

福島原発事故放射能汚染水処理用高性能 Sr²⁺選択吸着剤の開発

研究代表者 香川大学創造工学部創造工学科 教授 馮 旗

1. 緒言

福島原発事故は原子炉の炉心メルトダウンによる大量の放射性物質の漏洩で周辺に多大な被害を与えた[1,2]。原子炉内の放射性物質は、地下水や雨水等の侵入により放射能汚染水となり、凍結壁を構築した今でも毎日 100 トンの汚染水が発生し、廃炉終了までの 30~40 年間には汚染水処理を行う必要がある。その処理は莫大なコストがかかり、より高効率低コストの処理技術の開発が廃炉処理の重要課題である。除染対象は 62 放射性核種があるが、主な放射性核種を表 1 に示す[3]。汚染水処理最大の難題は放射線量が高く沈殿分離の難しい Cs⁺と Sr²⁺の除去である。その理由は、汚染水には高濃度海水成分の Na⁺(10,800ppm)、Mg²⁺(1,280ppm)、Ca²⁺(412ppm)、K⁺(400ppm)が含まれており、その中から僅かな Sr²⁺(0.5ppm)、Cs⁺(1ppm)を除去するにあたり、Sr²⁺、Cs⁺は海水主成分と同じアルカリ、アルカリ土類元素で、性質が類似しているからであり、Sr²⁺と Cs⁺を除去するためには、高選択性吸着剤が不可欠である。

表 1 放射能汚染水の主な放射性核種濃度 (ベクレル) と半減期

核種	Sr-90	Sb-125	Ru-106	Cs-137	Co-60	I-129
放射能濃度 (Bq/cm ³)	9.2 × 10 ⁴ (29 Y)	100 (3 Y)	90 (1 Y)	17 (30 Y)	1.2 (5 Y)	7.1 × 10 ⁻² (1.6 × 10 ⁷ Y)

現在、放射能汚染水は多核種除去設備 (ALPS) などを含む複数の浄化設備で処理している[4,5]。まず、セシウム除去装置を用いて大部分の Cs⁺と Sr²⁺の除去を行い、さらに淡水化装置 (RO 装置) を用いて塩分を除去し、淡水化した水を原子炉の冷却水として再利用する。淡水処理で濃縮された汚染水 (RO 濃縮塩水) は、多核種除去設備 (ALPS) に送られ、トリウム以外の放射性核種をすべて除去する。現在の ALPS では、前処理設備の鉄共沈・炭酸塩沈殿処理で海水成分の Mg と Ca 等を取り除いた後、吸着塔で放射性核種を取り除く。この現行設備での廃棄物発生量のうち、前処理設備の鉄共沈・炭酸塩沈殿処理により発生するスラリーが 95% を占める。放射性廃棄物低減の観点から、鉄共沈・炭酸塩沈殿処理工程を失くして直接吸着塔で汚染水から放射性核種を取り除くことができ、かつ、現行多核種除去設備と同等以上除去できる高性能多核種除去設備の開発が期待される[6]。しかし、炭酸塩沈殿処理を行わないことから、Sr²⁺吸着除去の妨害物質である Ca²⁺、Mg²⁺などの海水成分が汚染水に多量に残留し、Sr²⁺吸着除去を妨げる。そのため、高性能多核種除去設備では、より高塩

濃度の汚染水を処理するために必要な妨害物質の影響を受け難い高選択な吸着剤の開発が求められている。現状では、 Cs^+ 吸着剤に関しては、結晶性シリコチタネート (CST) やフェロシアン化鉄吸着剤等、かなり高性能のものが開発されたが、高性能 Sr^{2+} 吸着剤の開発が進まず、高濃度海水成分溶液の処理ができていない[7]。低濃度海水成分溶液の処理でも、現状の吸着剤、結晶性シリコチタネート CST や二チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$) がかなり高価な上、選択吸着性能が不十分のため、汚染水処理のコストを大きく押し上げている。汚染水処理をより高効率低コストに行うため、高性能低コスト Sr^{2+} 吸着剤の開発が重要課題である。

本研究では、図 1 に示すイオンふるい型吸着剤の原理を利用して海水条件でも Sr^{2+} を選択的に吸着できる高性能吸着剤の開発を行う。イオンふるい効果とは、多孔性吸着剤が特定の大きさのイオンを選択的に吸着する挙動である[8]。図 1 に示すように多孔性吸着剤でイオンを吸着する場合、吸着剤の細孔より大きなイオン (Cs^+ 、 K^+) は、細孔内に入ることができず、表面にしか吸着されないため、吸着選択性と吸着容量が低い。一方、細孔より小さいイオン (Ca^{2+} 、 Na^+) は、細孔内に入ることができるが、結合が弱く吸着選択性が低い。しかし、吸着剤の細孔と同じ大きさのイオン (Sr^{2+}) を吸着する場合、吸着剤に非常に強く結合し、高い吸着選択性が得られる。マンガン酸化物は、優れたイオン交換性を示し、図 2 に示すような様々なトンネル構造と層状構造を形成することができる[9]。これらの多孔性構造を有するトンネルと層状マンガン酸化物から細孔径が Sr^{2+} の大きさに近いマンガン酸化物を利用すれば、高性能 Sr^{2+} 吸着剤を開発できる。本研究では、層状構造およびトンネル構造を有するマンガン酸化物イオンふるいの細孔径と Sr^{2+} イオン吸着との相関関係、すなわち、イオンふるい効果を解明し、 Sr^{2+} 吸着に最適な結晶構造や細孔径、さらに化学組成および合成条件を解明し、高選択性低コスト Sr^{2+} 吸着剤を開発する。

