

ゼオライトに対するセシウムの動的交換特性

三 村 均* 福 森 充**
大 谷 登 藏*** 菅 野 卓 治*

Dynamic properties of Ion Exchange of Cesium into Zeolites. By Hitoshi MIMURA, Mitsuru FUKUMORI, Tozo OTANI and Takuji KANNO

The distribution of cesium ion and the properties of ion exchange was studied in various kinds of zeolites, *i.e.* synthetic mordenite, natural mordenites and clinoptilolites.

The distribution coefficients of cesium (K_{Cs}) exceeded 10^3 even in acidic region (pH \sim 1), though the K_{Cs} values somewhat decreased with increasing acidity.

The dynamic properties of ion exchange were examined by zeolite-column process and the break-through curves were obtained at different flow conditions. The break-through capacity, the total capacity and the column utilization increased with the increase in column temperature and with the decrease in the flow rate. Heat treatment resulted in an increase in the strength of zeolites, which was desirable for handling them. The zeolites heated at 300°C and 500°C increased in their total capacity of ion exchange of Cs and the granulated zeolites heated at 500°C improved in its exchange rate and column utilization.

(Received June 6, 1979)

1. 緒 言

核燃料再処理工程から発生する高レベル廃液中に含まれる主な核種を、半減期および化学的性質に応じて分離し、適切な方法で処分すれば、高レベル廃液の地層処分における環境安全性の向上が期待できる。この観点に立って、現在では群分離法が提唱され、主に酸性リン酸エステル系抽出剤による抽出法を主分離法とし、超ウラン元素および希土類元素のみでなく、 ^{90}Sr および ^{137}Cs の分離まで含めた分離システムに関する研究開発が進められている¹⁾。この群分離法において、 ^{90}Sr および ^{137}Cs の選択的分離法の確立は、その後の固化の段階における除熱および浸出性の低減化にもつながり、ガラス固化などの全量（グロス）固化に比べて、安全性の確保の点で極めて有利であると考えられる。なかでも、 ^{137}Cs の分離および固化法としては、セシウムに対して極めて選択性の高いゼオライトが有効であると指摘されている²⁾。

著者らは、各種ゼオライトを用いてセシウムに対するイオン交換特性、固化法およびその安全性試験（主に浸出性、揮発性）に関する研究を進めてきた^{3)~6)}。前報では、高レベル廃液中の主な核種の、ゼオライトに対する分配挙動の pH 依存性について検討し、モルデナイトおよびクリノプロロライト系ゼオライトがセシウムの選択的分離に有効であることを報告した^{7),8)}。しかし、同種類のゼオライトでも、産地が異なるとかなり違った性質を示したため、本研究においては各地の天然産

選鉱製錬研究所報告 第 786 号 一部は昭和 54 年 3 月日本原子力学会年会において発表

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 東北大学工学部原子核工学科, 現日本データスキル株式会社

*** 東北大学大学院工学研究科, 現日揮株式会社

- 1) 中村治人, 久保田益充, 館盛勝一: JAERI-M, 7852 (1978).
- 2) 中村治人: 原子力誌, **21** (1979), 295.
- 3) 菅野卓治, 三村 均, 北村 強: 原子力誌, **18** (1976), 518.
- 4) 菅野卓治, 三村 均: 原子力誌, **19** (1977), 113.
- 5) 三村 均, 菅野卓治: 原子力誌, **19** (1977), 170.
- 6) 三村 均, 菅野卓治: 原子力誌, **20** (1978), 282.
- 7) 三村 均, 菅野卓治: 選研彙, **34** (1978), 58.
- 8) 三村 均, 菅野卓治: 選研彙, **34** (1978), 85.

ゼオライトを用いて, これらの工業的応用を考慮した基礎研究として, ゼオライトカラム法によるセシウムの動的交換特性について検討した. 粘土鉱物およびゼオライトの漏出特性に関する研究はいくつか報告されているが, 実験条件は無担体セシウムを用いた研究が主であり, 通液条件に対する基礎的なデータが不足している^{9),10)}. そこで本研究においては, 種々の通液条件下における漏出曲線を作成し基礎データを得ると共に, ゼオライトの改質についても検討した.

