

高濃度汚染水用

メタ珪酸ナトリウムを用いた 汚染水処理技術

2014年4月1日

日本大学理工学部教授

小嶋 芳行工学博士

メタ珪酸ナトリウムを用いた汚染水処理技術の概要

1. 緒言
2. 放射性セシウム分離除去に関する基本的理論概念とメカニズム
 - (1)メタケイ酸ナトリウムと塩化カルシウムにより生成する CSH の生成反応とその構造
 - (2)CSH のセシウム Cs 吸着と Cs 溶液からの Cs の除去率及び沈殿の生成量
 - (3)メタケイ酸ナトリウムと CaCl_2 から生成した CSH の微細組織とロ液分離性
3. 放射性セシウムを含む高濃度汚染水の分離回収方法について
(高濃度汚染水への具体的試み)
4. メタケイ酸ナトリウム九水和物
 - (1)特性
 - (2)放射性化合物質の汚染水処理メカニズム
 - (3)安全性
5. 塩化カルシウム
 - (1)形態
 - (2)品質特性
 - (3)機能と効果
6. 高濃度汚染水処理への効果と期待

日本大学工学部 教授 小嶋 芳行工学博士

1. 緒言

2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震に伴う東京電力㈱福島第一原発事故による放射性化合物の汚染地区では積極的な除染活動が進められている。

一方、同原発構内の冷却水と地下水が混ざり合っ発生する高濃度汚染水が大量に貯まっており、この汚染水の処理が急務となっている。現在、多核種除去設備、ALPSは汚染水を吸着材に幾重にも通して放射性化合物を取り除く仕組みで汚染水処理を行っている。

今般、放射性化合物の吸着・固定化・分離材としてケイ酸カルシウム水和物(CSH)が有効であるとの知見を得て、このケイ酸カルシウム水和物(CSH)の特性を紹介するとともに、汚染水処理作業に資する技術内容¹⁾を提供するものである。稼働している多核種除去設備、ALPSの前処理剤として汚染水処理の進展を期待している。

ここでは、ケイ酸カルシウム水和物(CSH)の汚染水処理効果について概説する。

2. 放射性セシウム分離除去に関する基本的理論概念とメカニズム

(1)メタケイ酸ナトリウムと塩化カルシウムにより生成するCSHの生成反応とその構造

ケイ酸塩は水の共存下でCaイオンと結合してケイ酸カルシウム水和物を形成するが、その形成過程で水中に存在する外部イオンを層間に取り込み、吸着・固定する性質を有することが知られている。また、ケイ酸塩は図1に示す構造有するオルトケイ酸塩とメタケイ酸塩があるが、外部イオンを吸着・固定する機能を有するケイ酸カルシウム水和物は図2のような層状構造を有することが指摘されている。このような構造を有するケイ酸カルシウム水和物を迅速に形成させるためにはメタケイ酸塩の活用が必須で、次式の反応式でケイ酸カルシウム水和物が生成する。但し、ケイ酸カルシウム水和物の結合水量は生成条件により多少変化するので、nのようにやや曖昧な表現になっている。



このような構造を有する難不溶性ケイ酸カルシウム水和物はセメント水和物の一種で多様なCa/Si原子比をとり、 $1.5 \sim 2.0\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \sim 4\text{H}_2\text{O}$ の組成範囲を有し、低結晶性で、比表面積が大きく、イオン交換が可能で共沈法により溶液中のカチオンを層間に取り込むことができる。したがって、セシウムCsやストロンチウムSr等も吸着固定するので除染に活用できる。さらにCSHの場合、 H_2O 層やOH層を構成しているので、放射線の遮蔽効果が期待できる。

