

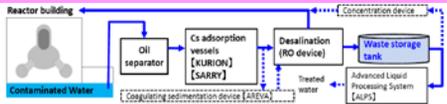


ゼオライトに対するウラン(VI)の吸着挙動

(1) 各種ゼオライトへのU(VI)の分配特性

ユニオン昭和(株)：○三村 均、松倉 実、黒崎文雄、北河友也；東北大学 多元研：桐島 陽、佐藤修彰、東北大院・工 石原義尚

背景・目的



福島原発事故での高汚染水中に存在するアクチノイドの吸着剤への吸着挙動については明確な解析がなされていない。将来的にはデブリ取り出し時にもアクチノイドの溶出、高除染が課題となることから、吸着剤、特にゼオライトへの吸着特性の解明は重要と考えられる。ユニオン昭和、東北大は系統的にアクチノイド(U, Am, Np)の基礎的な吸着特性データを蓄積してきた。

本研究では、各種ゼオライトに対するU(VI)の分配特性を調べ、 K_d と平衡pH、共存元素の影響、吸着機構について、ゼオライト構造、加水分解pH、化学形の観点から比較・検討した。

分配特性の概略

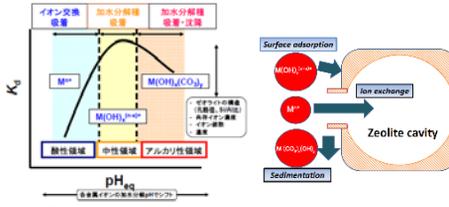


図1 ゼオライトに対する金属イオンの分配特性

ゼオライトへのアクチノイド核種の分配挙動は、イオン交換、加水分解の表面吸着、沈降などにより、極大を有する分配曲線で表される。極大点のpHシフトは、各アクチノイドの加水分解pHに左右され、 K_d 値の大小は、ゼオライトの孔孔径、Si/Al比、共存イオン濃度等に影響される。

実験

U(VI)の溶液調製

^{237}U は、 U_3O_8 を東北大学理学部核理工学のLINACの制御放射線を利用して製造し、TBP抽出法で分離精製して実験に用いた。

ゼオライト

A, X, Y, L, チャバサイト, 合成および天然産物モルテナイト, クリプトクロライト, エリオナイト, フィリップサイトの10種類を用いた。

吸着実験

バッチ吸着実験により、吸着率(%)および分配係数(K_d , cm^3/g)の平衡pH依存性を調べた。

$$R = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100, (\%) \quad (1)$$

$$K_d = ((A_0 - A_t) / A_t) \times V / m, (\text{cm}^3/\text{g}) \quad (2)$$

サンプリングによる K_d の比較と分配曲線

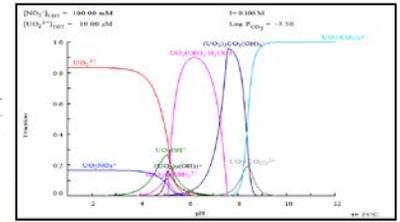
酸性領域では、液相サンプリングとゼオライト自体の放射能測定に差がなし。アルカリ領域では器壁への吸着有り。

分配曲線は中性付近に極大を有する。黄質濃度変化およびイオン濃度一定でpHを変化させても同様の傾向。

A型ゼオライト粒子内部には、Uは均一に分布。中性領域ではゼオライト粒子表面にU濃縮層(〜5 μm)の生成が認められる。

Region	Procedure	K_d (ml/g)	R_d (%)
Acidic region (pH _{eq} = 4.2)	Centrifugation (3000 rpm, 5 min)	28.2	9.1
	Filtration (10000 rpm, 10 min)	26.1	8.4
	Filtration (millipore filter, 0.22 μm) Zeolite	28.6	9.2
Alkaline region (pH _{eq} = 10.8)	Centrifugation (3000 rpm, 5 min)	45.6	13.6
	Filtration (10000 rpm, 10 min)	38.5	11.6
	Filtration (millipore filter, 0.22 μm) Zeolite	44.6	13.2

A zeolite: $V/m = 300 \text{ ml/g}$; $[U] = 2 \times 10^{-8} \text{ M}$; 25°C ;
acidic region: 0.1 M formate buffer; pH_{eq} = 3.6;
alkaline region: distilled water; pH_{eq} = 4.9.



