放射性セシウム吸着剤および処理システムの開発

伊藤 公紀^{a,b}, 山崎 和子^a, 永野 翔^a, 雨宮 隆^a, 長澤 浩^b

^a 横浜国立大学 環境情報研究院 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7)

^b (株)環境レジリエンス (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7)

Developing Adsorption Reagents and Treatment Systems for Radioactive Cs

Kiminori ITOH^{a,b}, Kazuko YAMASAKI^a, Shoh NAGANO^a, Takashi AMEMIYA^a and Hiroshi NAGASAWA^b

^a Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University (79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501)

^b KANKYO RESILIENCE Co., Ltd. (79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501)

Keywords : Radioactive Cs, Porous Glass, Phase Separation, Adsorption, Treatment System

1. はじめに

2011年3月の東北地方太平洋沖地震と津波が引き金となって起きた、東京電力福島第一原子力発電所(以下、福島第一原発と略称)の事故では、多量の放射性セシウムが放出され、森林等にまだ多量に残っており、その対策は未だ十分でない。そこで本稿では、放射性セシウムの吸着剤と処理システムの提案について述べる。

原子力安全・保安院発表データによるとセシウム137の総排出量は、 1.5×10^{16} Bq (重量5 kg 相当)¹⁾、また燃料プールからの排出量を合わせると 3.5×10^{16} Bq というデータが報告されている²⁾。セシウム134は、放射線量としてセシウム137と同程度(物質質量では1/15程度)と推定されている¹⁾。

図1に示した2016年4月段階での空間放射線量測定値(モニタリングポスト使用)の分布³⁾によると、福島第一原発を中心に、まだ放射線量の高い地域が存在する。主要な放射線源は半減期の長いセシウム137である(半減期30.0年)。なお、

2017年5月19日の最新放射線量データでは、放射線量の最大地点は福島県大沢三区地区集会所($10.125 \mu\text{Sv/h}$)である。

また、事故後継続されている原子炉冷却作業では、多量の放射能汚染水が生成・蓄積し、原発内汚染水処理装置(ALPS)によって処理されているものの、その一部は海洋へ放流される結果となっている。金属や酸化物の沸点の違いなどにより、福島第一原発事故では大気中へのストロンチウム放出がセシウムに比べてずっと少なかったが、汚染水に関しては、ストロンチウム90(半減期29年)も問題になる。

このような現状を踏まえて我々は、放射性セシウムおよび放射性ストロンチウム吸着剤と処理システムの開発を行うこととした。本稿では主として放射性セシウムについて具体的な検討を紹介する。

2. 放射性セシウムおよび放射性ストロンチウムの生成

まず、セシウムとストロンチウムについて、原子炉中で生成する過程と放射性物質としての性質について見ておく。ウラン235が中性子を吸収して不安定になると、原子量が約90の核種と約140の核種に分裂する(陽子数の合計は92、すなわちウランの原子番号)。例えば、キセノン(原子番号54)とストロンチウム(同38)や、ヨウ素(同53)とイットリウム(同39)など、組み合わせは色々ある。生成した核種は不安定なことが多いので、さらに新しい核種が生成することになる。

セシウム137の場合を次式に示す⁴⁾。

ウラン235に中性子が吸収され、まずジルコニウム97とテルル137、そして中性子が一つできる。ジルコニウム97はβ崩壊(β線を放出して自然崩壊するプロセス)で電子を2つ放出しモリブデン97に変わる。モリブデン97は安定同位体である。テルル137はβ崩壊で電子を3つ放出してセシウム137となる。セシウム137はβ崩壊でバリウム137となるが、その際に高エネルギーのγ線が出る。バリウム137は短

図1 2016年4月段階での空間放射線量測定値(モニタリングポスト使用)の分布³⁾

寿命で γ 線を出して安定化(半減期 約 2.55 分)するので、セシウム 137 の全放射線量にはこれも含まれる。

セシウム 134 の場合、ウラン 235 が核分裂して生ずるキセノン 133 が β 崩壊してセシウム 133 (安定同位元素)となり、引き続き原子燃料内で中性子を捕獲してセシウム 134 となる。

セシウムはアルカリ金属なので、生体中の挙動はカリウムに似ており、体内の滞在期間も比較的短い(100 日程度)が、蓄積臓器がカリウムとは異なるという主張もある。

ストロンチウム 90 は、ウラン 235 の核分裂の際、キセノン 144 と対で生ずる。ストロンチウムはアルカリ土類金属であり、挙動がカルシウムに類似するため、骨に蓄積して長期間被曝を起こすという問題がある。

