

B-7 最終処分場浸出水中に存在する Csの鉱物への収着特性

○伊藤 美穂¹・藤沢 康平²・石川 奈緒^{3*}・伊藤 歩⁴・海田 輝之³

¹学生会員 岩手大学大学院 工学研究科 社会環境工学専攻 (〒020-8551岩手県盛岡市上田4-3-5)

²東日本旅客鉄道株式会社(〒151-8578東京都渋谷区代々木二丁目2番2号)

³正会員 岩手大学 工学部 社会環境工学科 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

⁴正会員 岩手大学大学院 工学研究科フロンティア材料機能工学専攻
(〒020-8551岩手県盛岡市上田4-3-5)

* E-mail: naoki@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震の発生に伴う福島第一原子力発電所の事故により、環境中に大量の放射性物質が放出され、東日本を中心とした様々な地点で放射性物質、特に放射性Csが検出されている。これに伴って一般廃棄物や下水汚泥に放射性Csが移行・濃縮されることにより、放射性物質を含む廃棄物が発生した。放射性Csが8,000 Bq/kg以下の廃棄物は既存の管理型最終処分場で処分されている。これらの最終処分場から発生する浸出水中に放射性Csが検出された事例が報告されている¹⁾。したがって、最終処分場から放射性Csが浸出水と共に漏出することを防止する対策が重要である。

そこで本研究は最終処分場から環境中への放射性物質の拡散を抑制する隔離層のCs保持能向上を目的とした。Cs保持材として有効と考えられる鉱物としてゼオライトとイライトに着目した。ゼオライトは結晶構造に存在する細孔にCsが選択的に吸着することが知られている²⁾。また、イライトのような雲母鉱物には、Frayed edge siteと呼ばれるCsを吸着固定するサイトが存在する³⁾。本研究では実際の最終処分場浸出水を用いて、各鉱物へのCsの収着特性を評価することで、最終処分場でのCs溶出防止能を検討した。

北化学工業)、イライト(日生ホーム)の2種類である。鉱物の元素濃度は、硝酸、フッ化水素酸を用いる分解法³⁾により全量分解後、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES: Shimadzu, ICPE-9000)および誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS: Thermo, iCAP Qc)により測定した。表-1に各鉱物中の主な元素濃度を示す。

さらに、鉱物中のFrayed edge siteの量の指標となるRadiocesium Interception Potential (RIP)を測定した⁴⁾。その結果ゼオライトは62.1 mol/kg、イライトは4.5 mol/kgであった。

本研究に用いた浸出水は、いわてクリーンセンター(岩手県奥州市)より採取した。実験には、孔径0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過したろ液を使用した。ろ液を硝酸と塩酸で分解し⁵⁾、ICP-AESおよびICP-MSにより各元素濃度を測定した。表-2に浸出水中の主な元素濃度を示す。また、pHは7.4、TOCは23.8 mg/Lであった。

表-1 各鉱物中の元素濃度

元素	ゼオライト	イライト
Al[mg/g]	62	75
Fe[mg/g]	12	16
Ca[mg/g]	15	2.2
K[mg/g]	7.6	26
Sr[mg/g]	0.12	0.07
Cs[mg/g]	13	5.1
pH(1g:100mL)	7.1	7.0

表-2 浸出水中の元素濃度

Ca[mg/L]	K[mg/L]	Mg[mg/L]	Sr[mg/L]	Cs[μg/L]	Rb[μg/L]
1554	604	106	8.4	16.6	887

2. 実験方法

(1) 使用材料

用いた鉱物試料は、モルデナイト型ゼオライト(新東

(2) 実験手順

バッチ法により収着等温線を得た。実験は3連で行った。50 mL容量の遠沈管に固液比が1 g : 100 mLとなるように鉱物にCs混合浸出水を加えた。Cs混合浸出水は浸出水にCsClを加えて作成し、Csの初期濃度を0.1, 1, 5, 10, 100 mg/Lの5段階に設定した。25°Cの恒温室で、振とう機を用いて120 rpmで3日間振とうした後、上澄み液を孔径0.45 μmのメンブレンフィルターによりろ過した。ろ液中のCs濃度をICP-MSで測定し、鉱物への収着量を求めた。また、Mg, Ca, K, Rb濃度についてもICP-MSとICP-AESで測定した。

