、更にアルカリを加えてpHを9.0~13.5に調整することにより、該排水中のストロンチウムとストロンチウム以外のアルカリ土類金属を炭酸塩もしくは水酸化物として析出させるアルカリ凝集工程を含み、該アルカリ凝集工程において、或いは該アルカリ凝集工程後に、前記粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加することを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理方法。

40

【0019】

[7] 放射性ストロンチウムを含む排水に粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加して該排水中の放射性ストロンチウムを粉末状チタン酸アルカリ金属塩に吸着させて処理する装置であって、攪拌機付き反応槽と、該攪拌機付き反応槽に前記排水と粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加する手段と、該攪拌機付き反応槽からの反応液を固液分離する固液分離手段とを備えることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理装置。

50

【0020】

[8] [7]において、前記攪拌機付き反応槽に炭酸塩を添加する手段と、該反応槽内のpHを調整する手段とを有することを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理装置。

【0021】

[9] [7]において、前記攪拌機付き反応槽の前段に、前記排水に炭酸塩とアルカリを添加して反応させる反応槽を有し、該反応槽の流出液が前記攪拌機付き反応槽に導入されることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理装置。

【0022】

[10] [7]ないし[9]のいずれかにおいて、前記固液分離手段が沈殿槽もしくは限外濾過膜分離装置であることを特徴とする放射性ストロンチウム含有排水の処理装置。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、チタン酸アルカリ金属塩の粉末を、放射性ストロンチウム含有排水に直接添加して分散させることにより、効率的に放射性ストロンチウムを吸着除去して処理水の放射線量を有効に低減させることができる。

【0024】

また、排水中の放射性ストロンチウム濃度が高い場合において、或いは、放射性ストロンチウムで汚染された海水のように、放射性ストロンチウム以外のアルカリ土類金属を含む排水の場合において、予め、或いはチタン酸アルカリ金属塩の粉末による処理と並行してアルカリ条件下で排水中のストロンチウムやアルカリ土類金属を炭酸イオンと反応させて析出させることにより、その排水中濃度を低減し、その後或いはそれと同時に粉末状チタン酸アルカリ金属塩による吸着処理を行うことにより、高濃度放射性ストロンチウム含有排水や他のアルカリ土類金属を含む放射性ストロンチウム汚染海水等の処理においても、少ない粉末状チタン酸アルカリ金属塩量で効率的な処理を行える。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の放射性ストロンチウム含有排水の処理装置の実施の形態を示す系統図である。

【図2】本発明の放射性ストロンチウム含有排水の処理装置の他の実施の形態を示す系統図である。

【図3】本発明の放射性ストロンチウム含有排水の処理装置の別の実施の形態を示す系統図である。

【図4】本発明の放射性ストロンチウム含有排水の処理装置の別の実施の形態を示す系統図である。

【図5】ニチタン酸カリウムのSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に説明する実施形態は、本発明の理解を容易にするためのものであって、何ら本発明を限定するものではなく、本発明はその要旨を超えない範囲において、以下の実施形態に開示される各要素を種々変更して実施することができる。

【0027】

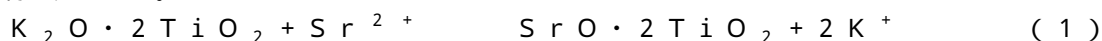
本発明においては、放射性ストロンチウム含有排水（以下、「原水」と称す場合がある。）に粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加して、攪拌機付き反応槽で攪拌混合することにより、排水と粉末状チタン酸アルカリ金属塩とを固液接触させて排水中の放射性ストロンチウムを粉末状チタン酸アルカリ金属塩に吸着させて除去する。その後は、放射性ストロンチウムを吸着した粉末状チタン酸アルカリ金属塩を固液分離することにより、放射性ストロンチウムが高度に除去された処理水を得ることができる。

【0028】

本発明で用いるチタン酸アルカリ金属塩のアルカリ金属としては、ストロンチウムの吸着能の点でナトリウム及び/又はカリウムが好ましく、特に吸着速度と吸着量の観点より二チタン酸カリウムと四チタン酸カリウムが好ましい。さらには、二チタン酸カリウムや四チタン酸カリウムは一般的な熔融法等にて合成を行うと結晶形状が繊維状の物が得られるが、WO2008/123046に記載されているように、チタン源及びカリウム源をメカノケミカルに粉碎しながら混合した後、その粉碎混合物を650～1000で焼成することにより、不規則な方向に複数の突起が延び先端が丸みを帯びた形状を有する物が得られる(図5)。このような形状のチタン酸カリウムは、繊維状物に比べ濾過膜等を傷つけず、濾過特性の点で好ましい。

