



ケイ酸水溶液による高濃度汚染水、 汚染土壌中のストロンチウムの回収技術

露木 尚光

Tsuyuki Naomitsu

1. はじめに

東京電力(株)福島第一原子力発電所事故により日夜除染作業や汚染水の処理に追われ、正に深刻な状況である。早急に処理を遂行しなければならず、我が国の技術力が問われていると言わざるを得ない。実際に行っている除染作業は高圧洗浄するとか、土壌の表面を剥離して保管するなどである。しかし、最終処分場の確保は難しいと聞いている。報道によると現在は除染装置、アルプス(ALPS)によってセシウム(Cs)などの多核種を処理しているようである。その方法はゼオライトなどによるイオン交換や吸着によるものであろう(詳細は関係する機関のホームページを参照)¹⁾。再三のトラブル続きのようで、この方法もなかなか厳しい状況のようである。

二次公害を発生することなく、効率良く、ほぼ完全に、迅速に除去して固定化する方法を提案してみたい²⁻⁶⁾。

2. 従来の金属イオンの除去方法

一般的な重金属の分離は、分析化学では6族法により塩化物で沈殿させるか、硫化水素で硫化物にして沈殿させるか、アルカリや炭酸塩により沈殿させるかで分離除去する方法がある。現実には硫化水素は使えないし、塩化物で沈殿するものはごく限られた水銀、銀、鉛イオン等である。したがって、アルカリにより水酸化物

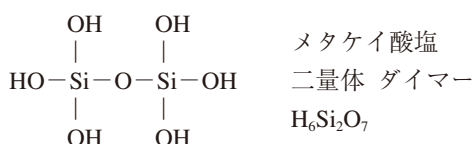
にするか、若しくは炭酸塩、硫酸塩にするかで方法が決まる。ただし、この方法でアルカリ金属のCsを沈殿させることは難しい。他方、ストロンチウム(Sr)は分類では5族に属し、分族試薬は炭酸塩である。したがって、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)として沈殿して過する。しかしながら、炭酸塩はSrには効果があるとしてもほかの核種、例えば、Csや鉛(Pb)、ニッケル(Ni)などの核種に対しては期待できない。できることなら、多くの核種に対しても分離できるのが望ましい。

3. 高濃度ケイ酸水溶液の特性

筆者は別の目的のために高濃度ケイ酸水溶液を開発していたが、この溶液をSrやCsの除染に効果があるかどうか検討してみた。この溶液は特殊な方法で製造したもので、ある程度大量に合成できる装置を開発した。得られたケイ酸水溶液は製造条件の違いにより、SIONT A型(酸性)、SIONT B型(アルカリ性)の2種類のタイプを製造しているが、本技術ではアルカリ性のB型の方が良好な結果が得られている。

シリカ(SiO_2)はほとんど水に溶けないが、特殊な方法で溶けるようにしたものである。その濃度(SIONT B型)は SiO_2 換算で20,000 mg/Lである。これはICP-MS(内標準法)により測定したものである。ただし、モリブデン法ではオルトケイ酸塩(H_4SiO_4)が測定され、

6.87%である。この方法はオルトケイ酸がモリブデン酸の還元を触媒とする反応に基づいているので、メタケイ酸や縮合型のポリケイ酸は呈色反応に寄与しない。したがって、残り 93.13%は縮合型のメタケイ酸塩やポリケイ酸塩を形成していると考えられる³⁻⁶⁾。



したがって、製造した高濃度ケイ酸水溶液はほとんどが二量体以上のオリゴマータイプ、更に重合したポリマータイプになっている。末端の-OHが-O-Sr-O-となって結合する。

4. 水溶液中の Sr, Cs の分離固定化

筆者は試薬の非放射性 Sr, Cs を用いて実験した。化学的特性は変わらないので和光純薬工業(株)製の特級試薬を用いた。海水の因子も考慮して Sr は塩化ストロンチウム (SrCl_2)、Cs は塩化セシウム (CsCl) の塩化物である。分離方法を以下に示す。

