

オゾン処理と陽イオン交換反応による

放射性物質汚染土壌の除染機構に関する基礎的研究

Decontamination Mechanisms of Soil Contaminated with Radionuclides Using Ozonation and Cation-exchange Reactions

○立花優*、Tomasz Kalak**、阿部達雄***、野上雅伸****

*: 長岡技術科学大学 大学院工学研究科 原子力システム安全工学専攻, ** : Department of Industrial Products and Packaging Quality, Institute of Quality Science, Poznań University of Economics and Business, *** : 鶴岡工業高等専門学校 創造工学科, **** : 近畿大学 理工学部 電気電子工学科

論文要旨

土壌中の Cs は 90%以上がフレイド・エッジ・サイトと呼ばれる非膨潤層と膨潤層の境界にある楔形に開いた部分に固定態として保持され、深さが概ね数 cm 程度の人や動植物に影響を与えやすい表層土壌に留まっている。これまで無機酸や有機酸、あるいは亜臨界水、超臨界流体等を用いた Cs 除染法が提案され、その有効性が確認されている。一方、我々は、常温・常圧条件下、オゾン処理と陽イオン交換反応を組み合わせた放射性物質汚染土壌除染技術の開発に取り組んできた。今回、黒ボク土に吸着させた Cs⁺と Sr²⁺のオゾン処理による水溶液側への再溶出が確認できたので、推定された吸着脱離機構と併せて報告する。

More than 90% of Cs in a soil is fixed in a wedge-shaped intermediate zone between non-expanded and expanded layers called frayed edge site. Various types of Cs decontamination techniques using inorganic acids, organic acids, subcritical water, and supercritical fluid have been already reported. Similarly, we have been developing the novel Cs decontamination technique using ozone and high-speed cation-exchange reactions under atmospheric pressure at room temperature. The effect of decontamination mechanisms of ozone on cation-exchange reactions of Cs(I) and Sr(II) has been examined in this study.

キーワード: 放射性物質汚染土壌除染, オゾン処理, 陽イオン交換反応

1. 緒言

土壌への放射性核種の吸着能力、その他の安定同位体に対する選択性は、土壌中にどのような放射性核種吸着サイトがどの割合で存在しているかにより決定づけられる。例えば、Cs⁺は土壌中の負電荷を持つサイトに吸着すると予測できる。この負電荷を持つ吸着サイトは3つに大別できる(Fig. 1)。吸着脱離機構(A)は、Cs⁺よりも Ca²⁺などの他の陽イオンとの親和性が高く、一度保持した Cs⁺を放出することが可能である。また、吸着脱離機構(B)は層間の伸縮により Cs⁺の捕捉が容易だが、他のイオンとの競合により、Cs⁺の放出も可能である。非膨潤層と膨潤層の境界にある楔形に開いた部分は、フレイド・エッジ・サイト(FES)と呼ばれ、Cs⁺に対して高い選択性を持つだけでなく、一度固定された Cs⁺の放出はかなり難しい(吸着脱離機構(C))。土壌中の Cs⁺は、多くの土壌において 90%以上が FES に固定態として保持されている。つまり、Cs⁺は人・

動植物に影響を与えやすい表層土壌に留まっており、深さは概ね数 cm であることが知られている。勿論、チェルノブイリ及び福島第一原子力発電所周辺の土壌も例外ではない。効果的な土壌除染のためには土壌の優れた Cs 保持能力を如何にして低減させるかがポイントとなる。これまでに無機酸や有機酸の添加、亜臨界面水や超臨界流体(水や二酸化炭素)等を用いた土壌の除染が試みられており、そのいくつかで有効性が確認されている。1-4)

オゾンには対象物質の親水性を向上させる特性を有する可能性が報告されている。5) これは、オゾン処理によって水溶液中の放射性核種や土壌全体の水和環境、あるいは吸着サイトの化学構造が変化する可能性を意味する。それに伴い、少なくとも新しい 3 つの吸着脱離機構の発現が想定される。

