平成10年度学会賞

受賞論文

金属イオン交換分離に関する研究

小松 優

無機材質研究所

〒305-0044 つくば市並木 1-1

(1999 年 2 月 13 日受理)

要 旨

層状構造を有する結晶質四チタン酸繊維は、層間に位置するプロトンがアルカリ金属、アルカリ土類金属、2 価遷移金属、希土類金属等のイオンと交換能を有する。これらの金属イオンと無機イオン交換体である結晶質四チタン酸繊維間のイオン交換反応に関して、定量的な解析を行った。これらのデータから、全ての金属イオンに対して、イオン交換体中に取り込まれた金属イオンの価数と同じ数のプロトンが水溶液中に放出される反応機構を解明した。次に各金属元素群中での同族金属イオン交換分離に関する研究を行った。本稿では、原子力発電によって生じる高レベル放射性廃棄物中に存在するセシウム-138 及びストロンチウム-90 の分離を目的に行った研究成果について述べる。この繊維によるアルカリ金属イオン群中のイオン交換選択系列は、 $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順を示し、最も反応率の高い Cs^+ は容易に他のアルカリ金属群と分離出来た。一方、アルカリ土類金属イオン群でのイオン交換選択系列は、 $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ の順を示した。 Sr^{2+} は最初に Ba^{2+} と分離した後、2 段階目で

本稿は平成 10 年度学会賞受賞研究の内容をまとめたものである。

Yu KOMATSU 科学技術庁無機材質研究所 主任研究官 理学博士

筆者紹介

- [略 歴] 1969 年 東京理科大学理学部化学科卒業
 1974 年 東京理科大学大学院理学研究科博士課程化学専攻 修了
 理学博士
 1974 年 総理府科学技術庁無機材質研究所 研究員
 1979 年 総理府科学技術庁無機材質研究所 主任研究官
 1985-1986 年 アリゾナ大学 博士研究員
 1994 年—現在 千葉大学園芸学部併任
 1998 年 日本イオン交換学会学会賞
 1999 年 総理府科学技術庁無機材質研究所 独立研究官
 この間、日本化学会（関東支部幹事、関東支部代議員、常議員）等で役員を歴任、現在は日本化学会（職域代表）、日本溶媒抽出学会（理事）、日本イオン交換学会（副会長、学会誌編集委員長）等で各役員を担当。

[専 門] 分離化学、イオン交換、溶媒抽出

[連絡先] 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1（勤務先）

Ca^{2+} 及び Mg^{2+} と分離した。分離されたチタン酸中の Cs^{+} 及び Sr^{2+} は、熱処理によりイオン交換能を持たない安全な固定化体に構造変換した。

1. はじめに

原子力発電によって生じる高レベル放射性廃液中には、数多くの放射性核種が含まれている。現在、これらの危険核種の長期保存には、ガラス一括固化法が採用されている。すなわち全廃棄物一括処理法である。このため、長寿命核種（半減期が 28-30 年）であるセシウムやストロンチウムの放射能が減衰するまで安全に生活圏から隔離しておく必要があり、狭い国土の日本では保管場所などの問題が生じている。また、ガラス固化法では、使用しているガラスをコンクリートなどでカバーしないと、非晶質であるガラスが結晶化することによる放射能漏出の危険もはらんでいる。この問題解決のためには、原子力発電などの放射性廃棄物発生源を断つか、廃棄物量減容化のいずれかの選択を迫られている。現在我が国では、総発電量の 40% 程度を原子力発電に依存している。この原子力発電を継続するべきかどうかの議論は別として、既に多量に抱えている放射性廃棄物に関しては、これらの安全保管とともに減容化に関する研究が必要である。本研究においては、長寿命と短寿命の核種を分離し、長寿命核種のみを安全に保管する方法を考案した。今回は、長寿命核種であるセシウム及びストロンチウムに関して、比較的分離が困難な同族元素群、即ちアルカリ金属イオン群及びアルカリ土類金属イオン群からの分離をイオン交換法により試みた。セシウム及びストロンチウムを捕獲したイオン交換体は、捕獲後もイオン交換能を保持しているため、酸性条件下でこれらの金属イオンが再流出する恐れがある。そこで、結晶質四チタン酸ストロンチウムを熱処理することによりペロブスカイト型構造を有するチタン酸ストロンチウムへと構造変換し、ストロンチウムの侵出率測定を行った。

