

<報文>放射能高汚染水からのゼオライトによるセシウムとストロンチウムの除去

著者	三村 均, 山岸 功, 秋葉 健一
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	44
号	1
ページ	1-7
発行年	1988-09-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32943

放射能高汚染水からのゼオライトによるセシウムと ストロンチウムの除去

三村 均* 山岸 功** 秋葉 健一*

Removal of Cesium and Strontium from High-Activity-Level Water by Zeolites. By Hitoshi MIMURA, Isao YAMAGISHI and Kenichi AKIBA.

The selective removal of Cs and Sr from high-activity-level water (HALW) has been studied by the use of various zeolites.

The rate of adsorption of Cs and Sr increased with a decrease in size of zeolite particles, and the adsorption reached almost 100% after 5 h and 10 h of shaking for Cs and Sr, respectively.

High distribution coefficients of Cs ($K_{Cs}=10^4 \sim 10^5$) were obtained in the solution/zeolite ratio (V/m) region of about 300 to 1000. The presence of sodium ion fairly affected the distribution of Cs^+ and Sr^{2+} , and K_d values decreased with increasing concentration of Na^+ . While the presence of boron almost had no effect on the distribution of Cs; high K_{Cs} values ($K_{Cs} \geq 10^5$) were obtained below 5000 ppm of boron. Distribution coefficients of Cs and Sr were also independent of the equilibrium pH in neutral and alkaline regions at the ionic strength of 0.1.

The removal of Cs and Sr from simulated HALW was effectively achieved by the use of mixed zeolites, and the K_d value was 7.0×10^3 ml/g at the mixing ratio of 48/52 of X/chabazite.

(Received June 9, 1988)

Keywords: high-activity-level water, cesium, strontium, adsorption rate, distribution coefficient, boron, mixing ratio, mixed zeolite.

1. 緒 言

大量の核分裂生成物が冷却水中に溶出した放射能高汚染水の処理は重要な課題である。例えば、1979年のスリーマイル島原子力発電所 TMI 2号機の原子炉事故では、主に ^{137}Cs と ^{90}Sr を含む大量の高汚染水が生じ、その除染法の確立に力が注がれてきた。 ^{137}Cs と ^{90}Sr を含む高汚染水の除染法に、蒸発濃縮法、イオン交換樹脂法およびゼオライト法が検討されているが、高放射能水の取扱作業性、多量のホウ酸ナトリウムおよびホウ酸との分離性、耐放射線性等を考慮し、ゼオライト法の有用性が指摘されている¹⁾。TMI 事故廃液の処理においては、ゼオライトを用いた SDS (水中脱塩装置) と EPICOR-II システム (有機イオン交換樹脂による処理システム) が効果的であった¹⁾。

しかし、我が国にはこのような高汚染水の処理に関する研究例はほとんどなく、除染システムはいまだ確立されていない。このような観点から、ゼオライトを利用した我が国独自の処理処分システムを確立しておくことは重要である。本研究では、このための基礎研究として、各種ゼオライトへの Cs と Sr の分配特性を調べ、さらに模擬高汚染水から Cs と Sr を効率的に除去するため、それぞれの核種への選択性を考慮した混合ゼオライトを用い、その最適混合比について検討した。

選鉱製錬研究所報告 第1049号 日本原子力学会昭和60年秋の分科会にて発表

*東北大学選鉱製錬研究所

**東北大学大学院工学研究科 (現 日本原子力研究所)

1) Collins, E. D.; Campbell, D. O.; King, L. J.; Knauer, J. B.: IAEA TC-518/4 (1984).

2. 実 験

2.1 ゼオライト

合成ゼオライトとして, A, X, Y (SK-40, ノートン社製) およびモルデナイト (Zeolon 900 Na, SM と略す, ノートン社製) を用いた. A および X ゼオライトは, 粒状 (Baylith T-144, W-894, バイエル社製) および粉末状 (A-4, 13 X, 東洋曹達製) のものを使用した. 天然ゼオライトは, シャバサイト (IE-96, C と略す, リンデ社), モルデナイト (宮城県川原子産, NM と略す) およびクリノプチロライト (秋田県二ツ井産, CP と略す) を用いた. なお, 比較のためモルデナイトは H 形 (Zeolon 900 H, HSM と略す) も使用した. Table 1 には, 使用したゼオライトの種類, 化学組成, Si/Al 比および Cs と Sr の交換容量を示す. いずれも Na 形にコンディショニングし, 吸着水量を一定に保持したものを実験に使用した.

