

II-87 粘土鉱物のセシウム選取吸着性に関する研究

京都大学工学部 公員 大 塩 敏 樹

まえがき

放射能セシウム137は核分裂生成物に含まれ、半減期が長いので廃水処理において問題となる懸念があり、放射能汚染下物などによる環境汚染に際してもその蓄積量の推移には重大の関心をもたれらる。セシウムはアルカリイオンとしてそのイオン半径が大きく通常の難溶性硫酸塩とは異なり高い性質を有しているが、特殊な硫酸生成に際しては沈量が大きく、また工場を含む粘土鉱物はこれによって選取吸着に支障を及ぼす。セシウム137を含む廃水処理に利用されらる。

粘土鉱物の選取吸着性に関する研究

筆者らは粘土鉱物のセシウムに対する選取吸着能を検討した結果、*Glauconite*がもっともよい性質を有する事を確認し、¹⁾塩濃度の高い溶液中のセシウム137を捕集しうることも報告した。²⁾一斉 Oak Ridge において、*Tamura* らは *Shale* および一連の粘土鉱物を用いてセシウムの除去に関する研究を行ない、*Kaolinite* < *Vermiculite* ≤ *Bentonite* < *Shale* < *Illite* の順に選取吸着性が增大することを確かめ、この吸着機構に関する考察を行なった結果、c軸の面間隔が10 Åを示すというトモクリット様鉱物に共通した特性から、K形ヒレの *Montmorillonite* や *Vermiculite* などの面間隔が10 Åに接近するものがセシウムに対する選取吸着能が増加することと報告し、³⁾同時に比較した *Bentonite* はついでに面間隔が減少することと利用し、結晶構造から選取吸着性を判断しうる事を確認している。⁴⁾

X線粉末多量による結晶構造の解析

粘土鉱物としておのづかに産出する *Vermiculite* および *Glauconite*、*Montmorillonite* 等粘土鉱物、比較的この両方、米田、鍋田および中其はセシウムを産出する *Vermiculite* およびその報告として *Illite* の X線粉末多量の結果と比較すると、*Montmorillonite* は水分量および交換性カチオンの種別によって層間面間隔が10~20 Åの範囲を占めるが、乾燥状態では14~15 Å付近に(001)の粉末線の強さの存在し、約500°Cに加熱すれば9 Åに近づくこととわかる。

(001)粉末線のd値の最大は *Montmorillonite* であるが、*Vermiculite* も13~15 Åを示しており、粉末線によって粘土鉱物の区別が可能となる。接着を加熱すると、500°C以上で底面距離の示す原子面間隔は約9 Åまで減少する。このため10 Å

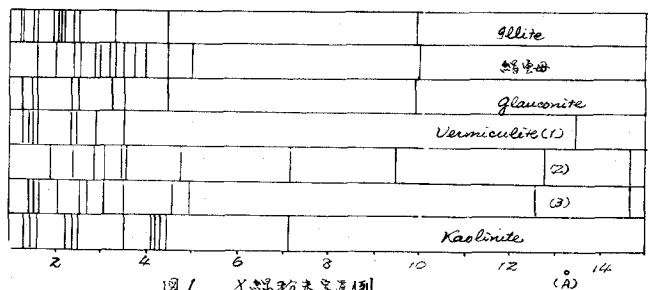


図1 X線粉末多量例

を示す粘土鉱物であると、*Illite* 以外の蛭石、*Glauconite*、および *Halleyite* はこれであり、

Glaucanite と *Illite* とのセシウムに對する選別吸着性の差は焼成から吸着機構を推定しうるとともに表に鉄物の性質とある程度予測することになる。

結晶構造の比較および処理による効果

粘土鉱物の結晶構造は少數の型に分れることになっているが、*Pyrophyllite* と同形な構造をもつ、四面体層の Si の $1/4$ を Al に置換すると、電荷が不足するので、 K のついで型を形成すると言及せられる。この Si と置換する Al の量が $1/4$ より小はなれば構造はついで型となり、当然 K の量が少はなれば、一連の Al 型電母型粘土鉱物にこれらに相当する。電母型粘土鉱物といふのはこのうち全部の粘土鉱物であり、両者の化学成分とみると、電母型粘土鉱物のうち Al の含有量が大きくと、 K の量は減少する。さらに Al の数に等しい二価陽イオンといふ鉄系電母型粘土鉱物には前述の *Glaucanite*, *Celadonite* が存在する。

