

水処理剤としての粘土鉱物のイオン交換に関する研究

東北大学工学部 正員 堀 岡 正 和

1. 緒 言

近年になって、粘土鉱物に対する関心が一段と高まり、利用のための研究が盛んに行なわれるようになってきた。粘土鉱物を無機質イオン交換体として、凝集補助剤として、あるいは、他の面に利用するにしても、粘土鉱物固有のイオン交換能は、単に利用価値を評価するための基準となるばかりでなく、装置の設計、品質管理、凝集機構やフロック生成に関する基礎的研究などの点で非常に重要である。天然産の粘土鉱物の種類は非常に多く、物理化学的性質も種々様々であり、これら粘土鉱物のイオン交換能の測定は、有機質イオン交換体のイオン交換とは違った困難性がある。

従来、イオン交換能の測定に関しては種々の方法が提案されており、測定結果は採用した方法によって必ずしも一致しないようである。したがって、実験の目的、試料の種類および性質によって適当な方法を選定し、測定条件と方法を明記することが必要である。

この研究論文は、粘土鉱物のイオン交換に関する一般的特性と筆者がこれまでに試験検討し、考察し、修正してきた幾つかの方法のうち、その代表的と思われる方法によって測定した実験結果から、粘土鉱物のイオン交換について報告する。

2. 粘土鉱物のイオン交換特性

粘土鉱物は、大なり小なりイオン交換能を有し、イオン交換体の母体が負の電荷を有するものを陽イオン交換体、正の電荷を有するものを陰イオン交換体とよんでいる。粘土鉱物の多くは前者に属す。

粘土鉱物のイオン交換機構は、(1)結晶格子内の同型交換、(2)破壊原子価による交換、(3)結晶内のOHからHイオンの解離により起る交換などに大別される。イオン交換速度は有機質イオン交換体に比較して非常におそいことが知られており、粘土鉱物のイオン交換能を試験する場合に記憶しておかなければならない重要な性質である。粘土鉱物の最も著しい特性として、陽イオンとりわけアルカリ金属イオンに対する選択性がある。この性質は陽イオンの種類、原子価によって大きく異なったイオン交換能を示す。中でもセシウムイオン (Cs^+) に対する選択性は特異であり、放射性廃液または核燃料再処理廃液からの ^{137}Cs の分離回収に応用される。¹⁾

3. 実験方法

イオン交換能の測定は、塩類溶液法²⁾とラジオアイソトープ法(IR法)³⁾により行なった。塩類溶液法は強酸、弱酸、中性塩類溶液を用いた測定法の統称名である。ここでは酢酸アンモニウム溶液を用いた方法についてのべるが、他の塩類溶液、例えば、 NH_4Cl 、 CaCl_2 、 SrCl_2 、 BaCl_2 、 AlCl_3 溶液などを用いてもよい。RI法は放射性核種をトレーサとして用いる方法である。

測定操作の概略は次のようである。

フィルタ付のカラム (φ13 × 250 mm) に試料を層厚 5~10 cm になるように正確に秤量して、気泡の生じないように充填する。このカラムに 2N-KCl 100 ml を SV 1.6~6 で通したのち蒸留水で十分に洗淨する。この過程で試料はK型になる。次に、N- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 100 ml を SV 0.8~3.0 で通す。

完了後80%アルコールで過剰の $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ を除去する。最後に $2\text{N-KCl } 100\text{ml}$ で NH_4^+ イオンを溶離し、アンモニア留置装置を用い NH_3 として留取り、 H_2SO_4 で滴定する。この操作過程における化学平衡式は、 $\text{MX} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{KX} + \text{M}^+ + \text{Cl}^-$ 、 $\text{KX} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{X} + \text{K}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4\text{X} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{KX} + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ 、但し、 X は試料の母体を示し、 M は試料の交換基を示す。

RI法は、放射性核種、例えば ^{137}Cs に同種の安定元素である CsCl をキャリアーとして加え、 ^{137}Cs の放射能を測定してイオン交換能を求める方法であり、他の核種についても応用できる。このRI法は、塩類溶液法と異り、化学分析の困難な元素についても実験は割合に簡単である。また、放射能計測器、放射性廃液処理装置の設計に際して、除去対象となる核種そのものについてイオン交換能を決定することができる。実験操作は塩類溶液法と全く同じに行なえばよい、但し、この場合は、例えば酢酸アンモニウム法における酢酸アンモニウム溶液の代りに $0.1\text{N-CsCl} + ^{137}\text{Cs}$ 溶液を用い、原液および溶離液の比放射能を測定して次式によって計算する。
$$E(\text{mcg}/100\text{g}) = \frac{n \cdot (A-B)}{W \cdot N \cdot A} \cdot 10^5$$
、但し、 W は試料の使用量、 n は原液中のキャリアの量、 N はキャリアのグラム当量数、 A は原液の比放射能、 B は溶離液の比放射能を示す。

4. 実験結果の要約と結論

1) 粘土鉱物のイオン交換能測定は、試料の種類、性質、測定方法および条件などによってかなり変化し、測定値は誤差を伴いやすい。したがって、測定結果には方法と条件を併記すること。

2) 乾燥、粒度、前処理などの試料調製は一定条件で慎重に行なうこと。

3) 実験操作については、特に、次の諸点に留意しなければならない。使用する塩類溶液の濃度を所定の濃度に調製し、流速を一定に保ち、測定時の液量を常に一定にすること。また、層内に気泡のないように試料を充填すること。

4) アンモニウム法は、粘土または土壌関係で広く採用されている方法であるが、ある種の粘土鉱物は NH_4^+ 、 K^+ イオンを固定する性質がある。このような試料に対しては、他の塩類溶液またはRI法を採用すること。

5) 一たんイオン交換させた ^{137}Cs を溶離回収する場合、溶離剤として NH_4Cl を用いることは非常に有利である。 NH_4^+ イオンは一般に無機質イオン交換体に対してイオン交換能が大であること、 NH_4Cl は約 520°C の割合低い温度で昇華でき、しかも、溶離液から $^{137}\text{CsCl}$ として回収できる。

6) イオン交換能に関する研究は、通常の原水のけん濁物質が微粒の砂や粘土の無機物が大部分であり、これらの物質が凝集機構に関与していることからフロック生成に関する基礎研究に重要である。

7) 粘土鉱物のイオン交換能は、イオン交換におけるイオン種の履歴によって変化する。

おわりにのぞみ、粘土鉱物に対する研究に大きな努力がはられるようになった今日、基本的研究であるイオン交換能測定のための標準法の確立が切望される。紹介したイオン交換容量測定法を普遍性のある標準法とするためには、今後とも多くの試験検討を重畳修正を加えてゆく計画である。

5. 参考文献

- 1) 堀岡正和; “セオライトによる放射性廃液から ^{137}Cs の分離回収に関する基礎研究” 日本原子力学会、投稿中
- 2) C.J. Schollenberger and R.N. Simon; “Determination of exchange capacity and exchangeable bases in Soil-ammonium acetate method.” *Soil Sci.* 59, p13~34 (1945)
- 3) 堀岡、前田、徳平; “ラジオアイソトープによる粘土鉱物類のイオン交換容量測定” 東大工学部綜合試験所年報 21年2号, p19~25, (1963)