研究論文

397. フッ石質凝灰岩による放射性イオンの交換

西 土 井 陸*

Ion Exchange of Radioactive Ion with Zeolitic Taff

By Mutsumi NISHIDOI

The present study has been directed mainly at finding an economical ion exchanger for removing Cs and Sr contained in radioactive waste. It was found by our experiments that the ion exchange capacity of aluminosilicate mineral is closely related to its crystal structure.

The exchange character of clay mineral was the subject of layer-structure discussion in previous reports, and the present work concerns zeolitic taff possessing the three dimensional clay structure.

The zeolitic taff from Shiroishi City, Miyagi Pref., consists of moldenite crystal and noncrystallized volcanic glass, and these components have different selectivity and exchange capacity. Pretreatment of the zeolitic taff modified its exchange capacity and selectivity, and this can be attributed to a change in its crystal structure and in some cases in its solid state conditions.

Natural zeolitic taff was successfully applied to the decontamination of radioactive ions, and it was found that it has good selectivity, that is, high exchange capacity for Cs ions.

I. ま え が き

粘土鉱物はカチオン交換能を有しており、しかもそれはアルミナシリケート層の構造に支配されている。放射性廃液中で処理しなければならないCs, Sr両イオンについて、1:1(2層)構造のカオリン⁽¹⁾⁽²⁾と、2:1(3層)構造のモンモリロナイト^{(3)~(5)}による交換についてはすでに報告した。天然状態におけるカオリンの交換能は小さいが、カ性ソーダ処理によって大幅に増大せうることを認めた⁽²⁾。モンモリロナイトはカオリンに比較して天然物でも大きな交換能を有しているが、水中で膨潤する欠点がある。その欠点を改良するためには、カ焼処理をする必要があるが、カ焼によって交換能は減少する。無機質交換体はイオン交換樹脂に比較して選択吸着性が大きく、一般にカオリンはSrに、モンモリロナイトはCsに選択性を有している⁽³⁾⁽⁵⁾。本実験は結晶構造が層状構造を有するカオリンおよびモンモリロナイトとは本質的に異なる構造、すなわち、立体的に結合されたケイ酸塩鉱物であるフ

ッ石質凝灰岩によるCs, Sr両イオンの交換吸着性について求めた結果である。フッ石質凝灰岩は膨潤性が小さく硬度が大きいので、破碎によってカラム充填用に最適のサイズにできる。層状構造の粘土鉱物との比較を目的としてカ焼、酸およびカ性ソーダ処理による交換能および選択性の変化を構造変化と関連づけた。カ焼と酸処理は交換能を減少させるが、Cs選択性を増大させ、カ性ソーダ処理は交換能の増大にはほとんど役立たないが、Sr選択性を増大させることがわかった。さらに、本実験に用いた試料は結晶度の高いモルデンフッ石と火山ガラスとからなり、それぞれ選択性が異なっていることがわかった。

II. 実 験

宮城県白石市川原子産のフッ石質凝灰岩を砕き、篩分して30~50 meshのものを試料として用いた。Srの測定はEDTA滴定で、Csは放射性¹³⁷Csをトレー

* 栗田工業(株)(Kurita Industry Co., Ltd.)

サとしてG-Mカウンタで測定した。回分法による飽和吸着量を液中イオンの減少量から求めて交換容量とした。カ焼処理は電気炉中に各温度に1hr保持し、化学処理は塩酸、硫酸およびカ性ソーダ液中で95°~100°Cにて1hr処理した。化学処理した試料は、脱塩水でpH5もしくは10になるまで洗浄、乾燥して使用した。イオン交換能はすでに交換サイトに置換されているイオンによって異なるので、3Nの食塩水中に浸漬してNa形に変換して使用した。

Ⅲ. 結果と考察

1. 全交換容量と交換速度

天然物のNa形試料での全交換容量はCsに対して151 meq/100 g, Srに対して84 meq/100 gであった。この値はいずれも天然のカオリン、モンモリロナイトの交換能より大きい。

ケイ酸塩鉱物のイオン交換速度は一般に小さく、ベントナイトでは数日を要することを認めている。本試料の交換速度を求めるために、0.02 Nの SrCl_2 液を用いてSrの交換速度について測定した結果をFig. 1に示す。約30 minで85%の飽和を示すが、完全飽和には24 hr以上を要することがわかる。この結果は、イオンがフッ石質凝灰岩の内部にまで浸入し交換反応を起こすが、その浸透速度が非常に遅いことを示している。

