

天然鉍物を利用した Cs、Sr回収・固定化技術

吉田 克己

東京工業大学 科学技術創成研究院
先導原子力研究所 准教授



研究背景①

東京電力福島第一原子力発電所事故の収束に向けて、発電所港湾内に滞留している放射能汚染水の処理が課題となっている。



福島第一原発港湾の汚染状況
(東京電力HPより抜粋)

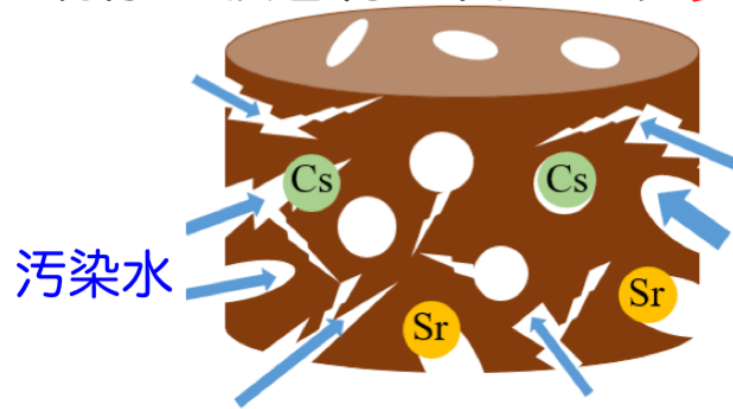
既存の吸着材

	長所	短所
微粉末状フェロシアン化物	高いCs吸着特性	<ul style="list-style-type: none">・微粉末であるため使用後の固化が困難・管理中に遊離シアン化合物発生の恐れ
粒状合成ゼオライト	優れた吸着機能	<ul style="list-style-type: none">・高い製造コスト・二次廃棄物発生の恐れ
粉末状の天然鉱物 粉末状の天然ゼオライト	低コスト	<ul style="list-style-type: none">・吸着機能はやや劣る

使用済み吸着材の放射性廃棄物としての処置が難しい

研究背景② 本研究で提案する 多孔質セラミック吸着材

既存の吸着材に代えて、**多孔質セラミック吸着材**を汚染水浄化に利用



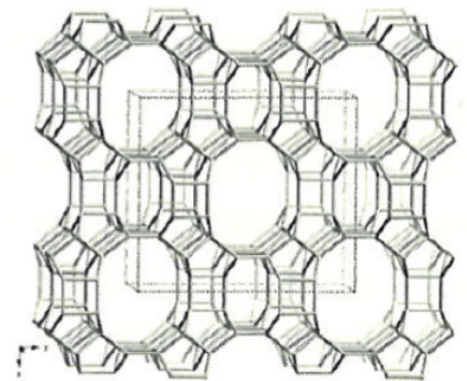
- ①多孔性構造による焼成体内部での吸着が可能
- ②操作性の向上により作業者の負担を軽減
- ③使用後の吸着材の回収が容易

セラミック吸着材の原料

天然に産出する**粘土鉱物**や**ゼオライト**は陽イオン交換機能を有しており、放射能汚染水中の Sr^{2+} や Cs^+ を吸着できる。比表面積も大きく低コストである。

試験溶液：海水（希釈無し）、Cs初期濃度:1ppm液固比=100、振とう時間：24時間

吸着材	粒径	吸着率 (%)	分配係数 (ml/g)
フェロシアン化物	—	99.9	9.4×10^4
米国産チャバサイト	0.3mm	77	3.4×10^2
愛子産モルデナイト	約3mm	85	5.8×10^2
A型ゼオライト	0.595~1.41mm	34	5.2×10^1



モルデナイトの構造

研究目的

天然多孔質シリカ（A-WPS）粉末、または天然ゼオライト（NKZ）粉末に天然粘土（NC）を成形助剤として加えたセラミック多孔体を作製し、Sr及びCs吸着特性の評価や吸着後のSr,Csの固定化プロセスを検討した。

1. 天然鉱物を用いた放射性核種吸着セラミック多孔体の作製
 2. 多孔質セラミック吸着材のSr及びCs吸着特性評価
 3. 再焼成による吸着されたSr及びCsの固定化

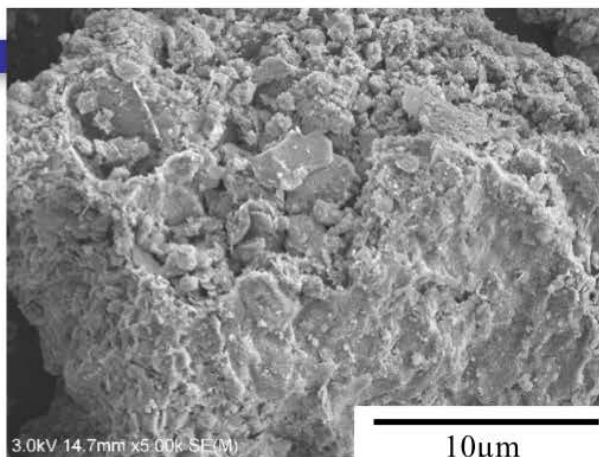
1. 天然鋇物を用いた放射性核種吸着 セラミック多孔体の作製

- ◆ 原料粉末の評価
- ◆ セラミック吸着材の作製
- ◆ セラミック吸着材の微構造観察

原料粉末の評価



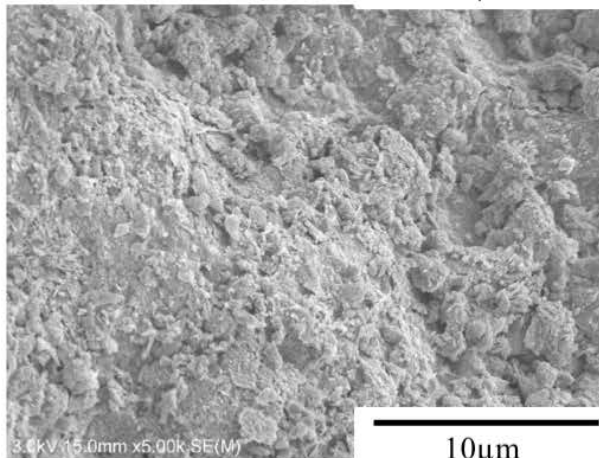
A-WPS粉末



主成分：石英及びクリストバライト
平均粒径：27μm
焼成により熱分解とメソ孔の減少



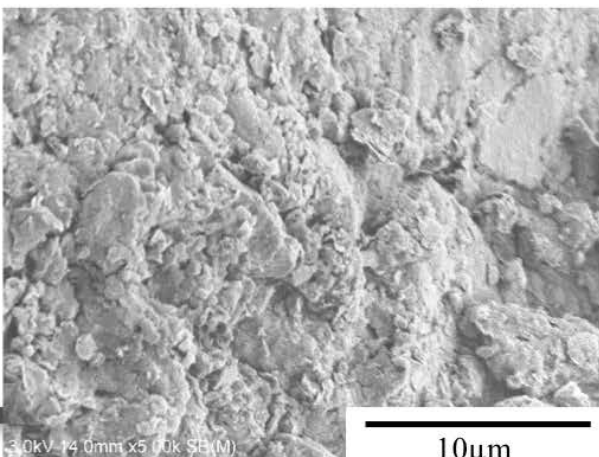
NKZ粉末



主成分：クリノプチロライト
平均粒径：69μm
焼成により結晶水の脱離と融解



NC粉末



主成分：石英
平均粒径：68μm
細孔はA-WPSよりも少ない
焼成による熱分解とメソ孔の減少

セラミック吸着材の作製プロセス

一軸加圧成形により円柱型成形体を作製

	A-WPS	NKZ	NC	蒸留水
重量(g)	5.4		0.6	3.5
		5.4	0.6	3.0

10MPa
一軸加圧成形



A-WPS+NC
成形体

(直径25mm、高さ10mm)