2. 実 験

2.1 試料

使用したゼオライトは, 合成モルデナイト (Norton 社製 Zeolon 900Na, 規格 1/16 inch. 以下 SM と略す) と各地の天然産 モルデナイト (NM-1~2 と略す) およびクリノプチロライト (CP-1~6 と略す) で, これらを Table 1 に示した. これらは乳鉢で粉碎後, 20~32 および 32~48 メッシュにふるい分けたものを原試料とし, 純水で洗浄後, 大型カラム (内径 40 mm, 長さ 300 mm) に充填し, 約 15 倍量の 1M NaCl 溶液を一昼夜かけて流して, Na 型にコンディショニングを行なった. これらは約 90°C のエアバスで乾燥後, さらに飽和 NH₄Cl 溶液を入れた密封容器内 (25°C で湿度 79.3%) で 3 日以上静置し, 水和型としてから実験に使用した.

Table 1 Structure and ion exchange capacity of Cs

Zeolite	Structure ^{a)}	Associated mineral ^{b)}	E _{Cs} ^{c)}
SM	Synthetic mordenite	—	192
NM-1	Natural mordenite	Q, A	166
NM-2	"	Q	131
CP-1	Natural clinoptilolite	Q	146
CP-2	"	Q	118
CP-3	"	Q, C	91.9
CP-4	"	Q	57.9
CP-5	"	Q	103
CP-6	"	Q	154

a) Mordenite: Na₈[(AlO₂)₈·(SiO₂)₄₀]·24H₂O

Clinoptilolite: Na₆[(AlO₂)₆·(SiO₂)₃₀]·24H₂O

b) Q: α-Quartz, A: Albite, C: Cristobalite

c) E_{Cs}: Ion exchange capacity of Cs (meq./100 g·zeolite)

2.2 実験方法

2.2.1 分配

分配係数 (K_{Cs}) の測定方法としては, Na 型ゼオライト (32~48 メッシュ) 0.5 g を, 硝酸で所定の pH に調整した RI 溶液 (10⁻²μCi/ml) 50 ml に加え, 25°C の恒温室中で 24 時間振とうし, 平衡後の上澄液中の γ 放射能を, 井戸型 NaI (Tl) シンチレーション計数装置で測定し, 計算によって分配係数を求めた*. トレーサーとしては, 購入した ¹³⁷Cs を希釈して用い, 初期 pH 範囲は 1~6 の酸性領域で行なった.

9) D.G. Jacobs & T. Tamura: TID, 7613 (1960).

10) 堀岡正和: 原子力誌, **11** (1969), 406.

* 分配係数 $K_{Cs} = \frac{Z_{Cs}}{S_{Cs}}$ 但し Z_{Cs}: 平衡後のゼオライト 1g 中の γ 放射能

S_{Cs}: 平衡後の溶液 1ml 中の γ 放射能

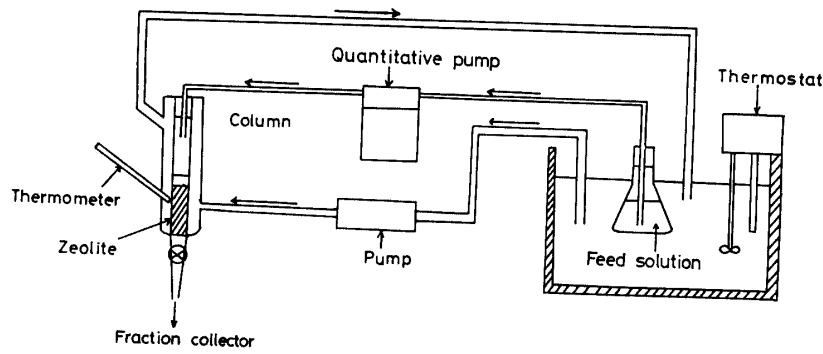


Fig. 1 Experimental apparatus for zeolite-column process

2.2.2 漏出実験

実験装置を Fig. 1 に示した。漏出曲線は、所定の温度に保持した外套付カラム（内径 8mm、長さ 200mm）に、あらかじめ空気抜きをした水和型ゼオライト（20~32 メッシュ）3g を充填し、