Fig. 1 Exchange Rate of Sr Ion for Na-form Zeolitic Taff

2. カ焼処理による交換性の変化

カ焼温度と交換能との関係をFig. 2に示す。カ焼温度が高くなるに伴って交換能は次第に減少するが、その減少する割合はイオンによって異なる。

Cs交換能は温度800°Cまではほぼ直線的に減少し、900°Cで急激に減少する。Sr交換能は不規則に減少してくる。交換能減少はカ焼処理によるイオンの固着に原因があり、イオンによって固着機構が異なるのは水和量およびイオン半径に関係があるためである。この交換能変化は選択性の変化と関連があるとみなし、両

Fig. 2 Effect of Calcination on the Exchange Capacity of Na-form Zeolitic Taff

イオンの交換能比($q_{\text{Cs}}/q_{\text{Sr}}$)と温度との関係について求めた結果をFig. 3に示す。温度800°C以下ではその値は放物線でもって増大してくる。この結果はカ焼に伴ってCs選択性が増大してくることを示している。

Fig. 3 Effect of Calcination on the Ratio of Exchange Capacity for Cs to Sr

交換能変化は結晶構造の変化と関連があるためX線回折図を求めた。それをFig. 4に示す。

フッ石質凝灰岩はゼオライト構造をもつ結晶体とAlおよびケイ素の酸化物を主成分とする火山ガラスとからなるが、火山ガラスはX線回折では構造が不明である。本実験試料の結晶体は、モルデンフッ石であることが確認された。温度800°C以下ではモルデンフ

Fig. 4 X-ray Diffraction of Zeolitic Taff Treated with Calcination

ッ石の構造に変化が認められないにもかかわらず選択性が変わるのは、火山ガラスの変質に原因がある。火山ガラスが加熱によってさらにシンターリングを起こし、Sr選択性をより大きく失なったことに原因があると考えれば、モルデンフッ石はCsに、火山ガラスはSrに選択性を有していると結論できる。

3. 酸処理による交換能変化

まず、塩酸処理の影響について求めた。処理濃度と交換能との関係をFig. 5に示す。処理濃度の増大に伴って両イオンの交換能はともに直線的に減少することがわかる。しかし、減少率はSrがCsに比較して大きいことは選択性の変化が起こったことを物語っている。

Fig. 5 Effect of Treatment with Hydrochloric Acid on Exchange Capacity of Na-form for Cs and Sr Ions

同じく硫酸処理した結果をFig. 6に示す。塩酸と同じように処理濃度の増大に伴って交換能は減少し、Cs交換能の減少率よりSrが大きいの。両イオンの交換能とも塩酸、硫酸処理ともに非常に似通った傾向にあることがわかる。酸処理濃度と交換能との関係は直線関係にあるので、つぎの実験式によって表わすことができる。

$$\log q = a \log N + b \quad (1)$$

ただし、 q : Cs, Sr の全交換容量 (meq/g)

N : 酸処理濃度 (N)

a, b : 定数

Fig. 6 Effect of Treatment with Sulfuric Acid on Exchange Capacity of Na-form Zeolitic Taff for Cs and Sr Ions

本実験に用いた試料では、Table 1のような定数であることがわかった。減少率を示す定数 a が大きいほど交換能の減少が著しい。両イオンの交換能比(q_{Cs}/q_{Sr})と硫酸濃度との関係をFig. 7に示す。濃度2Nまでは次第にその値は増大するが、それ以上の濃度では逆に減少してくる。したがって、Cs選択性を最大とする酸処理濃度は2.0Nということになる。

Table 1 Relation between Treatment with Acid and Exchange Capacity

	Constant a	Constant b
Cs	-0.1	-0.027
Sr	-0.17	-0.377

Fig. 7 Effect of Acid Treatment of the Ratio of Exchange Capacity for Cs to Sr Ion (q_{Cs}/q_{Sr})