Table 1 Chemical composition of various zeolites and ion exchange capacity for Cs and Sr.

Zeolite	Type	Typical Unit Cell Content	Si/Al	$E_{Cs}^{*})$	$E_{Sr}^{**})$
A	Baylith T-144	$Na_{12} [(AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12}] 27 H_2O$	1	223	552
X	Baylith W-894	$Na_{86} [(AlO_2)_{86} (SiO_2)_{106}] 264 H_2O$	1.23	262	419
Y	SK-40	$Na_{56} [(AlO_2)_{56} (SiO_2)_{136}] 250 H_2O$	2.43	185	290
Chabazite	IE-96	$Na_4 [(AlO_2)_4 (SiO_2)_8] 13 H_2O$	2	207	390
SM	Zeolon 900 Na	$Na_{8.7} [(AlO_2)_{8.7} (SiO_2)_{39.3}] 24 H_2O$	4.52	196	218
NM	Kawarago	$Na_8 [(AlO_2)_8 (SiO_2)_{40}] 24 H_2O$	5	166	65.6
CP	Futatui	$Na_6 [(AlO_2)_6 (SiO_2)_{30}] 24 H_2O$	5	133	172

* $) E_{Cs}$; Ion exchange capacity for Cs (meq./100 g zeolite)

** $) E_{Sr}$; Ion exchange capacity for Sr (meq./100 g zeolite)

2.2 分配実験

Cs と Sr の分配実験は, バッチ法により以下の手順で行った. ゼオライトを 66.7 mg 精秤し, 25°C に保持した Cs もしくは Sr 溶液 20 ml に添加する. 24時間振とう後, 液相を遠心分離 (3000 rpm, 10分) し, γ 放射能および平衡 pH を測定する. ^{137}Cs (日本アイソトープ協会より購入) および ^{85}Sr (東北大学核理研 LINAC により照射製造) をトレーサーとして用い, RI 溶液の比放射能は約 $10^{-2} \mu Ci/ml$ である. 分配係数 (K_d) および吸着率 (R) は以下の式により算出した.

$$K_d = \{(C_i - C_f) / C_f\} V / m \quad (ml/g) \quad (1)$$

$$R = \{(C_i - C_f) / C_i\} 100 \quad (\%) \quad (2)$$

C_i, C_f : 液相の初期および平衡後の γ 放射能 (cpm)

V : 溶液量 (ml)

m : ゼオライト重量 (g)

なお, 一定時間毎に液相の一定量をサンプリングし, 吸着率の時間変化を調べて平衡到達時間を求めた.

2.3 模擬高汚染水

TMI 汚染水の化学組成¹⁾ を参考として模擬高汚染水を調製した. ホウ酸 (H_3BO_3) およびホウ酸ナトリウム ($Na_2B_4O_7$) 溶液を混合し, Na および B 濃度を 1350 ppm および 3870 ppm に調

整した。Cs および Sr 濃度はそれぞれ 1 ppm および 0.01 ppm とした。

3. 結果および考察

3.1 吸着速度

分配平衡の達成時間を知るため、各種ゼオライトへの Cs と Sr 吸着率の時間変化を調べた。Fig.1 には、一例として粒度の異なるシャバサイトに対する Cs の吸着率 (R_{Cs}) の時間変化を示す。ゼオライトへのカチオンの交換吸着は粒内拡散律速であることから、粒径の増大に伴い Cs 吸着速度は低下する傾向がみられた²⁾。ただし、いずれの粒径のものでも5時間程度で吸着率はほぼ100%に達しており平衡に到達しているものと考えられる。また、モルデナイトへの Cs の吸着でもほぼ同様の結果が得られた。一方、Sr 吸着速度は Cs よりおそく、A および Xゼオライトでは約10時間で平衡に達した。