2. 物質の分離法とイオン交換研究の歴史

近年の目覚ましい科学技術の発展に伴い、高純度物質の需要が急激に増大している。特に金属イオンに関しては、超高純度原料の創製が要求され

ている。従来から行われている分離法としては、下記の 6 種類を挙げることができる。

1. ろ過法
 1. 固一液分離
 2. 粒子サイズ分離
2. 再結晶法
 - 固一液分離（溶解度の差を利用した分離）
3. 蒸留法
 - 気一液分離（蒸発）
4. 抽出法（溶媒抽出）
 - 液一液（水一油）分離
5. 昇華法
 - 気一液分離 (i.e. Naphthalen(e): C_{10}H_8)
6. 吸着法（イオン交換）
 - 固一液分離

これらは 2 相間分配反応を利用して、目的の物質を他の相に移動させる反応を利用している。この中で水溶液中の金属イオンを分離する方法としては、「イオン交換法」及び「抽出法」が多く用いられている。いずれも、金属イオンの価数の違いを利用するか、同族イオンの反応力の違いを利用する方法である。

我々が知っているイオン交換現象としては、約 2 億年前に生存していたと思われる大木が、水中に没し成分中の炭素がケイ素に置き換わったケイ化木などの存在を挙げることが出来る。アリゾナ州の北西部にある化石の森 (Petrified forest) は壮大であり、直径 30 km にわたり珪化木が点在しており、イオン交換の始まりをみることが出来る。イオン交換研究としては、1850 年頃イギリスの Spence らによる土壌の持つ塩基交換反応の働きの解明あたりから始まり、1955 年の Kraus らによる含水酸化物や酸性塩などのイオン交換体の研究の頃から本格化した。

本稿では、層状構造を有するチタン酸ベースの無機イオン交換体を用いて金属イオン交換分離に関する研究を行った。対象とした金属イオンは、セシウムを含むアルカリ金属イオン群及びストロンチウムを含むアルカリ土類金属イオン群の 2

系列である。

3. イオン交換体として利用可能なチタン酸ベース化合物

一般的に TiO_2 を基本構造とするチタン酸化物は、トンネル構造を有する。ルチル、ラムステライトなどである。しかし、基本物質であるトンネル構造酸化チタンは、アルカリ金属イオンを含有することにより層状構造へと変化し、アルカリ含有量がさらに増えると食塩型構造となる。この中でイオン交換性を持つのは、アルカリ含有量の比較的少ない層状構造チタン酸アルカリ金属群であり、 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 等をあげることが出来る。層状構造を有するチタン酸アルカリ金属は、層間に位置する金属イオン（カリウム、ナトリウム等）が水素イオンまたは金属イオンとイオン交換能を有する。本研究で用いた結晶質四チタン酸カリウム繊維は、断熱材（鉄骨被覆、耐熱性シート、クロス、断熱紙、塗料等）、絶縁材（電線被覆、電気絶縁紙、耐熱パッキング等）、イオン交換材（高レベル放射性廃液処理及び固化体の処分、工場廃液浄化、触媒等）、摩擦材（ブレーキライニング、クラッチ等）及び補強材（金属、耐熱性プラスチック等）等への用途が期待されている。これらの用途の中、今回はイオン交換材としての機能に着目した。この結晶質四チタン酸カリウム繊維を酸処理することにより、水素型四チタン酸繊維（ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 水和物）に組成変換出来、無機イオン交換体としての機能が発現する。

4. 結晶質四チタン酸カリウム繊維の合成

層状構造チタン酸繊維の合成法として、フラックス法、徐冷焼成法及びメルト法を挙げることが出来る。本研究では、フラックス法により結晶質四チタン酸カリウム繊維を合成した¹⁾。モリブデン酸カリウムをフラックスとして、二酸化チタン及び炭酸カリウムを1423 K (1150°C) で24時間保持した後、徐冷法で結晶質四チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) 繊維を合成した (Fig. 1)。この繊維の粉末X線パターンを Fig. 2 に示す。10度付近に見られるピークが(200)に対応する層間を示し、この中に位置する水素イオンと水溶液中に溶存する各種金属イオンの間でイオン交換反応を

Fig. 1 結晶質四チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) 繊維を合成

Fig. 2 結晶質四チタン酸カリウム繊維 ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) の粉末X線パターン

行うことができる。

この結晶質四チタン酸カリウム繊維を塩酸処理することにより、層間に位置するカリウムイオンが水素イオンと組成変換し、H型無機イオン交換体である結晶質四チタン酸繊維（ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 水和物）が得られる²⁾。