【0029】

原水中のストロンチウムイオンに固体のチタン酸アルカリ金属塩、例えば二チタン酸カリウムを接触させると、カリウム塩とストロンチウム塩の安定性の差異に基づいて、下記式(1)のようなイオン交換反応が進行する。このことによって、ストロンチウムは原水中から除去される。



【0030】

排水に添加する粉末状チタン酸アルカリ金属塩としては、平均粒子径が1～1000μm、特に1～100μm、とりわけ5～50μmであるものが好ましい。粉末状チタン酸アルカリ金属塩の平均粒子径が小さ過ぎると取り扱い性が悪くなり、大き過ぎると比表面積が小さくなって放射性ストロンチウムの吸着能が低下する傾向にある。平均粒子径は、

【0031】

また、本発明で用いる粉末状チタン酸アルカリ金属塩としては、化学式が $M_2Ti_2O_5$ (M:アルカリ金属イオン)で表されるものが、カチオン交換容量が大きく、熱的にも安定であり、酸、アルカリ等の薬品耐性にも優れている点で好ましい。

【0032】

チタン酸アルカリ金属塩としては、1種を単独で用いてもよく、アルカリ金属の異なるものや、上記性状の異なるもの2種以上を混合して用いてもよい。

【0033】

粉末状チタン酸アルカリ金属塩は、粉末のまま、定量粉体供給機を用いて原水に乾式供給してもよいが、予めスラリーとしてタンクに貯蔵し、ポンプを用いて原水に湿式供給することもできる。スラリーとする場合は、貯槽で沈降分離しないよう、攪拌機を設けたり、供給ポンプの吐出ラインに循環ラインを設けて、循環しながら供給する方法を採用することが好ましい。スラリーの溶媒としては、水又はアルカリ金属イオンを含む水溶液を用いることができ、粉末状チタン酸アルカリ金属塩がストロンチウム吸着能の低いH型になることを防止できる点で、アルカリ金属イオンを含む水溶液を用いるのが好ましい。粉末状チタン酸アルカリ金属塩をスラリーとして供給する場合、スラリー中のチタン酸アルカリ金属塩濃度は1～50重量%程度であることが取り扱い上好ましい。

【0034】

なお、粉末状チタン酸アルカリ金属塩は、特許文献1に記載されるように顆粒状の凝集体として添加してもよい。この場合、凝集体の平均粒子径としては10～1000μm程度が好ましく、10～250μm程度がより好ましい。

【0035】

原水への粉末状チタン酸アルカリ金属塩の添加量は、原水の性状や、後述の炭酸塩による処理の有無によっても異なるが、原水1Lに対して50～5000mgすることが好ましい。粉末状チタン酸アルカリ金属塩添加量が少な過ぎると原水中の放射性ストロンチウムを十分に除去することができず、多過ぎてもそれ以上の除去効果は望めず、徒に粉末状チタン酸アルカリ金属塩使用量が多くなって不経済である。

【0036】

粉末状チタン酸アルカリ金属塩による放射性ストロンチウムの吸着処理は、通常pH7

10

20

30

40

50

～ 13 程度の条件下で行うことが好ましく、従って、原水の pH が上記範囲を外れる場合には、適宜、酸又はアルカリを添加して pH 調整する。

【 0 0 3 7 】

原水に粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加した後は、必要な反応時間を確保するために、攪拌機付き反応槽内で十分に攪拌混合する。この反応時間は通常 1 ～ 120 分程度とすることが好ましいことから、攪拌機付き反応槽は、この程度の滞留時間が得られるように設計することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

攪拌機付き反応槽で原水に粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加して十分に反応させた後の反応液は次いで固液分離するが、その際必要に応じて凝集剤を添加して凝集処理を行ってもよい。この凝集剤としては、後述のアニオンポリマー等を用いることができ、その添加量は通常 0.5 ～ 5 mg / L 程度である。