新規機構(1): オゾンが土壌に含まれる腐植物質の官能基を分解し、ギ酸、シュウ酸等が生成する。それらが放射性核種と錯形成し、放射性核種が放出される(吸着脱離機構(A))。

新規機構(2): オゾンを用いると土壌中の放射性核種の水和が促進され、粘土鉱物の層間や FES が拡幅し、他の水和イオンとのイオン交換が容易くなる(吸着脱離機構(B, C))。

新規機構(3): オゾンが FES を破壊する (その他の吸着脱離機構)。

予想された吸着脱離(1-3)を明らかにするためには、どの元素がどの程度の量、どのような吸着機構で土壌に取り込まれ、そして、それらの元素から、どの元素がどの程度、どのような脱離機構で土壌から溶出するのかを調査する必要がある。

土壌成分は腐植物質と粘土鉱物に大別でき、さらに腐植物質はフミン酸、フルボ酸、及びその他のフミン質に分別できるが、本研究では個々の土壌成分と放射性核種との間の吸着脱離機構に関するオゾンの添加効果を検討する以前に反応系の全容を掴むため、純水、河川水、及び海水中の放射性核種(Cs⁺, Sr²⁺, I (I⁻, IO₃⁻))を含む黒ボク土のオゾン処理実験を行い、黒ボク土に対する放射性核種の吸着脱離挙動を調べた。

2. 実験方法

1.0 × 10⁻³ M の CsCl, SrCl₂, NaI, 及び NaIO₃, あるいは LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, 及び BaCl₂ を添加した純水、河川水、及び海水をそれぞれ 1 L 準備した。これらに 25g の乾燥黒ボク土(あかぎ園芸)を各々添加し、半回分式反応装置(Fig. 2)を用いてオゾン処理実験を行った。ガス供給量、オゾンガス分圧、及び攪拌速度は、それぞれ 250 ml/min, 6.3 × 10⁻¹ kPa, 150 rpm であった。シリンジを用いて回収した水溶

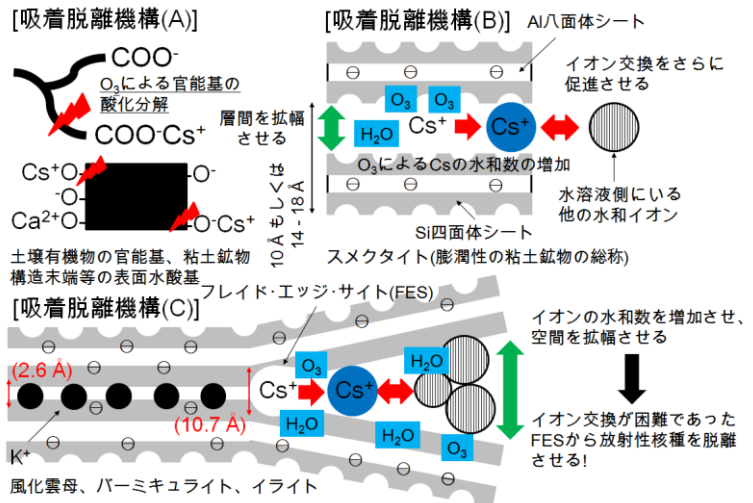


Fig. 1. 土壌に吸着したSr²⁺の除染メカニズム(Sr²⁺の吸着メカニズムについてはYamaguchi, N., *J. Jpn. Soc. Soil Phys.*, 2014を一部参考にして作成した)