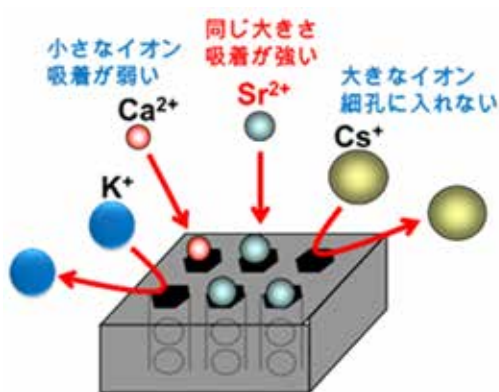


図 1 イオンふるい効果による特定の大きさのイオンを選択的に吸着除去するイオンふるい型吸着剤の原理

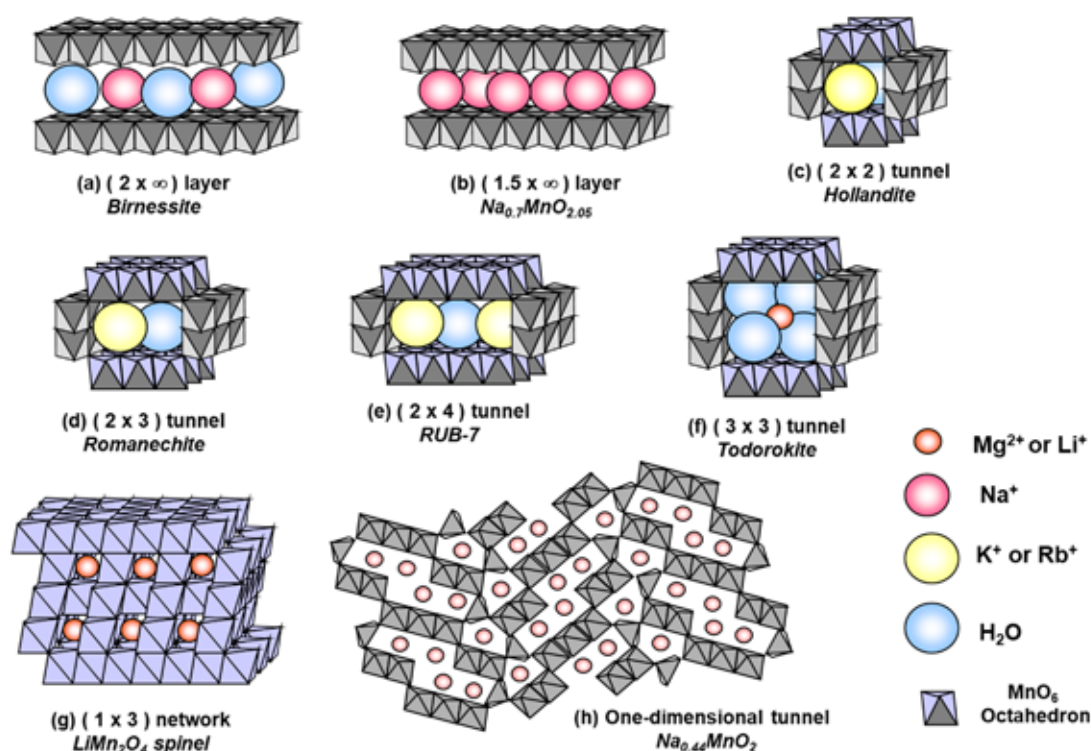


図2 トンネル構造と層状構造を有する多孔性マンガン酸化物の結晶構造

2. 実験方法

2.1 吸着剤の合成

Na-Mn-O 系吸着剤 (NMO) は、所定 Na/Mn モル比で Na_2CO_3 と MnCO_3 を混合し、エタノール溶媒を加えた後、ボールミルで粉碎した。これを乾燥させた後、所定温度、空气中で 4 時間焼成し、試料を合成した。第 3 金属成分を添加した Na-T-Mn-O 系吸着剤 (NTMO) は、所定モル比の Na_2CO_3 と MnCO_3 および第 3 金属成分を混合した試料を、NMO 試料の場合と同様に粉碎・焼成して合成した。第 3 金属成分はそれぞれ Li_2CO_3 、 CoCO_3 、 CuCO_3 、 MgO 、 NiCO_3 、 ZnO 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 を用いた。K-Mn-O 系吸着剤 (KMO) は、所定 K/Mn モル比の K_2CO_3 と MnCO_3 を混合し、NMO 試料の場合と同様に粉碎・焼成して合成した。第 3 金属成分を添加した K-T-Mn-O 系吸着剤 (KTMO) は、所定モル比の K_2CO_3 と MnCO_3 および第 3 金属成分を混合し、同様に粉碎・焼成して合成した。第 3 金属成分はそれぞれ Li_2CO_3 、 CoCO_3 、 CuCO_3 、 MgO 、 NiCO_3 、 ZnO 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 を用いた。

2.2 吸着剤の Sr^{2+} 吸着特性評価

吸着剤試料 0.05 g を Sr^{2+} 濃度が 10 ppm の天然海水溶液 50 ml に入れ、スターラーを用いて 2 日間攪拌し、 Sr^{2+} 吸着を行った。その後、ろ過して吸着剤と試験溶液を分

離した。ろ過した試験溶液の Sr^{2+} 濃度を ICP で測定した。 Sr^{2+} 吸着率 (%) は、吸着前と吸着後の Sr^{2+} 濃度から式 (1) により求めた。

$$\text{吸着率} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

ここで、 C_0 : 吸着前の Sr^{2+} 濃度 (ppm)、 C_t : 2 日間攪拌吸着後の Sr^{2+} 濃度 (ppm) である。吸着選択性パラメーターである分配係数 (K_d) の測定では、吸着剤試料 0.5 g を、 Sr^{2+} 濃度が 10 ppm の天然海水溶液 50ml に入れ、スターラーを用いて 2 日間攪拌し、 Sr^{2+} 吸着を行った。その後、ろ過して吸着剤と試験溶液を分離し、ろ過した試験溶液の Sr^{2+} 濃度を ICP で測定した。分配係数 K_d (mL/g) は吸着前と吸着後の Sr^{2+} 濃度および添加した吸着剤質量と試験溶液体積から式 (2) により求めた。

$$K_d = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

ここで、 C_0 : 吸着前の Sr^{2+} 濃度 (ppm)、 C_t : 2 日間攪拌吸着後の Sr^{2+} 濃度 (ppm)、 V : 試験溶液体積 (mL)、 m : 吸着剤質量 (g) である。天然海水は香川県屋島沖で採集したものを使用した。

Sr^{2+} カラム吸着では、造粒した NLMO 吸着剤 (粒径 : 0.3~0.6 mm) を ϕ 16 mm カラムに高さ 5 cm まで (体積 10 cm^3) 充填した。吸着剤を充填したカラムに所定流速で Sr^{2+} を含有する疑似処理溶液を流し、1 日毎にカラム出口の溶液をサンプリングし、 Sr^{2+} 濃度を ICP で測定し、溶離液の体積と Sr^{2+} 濃度変化を調べた。