この選択性変化を結晶構造の変化と関連づけるためX線回折図を求めた。塩酸処理試料および硫酸処理試料の結果をそれぞれFig. 8, 9に示す。

Fig. 8 X-ray Diffraction of Zeolitic Tuff Treated with HCl

Fig. 9 X-ray Diffraction of Zeolitic Tuff Treated with HCl

酸処理濃度 5N 以下では、モルデンフッ石の構造にはほとんど変化が認められないにもかかわらず選択性が変化するのは、酸によって火山ガラスが溶出し、したがって、Srに選択性を有する火山ガラスの量が減少し、相対的に Cs 選択性が増したものと結論する。

酸処理によって両イオンともその交換容量が減少するのは、交換サイトに解離度の小さいHイオンが置換されるためであって、その結果からHイオンは交換サイトで特異な結合状態にあると結論できる。

4. 酸性ソーダ処理による交換性変化

酸処理に比較してアルカリ処理は結晶格子それ自体への作用が強いので、交換性の変化も大きいことが粘土鉱物で確認された⁽⁵⁾。酸性ソーダ処理での濃度と交換能との関係を Fig. 10 に示す。カ焼および酸処理に比較して交換能変化は小さいが、イオンによる変化が非常に著しい。濃度 1N 以上の処理で Cs 交換能は減少し始めるが、Sr交換能はなお増大する傾向にある。

Fig. 10 Effect of Alkali Treatment on the Exchange Capacity of Na-form Zeolitic Tuff for Cs and Sr

しかし、より高濃度、たとえば 5N 以上では両イオンともその交換容量は減少してくる。

カ焼もしくは酸処理とはまったく異なった選択性の変化が認められる。したがって、交換能比を今までとは逆に q_{Sr}/q_{Cs} で表わすと Fig. 11 のような結果となった。濃度 2N 以下では選択性はほとんど変化しないが、それ以上の濃度では急激に増大してくることが認められた。このようにアルカリ処理では、酸およびカ焼処理と逆の選択性変化を示すのは、処理による構造変化が異なっているためである。構造変化を確かめるために行なったX線回折図をFig. 12に示す。モルデンフッ石の構造は 2N まではほとんど変化しないが、それ以上の処理濃度では、異なった構造に変化していることがわかる。この新しい結晶体はヒドロキシソーダライトであることがわかった。酸性ソーダ処理では格子内のケイ素およびアルミナの溶出がかなり容易に起こり、

構造が崩れてゲル状物質に変化するものと推察する。Sr 選択性が增大するのは Cs に選択性をもったモルデンフッ石が減少し、Sr に選択性をもったゲル状物質が増大するためである。

Fig. 11 Effect of Alkali Treatment on the Exchange Capacity of Na-form Zeolitic Tuff for Sr to Cs Ion

Fig. 12 X-ray Diffraction of Zeolitic Tuff Treated with NaOH

以上の3種類の処理を通じて、モルデンフッ石はCsに、火山ガラスとゲル状物質はSrに選択性を有して

いることが結論できる。

5. イオン交換平衡

フッ石質凝灰岩の天然物を塩酸処理したH形試料と3Nの食塩水で処理したNa形試料について、Cs, Sr両イオンの交換平衡について検討した。Csの交換平衡図をFig. 13に示す。両試料ともその平衡状態図はイオン交換樹脂の場合と同じ凸形の曲線を示している⁽⁶⁾。この凸形曲線はイオン交換反応の系としては有利である。反応が完全なイオン交換反応であれば、この曲線は理論的には対称となるが⁽⁶⁾、本実験の結果では非対称であった。このように曲線が非対称の場合には唯一の値とならず、イオンフラクションによって異なってくる。つぎの反応式においては

この式をイオン活量で書き表わすと、つぎのようになる。

$$K = \frac{(A_1^{z_1+})^{z_2}}{(A_2^{z_2+})^{z_1}} \cdot \frac{\{(A_2)_{1/z_2} \cdot R\}^{z_1 z_2}}{\{(A_1)_{1/z_1} \cdot R\}^{z_1 z_2}} \quad (3)$$

ただし、() : 液中のイオン活量

{ } : 交換体中のイオン活量

z : イオンの電荷

この(3)式を液中および交換体中のイオン濃度で書くと、つぎのように表わすことができる。

$$K = \frac{[A_1]^{z_2}}{[A_2]^{z_1}} \cdot \frac{[(A_2)_{1/z_2} \cdot R]^{z_1 z_2}}{[(A_1)_{1/z_1} \cdot R]^{z_1 z_2}} \cdot \frac{f_1^{z_2}}{f_2^{z_1}} \cdot \frac{\gamma_1^{z_1 z_2}}{\gamma_2^{z_1 z_2}} \quad (4)$$