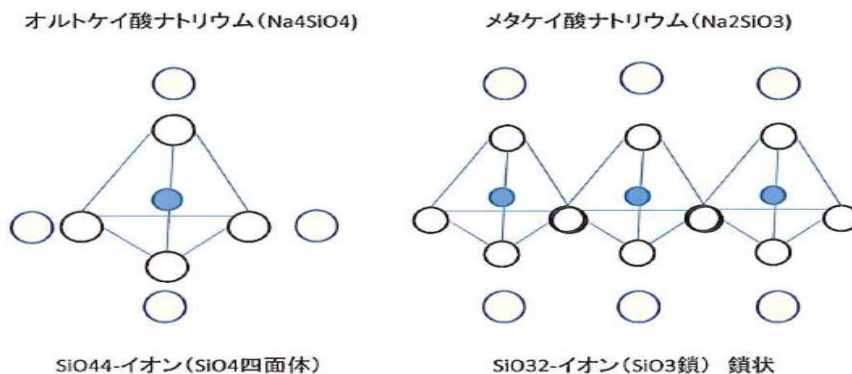


図1 ケイ酸塩イオンの構造

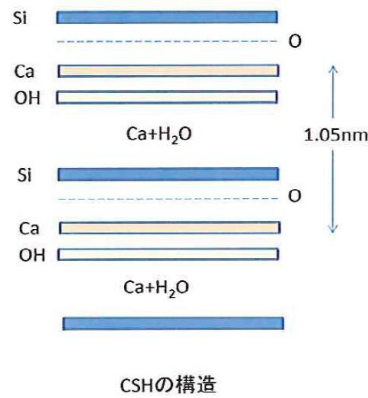


図2 ケイ酸カルシウム水和物(CSH)の構造的特徴

尚、セシウム(Cs)吸着材として広く知られているゼオライトは SiO_2 、 Al_2O_3 を主成分とする鉱物で、少量の Na_2O 、 K_2O 、結晶水を有する。このため、ケイ酸カルシウム水和物が層状構造を有するのに比較してゼオライトの骨格は Si-O-Al-O-Si の構造が三次元的に組み合わさることにより形成され、Cs 等の外部イオンを吸着・固定する細孔を有する骨格構造が形成されている。そのため Cs イオンはケイ素イオンの周りの負電荷の補償や骨格構造の細孔に吸着・固定化される。また、ゼオライトは産地により化学成分に相違があり、結晶の種類が多様で吸着特性にも差異があることが指摘されている。

(2)CSH のセシウム Cs 吸着と Cs 溶液からの Cs の除去率及び沈殿の生成量

表1はメタケイ酸ナトリウム九水和物と塩化カルシウムから生成するケイ酸カルシウム水和物の Cs 吸着特性を示す。尚、ケイ酸カルシウム水和物の生成量は上述の(1)式を、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に置換して算出した。CSH の生成にはメタケイ酸ナトリウムと等モルの塩化カルシウムが必要であるが、Cs と共沈する CSH の生成には適正なメタケイ酸ナトリウム量とやや過剰の塩化カルシウムが必要で、過剰の塩化カルシウムは排水される。

表1 生成 CSH の吸着特性

No.	攪拌時間 (min)	原水濃度 (mg/L)	溶液量 (ml)	試料量 (g)	処理水濃度 (mg/L)	Cs 除去率 (%)	生成 CSH 量 (g/140ml)	備考
1	3	10.08	140	2g+0.82g	1.18	88.3	1.07	粉末
2	60(1)	10.08	140	40ml+0.82g	1.20	88.1		溶液添加
3	300(5)	10.08	140	40ml+0.82g	1.08	89.3		溶液添加
4	3	10.08	140	10ml+0.2g	0.939	90.7	0.27	溶液添加
5	3	10.08	140	0.5g+0.2g	1.23	87.8		粉末
6	3	1.008	140	2g+0.82g	0.268	73.4	1.07	粉末
7	60(1)	1.008	140	40ml+0.82g	0.239	76.3		溶液添加
8	3	1.008	140	10ml+0.2g	0.352	65.1		溶液添加
9	3	0.202	140	2g+0.82g	0.0710	64.9	1.07	粉末
10	3	0.202	140	40ml+0.82g	0.0466	76.9		溶液添加
11	3	0.202	140	10ml+0.2g	0.0520	74.3		溶液添加
12	3	0.1	140	10ml+0.2g	0.030	70.0	0.27	溶液添加
13	3	0.01	140	10ml+0.2g	0.0035	65.0		溶液添加

() 内数値 hr、試料量の内粉末はメタケイ酸ナトリウム九水和物として添加。溶液添加は九水和物を高圧・溶解した水溶液を添加 (九水和物の 5%液)。尚、いずれの水準もメタケイ酸ナトリウム九水和物添加量と等モルの塩化カルシウムを粉末で添加。青字は塩化カルシウムの添加量。分析は ICP-MS で実施。

