



## 無機吸着剤による塩化ナトリウム水溶液中のCs吸着特性

Adsorption Properties of Cs by Inorganic Adsorbents in Sodium Chloride Solution

伴 康俊 山岸 功 森田 泰治

Yasutoshi BAN, Isao YAMAGISHI and Yasuji MORITA

原子力基礎工学研究部門

燃料・材料工学ユニット

Division of Fuels and Material Engineering  
Nuclear Science and Engineering Directorate

January 2012

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,  
Japan Atomic Energy Agency  
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

## 無機吸着剤による塩化ナトリウム水溶液中の Cs 吸着特性

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 燃料・材料工学ユニット  
伴 康俊、山岸 功、森田 泰治

(2011年11月8日 受理)

5種類の無機吸着剤(CST(Crystalline SilicoTitanate))粉末、CST 顆粒、合成モルデナイト粉末、合成モルデナイト顆粒、及び天然モルデナイト)に対して、バッチ法による NaCl 水溶液中の Cs 吸着試験を室温にて実施した。溶液量(ml)と吸着剤量(g)の比が 100ml/g の条件において、バッチ試験後における Cs 濃度は初期 Cs 濃度と比較して低下し、本研究で用いた吸着剤が Na<sup>+</sup>及び Cl<sup>-</sup>イオンの存在下においても Cs<sup>+</sup>イオンを吸着することを確認した。

## **Adsorption Properties of Cs by Inorganic Adsorbents in Sodium Chloride Solution**

Yasutoshi BAN, Isao YAMAGISHI, and Yasuji MORITA

Division of Fuels and Material Engineering, Nuclear Science and Engineering Directorate,  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 8, 2011)

Adsorption of Cs with five types of inorganic adsorbents (CST (Crystalline SilicoTitanate) powder, CST grain, synthetic mordenite powder, synthetic mordenite grain, and natural mordenite)) was carried out by batch methods in the aqueous solution of NaCl at room temperature, respectively. The concentration of Cs after the batch experiments decreased compared with the initial concentration of Cs when the ratio of the solution volume (ml) to the amount of the adsorbent (g) was 100 ml/g, and it was confirmed that the adsorbents used in the present study adsorbed Cs<sup>+</sup> ion in the presence of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions.

Keywords: Cs, Adsorption, Zeolite, Inorganic Adsorbent

目 次

1. 緒言 .....	1
2. 試験方法 .....	1
3. 結果及び考察 .....	2
4. 結言 .....	3
参考文献 .....	11

Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	1
3. Results and discussion .....	2
4. Concluding remarks .....	3
References .....	11

This is a blank page.

## 1. 緒言

2011年3月11日に起きた東北地方太平洋沖地震に伴う福島第一原子力発電所(福島第一原発)の事故では、多量の汚染水が発生した。この汚染水には、原子炉冷却のため海水注入が行われたことにより、1979年3月の米国スリーマイル島原子力発電所2号機での事故で発生した汚染水とは異なり、高濃度の海水成分( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、及び $\text{SO}_4^{2-}$ 等)が含まれていることが特徴である。米国スリーマイル島事故では、発生した高レベル汚染水の主要核種である放射性Cs及びSrを除去するために2種のゼオライトを用いた汚染水吸着処理システムが用いられ、有効に機能したことが報告されている<sup>1)</sup>。ゼオライト等の無機吸着剤は放射線耐性が高くCs及びSr等を吸着する性質を持つため、高濃度のCs( $^{137}\text{Cs}$  半減期 30.07年、 $^{134}\text{Cs}$  同 2.06年)及びSr( $^{90}\text{Sr}$  同 28.78年)を含む放射性廃液を簡易な吸着設備で処理する用途に適している。一方、福島第一原発において汚染水処理システムを構築する際には、海水成分がCs、Sr、及びIの吸着に与える影響を把握する必要がある。

以上の状況のもと、福島第一原発での事故発生からまもなく、学会有志チームが立ち上がり、原発事故で発生した海水を含む汚染水処理法選択の一助となることを期待して、各種吸着剤によるCs等の吸着分離試験が精力的に実施された。その結果はデータ集の形式で、2011年4月15日に原子力学会バックエンド部会のホームページに公開されている<sup>2)</sup>。さらに5月2日には更新版が公開されている。

本研究は、学会有志チーム活動の一環として原子力機構において行った試験研究を含むものであり、その内容は、海水の主成分であるNaCl共存系において、無機イオン吸着剤のCsに対する吸着特性基礎データのバッチ試験による取得である。この試験研究は、震災を受けた原子力機構原子力科学研究所の復旧もままならず、分析機器も十分には使用できないような状況で開始したものであり、初期に得られた結果は、上記学会有志チームによる成果の一部として公開されている。本レポートはその後に行った分析結果を含めてNaCl水溶液系におけるCs吸着試験の結果をとりまとめたものである。