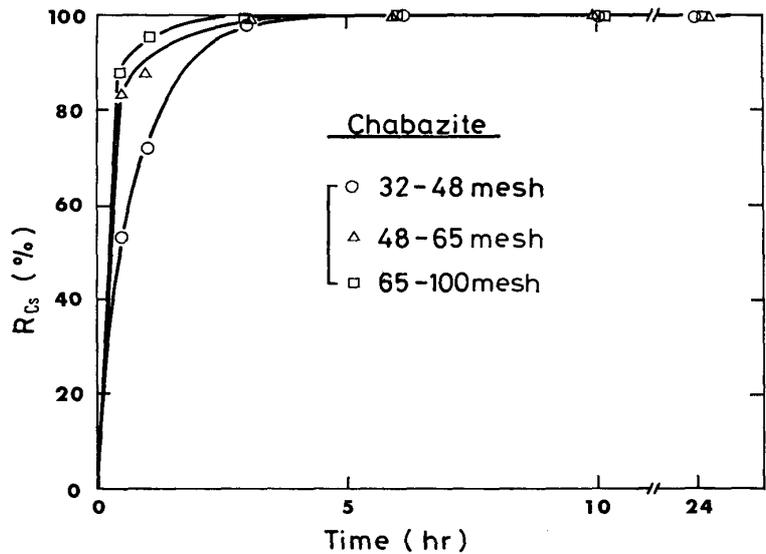


Fig.1 Effect of shaking time on adsorption of Cs in chabazite. Chabazite: 66.7 mg; V/m 300; Solution: 1 ppm Cs 20 ml, pH 2.97~3.18; 25°C.

3.2 液固比の影響

分配係数 (K_d) は液固比 (V/m) に大きく依存すると考えられるため、予め最大の K_d 値を与える V/m の領域を見いだしておく必要がある。Fig.2 には、Cs に選択性のあるシャバサイト (C)、モルデナイト (SM, NM) およびクリノプロライト (CP) への、Cs の K_d (以下 K_{Cs} と略す) と V/m との関係を示す。 K_{Cs} はいずれのゼオライトにおいても V/m 300~1000 でほぼ一定となる傾向が認められた。 V/m の小さい領域での K_{Cs} の低下は、ゼオライト量が増加し液中に溶出する Na^+ 濃度が高まり、イオン強度が増加したためと考えられる。また、A、X および Yゼオ

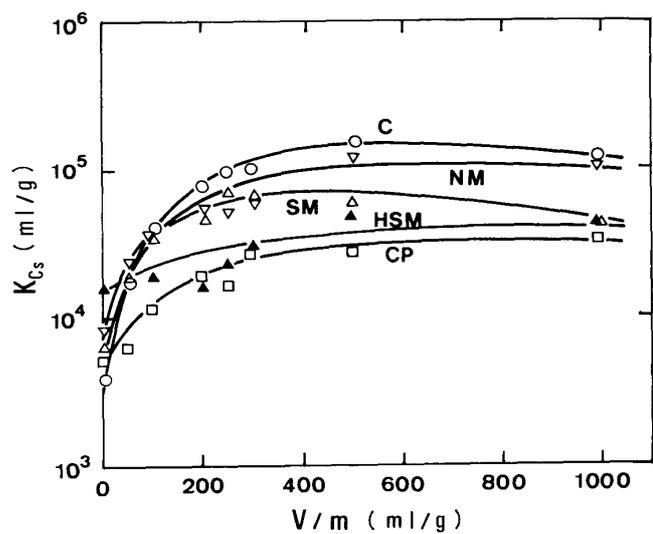


Fig.2 Effect of V/m on K_{Cs} . Zeolite: 0.02~2 g; Solution: 1 ppm Cs 20 ml, pH 2.97~3.03; 25°C; 24 h.

2) Mimura, H.; Kanno, T.; J. Nucl. Sci. Technol., 22 (1985), 284.

ライトへの Sr の分配においては, V/m 200~500 の領域に極大がみられ, 高い K_{Sr} 値 ($10^4 \sim 10^5$) を有することが分かった. 以上のことから, 以後の分配実験においては, V/m を 300, 振とう時間を 24 時間に設定した.