最初、金属アルコキシド⁷⁾の製法と同様にシラノール基 ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) と金属を結合させる。この場合の結合形態は陽イオンと陰イオンによるイオン結合で、液体の性状は透明である。イオン結合を形成した後、アルカリ、例えば水酸化カルシウムによってケイ酸と結合させ、ケイ酸カルシウム水和物を形成させる。これがセメント水和物、コンクリートが硬化する化合物になる。この操作によって、急速に凝集して沈殿し、時間の経過とともに固化が始まる。なお分析は外部の専門機関で ICP-MS (内標準法) により測定した。実施例として、この溶液の

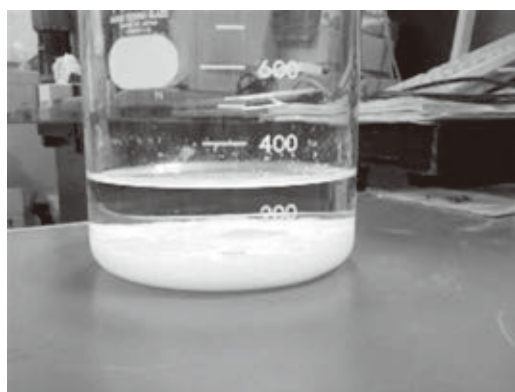


図1 ケイ酸水溶液による Sr, Cs 共存の凝集沈殿

100 mL を初期濃度として測定する。

Sr=75 mg/L, Cs=180 mg/L

これに高濃度ケイ酸水溶液 (SIONT B 型) を加え、十分に攪拌する。その後、溶液の pH を上げるために少量の炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) を加えておく。凝集沈殿させるために水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を加えると白濁して沈降する。

透明な上澄み溶液の濃度を測定した結果

Sr=0.41 mg/L, Cs=140 mg/L

以上のことから、Sr, Cs は沈殿として分離でき、時間の経過により固化する。したがって、回収した割合は

Sr=99.45%, Cs=22.22%

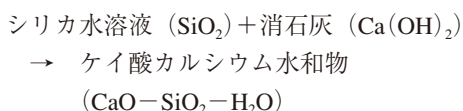
である。この過程を図1に示す。

急速に固液分離し、Sr はほとんど沈殿として回収することができたが、Cs の回収率は十分ではなかった。Cs は沈殿しても時間の経過により解離したものである。この方法により再度繰り返して行ったところ、ほぼ同様な結果が得られた。

5. 固定化した沈殿の固化と遮蔽効果

ケイ酸水溶液と消石灰との反応は急速に固化

する反応である。これはポズラン反応と言われており、この原理は紀元前およそ 5,000 年前からエジプトのピラミッドの建造に使われていたとされる。本実験で用いたケイ酸水溶液はシリカ (SiO_2) を溶解させたものである。



このポズラン反応はセメント、コンクリートの硬化によって生じる生成物である。消石灰の粉末は水で混練しても強度の発現は期待できない。しかし、このケイ酸水溶液で混練すると硬化体が得られる。また、消石灰はある程度炭酸化して炭酸カルシウム (CaCO_3) になっている。同様に炭酸カルシウム粉末は水で混練しても強度の発現は期待できない。しかしながら、ケイ酸水溶液で混練すると強度発現が得られ、硬化体を作成することができた。

放射性の Sr, Cs などがむき出しにならないように遮蔽することが望まれる。この方法は金属アルコキシドと同様に金属イオンとケイ酸がイオン結合により強固な結合を形成しており、ケイ素の近傍には Ca との水和物で全体を被膜する構造になる。

6. 土壌中の Sr, Cs の除去

水溶液中に含まれる Sr, Cs の回収とは異なり、土壌中に存在する場合は次のように考えられる。

A: 土壌中の Sr, Cs を完全に取り除く。

B: 土壌中の Sr, Cs が溶出しないうに不溶化する。

現実には A が最も望まれるであろう。この場合は、土壌をある程度水に投入して洗浄し、その上澄み液を前述した方法で分離固定化する。他方、B は不溶化材により Sr, Cs と化学結合させて安定な化合物を形成させ、固定化する方法である。この場合の不溶化材は、ケイ酸水溶液、及び消石灰などである。

