

# ●無機イオン捕捉剤の原子力用途への応用

## Application to the nuclear use of inorganic ion exchanger

大野 康晴

Yasuharu Oono

Key Word : Inorganic ion exchanger, IXE<sup>®</sup>, Radionuclides, Adsorption

### 1 緒言

2011年の東日本大震災の影響で発生した福島第一原子力発電所の事故を契機に、放射性物質の吸着除去に関する研究が盛んに行われている。

現在では、低レベル放射性廃液の処理はイオン交換樹脂による吸着除去方法が主に採用されている。しかし、福島第一原子力発電所事故や、廃炉時に発生する高レベル放射性廃棄物の処理には耐熱性、耐放射線性などに劣るイオン交換樹脂は使用し難い面がある。

一方、無機イオン捕捉剤は高レベル放射性廃棄物中でも劣化し難く、放射性核種の吸着特性にも優れている。また、放射性核種吸着後の無機イオン捕捉剤は、ガラスまたはコンクリートによる固化等の処理を経た最終廃棄物形態に適合させ易い利点がある。実際に米国スリーマイル島事故では、発生した高レベル放射性汚染水の主要核種である放射性セシウム及びストロンチウムを除去するために2種のゼオライトを用いた汚染水吸着処理システムが用いられ、有効に機能したことが報告されている<sup>1)</sup>。また福島第一原子力発電所事故においても、同様にゼオライト等の無機イオン捕捉剤が多数検討されている<sup>2)</sup>。

そこで、我々は各種無機イオン捕捉剤による高レベル放射性廃液処理を想定したRu<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>およびIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の吸着性能を評価した。

### 2 実験

#### 2.1 実験に使用した試薬及び無機イオン捕捉剤

試験に使用した試薬および試験液の組成について、表1に示した。試薬には放射性廃棄物からの除去対象元素と考えられるルテニウム、コバルト、マンガン、ヨウ素の非放射性同位体を用いた<sup>3),4)</sup>。無機イオン捕捉剤の吸着性能は、共存イオンの影響を強く受けるため、廃液用途別に想定される酸性溶媒と海水の2種類の試験溶媒を用意した。

吸着試験に用いた各種無機イオン捕捉剤を表2に示す。当社の無機イオン捕捉剤製品から対象元素を吸着しやすいと考えられるもの5種、開発中の当社試作品3種、および一般的な無機イオン捕捉剤としてA型ゼオライトを実験に使用した。

表1 使用した試薬および試験液の組成

試験液No.	対象元素	使用試薬	試験溶媒	初期濃度
①	Ru <sup>3+</sup>	RuCl <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	0.01N-HNO <sub>3</sub>	10 ppm
②	Ru <sup>3+</sup>	RuCl <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	1N-HNO <sub>3</sub>	10 ppm
③	Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.01N-HNO <sub>3</sub>	10 ppm
④	Mn <sup>2+</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.01N-HNO <sub>3</sub>	10 ppm
⑤	Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.01N-HNO <sub>3</sub>	10 ppm
⑥	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaIO <sub>3</sub>	人工海水 (日本製薬製)	10 ppm

表2 使用した無機イオン捕捉剤

無機イオン捕捉剤	対象元素		
	Ru <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
ジルコニウム系化合物(IXE-100)	○	○	○
ジルコニウム系化合物(新規)			○
ジルコニウム・マグネシウム系化合物(IXEPLAS-A1)		○	
アンチモン系化合物(IXE-300)	○	○	
アンチモン・スズ系化合物(IXE-1200)	○	○	
アンチモン・ビスマス系化合物(IXE-600)			○
チタン系化合物(新規)	○		○
鉄系化合物(新規)			○
A型ゼオライト	○	○	○

#### 2.2 酸性溶液中のRu<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>の吸着試験

事故やエネルギー政策転換などにより使用しなくなった原子力発電所は、安全に廃炉とするための各種処置が必要となる。すなわち、汚染された冷却水や原子炉部材から放射性物質を取り除く処置である。