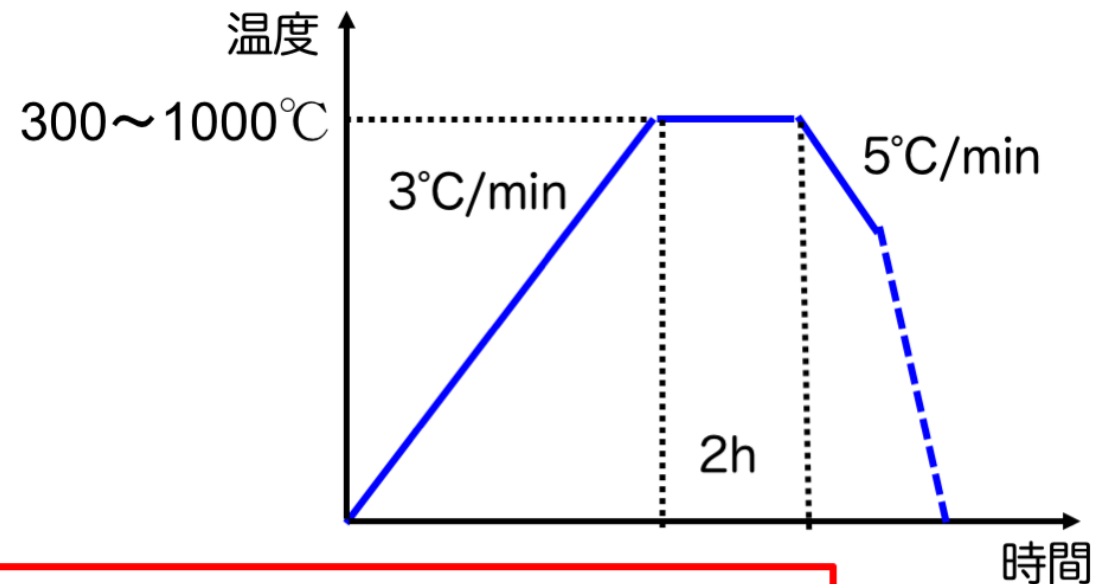
NKZ+NC
成形体

高温大気炉による焼成 (最高温度300~1000°Cで2時間保持)

A-WPS+NC
焼成体



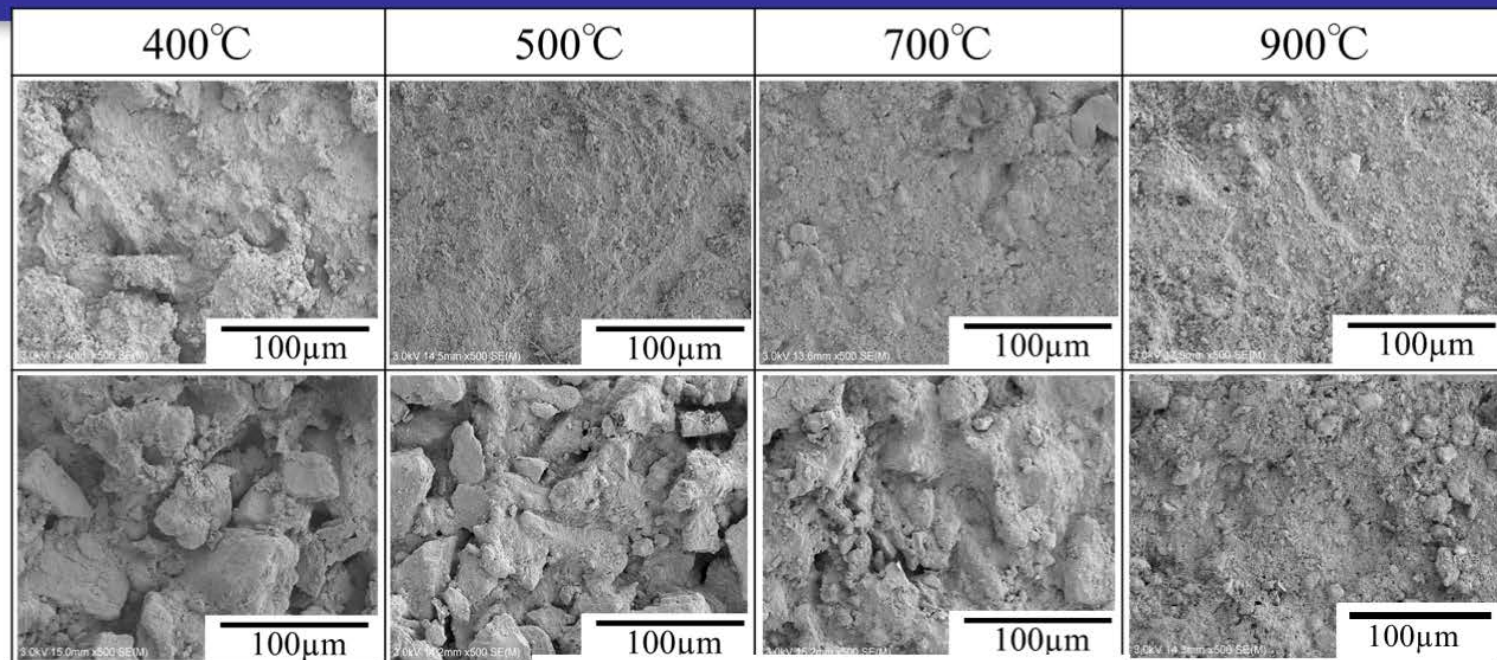
NKZ+NC
焼成体



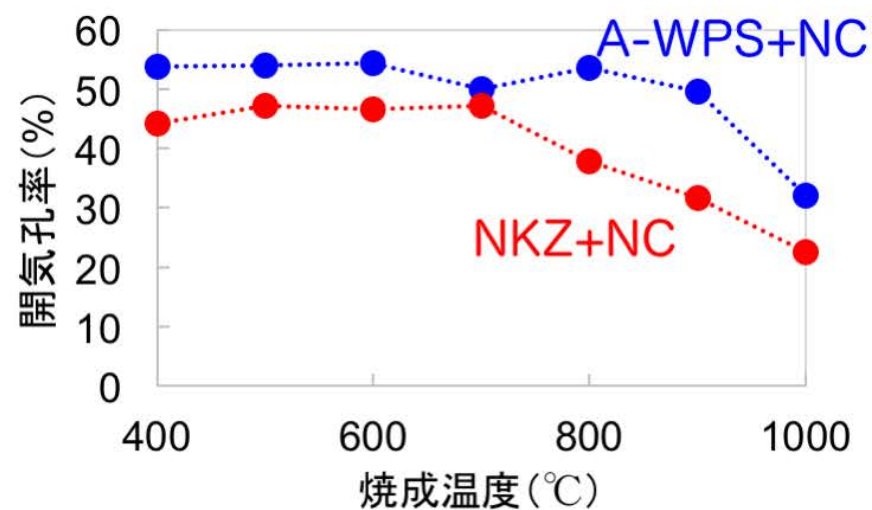
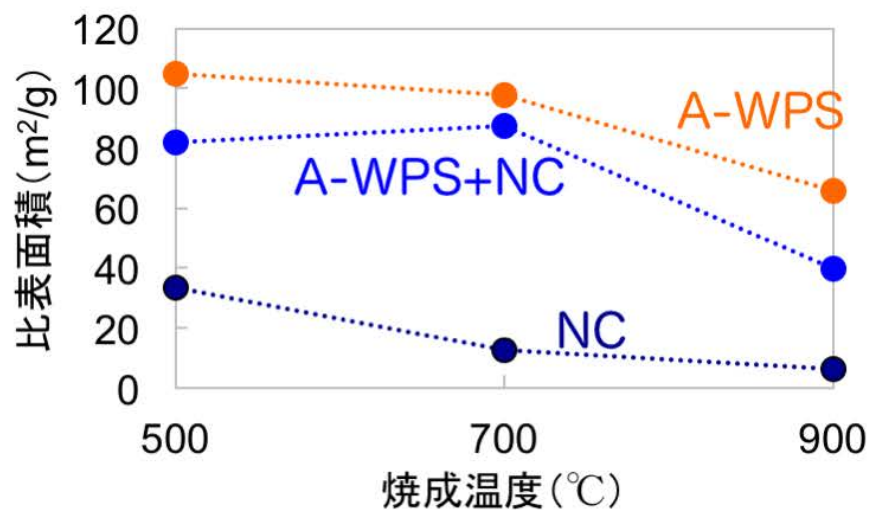
焼成温度の違いが吸着材の微構造や機械的強度に及ぼす影響を評価した

