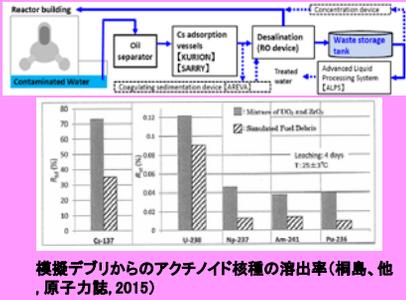




# ゼオライトに対するウラン(VI)の吸着挙動 (2)ゼオライトカラムからの破過特性

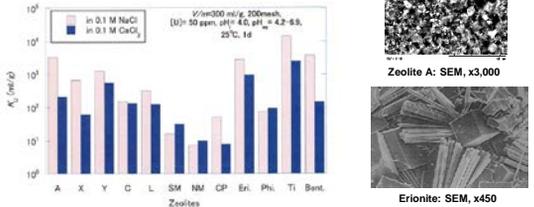
ユニオン昭和(株)：○三村 均、松倉 実、黒崎文雄、北河友也；東北大学 多元研：桐島 陽、佐藤修彰、東北大院・工 石原義尚

## 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とくにUの溶出、高除染が課題となることから、吸着剤、特にゼオライトカラムの破過特性の解明は重要と考えられる。ユニオン昭和、東北大・多元研は系統的にアクチノイド(U, Am, Np)のゼオライトカラムの基礎的な破過データを集積している。本研究では、各種ゼオライトカラムのU(VI)の破過特性を、ゼオライトの種類、液性の観点から評価した。破過後のUの溶解、Amとの分離も評価した。

## U(VI)の分配特性



Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>を共存させた場合の、U(VI)の各種ゼオライトへのK<sub>d</sub>値を比較すると、合成ゼオライトA, X, Y(3次元かご型構造)およびエリオナイト(繊維状結晶)が高い吸着率を示す。

## 使用したゼオライトの構造、組成、破過実験

**カラム通液条件:**  
 -Uのフイード溶液:[UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>]=10<sup>-5</sup> M (237U-トレーサー)  
 -pH調整:酸性領域-0.1 M 甲酸、中性領域-PIPES、アルカリ領域-CAPS緩衝液  
 -溶離液:0.1 M 炭酸ナトリウム溶液  
 -Amのフイード溶液:[Am<sup>3+</sup>]=2.1x10<sup>-9</sup> M  
 -外装付きガラスカラム(6mmφ), SV=10, 25°C  
**表面観察・元素分析:**  
 10<sup>3</sup> ppm U(VI)溶液(pH3.4および6.3)通液後、SEMとEPMAにより観察

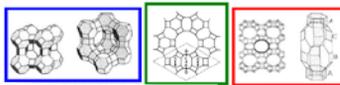
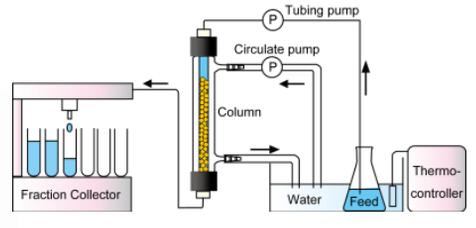


Table 1 Chemical composition of zeolites.

Zeolite	Typical unit cell content	Si/Al
A	Na <sub>12</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ] 27H <sub>2</sub> O	1.00
X	Na <sub>48</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>48</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>144</sub> ] 294H <sub>2</sub> O	1.23
Y	Na <sub>54</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>54</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>162</sub> ] 250H <sub>2</sub> O	2.43
L	K <sub>8</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>27</sub> ] 22H <sub>2</sub> O	3.00
Mordenite	Na <sub>4</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ] 24H <sub>2</sub> O	5.00



## 各種ゼオライトの破過特性

**破過曲線プロファイル:**  
 Y, X, AではS字型, M, Lでは通液直後から破過  
**破過容量(<BV45)の序列:**  
 Y > X > A > M > L  
 (Y, X: 孔径径8.1Å, αケージ径13Å, 多量の水分子含有)  
**ゼオライトでの通液速度の影響:**  
 流速の低下により破過点は増加  
 交換容量は流速に依存せずほぼ同程度の値(SV5: 40μg/g, SV10.5: 45 μg/g)

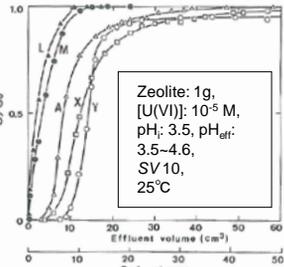
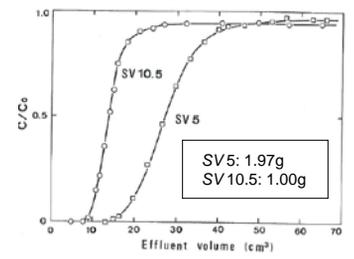


Table 2 Adsorption amounts of U obtained from breakthrough curves.