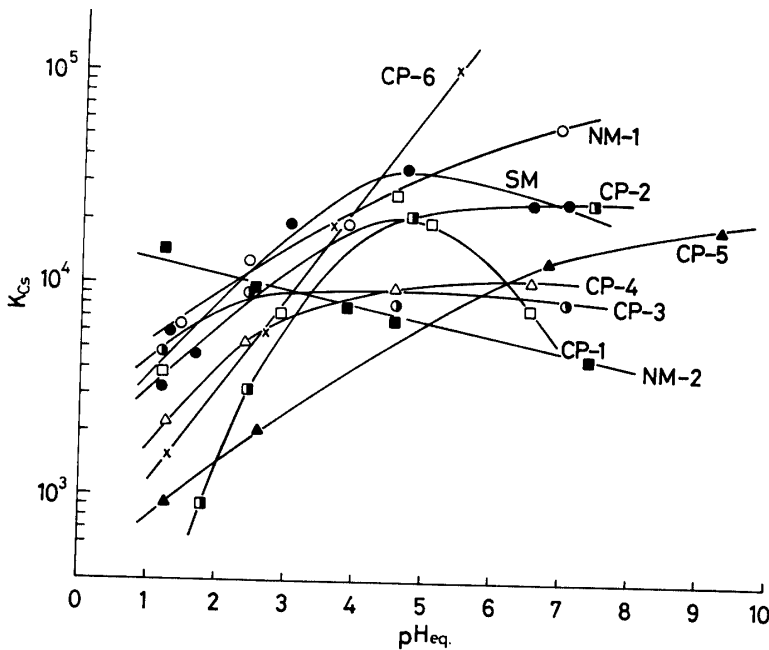


Fig. 2 Variation of distribution coefficient of Cs (K_{Cs}) for Na-type zeolites with equilibrium pH (carrier Cs^+ : 10 ppm)

に示した。 K_{Cs} は、低 pH 側で H^+ 交換が選択的となるため、やや低下する傾向がみられた。しかし、強酸性領域においても 10^3 以上の高い値を示した。本研究において、ゼオライトの種類により比較すると、クリノプチロライトよりモルデナイト系ゼオライトの方が、強酸性領域での K_{Cs} は高い値を示した。前報で報告したように^{7),8)}、多価金属の分配係数値は、強酸性領域では 10 以下であったため、モルデナイトを用いればセシウムの多価金属からの選択的分離には極めて有効であると考えられる。

^{137}Cs をトレーサーとして含む 0.05 M CsCl 溶液（比放射能 3,000 cpm/ml）を、微量定量ポンプにより一定流速* で流し、フラクションコレクターにより流出液を 3 ml ずつ分取して、 γ 放射能測定により作成した。なお、描いた漏出曲線から、漏出が開始するまでの漏出点 (B. T. Vol.)、貫流交換容量 (B. T. Cap.)、全交換容量¹¹⁾ (T. Cap.) およびこの2つの比としてカラム利用率 U (%) などの漏出データを求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 セシウムの分配

Na 型ゼオライトに対する、平衡 pH によるセシウムの分配係数 (K_{Cs}) の変化を、Fig. 2

* 流速は、1 時間にカラムのみかけ容積の何倍で流すかで表わす空間速度 (space velocity, 以下 S. V. と略す) を用いた

11) 徳平 淳, 角谷省三, 堀岡正和: 総合試験所年報, 21 (1963), 19.

