

技術報告

「放射性有機廃液中のRI除去」

金沢大学アイソトープ総合センター

柴 和 弘, 森 厚 文

バイオサイエンス研究において、 β 線放出核種である ^3H 、 ^{14}C 等で標識された化合物を利用する場合、主に液体シンチレーションカウンタでその放射能を測定することによって実験結果を得ている。しかし、その際に使用する液体シンチレータはその後の処理が難しい放射性有機廃液となる。放射性有機廃液は法律で定められた放射能濃度 (RI濃度) 以内のものは燃焼焼却することができるが、最近、ミニバイアルの普及から、液体シンチレータ廃液のRI濃度が高くなり、燃焼処理するための濃度限度を数十倍超えるものも少なくない。さらに、遺伝子実験や標識合成実験に伴い出てくる高濃度のメタノール、エタノール、アセトニトリル等の有機溶媒と緩衝液の混合RI廃液も増えてきている。そこで今回、放射性有機廃液の焼却処理の簡便化、及び燃焼による放射能の一般環境への放出をできるだけおさえることを目的として、放射性有機廃液からのRI除去法について検討した。

放射性有機廃液からのRI除去法は有機溶媒やRI化合物の種類及び水分、添加物等の存在を考慮する必要がある¹⁾。RI実験でよく出る可燃性有機廃液にはメタノール、エタノール、アセトニトリル等の水に溶ける親水性有機廃液と液体シンチレータのような水と混ざりにくい疎水性有機廃液がある。今回、これらの性質の違う2種類の放射性有機廃液のRI除去を活性炭吸着法と塩析加温法を用いて検討した。

1 親水性の放射性有機廃液の放射能 (RI) 除去

金沢大学アイソトープ総合センターでよく出る親水性の放射性有機廃液としては ^{125}I -標識化合物合成時の高速液体クロマトグラフィ (HPLC) 分離の際に出る Na^{125}I を含んだアセトニトリル:0.3%トリエチルアミン酢酸塩(1:1)の有機廃液である。そこで、この親水性の有機廃液の活性炭吸着を利用したRI除去法を検討した。活性炭は粉末状(和光特級037-02115)と顆粒状(和光特級034-02125)の2種類を用い、 ^{125}I 除去率のpH、活性炭の種類及び量による影響を調べた。その結果、pH 1~7の酸性から中性領域でいずれも攪拌時間90分でRI除去率が90%以上と高値を示した(表1)。しかし、pH 7で活性炭添加後5分すでに90%以上であるのに対し、pH 1では5分後で80%だった(表1)。親水性有機液体のpHは溶けている緩衝液のpHの影響であることから、有機廃液の場合も活性炭吸着によるRI除去へのpHの影響は無機液体の場合と同じと考えられる。実際、本実験においてpH 1~7までの強酸性から中性領域まで高いRI除去率が維持されていた(表1)。この結果は宮崎ら²⁾の無機液体の結果と、有機液体が強酸性領域(pH 1)で若干の吸着率の低下が見られたことを除けばほぼ同じ傾向を示した。

活性炭の重量は廃液50mlに対し、100mgで81%、300mgを超えるといずれも90%以上の高いRI除去率

表1 pH、攪拌時間による親水性有機廃液からのRI除去率(%)の影響(活性炭(粉末)500mgによる場合)

	攪拌時間(分)				
	5	15	30	60	90
pH7	92%	93.4%	94%	94%	94%
pH5	85.1%	88.5%	90%	91.4%	92%
pH3	83.6%	86.2%	88.3%	89.6%	90%
pH1	80%	85.6%	87.8%	89.6%	90%

表2 活性炭の重量による親水性有機廃液からのRI除去率(%)の影響(60分攪拌)

活性炭重量(ml)	除去率(%)
100	81.0
300	90.0
500	91.4
1000	93.9

表3 活性炭の種類・粒子径による親水性有機廃液からのRI除去率(%)の影響(30分攪拌)