3. 結果および考察

3. 1 Na-Mn-O 系マンガ氧化物吸着剤の合成と Sr^{2+} バッチ吸着特性

本研究では、まず、 Sr^{2+} イオン (イオン半径 0.130 nm) と同じくらいの大きさの Na^+ イオン (イオン半径 0.116 nm) を鋳型としてマンガ成分と混合・焼成し、 Sr^{2+} と同じ大きさの細孔を有する多孔性マンガ氧化物結晶を合成することにより、 Sr^{2+} 高選択イオンふるい型吸着剤の開発を検討した。実用化可能な合成方法として、量産しやすい固相反応法を採用した。さらにこれらの吸着剤の吸着性能を向上させるため、第 3 の金属成分 ($T = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ti}$ 等) を添加したマンガ氧化物イオンふるいを合成した。バッチ吸着実験の結果から合成温度、吸着剤組成比、添加元素などの影響を明らかにし、合成条件の最適化を行った。

図 3 には、モル比 $\text{Na}/\text{Mn}=0.4\sim 1.0$ の割合で Na_2CO_3 と MnCO_3 原料を混合し、 500°C の焼成温度で合成した NMO 試料の XRD パターンを示す。 $\text{Na}/\text{Mn}=0.4$ では、トンネル構造を有する $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ と $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$ マンガ氧化物が生成した。 $\text{Na}/\text{Mn}=0.5$ ではトンネル構造を有する $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ と層状構造を有する $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ が生成した。さらに $\text{Na}/\text{Mn}=0.6$ 以上では主に層状構造を有する $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ が生成した。 $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$ マンガ氧化物はロマネサイト型 (2×3) トンネル構造を有し、トンネル

内に Na^+ イオンが入っており、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ マンガン酸化物は複合トンネル構造を有し、トンネル内に Na^+ イオンが入っている。 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ は層状構造を有し、層間に Na^+ イオンが入り、基底面間隔が 0.56 nm である。これらのマンガン酸化物の構造は図 2 に示した通りである。

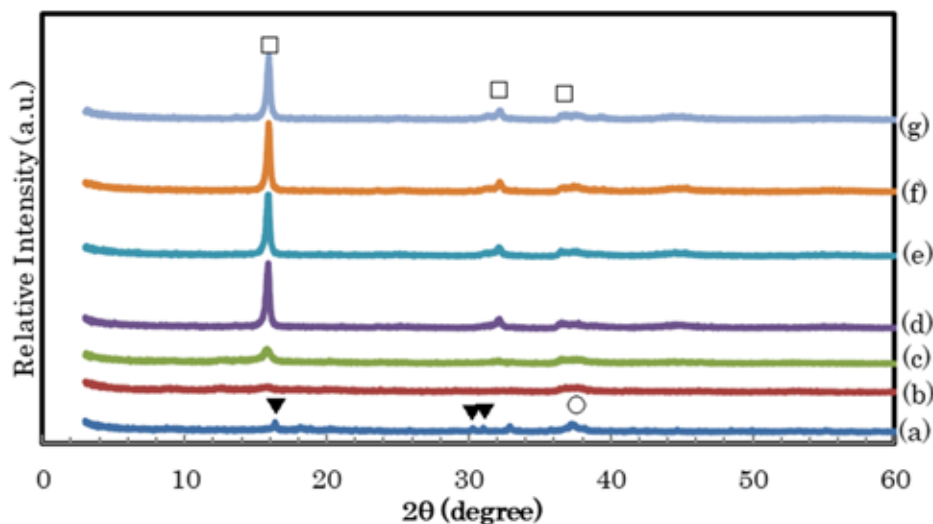


図 3 Na_2CO_3 と MnCO_3 原料を混合し、 500°C で合成した NMO 試料の XRD パターン Na/Mn モル比が (a) 0.4, (b) 0.5, (c) 0.6, (d) 0.7, (e) 0.8, (f) 0.9 and (g) 1.0
 \square : $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$, \blacktriangledown : $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$, \circ : $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$

合成した NMO 試料の Sr^{2+} 吸着特性をバッチ吸着法で調べた。図 4 には 10 ppm Sr^{2+} を含有する海水条件での Sr^{2+} 吸着率 (%) と合成試料の Na/Mn モル比との関係を示す。

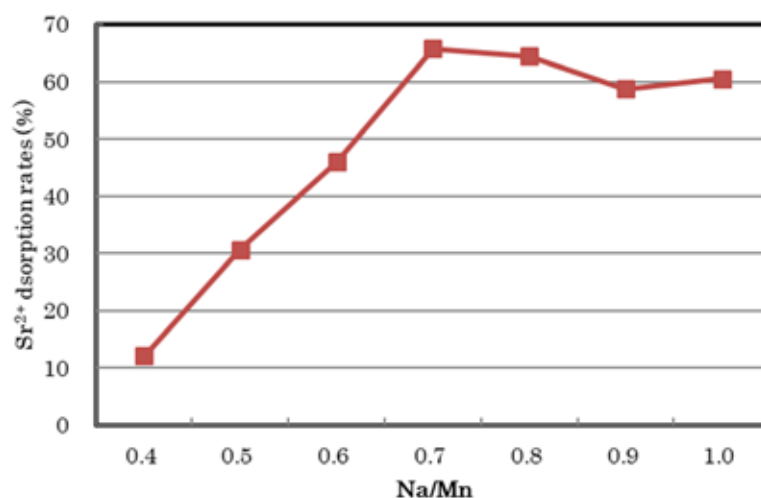


図 4 500°C で合成した NMO 試料の海水条件における Sr^{2+} 吸着率の Na/Mn モル比の依存性 (吸着条件: 10 ppm Sr^{2+} を含有する海水、吸着剤量 (g) / 吸着液体積 (L) = 1.0g/L)

Na/Mn モル比の増加に伴い、 Sr^{2+} 吸着率が増加し、 $\text{Na}/\text{Mn} = 0.7$ 付近に最大値となり、それから少し減少していくことがわかった。図 3 に示すように $\text{Na}/\text{Mn}=0.4$ では、主に (2×3) トンネル構造を有する $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$ マンガン酸化物が生成した。トンネルのサイズは Sr^{2+} イオンより大きいため、 Sr^{2+} 吸着が弱い。 $\text{Na}/\text{Mn}=0.5$ では主に複合トンネル構造を有する $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ マンガン酸化物が生成した。 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ マンガン酸化物のトンネルサイズは、 Sr^{2+} イオンより若干小さいため、 Sr^{2+} イオンがトンネル内に入りにくいので、 Sr^{2+} 吸着率が低いと考えられる。さらにこれらのトンネルマンガン酸化物は一次元トンネル構造であるため、イオン交換反応時におけるイオンの入れ替えがしにくいことも吸着性能に影響すると考えられる。一方、 $\text{Na}/\text{Mn}=0.7$ では $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 層状マンガン酸化物が生成し、その層間距離が Sr^{2+} イオンのサイズに近い上、イオン交換反応時のイオン入れ替えがしやすいため、 Sr^{2+} 吸着率が高いと考えられる。以上の結果から層状マンガン酸化物やトンネルマンガン酸化物は Sr^{2+} 吸着において顕著なイオンふるい効果を示した。効率的に Sr^{2+} イオンを吸着するため、トンネル構造より層状構造のほうが有利であり、 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 層状マンガン酸化物は Sr^{2+} イオン吸着に適することを明らかにした。