3.2 天然産ゼオライトの漏出特性

各地の天然産モルデナイトおよびクリノプチロライトの、漏出曲線および得られた漏出データを、Fig. 3 および Table 2 に示した。横軸は流出液量を示し、縦軸には流出液のセシウム濃度の初期濃度に対する比率 (C/C_0) を示した。産地および種類により、漏出特性には相当差が見られた。漏出データは、いずれもモルデナイト系ゼオライトの方が高い値を示した。曲線の立上りもクリノプチロライトよりやや急であるため、交換帯の中が狭く、交換速度も速いと考えられる。なお、これらゼオライトの X 線回折像を比較すると、回折線強度は合成モルデナイトが最も高く鋭いピークを示し、天然産ゼオライト中では NM-1 が比較的鋭いピークを示し、結晶性が良いと考えられる。

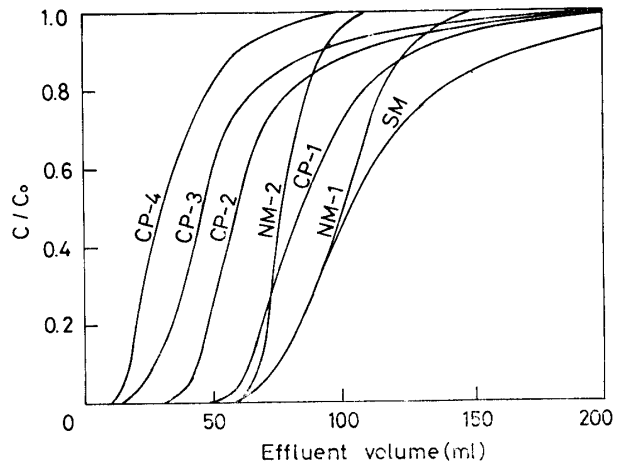


Fig. 3 Break-through curves of various kinds of Na-type zeolites (column temperature: 20°C, S.V.: 9.0)

3.3 漏出特性におよぼすカラム温度および流速の影響

高レベル廃液はそれ自体の崩壊熱のため、かなりの高温になると考えられる。このため、合成および天然産モルデナイトを用いて、漏出特性におよぼすカラム温度の影響について検討した。その一例として、Fig. 4 および Table 3 は、NM-1 における漏出曲線およびその漏出データを示したものである。横軸には、流出液量および流出液量のカラムのみかけ容積に対する比率 (Bed volume) を示した。通液条件は S. V. 11.8 で、カラム温度は 20, 40, および 60°C とした。漏出曲線は 20°C および 40°C では対称性の良い S 字型カーブを描き、ほぼ一定の交換帯を保持しながら進行しており、カラム温度の上昇につれ貫流および全交換容量ともに増加する傾向が見られた。さらに、60°C では 220 ml (bed volume=35) ほど流しても $C/C_0=1$ には到達せず、全交換容量は 187 (meq./100g·zeolite) と高い値を示した。これらの原因としては、モルデナイト単位格子中に存在する 8 個のナトリウムイオンのうち、最大孔路内 (直径 5.8 Å) に存在しセシウムイオンに高い交換性を有する 4 個のナトリウムのほかに、ポケット部と呼ばれる酸素環 (直径 2.8 Å) の中央に局在化しているナトリウムも一部交換に寄与したためと考えられる^{12),13)}。

Table 2 Break-through data of various kinds of Na-type zeolites (column temperature: 20°C, S.V.: 9.0)

Zeolite	B.T. Vol. (ml)	B.T. Cap. (meq./100 g·zeolite)	T. Cap. (meq./100 g·zeolite)	U (%)
SM	55	92	192	47.9
NM-1	49	82	166	49.4
NM-2	50	83	131	63.4
CP-1	43	72	146	49.3
CP-2	30	50	118	42.3
CP-3	16	27	91.9	29.4
CP-4	10	17	57.9	29.4

12) L.V.C. Rees & A. Rao: Trans. Farad. Soc., **62** (1966), 2103.

13) W.H. Meiser: Z. Krist., **115** (1961), 439.