例えば、メルトダウンした原子炉核燃料からはパラジウム、ルテニウム、ロジウム等の白金族の放射性核種が<sup>3)</sup>、また原子炉圧力容器の鉄系材料からは、コバルト、マンガン、クロ

東亜合成株式会社 R & D総合センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

ム、ニッケル等の放射性核種が発生している<sup>4)</sup>。これらの廃液は酸性溶液であることが多いので、試験溶液には硝酸酸性とした試験液①～④を用いて無機イオン捕捉剤の吸着性能を測定した。

吸着試験方法は、無機イオン捕捉剤1.0 gを各試験液100 mLに加え、25℃で24時間振とうすることで実施した。その後、この処理液を0.2 μmのフィルターで濾過した濾液中のイオン濃度をICP発光分析装置で測定し、得られた測定結果から吸着率を求めた。

### 2.3 カラム通液によるCo<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>の吸着試験

実際に放射性廃液から対象元素を除去する場合、造粒した無機イオン捕捉剤を数m<sup>3</sup>の吸着塔に充填して使用することとなる。このような実使用状況を想定し、無機イオン捕捉剤の造粒物を充填したカラムへの試験液⑤を用いた通液試験を行った。

具体的な試験方法は、**図1**のように内径3 cmのガラスフィルター付きガラス製50 mLカラムに、酸性溶液中の吸着試験でCo<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>に対して吸着率の高かった無機イオン捕捉剤のΦ0.5 mm造粒物を見かけ体積で40 mL充填し、チューブポンプを用いて、空間速度（SV値）で10/hの一定流速で試験液⑤を流した。カラムを通過した流出液を経時的にサンプリングし、液中のイオン濃度をICP発光分析装置で測定して、吸着率の経時変化を評価した。

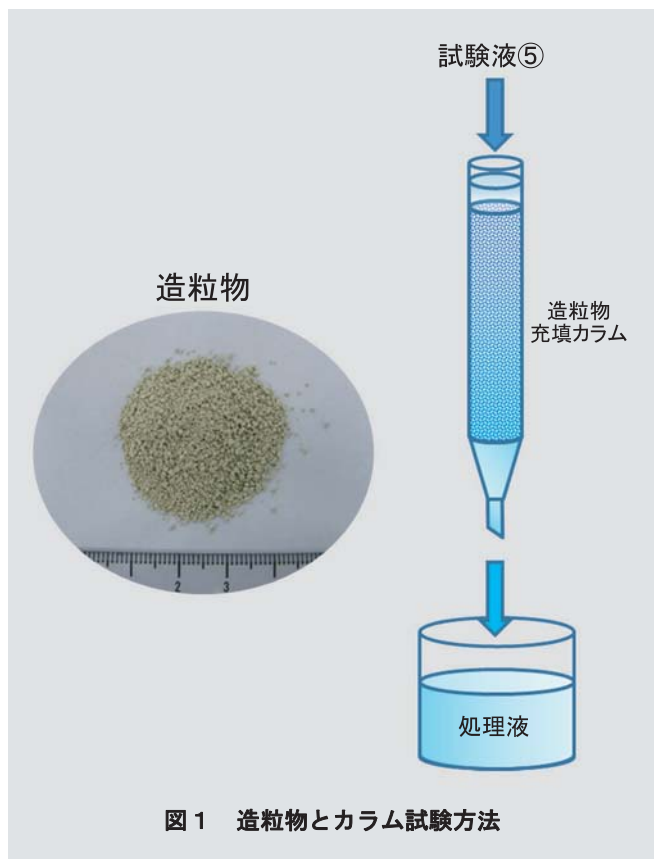


図1 造粒物とカラム試験方法

### 2.4 海水中のIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の吸着試験

原子力発電所の事故は、多くの放射性物質を放出することで、周辺環境に大きな影響を与える。原子炉から放出された主な放射性核種は、セシウムCs<sup>+</sup>、ストロンチウムSr<sup>2+</sup>、ヨウ素I<sup>-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>等であった。これらの放射性核種のうち、Cs<sup>+</sup>やSr<sup>2+</sup>の捕捉剤については既にいくつかの報告事例があり<sup>5),6)</sup>、研究開発が進んでいる。しかしながら陰イオンであるIO<sub>3</sub><sup>-</sup>に関しては、他の放射性核種と比較して除去し難いと言われており、高性能の吸着剤が求められている<sup>7)</sup>。