焼成体の表面微構造

A-WPS+NC
焼成体



NKZ+NC
焼成体



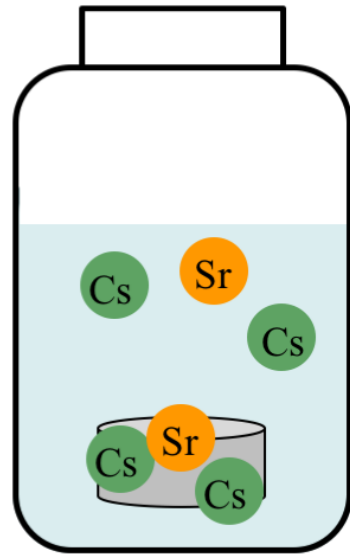
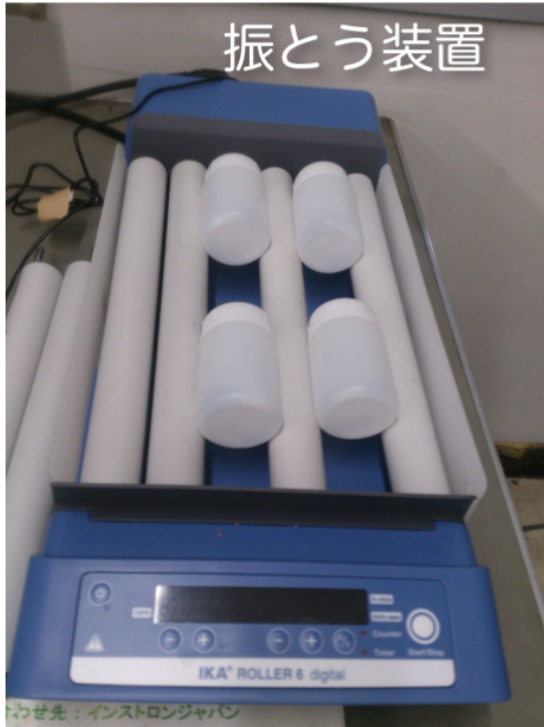
焼成温度が高いほど比表面積と開気孔率は低下

2. 多孔質セラミック吸着材の Sr及びCs吸着特性評価

- ◆ 純水中のSr及びCs吸着試験
- ◆ 人工海水中のSr及びCs吸着試験

純水中のSr及びCs吸着試験方法

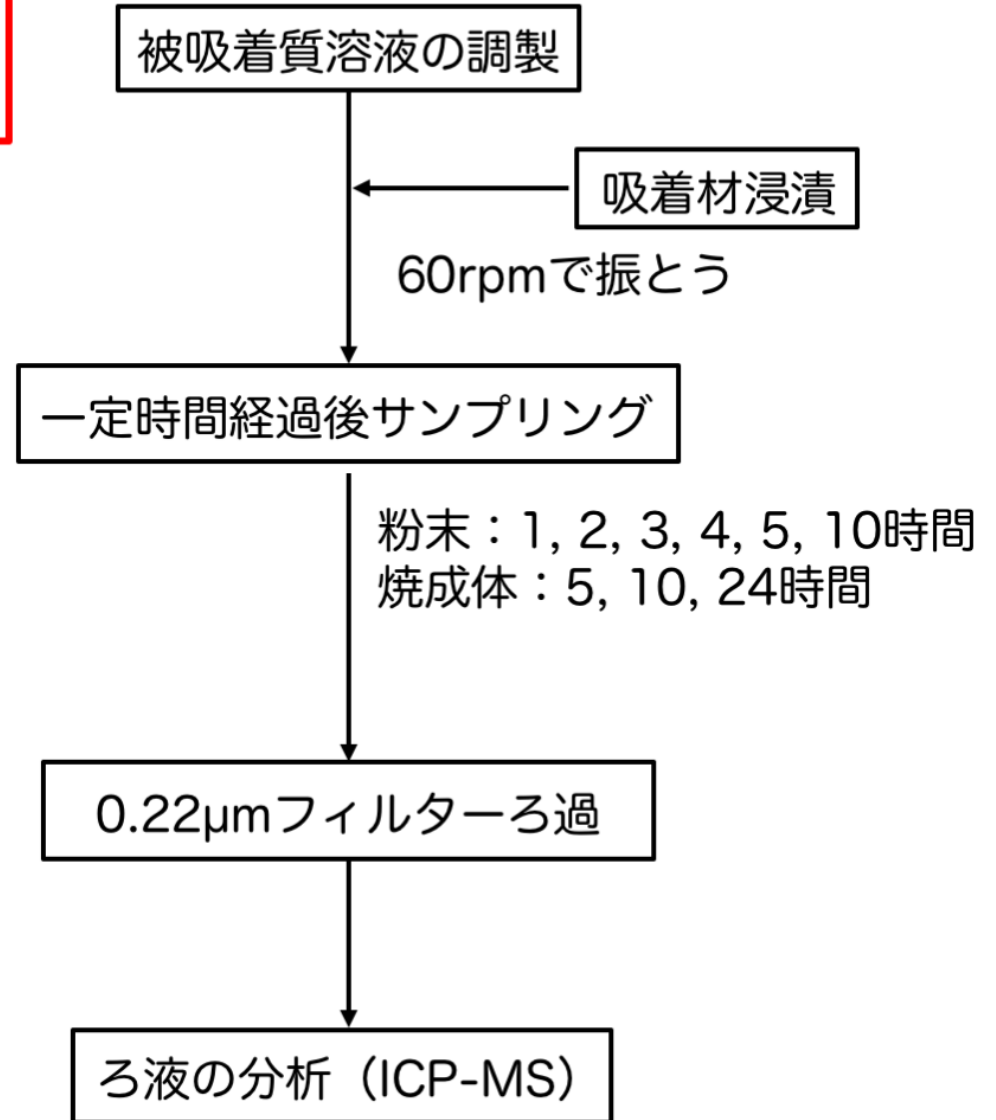
純水中に非放射性Sr及びCsを溶かした模擬汚染水を用いて、吸着試験を行った。



$$\text{吸着率 (\%)} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100$$

C_o : 試験開始時の溶液中のSr, Cs濃度

C_t : 試験開始から t 時間後の溶液中のSr, Cs濃度



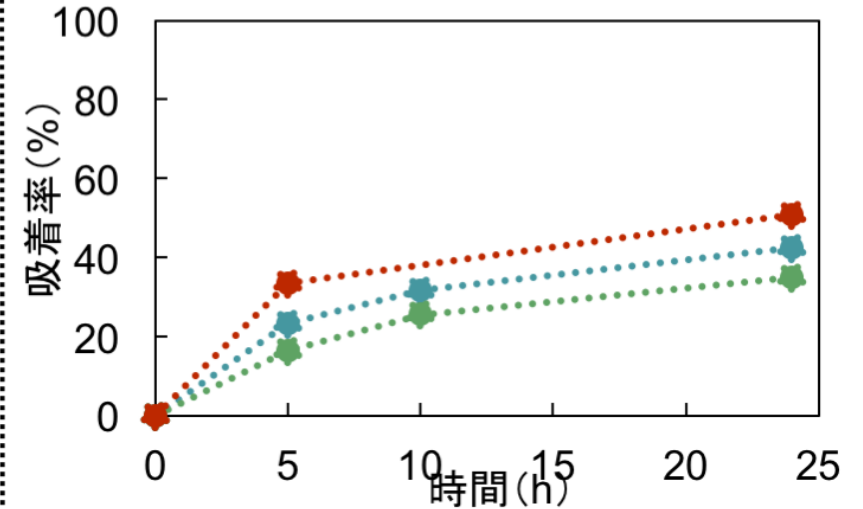
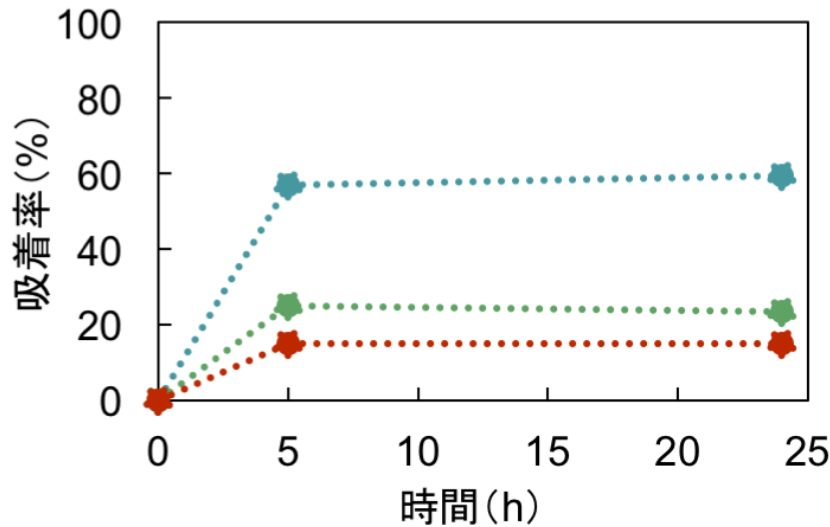
焼成体による吸着試験

