

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
埼玉大学教育学部自然科学講座 化学	准教授	松岡 圭介

研究テーマ

汚染水から多種の放射性化元素の除去方法に関する研究

研究報告

1. 研究の背景と目的

東北沖地震に伴う未曾有の大津波による東日本大災害並びに福島原発の壊滅的事故、それに伴う放射性物質の飛散は環境へ甚大な被害をもたらした。これらの放射性物質は生態系に悪影響を及ぼすため、原子力発電所から発生する廃液を自然界に戻す前に放射性物質は除去する必要がある。また、原子力発電所から発生する多量の放射性廃液の浄化は、日本国において緊急の課題である。更に、原子力エネルギーから再生可能エネルギーへの移行は世界的な流れであり、この流れはこれからも継続され、原子炉閉鎖に伴う放射性汚染水の総排出量は莫大になることは必定である。この莫大な放射性廃液を効率的に且つ廉価に浄化する技術の確立は今後、重大な課題となっている。現在、一般的に使用されている技術は有機性官能基と金属イオン間の錯体形成反応を利用しており、多段のプロセスを要し且つ多額の費用を要する。原子力発電所に保管されている放射性金属を含む汚染水や漏洩した放射性物質は、簡易に且つ低コストで除去することが必要である。今後、日本国内で原子力発電所の廃炉が進むに従い、汚染水処理の問題は避けられない課題となる。その問題を解決するために、泡沫分離法を用いた放射性金属化合物の除去方法を研究した。泡沫分離法とは汚染水に陰イオン性界面活性剤を添加し、エアバブリングすることで気泡界面に陰イオン性界面活性剤の分子膜を形成し、正電荷をもつ金属を選択的に泡沫中に吸着させ、除去する方法である。その特徴として汚染水の水は1%程度の減少しかなく、残液はそのまま排水できる特徴をもつ。今回、セシウムをはじめ、数種の汚染水を作成し、泡沫分離方法の適用を研究する。また、その最適な条件を化学的・物理的に検討する。

2. 研究成果及び考察

(1) 泡沫分離実験に関して

泡沫分離法は、空気/溶液界面領域に濃縮した界面活性剤の陰イオン性吸着層に、陽イオン性の金属イオンを静電的に濃縮させ、泡沫として除去する方法である。

試薬は、汎用的な陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム($C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$: SDS)と、代表的な放射性金属塩として、塩化セシウム($CsCl$: 安定同位体の塩化セシウム使用)と数種の金属元素を用いた。

界面活性剤である SDS の対イオンは Na であり、除去する金属は Cs である。両金属ともアルカリ元素であり、水和半径は Cs のほうが小さい。水和半径が小さく、陽電荷が大きい Cs のほうが選択的にミセルに吸着する仮定のもとに泡沫分離実験を行った。

当研究助成から援助を受け、気泡発生装置としてマイクロバブル装置を購入して使用することができた。その有用性として、マイクロサイズ以下の泡の数が多くなり、吸着数や吸着面積が増加するまた、容易に一定数の泡を発生させることが出来ることである。家庭用の水槽で魚を飼育するために使用されるウッドストーン気泡発生装置と今回のマイクロバブル発生装置による気-液界面での気泡サイズの写真を図 1(a)と(b)に示す。

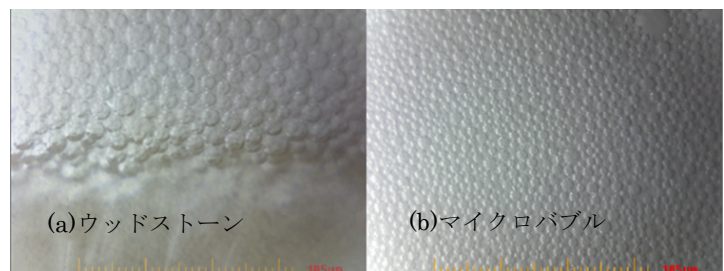


図 1. 気-液界面での気泡サイズ

図1に示すように、その気-液界面での気泡サイズはウッドストーン装置で約300 μm 、マイクロバブル装置で約100 μm であった。また、バルク中の気泡サイズはDLS測定によると、マイクロバブル装置で半径300-600nm程度であった。そのため、実験の効率化およびセシウム除去に関して飛躍的に向上させることができる。実験装置を図2(a)(b)に示す。

採取した溶液をICP発光分析装置で分析し、CsとNaの除去率の変化を決定する。

(2) 結果と考察

1) Cs除去にSDS濃度が及ぼす影響

泡沫分離装置を用い、Cs濃度を2.5mM固定し、SDS(2-16mM)の濃度を変化させて、Cs除去率及びNaイオンとの吸着除去に関する選択性を測定した。実験結果は図3に示した。また、CsとNaのそれぞれの除去率を表1に示した。