ついで電母型粘土鉱物はいずれも表に述べた構造と有し、 K と結合し通過性の性質を有しているが、セシウムに對する選別吸着性にはこの両者の差が顕著に現れるものと考えられる。電母型粘土鉱物は K の濃度の高いアルカリ性の状態に形成すると考えられるが、*Montmorillonite* に K をオンと作用させると、これらと相互交換性状態に導けば *Illite* のごとく電母型粘土鉱物に変化させることができる。Tamura らは *Bentonite* や *Vermiculite* のセシウムに對する選別吸着性を改善するために、 K 塩を作用させて K 形にする手法、前者については熱処理を好む、*Illite* に近い性質を示すことを報告している。

Vermiculite の層格子と垂直な方向の周期は $14.5 \text{ \AA}$ 前後といわれるが、これから計算して層格子間の水層の厚さは約 $5 \text{ \AA}$ とする。試料を加熱して 100°C 以上とすれば、脱水をはじめ、 500°C 以上ではほぼ復水しなはれ、周期は約 $9.3 \text{ \AA}$ まで減少する。めかぬに産する *Vermiculite* を層格子の、電母型が加熱されたもの Na 形とすれば、おおよそ層格子を Na 形とすればこのついで、金属培養液中の硫酸濃度のセシウムイオンに對する選別吸着性を求めると、図2のようになつた。この結果からは、全く *Vermiculite* のついでと吸着能にかなり大きな差のあること、加熱処理によつて除去効果は急激に低下していることわかる。

試験焼成下物を食水と飲料水とある場合の計算として、*Vermiculite* を加熱処理したものより適量とせしめ用いる手法について図から補助を添へて、熱処理による選別能力の増大、不純物の前処理効果はあつても、電流能力が急激に低下するので加熱焼成について十分留意する必要がある。工業的に造成した *Vermiculite* は図のごとく若干セシウムに對する選別吸着性を有しているが、試験の温度分布が均一でないために本処理部分で戦つていふものと考えられる。

Vermiculite を希硫酸で処理すると、*Glaucanite* 以上に挙動を示すようになる。しかし臭素酸イオンに對する影響を調べると、交換速度が早くなる利点を有する反面選別能力が増加する差は十分である。一般に K と結合する粘土鉱物は電流能力が低いので、他のイオン測定のストロンチウムは他の二価イオンの吸着能力が著しく異なる。 *Vermiculite* を K 塩で処理すると、電流能力が低下するが、セシウムに對するめかぬの選別吸着性が増加する。こゝで *Vermiculite* の交換能力とこれによる水層の厚さといふと、 Mg , Ca , Sr のついでと

$$V_{Cs} / (Cs) = K_d \quad \text{は ほぼ } \sim \dots \text{ 定}$$

メオンと環境平衡に関する理論的研究

また膨潤度の大さにより、その交換樹脂は逆起性的大さとなる事象が認められており、一般に厚さ細く等しくても吸着性の高きものは、その膨潤度も大さくなる。この Montmorillonite や Vermiculite のようにある場合は、特に著しである。粘土鉱物の場合、その膨潤度は逆起性数と表わすことも、交換率の百分率によつて著しく変化する。この傾向

Na⁺ ○ 0.086 M ⊕ 0.17 M ● 0.26 M
 ⊙ 0.12 ⊙ 0.22



はD.B.Vの含有量の大きい陽イオン交換樹脂とよく似ており、交換容量のセシウムの割合が増えるにつれて、遊離塩素の急激に増加する。

- 1) 重松, 大塩, 野田 陽子同素子ラジウム報告集 (1959)
- 2) 重松, 大塩 日本塩学会誌 14巻4号 (1960)
- 3) T. Tamura & D. G. Jacobs *Health Physics* Vol. 2, p. 391 (1960)
- 4) T. Tamura & D. G. Jacobs *ibid* Vol. 3 p. 149 (1961)
- 5) 須藤 隆男 社団法人 岩波 (1959)