酸性白土のカラム操作による ^{137}Cs の除去

滝沢正男, 甲田陸男, 上原茂胤*, 広川昭夫*

理化学研究所, *日本活性白土株式会社

1964年8月5日 受理

新潟県青海町産酸性白土に成形剤として酢酸ビニル重合体(10%)を加え, 1 mm直径 $\times$ 2~5 mmの原土成形物を得た。成形原土の 1 N HCl または NaCl 処理により, それぞれ成形HおよびNa粘土を得た。 $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{ml}^{137}\text{Cs}$ を含有した試験原液は室温で流速 10 ml/min のもとで, 成形各粘土 20 g のカラム (2 cm 直径) を通ってパーコレートされた。Na 粘土カラムは原土およびH粘土カラムに比べてセシウム除去能がはるかにすぐれていた。もっとも適当した原液の pH は6~9であった。Na 粘土カラムのセシウム除去能におよぼす種々のカチオンの阻害効果は, これらカチオンの該当塩化物が $1.0 \times 10^{-1} \text{N}$ の中性溶液の場合 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ba}^{2+} (> \text{Al}^{3+} (\text{pH } 2.3)) > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ の順になった。共存塩 (KCl, NaCl および CaCl_2) 濃度の対数と漏出率 0.05 までの通水量比の間には直線関係が認められた。これらの結果はさきに得られた ^{90}Sr 除去の結果と比較のもとで検討された。

1. 緒 言

カチオン交換能を有するモンモリロナイト, パーミキュライトなどの粘土鉱物が, 液状放射性廃棄物安全処理に利用しうることについては, すでに多くの報告がある。しかし, 粘土鉱物は産地産状によりその特性を著しく異にする場合が多く, 工業的な利用に関しては量的, 質的に多くの問題がある。また, モンモリロナイトは水中における膨潤, 分散性が大きく, そのままの形ではカラム操作への利用が困難である。したがって, 実用化するためにはパーコレーション法への適性を持つように, モンモリロナイトを加工しなければならない。いわゆる加工モンモリロナイトを試製する研究を大別するとカ焼体¹⁾, 含水体 (スラリー)^{2), 3)} あるいは風乾体 (または 100°C 前後の乾燥体)^{4), 5)} を基体とするものに分けられる。米国 Filtrol Corp. によるモンモリロナイト系イオン交換体の利用²⁾, Fuller's Earth Union Ltd. の同様交換体の利用⁶⁾, ソ連におけるソ連産モンモリロナイトの利用⁷⁾ などは国外における実用化研究の例である。

酸性白土は一般に Ca 形ないし H 形モンモリロナイトで, 水中での膨潤, 分散性があまり大きくなく, また吸着剤としても工業的に量産されているので, 液状放射性廃棄物の安全処理剤としての特性を明らかにすることは工業的に意義がある。膨潤, 分散性を少なくする方法として成形剤を用いた報告^{2)-6), 8)} があるが, 著者らは酢酸ビニル重合体の部分鹼化物を加え成形し, カラム操作可能な酸性白土成形品を調製し, すでに ^{90}Sr に対する除去特性を報告したが⁹⁾, 本報では同じ

成形酸性白土を用い, ^{90}Sr 除去の場合と同様なカラム操作条件のもとで, $10^{-2} \mu\text{C}/\text{ml}$ 程度の ^{137}Cs 除去に関する酸性白土の交換塩基, pH, 共存塩などの影響について検討を加えた。

2. 成形粘土試料

2.1 調 製

酸性白土あるいは活性白土原土はモンモリロナイト族粘土鉱物を主構成成分としているが¹⁰⁾⁻¹¹⁾, 加水ハロイサイトを主構成成分, もしくは構成成分の一部として含有しているものも認められている¹²⁾⁻¹³⁾。上原および広川¹⁴⁾は工業的に利用しうる6種の活性白土原土の構成粘土鉱物を熱的分析, 電子顕微鏡的観察, X線分析および化学分析などの方法により推定し, 大別してモンモリロナイト族粘土鉱物を構成成分とするものと, 加水ハロイサイト-ハロイサイト系粘土鉱物を含有しているものとの2つの異なる型の原土を認めた。本実験では成形粘土試製のために, 3種の原土をえらんだ。6号地原土, 栗津原土および酸性白土原土である*。前2者は上原¹⁴⁾の試料 No.1 (モンモリロナイト系) および No.4 (加水ハロイサイト-ハロイサイト系) にそれぞれ該当するものである。酸性白土原土は6号地原土と産地を同じくし, 吸着剤として工業的に量産されているものである。これら3種の原土 (200メッシュ, 風乾物) に酢酸ビニル重合体 (重合度 2,000, 鹼化度 85~90モル%) 10%, 水30%を加えて十分ねり