Table 3 Break-through data of zeolite NM-1 at various column temperatures (S.V.:11.8)

Column temp. (°C)	B.T. Cap.	T. Cap.
20	55	157
40	86	181
60	100	187

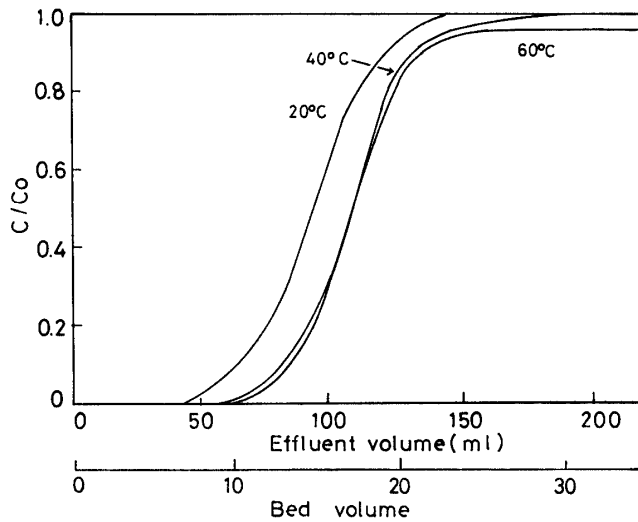


Fig. 4 Effect of column temperature on break-through property of zeolite NM-1 (S.V.: 11.8)

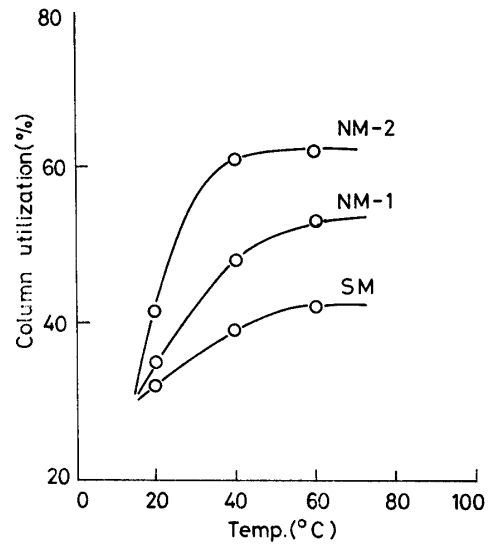


Fig. 5 Effect of column temperature on degree of column utilization (S.V.: 11.8)

Fig. 5 は合成および天然産モルデナイトの漏出データ（貫流および全交換容量）からカラム利用効率を求め、カラム温度の影響を示したものである。カラム利用効率はカラム温度の上昇と共に増加し、60°C 付近でほぼ一定となる傾向が見られた。いずれのモルデナイトも、同一のカラム温度

では、漏出点および貫流交換容量はほぼ一定であるが、NM-2 は他と比べて曲線の立上りが急であり、交換帯の巾が狭いため、カラム利用効率も高い値を示した。

Fig. 6 および Table 4 は、NM-2 における漏出特性におよぼす流速の影響を示した。通液条件はカラム温度を 20°C とし、流速は S.V. 11.8, 9.0 および 6.0 で行なった。カラム温度による影響とほぼ同様に、流速の低下につれ貫流および全交換容量はともに増加する傾向がみられた。特に、S.V. 6.0 および 9.0 における貫流交換容量は高い値を示した。また曲線の立上りも比較的鋭く、交換帯の巾が狭くカラム利用効率も高い値を示した。

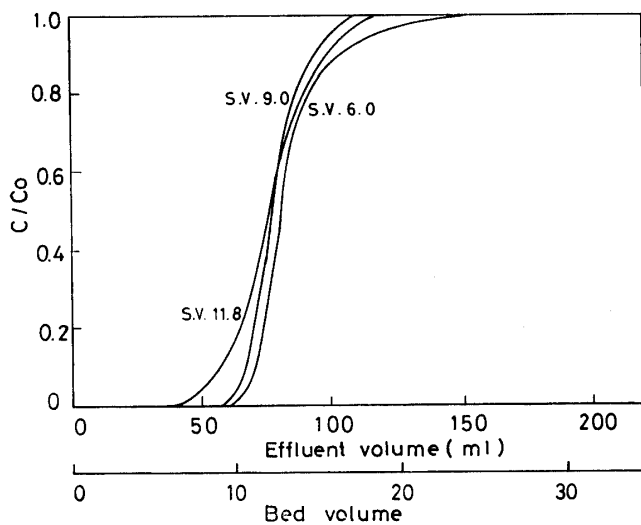


Fig. 6 Effect of flow rate on break-through property of zeolite NM-2 (column temperature: 20°C)

