無機-有機複合型陽イオン交換体による Cs 及び Sr の吸着除去技術開発

Adsorption of Cs and Sr removal technology development by inorganic-organic composite type cation exchanger

(芝浦工大1,芝浦工大院2) 〇新井 剛1,安藤 万純1,上西 隼矢1,松島 怜達1,齊藤 照仁2,田野 俊樹2

Tsuyoshi ARAI¹, Masumi ANDO¹, Junya JONISHI¹, Ryotatsu MATSUSHIMA¹

Akihito SAITO², Toshiki TANO²

¹ Shibaura Institute of Technology ² Shibaura Institute of Technology Graduate School

【緒 言】 東日本大震災により、これまでに我が国が経験したことのない原子力発電所事故に陥った。冷却のために炉心に注入された海水には、核分裂生成物やクラッドが多く含まれ、ゼオライト等により放射性物質を吸着除 去した後、冷却水として賦活し再循環が行われている。しかし、放射性物質を吸着したゼオライト等は、放射性廃

棄物として後世に残存し、事故処理後の放射性廃棄物の処分問題を困難 とする一因となり得る。そこで演者らは、吸着材を再利用でき且つ処理 速度に優れる吸着材として無機-有機複合型陽イオン交換体の適用を提 案した。これまでに無機-有機複合型イオン交換体は、使用済核燃料再 処理でも検討されており、実燃料を用いた試験も行われている¹⁾。演者 らはこれらの諸物性を担保した無機-有機複合型陽イオン交換体を作製 し、本系への適用性について検討した。さらに本提案では、放射能汚染 水の成分をマトリックスとしたホウ酸ガラスによる廃吸着材の固化技 術を検討した。

【実験方法】 無機-有機複合型陽イオン交換体(SiSCR)は、平均粒径 60 mm、平均細孔径 600 nm の多孔性 SiO₂担体に架橋度 20 %となるよ うにスチレン-ジビニルベンゼンを添着合成し、そこへスルホン基 (-SO₃)を導入することで得た。得られた SiSCR は、バッチ式吸着試験法 及びカラム試験法によって評価した。本研究では市販の強酸性陽イオン 交換樹脂(Amberlite 200CT-Na)と比較し、SiSCR の有効性について調 査した。また、ホウ酸ガラスによる廃吸着材の固化試験では、ホウ酸ガ ラスへの Na 最大充填量の検討及び、廃樹脂処理の基礎データとしてホ ウ酸ガラスによる SiSCR 及びゼオライト(モルデナイト)の固化試験 を行った。ホウ酸(H₃BO₃)及び塩化ナトリウムを B: Na=1:0.4~0.6 (mol 比)で秤量、混錬し混合粉末を10g得た。また、ゼオライト固化 試験では B: Na=1:0.5 の混合粉末 10gに SiSCR 及びゼオライトを各々 1gを加えた。その後、各混合粉末をマッフル炉で1100℃まで昇温し、 3h保持後室温まで急冷することで固体試料を得た。得られた試料は X 線回折装置(XRD)による結晶構造解析を行った。

【結果および考察】Table 1 に自製した SiSCR の電子顕微鏡写真並びに 諸物性を示す。Table 1 より SiSCR は、陽イオン交換樹脂を添着合成し た後にも SiO₂ 担体の細孔は閉塞されておらず、カラム充填時において も良好な流路を確保できることが確認された。更に、吸着材の基本骨格 を多孔性の SiO₂ にすることで、圧力損失性能にも優れ、急激な液性変 化に伴う膨潤収縮による流路の閉塞も抑制できると考えられる。

Fig.1 に SiSCR と 200CT-Na に対する Cs(I)及び Sr(II)の吸着速度試験結 果を示す。Fig.1 より 200CT-Na は、Cs(I), Sr(II)共に吸着平衡に達する までに 30 分程度を要するのに対し、SiSCR は何れの元素に対しても 5 分以内で吸着平衡に達することが確認された。また、SiSCR の SiO₂ 担 体を除いた各元素の吸着量は、200CT-Na よりも約 2 倍程度大きいこと が明らかとなった。これは、SiSCR の基体が多孔性の SiO₂ 担体である ため、吸着サイトが細孔内部まで存在し、それらが効率的に吸着反応に 寄与したことに依るものと考えられる。