## 2. 試験方法

無機吸着剤には、アルミノケイ酸塩である3種のモルデナイト及び2種のCST(Crystalline SilicoTitanate: ケイチタン酸塩あるいはチタンケイ酸塩)を用いた。これらの吸着剤の外観写真をFig. 1に示す。モルデナイトは理想的な化学組成が $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ で与えられるゼオライトの一種であり<sup>3)</sup>、溶液中のCsを吸着する<sup>4),5)</sup>。本研究では、合成モルデナイト粉末(HSZ-620HOA、東ソー)、合成モルデナイト顆粒(HSZ-620HOD、東ソー)、及び天然モルデナイト(仙台近郊産、20-50mesh)を使用した。CSTはSandia National LaboratoriesとTexas A&M Universityによって開発されたCs吸着剤であり、サブミクロンオーダー( $< 1\mu\text{m}$ )の粒径を持つCST粉末(商品名: UOP IONSIV IE-910)、及び数ミリメートルの粒径を持つCST顆粒(同: UOP IONSIV IE-911)が米国UOP社によって製品化されている。本研究で用いたCST

粉末 IE-910 及び CST 顆粒 IE-911 の組成に関する報告例を Table 1 及び Table 2 にそれぞれ示す<sup>6,7)</sup>。いずれも成分組成の全ては公開されていない。水溶液中で安定に存在しない物質(酸化ナトリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム)の存在形態は単体ではなく、合成ゼオライトと同様に吸着剤の骨格構造を構成する元素と化学結合していると思われる。

0.06、0.12、及び 0.6mol/L (M)の NaCl 水溶液に所定量の CsCl を添加し、0.08、0.38、及び 3.8mM の Cs 溶液を調整した。この Cs 溶液 15ml に 0.15g の吸着剤を加え、室温にて 5 時間振盪した。その後、孔径 0.45 $\mu$ m のシリンジフィルタ(DISMIC 13CP045AN、ADVANTEC)で吸着剤と溶液を分離し、溶液中の Cs 濃度を ICP-MS(7500cx、Agilent)にて定量した。

(2.1)式及び(2.2)式から分配係数( $K_d$ )及び吸着率( $R$ )をそれぞれ求め、各吸着剤の吸着特性を評価した。

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

ここで、 $C_0$  及び  $C$  は初期及び 5 時間振盪後における Cs の濃度をそれぞれ示す。また、 $V$  及び  $m$  は溶液量(ml)及び吸着剤の重量(g)をそれぞれ示す。

### 3. 結果及び考察

Fig. 2 及び Fig. 3 に各吸着剤に対する分配係数及び吸着率の NaCl 並びに初期水相 Cs 濃度依存性をそれぞれ示す。吸着剤の種類、NaCl 濃度、及び Cs 濃度に関わらずほとんど全ての系において、NaCl 濃度の上昇に伴って分配係数及び吸着率が減少する傾向を示した。すなわち、溶液中における  $\text{Na}^+$ 濃度の増加は、 $\text{Cs}^+$ と吸着剤中の  $\text{Na}^+$ とのイオン交換反応を抑制する方向に作用した。

各吸着剤の吸着率の初期 Cs 濃度依存性を Fig. 4(初期 Cs 濃度 0.08mM)、Fig. 5(同 0.38mM)、及び Fig. 6(同 3.8mM)に示す。本研究で用いた吸着剤の中では、CST が粉末状及び顆粒状のいずれの形状においても 94%以上の吸着率を示した。CST に次いで、合成モルデナイト粉末及び天然モルデナイトが高い吸着率を示した。合成モルデナイト顆粒は、どの条件においても最も低い吸着率を示した。これは、合成モルデナイト顆粒が本研究で用いた吸着剤の中では最も大きな形状(長さ約 2~8mm、直径約 1.5mm)をしているため、単位質量あたり接液面積が小さく、Cs の吸着が効率的に進行しなかったためであると考えられる。

初期水相 Cs 濃度が 0.08、0.38、及び 3.8mM の場合における、吸着操作前後の pH を Fig. 7、Fig. 8、及び Fig. 9 にそれぞれ示す。いずれの条件においても、初期 pH は 5.1~5.5 であった。CST 粉末の場合は吸着試験後の pH が 10 程度まで上昇した。これとは逆に、CST 顆粒の場合は吸着試験後の pH は 2.7~3.6 まで低下した。CST 粉末と CST 顆粒は物理的形状だけでなく、Table 1 及び Table 2 に示したように組成も異なっている。CST 顆粒は造粒に必要なバイндаに由来するものと思われる成分が多く含まれていると考えられ、これらの成分の有無によって