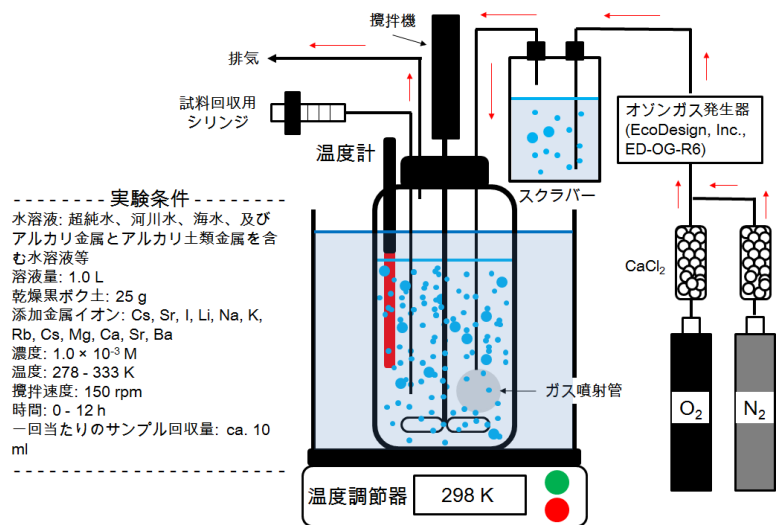


Fig. 2. 半回分式オゾン酸化実験装置

----- 実験条件 -----
 水溶液: 超純水、河川水、海水、及びアルカリ金属とアルカリ土類金属を含む水溶液等
 溶液量: 1.0 L
 乾燥黒ボク土: 25 g
 添加金属イオン: Cs, Sr, I, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba
 濃度: 1.0 × 10⁻³ M
 温度: 278 - 333 K
 攪拌速度: 150 rpm
 時間: 0 - 12 h
 一回当たりのサンプル回収量: ca. 10 ml

液中の各金属イオン濃度を ICP-MS 分析計(7700x, Agilent), AAS 分析計(AA6200, Shimadzu), 及び XRF 分析計(EDX-720, Shimadzu)により測定した。回収した試料中に土壌が混入している場合は、機器分析前に遠心分離機(H-36α, Kokusan)を使って固液分離した。水溶液中の金属イオンの構造解析を UV-vis 分光光度計(UV-1280, Shimadzu)により、また、オゾン酸化前後の土壌の構造解析を XRD(MiniFlex600, Rigaku)と FT-IR(IRAffinity-1S, Shimadzu)を用いて行った。

3. 結果と考察

オゾン処理が Cs(I), Sr(II), I(-I, V)と黒ボク土との間の吸着挙動に与える影響について調べた結果、オゾン処理にかかわらず I(I, IO₃)は黒ボク土に対する吸着量は僅かであった(Fig. 3)。この傾向は黒ボク土に含まれる粘土鉱物が負に帯電していることに起因している。また、Iの濃度比(I/I₀) (I: 反応時間 tにおける金属イオン濃度、I₀: 金属イオンの初期濃度)が僅かに 1 を上回ることを確認した。これは黒ボク土由来の I が溶離したものと考えられる。Iや IO₃は化学修飾されたタンニン酸が持つ芳香環周辺で I₂ として取り込まれ電荷移動錯体を形成することが知られているが、⁶⁾ 今回使用した黒ボク土に含まれる腐植物質では明確な現象は確認できなかった。一方、オゾン処理なしの条件下では、Cs(I)と Sr(II)は反応時間の経過とともに次第に黒ボク土に取り込まれることを確認した。また、Cs(I)より Sr(II)の方が黒ボク土に取り込まれやすい傾向が見受けられた。黒ボク土には多くの腐植物質が含まれており、一般的に腐植物質は多くの陽イオン交換基(ヒドロキシル基やカルボキシル基等)を有している。陽イオン交換基