$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 層状マンガン酸化物の吸着性能を向上するため、 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ の層状構造に第 3 金属成分 T を添加した $\text{Na}_{0.7}\text{T}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2.05}$ (NTMO) 吸着剤を合成した。図 5 には第 3 金属成分 Li, Co, Cu, Mg, Ni, Zn, Al, Fe, Ti, Nb, V を添加し 500°C 、4 時間焼成して合成した NTMO 試料の XRD 測定結果を示す。Li 添加試料では、 $\text{Na}/\text{Li}/\text{Mn}$ モル比 $= 0.6/0.15/0.85$ とし、その他の試料では $\text{Na}/\text{T}/\text{Mn}$ モル比 $= 0.6/0.2/0.8$ とした。Li, Co, Cu, Mg, Ni, Zn, Al, Fe, Ti を添加した NTMO 試料では、 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 層状構造結晶相が生成した。また、Zn, Al, Fe, Ti を添加した試料では、 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 層状構造結晶相の他に Zn, Al, Fe, Ti 酸化物の生成も観測された。これは、Zn, Al, Fe, Ti 成分が $\text{Na}_{0.7}\text{T}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2.05}$ 層状構造に取り込みにくいために、 500°C の反応条件では未反応の酸化物として残留していると示唆される。5 価の Nb と V を添加した試料では、 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 層状構造結晶相が生成されておらず、 NaTO_3 と Mn_2O_3 の生成が確認された。

合成した NMO と NTMO 吸着剤の海水条件における Sr^{2+} 吸着率を測定し、その結果を図 6 に示す。NTMO 吸着剤の中では、Na-Li-Mn-O (NLMO) 吸着剤が最も高い Sr^{2+} イオン吸着率を示し、 Sr^{2+} イオン吸着率が Na-Mn-O (NMO) 吸着剤より高い。Na-Cu-Mn-O (NLMO) 吸着剤は NMO 吸着剤とほぼ同じぐらいの Sr^{2+} イオン吸着率を示した。全体的には、 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 層状構造結晶相が生成した NTMO 試料が比較的高い Sr^{2+} イオン吸着率を示すが、生成しない Na-Nb-Mn-O と Na-V-Mn-O 試料の Sr^{2+} イオン吸着率が低い。この結果から $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 結晶相は Sr^{2+} イオン吸着に有効であることがわかった。また、Na-Zn-Mn-O、Na-Al-Mn-O、Na-Fe-Mn-O、Na-Ti-Mn-O 系吸着剤では、未反応酸化物が多く残留していたため、 Sr^{2+} イオン吸着性能が低下し

たとえられる。以上の結果から Li の添加により吸着剤の Sr^{2+} イオン吸着性能を向上させることができることがわかった。

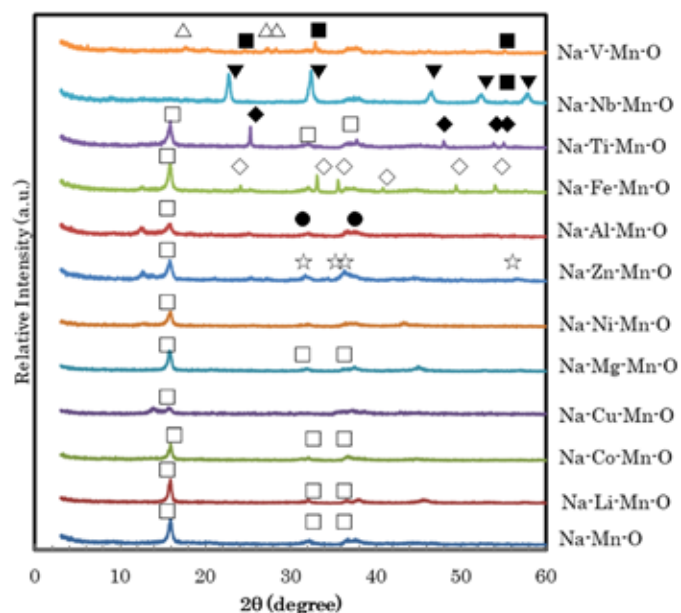


図5 500°Cで合成した NTMO 試料の XRD パターン Na/Li/Mn モル比 = 0.6/0.15/0.85、Na/T/Mn モル比 = 0.6/0.2/0.8 (T = Co、Cu、Mg、Ni、Zn、Al、Fe、Ti、Nb、V) □ : $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$, ☆ : ZnO, ● : Al_2O_3 , ◇ : Fe_2O_3 , ◆ : TiO_2 , ▼ : NaNbO_3 , ■ : Mn_2O_3 , △ : NaVO_3

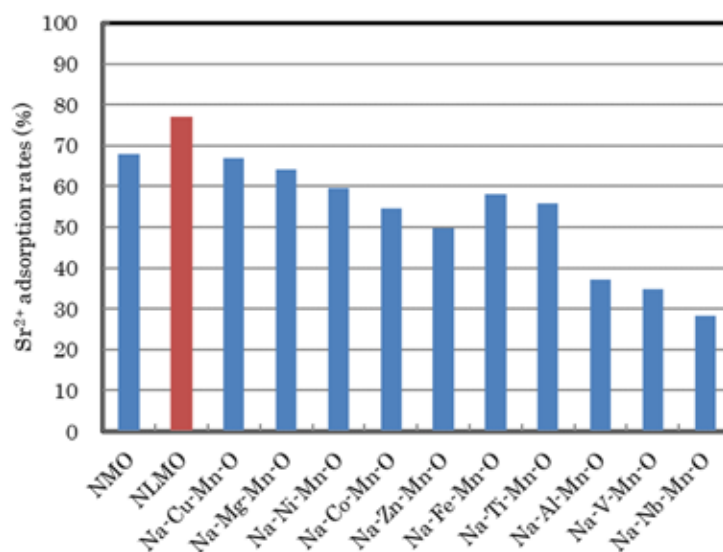


図6 500°Cで合成した NMO と NTMO 試料の海水条件における Sr^{2+} 吸着率 (吸着条件 : 10 ppm Sr^{2+} を含有する海水、吸着剤量 (g) / 吸着液体積 (L) = 1.0 g/L)