10

【 0 0 3 9 】

固液分離は、沈殿槽又は MF (限外濾過) 膜分離装置等を用いて行うことができる。

【 0 0 4 0 】

このような処理で通常、放射性ストロンチウム濃度が 1 mg / L 以下に低減された処理水を得ることができる。

【 0 0 4 1 】

本発明において、原水が放射性ストロンチウムと共に、アルカリ土類金属 (安定同位体のストロンチウムを含む) を多量に、例えば 3 mg / L 以上含む場合、このような原水に直接粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加して放射性ストロンチウムを吸着除去しようとすると、添加された粉末状チタン酸アルカリ金属塩が放射性ストロンチウム以外のアルカリ土類金属に使用され、大量の粉末状チタン酸アルカリ金属塩が必要となり経済的に不利である。

20

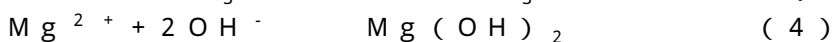
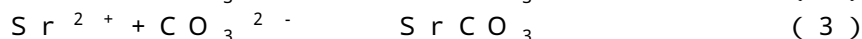
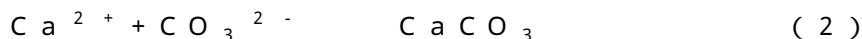
【 0 0 4 2 】

従って、このような原水を処理する場合は、原水にアルカリ条件下に炭酸塩を添加して、原水中の放射性ストロンチウムやその他のアルカリ土類金属を析出、沈殿させ (以下、この操作を「アルカリ凝集」と称す場合がある。)、その後、或いは、この処理と並行して粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加して放射性ストロンチウムの吸着処理を行うことが好ましい。

30

【 0 0 4 3 】

アルカリ凝集によれば、下記式 (2) ～ (4) のような反応によって、原水中に溶解しているカルシウム、ストロンチウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属イオンは沈殿として固定化される。



【 0 0 4 4 】

アルカリ凝集を行う場合、原水に添加する炭酸塩としては、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸カリウム (K_2CO_3) 等のアルカリ金属の炭酸塩が好適に用いられる。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、これらの炭酸塩を含む排水を用いることもできる。

40

【 0 0 4 5 】

炭酸塩の添加量は、少な過ぎると原水中の Sr やその他のアルカリ土類金属イオンなどを十分に除去することができず、多過ぎても添加量に見合う除去効果は得られなくなることから、原水中の Sr やその他のアルカリ土類金属イオンの濃度に応じて反応当量に見合うように適宜決定される。前記の式 (2) ～ (4) から、原水中の Sr、その他のアルカリ土類金属濃度がわかれば必要な炭酸塩の添加量を算出できる。但し、反応に寄与しない炭酸塩もあるので、理論必要量の 1.0 ～ 2.0 倍当量の炭酸塩を添加することが好ましい。

50

【 0 0 4 6 】

また、Ca、Srは、pH 9 ~ 13.5のアルカリ条件下でCaCO₃、SrCO₃として析出するため、pH調整剤として、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カリウム(KOH)等のアルカリを添加して、原水をpH 9 ~ 13.5に調整する。特に、原水がMg²⁺を含む場合、Mg²⁺はpH 12以上でMg(OH)₂として析出するため、この場合にはpH 12 ~ 13.5に調整することが好ましい。なお、pH調整に用いるアルカリとしては、アルカリ排水を用いてもよい。

【 0 0 4 7 】

このようなアルカリ凝集を行うことにより、放射性ストロンチウムや共存するアルカリ土類金属イオンをそれぞれその炭酸塩や水酸化物(マグネシウムの場合)として析出させて、原水中の濃度を低減することができる。

10

【 0 0 4 8 】

アルカリ凝集においても原水中のSr、その他のアルカリ土類金属イオンと炭酸塩とを十分に反応させて析出物を得るべく、1 ~ 30分程度の滞留時間(反応時間)が得られるように攪拌機付き反応槽を設計することが好ましい。

【 0 0 4 9 】

アルカリ凝集を行った場合においても、反応液は、アニオン性高分子凝集剤(アニオンポリマー)等の高分子凝集剤を用いて凝集処理を行ってもよい。

【 0 0 5 0 】

即ち、炭酸ストロンチウム及び炭酸カルシウムは、沈降性に優れた良好な凝集フロックを形成するが、水酸化マグネシウムは沈降性が悪くかさ高いフロックである。水酸化マグネシウムは表面電荷がやや正に帯電しているのでアニオンポリマーを添加することで粗大フロックとなり、沈降性を改善することができる。