ストロンチウム 90 が β 崩壊(半減期 29 年)して生ずるイットリウム 90 (半減期 64 時間)は、エネルギーの高い電子を放出して β 崩壊し、安定なジルコニウム 90 となる。イットリウムに変換後は骨から他の臓器にも移動する、と報告されている。

3. 放射線による健康リスクと避難指針

次に、放射線の健康影響について概観する⁴⁾。「放射線許容量」の評価は、時代とともに変わってきた⁵⁾。図 2 のように、1900 年から 1990 年までに約 1000 分の 1 となり、ここ 50 年でも 10 分の 1 になっている。これは、放射線の健康影響について研究が進行するにつれて、許容値が小さくなっていくことを示しており、今後さらに小さくなる可能性もある。

1990 年の ICRP (国際放射線防護委員会)勧告は、一般人の線量限度を 1 mSv/ 年、放射線を取り扱う業務に従事している職業人では 20 mSv/ 年とした⁶⁾。これらの数値は、次のようにして求められた。まず、放射線によって生ずるガンで死亡する確率を知る必要があり、広島と長崎の被爆のデータ(図 3)⁷⁾が用いられた。次に、この図が示す関係を使って色々な年齢の人が色々な量の被曝を一生の間受けた時にガンで死亡する確率が推定された。続いて、1 年当たりの死亡率が 10,000 分の 1 以下なら許容できようとして、一般公衆の線量限度が 1 mSv/ 年とされた。職業人では、働く期間(典型例として 50 年)だけ被曝するとし、また死亡率は 1 年当たり

1,000 分の 1 まで許容できるとして、許容被曝量の合計を 1 Sv と考え、1 年当たり 20 mSv が出された。

原発の作業従事者を含め、職業として放射線を浴びる機会が多い医者などは、一般公衆に比べて許容量が一桁程度大きく設定されているが、これは職業から得る利益と放射線を浴びる不利益を比べていることになる。また、職業上の被曝の場合、健康状態の管理がしやすいということもある。

医療による被曝を除いて、一般公衆は放射線事故などによる被曝から利益を受けないし、管理も十分にできるとは限らないので、一般公衆の許容量は低くされている。また、一般公衆の集団では、遺伝的な影響を考えた結果、さらに低い許容量が設定されている(図 2 参照)。

これらの数値は、さまざまな仮定の下での見積もりなので、ICRP が採用した低線量域における仮説などに疑問を呈し、より小さな(例えば 1/10)許容放射線量を提唱する研究者もある⁴⁾。逆に、世界各地に存在する高放射線量地帯の研究により、ICRP の指針が過大評価であるとする向きもある⁴⁾。

また、ICRP が発ガンにのみ注目していることにも注意が必要である。チェルノブイリ原発事故に関する種々の報告を見ると、発ガンには至らなくとも、各種の健康障害が起きる可能性が示唆されている^{8),9)}。

化学物質に関しては、過敏症が存在することが確認されており、個人によって感受性が大きく異なることが知られている¹⁰⁾。放射線に関しても、同様な現象があっても不思議ではない。

避難の目安について当時の原子力安全委員会は、ICRP が福島第一原発の事故の後に出した勧告に従うとしている。その勧告の内容は次のようなものである⁴⁾。

* 緊急時の公衆の防護のため、最高回避線量が 20 ~ 100 mSv/ 年であること。

* 汚染地域に住み続ける場合には、あらゆる防護対策を採った上で、1 ~ 20 mSv/ 年とする。長期目標としては 1 mSv/ 年とする。

最高回避線量 20 ~ 100 mSv/ 年は、毎時では 2.5 ~ 12.5 μ Sv に相当する。居住を続けるための基準、1 ~ 20 mSv は、毎時 0.1 ~ 2.5 μ Sv となる。従って長期的に、およそ毎時 5 ~ 10 μ Sv を超すような放射線量の地域は避難の対象となる。

図 2 放射線許容量の変遷⁵⁾(原図を改変)

図 3 ガンになる確率と被曝線量の関係⁷⁾

また、毎時 $1 \mu\text{Sv}$ 程度以下になるように、除染などの手段を講じるべきだということになる。また、長期的には毎時 $0.1 \mu\text{Sv}$ にもっていくべきである。

図1の空間放射線量測定値の分布¹⁾を見ると、空間放射線量は徐々に減少しているものの、 $3 \mu\text{Sv/h}$ を越す地域が福島第一原発を起点として帯状に存在する。このような地域では、まだ避難が継続されることになる。また、もしICRPよりも厳格な基準を採用するなら、例えば、 $1 \mu\text{Sv/h}$ を越す地域における避難継続に政策的な合理性を与えることも可能である。