吸着試験後の pH に差異が生じたと考えられる。CST 粉末を使用した場合、抽出前に弱酸性であった溶液の液性がアルカリ性を示すことから、使用に当たっては液性の変化による沈澱の生成やアルカリ廃液の処理等に配慮する必要がある。また、pH の変動を抑制するために事前に抽出剤の前処理を行うことも検討に値する。

合成モルデナイト粉末の場合は吸着試験後の pH は 2.1~2.5 まで低下した。一方、合成モルデナイト顆粒の場合は、吸着試験前後で pH は大きな変化は見られなかった。これらの pH 変動の要因として、吸着剤と溶液との間におけるオキソニウムイオン(水素イオン)の交換が考えられる。すなわち、吸着剤中の水素イオンが NaCl 液中の Na<sup>+</sup>とイオン交換反応を起こして平衡状態に到達すると、吸着平衡時における pH は初期の pH よりも低下する。逆に、吸着後に液性がアルカリ性になる場合は、吸着剤中の Na<sup>+</sup>イオンが溶液に放出されて溶液中の水素イオン濃度が減少する(中性溶液では水の解離により OH<sup>-</sup>イオンが溶液に残る)と考えられる。今回観察された pH の変化が吸着剤と溶液との間におけるイオン交換反応に起因するものなのか、あるいはバインダ等の化学成分の溶出に起因するものなのかを確認する手法の一つとして、吸着試験前後における溶液中の Na 濃度変化の把握が挙げられる。

天然モルデナイトの場合は合成モルデナイト顆粒の場合と同様に、吸着試験前後の pH に顕著な差異は見られなかった。溶液の pH 変化を避けたい場合は、天然モルデナイトあるいは合成モルデナイト顆粒の使用が適当である。

本研究では、NaCl 濃度 0.06 及び 0.12M、かつ初期 Cs 濃度 3.8mM の条件における CST 粉末が最も高い Cs 吸着率(99.9%)を示した。しかし、CST 粉末は 1 $\mu$ m 未満の粒径を持つ微粒子であるため、バッチ法では固液分離が困難であり、カラム法では通液が困難である。従って、大量かつ高線量の汚染水処理システムに用いる Cs 吸着剤としては、粉末吸着剤ではなく造粒吸着剤の使用が望ましい。なお、Cs を吸着した吸着剤(廃吸着剤)は高線量かつ発熱性であるため、廃吸着剤に含まれる水分の放射線分解によって水素が発生する。さらに、海水成分を含む汚染水中の Cs 吸着を行う場合、海水成分による吸着塔の材料腐食にも配慮しなければならない。廃吸着剤からの水分及び海水成分の除去は、水素発生及び材料腐食の抑制につながると考えられるため、今後検討を行う必要がある。

#### 4. 結言

本研究により、天然モルデナイト、合成モルデナイト及びケイチタン酸塩系吸着剤である CST による Cs 吸着における NaCl 共存の影響を示すと共に、CST が非常に高い吸着性能を有することを明らかにした。

福島第一原発での事故で発生した汚染水のうち、集中廃棄物処理施設に移送・貯蔵した滞留水の浄化システムとしては、キュリオン社のゼオライト系吸着剤のハーシュライト(チャバサイト類似鉱物)を使用した吸着処理システムと仏国アレバ社製の凝集沈殿装置とを組み合わせた方法が採用され、2011 年 6 月から装置の運用を開始した。さらに、同年 8 月からは CST 吸着剤と類似したケイチタン酸塩を吸着剤とした東芝製のサリー装置が運用を開始した。9 月 18

日までに 94,420 トンの汚染水を処理すると共に、キュリオン-アレバ装置及びサリー装置の Cs に対する除染係数としてそれぞれ  $10^6$  及び  $10^5$  が得られている<sup>8)</sup>。両装置の運用開始によって滞留水の全体量が豪雨や処理施設の長期停止にも耐えられるレベルまで減少すると共に、得られた浄化水は原子炉の冷却水として使用されており、原子炉の冷温停止に向けて有効に機能している。本研究及び学会有志チームの研究の成果が上記の処理システム選択に直接に貢献しているとは言えないが、バックアップデータとして機能していると考えられ、特にサリー装置の吸着剤であるケイチタン酸塩の性能を、他に先駆けて高 NaCl 濃度溶液系で他の吸着剤と比較して示した点では大きな貢献があったと考えられる。