3. 2 K-Mn-O 系マンガ氧化物吸着剤の合成と Sr²⁺バッチ吸着特性

多孔性マンガ氧化物の細孔径による Sr²⁺イオン吸着への影響を調べるため、さらに Sr²⁺イオン(イオン半径 0.130 nm)より少し大きい K⁺イオン(イオン半径 0.152 nm)を鋳型として用いてトンネル構造および層状構造のマンガ氧化物を合成し、Sr²⁺イオン吸着特性を調べた。図 7 には、モル比 K/Mn=0.2~1.0 の割合で K₂CO₃ と MnCO₃ 原料を混合し、500°C の焼成温度で合成した KMO 試料の XRD パターンを示す。K/Mn=0.2 と 0.3 では、主にホランダイト型 (2×2) トンネル構造の K₂Mn₈O₁₆ 結晶相が生成し、K/Mn=0.4 以上では、主に層状構造の K₂Mn₄O₈ 結晶相が生成した。K/Mn=0.6 以上になると、少量の未知不純物のピークも観測された。同じ原料を同様に 400°C および 600°C で焼成し、試料を合成した。同様にトンネル構造の K₂Mn₈O₁₆ 結晶相と層状構造の K₂Mn₄O₈ 結晶相が生成したが、合成温度が高くなるにつれて生成した結晶相の結晶性は高くなることが観測された。K₂Mn₄O₈ 結晶相の層状構造は Na_{0.7}MnO_{2.05} と類似し、層間に K⁺イオンが入っており、そのため、基底面間隔が Na_{0.7}MnO_{2.05} (0.56 nm) より大きく 0.69 nm となっており、層間距離が大きくなる。

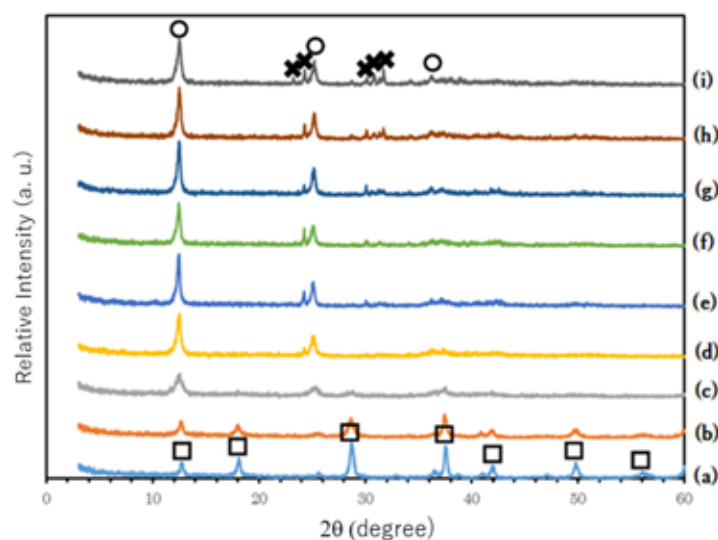


図 7 500°C で合成した KMO 試料の XRD パターン (K/Mn モル比が (a) 0.2, (b) 0.3, (c) 0.4, (d) 0.5, (e) 0.6, (f) 0.7, (g) 0.8, (h) 0.9, (i) 1.0、○ : K₂Mn₄O₈; □ : K₂Mn₈O₁₆; × : 不純物)

合成した KMO 試料の Sr²⁺吸着特性をバッチ吸着法で調べ、その結果を図 8 に示す。海水条件における Sr²⁺吸着率は合成温度および K/Mn に大きく依存することがわかった。どの焼成温度の場合も K/Mn の増加に伴い、Sr²⁺吸着量がまず増加し、K/Mn=0.4 付近で Sr²⁺吸着率の最大値を示し、その後、減少し、K/Mn=0.7 以上ではほぼ一定となる。また、同じ K/Mn では焼成温度の増加に伴い、Sr²⁺吸着率が低下し、400°C > 500°C

>600°Cの順になっている。XRDの結果から $K/Mn=0.2\sim 0.3$ では主に $K_2Mn_8O_{16}$ トンネルマンガン酸化物が生成し、 $K/Mn = 0.4\sim 1.0$ では主に $K_2Mn_4O_8$ 層状マンガン酸化物が生成した。この結果から $K_2Mn_4O_8$ 層状構造は $K_2Mn_8O_{16}$ トンネル構造より Sr^{2+} 吸着に適していることが明らかになった。 $K/Mn=0.6$ 以上での Sr^{2+} 吸着率の低下は不純物の生成によるものである。焼成温度の増加にともない Sr^{2+} 吸着性能が低下したのは、結晶性のよい試料が大きくなり、吸着した Sr^{2+} が結晶粒子内部への拡散距離が長くなり、さらに比表面積の減少により溶液との接触面積が減少し、吸着速度の低下によって吸着率が減少したからと考えられる。また、600°C以上の高温で合成したマンガン酸化物では $Mn(IV)$ が $Mn(III)$ に変化しやすく、 $Mn(III)$ の増加により陽イオン交換性が低下したと考えられる。しかし、KMO 試料の最大吸着率 ($K/Mn=0.4$ 、400°C) が約 50%であり、NMO 試料の 67%より低い。この結果から $Na_{0.7}MnO_{2.05}$ 層状構造の層間距離は $K_2Mn_4O_8$ 層状構造の層間距離より Sr^{2+} イオンのサイズに近いと、イオンふるい効果がより顕著であり、 Sr^{2+} イオンの選択吸着性が高い。

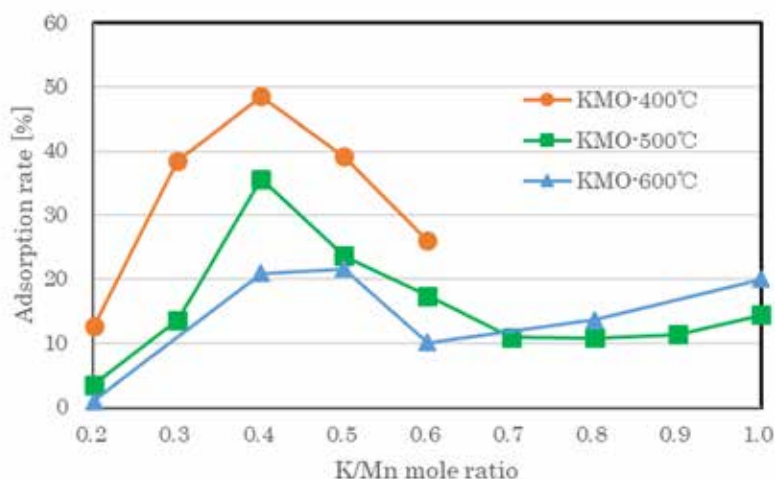


図8 各温度で合成した KMO 試料の海水条件における Sr^{2+} 吸着率の K/Mn モル比の依存性 (吸着条件: 10 ppm Sr^{2+} を含有する海水、吸着剤量 (g) / 吸着液体積 (L) = 1.0 g/L)