5. 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ金属イオンのイオン交換特性

H型に組成変換された結晶質四チタン酸繊維（ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 水和物）は、アルカリ金属イオンに対してイオン交換能を有する²⁻⁴⁾。すなわち結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンは、金属イオンを含む水溶液と接触することにより、金属イオンとイオン交換反応を起こす。水素イオンとアルカリ金属イオンとの交換反応は、下記の式にしたがっ

て進行する。

(添字“aq”は水溶液中の化学種を，“s”は固相中の化学種を示す。)

アルカリ金属イオンとして、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム及びリチウムの5種類を選び、水溶液中の酸濃度を変化させイオン交換反応を行った結果を **Fig. 3** に示す。

縦軸に示した分配係数の対数値は、次式より算出した。

$$\log K_d = \log (C_{solid}/C_{aq}) \quad (2)$$

(C_{solid} : 固体 1 g 中の金属イオン濃度, C_{aq} : 溶液 1 cm³ 中の金属イオン濃度を示す。)

いずれの金属イオンに対してもグラフは傾き 1 の直線を示し、アルカリ金属イオン交換反応は上記(1)式に従って反応が進行している。

各金属イオンの反応量は、同じ pH では原子番号の大きい金属イオンほど大きい。即ち、イオン交換能系列は次の通りである。

Fig. 3 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ金属イオンのイオン交換反応

結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと水溶液中の金属イオンがイオン交換反応を行う場合、水溶液中の金属イオンの水和水が離れる力、即ち脱水和反応が反応量を決定する要因と思われる。従って、水合力の弱い大きな金属イオンが、より多くイオン交換反応を行っている。本研究でイオン交換反応を行ったアルカリ金属イオン群中では、イオン半径の最も大きいセシウムが一番良くイオン交換され、イオン交換体中に選択的に移動する。

Fig. 3 のイオン交換反応の結果から、隣接する金属イオン間の分離係数を算出した結果を **Table 1** に示す。**Table 1** よりセシウムを完全にイオン交換体中に取り込んだ場合、ルビジウムの 77%、カリウムの 81% を取り除くことが可能であり、さらにナトリウムとリチウムはほぼ完全に取り除くことができる。一般に一回の操作で 50% 以上の不純物を取り除ける場合、多段分離操作を行うことにより、不純物除去が可能である。従って、結晶質四チタン酸繊維をイオン交換体として用いた場合、セシウムを他の 4 種類のアルカリ金属イオンと分離可能と結論できる。

6. 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ土類金属イオンのイオン交換特性

結晶質四チタン酸繊維は、アルカリ土類金属イオンに対してもイオン交換能を有する⁵⁻¹²⁾。アルカリ土類金属イオンとの交換反応は、下記の式にしたがって進行する。

(添字“aq”は水溶液中の化学種を，“s”は固相中の化学種を示す。)

アルカリ土類金属イオンとして、バリウム、ストロンチウム、カルシウム及びマグネシウムの 4 種類を選び、種々の pH の水溶液からイオン交換反応を行った結果を **Fig. 4** に示す。いずれの

Table 1 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ金属イオン交換反応の分離係数対数値

	Na/Li	K/Na	Rb/K	Cs/Rb
log SF	0.58	1.76	0.09	0.64

Fig. 4 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応

金属イオンに対しても、グラフは傾き2の直線を示し上記(4)式に従って反応が進行していることが分かる。

各金属イオンの反応量は、同じpHではアルカリ金属イオンの場合と同様に原子番号の大きい金属イオンほど多い。即ち、イオン交換能系列は次の通りである。

$$\text{Ba} \gg \text{Sr} > \text{Ca} \gg \text{Mg} \tag{5}$$

Fig. 4 のイオン交換反応の結果から、隣接する金属イオン間の分離係数を算出した結果を Table 2 に示す。この結果、ストロンチウムはマグネシウム及びバリウムと分離する場合、マグネシウム及びバリウムの混入を1%以下に抑えることができる。一方、ストロンチウムとカルシウムの分離に関しては、80%以上のカルシウムを除去することができる。

7. ストロンチウムの固定化

結晶質四チタン酸繊維を用いることにより、高レベル放射性廃棄物中に含まれる長寿命核種を短寿命放射性核種とイオン交換分離することが出来た。この分離操作により、危険核種廃棄物量の大幅な減容化が見込まれる。しかし、高レベル放射性核種を含む結晶質四チタン酸繊維は、酸性条件