20

【 0 0 5 1 】

アニオンポリマーとしては、特に限定されないが、例えばポリアクリルアミドの部分加水分解物、ポリアクリルアミドとアクリル酸ナトリウムとの共重合体、アクリルアミドとビニルスルホン酸ナトリウムとの共重合体、及びアクリルアミドとアクリル酸ナトリウムと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムとの三元共重合体などが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【 0 0 5 2 】

アニオンポリマーの添加量は、少な過ぎると十分な凝集効果を得ることができず、多過ぎると凝集不良を引き起こす恐れがあることから、0.5 ~ 5 mg/L程度とすることが好ましい。

30

【 0 0 5 3 】

アルカリ凝集を行った場合、その後、固液分離した後に粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加してもよいが、アルカリ凝集後、固液分離せずに粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加し、その後固液分離を行うことが、固液分離のための沈殿槽やMF膜分離装置を一つに集約することができ、工業的に有利である。

【 0 0 5 4 】

また、アルカリ凝集を行う場合、アルカリ凝集後に粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加する態様に限らず、炭酸塩、pH調整のためのアルカリと共に粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加して、アルカリ凝集と粉末状チタン酸アルカリ金属塩による吸着処理とを同時に行ってもよい。即ち、放射性ストロンチウムやアルカリ土類金属イオンは、炭酸塩と優先的に反応するため、炭酸塩と粉末状チタン酸アルカリ金属塩とを同時に添加しても目的を達成することができる。

40

【 0 0 5 5 】

ただし、原水に炭酸塩を添加してアルカリ条件下で所定の時間反応させて原水中の放射性ストロンチウムやアルカリ土類金属イオン濃度を低減した後に、粉末状チタン酸アルカリ金属塩を添加して吸着処理を行う方が、析出した沈殿物の飽和溶解度以下にまで放射性ストロンチウムやアルカリ土類金属イオン濃度を十分に低減することができ好ましい。な

50

お、アルカリ凝集の処理液のpHは、チタン酸アルカリ金属塩による吸着に適したpHとなり、効率良く吸着処理を行うことができる。

【0056】

なお、原水に炭酸塩を添加した後、アルカリ凝集におけるpH調整のためのアルカリと共にチタン酸アルカリ金属塩を添加するようにしてもよい。

【0057】

以下に図面を参照して、アルカリ凝集を併用して本発明の放射性ストロンチウム含有排水の処理方法を実施するための本発明の放射性ストロンチウム含有排水の処理装置について説明する。

図1～4は本発明の放射性ストロンチウム含有排水の処理装置の実施の形態の一例を示すものであり、1, 1A, 1Bは攪拌機付き反応槽、2は沈殿槽、3はMF膜分離装置、4はpH計を示す。

10

【0058】

(1) 1段反応槽 + 沈殿槽

図1の放射性ストロンチウム含有排水の処理装置は、1槽の攪拌機付き反応槽1と沈殿槽2を用いたものであり、原水を反応槽1に導入すると共に、反応槽1にチタン酸アルカリ金属塩(粉末又はスラリー)と、炭酸塩、pH調整のためのアルカリをpH計4に連動させて添加して所定の時間反応させ、反応槽1からの反応液を沈殿槽2で固液分離する。沈殿槽2の分離水は処理水として系外へ排出され、分離汚泥の一部は返送汚泥として反応槽1に返送され、残部は余剰汚泥として系外へ排出される。

20

なお、汚泥返送を行うことにより、返送汚泥を核として析出物を粗大化して沈降性を高めるといった効果が奏されるが、汚泥返送を行うと処理系のスケールアップにつながるため、汚泥返送は行わなくてもよい。

【0059】

(2) 1段反応槽 + MF膜分離装置

図2の放射性ストロンチウム含有排水の処理装置は、1槽の攪拌機付き反応槽1とMF膜分離装置3を用いたものであり、図1におけると同様に、原水を反応槽1に導入すると共に、反応槽1にチタン酸アルカリ金属塩(粉末又はスラリー)と、炭酸塩、pH調整のためのアルカリをpH計4に連動させて添加して所定の時間反応させ、反応槽1からの反応液をMF膜分離装置3で固液分離する。MF膜分離装置3の透過水は処理水として系外へ排出され、濃縮水の一部は返送濃縮水として反応槽1に返送され、残部は余剰汚泥として系外へ排出される。