4. 放射能除染について

4.1 必要な除染レベル

空間放射線量は、各放射性物質の崩壊および、放射性物質の環境中の移動によって変化する。地表付近に降着したセシウム137だけを考える場合、約130年経過すれば 20 mSv/年 が 1 mSv/年 に減少する。しかし、例えば森林等に蓄積されたセシウム137が雨水や地下水の流れに伴って徐々に居住地域に移動すれば、さらに長い期間を要することになる。従って、費用対効果等、種々の要因を考慮する必要はあるものの、環境中の放射性物質量を積極的に減少させる除染は大きな意味を持つ。

現在行われている「除染」は、限定的な居住域から放射性物質を排除する「移染」が主であり、むしろ、汚染を広げる結果ともなっている。そこで、本来の放射能除染の「集めて固定する」システムの開発が必要となる。

必要な除染量を知るには、 Sv の単位で表わされる空間放射線量から、物質質量である Bq/kg へ換算しなければならない。これは、実際のセシウム沈着量と、空間線量との相関を求めることで達せられる。IAEA (国際原子力機関) のマニュアルによれば、例えば 10 万 Bq/m^2 は $1.05 \mu\text{Sv/h}$ に相当する⁴⁾。

Bq/m^2 から Bq/kg の換算については、いくつかの方式があるが、例えば原子力安全・保安院では、前者は後者の65倍であるとしている⁴⁾。この場合、 $10 \mu\text{Sv/h}$ の空間放射線量を $1 \mu\text{Sv/h}$ に下げるときの土壌除染のためには、 1 kg の土壌から約 $15,000 \text{ Bq}$ のセシウムを吸着除去する必要がある。重量に直せば約 $4.5 \times 10^{-9} \text{ g}$ (セシウムの場合、 1 Bq は $3 \times 10^{-13} \text{ g}$) となる。 1 t の土壌でも、 4.5 mg という極めて小さな量である。従って、効果的・効率的な除染システムを採用しないと、極めて労力がかかることになる。

4.2 除染システムの提案

空間放射線の主な原因となっている放射性セシウムによる汚染は、大きく分けて以下の4つの形態をとる¹¹⁾。

1. 有機物、落ち葉や稲藁
2. 土壌、農地や山林土壌
3. 屋根、建造物壁面、路面等
4. 水圏：湖沼やプール等

汚染形態の違いにより処理方法も異なってくる。この事情を考慮した上で我々が現在提案している総合的な放射能除染のシステムは大略、図4のようなものである。いずれの形態の汚染についても、環境中からの抽出とポーラスガラス(略すときはPG)による吸着の後、安定化処理によって固定化して環境中から隔離する。なお、要素技術については、現在開

発中のものも含めて表示している。

以下に、各形態についての除染プロセスを簡単に述べる。

*有機物：過熱水蒸気による低温炭化による減容安定化とセシウム抽出による非放射化を行い、結果として得られる非放射性の炭は、埋設する、あるいは燃料として利用する。

*土壌：土壌中の放射性セシウムは、通常シルト相といわれる粘土鉱物に吸着固化している。適当な洗浄剤等により放射性セシウムを土壌から遊離・抽出し、ポーラスガラスを用いた吸着剤で吸着除去する。

*壁面、建造物、屋根、路面等：これらの汚染は、材料表面に固着しており水洗では容易に離れない。これも、土壌と同じく適当な洗浄剤等によって放射性セシウムを遊離・抽出し、その後、ポーラスガラスを用いた吸着剤で除去する。

*水圏：水中の放射性セシウムは、特別な抽出過程なしで、ポーラスガラスを用いた吸着剤で吸着除去する。

これらの一連の除染システムの基本は、放射性セシウムを水相に移動させた後に、ポーラスガラス吸着剤に固定することである。従って、この除染システムの鍵になるのがポーラスガラス系吸着剤である。次項では、従来型の放射性セシウム吸着剤とポーラスガラス系吸着剤について比較しながら、吸着剤に求められる特性について述べる。

5. 除染用吸着剤に求められる特性

5.1 ゼオライト

放射性セシウムの吸着除去では、被吸着物が放射能を持つので、絶えず高レベルの放射線に晒されることになる。これは一般的な化学物質の吸着と大きく異なる点である。特に、高分子系のイオン交換樹脂等は、放射線被曝により構造が壊され、長期保管時には放射能を再放出することになる。また、線量によっては火災の発生も起き得る。

従って、長期にわたる放射性物質吸着には、無機吸着剤の採用が必須である¹²⁾。そこで従来から、この分野においては、無機材料であるゼオライト類が使用されており、特に天然ゼオライトを用いた方法が普及している。