初期Sr,Cs濃度=100ppm 溶液重量 / 吸着材重量=10 pH=7

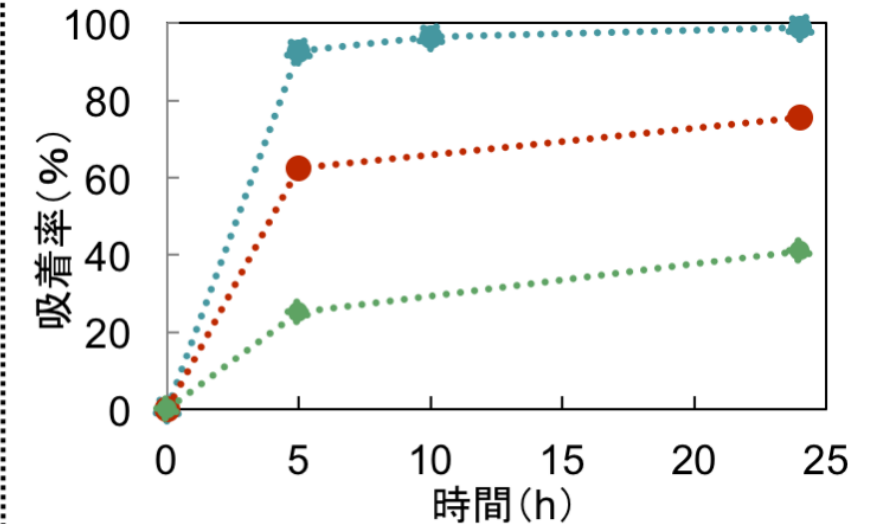
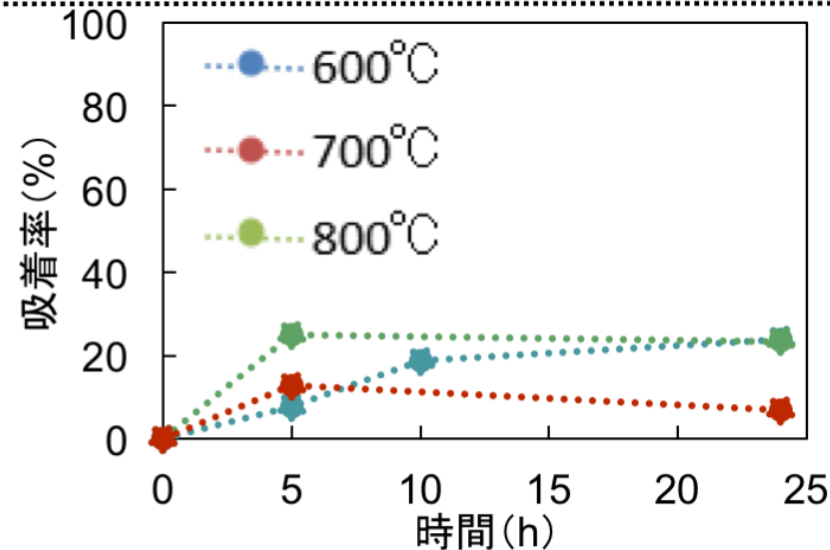
Sr

Cs

A-WPS+NC
焼成体



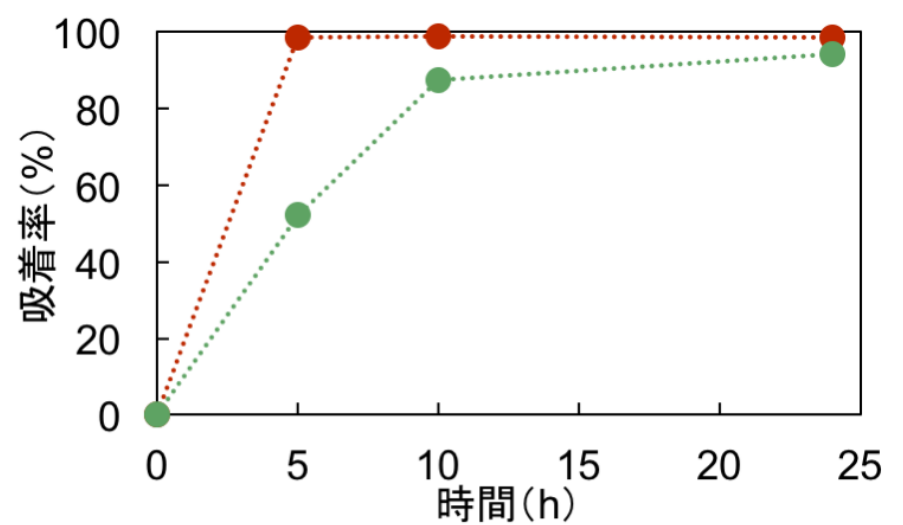
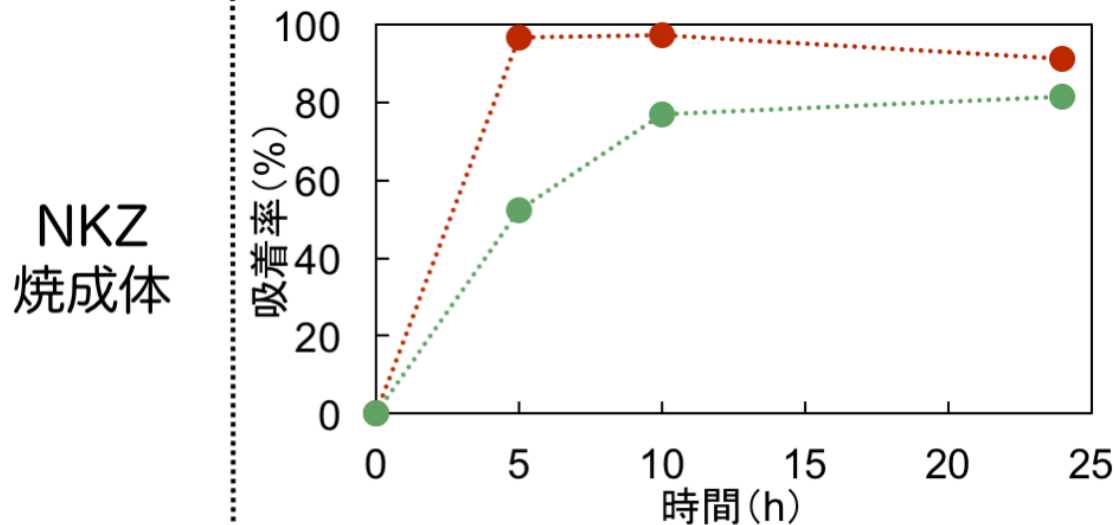
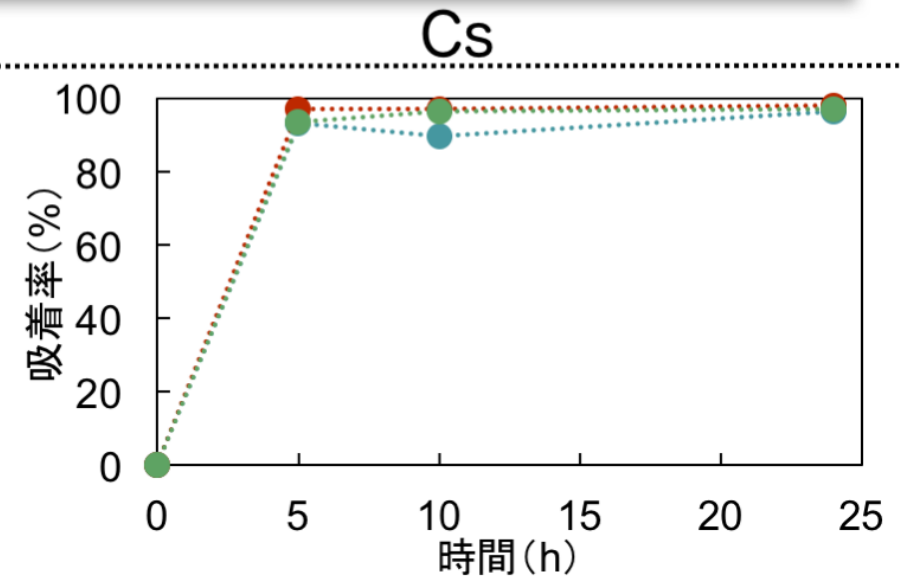
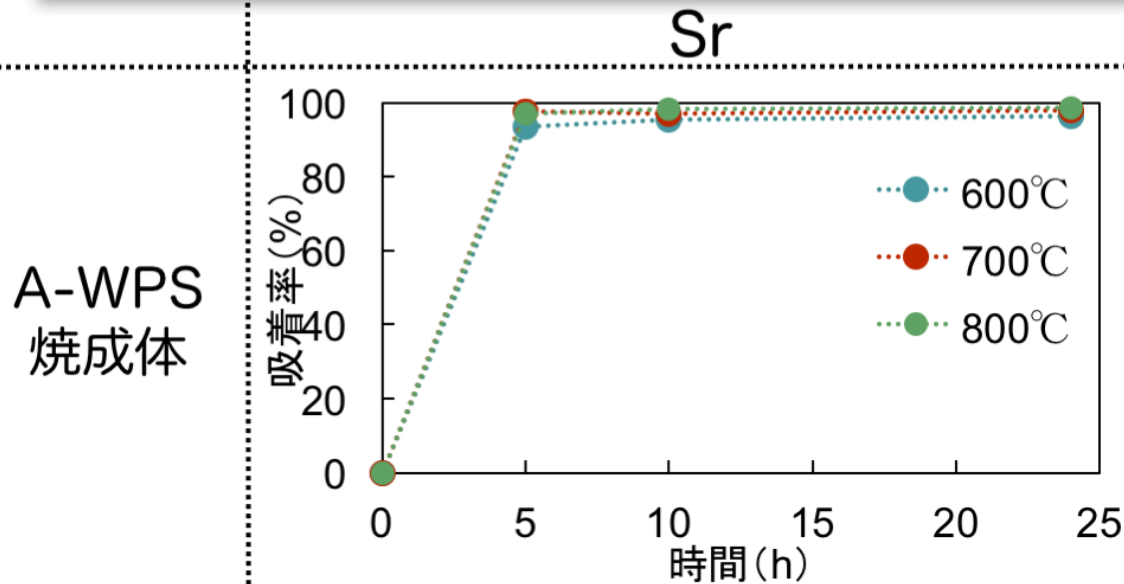
NKZ+NC
焼成体