3. 結果

(1) 収着等温線

図-1に、ゼオライト、イライトに対するCsの収着等温線を示す。収着等温線は、Langmuirモデルには適合しなかったが、Freundlichモデルに高い決定係数(R^2)で適合した。Freundlichモデルは次式で表される。

$$q_e = K_F C_e^n \quad \cdots (1)$$

q_e : Cs収着量[mg/kg] C_e : 液相中Cs濃度[mg/L]
 K_F : Freundlich係数[L/kg] n : Freundlich指数

表-3に求めた係数と R^2 を示す。ゼオライトは n がほぼ1であるため、本研究の実験条件のCs濃度においては、Cs

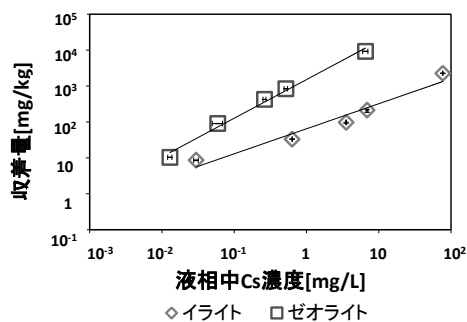


図-1 収着等温線

表-3 Freundlich 収着等温式における係数

	ゼオライト	イライト
K_F : Freundlich係数 [L/kg]	896	521
n : Freundlich指数	1.08	0.70
R^2	0.99	0.95

の固相と液相の分配割合は濃度に依存しないことが示された。一方、イライトは n が1より小さく、Csの固相と液相の分配割合は濃度に依存していた。

浸出水中のCs濃度は16.6 μg/Lである(表-2)。そこで、得られたFreundlichの収着等温式の液相中Cs濃度に浸出水中のCs濃度(16.6 μg/L)を代入し、各鉱物での収着量を計算した。その結果、ゼオライトが18.4 mg/kg、イライトが3.7 mg/kgであり、ゼオライトの方がイライトより約5倍高い収着能を示した。

(2) Csの収着に対する他元素の影響

ゼオライトやイライト、特にゼオライトへの収着はイオン交換によることが知られており、収着サイトにおいて、Csと他の陽イオンと競合すると考えられる。図-2, 3に、ゼオライト、イライトのバッチ試験後におけるCs設定濃度の変化に伴う液相中元素の濃度変化を示す。バッチ試験時には浸出水中にそもそも含まれているMg, Ca, K, RbもCsと同様に鉱物に収着するため、これらの4元素の液相中濃度は浸出水中の濃度より減少した。Mgは浸出水中の濃度106 mg/Lから、鉱物と接触することで87.6 mg/L(ゼオライト), 86.0 mg/L(イライト)に減少した。減少分が鉱物に収着したことを示す。液相中Mg濃度はCs濃度が増加しても、変化しなかった。この傾向はCa, Kでも同様であった。これらの元素はCsに比べて浸出水

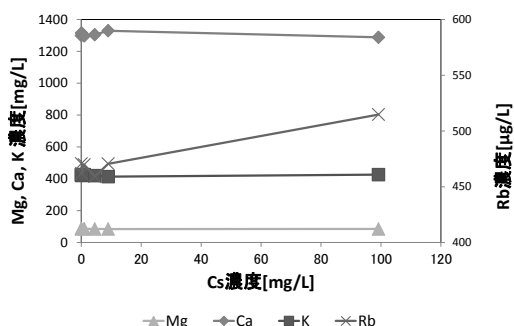


図-2 Cs 濃度による元素濃度の変化(ゼオライト)

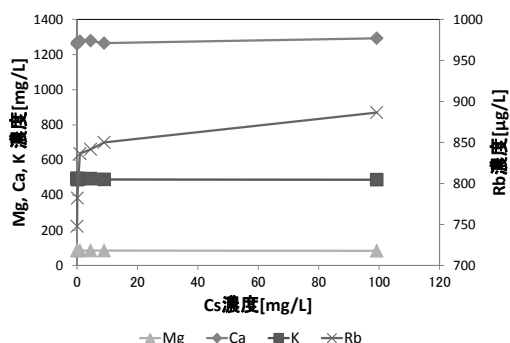


図-3 Cs 濃度による元素濃度の変化(イライト)