* 6号地原土および酸性白土原土: 新潟県西頸城郡青海町産
栗津原土: 石川県小松市栗津産

合わせ、径 1 mm×2～5 mm に成形し、110℃ で十分に乾燥した。これらの成形試料を蒸留水中で12時間浸漬し、または、NaCl, NH₄Cl あるいは CaCl₂ の 1N 溶液の10倍重量に12時間浸漬し、洗浄したところ、いずれの場合も 6 号地原土および栗津原土からの成形粘土は一部崩解し、カラム操作に適用できうるような強度を保持し得なかった。しかし、酸性白土原土からのものはいずれの場合もカラムとして使用するに十分な強度を有していた。後述のように、酸性白土原土は 6 号地原土と同じモンモリロナイトを主構成成分としている粘土であるが、前者は自然界ですでにかなりの活性化作用を受けているのに対し、後者はこの作用をほとんど受けていない違いがある。

上記の予備調製実験により、カラムとして使用したものは酸性白土原土からつくった成形物のみであった。この成形乾燥体を10倍重量の蒸留水、1N NaCl, または 1N HCl 溶液に48時間浸漬処理し、洗浄、乾燥 (110℃) して調製した試料をそれぞれ原形、Na 形およびH形粘土とし、カラム操作に供した。

2・2 一般的諸性質

粘土鉱物の熱的性質についてはすでに多くの研究があり、その特徴が明らかにされている^{15)~19)}。酸性白

Fig. 1 Differential thermal curve of natural clay without binder.

土(成形剤なしの原形)の示差熱分析を温度上昇率 15° C/min で行ない、Fig. 1 の結果を得た。すなわちモンモリロナイトを主構成成分とし、200℃ 付近のピーク

より Ca を置換塩基として有していることが認められる。この白土粒子の比表面積は低温窒素吸着法²⁰⁾で 105 m²/g であった。同じ方法で算出されたモンモリロナイト粘土鉱物(ペントナイト)の比表面積は一般に30～70 m²/g と報告されている²¹⁾のに比べるとかなり大きい値である。窒素ガスはモンモリロナイトの lamellar surface にははいり込まないので、本吸着法では主として external geometric surface を測定していることになる。したがって示差熱分析曲線 (Fig. 1) とあわせ考えれば、本酸性白土の構成粘土鉱物モンモリロナイトの一部、または無視し得ない部分が自然界でいわゆる活性化作用を受けて、細分化、非晶質化、あるいは特殊ケイ酸ゲル化しているものと言ふべきであろう。

成形粘土試料の若干の諸性質を Table 1 に示した。塩基交換容量は 1N CH₃COONH₄ を用いる Schollenberger 法²²⁾により求めた。成形粘土の見掛け比重は、乾燥試料を 100 ml のシリンダーに密に充填するに要する重量から求めた。カラムの見掛け比重は成形粘土 20 g を蒸留水 100 ml に24時間浸漬後、径 20 mm の活栓付ガラス管に水とともに流し込み、3時間静置後の粘土層の体積から算出した。さらにカラム下部の活栓から粘土層内の水を排出し、その容積を空隙容量とし、カラム空隙率を求めた。成形強度は乾燥時、加水時とも各形粘土の間に差異はなかった。塩基交換容量は、成形剤なしの原形が 0.706 meq/g であり、原形、H形および Na 形粘土がそれぞれ、0.651, 0.598 および 0.660 meq/g であるから、成形剤は交換容量に関して実質的に影響をあたえていない。交換塩基は原形で Ca²⁺45%, Mg²⁺18%, Na⁺5%, H⁺29%, H形で、H⁺ 95%, および Na 形粘土で Na⁺92% であった。