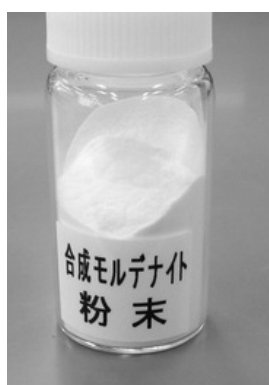
サリー装置では、低除染用の合成ゼオライトを前段カラムに、高除染用のケイチタン酸塩を後段カラムに使用している。本結果でも示したように、CST は Cs に対する吸着能力が高いため、チタンケイ酸塩吸着剤を前段カラムで使用すると Cs を過度に吸着して高線量となりカラム交換等の操作が困難になる。前段の合成ゼオライトで汚染水中の Cs をほぼ除去し、低レベル汚染水となった段階で Cs を CST で完全に除染するサリー装置には、二次廃棄物の線量を平準化して遮蔽等の取り扱いを容易にできる利点がある。

汚染水処理システムは、今後しばらくはサリー装置を中心に稼働させていくことが発表されているが、その後恒久的処理システムに移行することになる。これまでの処理で発生した廃ゼオライトや凝集沈殿スラッジの安定化、処分は今後の重要な研究テーマである。また、浄化処理を行った汚染水の最終処分法の検討も今後の課題として考えられる。



(a)

(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 1 CST 粉末(a)、CST 顆粒(b)、合成モルデナイト粉末(c)、及び合成モルデナイト顆粒(d)、  
および天然モルデナイト(e)の外観写真