また、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の除去を行う場合、海水や土壤に共存している多くの塩分の影響で、吸着性能が発揮できないものが多い。

このような塩分が共存する場合を想定し、人工海水を溶媒とした試験液⑥を用い、各種無機イオン捕捉剤のIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の吸着性能を測定した。試験方法は、無機イオン捕捉剤1.0 gを試験液100 mLに加え、25℃で24時間振とうすることで実施した。その後、この処理液を0.2 μmのフィルターで濾過した濾液中のイオン濃度をICP発光分析装置で測定し、得られた測定結果から吸着率を求めた。

## 3 結果と考察

### 3.1 酸性溶液中のRu<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>の吸着

#### 3.1.1 Ru<sup>3+</sup>の吸着試験結果

**図2**にRu<sup>3+</sup>吸着試験の結果を示した。Ru吸着用に選定した全ての無機イオン捕捉剤で高い吸着率を示したが、酸性が高い場合においては、アンチモン系化合物（IXE-300）、アンチモン・スズ系化合物（IXE-1200）のみが高い吸着率を示した。特にIXE-1200については90%以上の吸着率を維持しており、強酸中で最も有効に使用できると考える。

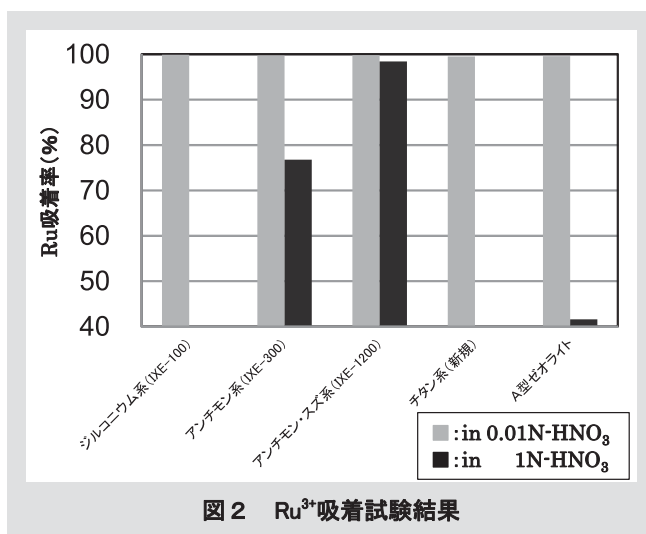


図2 Ru<sup>3+</sup>吸着試験結果

アンチモン・スズ系化合物 (IXE-1200) が強酸中でも吸着性能に優れていたため、アンチモンとスズの適正比率を確認するとともにこの複合化合物の吸着特性を考察した。

アンチモンとスズの比率を変えた各種アンチモン・スズ系化合物の粉末X線回折図形を図3に示した。アンチモン含有率が71%までは、正方晶 $\text{SnO}_2$ 相のみ結晶構造が確認できたが、80%以上では立方晶 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 相の結晶構造が混在することが確認された。