ゼオライトはÅ単位の規則的な細孔と空洞を有する結晶構造を持つ、非常に大きな表面積を持つ粘土鉱物である。18

図4 提案する除染システム¹¹⁾

世紀に天然のゼオライトが初めて発見されて以降、孔の大きさや性質の異なるゼオライトが次々と登場し、色々な形で利用されてきた。1940年にゼオライトを人工合成する製造法が開発されると、機能や構造に関する研究が飛躍的に進み、利用の幅が広がった。

特性としては、陽イオン交換能が高く、また交換容量も大きい。しかし粘土鉱物であるため膨潤性があり、カラムに充填した形で使用すると通水時間が極めて長くなるという欠点がある。そのため、ゼオライトはカラム式の除染には不向きであり、汚染水の処理に用いるには、汚染水に混合させた後に沈殿させるといった手法になる。この方法でもかなりの放射性物質の除去が可能ではあるが、沈殿物の脱水、除去などに手間と時間を要する。

ゼオライトは、天然物のため他の合成材料よりも低価格である。ただし品質は不安定である。他に適当な吸着材がない現状では、コストの面から現状では標準的な吸着材となっている。実際スリーマイル島の事故においても、環境中に放出された放射能の処理に使われた¹²⁾。

日本では主にモルデナイト $[(Ca,K_2,Na_2)[AlSi_5O_{12}]_2 \cdot 7H_2O]$ 、クリノプチロライト $[(Ca,Na_2)[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 16H_2O]$ という2種類のゼオライトが産出される。モルデナイトは Cs^+ に対する高い選択性があると報告されている。合成ゼオライトでは、シルトン B $[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O (n=3 \sim 4.5)]$ が、ゼオライト学会において標準品として扱われている。

本稿で紹介する吸着実験でも、PGの比較材料として、独立行政法人 物質・材料研究機構のデータベースから、最も吸着力が高いとされる北海道仁木産のクリノプチロライトを天然ゼオライトとして、また平均粒径 $1.5 \mu m$ のシルトン B (水澤化学) を合成ゼオライトとして採用した。

5.2 プルシアンブルー

放射性セシウム吸着剤としてユニークなのは、有機錯体のプルシアンブルーである。プルシアンブルーにはセシウム特異的吸着能があるため、セシウム除去に限って用いられてきた。しかし、やはりゼオライトと同様に長期に安定なものではなく、シアン系錯体であるため、分解時にシアンの発生が心配されるなどの問題点もあるが、他の手段が少ないため用いられてきた¹²⁾。

人工顔料であるプルシアンブルーは1704年に初めて合成された。米国では化粧品用着色剤としても認可されている。プルシアンブルー型錯体によるセシウム回収が初めて報告されたのは、1951年である。1986年のチェルノブイリ原子力発電所事故後には、牛乳や食肉中の放射性セシウム濃度低減のために何年にもわたり乳牛に投与された。IAEAの文書によると、プルシアンブルーを乳牛に与えた場合、搾取した牛乳中の放射性セシウム濃度が1/3以下になるという。福島第一原発事故直後の、原子力発電所内汚染水処理で使用されたアレバによる除染装置でも、プルシアンブルー型錯体が吸着材として使用されている。

プルシアンブルーは、 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ で表される混合原子価化合物(異なる原子価を持つ同種の元素を含む化合物)であり、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (フェロシアン化カリウム)と Fe^{3+} (塩化第二鉄)、又は $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (フェリシアン化カリウム)と Fe^{2+}

(塩化第一鉄)の組み合わせで合成される。 Fe^{2+} と Fe^{3+} 間をCN (シアノ基) が架橋するジャンглジム構造となっていて、この空隙の大きさ 0.5 nm に水和半径 0.33 nm の Cs^+ が選択的に捕獲される(図5)。

プルシアンブルーは粉体のため、ゼオライトと同様、カラム化して通液処理をすることはできない。従って、例えば汚染水中に散布すればセシウムを捕獲するが、その後の回収は困難である。

5.3 ポーラスガラス

前述したように、放射性セシウムを含む汚染水に対する吸着材として従来型の吸着剤の長所や欠点を見ていくと、理想的には以下の様な吸着剤が望まれることになるだろう¹¹⁾。

1. 良好な吸着性を持つ。
2. 耐放射線性能を持つ。
3. 通水による膨潤等を起こさない。
4. 脱着等により、濃縮が可能である。
5. 焼結等での減容が可能である。

前述のように、粘土鉱物のゼオライトは水を含むと膨潤してしまうため、通液性に難がある。プルシアンブルーは、微粒子であるため汚染水に流れてしまい、また放射線により構造が壊れる。従って現状では、1～5のような条件を満たす理想的な吸着剤は存在しない。