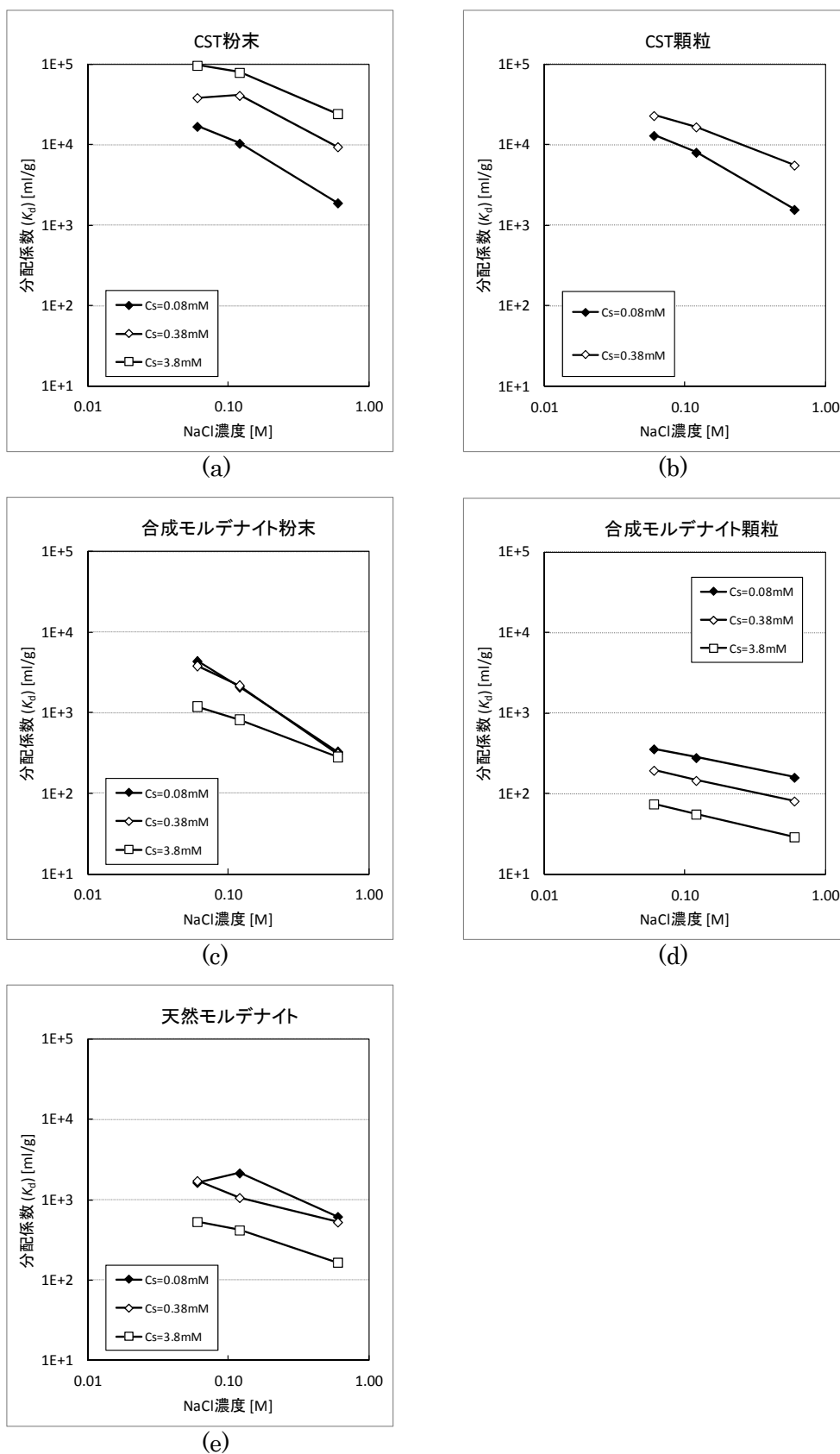


Fig. 2 CST 粉末(a)、CST 顆粒(b)、合成モルデナイト粉末(c)、及び合成モルデナイト顆粒(d)、および天然モルデナイト(e)を吸着剤とした場合における、Cs 分配係数の NaCl 濃度及び初期水相 Cs 濃度依存性

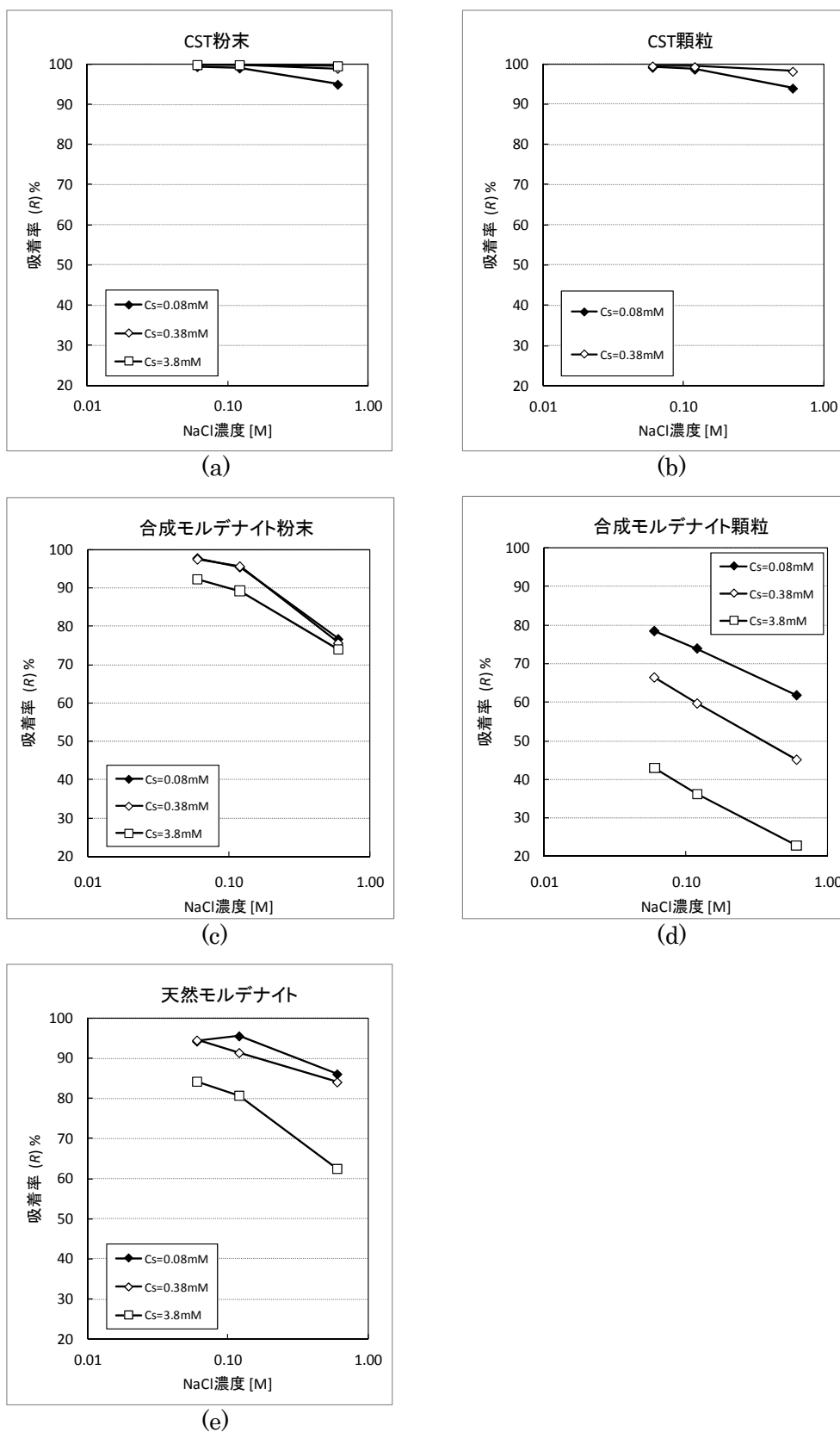


Fig. 3 CST 粉末(a)、CST 顆粒(b)、合成モルデナイト粉末(c)、及び合成モルデナイト顆粒(d)、および天然モルデナイト(e)を吸着剤とした場合における、Cs 吸着率の NaCl 濃度及び初期水相 Cs 濃度依存性