NMO 試料の場合と同様に $K_2Mn_4O_8$ 層状マンガン酸化物の吸着性能を向上するため、第 3 金属成分 T (T=Li, Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Al) を添加した $K_2T_xMn_{4-x}O_8$ (KTMO) 試料を合成した。図 9 には第 3 金属成分を添加し 500°C で合成した KTMO 試料の XRD パターンを示す。Li 添加試料では、 $K/Li/Mn$ モル比 = 0.4/0.15/0.85 とし、その他の試料では $K/T/Mn$ モル比 = 0.4/0.2/0.8 とした。すべての試料は $K_2Mn_4O_8$ 層状構造結晶相が生成し、未反応の酸化物の残留が見られず、NMO 系試料と比べ反応性が高く、添加した第 3 金属成分が層状構造に取り込まれたことが示唆される。これらの試料では KCuMO 試料がもっとも結晶性が高い。

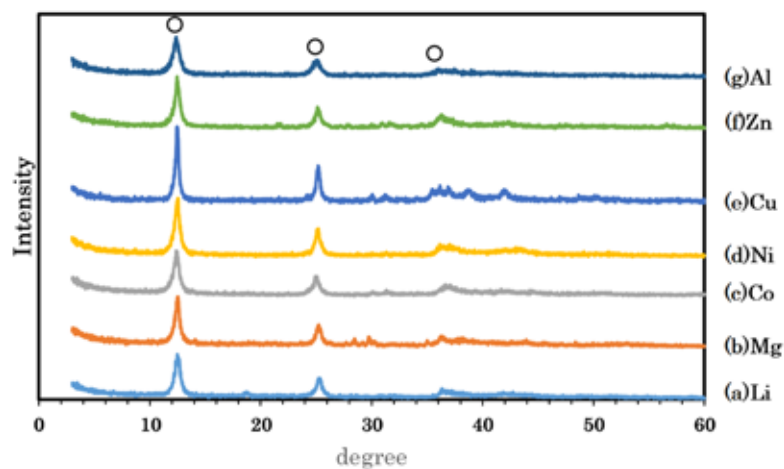


図9 500°Cで合成したKTMO試料のXRDパターン(K/Li/Mnモル比=0.4/0.15/0.85、K/T/Mnモル比=0.4/0.2/0.8 (T= Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Al)、○ : $K_2T_xMn_{4-x}O_8$)

合成したKMOとKTMO吸着剤の海水条件における Sr^{2+} 吸着率を測定し、その結果を図10に示す。NTMO吸着剤の中では、 Sr^{2+} イオン吸着率が $KNiMO > KMgMO > KCuMO > KMO > KLiMO > KAIMO > KZnMO$ の順で減少していく。すなわち、 $KNiMO$ 試料が最も高い Sr^{2+} イオン吸着率を示した。 $KNiMO$ 、 $KMgMO$ 、 $KCuMO$ 試料は第3金属成分の添加によって Sr^{2+} イオン吸着性能が向上した。しかし、 $KNiMO$ 試料の Sr^{2+} イオン吸着率(60%)はNLMO試料の Sr^{2+} イオン吸着率(76%)より低い。この結果から $Na_{0.7}MnO_{2.05}$ 層状構造は $K_2Mn_4O_8$ 層状構造より Sr^{2+} イオン選択吸着に適することがわかった。

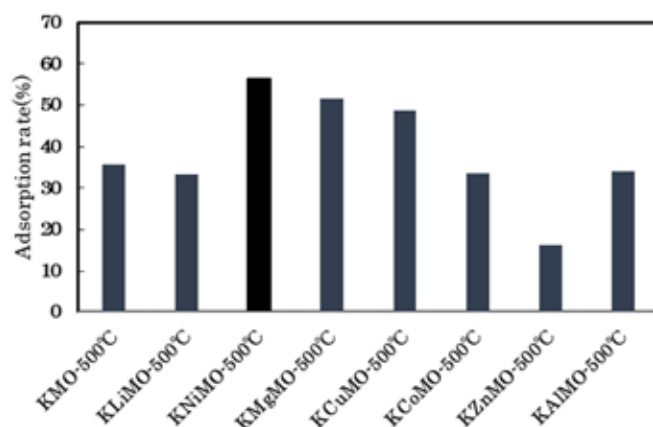


図10 500°Cで合成したKMOとKTMO試料の海水条件における Sr^{2+} 吸着率(吸着条件: 10 ppm Sr^{2+} を含有する海水、吸着剤量(g)/吸着液体積(L)=1.0 g/L)

3. 3 マンガン酸化物系吸着剤と従来の吸着剤の Sr²⁺吸着性能比較

本研究で開発したマンガン酸化物系吸着剤と従来の吸着剤とを比較するため、各種吸着剤の海水条件における Sr²⁺吸着分配係数 (K_d) を測定した。分配係数は吸着剤のイオン吸着の選択性を表すパラメーターである。本研究で合成したマンガン酸化物吸着剤 Na-Li-Mn-O (NLMO)、Na-Mn-O (NMO)、K-Ni-Mn-O (KNiMO)、K-Mn-O (KMO)、Na_{0.44}MnO₂、K₂Mn₈O₁₆ および従来のチタン酸化物系吸着剤 K₂Ti₂O₅、K₂Ti₃O₇、K₂Ti₄O₉、さらに Sr²⁺吸着によく使われる結晶性シリコチタネート吸着剤 (CST)、A-Zeolite、水酸化アパタイト (Hap) の分配係数 (K_d) を図 11 に示す。従来の吸着剤では Hap < K₂Ti₃O₇ < K₂Ti₄O₉ < A-Zeolite < K₂Ti₂O₅ < CST 順で分配係数が増加し、Sr²⁺吸着選択性が増加した。CST、K₂Ti₂O₅、A-Zeolite 吸着剤は Sr²⁺吸着選択性が高く実際に福島原発事故の汚染水処理にも使用されている。その中で CST 吸着剤の選択性もっとも高く、文献にもよく報告された。Hap の Sr²⁺吸着もよく報告されたが、海水条件では Sr²⁺吸着選択性が非常に低く利用できないことが明らかである。本研究で開発したイオンふるい型マンガン酸化物吸着剤では K₂Mn₈O₁₆ < Na_{0.44}MnO₂ < KMO < KNiMO < NMO < NLMO の順で分配係数が増加し、Sr²⁺吸着選択性が増加した。その中で NLMO、NMO、KNiMO 吸着剤は、従来もっとも高性能の CST 吸着剤より分配係数が高く Sr²⁺吸着選択性が高い。特に NLMO 吸着剤は CST 吸着剤より分配係数が 20 倍以上も高く、高性能 Sr²⁺吸着剤として期待される。