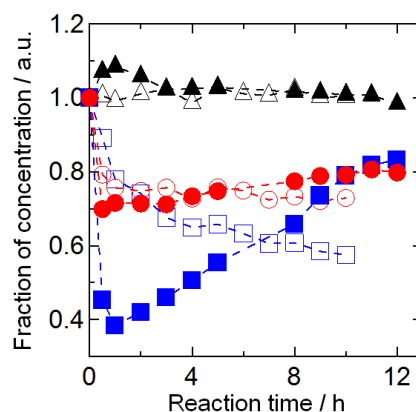


Fig. 3. Changes in Cs(I), Sr(II), and I(-I, V) concentrations in aqueous solutions with and without ozone. [CsCl]_T = [SrCl₂]_T = [NaI]_T = [NaIO₃]_T = 1.0 × 10⁻³ M. Soil = 25 g. Volume = 1 L. Temp. = 298 K. ●: Cs, ■: Sr, ▲: I (Open circle: without O₃, Filled circle: with O₃)

を構成する酸素原子はイオン半径(*r*)がより大きい金属イオンと強く相互作用しやすいので、一見すると Sr(II)より Cs(I)の方が土壌に取り込まれやすいと思われる(Cs (*r* = 1.67 - 1.88 Å), Sr (*r* = 1.18 - 1.44 Å))。しかしながら、イオン交換反応におけるイオン選択性は金属イオンの価数に対しても強く影響を受けることから、結果として Fig. 1 の吸着脱離機構(A)を経て Sr(II)が選択的に捕捉されたものと考えられる。前述の吸着選択性の妥当性を評価するため、黒ボク土に対するアルカリ金属・アルカリ土類金属イオンの吸着挙動を検討した(Fig. 4)。その結果、アルカリ金属は Na > K > Li > Rb > Cs, アルカリ土類金属は Ca > Mg > Sr > Ba の順に溶出率が高くなることがわかった。黒ボク土由来の Na, K, Ca, 及び Mg が溶出したため、それらの溶出率の順序が入れ替わったものと考えられる。それゆえ、金属イオンのイオン半径が大きくなるにつれて溶出率が減少する傾向は妥当であると判断した。

一方、Fig. 3 からオゾン処理時間の経過に伴って水溶液中の Cs(I)や Sr(II)濃度が増加することから、オゾン処理により Cs(I)と Sr(II)の黒ボク土への取り込みが抑制されることがわかった。また、オゾン処理後の水溶液の pH は 6.1 から 4.3 に低下することがわかった。これは腐植物質が酸化分解し、低分子量(ギ酸、シュウ酸等)の有機酸が生成

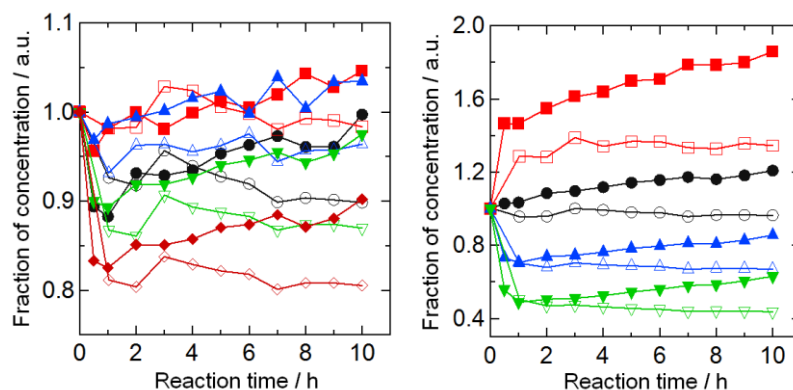


Fig. 4. Concentration changes of alkali metals and alkali earth metals in aqueous solutions with and without ozone. ●: Li, ■: Na, ▲: K, ▼: Rb, ◆: Cs (left figure), ●: Mg, ■: Ca, ▲: Sr, ▼: Ba (right figure) (Open circle: without O₃, Filled circle: with O₃)

したためと考えられる。そこで、これらの有機酸と Cs(I) と Sr(II) との間の錯形成反応に関して検討した結果、逐次安定度定数はそれほど小さい値ではないことから(ex. $\beta_1 = 1.25$, $\beta_2 = 1.91$ ($\text{Sr}^{2+} + n\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{HCOOH})_n$)), Cs(I)や Sr(II)はシュウ酸、ギ酸錯体、及び水和錯体として存在していることがわかった。つまり、有機酸の生成が Cs(I) と Sr(II) の溶出を促進させた要因であることが明らかとなった。

