

日本イオン交換学会 放射性物質汚染対策プロジェクト研究 報告書

無機イオン交換体による放射性セシウムの回収と長期固定化に関する研究

渡辺雄二郎（金沢工業大学）、鈴木憲子（昭和薬科大学）

【緒言】福島第一原子力発電所の事故により、その周辺地域に放射性物質が拡散し、発電所周辺の住民の生活環境に甚大な影響を与えている。当面は長い半減期を持つ Cs-137（半減期：30 年）、Cs-134（半減期：約 2 年）が除染・回収作業の対象となる。また、海水が冷却水として原子炉に注入されたため、海水が混入した汚染水から Cs⁺を選択分離する材料が必要とされる。放射性セシウムに対して高選択性を持つ無機イオン交換体としてゼオライト、スメクタイト、及びバーミキュライトが知られている。本研究では、これらの無機イオン交換体を用いた純水と模擬海水中（海水相当濃度の塩化ナトリウム水溶液中）における Cs⁺回収実験を行い、Cs⁺回収能の評価を行った。またゼオライトについては焼成による Cs⁺長期固定化に関する検討も行った。

【実験】試料として、ゼオライトは Na 型合成モルデナイト(Na-MOR)と、長期固定化を考慮した溶解度積の小さい水酸アパタイト(HA)を被覆した合成モルデナイト(HA-MOR)を用いた。スメクタイトは合成ナトリウムテニオライトを、バーミキュライトは中国河北省産のものを用いた。Cs⁺吸着実験は、各試料と塩化セシウム水溶液の固液比(g/L 比)を 10 に固定して行った。純水または塩化ナトリウム水溶液で作成した所定濃度の塩化セシウム水溶液と所定時間固液接触後、ろ過または遠心分離により固液分離した。焼成後のゼオライトの安定性試験は塩化セシウム接触後の Na-MOR, HA-MOR、及びそれを 1000°C と 1200°C で 3 時間焼成したもの 0.3g を 30 mL の模擬海水と 24 時間接触させることにより行った。液相の Cs⁺濃度は吸光光度計、原子吸光光度計または高周波誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いて定量した。

【結果および考察】

ゼオライト：

Fig. 1 に Na-MOR と HA-MOR の 0.6M 塩化ナトリウム水溶液中における初期濃度と Cs⁺吸着率の関係を各種ゼオライトと比較して示す。純水中¹⁾と比較して、共存イオン種として Na⁺が多量に存在するため、いずれのゼオライト種も Cs⁺吸着率が減少するが、陽イオン交換容量の高いゼオライト A やゼオライト X と比較して、モルデナイト系、及びクリノプチロライト系のゼオライトが高い Cs⁺吸着率を保持し、Cs⁺に対して高選択性を示すことが明らかになった。特に MOR 純度の高い Na-MOR が高い値を示した。また HA-MOR も Na-MOR と同等の Cs⁺吸着率を示し、HA 形成後も MOR の Cs⁺吸着能を保持していることが明らかになった。Na-MOR と HA-MOR の 0.6M 塩化ナトリウム水溶液中への浸出率は、1000°C と 1200°C で焼成することにより、大幅に減少することが明らかになった。その原因として、ゼオライト細孔の破壊に伴う Cs⁺閉じ込め効果が考えられる（第 27 回日本イオン交換学会にて発表）。

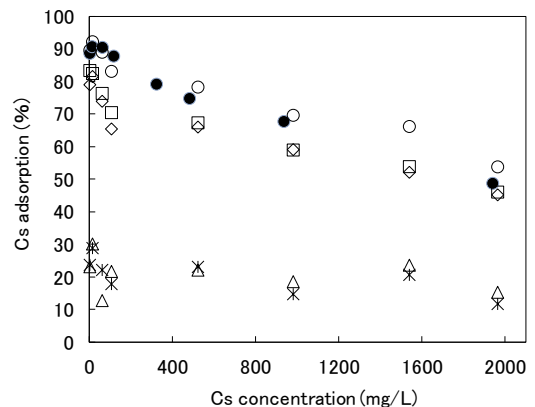


Fig.1 0.6M 塩化ナトリウム水溶液中における各種ゼオライトの Cs⁺吸着率
○: Na-MOR, ●: HA-MOR, □: 天然クリノプチロライト, ◇: 天然モルデナイト, △: ゼオライト A, *: ゼオライト X.