そこで我々は、条件に当てはまる放射性セシウム吸着材料として、分相法ポーラスガラスを検討することにした。この材料は大きな表面積を持ち、砂状であるので、カラムに充填した状態あるいは不織布製の袋に詰めた状態での使用で効率的な吸着処理に向いているという点に着目した。また、分相法ポーラスガラスでは構造や成分を制御できるので、吸着性能や通水性能を最適化できると考えられた。

6. ポーラスガラス吸着剤の開発と特性評価

6.1 実験方法について

現在、我々が行っているセシウム吸着特性の最適化は、最終段階に近くっており、良好な特性が得られているが、汎用ポーラスガラスから出発してセシウム吸着用のポーラスガラスに到達するには、いくつかの段階を経る必要があった^{12), 13), 14)}。

図5 プルシアンブルー格子にセシウムイオンが捕獲される様子
<http://news.mynavi.jp/photo/news/2012/05/31/124/images/0021.jpg> を改変

以下では、その過程に沿って解説したい。

吸着実験には、国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)が公開しているバッチ式吸着方法に準拠した方法を採用した。概要を以下に示す。

- ①所定の量の吸着剤を容器に入れる。
- ②セシウム(CsClの形で使用)を含む溶液を容器に添加する。
- ③攪拌装置(バイオシェーカー使用)で容器を24時間攪拌する。
- ④メンブレンフィルターにより溶液を濾過し、セシウムを吸着させた吸着剤試料を分離する。
- ⑤ICP-MS(横浜国立大学共通器機センター設置)にて元素の定量分析を行う。

なお、②で共存イオンの効果を見る場合には、やはり塩化物を使用した。共存陰イオンが吸着に与える効果については検討していないが、今後の課題であろう。③で吸着時間として24時間を採用したが、これはNIMS法に合わせるためであり、実際に要する吸着時間は数分である。また、④でメンブレンフィルターを用いたのは、破碎された試料がICP分析の妨害になることを避けるためで、遠心分離でも同様な効果が得られるが、処理時間は長くなる。

6.2 セシウム吸着用ポーラスガラス作製について

セシウム吸着剤として当初注目された際¹⁵⁾のポーラスガラスは、汎用目的で開発されたもの^{11), 12)}で、高純度シリカを主成分としており、エッチング時間によっては細孔中にホウ素やナトリウムとを含むゲルが痕跡として残存していた。

その後、詳しい検討を行う中で、特に細孔中のゲルが含むアルミニウムがセシウム吸着に重要な役割を果たすことが分かってきた。その結果、セシウム吸着用ポーラスガラスには、標準的なポーラスガラスとは異なる成分と酸処理条件を採用することとなった。

ガラスの成分に関しては、ガラス作製時におけるアルミナの分量を変化させることで、細孔中に残るアルミニウム成分を増やす検討を行った。アルミナは、元々、分相を促進するために添加されているもので、相分離によって生成する骨格には残らず、細孔中にシリカアルミナゲルとして残るとされている。前述のように、セシウム吸着能が高いゼオライトが基本的にシリカアルミナであることを考えると、ポーラスガラスの細孔中に残存するシリカアルミナ成分の量が、吸着剤としてのポーラスガラスの特性に大きな影響を与えると考えることは妥当だろう。

ガラス成分を変化させることに加えて、細孔作製のためのエッチングに用いる酸処理において、固液比(ガラス1gに対する酸液量mL)を変化させた。具体的には、可溶相に対する溶解反応の化学量論から求められる2.2まで固液比を減らした。これは、酸処理液の量を理論限界まで減らすことによって、酸処理時に溶け出てしまうアルミナの量を少なくし、アルミナ含有量を大きくするためである。

標準型のポーラスガラスでは、細孔内の残存ゲルを少なくするために、固液比を5以上にしている。実際、目的によっては、細孔中にゲル残渣が無い方が良好な特性を示すことが確かめられている。しかし、セシウム吸着に対しては、細孔中

にゲルが多く残る方が有利である可能性があるかと判断した。

6.3 残存アルミナの効果について

まず、残存アルミナ分の効果について調べるため、「アルミナ非含有ポーラスガラス」(以下、V0-PG)と「アルミナ含有ポーラスガラス」(以下 A3-PG)を比較した。この段階では、酸処理における固液比(酸溶液量(mL)/ガラス重量(g))を5に設定していた。

以下に、セシウム1ppmの標準液単独での吸着性の試験結果と、競合イオン共存下での選択性試験を行った結果とを示す。なお1ppmは、環境中のセシウムイオンの濃度よりも十分に大きな濃度である。各競合イオンの濃度は、海水中のイオン濃度を参考に、セシウムのモル濃度の500倍に設定した。