ただし、[] : 当量イオンフラクション

f : 液中のイオン活量係数

γ : 交換体中のイオン活量係数

選択係数(k)はつぎの(5)式で表わすことができる。

Fig. 13 Equilibrium Isotherm for Cs and Sr by H- and Na-form Zeolitic Tuffs

$$k = \frac{[A_1]^{z_1}}{[A_2]^{z_2}} \cdot \frac{[(A_2)_{1/z_2} \cdot R]^{z_1 z_2}}{[(A_1)_{1/z_1} \cdot R]^{z_2 z_1}} \quad (5)$$

この(5)式を当量イオンフラクションで書き表わすと(6)式となる。

$$k = \frac{(1 - C_2/C_0)^{z_2}}{(C_2/C_0)^{z_1}} \cdot \frac{(q_2/q_0)^{z_1}}{(1 - q_2/q_0)^{z_2}} \quad (6)$$

イオン交換樹脂によるイオン交換反応では、液中および交換体中の活量係数が一定の値を示すので、選択係数はイオンフラクションに無関係に一定の値を示す。

すなわち、この選択係数を平衡定数とみなすことができる。しかるに、本実験では一定値を示さないの、平衡定数値とすることはできない。H形とNa形交換体によるCs交換のイオンフラクションと選択係数(k)とをTable 2の第1, 第2項に示す。

活量係数と選択係数はGibbs-Duhemの改良式であるHoegfeltの式で関連していると考える。

$$d \ln \gamma_1 = \frac{q_2/q_0}{z_1 z_2} d \ln k_{21} \quad (7)$$

$$d \ln \gamma_2 = \frac{-(q_0 - q_2)}{z_1 z_2} d \ln k_{21} \quad (7')$$

実際には $q/q_0 : \log k$ 曲線の図積分によって計算し、その結果をTable 2の第3項に示す。活量係数を加味した選択係数と平衡定数とは次式の関係にある。

$$K = k \cdot \frac{\gamma_2^{z_1 z_2}}{\gamma_1^{z_2 z_1}} \quad (8)$$

ただし、 k : 選択係数、 K : 平衡定数

γ : 交換体中のイオン活量係数

この(8)式によって K を計算した結果は、Table 2の第4項に示すようにほぼ一定の値となる。したが

Table 2 Equilibrium Isotherm for Cs by H-, Na- Form Exchanger

Ionic fraction (q_{Cs}/q_0)	Selectivity ($k_{Na,H}^{Cs}$)	Activity coefficient (γ_{Cs})	Equilibrium constant ($K_{Na,H}^{Cs}$)
0.50	33.3	0.71	23.5
0.64	33.8	0.71	23.8
0.71	21.6	0.81	23.5
0.79	15.0	0.89	23.2
0.83	11.4	0.94	23.6
0.86	9.5	0.97	23.7
0.89	8.2	0.98	23.6
0.92	7.7	1.00	24.0
0.965	6.8	1.00	23.7

Average 23.6

って、定数とみなしうこの値が平衡定数である。Cs交換ではH形, Na形ともに平衡定数は23.6であるが、イオンフラクションが0.5から0.965に変わる間に、選択係数は0.71から1.00まで変化している。

Srについて同様に測定した平衡状態図をFig. 14に示す。Cs交換の場合と異なって、Na形では凸形曲線を示すが、H形交換体では凹形曲線となった。しかも、ともにS字形を示し、イオン活量が変化することを示している。Sr交換のイオンフラクション、活量係数、選択係数および平衡定数をTable 3に示す。H形交換体によるSr交換の平衡定数は0.0025と1以下の値であるため、イオン交換反応系としては利用できない。