Table 2 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ土類金属イオン交換反応の分離係数対数値

	Ca/Mg	Sr/Ca	Ba/Sr
log SF	2.24	0.71	2.24

Table 3 ペロブスカイト構造内に捕獲したストロンチウムの侵出率 (蒸留水中で24時間反応)

	侵出率 (g cm ⁻² day ⁻¹)
常温・常圧下	1.4×10 ⁻¹⁰
水熱条件下	4.0×10 ⁻¹⁰ (873 K, 100 MP)

下でイオン交換された危険核種イオンの再流出の恐れがある。これらを安全に保管するためには、危険核種を固体中に安定に留めておくなくてはならない¹³⁻¹⁶⁾。セシウム及びストロンチウムともこの操作が不可欠であるが、ここではストロンチウムの固定化法についての結果を述べる。

結晶質四チタン酸繊維中にイオン交換されたストロンチウムは、層間で他のイオンとイオン交換可能な状態で存在している。この結晶質四チタン酸ストロンチウム (SrTi₄O₉) を二酸化チタン (TiO₂) と混合し高温で反応することにより、トンネル構造を有するペロブスカイト型チタン酸ストロンチウムへと構造変換することが出来る。この試料を常温及び水熱条件下で水 (H₂O) と接触させ、侵出率測定を行った。この結果を Table 3 に示す。トンネル構造中に取り込まれたストロンチウムイオンはペロブスカイト型構造の構造構成元素として安定に取り込まれ、イオン交換活性を失い安定化した。高レベル放射性廃液中に溶存していたストロンチウムが、反応活性を失ったペロブスカイト型構造化合物として安定化し、安全に保管することが可能となる。

セシウムの固定化に関しては、チタン酸セシウムをアルミナと混合し焼成することにより、セシウムブリデライトとチタニアの混合相に変換され、ストロンチウムの場合同様に水熱条件下 (500℃, 1000 気圧) でも安定に固相内に留まることを確認した。

8. 結論と今後の展望

原子力発電により発生した高レベル放射性廃棄物中に存在する長寿命危険核種は、結晶質四チタン酸繊維をイオン交換体として他の金属イオン群と分離することが可能である。さらにイオン交換されたチタン酸ストロンチウムの構造変換を行うことにより、反応不活性であるペロプスタイト構造化合物として安全に保管できる。セシウムに関しても類似の固化法で処理することが出来る。また、危険核種のみを他の元素と分離することにより、廃棄物量の減容化にも成功した。

今後のイオン交換研究に関しては、徹底した基礎研究から実用化へ向けた応用研究の時代に突入したと思われる。有用資源捕獲利用課程には、

- 1) イオン交換材の開発
- 2) イオン交換体への交換反応及び離脱反応
- 3) 目的元素の濃縮反応
- 4) 目的元素の単離

の4段階が必要であり、これらを円滑に行うには、

- 1) イオン交換速度が早いこと
- 2) 反応率の高いこと
- 3) 目的金属に対する選択性の高いこと
- 4) イオン交換体の反復利用での劣化が少ないこと
- 5) 高濃度のままの取扱いが可能であること
- 6) 価格の安い材料であること

などの条件を揃えた材料の探索が重要であろう。

9. その他のイオン交換研究と今後の展開

高レベル放射性廃棄物中に存在する長寿命危険核種の群分離処理に関する研究結果を報告した。現在、群分離効率をさらに向上させるため、溶媒抽出分離¹⁷⁻²⁰⁾、溶媒抽出系にイオン交換体を加える三相間分離法での研究を推進中である⁸⁻¹²⁾。結晶質四チタン酸繊維をイオン交換体とした応用研究としては、同じく原子力発電時に生じる高温冷却水中のコバルトイオンの捕獲²¹⁻²²⁾、二価遷移金属イオン間の分離²³⁻²⁴⁾、希土類金属イオン間の分離^{18,25)}、海水中のウランの捕獲²⁶⁻²⁷⁾なども行ってきた。今後これらの分離技術を駆使して、金または銀などに重イオン照射して得られる多種類の金属イオンから、必要とするイオンを分離し

利用するマルチトレーサー活用技術に関する研究を推進する所存である。

10. 終わりに

本論文は、平成10年度日本イオン交換学会賞受賞研究内容を要約したものである。本研究推進にあたりご指導いただいた、関根達也教授(神奈川工科大学)、鈴木喬教授(山梨大学)、無機材質研究所の藤木良規博士、佐々木高義博士、梅谷重夫博士(京都大学、無機材質研究所客員研究官)、本学会誌編集委員の先生及び上松敬禧前会長、大矢晴彦会長をはじめ日本イオン交換学会の多くの会員の皆様に深く感謝申し上げます。

