

ゼオライトによるセシウムの除去

①環境保全・資源再生

塚田優人*1、角谷祐樹*1、三宅史夏*2、佐野誠*3、三宅孝典*4

(*1院生) (*2学部生) (*3環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 准教授)

(*4環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 教授)

1. Introduction

2011年3月に発生した東日本大震災の影響を受け、福島第一原発から多量の放射性物質が流出した。それらの放射性物質は人体や環境にとって有害であるため、早急な回収・分離が必要とされている。放出された放射性物質の中には、ヨウ素やストロンチウム、セシウム(Cs)などのイオンが含まれており、中でも、特に¹³⁷Csは半減期が30年と長いことから問題とされている。現在、放射性物質の除去剤に、フルシアンブルーやゼオライト(MOR,CHA)などが用いられているが、さらに除去性能の高いものが求められている。本研究では、MER型、RHO型ゼオライトを用いて、バッチ法でCs除去を行い、それらの吸着特性の違いを構造から考察した。

2. Experimental

2-1 Synthesis of Merlinoite(MER)

KOH 2.23 g (40.0 mmol)
H₂O 10 mL

SiO₂ 0.450 g (7.50 mmol)

Al(NO₃)₃ · 9H₂O 1.41 g (3.75 mmol)
H₂O 10 mL

攪拌及び水熱合成(テフロン内筒, 150 °C, 8 h, 空気雰囲気)
純水およびエタノールで洗浄
遠心分離
70 °C で乾燥

MER (K₂Al₂Si₂O₁₂ · 4.8H₂O)

2-2 Synthesis of RHO

H₂O 2.73 g (polytetrafluoroethylene vessel)

Crown ether (18-C-6) 1.39 g (5.25 mmol)

CsOH (50 wt%) 1.88 g (6.30 mmol)
NaOH 0.67 g (16.8 mmol)
Sodium aluminate 1.72 g (21.0 mmol)

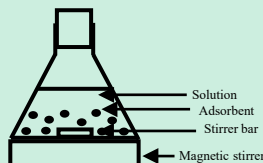
Stirred at 80 °C for 30 min, resulting in clear solution
Cooling (R. T.)

LUDOX®HS-30 colloidal silica 21.0 g (105 mmol)

Dropped (1 mL/min)
Stirred (24 h, R. T.)
Hydrothermal synthesis (110 °C, 3 days)
Centrifugal separation (5000 rpm, 10 min)
Washed with H₂O
Dried (70 °C, overnight)

Rho ((Na, Cs)₁₂(H₂O)₄₄[Al₁₂Si₃₆O₉₆])

2-3 Cs removal experiment



Equipment : Erlenmeyer flask (100 mL)
Adsorbent : 50 mg
Solution : 50 mL
Contact time : 5 min~24 h
Temperature : R. T.
Solute : Cs⁺ 10~2000 ppm

3. Results and discussion

Table 1 Ion-exchange capacity of various zeolites

	Si/Al	Ion exchange capacity [mmol/g]	
		Theoretical	Experimental
MER	2.0	4.5	3.4
RHO	3.4	3.3	1.8
MOR	9.5	1.5	1.5
CHA	4.5	2.8	2.5

MOR,CHAは飽和吸着量が理論交換容量に対して高い割合を示したが、MERは75%,RHOは55%という結果を示した。

MER,CHAにはCsが交換されないイオン交換サイトが存在していると考えられる。

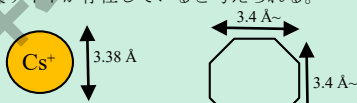


Fig. 1 Image of Cs ion Fig. 2 Example of zeolite pore

3.4 Å以上の細孔を持っていないと細孔内でのCsのイオン交換は行われない。

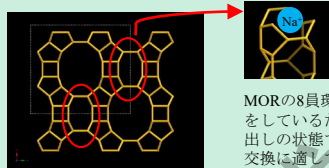


Fig. 3 Image of MOR

MORの8員環部分は立体的な構造をしているため、カチオンが引き出しの状態が存在しておりイオン交換に適していると考えられる。Si/Alが高く容量は多くないため、低濃度Csに対する除去が好ましい。

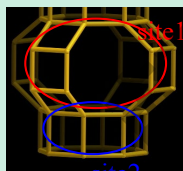


Fig. 5 Image of MER

MERはFig. 5のように二つの交換サイトを持ち、site1に6個、site2に2個のカチオンが存在することが確認されており、また、site2のダブル8員環の部分のカチオンはCsに交換されにくいことも確認されている。

Table 1のExperimentalの値はCsの初期濃度を变化させ、平衡濃度と除去量からLangmuir式によって交換容量を求めた。Langmuir-model (Eqn.(1)) は以下に示した。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{aQ_{max}} \dots (1)$$

C_e : Equilibrium concentration [mmol/L]
Q_e : Amount of Cs⁺ adsorbed per unit weight of adsorbent [mmol/g]
Q_{max} : Maximum adsorption capacity [mmol/g]
a : A Constant related to the free energy of adsorption [L/mmol]

また、MER,RHO型ゼオライトは2つの交換サイトが存在するため、多成分吸着や複数の交換サイトを持つ物質での吸着に適しているDual-site Langmuir-model (Eqn. (2)) を用いた。

$$Q = \frac{q_{s1} b_1 C_e}{1 + b_1 C_e} + \frac{q_{s2} b_2 C_e}{1 + b_2 C_e} \dots (2)$$

C_e : Equilibrium concentration [mmol/L]
Q : Total adsorption capacity [mmol/g]
q_{s1} : Amount of Cs⁺ adsorbed per unit weight of adsorbent at site1 [mmol/g]
q_{s2} : Amount of Cs⁺ adsorbed per unit weight of adsorbent at site2 [mmol/g]
b₁ : Constant related to the free energy of adsorption at site1 [L/mmol]
b₂ : Constant related to the free energy of adsorption at site2 [L/mmol]

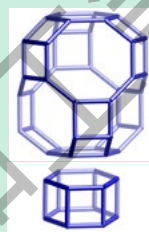


Fig. 4 Image of CHA

CHAは比較的容積の大きいSuper cage内にすべての交換サイトがあり、交換容量もMORより大きいのでCsの除去性能が高いといえる。

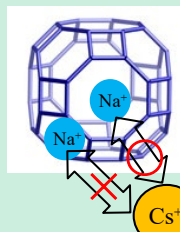


Fig. 6 Image of RHO

Si/Al=3.4
⇒ cage内にAlが約11個存在 (カチオンも11)

6員環部分に存在するカチオンは他のcageの6員環と直接共有されているためCsのような大きいカチオンは存在できないと考えられる。(Liなら交換される可能性がある)
また、カチオンが6員環、8員環部分それぞれに均等に存在しているとすると、RHOのCs吸着量が交換容量の5割程度であることと一致する。

4. Conclusions

Cs吸着に有効な構造

- Csが入る細孔を持ち、より容積の大きいcageを持つ構造

Cs吸着に向いていない構造

- MERのようなダブル8員環を多く持つ構造

- RHOのようにcageとcageが直接繋がるような構造

応用分野

- 水中の有害イオンの除去
- 水中の有価物イオンの回収

問合せ先: 関西大学 環境都市工学部 三宅孝典 E-mail: tmiyake@kansai-u.ac.jp

関大ORDIST

先端科学技術推進機構

社会連携部 産学官連携センター、知財センター、イノベーション創生センター