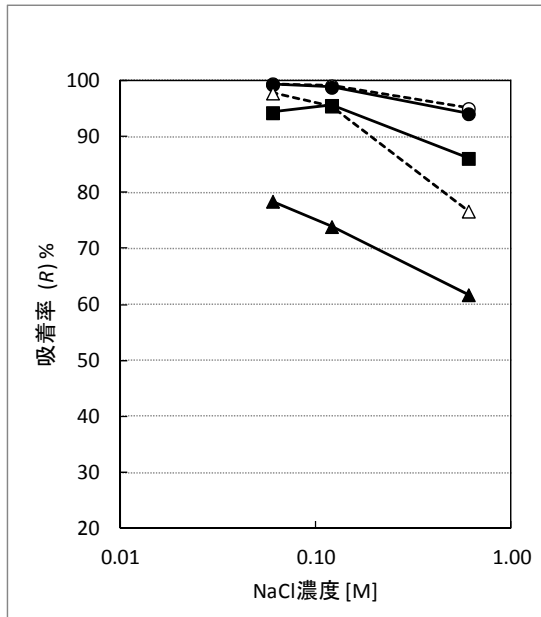


Fig. 4 初期水相 Cs 濃度 0.08mM の場合における、CST 粉末(○)、CST 顆粒(●)、合成モルデナイト粉末(△)、及び合成モルデナイト顆粒(▲)、および天然モルデナイト(■)の Cs 吸着率  
吸着操作後の pH: 10.1±0.5(CST 粉末)、3.3±0.3(CST 顆粒)、2.4±0.1(合成モルデナイト粉末)、4.8±1.0(合成モルデナイト顆粒)、5.2±0.5(天然モルデナイト)

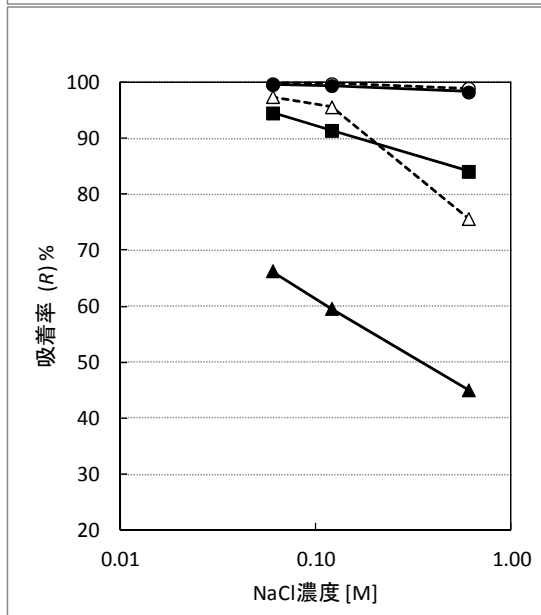


Fig. 5 初期水相 Cs 濃度 0.38mM の場合における、CST 粉末(○)、CST 顆粒(●)、合成モルデナイト粉末(△)、及び合成モルデナイト顆粒(▲)、および天然モルデナイト(■)の Cs 吸着率  
吸着操作後の pH: 10.2±0.5(CST 粉末)、3.3±0.3(CST 顆粒)、2.4±0.2(合成モルデナイト粉末)、4.6±0.5(合成モルデナイト顆粒)、5.0±0.6(天然モルデナイト)

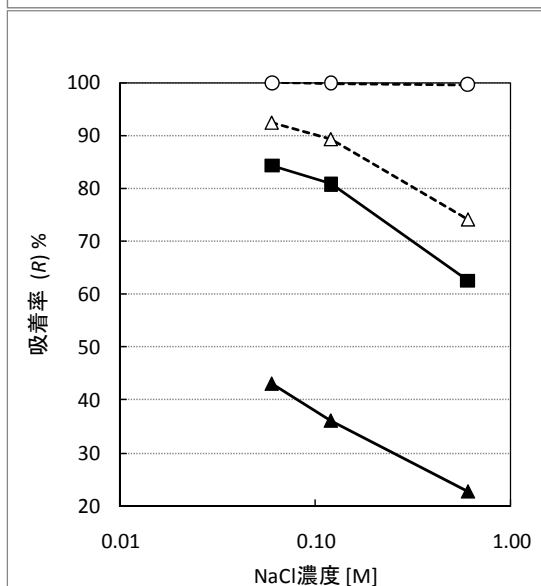


Fig. 6 初期水相 Cs 濃度 3.8mM の場合における、CST 粉末(○)、CST 顆粒(●)、合成モルデナイト粉末(△)、及び合成モルデナイト顆粒(▲)、および天然モルデナイト(■)の Cs 吸着率  
吸着操作後の pH: 10.5±0.6(CST 粉末)、3.0±0.3(CST 顆粒)、2.3±0.2(合成モルデナイト粉末)、4.2±0.2(合成モルデナイト顆粒)、4.8±0.3(天然モルデナイト)