Table 1 Properties of clays with and without binder

	Oven-dried clay A.B.D.*	Column of hydrated clay in settled bed		B.E.C.** meq/g of clay	Remarks
		A.B.D.*	%void		
Natural clay	0.89	into particles		0.706	Rod without binder
Natural clay	0.87	0.46	43	0.651	Rods with binder, used for removal of ¹³⁷ Cs and ⁹⁰ Sr
H-Clay	0.87	0.46	43	0.598	
Na-Clay	0.84	0.41	41	0.660	

* Apparent bulk density, ** Base exchange capacity

3. 実験方法

径 20 mm×250 mm の活栓付ガラス管をカラム容器とし、成形粘土試料 20 g (乾燥物) を蒸留水 100 ml に 24 時間浸漬し、含水膨潤させたのち、蒸留水とともに空気を混入しないようにカラム容器に少量ずつ注加し、含水カラムをつくる。カラムの下部は、容器の頸部に径 5 mm のガラス玉を充填し、その上にごく少量の脱脂綿をおき、粘土試料の漏出止めとした。カラム上部には供試液注加のさいの混流を防ぐため、同径のガラス玉層をおいた。カラム層からのデッドスペースは 3～4 ml であった。カラム容器からの流出管は毛細管を用いた。液流速はカラム層の上方、下方にある活栓の開閉および流出管の上下により、10 分間の流量 50～100 ml で ± 3 ml 以下の誤差に調整し得た。分析試料液は所要通水量の最後の 5 ml を採った (たとえば通水量 100 ml では 95 ml から 100 ml までの流出液 5 ml を採る)。実験温度は室温で 20～27°C であった。通水を中断する場合には蒸留水 200 ml を通したのちカラムを浸す程度の蒸留水を残し、実験再開のさいにはこの状態からふたたび試料液を通水せしめた。

中性塩類 (塩化物) 水溶液に ^{137}Cs — ^{137}Ba 核種 (Cs Cl in HCl) を加え、pH 調整は HCl および NaOH 水溶液を用い、比放射能 $10^{-2}\mu\text{c/ml}$ の原液をつくり、これを貯槽からカラム層中を流下させた。流速は予備実験の結果から漏出におよぼす影響が少ない点として 10 ml/min をとり、空間速度 (ml/ml/hr) として Na 形は 12, H 形および原形カラムは 13.5 でカラム操作を行なった。流出液は 1～5 ml をステンレス測定皿中で赤外線乾燥し、理研 RSC-2E-4 型 G-M カウンターで放射能濃度を測定した。原液および流出液の放射能濃度 C_0 および C から C/C_0 を漏出率とし、流出液試料採取時の流出液総量と粘土試料重量の比を 通水量比 (ml/g) とする。

4. 実験結果および考察

4.1 粘土交換塩基の影響

$2.0 \times 10^{-2} N$ KCl 共存下、 $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{c/ml}$ ^{137}Cs 含有の中性溶液からの ^{137}Cs 除去能を原形、H 形および Na 形粘土間で比較した結果を Fig. 2 で示す。H 形ではすでに通水初期から漏出率が 0.05 以上であり、原形では通水量比 80 で漏出率が 0.05 に達するが、Na 形においては漏出率 0.05 までの通水量比は約 300 近くになる。すなわち、酸性白土の ^{137}Cs 除去能は Na 形 $\gg$ 原形 $>$ H 形の順になる。この順序はさきに得られた ^{90}Sr

Fig. 2 Removal of ^{137}Cs from $2.0 \times 10^{-2} N$ KCl soln. on columns of natural clay, H-clay and Na-clay: Feed activity, $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{c/ml}$; Columns—2.0 cm dia. $\times$ 14 cm containing 20 g natural clay, 2.0 cm dia. $\times$ 14 cm containing 20 g H-clay, and 2.0 cm dia. $\times$ 16 cm containing 20 g Na-clay; Flow rate, 10 ml/min; Feed pH, 6.5.