活性炭(500mg)	除去率(%)
粉末状	97.6
顆粒状(φ4-5mm)	21.5
顆粒状(φ2-3mm)(ヨウ素ガス用)	8.9

を示した(表2)。活性炭の種類特に粒子径による影響をみた。粉末状の場合、除去率が97.6%と高値を示した。一方、粒子径が4~5mmの顆粒状は21.5%と低く、またヨウ素ガス用の高密度の顆粒状(2~3mm)は8.9%と最も低値を示した(表3)。活性炭(粉末状)をティーバッグ(3重)に入れた場合、廃液50mlで活性炭1000mgで攪拌10分ですでに90%以上の高値を示した。500mgでは除去率90%以上になるまで60分かかった(図)。このように、操作の簡便さから活性炭をティーバッグのような袋に入れて振とうする方法で検討したところ、直接活性炭を加えた場合と遜色のないRI除去率が得られた。今回は粉末状の活性炭を使用したのでティーバッグを3重にして活性炭が落ちないように実験を行った。そのため、大量のRI有機廃液を活性炭吸着処理する場合は活性炭の種類及び粒子径それに袋の材質についてももう少し検討する必要があると考えられる。

2 疎水性の放射性有機廃液のRI除去

疎水性の放射性有機廃液としてそれぞれ $[^3\text{H}]$ -thymidine(検定日から約3年経過していて、高速液体クロマトグラフィ分析によりほとんど揮発性分解物に変化している)500Bq/ml、 $[^{14}\text{C}]$ -thymidine(親水性RI化合物)22Bq/ml及び $[^3\text{H}]$ -DTG(1,3-ditolyl-guanidine)(脂溶性RI化合物)600Bq/mlを含む液体シンチレータ(Aquasol IITM, NEN社製)を使用した。検討項目は①液体シンチレータの塩析分離条件、②塩析加温処理による液体シンチレータからのRI除去の効果、③活性炭吸着処理によるRI除去、について調べた。その結果、液体シンチレータ(Aquasol IITM)の場合、含水率15%で食塩濃度が5M以上でないと綺麗に二層分離しなかった。塩析分離は1000mlの大量の液体シンチレータで行った結果、水溶性の揮発性放射性分解物や親水性RI化合物は1回の塩析加温処理操作で有機廃液から約81%除去できた。さらに、同じ操作を繰り返した結果、2回の塩析加温処理操作で合計92.5%以上のRIを除去することができた(表4)。こ