3. 3 Cs および Sr 濃度の影響

V/m 300 で, Cs と Sr の濃度を変化させた場合,

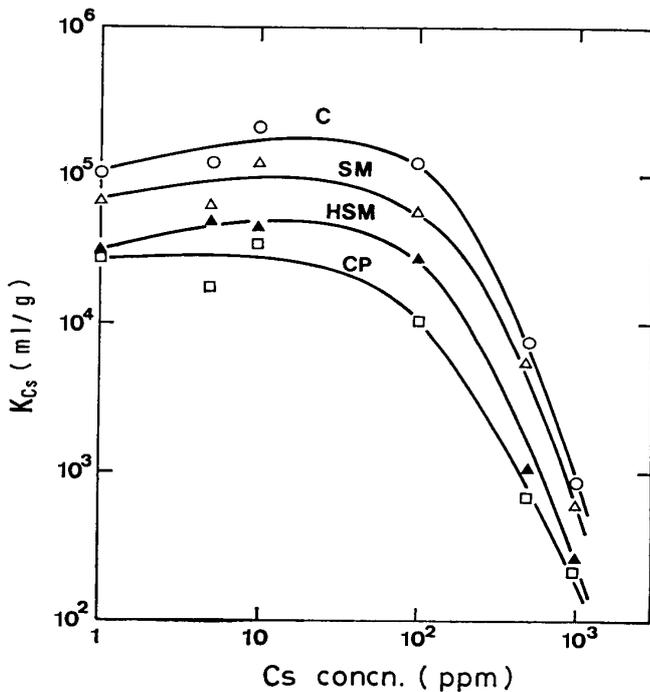


Fig. 3 Effect of Cs concentration on K_{Cs} . pH: 2.80~3.23.

どの程度まで高い K_d を保持しうるか, また高汚染水中の Cs と Sr の濃度範囲 ($10^{-2} \sim 1$ ppm) での K_d 値を推定するため, K_d におよぼす Cs と Sr 濃度の影響について調べた. Cs の初期濃度が $1 \sim 10^3$ ppm の範囲での K_{Cs} の変化を Fig. 3 に示す. なお, 本実験での Cs の平衡濃度は $3 \times 10^{-3} \sim 5.6 \times 10^2$ ppm の範囲であった. いずれのゼオライトでも, Cs の初期濃度が 100 ppm まで K_{Cs} は 10^4 以上の高い値を示すが, それ以上では急激に低下する傾向が認められた. Cs の交換容量は最も高いシャバサイトで 207 meq/100 g である. 本実験の結果から, Cs 濃度が 100 ppm 以下, すなわち液中の Cs の初期量が交換容量の約 10% 以下であれば高い Cs 除去率が達成できる. この傾向は Sr の場合もほぼ同様であるが, ゼオライト間の K_d の差は Cs の場合に比べてやや小さいことが認められた.

3. 4 分配の pH 依存性

シャバサイト (C), モルデナイト (SM, HSM) および Xゼオライトに対する Cs と Sr の分配と平衡 pH との関係, それぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示す. 本実験ではイオン強度を 0.1 とし, 初期 pH は $HNO_3/NaNO_3$ および $NaNO_3/NaOH$ により調整した. Fig. 4 から明らかのように, モルデナイトおよびシャバサイトへの Cs の分配は平衡 pH にほとんど依存せず, pH 2.5~12 の広い領域で K_{Cs} はほぼ一定であった. 一方, Xゼオライトでは平衡 pH が 5 以下で K_{Cs} は急激に低下しており, pH に大きく依存する傾向が認められた.

Sr の場合は, pH 4 以下ではいずれのゼオライトでもほぼ同じ K_{Sr} 値を示し, K_{Sr} は平衡 pH の増加に比例して増大することが認められた. しかし, 中性からアルカリ領域では pH にほとんど依存せず, 各ゼオライトでの K_{Sr} 値はそれぞれ一定値を示した. また, Xゼオライトは他のゼオライトに比べて約 1 桁程大きな K_{Sr} 値を示した. なお, TMI 廃液の pH 領域 (pH=8.2~8.6) でのシャバサイトとモルデナイトにおける Cs と Sr の分離係数 ($\alpha_{Cs/Sr}$)*は, $\alpha_{Cs/Sr}$ (シャバサイト)=11 および $\alpha_{Cs/Sr}$ (モルデナイト)=20 であった. また, Xゼオライトにおける Sr と Cs の分離係数は $\alpha_{Sr/Cs}(X)=2.9$ であった.