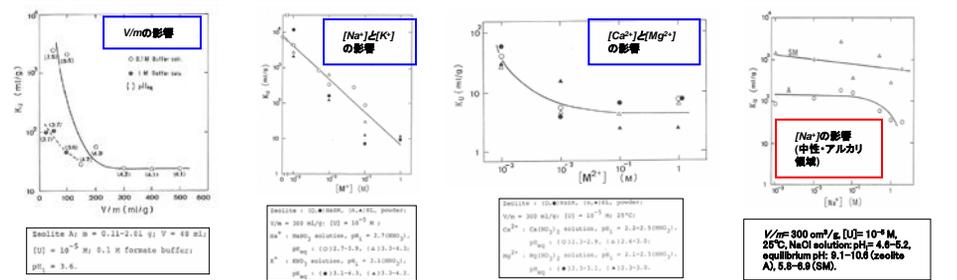
U(VI)の分配に及ぼすV/m, 共存イオン濃度の影響

一液面比(V/m)の影響

$V/m = 300\text{--}500 \text{ ml/g}$ では K_d はほぼ一定。 V/m が低い領域では、緩衝能が低下し、平衡pHが中性付近まで上昇し、 K_d が急激に増加。pH 4とpH 5.5では K_d に2倍近い差が認められた。

共存イオン濃度の影響
酸性領域: 1価カチオン(Na^+ , K^+)より2価カチオン(Ca^{2+} , Mg^{2+})濃度の影響大。

中性・アルカリ領域: K_d は、 $[\text{Na}^+]$ 上昇で緩やかに低下。

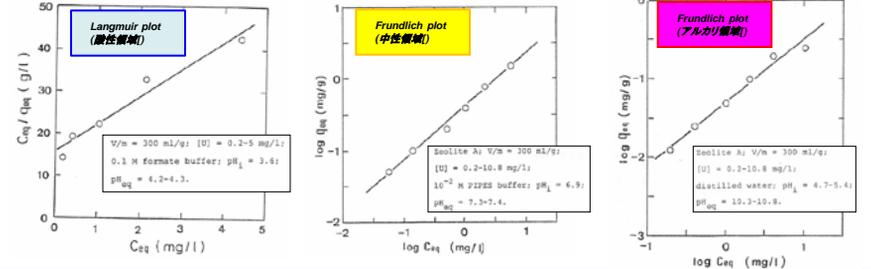


液性と吸着等温式

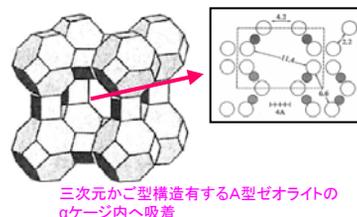
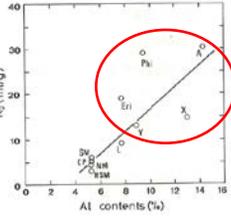
酸性領域: Langmuir型吸着でイオン交換吸着
Langmuir定数: 0.41, q_{max} : 0.15 mg/g

中性、アルカリ領域: Freundlich型吸着でU(VI)の多分子層的な吸着
Freundlich定数: 0.41, $1/n$: 0.74 (中性領域)

Freundlich定数: 0.05, $1/n$: 0.80 (アルカリ領域)



K_d 値のゼオライトの種類による比較



三次元かご構造を有するA型ゼオライトの cage内へ吸着

Conclusions

- ゼオライトへのU(VI)の分配挙動は、イオン交換、加水分解の吸着、沈降などにより極大を有する分配曲線。極大点のpHシフトは、加水分解pHに左右され、 K_d 値の大小は、ゼオライトの孔孔径、Si/Al比、共存イオン濃度等に影響される。
- UO_2^{2+} の分配はpHに大きく依存し、 K_d 値はpHの上昇により急激に増加し、中性(pH 6~7)付近で極大を示し、アルカリ性領域では低下する傾向がある。中性領域ではゼオライト粒子表面にウラン吸着層の生成が認められた。
- イオン交換等温線は酸性領域ではLangmuir型吸着でイオン交換吸着、中性、アルカリ領域: Freundlich型吸着ではU(VI)の加水分解の多分子層的な吸着が支配的。

参考文献: H. Minura, et al., DISTRIBUTION BEHAVIORS OF ACTINOID (U, Am, Np) INTO VARIOUS ZEOLITES, Proc. of GLOBAL2015 (2015).