以上のことから、腐植物質が持つ陽イオン交換基のオゾン酸化分解による Cs(I) と Sr(II) に対する吸着点の減少が Cs(I) と Sr(II) の溶離を促進させたことが明らかとなった。

4. 結論

反応系の全容を掴むため、純水、河川水、及び海水中の放射性核種(Cs^+ , Sr^{2+} , I^- , IO_3^-)を含む黒ボク土のオゾン処理実験を行い、黒ボク土に対する放射性核種の吸着脱離挙動を調べた。得られた知見を次に纏めた。

- (1) Cs(I) と Sr(II) は黒ボク土に容易に吸着する。しかしながら、オゾン処理を加えると黒ボク土に対する Cs(I) と Sr(II) の吸着量が大幅に低減する。
- (2) オゾン処理により黒ボク土に含まれる腐植物質が酸化分解し有機酸が生成する。検討した実験条件下では、ギ酸とシュウ酸は Cs(I) と Sr(II) と比較的錯形成し易い。つまり、Cs(I) と Sr(II) の溶離の促進効果は陽イオン交換基のオゾン酸化分解とこれらの錯形成が要因と考えられる。

5. 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 若手(B)「電子密度のグラデーションと擬似吸着能を活かした新しい有機複合吸着剤の創製」(課題番号: 16K18346)、長岡技術科学大学 2019 年度 学長戦略経費「粘土層間拡張現象を用いた高速イオン交換場の構築」、JSPS 科研費 基盤(C)「土壌除染・浄水同時システム構築に向けた放射性物質汚染土壌の混合湿式化学除染法開発」(課題番号: 20K05380)による研究助成を受けた。

6. 参考文献

- (1) Mitsunori Honda, Iwao Shimoyama, Toshihiro Kogure, Yuji Bana, and Shinichi Suzuki, and Tsuyoshi Yaita, “Proposed cesium-free mineralization method for soil decontamination: Demonstration of cesium removal from weathered biotite”, *ACS Omega*, **2**, 8678-8681(2017)
- (2) Xiangbiao Yin, Nobutake Horiuchi, Satoshi Utsunomiya, Asumi Ochiai, Hideharu Takahashi, Yusuke Inaba, Xinpeng Wang, Toshihiko Ohnuki, and Kenji Takeshita, “Effective and efficient desorption of Cs from hydrothermal-treated clay minerals for the decontamination of Fukushima radioactive soil”, *Chemical Engineering Journal*, **333**, 392-401(2018)
- (3) Xiangbiao Yin, Lijuan Zhang, Miki Harigai, Xinpeng Wang, Shunyan Ning, Masahiko Nakase, Yoshikazu Koma, Yusuke Inaba, and Kenji Takeshita, “Hydrothermal-treatment desorption of cesium from clay minerals: The roles of organic acids and implications for soil decontamination”, *Water Research*, **177**, 115804(2020)
- (4) 宮下清貴, “農水省の除染マニュアルとその考え方”, 日本学術会議農学委員会土壌科学分科会・日本農学アカデミー公開シンポジウム「放射能除染の土壌科学-森・田・畑から家庭菜園まで-」, <http://academy.nougaku.jp/sympo/pdf/20120314/20120314miyashita.pdf> (Retrieved on September 24, 2021))
- (5) 立花 優, 野上 雅伸, 阿部 達雄, “粘土層間拡張現象を用いた高速イオン交換反応場の構築”, 第 34 回日本イオン交換研究発表会講演要旨集, p. 27(2019)
- (6) Yu Tachibana, Tomasz Kalak, Masanobu Nogami, and Masahiro Tanaka, “Combined use of tannic acid-type organic composite adsorbents and ozone for simultaneous removal of various kinds of radionuclides in river water”, *Water Research*, **182**, 116032(2020)