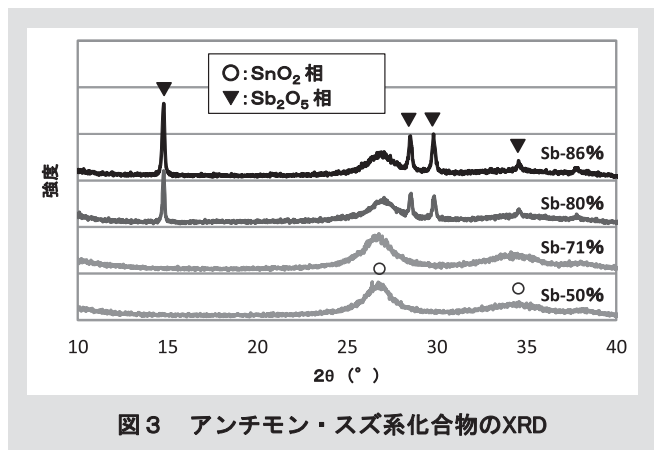


図3 アンチモン・スズ系化合物のXRD

図4にアンチモンとスズの比率を変えた各種アンチモン・スズ系化合物の試験液①を用いた強酸性下での $\text{Ru}^{3+}$ 吸着性能の関係を示した。吸着率、吸着容量ともにSb含有率が71%までは増加と伴に高くなる傾向があったが、立方晶 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 相の結晶構造が混在するSb含有率が80%以上では吸着率、吸着容量ともに低下した。

以上の結果より、 $\text{SnO}_2$ の正方晶構造を維持したまま、Sb含有率が高いアンチモン・スズ系化合物の吸着性能が高いことがわかった。つまり、アンチモン酸スズの $\text{Ru}^{3+}$ 吸着性能は、化合物の組成と、結晶構造との組合せによるものと考えている。

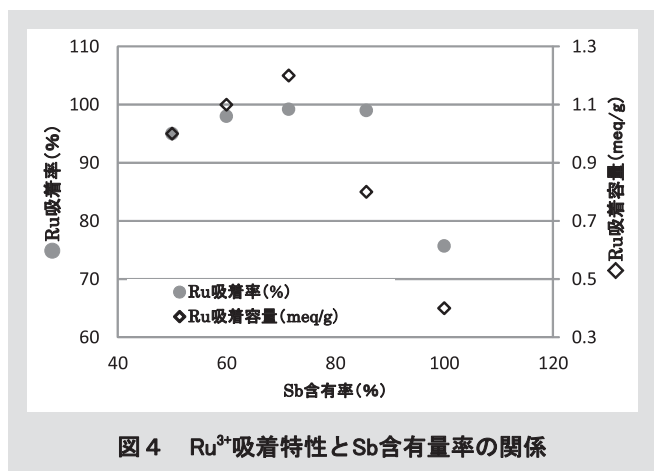


図4  $\text{Ru}^{3+}$ 吸着特性とSb含有率の関係

### 3.1.2 $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Mo}^{2+}$ の吸着試験結果

図5に $\text{Co}^{2+}$ 吸着試験の結果を示した。ジルコニウム・マグネシウム系化合物 (IXEPLAS-A1) およびアンチモン・スズ系化合物 (IXE-1200) が高い吸着率を示した。なお、 $\text{Co}^{2+}$ についても、アンチモン・スズ系化合物の組成と結晶構造と、吸着性能の関係は、 $\text{Ru}^{3+}$ の吸着試験と同様な傾向を示した。