ここでは、吸着特性の評価に吸着率 R を用いた。 R (%)は原液濃度 C_0 と吸着後の水溶液濃度 C から次のように定義される。

$$R = 100(C_0 - C)/C_0 \dots \dots \dots (1)$$

Cs⁺単独の溶液についての R は、V0-PGで84.1%、A3-PGで99.3%であり、共に吸着性を示した。これに対して、競合イオンの存在下では図6に示したように、明確に差が出た。A3-PGにはセシウムに対する選択的な吸着性が認められるがV0-PGには認められない。これにより、ガラス母材へのアルミナの添加が、セシウム吸着に有利であることが分かった。Na⁺とCa²⁺に対しては、溶液中の濃度上昇が見られた。Na⁺はガラスマトリックス中に存在するので、理解は容易である。Ca²⁺の増加は想定外であるが、例えば粘土製坩堝から使用ガラス素材にCaO(カルシア)として混入した可能性がある。

次に、ポーラスガラスの吸着原理を考察する。

6.4 吸着原理

国際酸塩基触媒学会での基本的見解によれば、SiO₂表面は酸塩基性質を示さず、シリカアルミナは固体酸である。また、シリカ酸化物にアルミニウムをドーブすると固体表面上に酸性質が発現することは良く知られている。従って、アルミナ含有のポーラスガラスによるセシウム吸着には、骨格のシリカ相の寄与よりも、細孔中の残存ゲルがシリカアルミナとして働いていることによる寄与が大きいと考えられる。

すなわち、ポーラスガラス(厳密には細孔中のゲル)中のAlは図7の[A]および[B]のような酸点として存在して

図6 Cs⁺1ppmとCs⁺に対しモル比濃度500倍のNa⁺、K⁺、Ca²⁺混合溶液に対して示す各イオンに対する吸着率¹³⁾

いる。その酸点へ強い塩基である Cs(OH) が置換して配位し、[C] の形となることで、吸着が起きると考えられる。

6. 5 吸着特性の残存アルミニウム量依存性

セシウム吸着性能がアルミナ成分の残存に大きく依存することが判ったので、アルミナ含有量を増やす検討を行った。最終的には母材のアルミナ量を変化させることになったが、この段階では酸処理条件を調整することによって、細孔中のゲルが含むアルミニウム量を変化させることとした。

分相法ポーラスガラスの作製過程においては、酸処理により可溶相が溶解するが、その際にアルミナも溶出することになる。そこで、酸処理液の量を理論限界まで減らすことによって、酸処理時に溶け出てしまうアルミナの量を少なくし、最終的なアルミナ含有量を大きくすることが可能であると考えられた。なお、酸処理液を減らし過ぎると、細孔生成が不十分になるので、表面積が減少し、吸着剤としての機能が減少してしまう。

まず、酸処理における理論限界量について述べる。加熱処理によって生じた可溶性ガラス相は、酸処理時には以下のような反応を起こしていると考えられる。

可溶性ガラスに含まれる SiO_2 は、酸に不溶でありゲル化する。 B_2O_3 は酸の触媒作用により、酸水溶液中の水と水和し可溶化する。 Na_2O は酸と反応して塩を生成する。結局、酸処理に必要な酸の量は、酸化ナトリウムを中和する酸のモル数となる。その結果、1 規定酸の場合、ガラス重量の 2.2 倍以上が必要となる。そこで、酸処理における固液比を 5, 3, 2.2 として検討した。

図 8 に示したように、酸処理の固液比が小さいほど、混合イオン溶液におけるセシウム吸着率は大きくなった。固液比 2.2 では約 90% に達し、セシウム選択性が格段に大きくなった。

酸処理後のポーラスガラスの成分を調べたところ、 Al_2O_3 の割合が固液比 5 では 0.57% だったのに対して、固液比 2.2 では 3.48% と大きく増加していた。

これらの結果より、酸処理時の固液比を小さくすることで、ポーラスガラス内にアルミナを多く残存させて、セシウムに対する選択性を増加されることが可能であることが分かる。

なお、固液比をさらに小さくして、アルミナ残存量の増大と表面積の減少との間のトレードオフを調べることは興味深い検討事項である。

6. 6 セシウム吸着に対するアルミニウム量依存性

次に、ポーラスガラスの出発素材である母材ガラスを作製

する際のアルミナ配合率を大きくすることによって、吸着特性向の可能性を検討した。アルミナ配合率 4%, 5%, 7.5%, 10% の母材ガラスを作製したところ、7.5% と 10% のポーラスガラスは加熱処理によって分相しなかった。結局、標準的なポーラスガラスである A3-PG (アルミナ配合率 3%) に加え、A4-PG (アルミナ配合率 4%), A5-PG (アルミナ配合率 5%) の 3 種類のポーラスガラスの吸着特性を調べることとした。酸処理における固液比は、前述のように効果が高いことが判明した 2.2 とした。