Fig.1 Effect of contact time on adsorbed amount for Cs(I) and Sr(II)



原子力サイトにおいて、放射能汚染水から核種を吸着除去するには、 吸着材をカラムに充填した固定層を用いて処理に資することが想定 される。そこで本研究では、SiSCR を充填したカラムを用いて放射能 汚染水に含まれることが想定される Na(I), Mg(II), Ca(II)及び Sr(II)の 吸着破過挙動を検討した。Fig.2 に SiSCR を充填したカラムによる Na(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II)混合溶液の吸着破過試験結果を示す。Fig.2 より放射能汚染水において最も含有量が高いと想定される Na(I)は最 も早く溶出し、次いで Mg(II), Ca(II), Sr(II)の順で破過することが明ら かとなった。また、Na(I), Mg(II), Ca(II)は追い出しが確認され、Sr(II) 破過後のカラム内残存率は、Na(I):21%, Mg(II):46%, Ca(II):71% であった。このことから、SiSCR 充填カラムを用いることで効率的に Sr(II)を吸着除去できることが明らかとなった。

本提案では、放射性廃棄物減容の観点から、SiSCR に吸着した元 素は溶離し、SiSCR の再利用を想定している。そこで本研究では、 SiSCR に吸着した元素の溶離特性についても検討を加えた。Fig.3 に 各元素のクロマト溶離試験結果を示す。Fig.3 より何れの元素におい ても急峻な溶離ピークが示された。一価元素である Cs(I)は最大で 8 倍程度の濃縮が確認され、1 BV 以内の溶離液の通液により、ほぼ全

量の回収が可能であった。二価元素のSr(II)では最大で6倍程 度の濃縮が確認され、2BV以内の溶離液の通液により、ほぼ 全量のSr(II)が回収できた。一価元素では二価元素と比較して 結合手が少なく結合が弱いことや、酸領域において吸着分配 係数が顕著に低いためH+との競争吸着反応により、脱離が容 易であったと考えられる。この結果より、価数の低い元素ほ ど溶離液を減容できることが確認された。本研究の成果より、 放射能汚染水に含まれる核種等の吸着除去にSiSCRの適用性 が示唆された共に、再利用できることも明らかとなった。

筆者らは、使用済みの廃吸着材を放射能汚染水の成分をマ トリックスとしたホウ酸ガラスにより固定化することを提案 している。そこで本研究では、最初に放射能汚染水に含まれ る Na がホウ酸ガラスに及ぼす影響について検討した。Fig.4 に Na を内包したホウ酸ガラスの外観写真を示す。Fig.4 より Na を内包したホウ酸ガラスは透明であり、且つ強度にも優れ ることが明らかとなった。次いで、Naの影響を確認するため に Na の添加量を変化した際のホウ酸ガラスの性状観察を行 った。Fig.5 に Na 添加量を変化させたホウ酸ガラスの外観写 真及び XRD 結果を示す。Fig.5 より、B: Na=1: 0.5 で混合し た試料(以下、Na 充填率を x 添加)では、光沢がある透明な 固化体が得られ、XRD の回折パターンにはピークが検出され なかった。このことから、本試験で得られたホウ酸マトリッ クスはアモルファス化していることが確認された。一方、0.6、 0.7 添加では、両固化体共に白色析出物の生成が確認され、 XRD の結果では NaCl のピークが検出された。これらのこと から、ホウ酸ガラスに対する NaCl の最大充填率は B: Na=1:



Fig.4 External view of B-Na glass



Fig.5 External view and result of X-ray diffraction of B-Na matrix different of the compounding ratio



B-Na-Adsorbents matrix

0.5 付近であると考えられた。次に Na=0.5 添加にゼオライトを添加した固化体について検討した。Fig.6 に SiSCR 及びゼオライトを添加した固化体の外観写真及び XRD 結果を示す。Fig.6 より試料には、析出物が確認されず、 XRD の結果ではピークが検出されなかった。このことから、何れの吸着材を添加した場合においてもホウ酸マト リックスはアモルファス構造を維持していることが示され、廃吸着材を固定化できる可能性が示唆された。 【参考文献】

1) Y-Z. Wei, T. Arai, H. Hoshi, M. Kumagai, A. Bruggeman, P. Goethals, Nuclear Technology. 149 (2005), P.217-231