Fig. 7 にはカラム利用効率と流速の関係を示した。カラム利用効率は高流速となるにつれ低下し、S.V. 10 以上では急激に低下する傾向が見られた。なお、NM-2 は S.V. 10 でも 50% 以上の

Table 4 Break-through data of zeolite NM-2 at various flow rates (column temperature: 20°C)

Flow rate. (S.V.)	B.T. Cap.	T. Cap.
11.8	55	129
9.0	91	131
6.0	100	140

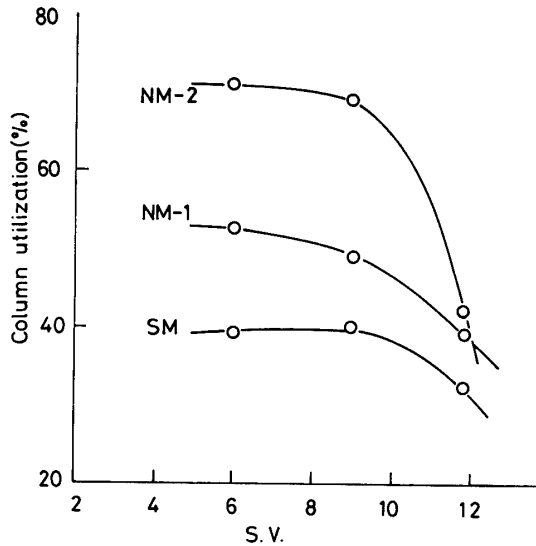
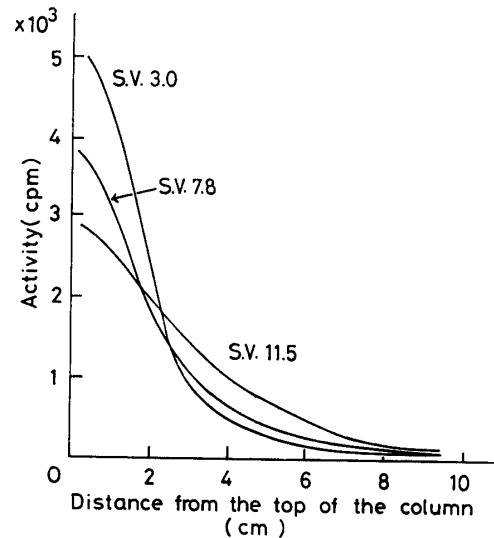


Fig. 7 Effect of flow rate on degree of column utilization (column temperature: 20°C)

Fig. 8 Effect of flow rate on adsorption band of zeolite NM-2 (zeolite: NM-2 (20~32 mesh), soln.: ^{137}Cs ($10^{-2}\mu\text{Ci/ml}$) in 1M NaOH, effluent volume: 1-339 ml, 2 and 3-300 ml)

効率を示し、充分実用化が可能と考えられる。

Fig. 8には、NM-2を用いて、1M NaOH溶液中から無担体 ^{137}Cs ($10^{-2}\mu\text{Ci/ml}$)を交換吸着後、カラムを鉛スリットを使用して、シンチレーションカウンターでスキャンニングすることにより、固定相内の ^{137}Cs の濃度分布を観察した結果について示した。S.V. 3.0および7.8では流出液中に ^{137}Cs の流出は認められず、S.V. 11.5においても約 $9 \times 10^{-3}\mu\text{Ci}$ ほどの流出にとどまった。また吸着帯にはCsの飽和領域は認められず、さらに高い交換性が期待される。