30

図2の態様においても、濃縮水の返送を行うことにより、濃縮水中の固形分を核として析出物を粗大化して固液分離性を高めるといった効果が奏されるが、濃縮水の返送を行うと処理系のスケールアップにつながるため、濃縮水の返送は行わなくてもよい。

【0060】

(3) 2段反応槽 + 沈殿槽

図3の放射性ストロンチウム含有排水の処理装置は、2槽の攪拌機付き反応槽1A, 1Bと沈殿槽2を用いたものであり、原水を第一反応槽1Aに導入すると共に、第一反応槽1Aに炭酸塩とpH調整のためのアルカリを添加して所定の時間反応させ、第一反応槽1Aの反応液を第二反応槽1Bに送給し、この第二反応槽1Bにチタン酸アルカリ金属塩(粉末又はスラリー)と、更にpH調整のための酸又はアルカリをpH計4に連動させて添加して所定の時間反応させる。そして第二反応槽1Bからの反応液を沈殿槽2で固液分離する。沈殿槽2の分離水は処理水として系外へ排出され、分離汚泥の一部は返送汚泥として第一反応槽1Aに返送され、残部は余剰汚泥として系外へ排出される。

40

この図3の態様においても、汚泥返送を行うことにより、返送汚泥を核として析出物を粗大化して沈降性を高めるといった効果が奏されるが、汚泥返送を行うと処理系のスケールアップにつながるため、汚泥返送は行わなくてもよい。

(4) 2段反応槽 + MF膜分離装置

図4の放射性ストロンチウム含有排水の処理装置は、2槽の攪拌機付き反応槽1A, 1

50

BとMF膜分離装置3を用いたものであり、原水を第一反応槽1Aに導入すると共に、第一反応槽1Aに炭酸塩とpH調整のためのアルカリを添加して所定の時間反応させ、第一反応槽1Aの反応液を第二反応槽1Bに送給し、この第二反応槽1Bにチタン酸アルカリ金属塩（粉末又はスラリー）と、更にpH調整のための酸又はアルカリをpH計4に連動させて添加して所定の時間反応させる。そして、第二反応槽1Bからの反応液をMF膜分離装置3で固液分離する。MF膜分離装置3の透過水は処理水として系外へ排出され、濃縮水の一部は返送濃縮水として第一反応槽1Aに返送され、残部は余剰汚泥として系外へ排出される。

図4の態様においても、濃縮水の返送を行うことにより、濃縮水中の固形分を核として析出物を粗大化して固液分離性を高めるといった効果が奏されるが、濃縮水の返送を行うと処理系のスケールアップにつながるため、濃縮水の返送は行わなくてもよい。

10

【実施例】

【0061】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0062】

なお、以下の実施例及び比較例では、以下の表1に示す性状の模擬海水を原水として用いた。

【0063】

【表1】

外観	pH [-]	導電率 [mS/m]	Ca [mg/L]	Mg [mg/L]	Sr [mg/L]
無色透明	8.2	4,880	407	1407	6.8

20

【0064】

[合成例1：二チタン酸カリウムの合成]

酸化チタン418.94g及び炭酸カリウム377.05gをヘンシェルミキサーで混合し、得られた混合物を振動ミルで粉碎しながら0.5時間混合した。

得られた粉碎混合物50gをルツボに充填し、電気炉にて780℃で4時間焼成を行い、焼成物をハンマーミルにて粉碎を行い、不規則な方向に複数の突起が延びる形状を有した二チタン酸カリウムを得た。このものの平均粒子径は20μmであった。

30

【0065】

[比較例1]

Na₂CO₃を1300mg/Lとなるように原水に添加すると共に、NaOHでpH12.5に調整した。この時、析出した汚泥濃度は約2重量%であった。この水を孔径0.2μmのMF膜で固液分離して処理水(MF膜透過水)を得た。

この処理水の水質は表2に示す通りであった。

【0066】

[実施例1～6]

比較例1において、Na₂CO₃及びNaOHと共に、合成例1で得た粉末状二チタン酸カリウムを、チタン酸カリウム添加量が200mg/L又は500mg/Lとなるように添加し、表2に示す時間、攪拌機付き反応槽で反応させ、その後反応液を比較例1と同様にMF膜分離処理した。