表1に示すようにCsの除去率はSDS4mMのとき、最も高くなった。Cs選択性(Cs除去率/Na除去率)は、SDS濃度が低くなるほど高くなった。これは、SDSの臨界ミセル濃度が8mMであり、臨界ミセル濃度前後で溶液物性が大きく変化していることと関連がある。SDS分子がミセルを形成すると、会合数60程度の大きな電荷のミセルにCsもNaも吸着し、水バルク中にCsが存在する。ゆえに、気-液界面に効果的にセシウムが吸着せず、臨界ミセル濃度以降では除去率が極端に低下する。臨界ミセル濃度の1/2の濃度であるSDS4mMのときが最もCs除去率が高い理由は定かではないが、Cs初濃度2.5mMとの相対的な濃度比が影響しているように思われる。ミセル形成前では比較的Csの除去率が高いため、SDSがモノマー状態であることが重要であると考えられる。次の実験は除去率の高さを考慮して、SDS4mMで固定し、Cs濃度を変化させる実験を行った。

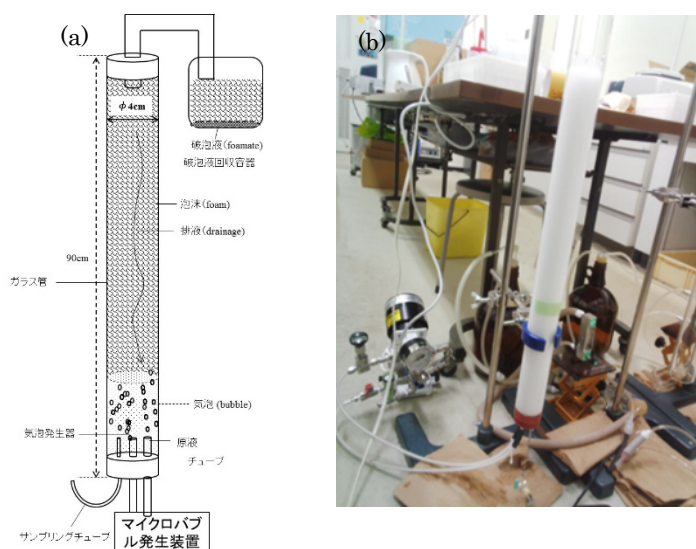


図2. 泡沫分離装置 (a)概略図、(b)装置写真

表1. 泡沫分離によるCsとNa除去率

SDS濃度[mM]	Cs除去率[%]	Na除去率[%]
2.0	56.5	29.0
3.0	70.1	36.6
4.0	79.8	45.0
5.0	53.2	20.2
6.0	73.6	49.8
7.0	65.3	33.2
8.0	50.0	21.9
16.0	28.9	12.7

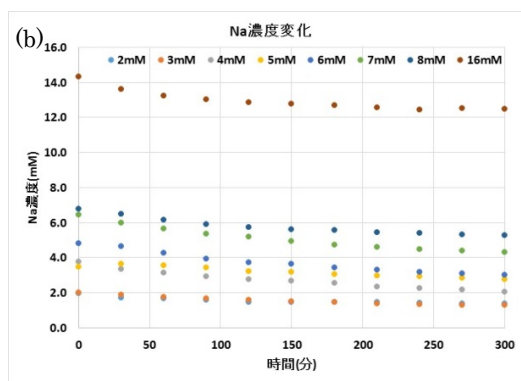
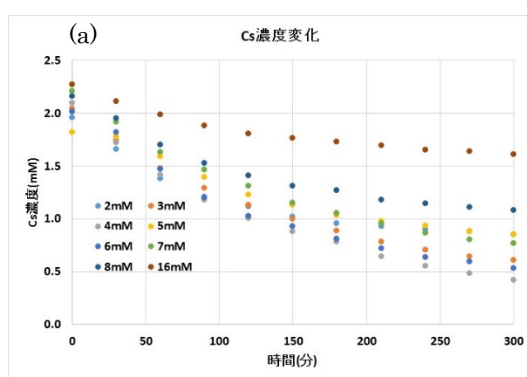


図3. 泡沫分離によるCs及びNaの濃度変化-SDS濃度依存性 (a)Cs濃度、(b)Na濃度

2) Cs除去に関するCs初濃度依存性

今回の研究では金属濃度を定量するICP発光分析装置の下限濃度を考慮して、実験溶液中のCs濃度を比較的高い濃度のmMオーダーに設定している。福島放射性金属を含む溶液の濃度はマイクロM程度であると報道されているが、泡沫分離測定に関してCs初濃度(0.5-2.5mM)との関係を研究した。実験1より決定したSDS濃度を4mMに固定して実験した結果を図4に示した。また、その結果を表2に示した。

