

天然ゼオライト含有不織布によるセシウムの捕集および脱離

The adsorption and desorption of cesium ion with non-woven cloth containing natural Itaya zeolite

(山形大院理工¹, 山形大工², 福田組³, ジークライト⁴)

遠藤昌敏¹, 瀧澤典史¹, 村松なつみ¹, 吉川栄史¹, 川井貴裕¹, 鶴沼英郎¹, 佐々木貴史²,
小林正利³, 正野晶久⁴, 武山芳行⁴, 上泉秀人⁴, 加原友夫⁴

Masatoshi Endo¹, Norifumi Takizawa¹, Natsumi Muramatsu¹, Eishi Yoshikawa¹, Takahiro Kawai¹,
Hidero Unuma¹, Atsushi Sasaki², Masatoshi Kobayashi³, Akihisa Masano⁴, Yoshiyuki Takeyama⁴,
Hideto Kamiizumi⁴ and Tomoo Kahara⁴

¹ Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

² Faculty of Engineering, Yamagata University

³ Fukudagumi Co., Ltd ⁴ Zeeklite Co., Ltd

【緒言】

原発事故で環境中に飛散した放射性セシウムに対する様々な吸着材が研究・応用されてきている。セシウム顔料として使用されるフェロシアン化合物のプルシアンブルーはセシウムに対して高い捕集能力を持つことが知られているが、安定性、コスト、安全面などにおいて課題を有するなど、より安定で安価な捕集剤の検討が要望されている。今回注目したゼオライトはイオン交換能、吸着能、触媒能などの特性があり、排水処理、土壌改良剤、消臭剤などに利用されている。また、ゼオライトはセシウムの捕集に対して高い選択性があることが知られているが、山形県米沢市板谷で産出される天然ゼオライトは安価、良質かつ埋蔵量が豊富なため、捕集剤および機能性担体としての有効活用が期待されている。本研究では天然ゼオライトに対するセシウムの吸着挙動について基礎的な検討を行い、ゼオライトの微粉化に伴う飛散防止と回収作業の簡易化のために、ゼオライトを不織布に保持させた吸着シートについて検討を行った。さらにセシウムは土壌中の粘土鉱物(層状ケイ酸塩)に強く取り込まれることが確認されているが、ゼオライトおよび土壌に吸着させたセシウムの脱離挙動についても考察した。

【実験】

実験には山形県米沢市産のクリノプチロライトとモルデナイトの混合物を主成分とした天然ゼオライト(ジークライト株式会社提供)を、粒径0.2mm以下に粉碎し粒度をそろえて使用した。セシウム溶液としては安定同位体のCs-133を用いた。粉末状のゼオライト0.5gを1ppmの塩化セシウム水溶液50ml(Cs⁺:50μg)に適宜添加し、2時間攪拌後、メンブレンフィルター(0.20μm)でろ過し、ICP-MS(ELAN DRC II)にてCs⁺濃度を測定した。不織布を用いた実験では、単位面積当たりの重量で規定してゼオライトを含有させた吸着シートを1cm²に裁断して同様に実験を行った。

【結果および考察】

低濃度のCs⁺はろ紙、ガラス器具、プラスチック類にも吸着し、濃度が低下するため取扱いには注意を要した。ケイ酸塩が主成分であるバーミキュライト等の粘土鉱物はSiO₄骨格の酸素部分が負に帯電しているため、カチオンのCs⁺を強く吸着する。同様にゼオライトは表面積が非常に大きく、静電的な吸着以外に併せてK⁺, Na⁺とのイオン交換によりCs⁺を捕集する。板谷産天然ゼオライトおよび米沢地区田圃土壌によるCs⁺の吸着について検討したところ、いずれも短時間で平衡に達し、天然ゼオライトでは5分の攪拌で98%、土壌は10分で85%捕集された。クリノプチロライトとモルデナイトの混合物を主成分とした天然ゼオライトは土壌よりも高い捕集率を示した(Fig.1)。

Cs⁺は幅広い pH 領域で天然ゼオライトに捕集された。土壌では Cs⁺捕集が pH の変化に大きな影響を受けた。一般的に粘土鉱物は酸性側では正に帯電し、塩基性側では負に帯電し、天然ゼオライトは高い捕集能力を持つため、酸性側でも捕集量が落ちなかった。

一般的に種々の細孔径を持つゼオライトは捕集するカチオンのイオンサイズによって選択性が異なる。過剰量の Na⁺, K⁺, NH₄⁺をそれぞれ添加したところ Na⁺<K⁺<NH₄⁺の順に Cs⁺の捕集が抑制された(Fig.2)。