表-4 各鉱物での選択係数

	ゼオライト	イライト
K_{cMg}^{Cs}	34.4~65.9	1.1~11.4
K_{cCa}^{Cs}	44.2~96.3	1.3~13.0
K_{cK}^{Cs}	18.4~36.6	1.2~12.4
K_{cRb}^{Cs}	8.7~19.6	5.1~21.9

中に多量に含まれており、Cs濃度が増大しても鉱物への収着量にほとんど影響しないと考えられる。対してRbは元々の浸出水中の濃度が887 µg/Lに対し、鉱物と接触することで471 µg/L(ゼオライト)および748 µg/L(イライト)まで減少し、その減少分が鉱物に収着した。Cs濃度が増加するに伴い液相中のRb濃度は増加しており、Rbの収着量が減少したことを示す。これは、Csが特異的に収着されるサイト(Frayed edge site)においてRbがCsと競合しているためと考えられる。

各鉱物へのCs収着に対するMg, Ca, K, Rbとの選択性を確認するため、各実験条件において分配係数 K_d と選択係数 K_c を求めた。 K_d 及びCsと元素Mの選択係数 K_c^{Cs} は次式で求められる。

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \cdots(2)$$

$$K_c = \frac{K_d(Cs)}{K_d(M)} \quad \cdots(3)$$

求めた K_c を表-4にまとめて示す。ゼオライトでは全体的に K_c は8.7~96.3と、Csに高い選択性があることが示された。Csに対する収着選択性は、 $Rb > K > Ca > Mg$ であり、イオン半径の大きさ $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ の順と同様であった。Csが保持されるゼオライトの収着サイトは結晶構造の孔径が関係しており、この収着サイトへの選択性はイオン半径が影響していると考えられる。

一方イライトでは、 K_{cRb}^{Cs} が5以上と高かったものの、他元素では1程度の場合もあり、Csの選択性が見られなかった。これは、液相中のCs量に対して他元素がモル濃度にして数倍以上含まれており、イライトの収着サイトの一つであり、Csに選択性のない陽イオン交換サイトであるplaner siteにCsはほぼ収着できないこと、さらにCsを選択的に収着できるFrayed edge siteの量を示すRIPはゼオライトの1/10以下であるため、選択的な収着が起こりにく

いと考えられる。

4. まとめ

本研究では、最終処分場の浸出水中のCsに対してゼオライト、イライトのCs収着能を実験的に評価した。ゼオライトとイライトのCs収着において収着等温線がFreundlichモデルに適合し、Cs収着能はゼオライトの方が高いことが示された。また、Cs収着に対する他元素の影響について選択係数を求め検討した。その結果、ゼオライトではCsの選択係数は8.7~96.3と高く、イライトでは1.1~21.9とゼオライトよりも低いCs選択性を示した。Rbについてはゼオライト、イライトともに5.1以上の選択係数であったことから、ゼオライトおよびイライト中にCsを特異的に収着するFrayed edge siteでは特にRbとCsが競合することが示唆された。

5. 参考文献

- 1) 高野剛彦, 田村行信, 西崎吉彦, 泉屋宏一, 熊谷直和, 遠藤和人, 山田正人, 大迫政浩: ゼオライトを用いた一般廃棄物最終処分場浸出水中に含まれる事故由来放射性セシウムの分離除去について, 都市清掃, Vol.65, No.306, pp.218-222, 2012.
- 2) 奥村雅彦, 中村博樹, 町田昌彦: 粘土鉱物とゼオライトにおけるセシウムの吸着挙動: 第一原理計算から見るその微視的機構, 表面科学, Vol.34, No.3, pp.135-142, 2013.
- 3) 土壌環境分析法, 土壌環境分析法編集委員会, pp.284-286, 2012.
- 4) Louis Vandebroek, May Van Hees, Bruno Delvaux, Otto Spaargaren, Yves Thiry, Relevance of Radiocaesium Interception Potential (RIP) on a worldwide scale to assess soil vulnerability to ^{137}Cs contamination, J. Environ. Radioact, Vol.104, pp.87-93, 2012.
- 5) 下水試験方法 上巻 2012年版, 日本下水道協会, pp.548-549, 2012.

謝辞

鉱物のRIP分析データは(財)環境科学技術研究所の武田晃研究員にご提供いただいた。また、浸出水の採取にはいわてクリーンセンターの方々にも多大なご協力をいただいた。感謝致します。