除去能の順序⁹⁾と同じである。 H^+ が粘土および粘土鉱物類に強く吸着され、逆にその離脱が非常に困難であることは従来からよく知られていたことであって、Jenny²³⁾によればペントナイトによる一価カチオン (塩化物として) の交換吸着は $\text{Na} \angle \text{Li} \angle \text{K} \angle \text{H}$ の順序であり、吸着された一価カチオンの離脱は吸着の順序と逆になる。カチオン交換合成樹脂の交換能率は強酸形と弱酸形とは著しく異なり、 $\text{H} \sim \text{Ca}$ 交換の場合は $\text{R-SO}_3\text{H} \searrow \text{R-COOH}$, $\text{Na} \sim \text{Ca}$ 交換の場合は $\text{R-SO}_3\text{Na} \angle \text{R-COONa}$ となる (再生能率はこの逆)²⁴⁾。H 粘土、すなわち粘土酸は弱酸に属するものであるから、Fig. 2 の結果は弱酸形カチオン交換体の一般特性と言ってよいかも知れない。また H 形の性能が著しく劣っている一原因は、酸処理による Al の溶出が伴うモンモリロナイト構造の一部崩解に求めるべきであろう。

モンモリロナイトの H 置換形は中性塩処理により Al を溶出する。 $1 \times 10^{-4} N$ NaCl 溶液 100 ml に粘土 5 g を加え、3 時間接触後溶出した Al 量を定量したところ、Na 形、H 形および原形粘土ではそれぞれ 0.01, 0.26 および 0.11 meq/g であった。置換性 Al を有する H-Al-粘土の存在²⁵⁾と中性塩処理によって生ずる酸による Al の溶解²⁶⁾がこの Al の根原と考えられるが、カラム操作においては溶出 Al がカラム下層のイオン交換に関与し、阻害カチオンとして働き、H 形および原形粘土カラムの ^{137}Cs および ^{90}Sr 除去能の劣化を招くことが考えられるが、数量的なことは今後の実験に待たねばならない。

4・2 Na 形粘土の除去能におよぼす pH の影響

Fig. 3 は $2.0 \times 10^{-2} N$ KCl 共存, $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{c/ml}$ ^{137}Cs 溶液で pH を種々変えた場合の Na 形粘土の除去能を示している。漏出率 0.05 までの通水量比は pH 2.0, 3.7, 6.4 および 11.2 においてそれぞれ 70, 117, 290 および 123 である。すなわち, pH 7 前後のものに比べると酸性, アルカリ性側はいずれも ^{137}Cs 除去

Fig. 3 Removal of ^{137}Cs from $2.0 \times 10^{-2} N$ KCl soln. on a column of Na-clay at different pH: Feed activity, $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{c/ml}$; Column, 2.0 cm dia. $\times$ 16 cm (20 g); Flow rate, 10 ml/min.

は劣っている。これらの結果は $2.5 \times 10^{-3} N$ CaCl_2 共存下の溶液から, 同じ試料による ^{90}Sr 除去の結果⁹⁾と同傾向である。ただし, ^{90}Sr 除去の場合は pH 11.6 で通水初期から漏出率が 0.08 に達していた。 ^{137}Cs 除去および ^{90}Sr 除去のいずれの場合も pH 6 ~ 9 では影響がもっとも少ない。pH の影響は H^+ による粘土の水素化に伴う Al の溶出, アルカリによる Al, Mg などの溶解, 沈着によるものと思われる。

4・3 Na 形粘土の除去能におよぼす共存塩の阻害効果

$1.0 \times 10^{-2} \mu\text{c/ml}$ ^{137}Cs の中性溶液から Na 形粘土による ^{137}Cs 除去に関して, 溶液中に共存する中性塩(塩化物)の影響をしらべたところ, Na^+ , Ca^{2+} および K^+ の阻害効果はいずれも $10^{-1} \sim 10^{-2} N$ の濃度範囲でもっとも典型的な特徴を表わした。 NaCl , CaCl_2 および KCl の場合をそれぞれ Fig. 4, 5 および 6 に示す。 Na^+ が $5.0 \times 10^{-1} N$ 共存すると, Na 形粘土の ^{137}Cs 除去能は著しく阻害され, 通水初期から 0.10 以上の漏出率を示すが (Fig. 4), Ca^{2+} が同規定共存していても通水量比 900 までの漏出率は 0.05 以下であり (Fig. 5), Na^+ は Ca^{2+} に比して ^{137}Cs 除去を大きく阻害している。この結果は同じ粘土試料による ^{90}Sr 除去が Na^+