* Cs と Sr の分離係数 ($\alpha_{Cs/Sr}$) は同一条件下での各カチオン (Cs^+ , Sr^{2+}) の K_d の比として表す.

$$\alpha_{Cs/Sr} = K_{Cs} / K_{Sr}$$

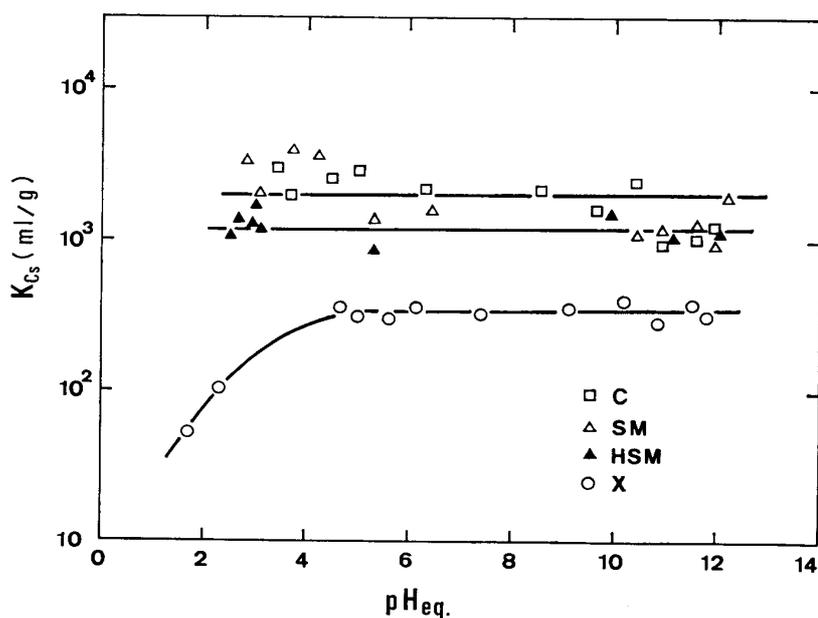


Fig. 4 Effect of equilibrium pH on K_{Cs} . Carrier free Cs; ionic strength 0.1.

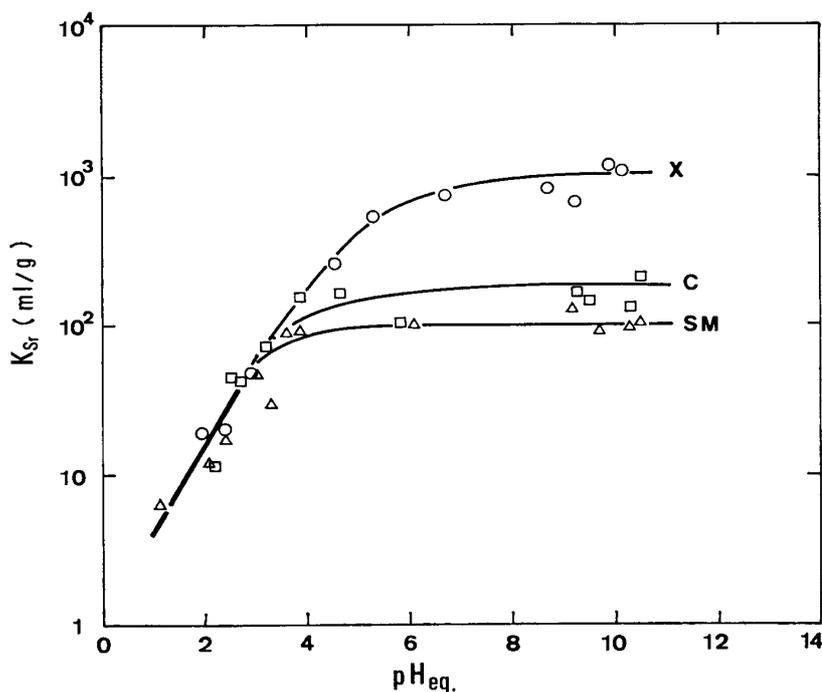


Fig. 5 Effect of equilibrium pH on K_{Sr} . 10 ppm Sr; ionic strength 0.1.