焼成温度が高いほど総じて吸着率は減少
粉末と比較して吸着速度は低下

焼成体による吸着試験

初期Sr,Cs濃度=10ppm 溶液重量 / 吸着材重量=10 pH=7

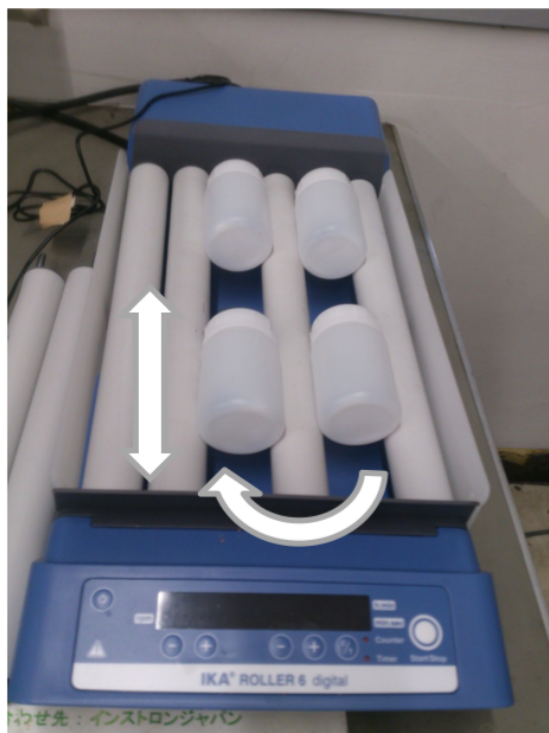


A-WPS焼成体 (600~800°C) : SrとCsをほぼ全て吸着

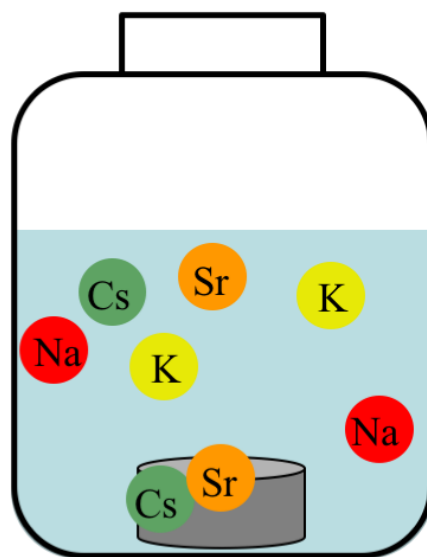
NKZ焼成体 : 吸着率は700°C > 800°C

人工海水中のSr及びCs吸着試験方法

人工海水中に非放射性Csを溶かした模擬汚染水を用いて吸着試験を行った。



振とう装置



吸着バッチ試験
模式図

人工海水中の成分濃度

成分	濃度 (mg/1,000ml)
NaCl	20,747
MgCl ₂ ·6H ₂ O	9,474
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1,326
Na ₂ SO ₄	3,505
KCl	597
NaHCO ₃	171
KBr	85
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	34
SrCl₂	12
NaF	3
LiCl	1