Fig. 4 Removal of ^{137}Cs on a column of Na-clay at different NaCl concns.: Feed activity, $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{c/ml}$; Column, 2.0 cm dia. $\times$ 16 cm (20 g); Flow rate, 10 ml/min; Feed pH, 6.4.

Fig. 5 Removal of ^{137}Cs on a column of Na-clay at different CaCl_2 concns.: Feed activity, $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{c/ml}$; Column, 2.0 cm dia. $\times$ 16 cm (20 g); Flow rate, 10 ml/min; Feed pH, 6.5.

では $1.0 \times 10^{-1} N$, Ca^{2+} では $1.0 \times 10^{-2} N$ の共存下で通水初期から漏出率が 0.05 以上⁹⁾ になるのとは著しく異なっている。さらに注目されるのは ^{137}Cs 除去におよぼす K^+ の阻害効果であって, $1.0 \times 10^{-1} N$ 共存下で漏出率 0.05 までの通水量比は Na^+ では 170 (Fig. 4), Ca^{2+} では 2,400 (Fig. 5) であるのに, K^+ では 30 (Fig. 6) にすぎない。すなわち, K^+ の共存はもっとも大きく阻害している。

Fig. 6 Removal of ^{137}Cs on a column of Na-clay at different KCl concns.: Feed activity, $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{ml}$; Column, 2.0 cm dia. $\times$ 16 cm (20 g); Flow rate, 10 ml/min; Feed pH, 6.4.

BaCl_2 , AlCl_3 および SrCl_2 を共存させた場合, それぞれの濃度が $1.0 \times 10^{-1} \text{N}$ のとき, ^{137}Cs 除去におよぼす阻害効果を示したのが Fig. 7 である。同図には同濃度の K^+ , Na^+ および Ca^{2+} の阻害効果もあわせて示してある。漏出率 0.05 までの通水量比は Ba^{2+} , Al^{3+} (pH 2.3) および Sr^{2+} ではそれぞれ 440, 770 および 3,900 である。したがって共存塩の阻害順序は $\text{K}^+ \searrow \text{Na}^+ \searrow \text{Ba}^{2+} (\searrow \text{Al}^{3+}) \searrow \text{Ca}^{2+} \searrow \text{Sr}^{2+}$ の順になる。

4.4 Na 形粘土の ^{137}Cs 除去特性

Fig. 7 Removal of ^{137}Cs on a column of Na-clay from separate solutions of BaCl_2 (pH 6.5), AlCl_3 (pH 2.3) and SrCl_2 (pH 6.5): Feed activity, $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{ml}$; Column, 2.0 cm dia. $\times$ 16 cm (20 g); Flow rate, 10 ml/min.

共存塩の初濃度と漏出率 0.05 までに粘土に与えられたカチオン量との関係, および初濃度と漏出率 0.05 までの通水量との関係を表わしたのが Fig. 8 である。 ^{90}Sr 除去の場合は前報のデータ⁹⁾ から作成した。Na 形粘土において ^{137}Cs 除去が $\text{K}^+ \searrow \text{Na}^+ \searrow \text{Ba}^{2+} (\searrow \text{Al}^{3+}) \searrow \text{Ca}^{2+} \searrow \text{Sr}^{2+}$ の順に共存カチオンによって阻害される結果を得たが, ^{137}Cs 漏出率 0.05 までに粘土に与えられたカチオン量は粘土の塩基交換容量 (Table 1) に比してはるかに多く, もっとも阻害効果の大きい K^+ で

Fig. 8 Relations of initial concn. of coexisting salt to effluent volume and cation amount given to clay, obtained at a specific activity ratio of 0.05: Feed activities— ^{137}Cs $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{ml}$, ^{90}Sr $2.1\text{--}2.6 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{ml}$; Column, 2.0 cm dia. $\times$ 16 cm containing 20 g Na-clay; Flow rate, 10 ml/min; Feed pH, 6.4–6.6.