Zeolite	U adsorbed (μg g <sup>-1</sup> )
Y	45
X	42
A	29
M	11
L	7.5



## 液性と破過・溶離特性

**(a)酸性領域での破過・脱着挙動:**  
 破過曲線はS字型、蒸留水通液でU溶液が流出、0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>通液により内部にイオン交換吸着しているUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>がU溶解、脱着率:91.1%  
**(b)中性領域での破過・脱着挙動:**  
 破過は認められない。加水分解種が粒子表面と器壁に全て吸着し、蒸留水通液でもUは全く流出しない。0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>通液により、炭酸ウラン錯体が生成し直ちにUが脱着、脱着率:90.4%  
**(c)アルカリ領域での破過・脱着挙動:**  
 破過は直線的に上昇、Uの加水分解性生物の粒子表面と器壁への吸着、および一部炭酸ウラン錯体の生成・流出が見かけ上結合している。蒸留水通液直後にも脱着ピーク有り。テーリングが長時間続く。脱着率:56%

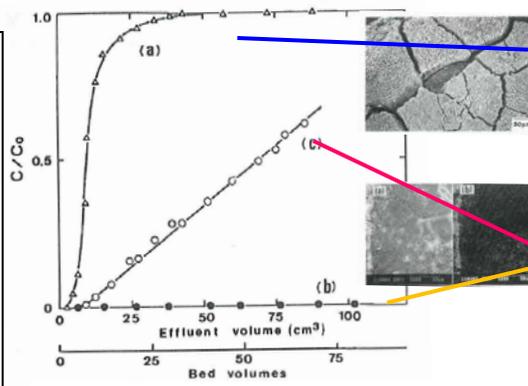


Fig. 3 Breakthrough curves of U for A zeolite column in acidic, neutral and alkaline regions. A zeolite 1 g; 10<sup>-5</sup> M U; SV 10; (a): 0.1 M formate buffer, pH 3.6; (b): 0.01 M PIPES buffer, pH 6.3; (c): 10<sup>-3</sup> M CAPS buffer, pH 10.1.

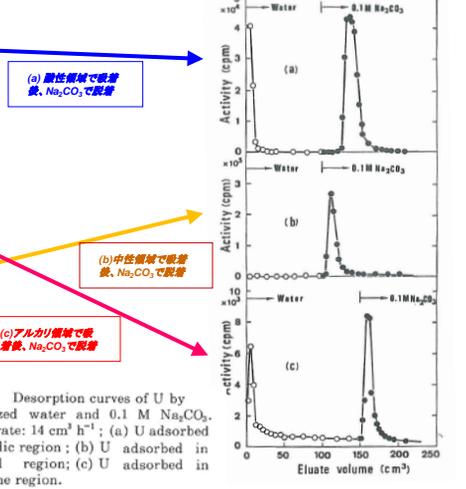


Fig. 4 Desorption curves of U by deionized water and 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Flow rate: 14 cm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>; (a) U adsorbed in acidic region; (b) U adsorbed in neutral region; (c) U adsorbed in alkaline region.

## U(VI)とAm(III)の分離

モルデナイトカラムにU(VI)とAm(III)の混合溶液を通液すると、Uは破過するが、Amはカラム内に吸着している。pH1.8に酸性度上げるとAmは脱着する。Lゼオライトでも相互分離可能。

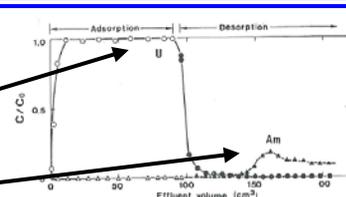


Fig. 5 Separation of U and Am by mordeinite column. Mordeinite 1 g; SV 10; adsorption: 10<sup>-3</sup> M U and 2.1x10<sup>-9</sup> M Am, 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, initial pH 2.4(HClO<sub>4</sub>); desorption: HClO<sub>4</sub>, pH 1.8.

## 結論

各種ゼオライトカラムに対する酸性領域でのウランの破過特性を調べたところ、A, XおよびYゼオライトカラムではS字型の破過曲線を示したが、モルデナイトおよびLゼオライトでは通液直後からウランの流出が認められた。各ゼオライトへのウランの交換吸着量の大きさの序列は、Y > X > A > M > Lであった。  
 酸性領域では、交換性カチオンとUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>とのイオン交換により、ゼオライト粒子内部にまで交換吸着する。中性領域では、粒子表面にウランの沈着層が形成される。ウランの破過特性および吸着挙動は液性により大きく異なる。Aゼオライトカラムを用いた場合、酸性領域ではUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>イオンのイオン交換吸着が支配的であり、破過曲線がS字型を示すのに対して、中性領域では、ウランの加水分解生成物が粒子表面および器壁に吸着するため、ウランは流出しない。アルカリ領域では、流出比は流出液濃度とともに増加した。イオン交換吸着したUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>イオンは、0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液で90%以上溶離できた。  
 モルデナイトまたはLゼオライトカラムに、0.1 M Na<sup>+</sup>が共存するウランとアメリシウムの混合溶液を通液すると、ウランは直ちに流出するが、アメリシウムは全く流出せず、各核種の相互分離が可能であった。