3.4 加熱処理ゼオライトの漏出特性

天然産ゼオライトをカラムに利用する際、その脆さのため所定の高流速が得られない場合がある。この改善策の一つとして、ゼオライトの構造破壊が起きない温度領域で試料を加熱処理し、その漏出特性について検討した。天然産のモルデナイトおよびクリノプチロライトは、 900°C 以上で構造破壊が起るため、300, 500, 700および 900°C で3時間加熱処理したものを使用した。

Fig. 9およびFig. 10は、その一例としてNM-1の漏出曲線および得られた漏出データの処理温度による影響を示したものである。原試料に比べ、加熱処理によりゼオライトは強度を増し、取り扱いが非常に容易になった。ゼオライト構造が保たれイオン交換性のある 700°C 処理のものまで、漏出点および貫流交換容量はほぼ一致しているため、これらはそのゼオライトに固有の値と考えられる。 900°C で処理したものは、粉末X線回折により回折線強度が相当減少しており、交換性の低下が見られた。 300°C および 500°C で加熱処理したものは、流量が200 ml (bed volume=32)ほどであっても $C/C_0=1$ には到達せず、原試料に比べて全交換容量の増加が見られた。これら

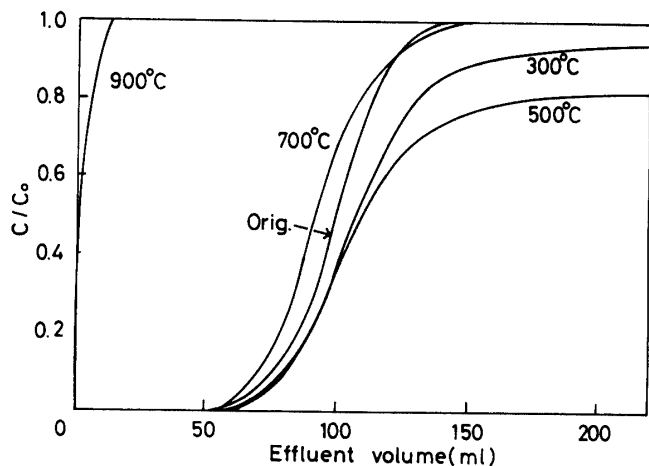


Fig. 9 Break-through curves of zeolite NM-1 heat-treated at various temperatures (column temperature: 20°C, S.V.: 9.0)

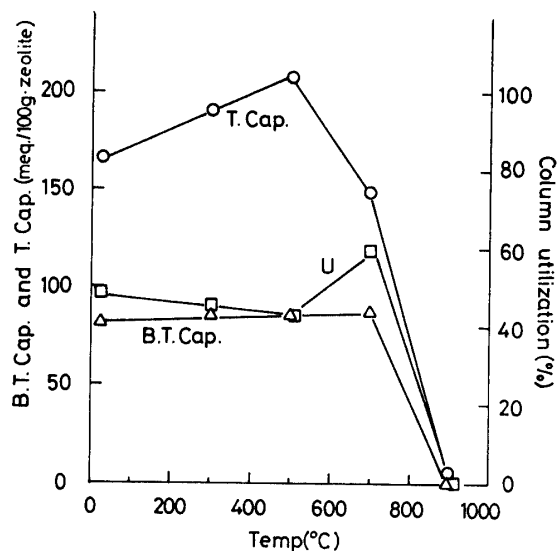


Fig. 10 Effect of heat treatment temperature on break-through data of zeolite NM-1 (column temperature: 20°C, S.V.: 9.0)

の現象は、SM, NM-2 および CP-1 においてもほぼ同様であった。この原因としては、モルデナイト構造内の最大孔路内のナトリウムイオンのほかに、ポケット部のナトリウムイオンも一部交換に寄与したためと考えられる。なお、Breck は合成ゼオライト A, X および Y 型においては、加熱により交換カチオンのサイト間の移動が起ると報告しており¹⁴⁾、本研究のモルデナイトにおいても、加熱処理によりポケット部のナトリウムイオンが一部最大孔路内に移動し、これが交換に寄与したためとも考えられる。