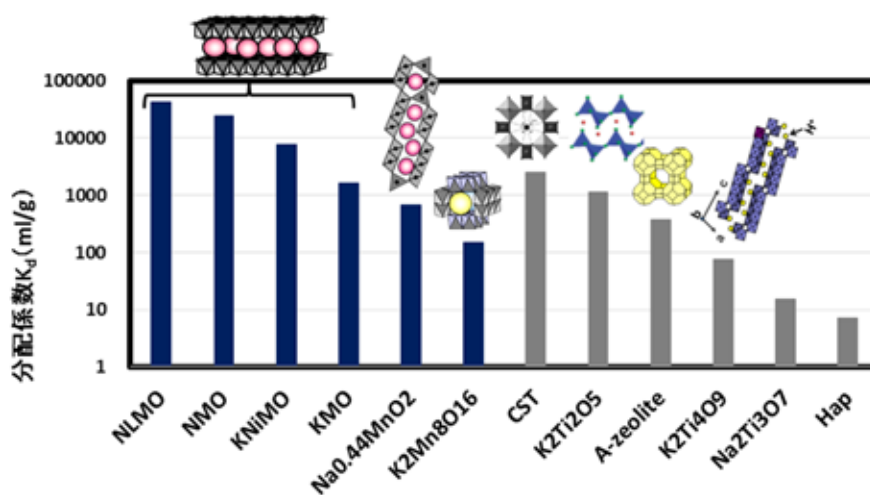


図 11 各種吸着剤の海水条件における Sr²⁺ 吸着分配係数 (K_d) の比較 (吸着条件 : 10 ppm Sr²⁺を含有する海水、吸着剤量 (g) /吸着液体積 (L) =10 g/L)

以上に述べた各種吸着剤の Sr²⁺吸着選択性は、イオンふるい効果で説明することができる。図 12 には吸着剤の分配係数 K_dと吸着イオンの半径および吸着剤細孔径との関係を示し、実線は実測値、点線は予測値である。吸着イオンのイオン半径と多孔性

吸着剤の細孔径とが一致すると、分配係数が急激に増大し最大値を示した後、減少していく。すなわち、多孔性吸着剤の細孔径と吸着イオンのイオン半径が対応し合うと、高い選択性が得られる。CST 吸着剤と A-Zeolite 吸着剤の細孔半径がそれぞれ約 0.17 と 0.21nm と推定され、 Sr^{2+} 半径 (0.13 nm) よりかなり大きく、 Sr^{2+} に対するふり吸着効果が小さく、十分な選択性が得られない。本研究開発のトンネル構造を有する $\text{K}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ と $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 吸着剤の細孔半径がそれぞれ約 0.15 と 0.12 nm と推定され、 Sr^{2+} 半径 (0.13 nm) より若干大きい、あるいは若干小さいため、選択性が不十分である。さらに一次元トンネル構造ではイオン交換反応におけるイオンの入れ替えが難しいため、吸着速度の低下による性能低下が示唆される。一方、層状構造を有する吸着剤ではイオン入れ替えが容易であり、トンネル構造よりイオン吸着性能が高い。 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 層状構造の細孔半径は Sr^{2+} 半径とほぼ同じであるため、非常に高い Sr^{2+} 選択吸着性を示す。 $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 層状構造の細孔半径は Sr^{2+} 半径より若干大きいため、 Sr^{2+} 選択吸着性が若干低いと説明できる。

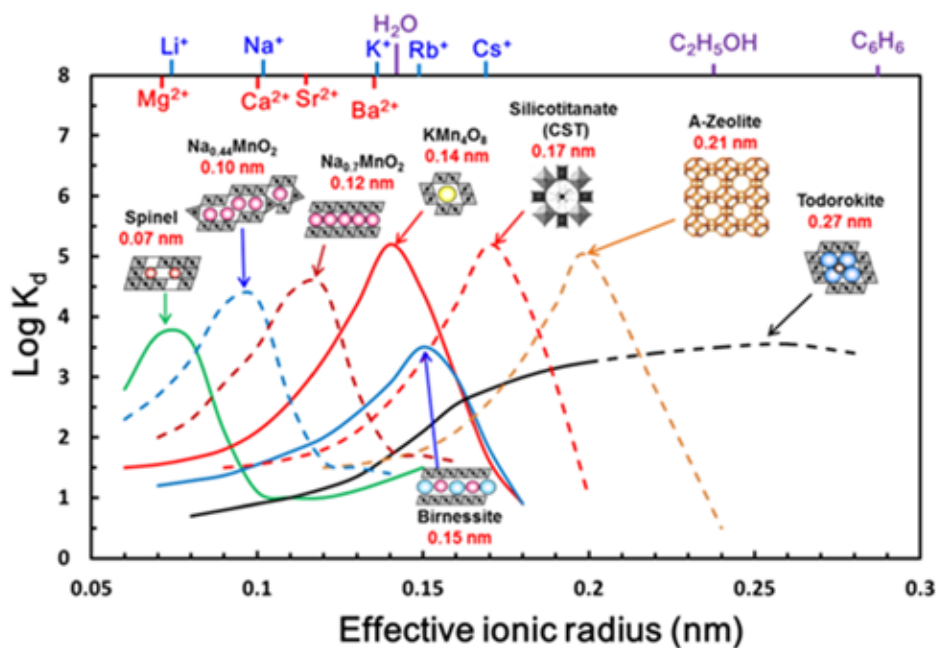


図 12 多孔性吸着剤のイオン吸着選択性 (K_d) と吸着イオンのイオン半径および吸着剤細孔径との関係 (イオンふるい効果)

3. 4 NLMO 吸着剤のカラム Sr^{2+} 吸着特性評価

現在、福島原発事故汚染水の放射性物質除去は、主にカラム法で実施されており、粉末吸着剤はカラム目詰まりのため、カラム吸着に使用できず、造粒する吸着剤が必要である[6]。実用化のために、以上に述べたもっとも高性能の NLMO 吸着剤を用いて吸着剤造粒体を作製し、カラム吸着実験を行った。さらに従来の吸着剤と比較するため、現在、福島原発事故汚染水処理に使用される $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 吸着剤との性能比較を行