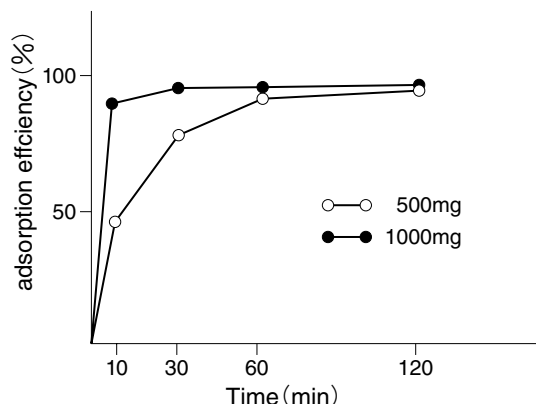


図 粉末状活性炭(ティーバッグ入り)の重量・振とう時間によるHPLC有機廃液からのRI除去率(%)の影響

のことから、液体シンチレータの種類とその特性(二層分離条件)がわかっているならば大容量でも飽和食塩水により塩析処理が可能であると言える。また、塩析加温処理した際の飽和食塩水の回収率も98.7%と高いことから、処理後のシンチレータに含まれる食塩水濃度も非常に低いと考えられ、燃焼処理しても、燃焼炉を傷めることもないと考えられる。実際の液体シンチレータ廃液の場合含まれている水分の量がわからないため、最初は塩析剤として食塩を入れ二層分離するかどうか確かめてから飽和食塩水を二層分離する量まで加えればよいと思われる。しかし、最近、科学技術庁から「液体シンチレーター廃液の焼却に関する安全管理について」という通知が出された。それによると、ダイオキシンの発生原因となる塩素を含む液体シンチレータ廃液は焼却を控えることになっている。それに従うと、飽和食塩水を使った塩析処理はできないことになる。そこで、食塩水にかわるものを見つける必要がある。今回、飽和炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)溶液と飽和硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)溶液について調べた結果、飽和食塩水と同様、含水率15%でいずれも液体シンチレータ(Aquasol IITM)と綺麗に二層分離し、RI除去率も飽和炭酸ナトリウム溶液が94.6%、飽和硫酸ナトリウム溶液が84.9%と飽和食塩水と同様、高い除去効率であった(表4)。これらの結果から、飽和塩類溶液を使った塩析分離が可能であることがわかった。硫酸ナトリウムの場合、硫酸イオンの炉及び排気系への影響について分からない点があり、さらに検討する必要があると考えられるが、炉内温度が800度と高温のため、硫酸イオンは直ちに分解するため炉への影響はないと考えられる。また排気系への影響も、

表4 塩析加温処理による液体シンチレータからのRI除去の効果
(飽和塩類溶液を15%加えた場合)

RIの化学形・物理的性状	塩類の種類	除去率(%)		
		1st	2nd	Total
[³ H]-thymidine (500Bq/ml) (検定日 1994.5.10) (揮発性分解物に変化している)	NaCl	81.2	59.8	92.5
	Na ₂ CO ₃	81.8	70.4	94.6
	Na ₂ SO ₄	66.4	55.1	84.9
[¹⁴ C]-thymidine (22Bq/ml) (親水性RI化合物)	NaCl	81.1	68.8	94.1
[³ H]-DTG (600Bq/ml) (疎水性RI化合物)	NaCl	81.1	—	—

※ 液体シンチレータ溶液(1000ml)

富士工業(株)の有機廃液燃焼装置の場合は、排気ガスは一度、循環水の中を通過するため、硫酸イオン分解物及びナトリウムイオンは取り除かれ、排気系を傷めることはないと考えられる。循環水についても、硫酸分解物とナトリウムイオンが中和されるため、排水系を傷めることもこのレベルの量ではないと考えられる。炭酸ナトリウムの場合は、その飽和溶液はアルカリ性のため、RI除去後、RI含有飽和炭酸ナトリウム溶液は希釈廃棄する前に、酸で中和する必要がある。

一方、脂溶性RI化合物は塩析加温処理操作でのRI除去率が6.1%と低かった(表4)。次に、活性炭による液体シンチレータ及び飽和食塩水のRI除去の効果

表5 活性炭吸着処理による有機層及び水層からRIの除去
核種：① [³H]-thymidine(検定日 1994.5.10)
(揮発性分解物に変化している) 500Bq/ml
② [¹⁴C]-thymidine(親水性RI化合物) 22Bq/ml
③ [³H]-DTG(疎水性RI化合物) 600Bq/ml

	除去率(%)		
	①	②	③
シンチレータ	—	38.0	34.0
シンチレータ(茶パック)	—	26.6	26.4
石鹼水	—	—	98.7
水	28.8	94.9	99.3
水(茶パック)	—	90.4	98.6
1M 食塩水	23.8	91.5	—
飽和食塩水	24.6	89.7	98.6
飽和食塩水	—	90.4	99.2
塩析後の飽和食塩水	6.8	54.5	—

※ 活性炭は溶液1ml当たり10mgを使用した。

を表5に示す。液体シンチレータの場合、RIの物理化学的性質に関係なくいずれも除去率は低く、活性炭によるRI除去は困難と考えられたが、もうひとつの方法である蒸留法³⁾によって除去できると考えられる。