図 9 に、1 ppm のセシウムイオン溶液に対する、各ポーラスガラスの吸着率を示す。アルミナ配合率を上げることで吸着強度が向上していることが分かる。これは前述の吸着機構のように、シリカーアルミナ複合構造によってできる酸点が、アルミナ量と共に増加したためと考えられる。

6. 7 ゼオライトとの比較

今回作製したポーラスガラスの吸着特性をゼオライトと比較した。用いたゼオライトは、天然系のゼオライトで最も吸着力の高いとされる北海道仁木産のクリノプチロライトと、合成ゼオライトの標準品であるシルトン B (水澤化学) である。

図 10 が示すように、吸着率については、A3-PG は天然ゼオライトよりも低かったが、A4-PG と A5-PG は天然ゼオライトの吸着率¹⁰⁾を上回った。

通液性についての検討も行った¹⁾。ポーラスガラスの粒径を選択することにより、濾過時間を制御することができる。例えば、直径 1 mm 程度のポーラスガラスの場合、長さ 20 cm のカラムを落下する時間が 1 分程度であった。また落

図 8 固液比による吸着率の変化(共存イオン下)¹³⁾

図 9 Cs^+ 単独溶液に対する吸着率(原液濃度 1 ppm)¹³⁾

図 7 ポーラスガラスへのセシウム吸着の原理¹³⁾

図 10 PG とゼオライトの Cs^+ 単独溶液に対する吸着率の比較
(原液濃度 1 ppm Cs^+)¹³⁾

下時間は、粒径のほぼ二乗に反比例していた。必要な吸着時間を設定すれば、適当な粒径が求められるので、カラムシステムの設計が可能である。

天然ゼオライトを直径 1 mm 以上の粒状に加工した粒状ゼオライトとの比較でも、通液速度は直径 1 mm 以下のポーラスガラスの方が一桁程度大きかった。粉末状の天然ゼオライトや合成ゼオライトを用いれば、1,000 倍程度の差が生じると思われる。

7. 吸着容量と吸着速度について

除染の際、吸着容量すなわち、一定量のポーラスガラスに吸着できる放射性セシウム量は重要である。そこで、カラムに充填したポーラスガラスにセシウム溶液を連続通水して、破過試験を行った。図 11 に示したように、ポーラスガラス 1 kg に元素換算で 50 g のセシウムを吸着できることが分かった。これは例えば、福島第一原発敷地内で汚染水を保管している 1,000 トンタンク中の放射能が全てセシウムだととして、1 kg 以下のポーラスガラスで、処理が可能となる数値である。ただし、その後の取り扱いに支障を来さないように、放射線強度が高くなり過ぎない時点で吸着を止める必要があるだろう。

吸着速度に関しては、ほぼ 1 分以内に 100 ppm 以下のセシウムを 90% 以上吸着することが分かった。従って、極めて短時間にセシウムの吸着除去が可能であり、除染システムの稼働時間を短くできる。

8. ガラス固化について

ガラス固化は、図 5 に示した除染システムの最終段階である。吸着除去した放射性セシウムを固定化するためには、ガラス固化が適当であろう。これは、一旦ガラス固化体とすれば、放射性セシウムが容易に溶けだすことはなく、地表あるいは地下での長期間保管に適すると考えられるからである。ポーラスガラス骨格は高純度の石英であるため、軟化点を下げるために適当な量のアルカリ分を添加すれば、1,000 ℃ 以下で軟化してガラス固化体ができる。ゼオライトの融点が 1,700 ℃ であることを考えると、工業プロセスとしてポーラスガラスが有利なことは明白である。

予備試験として、ポーラスガラス粉体にモデル水溶液とア

図 11 セシウム吸着性。ポーラスガラス 1 kg 当たりの吸着セシウム量 (g)¹⁷⁾。

図 12 ガラス固化体例¹⁷⁾

ルカリ分としての炭酸ソーダを加え、900 ℃ で 5 時間加熱した。その結果、ガラス熔解としては低温の 900 ℃ 以下で図 12 に示すようなガラス固化体が得られた¹⁷⁾。

なお、この手法は放射性セシウム以外にも、高レベル放射性廃棄物の処理に使うことが可能である。

9. おわりに

ーセシウム除染用ポーラスガラスの特徴ー

今回開発したポーラスガラス吸着剤では、選択性、吸着容量、速度、何れもゼオライトを凌駕するようなデータが出ている。これは、ポーラスガラス細孔中の残存ゲルのアルミナ分の量を増加させる工夫によって実現することができた。細孔中ゲルの構造等の分析は今後の課題であるが、ゼオライトに類似したシリカアルミナであると考え、良好な吸着特性が理解できる。例えるなら、ポーラスガラス吸着剤は、シリカからなる多孔性骨格の中に、ナノサイズに細かくしたゼオライトを充填したようなものなのかもしれない。これにより、良好な吸着特性と機械的強度や通水性を実現できたのではないだろうか。