なお、吸着率の高かったIXEPLAS-A1については、処理液のpHが上昇した。そのため、使用が限定される可能性がある。

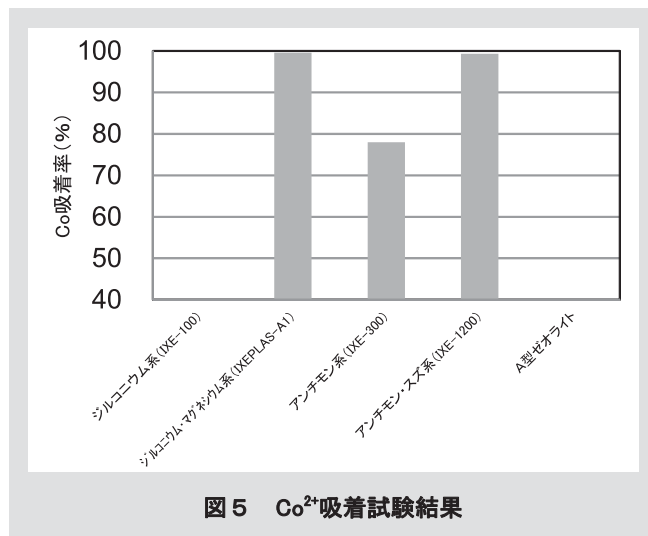


図5  $\text{Co}^{2+}$ 吸着試験結果

図6に $\text{Mn}^{2+}$ 吸着試験の結果を示す。 $\text{Mn}^{2+}$ についてもジルコニウム・マグネシウム系化合物 (IXEPLAS-A1)、アンチモン系化合物 (IXE-300) などが高い吸着率を示した。中でもアンチモン・スズ系化合物 (IXE-1200) が高い吸着率を示した。

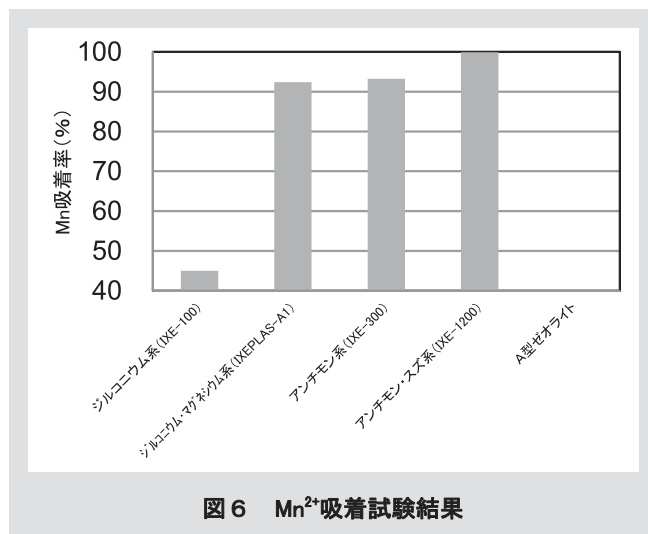


図6  $\text{Mn}^{2+}$ 吸着試験結果

### 3.2 カラム試験によるCo<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>の吸着

Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>の吸着試験において吸着率の高かったアンチモン・スズ系化合物 (IXE-1200) についてΦ0.5 mm程度の造粒物を作製し、カラム通液試験を行った。図7に結果を示す。

アンチモン・スズ系化合物 (IXE-1200) 造粒物は、今回の試験条件において、100時間後も高い吸着率を維持した。

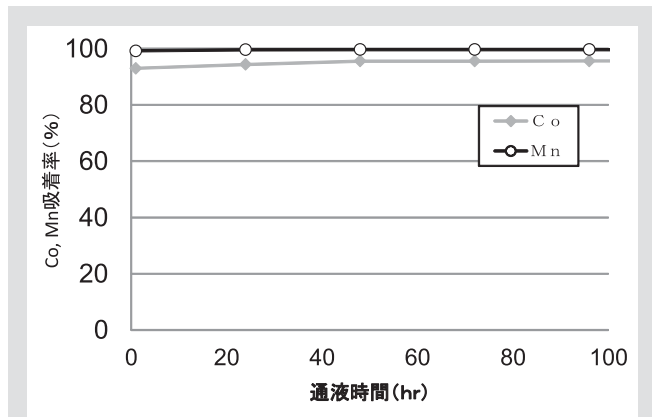


図7 カラム通液試験結果

### 3.3 海水中のIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の吸着

図8にIO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着試験の結果を示す。アンチモン・ビスマス系化合物 (IXE-600) が80%以上、ジルコニウム系、チタン系、鉄系の新規試作品がそれぞれ90%以上の吸着率を示した。一方、A型ゼオライトの吸着率は40%以下でIO<sub>3</sub><sup>-</sup>を効率良く吸着できなかった。