$$\text{吸着率(\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

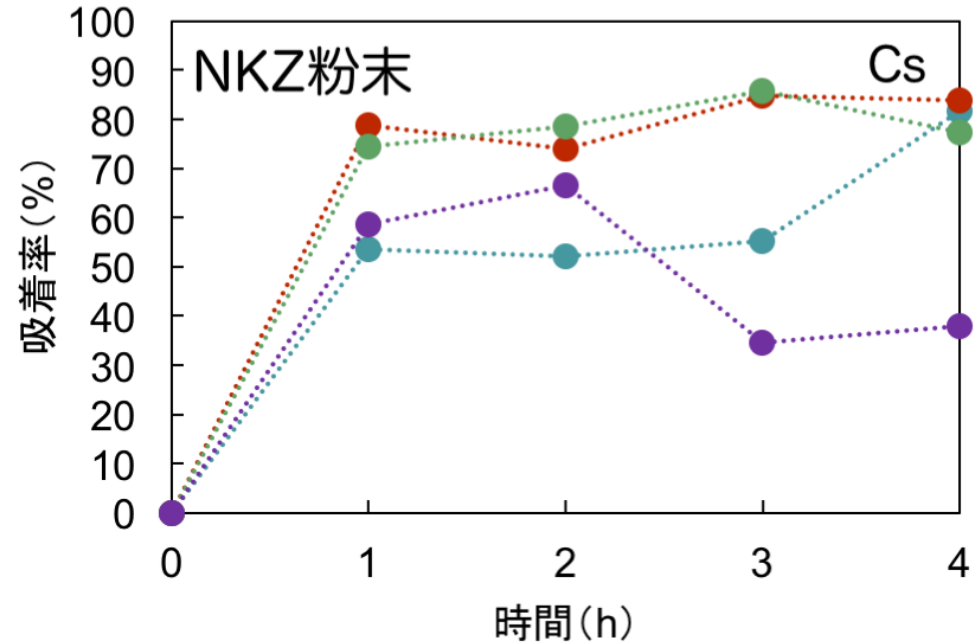
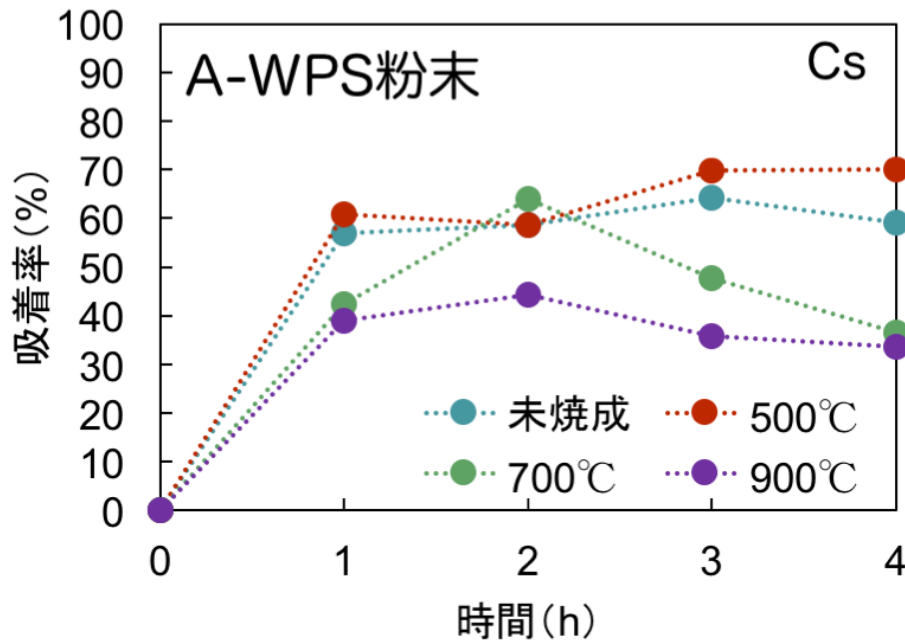
C_0 : 試験開始時の溶液中のSr、Cs濃度
 C_t : 試験開始からt時間後の濃度

$$\text{分配係数 } K_d = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times \frac{V}{m}$$

V : 吸着試験に用いた試験溶液の量(ml)
 m : 吸着材の重量(g)

粉末による吸着試験

pH=8.3 Sr初期濃度=6.6ppm、Cs初期濃度=1ppm 溶液重量 / 吸着材重量=100



吸着剤	粒径	K_d (ml/g)
A-WPS未焼成粉末	~0.3mm	1.5×10^2
NKZ未焼成粉末	~0.3mm	4.5×10^2
※愛子産モルデナイト	約3mm	5.8×10^2
※米国産チャバサイト	0.3mm	3.4×10^2