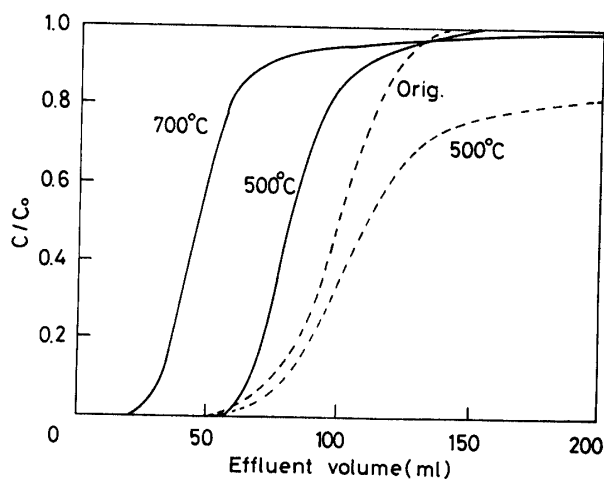


Fig. 11 Break-through curves of granulated zeolite NM-1 (column temperature: 20°C, S.V.: 9.0)

3.5 造粒ゼオライトの漏出特性

ポーラスな造粒ゼオライトを製造し、その漏出特性について検討した。造粒法としては、原試料 NM-1 をボールミルで 100~300 メッシュの粉末とし、水で練り直径 1mm のペレット状に押出成型して製造した。造粒したものはそのままでは水中で崩れるので、500°C および 700°C で 3 時間加熱処理し、20~32 メッシュにそろえたものを実験に使用した。

Fig. 11 には、造粒ゼオライトの漏出曲線を実線で示し、比較のため、破線で原試料および 500°C で加熱処理したものの漏出曲線 (Fig. 9 の結果) を示した。また、Table 5 には造粒ゼオライトの漏出データを示した。ペレット状の 500°C で処理し

たものは、原試料に比べ、再生の場合に重要な漏出点および貫流交換容量の増加が見られた。特に、曲線の立上りが急であるため交換帯の巾が狭く、交換速度が相当改善されていることが分った。こ

14) D.W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*, (1974), John Wiley & Sons, Inc.

Table 5 Break-through data of granulated zeolite NM-1
(column temperature: 20°C, S.V.: 9.0)

Heat treatment temp. (°C)	B.T. Vol.	B.T. Cap.	T. Cap.	U
500	58	97	145	66.8
700	25	42	91.7	45.8

のためカラム利用効率も 66.8% と本研究では最大の値が得られた。なお、マイクロ粒子の粒度を大きくし (100 メッシュ以下), よりポーラスな造粒ゼオライトを製造すれば, さらに高いカラム利用効率が期待できる。

4. 結 論

各地の天然産ゼオライトを用いて, セシウムの分配および漏出特性について検討し, 以下の結論を得た。

- (1) セシウムの分配挙動の pH 依存性について検討した結果, K_{cs} は低 pH 側で若干の低下が見られたが, 強酸性領域においても 10^3 以上の高い値を示した。
- (2) 漏出特性は産地および種類により相当差が見られ, 総じてモルデナイトがクリノプチロライトより優れた交換特性を示した。
- (3) カラム温度の増加および流速の低下にともない, 貫流交換容量, 全交換容量およびカラム利用効率の増加が見られた。
- (4) 加熱処理により, ゼオライトは強度を増し取り扱いが容易となった。300°C および 500°C で加熱処理したものは, 原試料に比べて全交換容量の増加が見られた。
- (5) 造粒ゼオライトは交換速度の面で改善され, カラム利用効率も高い値を示した。

最後にゼオライト試料を提供して頂いた, サンゼオライト工業(株), 板谷ジークライト化学工業(株), 新東北化学(株), 浜道興産(株), 石見鉱山(株), 東北資源開発(株)および日立セメント(株)の関係各位に厚く謝意を表します。また天然産モルデナイトの造粒をして頂いた不二パウダル(株)の関係各位に厚く謝意を表します。