Cs の除去率は、Cs の初濃度が変化しても、大きく変化しなかった。しかし、Cs の初濃度が低いほど除去率が微増しているのは事実である。Na 除去率は、Cs 濃度が高いほど低くなり、選択性も増した。反応速度の詳細な解析はしていないが、積分法を用いると、泡沫分離法では1次反応でCsが減少することが分かった。初濃度依存性がないことから、矛盾のない結果であるといえる。つまり、除去するCsは初濃度には関係がなく、泡沫分離の時間に従い確実に減少していくことが分かった。

表 2. Cs の初濃度変化に伴う除去率

Cs濃度[mM]	Cs除去率[%]	Na除去率[%]
0.5	82.4	56.8
1	82.6	51.7
1.5	80.5	49.7
2	78.0	50.2
2.5	79.8	45.0

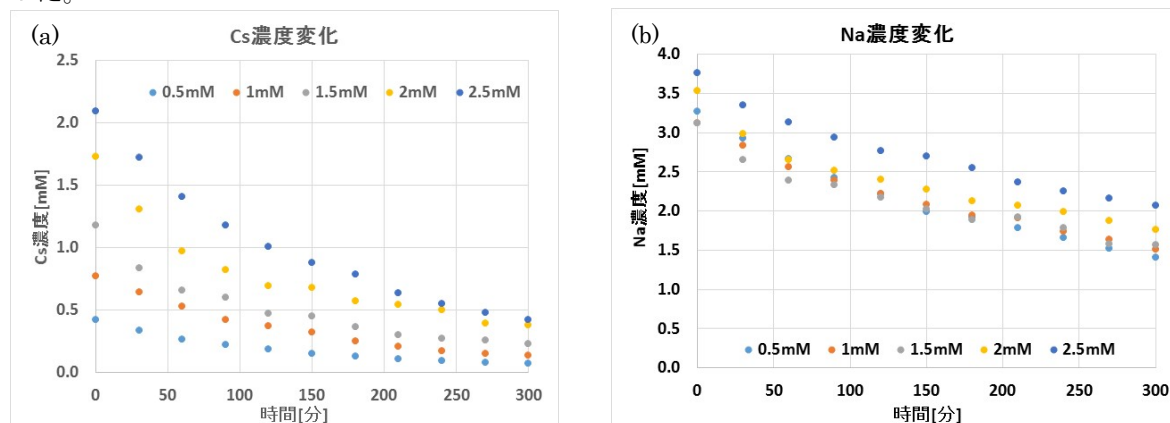


図 4. 泡沫分離による Cs 及び Na の濃度変化—Cs 初濃度依存性 (a)Cs 濃度、(b)Na 濃度

3) 泡沫分離法による CsCl と KI の除去に関して

これまでに金属陽イオンのCsを除去できることを示したが、陰イオンであるIも除去しているか混合溶液で実験を行った。図5に示すように、Csは単調に時間とともに除去されるが、Iは15%程度の除去に留まった。これは、SDS分子は陰イオンのため、同一電荷のものを除去することは効率が悪いことを示している。正負両イオンを同時に除去する有効な界面活性剤を探索する必要があることを示した。

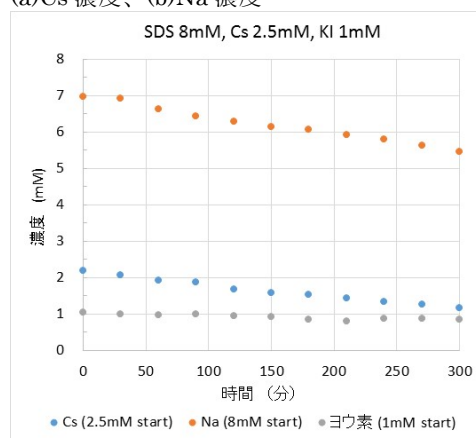


図 5. 泡沫分離による Cs 及び Cs 及び I の除去

3. 将来展望

今回の研究助成を得て、マイクロバブル発生装置を購入することができ、従来のウッドストーン発生装置よりも溶液中からCsを大幅に除去することに成功した。この泡沫分離法は特殊なイオン交換樹脂を必要とせず、ゼオライトなどの吸着材も必要としない。5時間のエアバブリングで、溶液中から80%以上のCsを除去することに成功しており、実験の条件を最適化し、装置にいくつかの工夫を組み込めば、さらなる発展が見込まれる。これから、日本に数か所以上存在する原子力発電をたとえ廃炉にしたとしても、放射性物質を含む汚染水は今後の環境問題になるに違いない。今後の社会問題を見据えて研究したテーマであるが、研究者個人としては、将来的に実用化されることを目指して研究に取り組んでいる。

4. 研究発表

2016年9月 日本油化学会第55回年会で「泡沫分離法によるドデシル硫酸ナトリウム水溶液からセシウムの除去」で発表予定。