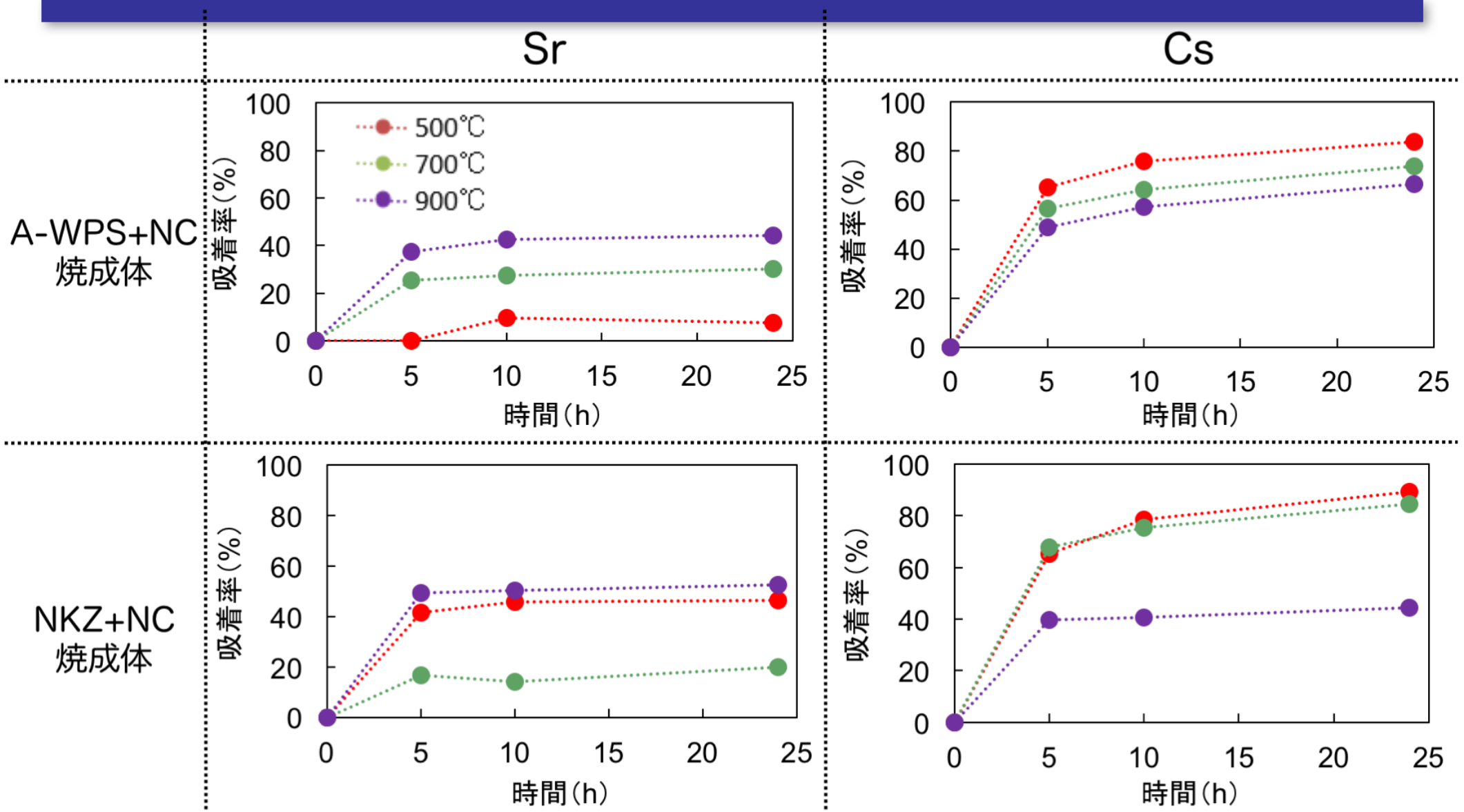
吸着率：純水中 > 海水中

焼成温度が900°Cだと吸着量はやや減少

分配係数は他の天然ゼオライトと比較して標準的

焼成体による吸着試験

pH=8.3 Sr初期濃度=6.6ppm、Cs初期濃度=1ppm 溶液重量 / 吸着材重量=10

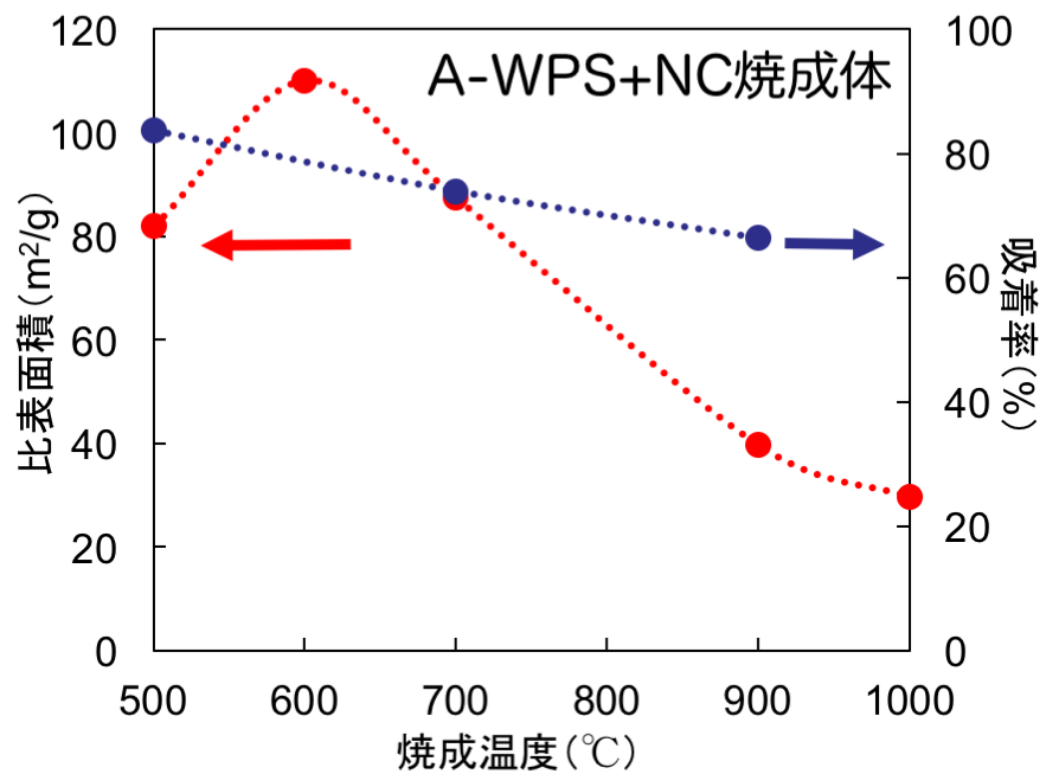
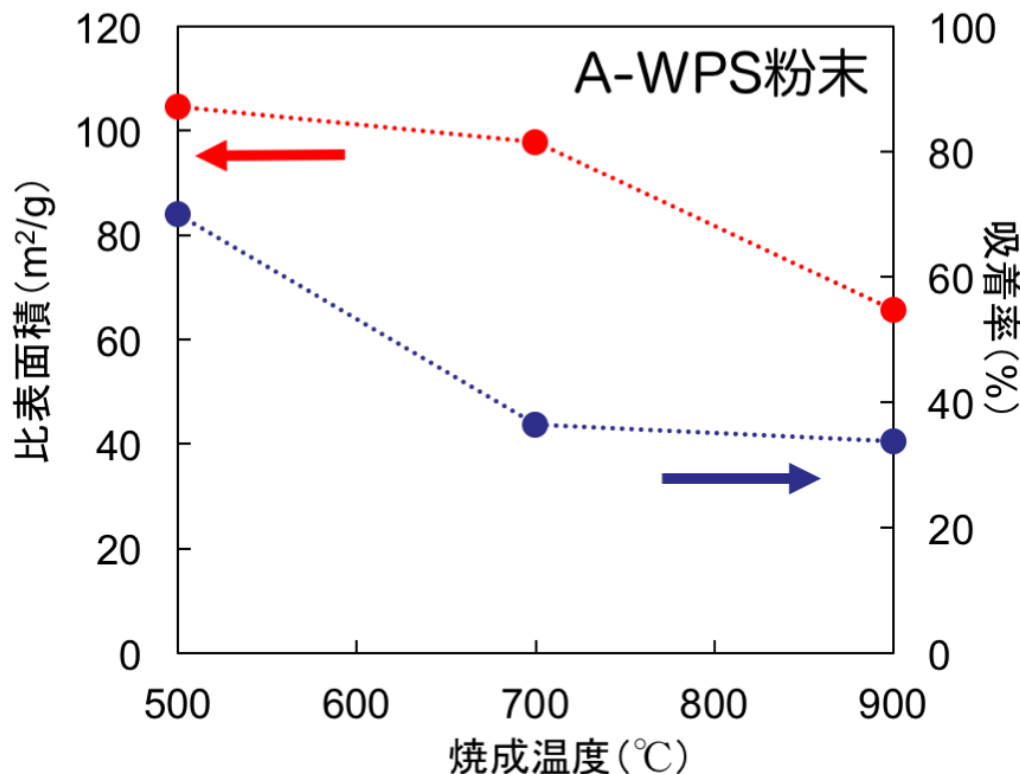


吸着率：Cs > Sr

特にNKZ+NC焼成体では700と900°Cの間で吸着量の減少が著しい

比表面積とCs吸着特性の関係

焼成温度-比表面積-人工海水からのCs吸着率



700°Cで焼成した試料1cm³に吸着されるCs量(mg)

純水	A-WPS+NC焼成体	5.6×10^{-1}
	NKZ+NC焼成体	9.7×10^{-1}
人工海水	A-WPS+NC焼成体	8.3×10^{-3}
	NKZ+NC焼成体	8.5×10^{-3}

焼成温度が高いほど比表面積と吸着量は低下



焼成体であっても気孔率などを上手く制御することにより吸着機能の高度化が可能

3. 再焼成による吸着されたSr及びCsの固定化

- ◆ 吸着されたSr及びCsの固定化プロセスの検討
- ◆ 再焼成体の微構造観察や再焼成過程での寸法変化の測定

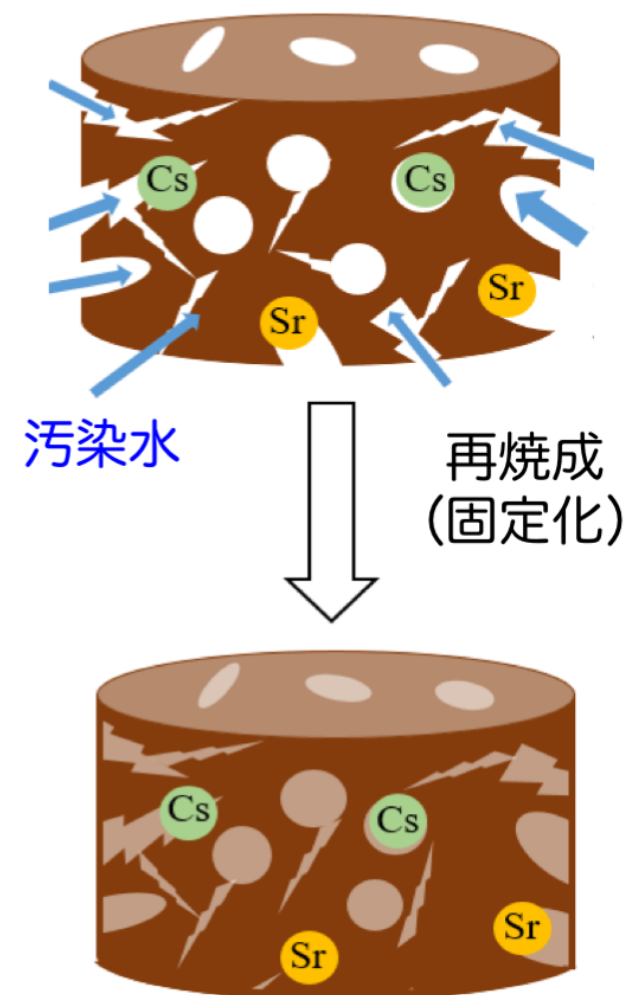
吸着された元素の固定化プロセスの検討

吸着されたSr, Csの固定化方法

固定化する方法として、より高温で再焼成することによる細孔の閉塞を提案している。

適切な再焼成条件を調べるために、以下の実験を行った。

- ① 再焼成体の微構造観察や再焼成過程での寸法変化の測定
- ② 吸着試験済み焼成体の熱重量測定により、再焼成時のSr及びCsの揮発の有無の確認



吸着元素固定化に向けた再焼成に伴う形状変化

高温大気炉で再焼成



A-WPS+NC再焼成体
(1100°C、1150°C、1200°C)