得られた処理水の水質は表2に示す通りであった。

40

【0067】

[実施例7, 8]

実施例5, 6において、合成例1で得た粉末状二チタン酸カリウムを0.1mol/LのKCl溶液に懸濁させたスラリー（粉末状チタン酸カリウム10重量%）をチタン酸カリウム添加量が500mg/Lとなるように添加し、表2に示す時間、攪拌機付き反応槽

50

で反応させ、その後反応液を実施例 5 , 6 と同様に M F 膜分離処理した。

得られた処理水の水質は表 2 に示す通りであった。

【 0 0 6 8 】

【表 2】

	チタン酸カリウム 添加量	反応時間	処理水		
			Sr	Ca	Mg
	mg/L	(分)	mg/L	mg/L	mg/L
比較例1	0	—	1.33	0.71	<0.1
実施例1	200	10	0.754	—	—
実施例2	200	30	0.489	—	—
実施例3	200	60	0.435	0.67	<0.1
実施例4	200	120	0.38	0.76	0.12
実施例5	500	10	0.396	—	—
実施例6	500	120	0.081	0.77	<0.1
実施例7	500	10	0.381	—	—
実施例8	500	120	0.078	0.69	<0.1

10

20

【 0 0 6 9 】

表 2 より、本発明によれば、他のアルカリ土類金属イオンが共存する高濃度放射性ストロンチウム含有排水であっても、放射性ストロンチウムを効率的に除去して処理水の放射線量を有効に低減させることができることが分かる。

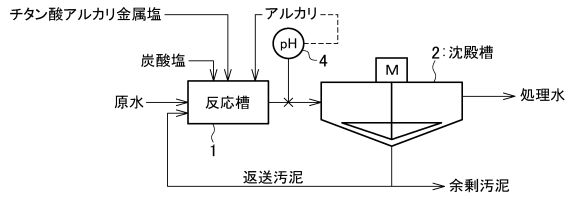
【符号の説明】

【 0 0 7 0 】

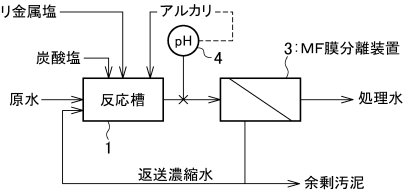
- 1 , 1 A , 1 B 反応槽
- 2 沈殿槽
- 3 M F 膜分離装置
- 4 p H 計

30

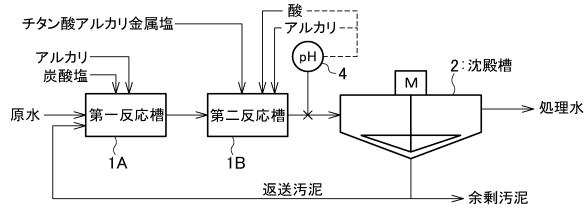
【 図 1 】



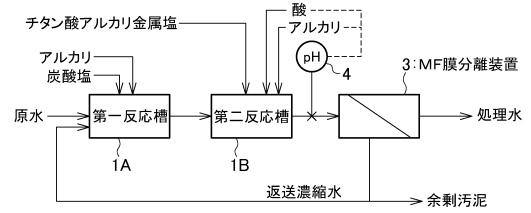
【 図 2 】



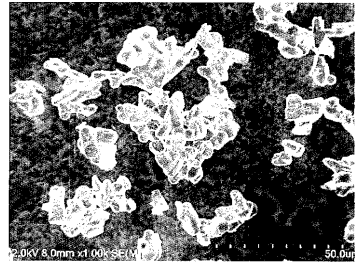
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



二チタン酸カルシウムのSEM写真

フロントページの続き

- (72)発明者 系井 伸樹
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内
- (72)発明者 森 宏仁
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内
- (72)発明者 後藤 俊樹
東京都千代田区神田司町二丁目2番地 大塚化学株式会社内

審査官 山口 敦司

- (56)参考文献 特表2001-522032(JP,A)
特開平04-219103(JP,A)
特表2011-512531(JP,A)
特開2002-267796(JP,A)
特開2006-084237(JP,A)
特開昭63-289497(JP,A)
特表2012-507000(JP,A)
国際公開第2011/039832(WO,A1)
特開2013-076628(JP,A)
特開2013-088391(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21F 9/12
B01J 20/06
C01G 23/00
G21F 9/06
G21F 9/10