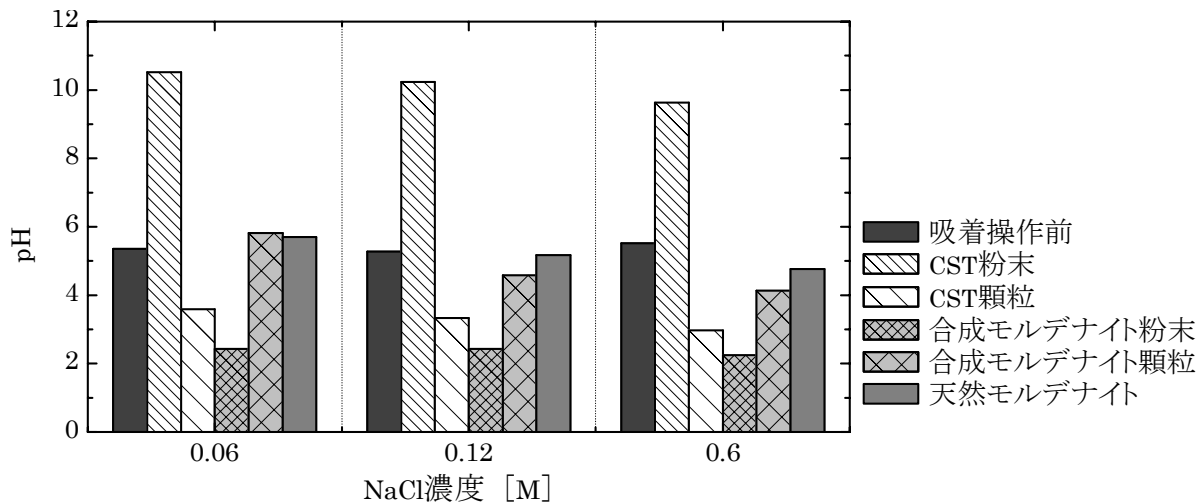


Fig. 7 初期水相 Cs 濃度 0.08mM の場合における吸着操作前後の pH

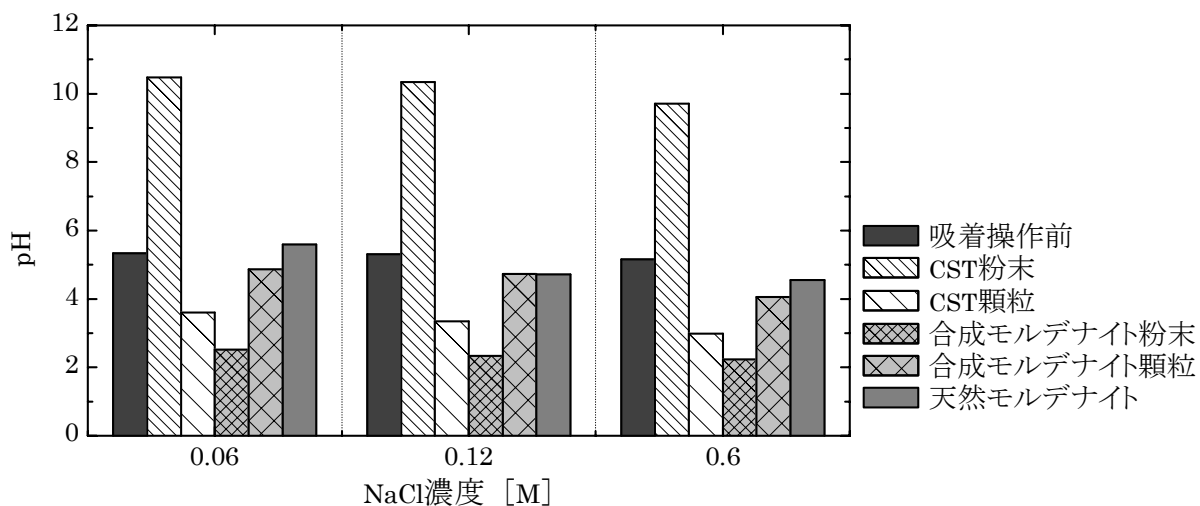


Fig. 8 初期水相 Cs 濃度 0.38mM の場合における吸着操作前後の pH

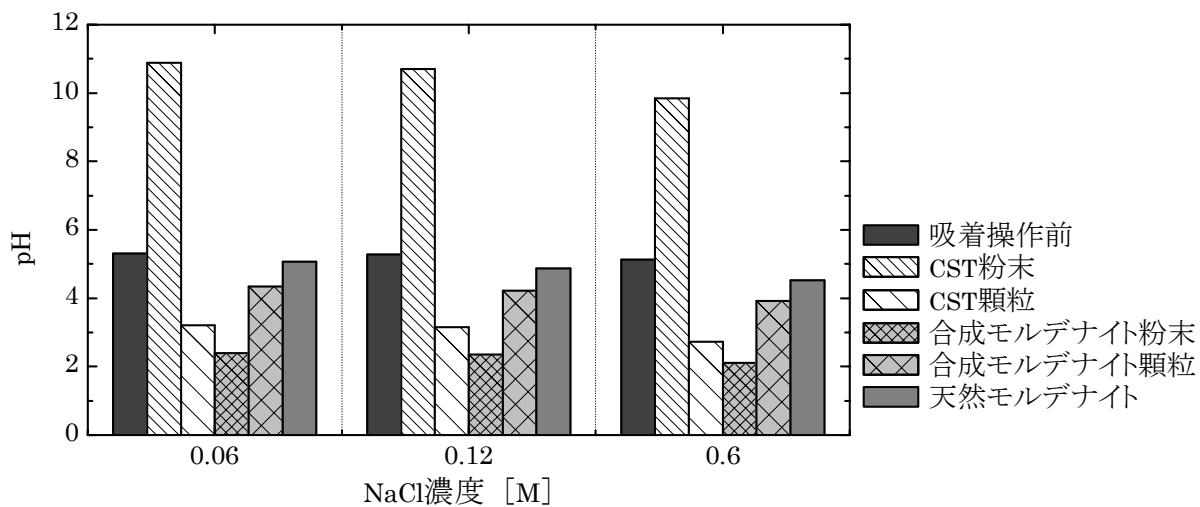


Fig. 9 初期水相 Cs 濃度 3.8mM の場合における吸着操作前後の pH

Table 1 CST 粉末(UOP IONSIV IE-910)の組成<sup>6)</sup>

材料	重量%
二酸化ケイ素	10 ～ 25
二酸化チタン	25 ～ 40
酸化ナトリウム	10 ～ 20
非公開成分	15 ～ 25

Table 2 CST 顆粒(UOP IONSIV IE-911)の組成<sup>7)</sup>

材料	重量%
二酸化ケイ素	15 ～ 45
二酸化チタン	20 ～ 40
酸化ナトリウム	5 ～ 20
非公開成分	15 ～ 25
非公開成分の酸化物	0 ～ 25
酸化アルミニウム(非繊維状)	0 ～ 10
酸化銅	0 ～ 2
酸化カルシウム	0 ～ 2
酸化クロム	0 ～ 2
酸化マグネシウム	0 ～ 2



参考文献

- 1) “Catalogue of methods, tools and techniques for recovery from fuel damage events”, pp. 281-282, 285-286, 293-294, IAEA-TECDOC-627.
- 2) 日本原子力学会有志, “東電福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ”, available from [www.nuce-aesj.org/index.php?id=projects:clwt:start](http://www.nuce-aesj.org/index.php?id=projects:clwt:start) (accessed 2011-10-21)