土壌の種類によって、粘土鉱物の構造中に入り込んだ Sr, Cs は水で洗浄しても取り出せない。粘土は一般に SiO_4 の四面体構造と、 $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ 若しくは $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ の八面体構造から構成されている。その構造中に入り込んだ場合、洗浄しても取り出すことは難しい。例えば、モンモリロナイトを主要鉱物⁸⁾とするベントナイトなどがその例である。層状になった (1:2) 型構造であり、そのシートに放射性物質などが入りこむと過不能で回収できない。この場合は筆者らが開発したベントナイト泥水の処理方法により可能である⁹⁾。いずれにしても土壌中に存在する場合は、A, B ともにこのような処理が必要になる。

7. 回収、固定化のメカニズムと、三重水素 (トリチウム, ^3H) の問題

汚染水中に存在する三重水素 (^3H) を除去するのは極めて難しい。しかしながら、ある程度減量させるためにはセメント、コンクリートは水があつての固化反応なので、この固化反応に必要な水の中に結晶水として取り込むことができる。当然のことながら ^3H も混入することになる。この方法によって少しでも低減させることが可能である。 ^3H をできるだけ多く除去するには、イオン結合により固定化する過程でゲル状物質を多く生成するように工夫すると良い。

ケイ酸水溶液中のケイ酸イオン、化学的には単量体のオルトケイ酸塩 SiO_4^{4-} , HSiO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, H_3SiO_4^- やポリマー重合体などが混在しているものと考えられる。この陰イオンと Sr, Cs などの陽イオンは吸着ではなく強固にイオン結合する。また Ca ともイオン結合してポズラン反応し、ケイ酸カルシウム水和物 ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) を生成して固化する。この水和物中に ^3H を取り込むことにより低減できると考えられる。

8. 今後の展望

塩化物イオン存在下において検討した結果、ケイ酸水溶液によって固定化されるのは何もSr, Csに限らない。特に2価金属などはイオン結合により強固に固定されるので、吸着よりも安定である。Srだけでなく実験ではニッケル(Ni), コバルト(Co)なども98%以上、ほぼ完全に固定化できることを確認した。むしろ, Csなどの1価金属は最初固定化できるが、時間により解離してしまうので、前述したように回収率は悪い。Csはむしろ時間を掛けずに迅速に行うと良い結果が得られている³⁻⁶⁾。また、吸着法では膨大はゼオライトが廃棄されるので、その処理が新たな問題になる。本法では非常に減量化ができるので、そのような問題は発生しない。今後予定される廃炉における核燃料棒の高濃度冷却水の処理などにも適応できると考えている。

参考文献

- 1) 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*, No.716, 18-22 (2013)
- 2) 露木尚光, 環境保全と資源再生技術の現状と今後の展望, 日本大学理工学一般教育教室彙

報, **93**, 27-34 (2013)

- 3) 谷合哲行, 露木尚光, 酒巻弘, Si-O-Ca系水和物の共沈効果の分析化学的利用, 日本分析化学会第74回分析化学討論会 (2014)
- 4) 谷合哲行, 露木尚光, 酒巻弘, Si-O-Ca系水和生成物を利用したSrの分離技術, 廃棄物資源循環学会 (2014)
- 5) 谷合哲行, 露木尚光, 酒巻弘, Si-O-Ca系水和物形成過程を利用した二価陽イオンの分離, 分離技術学会 (2014)
- 6) Taniai, T., Tsuyuki, N., and Sakamaki, H., REMOVAL OF DIVALENT CATION SPECIES INCLUDING RADIOACTIVE ELEMENTS BY COPRECIPITATION AND/OR ADSORPTION ONTO CaO-SiO₂-H₂O CEMENT HYDRATE 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14) Nara, Japan (2014)
- 7) 作花澄夫, ゴルーゲル法の科学, pp.17-27, アグネ承風社 (1999)
- 8) 臼杵有光, 粒子分散による有機・無機ナノコンポジットの創製, 有機・無機ナノ複合材料の新局面, pp.93-104, エヌ・ティー・エス (2004)
- 9) 露木尚光, 近藤佳宏, 三浦裕二, ベントナイト泥水の処理方法, 石膏と石灰, **206**, 34-40 (1987)

(日本大学理工学部理工学研究所)