も 3~6 meq/g であり, Na^+ および Ca^{2+} ではそれぞれ 17~150 および 250~450 meq/g に達する。他方, ^{90}Sr 除去が $\text{Al}^{3+} \searrow \text{Ca}^{2+} \searrow \text{Na}^+$ の順に阻害されたが, このときのカチオン量は粘土の交換容量に比して Na^+ は大, Ca^{2+} および Al^{3+} は小であり⁹⁾, Fig. 8 にも示したように Na^+ および Ca^{2+} はそれぞれ 1~9 および 0.25~0.4 meq/g にすぎない。 $10^{-2} \mu\text{C}/\text{ml}$ 程度の非常に低濃度における ^{137}Cs および ^{90}Sr の除去においては, Na 形粘土はとくに Cs との affinity が大きく, したがって, Cs は選択的に大きく交換吸着されることを示している*。

* $5 \times 10^{-4} \text{N}$ CsCl — $5 \times 10^{-4} \text{N}$ SrCl_2 溶液からの原形粘土による Cs—Sr 除去は, 通水量比 45 で漏出率は Cs に対して 0.14, Sr では < 0.01 で, Sr は選択的に大きく交換吸着される (詳細は未発表)。

上述のカチオン量は空隙容量、塩基交換量、交換のメカニズムなどの粘土カラムの物理、化学的性質、および流速などのカラム操作の条件にも依存しているものと考えられるが、興味のあるのはカチオン量と塩濃度の関係である。Fig. 8 によれば、 ^{137}Cs および ^{90}Sr 除去いずれの場合も CaCl_2 濃度が高くなるにつれてカチオン量は漸増しているが、他方、 KCl および NaCl の濃度が高くなると逆にカチオン量は減少してくる。共存カチオンはそれぞれ特有な阻害挙動をすることは前述のとおりであるが、この阻害効果はまた共存塩（すなわち共存カチオン）濃度に依存しており、濃度が高くなると二価カチオン Ca^{2+} の場合には弱まり、一価カチオン K^+ および Na^+ では強まる傾向があることを示している。したがって、さきにあげた ^{137}Cs 除去におけるカチオンの阻害順位は $1.0 \times 10^{-4} N$ のところであるが、濃度が変われば順位内に若干の変動がありうるわけである。共存塩濃度の対数と漏出率 0.05 までの通水量比の間には ^{137}Cs および ^{90}Sr 除去いずれにおいても Fig. 8 のような直線関係があり、共存塩濃度 (N) を y 、通水量比 (ml/g) を x とすれば、 ^{137}Cs 除去の場合は

$$\log y = \log(1.07 \times 10^{-4}) - (2.58 \times 10^{-3})x \cdots \text{KCl}$$

$$\log y = \log(1.06 \times 10^{-4}) - (1.48 \times 10^{-4})x \cdots \text{NaCl}$$

$$\log y = \log 1.32 - (4.66 \times 10^{-4})x \cdots \text{CaCl}_2$$

で表わされる。

粘土および粘土鉱物による塩基置換の実験則はこれまでいくつかが提案されているが、一般に受け入れられているものにつぎのカチオン侵入能の順位^{23), 27)}がある。 $\text{H}^+ \succ \text{Ba}^{2+} \succ \text{Sr}^{2+} \succ \text{Ca}^{2+} \succ \text{Mg}^{2+} \succ \text{Cs}^+ \succ \text{Rb}^+ \succ \text{K}^+ \succ \text{NH}_4^+ \succ \text{Na}^+ \succ \text{Li}^+$ 。この順位内の差異はイオンの水和に原因があるとされている²⁹⁾。また、粘土コロイド粒子の泳動速度から導かれた界面動電圧と密接な相互関係があることが見いだされている²⁹⁾。粘土とカチオンの間の affinity はカチオンの電荷が大きいほど、カチオンの水和イオン半径が小さいほど大きいという一般則 (Hofmeister series) が塩基置換の順列に近似的に適用しうるが、多くの例外があるとはいえ現在でも認められている³⁰⁾。Na 形試料による $1 \times 10^{-2} \mu\text{c/ml}$ ^{137}Cs 溶液からの ^{137}Cs 除去が上述の阻害順位によりカチオンによって阻害される結果を得たが、これは上記の一般則では説明できない。一般則によれば阻害効果は侵入能の強いカチオンほど大きいと考えられるからである。しかし、同じ試料による $10^{-2} \mu\text{c/ml}$ ^{90}Sr 溶液からの ^{90}Sr 除去におよぼすカチオンの阻害効果は、カラム操作の結果⁹⁾と後報にて述べる予定のバッチ法