- 3) 坂本栄治, 荒川剛, 荒井弘通, “塩酸処理により脱アルミニウムしたモルデナイトの酸特性”, 日本化学会誌, **10**, pp. 874-882(1994)
- 4) 三村均, 山岸功, 秋葉健一, “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選択的除去”, 核理研研究報告, **21**, pp. 64-70(1988)
- 5) 三村均, 山岸功, 秋葉健一, “ゼオライトによる放射性セシウムとストロンチウムの除去”, 日本化学会誌, **3**, pp. 621-627(1989)
- 6) J. E. Miller and N. E. Brown, “Development and properties of crystalline silicotitanate (CST) ion exchangers for radioactive waste applications”, p. 13, SAND97-0771.
- 7) J. E. Miller and N. E. Brown, “Development and properties of crystalline silicotitanate (CST) ion exchangers for radioactive waste applications”, p. 34, SAND97-0771.
- 8) 原子力災害対策本部 政府・東京電力統合対策室, “東京電力福島第一原子力発電所・事故の収束に向けた道筋進捗状況”, available from [www.tepco.co.jp/cc/press/betu11\\_j/images/110920c.pdf](http://www.tepco.co.jp/cc/press/betu11_j/images/110920c.pdf) (accessed 2011-10-21)

This is a blank page.