引用文献

- 1) Y. Fujiki and N. Ohta, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 111 (1980).
- 2) Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Chem. Lett.*, 1525-1528 (1980).
- 3) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, *Bunseki Kagaku Section E*, **31**, E225-E229 (1982).
- 4) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, *Solv. Extr. and Ion Exch.*, **11**(1), 159 (1993).
- 5) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, *Bunseki Kagaku Section E*, **32**, E33 (1983).
- 6) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, *Bunseki Kagaku Section E*, **33**, E 159 (1984).
- 7) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, *Anal. Sci.*, **7**, 153 (1991).
- 8) Y. Komatsu, *Solvent Extraction and Process Industries*, **2**, 775 (1993).
- 9) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, *Proceedings of International Trace Analysis Symposium '94* 305 (1994).
- 10) Y. Komatsu, T. Sasaki and Y. Fujiki, *The 1995 International Conference on Ion Exchange*, 189 (1995).
- 11) Y. Komatsu, *Value Adding Through Solvent Extraction*, **1**, 83 (1996).
- 12) Y. Komatsu and S. Umetani, *Analytical Sciences*, **13**, 107 (1997).
- 13) Y. Fujiki, Y. Komatsu and N. Ohta, *Chem. Lett.*, 1023-1026 (1980).
- 14) Y. Fujiki, Y. Komatsu, T. Sasaki and N. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1656-1663 (1981).
- 15) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**, 665 (1984).
- 16) Y. Fujiki, Y. Komatsu and T. Sasaki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 313 (1986).
- 17) Y. Komatsu, H. Honda and T. Sekine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1861 (1976).
- 18) Y. Komatsu and H. Freiser, *Anal. Chim. Acta*,

- 227, 397 (1989).
- 19) Y. Komatsu, Y. Fujiki, Y. Michiue, Y. Yajima and T. Sasaki, *Solv. Extr. and Ion Exch.*, **9**(3), 471 (1991).
 - 20) Y. Komatsu, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC '90), 521-526 (1992).
 - 21) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 49 (1986).
 - 22) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, *Solv. Extr. and Ion Exch.*, **8**(1), 173 (1990).
 - 23) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Sep. Sci. and Technol.*, **18**, 49-58 (1983).
 - 24) Y. Fujiki, T. Sasaki and Y. Komatsu, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 225 (1985).
 - 25) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **107**, 2 (1987).
 - 26) Y. Komatsu, T. Sasaki and Y. Fujiki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 4443 (1987).
 - 27) Y. Komatsu, Y. Fujiki, Y. Yajima and T. Sasaki, New Developments in Ion Exchange (Proceedings of the International Conference on Ion Exchange, ICIE '91 Tokyo, Japan), 537 (1991).

Research for Ion Exchange Separation of Metal Ions

Yu KOMATSU

National Institute for Research in Inorganic Materials
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044 Japan

(Received Feb. 13, 1999)

Summary

Both Cs^+ and Sr^{2+} have been recognized as serious components of high level radioactive waste. To separate Cs^+ or Sr^{2+} from other s-block metal ions, the separation of metal ions has been studied by an ion-exchange method. An ion exchanger, composed of dihydrogen tetratitanate hydrate fibers, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, was prepared by synthesizing $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ and converting it to a H^+ form. Ion-exchange equilibria of alkali and alkaline earth metal ions on the crystalline fibers were measured at 298 K. The separation of Cs^+ from the aqueous solution containing alkali metal ions, such as Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ and Li^+ , has been studied by the ion-exchange method. The ion-exchange reaction is explained in terms of one hydrogen-ion from the fibers being ion exchanged with one alkali metal ion in the aqueous solution. As the selectivity series of the ion-exchange system using dihydrogen $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ fibers was $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, Cs^+ can easily separate from other alkali metal ions. Separation of Sr^{2+} from other alkaline earth metal ions was also studied by the same ion-exchange method. The selectivity series of the ion-exchange system using $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ fibers was $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. The ion-exchange reaction is explained in terms of similar reaction to that for alkali metal ions except the divalent effect. To immobilize Sr^{2+} in the fibers, the structure of $\text{SrTi}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ were changed to a perovskite structure by a heat treatment method.