塩析後の水層をさらに活性炭吸着処理によりRIを取り除くことを考えた場合、塩析に使用する塩類溶液の濃度はできるだけ低いほうがよいと思われた。しかし、大容量の場合では木方⁴⁾のように低濃度の塩類溶液ではうまく二層分離させることができなかった。結局、飽和塩類溶液が必要であった。しかし、水、界面活性剤や飽和食塩水中のRI化合物の除去率は90%ないしはそれ以上の高い値を示したことから、塩析加温法の溶液として飽和塩類溶液が充分使えることがわかった。ただし、水溶性の揮発性RI分解物の除去率は30%以下と低い値であり、活性炭吸着法では水溶性の揮発性RI分解物が除去できない(表5)。古い放射性有機廃液の場合、塩析処理後の飽和塩類溶液に高濃度の水溶性のRI分解物が含まれたままそれ以上、処理できなくなる可能性があることから、RI有機廃液は長期間保存せず速やかにRI除去のための前処理をしたほうがよいと思われる。また脱水剤によりRI分解物を水分と一緒に吸水吸着させ除去する方法⁵⁾を利用すれば固体廃棄物としてRI分解物がある程度取り除くことができる可能性がある。ただし、この方法は含水率の低い液体シンチレータ廃液にのみ適用できる方法である。

3 まとめ

今回の検討で得られた放射性有機廃液からのRI除去法について以下にまとめた。

- (1) 水と混合した親水性の有機廃液はティーバッグに入れた活性炭を利用してRI吸着除去処理ができ

る可能性がある。ただしこの方法では、水溶性の揮発性RI分解物は除去できない。

- (2) 疎水性の有機廃液特に市販の液体シンチレータを使用した際に出る有機廃液については含水率が約15%になるように飽和塩類溶液を加え、攪拌、加温放置すると約10～15分で完全に二層分離し、塩析処理ができる。これは大容量でも適用可能である。

例 ○Aquasol II™ (NEN社製)：含水率12～18%で二層分離

○ACS II (アマシャム社製)：含水率14～20%で二層分離

- (3) 液体シンチレータ廃液のRI除去の順序

① 脱水剤による親水性RI化合物及び分解物の除去(文献値³⁾：除去率63%) (これは古い含水率の低い液体シンチレータ廃液でRI分解物が多く含まれている可能性の高いものに適用するとよい。)

② 飽和塩類溶液による塩析加温処理による親水性RI化合物及び分解物の除去(親水性RI化合物及び分解物の除去率>90%)

③ 水層(飽和塩類溶液)

活性炭吸着法による親水性RI化合物の除去(親水性RI化合物の除去率>90%)

水層は希釈放流または無機廃液、廃液としてドラム缶へ、活性炭は固体廃棄物

④ 有機層(液体シンチレータ)

蒸留法による疎水性のRI化合物の除去(文献値³⁾：疎水性のRI化合物の除去率>99%)

有機層は燃焼焼却残渣は固化^{6, 7)}し固体廃棄物

引用文献

- 1) 竹島一仁：放射性廃液処理. 平成5年度放射性同位元素等取扱施設教職員研修講義資料, 文部省・国立13大学アイソトープ総合センター, P.37(1993)
- 2) 宮崎則幸, 大倉久直：活性炭カラムによる放射性廃液の処理. *RADIOISOTOPES* **27**, 98-100(1978)
- 3) 宮武秀男, 齊藤和実：蒸留法による液体シンチレータ廃液処理と回収溶媒再利用の可能性について. *RADIOISOTOPES* **33**, 146-149(1984)
- 4) 木方行郎：放射性液体シンチレータの廃棄物処理. *RADIOISOTOPES* **25**, 474-480(1976)
- 5) 小島周二, 久保寺昭子：放射性有機廃液中の親水性放射性物質除去に関する基礎検討. *RADIOISOTOPES* **28**, 447-449(1979)
- 6) 金子孝夫, 松尾光芳：液体シンチレーションカウンター測定廃液の処理, 廃液蒸留残さの固化. *RADIOISOTOPES* **28**, 92-94(1979)
- 7) ニッ川章二, 宇佐見淳, 小松 茂, 服部洋司良：有機液体廃棄物の処理試験. *RADIOISOTOPES* **30**, 288-291(1981)