の結果を総合すれば、 $\text{Al}^{3+} \succ \text{Sr}^{2+} \succ \text{Ca}^{2+} \succ \text{K}^+ \succ \text{Na}^+$ となり、上記の一般則に大体従っている。 K^+ の阻害効果は ^{137}Cs 除去のときばかりでなく、 ^{90}Sr 除去においても大きいのは注目してよい。また、すでに述べたように $10^{-9} N$ 程度の非常に低い濃度においては、 ^{90}Sr に比べて ^{137}Cs は Na 形粘土に選択的に大きく交換吸着される。 K^+ の水和イオン半径は Cs^+ のそれと同程度の大きさで、ほかのカチオンに比べて両者はもっとも小さいから、このことによってこれらの現象の若干の説明が可能かも知れない。モンモリロナイトと同じ 3 層構造をもつ伊利石への K^+ 、およびパーミキュライトへの K^+ 、 NH_4^+ 、 Rb^+ および Cs^+ の固定化³¹⁾、 Ca^{2+} - K^+ 系から土壌への K^+ の選択的吸着に関連して、 K^+ および NH_4^+ のモンモリロナイトへの固定化を示唆³²⁾した研究を考慮すれば、さらに Cs^+ および K^+ のモンモリロナイトへの固定化（または irreversible exchange）の検討も必要であろう。いずれにしても本 Na 形酸性白土の交換吸着特性および交換のメカニズムの詳細な検討は、バッチ法による ^{90}Sr および ^{137}Cs 除去の結果を得て、関連粘土鉱物類、フッ石類、合成樹脂類などの交換体との比較のもとで行ないたい。

（本論文の要旨は 1963 年 3 月 31 日日本化学会第 16 年会および 1964 年 4 月 21 日第 1 回理工学における同位元素研究発表会で発表した。）

文 献

- 1) 西土井 睦：日本原子力学会誌，**5**，377，985 (1963)
- 2) Ginell, W. S., Martins, J. J., Hatch, L. P.: *Nucleonics*, **12**, (12) 14 (1954)
- 3) Hatch, L. P.: *U.S.P.*, 2918700
- 4) Hnré, J., et al.: *P.U.A.E.*, **28**, 31 (1958)
- 5) Beinne, T., et al.: *AERE*, CE/R-1658, (1955)
- 6) Grover, J. R.: *AERE*, CE/R-2105, (1956); *Ind. Chemist*, **35**, 59 (1959)
- 7) Spitsyn, V. I., et al.: *Soviet J. At. Energy*, **5**, 1341 (1959)
- 8) Winkler, R.: *Kernenergie*, **3**, 1195 (1960)
- 9) 滝沢正男，甲田陸男，上原茂胤，広川昭夫：第 5 回日本アイソトープ会議報文集，No. 3，46 (1963)
- 10) 山本研一：工化，**36**，1141 (1933)；活性白土，工化附録，No. 25，(1942)
- 11) Mills, G. A., et al.: *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 1170 (1950)
- 12) 大坪義雄，加藤忠蔵，日化，**71**，475 (1950)