った。造粒体の粒径が 0.3~0.6 mm であり、カラムは ϕ 16 mm、吸着剤の高さと体積がそれぞれ 5 cm と 10 cm³ である。K₂Ti₂O₅ 吸着剤と比較するため、文献[10]で報告された K₂Ti₂O₅ 吸着剤のカラム吸着実験と同じ条件で NLMO 吸着剤のカラム吸着を行い、その結果を図 13 に示す。疑似処理溶液の成分は 1 ppm Sr, 1 ppm Cs, 1 ppm Mg, 10 ppm Ca, 10,000 ppm Na であり、流速（空間速度）=20 BV/h である。BV はベッド体積であり、使用する吸着剤の体積に対応する。C₀ は処理前溶液の Sr²⁺濃度、C_t は処理後の溶離液の Sr²⁺濃度である。C_t/C₀=0 の場合、すべての Sr²⁺が吸着され、C_t/C₀=1 の場合、すべての Sr²⁺が吸着されずにカラムを通過する。C_t/C₀=5% を Sr²⁺の破過点とする場合、K₂Ti₂O₅ 吸着剤の処理能力が約 1200 BV である。一方、本研究で開発した NLMO 吸着剤の処理能力が約 4000 BV であり、K₂Ti₂O₅ 吸着剤の処理能力の 3 倍以上である。図 11 に示すように NLMO 吸着剤は K₂Ti₂O₅ 吸着剤より高い K_d 値を示し、バッチ吸着条件では高い Sr²⁺選択吸着性能を示した。カラム吸着条件でも NLMO 吸着剤の高い Sr²⁺選択吸着性能が発揮され、選択的に Sr²⁺を吸着除去できる。特に高塩濃度条件下では高選択性、すなわち大きい高い K_d 値が重要である。

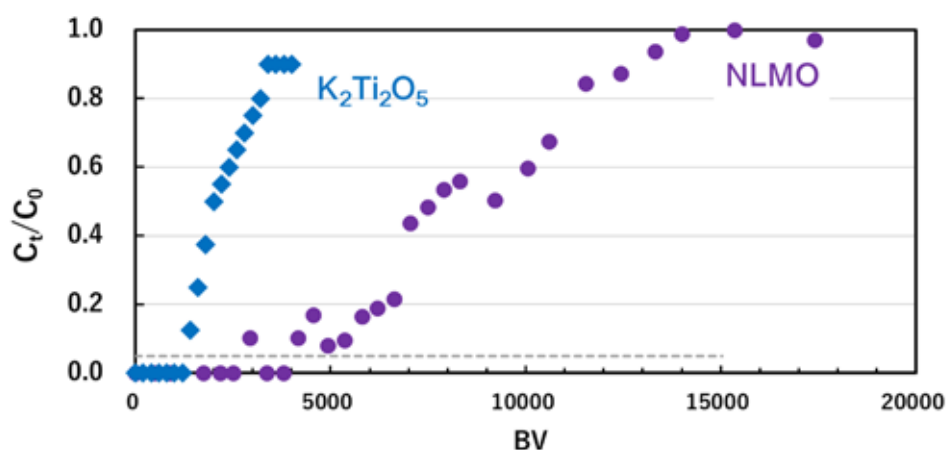


図 13 NLMO 吸着剤と従来の K₂Ti₂O₅ 吸着剤のカラム Sr²⁺吸着の性能比較（溶液成分：1 ppm Sr, 1 ppm Cs, 1 ppm Mg, 10 ppm Ca, 10,000 ppm Na；流速：20 BV/h（空間速度））

4. 結論

多孔性マンガン酸化物は優れたイオンふるい効果を示し、細孔径に対応する大きさを有する金属イオンを選択的に吸着する。Na_{0.7}MnO_{2.05} 層状構造の細孔径は Sr²⁺イオンのサイズに対応し、高い Sr²⁺イオン吸着性能を示す。Na_{0.7}MnO_{2.05} 層状マンガン酸化物の Sr²⁺イオン吸着特性は第 3 金属成分の添加によりさらに向上できる。Li を添加した NLMO 吸着剤はもっとも高い Sr²⁺イオン吸着選択性を示し、その分配係数は従来もっとも高性能の結晶性シリコチタネート吸着剤（CST）よりも 20 倍以上高い。

NLMO 吸着剤の高い選択性は、カラム吸着でも機能が発揮され、従来の $K_2Ti_2O_5$ 吸着剤より 3 倍以上の Sr^{2+} イオン吸着除去能力が得られ、福島原発汚染水処理に有望的な吸着剤と考えられる。今後、NLMO 吸着剤の実用化を進めていく予定である。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2018 年度技術研究助成により実施されました。ご支援により研究を大きく進展できましたこと、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Hirose, 2011 Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident: summary of regional, radioactive deposition monitoring results, *J. Environ. Radioactivity* 111, 13 (2012).
- [2] 東京電力(株)、「地震発生と事故」.
<<http://www.tepco.co.jp/decommission/accident/index-j.html>>
- [3] P.P. Povinec, K. Hirose, M. Aoyama, Radiostrontium in the Western North Pacific: Characteristics, Behavior, and the Fukushima Impact, *Environ. Sci. Technol.* 46, 10356 (2012).
- [4] 有馬由紀・竹内努・吉野晃、「福島第一原子力発電所の汚染水処理システムと東芝の取り組み」, *東芝レビュー*, 67(11), 54 (2012).
- [5] 東京電力(株)「汚染水の浄化処理」.
<<http://www.tepco.co.jp/decommission/planaction/alps/index-j.html>>
- [6] 東京電力(株)、日立GEニュークリア、エナジー(株)、(株)東芝、「第1回高性能多核種除去設備タスクフォース 高性能多核種除去設備整備実証事業の概要」(2013).
<http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/131129/131129_03d.pdf>
- [7] 可児祐子・浅野隆、「セシウム・ストロンチウム同時吸着剤の開発」, *Isotope News*, 2013年12月号, 716.
- [8] 大井健太、『無機イオン交換体—選択的分離機能の発現と応用』エヌ・ティー・エス (2010) .
- [9] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, Manganese oxide porous crystals, *J. Mater. Chem.* 9, 319 (1999).
- [10] 森浩一、岩崎守、三村均、神田仁智、*J. Ion Exchange*, 26, 34 (2015).