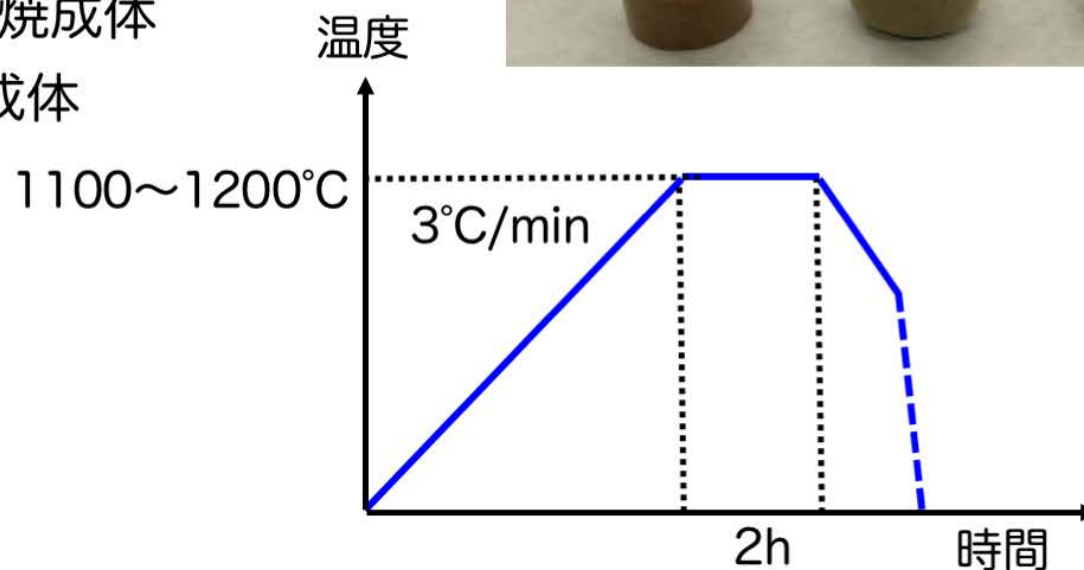


NKZ+NC再焼成体
(1100°C、1150°C、1200°C)



左：A-WPS+NC 700°C焼成体

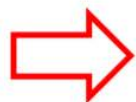
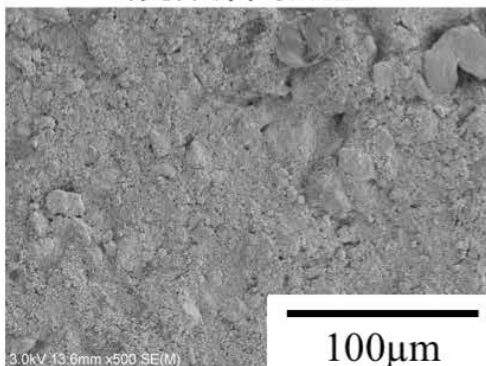
右：NKZ+NC 700°C焼成体



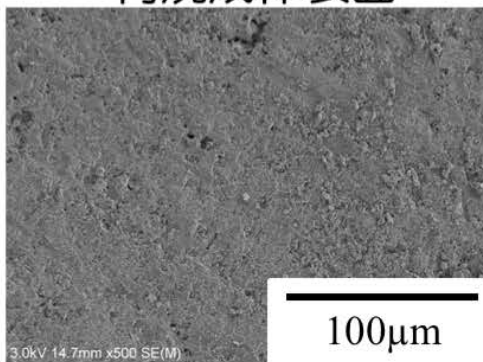
再焼成体に伴う微構造変化

A-WPS+NC再焼成体 (1100°C)

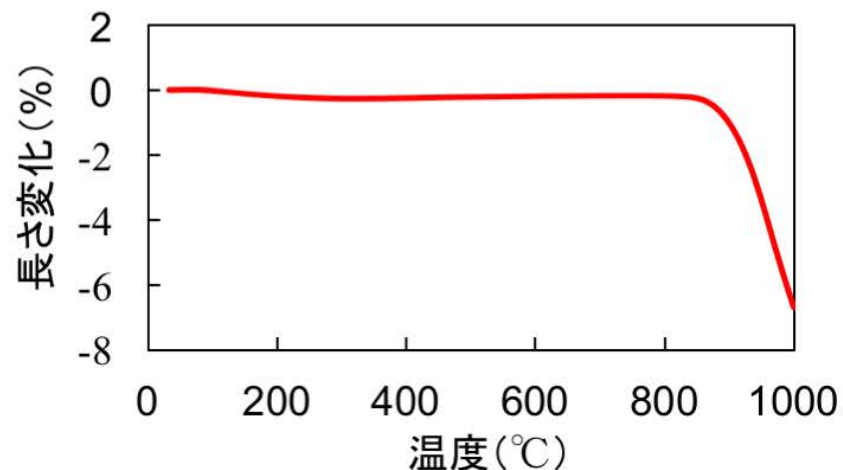
焼成体表面



再焼成体表面

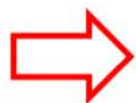
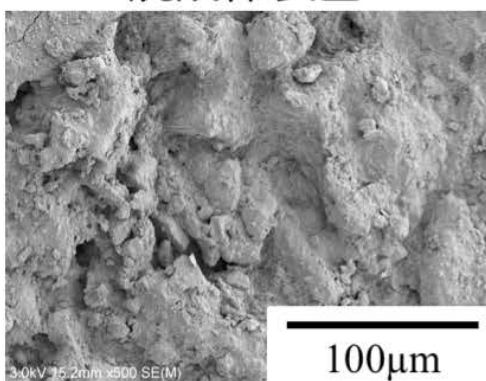


マクロ孔はほぼない

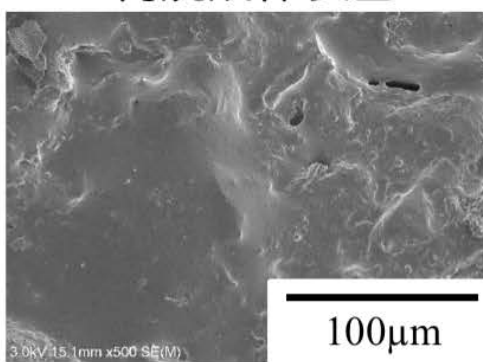


NKZ+NC再焼成体 (1100°C)

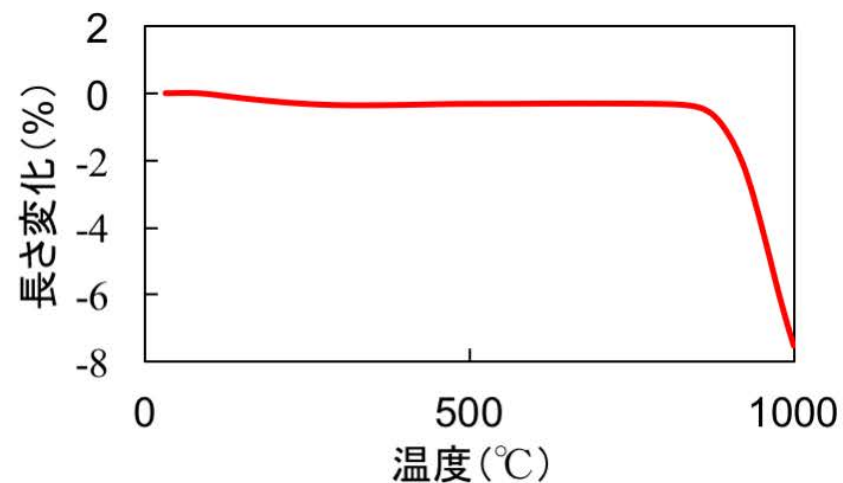
焼成体表面



再焼成体表面



より平坦な構造になった



再焼成によってナノ～ミクロンオーダーの細孔はほぼ全て消失した

まとめ

- ◆天然多孔質シリカ及び天然ゼオライトを主成分とするセラミック多孔体を作製した。
- ◆原料粉末や焼成体による、純水及び人工海水中のSr及びCs吸着試験を行った。焼成体の吸着特性は、焼成体の微構造や比表面積に大きく依存することが分かった。
- ◆吸着試験後のセラミック多孔体を再焼成することで吸着されたSr, Csの固定化を図った。

本研究で作製した天然鉱物を用いた多孔質焼成体は放射能汚染水の浄化に効果を発揮し、再焼成によるSr, Csの固定化も可能である。