Barrer⁽⁹⁾は、活量係数がイオンフラクションによって変化する場合には、平衡状態曲線はS字形を示すと

Fig. 14 Equilibrium Isotherm for Cs and Sr for H- and Na-form Zeolitic Taff

Table 3 Equilibrium Isotherm for Sr by Na-form Exchanger

Ionic fraction (q_{Sr}/q_0)	Selectivity (k_{Na}^{Sr})	Activity coefficient (γ_{Sr})	Equilibrium constant (K_{Na}^{Sr})
0.29	8.00	0.594	2.81
0.40	7.99	0.594	2.80
0.50	8.10	0.594	2.84
0.58	6.07	0.656	3.04
0.63	4.75	0.672	2.85
0.66	3.40	0.706	2.85
0.70	2.70	0.735	2.89
0.73	1.95	0.775	2.89
0.76	1.30	0.822	2.95
0.80	0.82	0.863	2.96
0.84	0.31	0.938	2.87
0.89	0.17	0.971	2.88
0.94	0.10	0.993	2.91

Average 2.88

結論している。本実験の結果もS字形を示しているの
で、計算した結果、イオンフラクションが0.29から
0.94に変化する間に、選択係数は8.00から0.10まで
変化することがわかった。活量係数を加味して計算する
と、一定の値2.88の平衡定数値が得られた。

以上のことを総合すると、フッ石質凝灰岩によるイ
オン交換反応では、交換体内のイオンフラクションに
よって活量に変化するため、活量係数を加味しないと
平衡定数は求められないことがわかった。平衡定数の
大小によって交換能の大小が判断できるが、それをさ
らに裏づけするために、標準自由エネルギーを次式に
よって計算してみる。

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (9)$$

R: 熱力学定数, T: 温度, K: 平衡定数
各反応系での計算結果をTable 4に示す。標準自由エ
ネルギー(絶対値)の大きいものは高い交換能および
選択性を示している。すなわち、Cs交換にはH形、Na
形ともに交換体として利用できるが、Sr交換にH形を
使用することは意味がなく、Hイオンが非常に強力に
結合されていることを示している。

Table 4 Standard Free Energy

Reaction system	Free energy change (cal/g-ion)
R-Na+Cs	-1,870
R-H +Cs	-1,870
R-Na+Sr	- 628
R-H +Sr	+3,550

IV. む す び

フッ石質凝灰岩によるCs, Sr両イオンの交換はイ
オン交換樹脂の場合とは異なって、交換体中のイオンフ
ラクションによって活量係数が異なるため、活量係数
を無視しては一定の平衡定数値は得られない。Csイ
オンの交換反応ではH形、Na形両交換体とも平衡定数
の値は23.6であるが、Srイオンの交換反応ではNa形
のみ2.88となるが、H形では0.0025と非常に小さい
ので交換反応としては使用できない。このように無機質
イオン交換体では交換基の形および交換すべきイオン
によって交換能および選択吸着性が大きく変化するの
で、反応系をよく考えなければならない。Cs交換体
としてはフッ石質凝灰岩は非常に有能な試料であると
結論できる。

前処理によって天然物とはかなり異なって性質を示
すにいたる。カ焼処理では、モルデンフッ石の結晶構

造はほとんど変化しないが、天然に共存する火山ガラ
スのシンターリングによる変質が起こり、Cs選択性
が増大する。それはシンターリングの進行に伴って火
山ガラス自体の交換能が減少するとともに、モルデン
フッ石の有効表面をもふさいでしまうことに原因があ
る。交換能自体の減少は加熱による脱水が起こり、
イオンが交換サイトにより近く、したがって、より強
く結合されるに至るためである。この現象はイオンの
固着現象としていずれの試料でも起こる。

酸処理では、交換能は減少するがCs選択性は増大
する。交換能低下の原因は、交換サイトに解離しにく
いHイオンが強力に結合されるためであり、Cs選択
性が増大するのは、Cs選択性をもつモルデンフッ石
が変質しないのに反して、Sr選択性をもつ火山ガラ
スが酸によって溶解してくるためである。カ性ソーダ
処理では、処理濃度2Nまでは交換能、選択性ともにほ
んど変化しないが、それ以上の濃度で処理するとSr選
択性が増大する。その理由は、アルカリ処理によってで
きるゲル状物質がSr選択性に富んでいることにある。
低濃度処理では、構造変化はゆっくりとしか進行
しないが、高濃度で処理すると、結晶体が崩壊してゲ
ル状物質に変わり、さらにソーダライトとして再結晶
化することがX線回折の結果から明らかとなった。