合成ナトリウムテニオライト：

Fig. 2 に合成ナトリウムテニオライトの初期濃度と Cs⁺分配係数の関係を示す。純水と比較して、塩化ナトリウム水溶液中では Cs⁺濃度の増加に伴い K_d 値が減少することが明らかになった。しかし、低濃度域では純水とほぼ同様の K_d 値を示すことが明らかになった。この結果は合成ナトリウムテニオライトが海水中の Cs⁺回収に有用であることを示唆している。

バーミキュライト：

Fig. 3 に粒子サイズの異なるバーミキュライトの純水中における反応時間と Cs⁺吸着率の関係を示す。各線の A/B は目開き A μm のふるいを通して目開き B μm のふるいの上で回収したことを示している。粒子サイズが小さいほど速やかに Cs⁺を吸着していることが分かった。また 24 時間後の Cs⁺吸着率が同程度でも、その吸着速度には明らかな違いが見られた。これらの結果は目的に応じてバーミキュライトの粒子サイズを調整することで応用範囲が広がることを示唆している。

Table 1 に純水および模擬海水中における合成モルデナイト、合成テニオライト、及びバーミキュライトの Cs⁺分配係数を示す。いずれの無機イオン交換体も純水、及び模擬海水中において高い分配係数を示した。しかし合成モルデナイトとバーミキュライトの分配係数は、共存する Na⁺の影響により、模擬海水中で大幅に低下した。一方、合成ナトリウムテニオライトは、模擬海水中においても高い分配係数を保持し、Cs⁺に対する高い選択性が明らかになった。

以上より、本実験で用いた無機イオン交換体が高い Cs⁺選択性を有することが明らかになり、特に海水中では合成ナトリウムテニオライトが Cs⁺回収に適していることが明らかになった。また合成モルデナイトについては 1000°C と 1200°C で焼成することにより安定化し、Cs⁺の長期固定化材として利用できることが明らかになった。

【成果の外部への発表】

- 1) 渡辺雄二郎, ゼオライトの性能と放射性物質の除去技術, 無機マテリアル学会 第 21 回講習会「地球環境の科学」テキスト, pp. 49-59 (2011).
- 2) 渡辺雄二郎, ゼオライト複合体の作製と環境浄化材料としての評価, 粘土科学, 50, 1-8 (2012).
- 3) 渡辺雄二郎, 鈴木憲子ら, 無機イオン交換体による放射性セシウムの回収と長期固定化に関する研究, 第 28 回日本イオン交換研究発表会要旨集 P131 (2012).
- 4) Noriko Suzuki, Yujiro Watanabe et al. Approaches for cesium up take by vermiculite, IEX 2012 long abstract, pp.43-44 (2012).

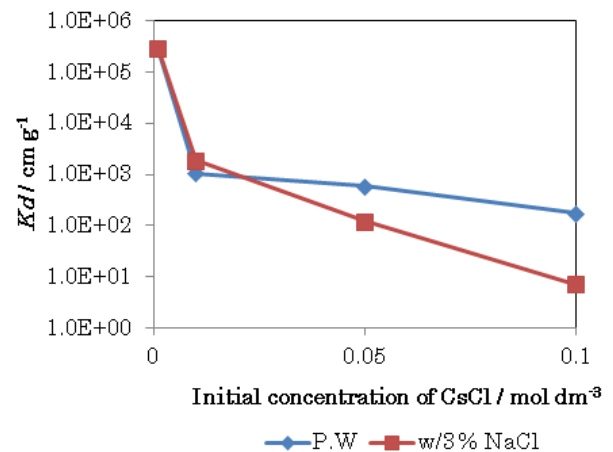


Fig. 2 純水および塩化ナトリウム水溶液中における合成ナトリウムテニオライトの Cs⁺分配係数

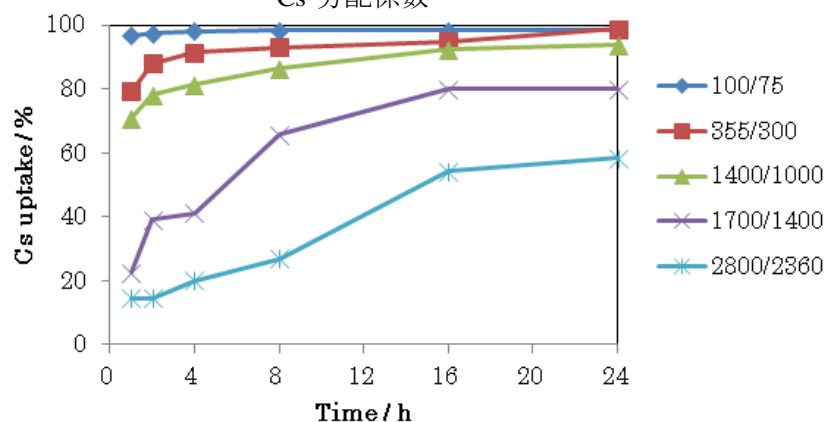


Fig. 3 中国河北省産バーミキュライトの粒子サイズと Cs⁺吸着率の関係

Table 1. 各種無機イオン交換体の分配係数

	初期濃度(mg/L)	純水	模擬海水
ゼオライト(合成モルデナイト)	100	4.1E+05	4.9E+02
ゼオライト(合成モルデナイト)	500	1.9E+05	3.6E+02
スメクタイト(合成ナトリウムテニオライト)	133	2.9E+05	2.9E+05
バーミキュライト(中国河北省産)	133	7.8E+03	3.5E+02