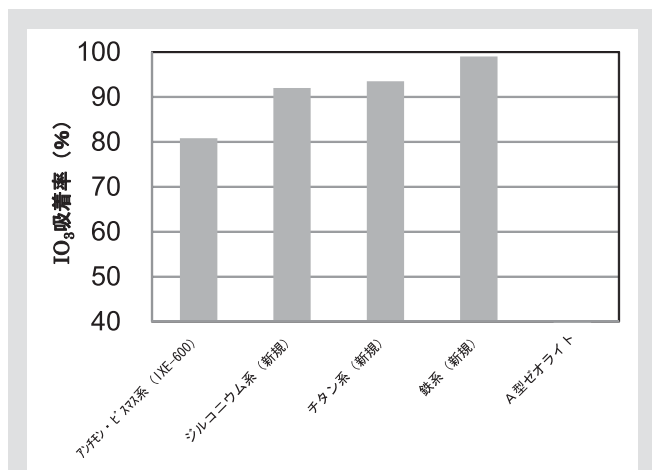


図8 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着試験結果

図9にIO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着性能の高かった無機イオン捕捉剤3種の吸着等温線を示した。鉄系、およびジルコニウム系新規試作品は高濃度側でも直線性を維持しており、特に鉄系新規試作品は吸着容量も大きい。一方、チタン系新規試作品は吸着容量が少ないことが判明した。

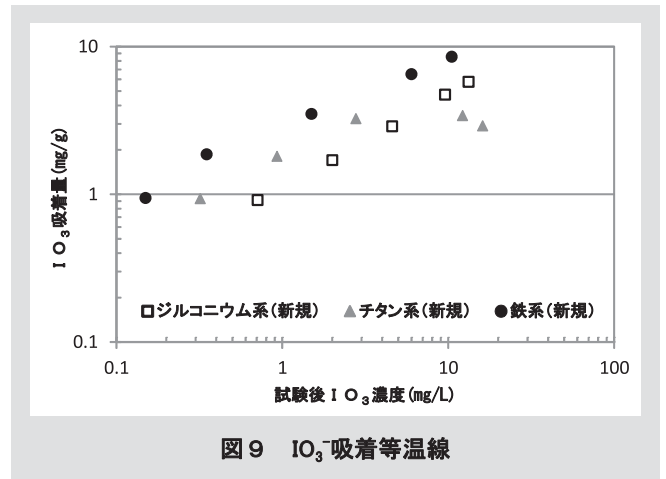


図9 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着等温線

しかしながら、実際の使用環境を想定すると耐熱性などの安定性も重要である。図10にイオン捕捉剤をそれぞれ300°Cで加熱した後の吸着試験の結果を示す。これまでの試験でもっとも高い吸着性能を示してきた鉄系新規試作品の吸着率に顕著な低下がみられる。このため総合的には加熱後も性能を維持しているジルコニウム系新規試作品が最も優れていると考える。

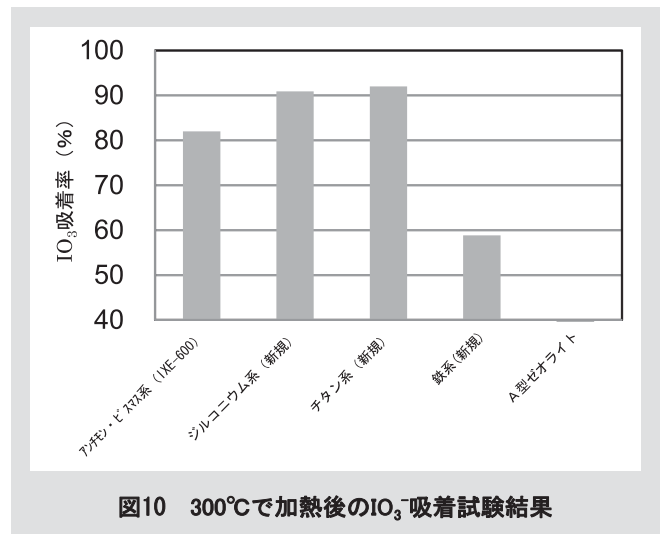


図10 300°Cで加熱後のIO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着試験結果

## 4 結論

高レベル放射性廃液処理への無機イオン捕捉剤の利用を想定し、高レベル放射性廃液での代表的な元素であるRu<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>およびIO<sub>3</sub><sup>-</sup>について様々な吸着試験を行った。