このように交換性は構造および組成によって支配さ
れるので、前処理によって交換能および選択性を変化
させることが可能である。処理条件を選べば、イオン
シーブとして使用できる交換体を作り出すこともでき
る点で非常に興味ある交換体ということができる。

本実験に用いた宮城県白石市川原子産のフッ石質凝
灰岩は、結晶体のモルデンフッ石と結晶でない火山ガ
ラスとから構成されており、それぞれが異なった選択
性を有していることがわかった。天然物はCs選択性
を有しており、Cs交換能も粘土鉱物に比較して高い
ので、放射性廃液中のCs除去には非常に安価な交換
吸着体であるということが出来る。しかも硬度が高く、
水中での膨潤性も小さい利点があるため、適当なサイ
ズに破碎するだけでカラム充填層で使用できると推察
する。

終りに臨んで本実験に関してご指導を賜った東京
大学山本寛、高橋浩両博士に衷心より感謝の意を表し
ます。

(1964年 9月16日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) 西土井 睦：工化誌，**65**，〔6〕，866 (1962)。
- (2) 同 上：本 誌，**4**，〔8〕，530 (1962)。
- (3) 同 上：工化誌，**65**，〔6〕，869 (1962)。
- (4) 同 上：本 誌，**5**，〔5〕，377 (1963)。
- (5) 同 上：同 上，**5**，〔9〕，729 (1963)。
- (6) 山本 寛：“新化学講座”，(1957)，日刊工業新聞社。
- (7) F. HELFFERICH: “Ion Exchange”, (1962), McGraw Hill, N. Y.
- (8) H. HOEGFELT, *et al.*: *Acta Chem. Scand.*, **4**, 556, 828 (1950).
- (9) R. M. BARRER, J. D. FALCONER: *Proc. Roy. Soc. London*, **A236**, 227 (1956).
- (10) R. M. BARRER, W. M. MEIER: *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 130 (1959).

☆ 本 誌 投 稿 の 手 引 ☆

- 一般投稿は研究論文・資料を原則として、会員の資格を要する。
- 内容はオリジナルものに限り、暫く刷上り8頁以内(超過の場合には超過分1頁当り実費約4,000円著者負担)とする。和文は「会誌」に、欧文は Journal に掲載される。欧文の場合は修文・添削にとくに充分な考慮を要する。
- 掲載範囲は、原子力研究に関連する凡ゆる部門を含め、とくに限定しない。
- 執筆にあたっては投稿規程に従い、所定の原稿用紙を使用する(欧文は適宜に厚手のタイプ用紙に2段送り、1枚約25行にタイプする)。和・欧文とも所定の原稿表紙を添付する。図面はそのまま製版できるよう必ず墨入れトレースする。
- 投稿希望者は事務局へ連絡すれば、原稿用紙(30枚綴1部100円干共)と投稿規程が送付される。
- 和・欧文を問わず表題・抄録・所属機関名などを和・英両文で適確に書いて添付する。
- 別に締切り日は設けない。原稿受理次第「受理通知」を本人に送る。原稿は当該分野担当の査読委員の査読に回わり、次回以後の編集委員会において採否を審議する。査読通過および掲載巻号は決定次第通知される。
- 論文は査読通過後受理順に掲載される。(掲載まで約2〜3ヵ月)
- 掲載論文1篇につき30部まで無料で別刷が贈られる(30部以上希望の時は、1部につき、100部標準4頁以内50円、5〜8頁60円程度の実費負担)。
- 査読・審議の結果、内容・文章の短縮・修正、または図面トレースの書直しを要求されたり、時には掲載を遠慮いただく場合があるので、予めご了承ください。
- 特に欧文の修文・添削についてはすべて著者負担とする。(和訳を要求される場合もある)
- 返却原稿は6ヵ月以内に再提出なき場合は撤回とみなされる。
- ショートノート・談話室の各欄は、随時、随意に気軽なご寄稿を歓迎する。
- その他、詳細は事務局へお問い合わせ下さい。

投 稿 歓 迎

研究論文・資料のほか、会員の自由投稿欄として、談話室(1〜2頁4,000字程度)ショートノート(1〜2頁程度)が設けられております。
 会員各位のご意見、ご希望などもお気軽にご投書願います。