3. 5 Na および B 濃度の影響

高汚染水中の主成分である Na^+ および B 濃度の Cs と Sr の分配に及ぼす影響を調べた。TMI 事故廃液中の Na 濃度は 1200~1350 ppm および B 濃度は 2000~3870 ppm の範囲と報告されている¹⁾。本実験ではこれらの濃度範囲を広めて、Na および B 濃度を 5×10^2 ppm から 5×10^3 ppm まで変化させて K_d 値を測定した。Fig. 6 は、A、X および Y ゼオライトに対する K_{Sr} に及ぼす Na 濃度の影響を示す。 Na^+ 濃度の増加にともない K_{Sr} の低下が認められ、特に Y ゼオライトで急激に低下した。これは A および X に比べ Y ゼオライトの Sr 選択性が低いことによると考えら

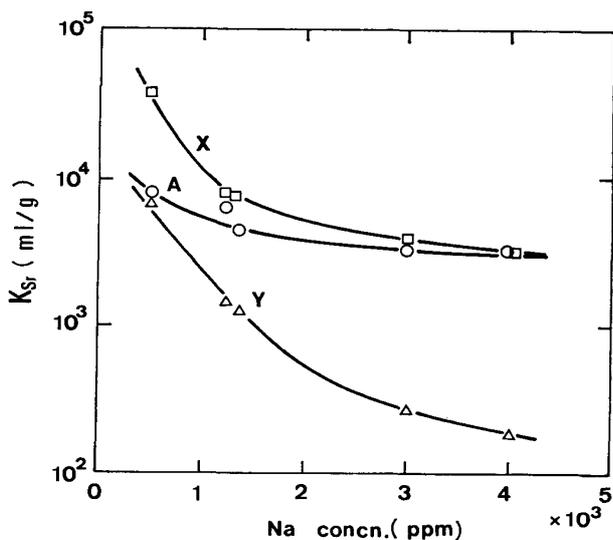


Fig. 6 Effect of Na^+ concentration on K_{Sr} . 50 ppm Sr; pHi 2.85~3.24.

が大きく, Cs の除去にはモルデナイトおよびシャバサイト, Sr の除去にはAおよびXゼオライトが有効と考えられる。

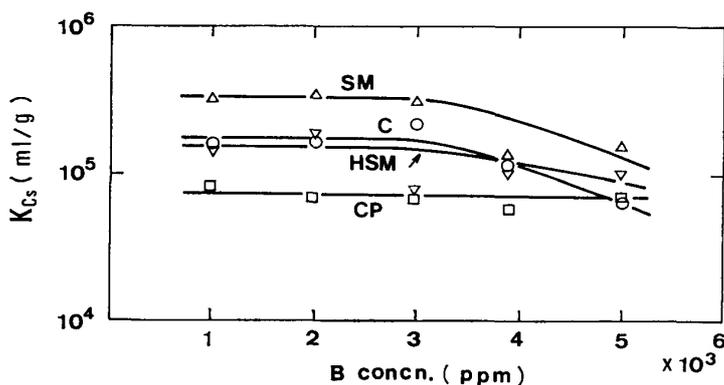


Fig. 7 Effect of B concentration on K_{Cs} . 1 ppm Cs; pHi 3.12~5.39.

3. 6 模擬高汚染水からの混合ゼオライトによるCsとSrの除去

大量の高汚染水中のCsとSrを同時に除去するためには, CsとSr各々に対して選択性の高いゼオライトを混合して使用するのが効果的である。本実験では模擬高汚染水(HALWと略す)を使用し, 各種ゼオライト混合体に対するCsとSrの分配を調べ, 最適な混合系について検討する。すなわち, CsとSrが同じ K_d 値を示す混合比を最適混合比とみなし, これをCsとSrの分配曲線の交点から求めた¹⁾。

一例として, Fig. 8には模擬高汚染水からのX/C, X/SM, X/HSM混合ゼオライトへのCsとSrの分配を示す。Csに選択性の高いシャバサイト(C)やモルデナイト(SM, HSM)は, 単独では K_{Cs} が 10^4 程度の高い値を示すが, Xゼオライトの増加にともない K_{Cs} は低下する。一方, Srの分配曲線は上に凸型であり, 混合比80%付近にわずかに K_{Sr} の極大が認められた。このことは, Collins¹⁾, Komarneni³⁾および著者⁴⁾らが既に報告しているように, Sr分配に対して混合による相乗的な効果が現れたものと考えられる。各分配曲線の交点はCsとSrを共に同じ K_d 値で除去しうる混合比であり, X/Cの重量比48/52の混合系で $K_d=7.0 \times 10^3$ (吸着率