- 13) 佐々木清一: 土壤肥料, **21**, 193, 261 (1951)
- 14) 上原茂胤, 広川昭夫: 工化, **58**, 174 (1955)
- 15) Mechmel, M.: *Chem. Erde*, **11**, 1 (1937)
- 16) Grim, R. E., Rowland, R. A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **27**, 65 (1944)
- 17) Kerr, P. F., et al.: *API Project*, **49**, No. 3 (1949)
- 18) 河島千尋: 窯業原料第2集, p. 62, 朝倉, (1949)
- 19) 須藤俊男: 粘土鉱物 (増補), 岩波, (1958)
- 20) Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)
- 21) Mills, G. A., Hindin, S. G.: *ibid.*, **72**, 5549 (1950)
- 22) Schollenberger, C. J., et al.: *Soil Sci.*, **59**, 13 (1945)
- 23) Jenny, H.: *J. Phys. Chem.*, **36**, 2217 (1932)
- 24) 小田良平, 清水博, 中山芳郎: 高分子化学, **5**, 113 (1948)
- 25) Marshall, C. E.: *J. Soc. Chem. Ind.*, **53**, 750 (1934)
- 26) 小林久平: 酸性白土, p. 88, 丸善, (1949)
- 27) Robinson, G. W.: *Soils, Their Origin, Constitution, and Classification*, Chapter V, D. Van Nostrand Co., New York, (1936)
- 28) Wiegner, G.: *J. Soc. Chem. Ind.*, **50**, 65T, 103T (1931)
- 29) Jenny, H., Reitmeier, R. F.: *J. Phys. Chem.*, **39**, 593 (1935)
- 30) Amphlett, C. B.: *Endeavour*, **17**, 149 (1958)
- 31) Barshad, I.: *Am. Min.*, **33**, 655 (1948); **34**, 675 (1949)
- 32) 吉田 稔: 土壤肥料, **31**, 415 (1960)

Abstract

Removal of ^{137}Cs on a Niigata Montmorillonite Clay by Column Technique

Masao TAKIZAWA, Kugao KODA, Shigetane UEHARA* and Akio HIROKAWA*

Institute of Physical and Chemical Research, *Japan Activated Clay Co., Ltd.

Natural clay in rod of 1 mm dia. $\times$ 2-5 mm was prepared from a predominately Ca saturated montmorillonite (100%), which is a commercial bleaching earth from Ōmi, Niigata prefecture, with polyvinyl acetate (10%) as a binder. Portions of the natural clay in rod were converted to Na- and H-forms by treating with 1N solutions of the corresponding chloride. Through a column (2 cm dia.) of 20 g of natural, H-, or Na-clay in rod, the test solutions containing ^{137}Cs $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{C/ml}$ were percolated at a flow rate of 10 ml/min at room temperatures. The cesium capacities of the three clay columns were measured by the effluent volume (ml/g of clay) at a specific activity ratio (C/C_0) of 0.05. Na-Clay column was incomparatively superior in cesium capacity to natural and H-clay columns, and the pH value of the feed most suitable for ^{137}Cs removal on Na-clay was a range of 6 to 9, as was also indicated for ^{90}Sr removal. Comparative effects of competing various cations on the cesium capacity of Na-clay column are in the order: $\text{K}^+ \searrow \text{Na}^+ \searrow \text{Ba}^{2+} (\searrow \text{Al}^{3+} (\text{pH } 2.3)) \searrow \text{Ca}^{2+} \searrow \text{Sr}^{2+}$ for neutral $1.0 \times 10^{-1}\text{N}$ aqueous solutions of the corresponding chloride, because the effluent volume values at C/C_0 of 0.05 for the above systems in the presence of these cations were found to be 30, 170, 440, 770 (pH 2.2), 2,400 and 3,900 ml/g, respectively. Effects of increasing K, Na and Ca concentrations on the cesium capacity of Na-clay column can be expressed as the linear relations between the effluent volume in ml/g at C/C_0 of 0.05, x , and $\log$ (the initial concentration of the corresponding chloride in N, y):

$\log y = \log(1.07 \times 10^{-1}) - (2.58 \times 10^{-3})x$, for 0.01-0.1N KCl, neutral;

$\log y = \log(1.06 \times 10^{-1}) - (1.48 \times 10^{-4})x$, for 0.05-0.1N NaCl, neutral;

$\log y = \log 1.32 - (4.66 \times 10^{-4})x$, for 0.1-0.5N CaCl_2 , neutral.