吸着剤としてのポーラスガラスの特徴は次のようにまとめることができる¹¹⁾。

- (1) 最上のゼオライト同等以上の吸着能を示す。
- (2) 透水性が高く、粒子径制御により、実用的なカラム法での水浄化が可能である。なお、ゼオライトは、基本的に通水不可能である。
- (3) 海水中からの選択吸着ができる。なお、更にセシウム選択性を増すには、ポーラスガラス細孔の内壁にプルシアンブルーを「その場合合成」によってコートすれば良い¹²⁾。
- (4) 吸着速度が大きく、数分以内ではほぼ吸着が終了する。
- (5) 量産化が可能であり、吸着性能のロット間差が極めて小さい。

実際、Na イオンや、K イオン、Ca イオンの共存下でも、選択的にセシウムイオンだけを吸着することが確認され、海水混在であってもセシウムを選択吸着できることが示されている。なお、本稿では詳しくは述べなかったが、アルミナ増強型のポーラスガラスでは、ストロンチウムも良好に吸着することが分かっている^{14), 17)}。

さらに、ポーラスガラスは基本的にガラス質であり、適切な処理をすれば、比較的低温での焼結により緻密なガラス質セラミックに加工することができる。本稿では、900℃での焼結処理について紹介したが、過去の研究では、ポーラスガラス粉末を用いて、750℃程度の低温での焼結により高レベル放射性廃棄物のガラス固化処理ができると言う報告もある¹⁸⁾。これは図4での最終処理において有利となる重要な特徴である。すなわち、吸着除去後のポーラスガラスを用いて、自然界へ再放出を極力避けられるよう安定状態のガラス固化体を安全に作製することができる。このようにポーラスガラスは、吸着除去剤としてだけでなく、放射性廃棄物の安定処理にも利用できる。

現在、1 トン程度の供給力を持てるように整備中であるが、本格的除染に対応するには、さらに大量の供給能力が必要である。効果的な放射能除染によって、安心・安全を確保するには、高品質のポーラスガラス吸着剤を安定に供給できるよ

うにしなければならないと考えている。

(Received May 31, 2017)

文 献

- 1) 「東京電力株式会社福島第一原子力発電所の事故に係る1号機、2号機及び3号機の炉心の状態に関する評価について」
<http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/20110606-1nisa.pdf>
および「原子力安全・保安院発表データ 平成23年6月6日「東京電力株式会社福島第一原子力発電所の事故に係る1号機、2号機及び3号機の炉心の状態に関する評価について」の訂正資料(平成23年10月20日)
- 2) G. Brumfiel; *Nature News*, **478**, 435 (2011).
- 3) <http://www.pref.fukushima.lg.jp/site/portal/list272-851.html>
- 4) 伊藤公紀; 原発と放射能の疑問50, (日本評論社, 2003).
- 5) <http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/NSRG/kid/radiation/permisib.htm>
- 6) ICRP; The 1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 60. Ann. ICRP 21 (1-3) (1991).
- 7) <http://www.rerf.or.jp/radefx/late/cancrisk.html>
- 8) V. I. Kulakov et al.; *Environmental Health Perspectives*, **101** (Suppl 2): 117-123 (1993).
- 9) Green Peace; The Chernobyl Catastrophe - Consequences on Human Health, 2006 ISBN 5-94442-0.13-8, April 2006. http://hps.org/documents/greenpeace_chernobyl_health_report.pdf
- 10) 中井里史; シックハウス (日本評論社, 2004).
- 11) 池端潤一, 長澤 浩; ニューセラミックレター, **No.48**, 3 (2014).
- 12) 山崎和子; 平成26年度横浜国立大学大学院博士論文 (2015).
- 13) 永野 翔; 平成28年度横浜国立大学工学部卒業論文 (2016).
- 14) 鈴木崇大; 平成28年度横浜国立大学工学部卒業論文 (2016).
- 15) 国内ウォッチ「セシウムを選択的に吸着」, 日経サイエンス, 2013年1月号, p. 18
- 16) 阿部光雄; *JAPAN ANALYST*, **23**, 1254 (1974).
- 17) 池端純一, 多田嘉宏, 長澤 浩; ニューセラミックレター, **No.53**, 13 (2014).
- 18) 柳沢日出男, 江口清久, 岩下正治, 細川孝治; 大阪工業技術試験所季報, **39**, 84 (1988).