各種吸着試験の結果、当社の無機イオン捕捉剤は、対照としたA型ゼオライトに比べ優れた性能を示した。試験対象のイオン種に対し適性の高い無機イオン捕捉剤は下記のとおりであった。

- ・酸性溶液中でのRu<sup>3+</sup>の吸着に関しては、アンチモン・スズ系新規試作品が高い吸着性能を示した。中でもSnO<sub>2</sub>結晶構造を維持しつつ、アンチモン含有率をできるだけ高くしたアンチモン・スズ系化合物 (IXE-1200) が吸着率、吸着容量ともに高かった。
- ・酸性溶液中でのCo<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>の吸着に関しても、Ru<sup>3+</sup>の吸着と同様にアンチモン・スズ系化合物 (IXE-1200) の性能が高かった。
- ・海水中のIO<sub>3</sub><sup>-</sup>にはジルコニウム系新規試作品および鉄系新規試作品が高い吸着性能を発揮した。安定性も考慮すると、ジルコニウム系新規試作品が優れている。

以上の結果ををまとめると**表3**の通りである。

**表3 試験結果まとめ**

対象イオン	適性の高い無機イオン捕捉剤
Ru <sup>3+</sup>	アンチモン・スズ系化合物 (IXE-1200)
Co <sup>2+</sup>	アンチモン・スズ系化合物 (IXE-1200)
Mn <sup>2+</sup>	アンチモン系化合物 (IXE-300), アンチモン・スズ系化合物 (IXE-1200)
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ジルコニウム系化合物, 鉄系化合物

無機イオン捕捉剤には耐久性と特徴のある吸着特性があることから、原子力用途だけでなく溶剤や薬品の精製など他の液処理の分野にも活用できる。今後も無機イオン捕捉剤の様々な用途への応用に関する研究を継続していきたい。

## 引用文献

- 1) “Catalogue of methods, tools and techniques for recovery from fuel damage events”, pp.281-282, 285-286, 293-294, IAEA-TECDOC-627.
- 2) 有馬由紀, 竹内努, 吉野晃, 東芝レビュー, Vol.67, No.11, 54-58, (2012).
- 3) 日本原子力学会 再処理・リサイクル部会, “テキスト「核燃料サイクル」”, 7-1, (2013).  
[http://www.aesj.or.jp/~recycle/nfctxt/nfctxt\\_7-1.pdf](http://www.aesj.or.jp/~recycle/nfctxt/nfctxt_7-1.pdf), (参照 2014-10-01).
- 4) 北海道大学 原子力系研究グループ, “福島第一原子力発電所の事故についての Q and A” Q14詳細説明, (2011).  
[http://www2.qe.eng.hokudai.ac.jp/nuclear-accident/reactor/pdf/Q\\_and\\_A-14-detail.pdf](http://www2.qe.eng.hokudai.ac.jp/nuclear-accident/reactor/pdf/Q_and_A-14-detail.pdf), (参照 2014-10-01).
- 5) 平岡秀樹, 神谷大介, 東亜合成研究年報「TREND」, No.16, (2012).
- 6) 可児祐子, 浅野隆, Isotope News, No.716, (2013), 18-22.
- 7) 千葉大学 大学院園芸学研究科, “微生物酵素による放射性ヨウ素の土壤中での安定化プロセスを解明”, (2012).  
<http://www.chiba-u.ac.jp/general/publicity/press/pdf/2012/20121213.pdf>, (参照 2014-10-01).