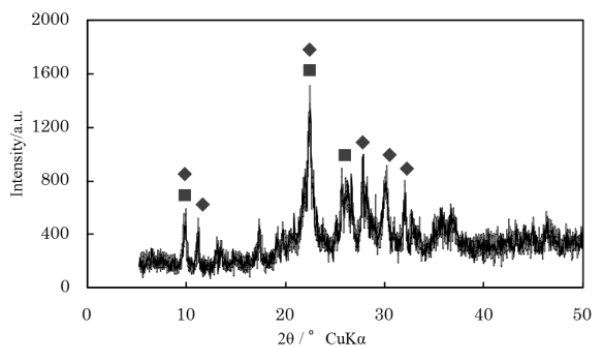


Fig.1 XRD peak pattern of the natural zeolite dried for 2 h at 60 °C.
(◆: Clinoptilolite, ■: Mordenite)

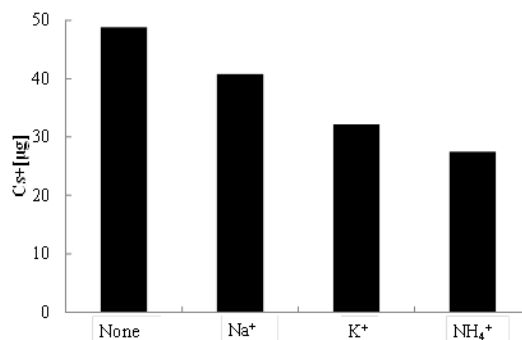


Fig.2 Influence of coexisting ions for collection of Cs⁺ (Cs⁺: 50 µg, added ions : 100ppm, non-woven : one sheet [1cm²])

Cs⁺濃度を 500ppm~10000ppm として天然ゼオライトによる捕集を行い、交換される陽イオンについて検討した。Cs⁺濃度が 500~1000ppm(Cs⁺:25~50mg)では 90%以上の捕集が確認され、主に Na⁺がイオン交換により放出された。1 価陽イオンのイオン半径が大きくなるにつれて、ゼオライトとの親和力が大きくなり (Na⁺<K⁺<NH₄⁺<Rb⁺<Cs⁺)、親和力の小さい Na⁺が先に放出された。Cs⁺濃度が 2000ppm を超えると K⁺, Ca²⁺とも交換された。用いた米沢市板谷産の天然ゼオライトの陽イオン交換容量は 131 cmol/kg であるが、今回の実験では 111 cmol/kg となり、交換容量に近い捕集が確認できた。

Cs⁺を捕集した吸着シートおよび土壌に 0.1M のアンモニウム塩溶液を加えて、攪拌したところ、リン酸水素二アンモニウムにおいて吸着シートからは約 70%(Fig.3)、土壌からは約 85%の Cs⁺が脱離した(Fig.4)。アンモニウム塩によって脱離量が異なり、脱離には NH₄⁺濃度、pH、アニオンの種類が関係していた。しかし、実際の土壌に吸着しているセシウムの量はわずかであるため、さらなる検討を要する。以上より、ゼオライト吸着シートはゼオライトの特性を生かしたままで難点を改善でき、有用な素材であることが確認できた。

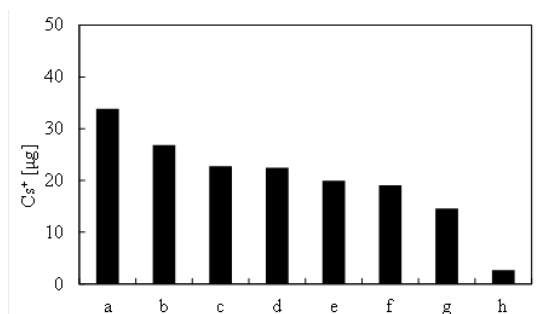


Fig.3 Desorption of Cs⁺ from non-woven cloth (a:(NH₄)₂HPO₄; b:CH₃COONH₄; c:NH₄Cl; d:(NH₄)₂(C₆H₄O₇); e:NH₄F; f:NH₄SCN; g:Na₂C₂O₄; h:HCl, [each eluent solutions 0.1 mol L⁻¹,Cs⁺49.2 µg])

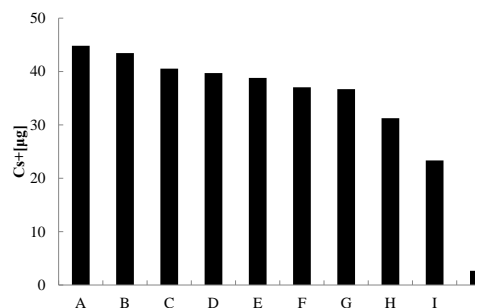


Fig. 4 Desorption of Cs⁺ from soil (A:NH₄H₂PO₄; B:CH₃COONH₄; C:NH₄SCN; D:NH₄Cl; E:(NH₄)₂H(C₃H₅O(COO)₃); F:NH₄F; G:(NH₄)₂HPO₄; H:HCl; I:Na₂C₂O₄; J:H₂O [eluent solutions 0.1 mol L⁻¹, Cs⁺ 50µg])