れる。なお, TMI 廃液中の Na^+ 濃度領域(1200~1350 ppm)では, AおよびXゼオライトに対して K_{Sr} 値は $5 \times 10^3 \sim 10^4$ であった。一方, Csの分配においては, モルデナイトとシャバサイトに比べ, クリノプチロライトの低下が著しかった。

K_{Cs} に及ぼすB濃度の影響をFig. 7に示す。B濃度はCsの分配にはほとんど影響せず, K_{Cs} は 10^5 程度(吸着率として99.7%以上)であり極めて高い値を示した。Srの分配も同様であるが, Sr濃度が数十ppm以上では, 2~3日後にはStrontium borateの白色沈澱の生成が観察され, Srの平衡濃度の低下が認められた。以上のことから, CsとSrの分配にはB濃度よりもNa濃度の影響

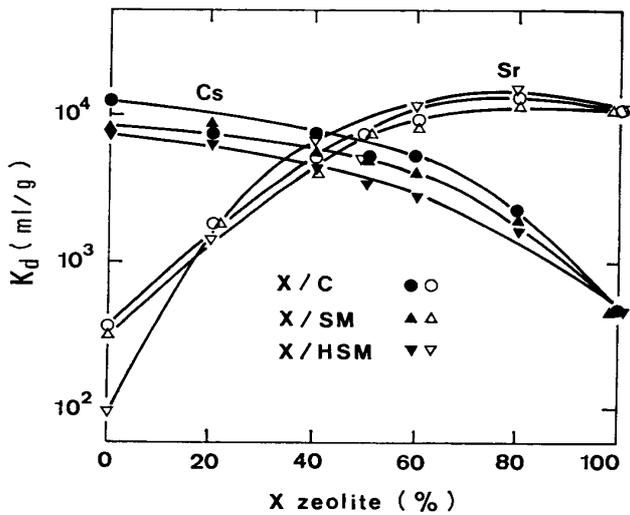


Fig. 8 Effect of mixing ratio on K_d in simulated HALW. Zeolite: 66.7 mg, 32~48 mesh; V/m 300; HALW 20 ml, pH: 7.96~7.98; 25°C; 24 h.

Table 2 K_d values at optimum mixing ratio in various mixed zeolites.

Mixed zeolite	Mixing ratio	K_d (ml/g)
A/C	59/41	5.4×10^3
A/SM	48/52	4.5×10^3
A/HSM	45/56	4.6×10^3
X/C	48/52	7.0×10^3
X/SM	46/54	5.5×10^3
X/HSM	35/65	5.1×10^3

96%) が得られた。他の混合系からも同様に最適混合比を求め Table 2 に示す。A に比べ Xゼオライトを含む混合系の方がやや高い K_d 値を示し、特に X/C系が有効な混合系と考えられる。このように混合ゼオライトを用いることにより、高汚染水から Cs と Sr を同時に効率よく除去することが可能である。

4. 結 論

ゼオライトへの Cs と Sr の分配平衡は、Cs で約5時間、Sr で約10時間でみかけ上平衡に達した。Cs の分配においては液固比 V/m 300~1000 で K_{Cs} はほぼ一定となる。

Cs と Sr の分配に対して、B濃度はほとんど影響しないが、Na 濃度の増大につれ分配係数值 (K_d) は減少する。ただし、Na および B濃度いずれも 2000 ppm 以下であれば K_d 値は 10^4 以上 (吸着率 99% 以上) を示した。Cs と Sr の K_d 値は、中性およびアルカリ領域で平衡 pH にほとんど依存せずほぼ一定である。

模擬高汚染水から混合ゼオライトにより Cs と Sr を効率よく一括除去でき、Xゼオライトとジャバサイトの混合系 (重量比 48/52) で最も高い値 $K_d=7.0 \times 10^3$ (ml/g) が得られた。これらの結果は、混合ゼオライトカラムにより高汚染水処理を行う場合、カラム設計に対する基礎データとして重要と考えられる。

本研究の遂行にあたり、貴重な文献を提示して頂いた荏原工業洗淨 (株) 中江悠主計氏に感謝いたします。なお、本研究の一部に文部省科学研究費補助金 (61780260) を使用した。

3) Komarneni, R.; Roy, R.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, 2, edited by Northrup, C. J. M., (1980), 411, Plenum Press.
 4) 三村 均, 木村敏也, 菅野卓治: 核理研研究報告, 16 (1983), 110.