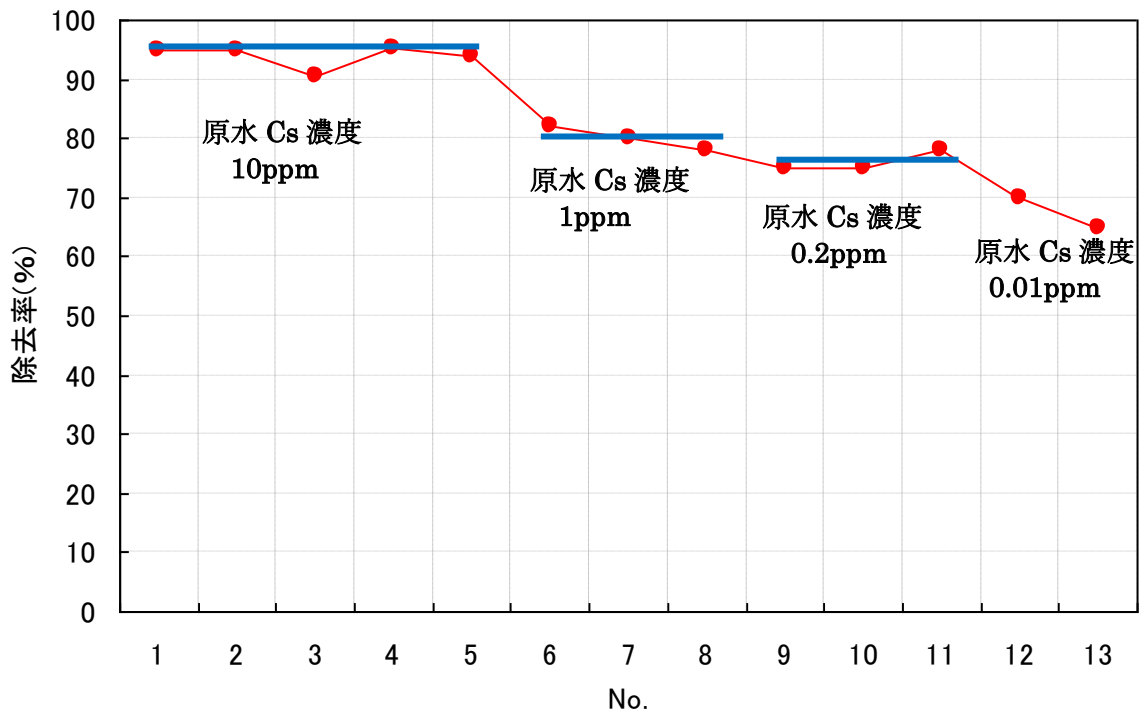
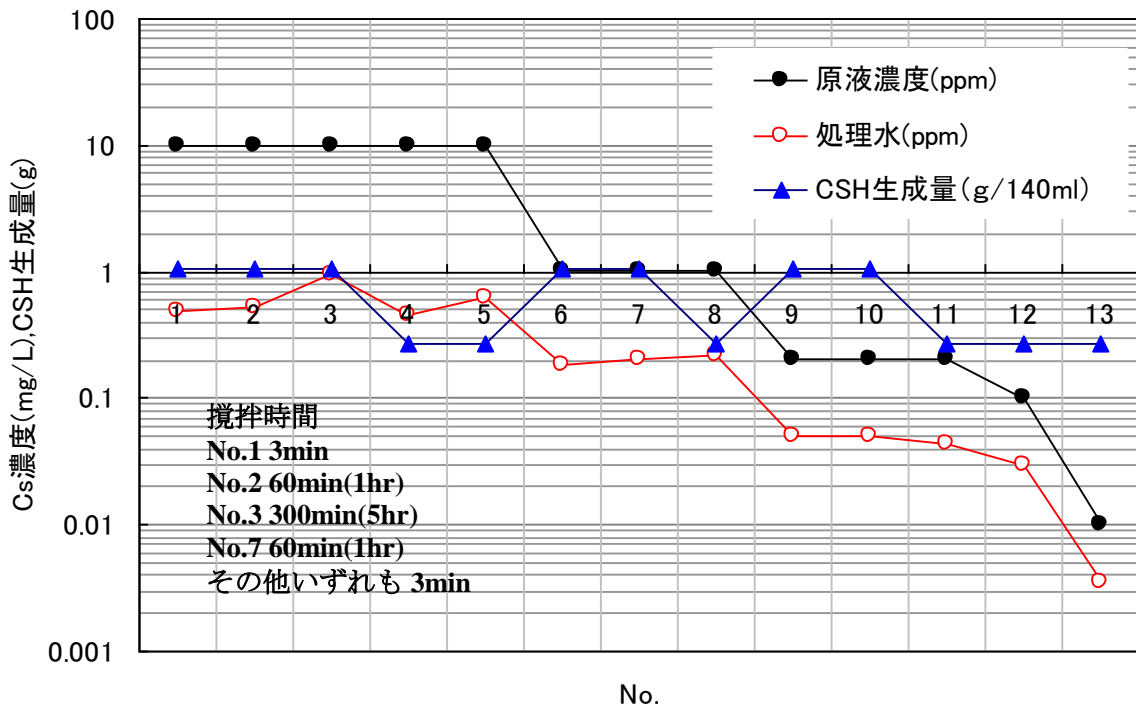


図3 CSHの吸着特性

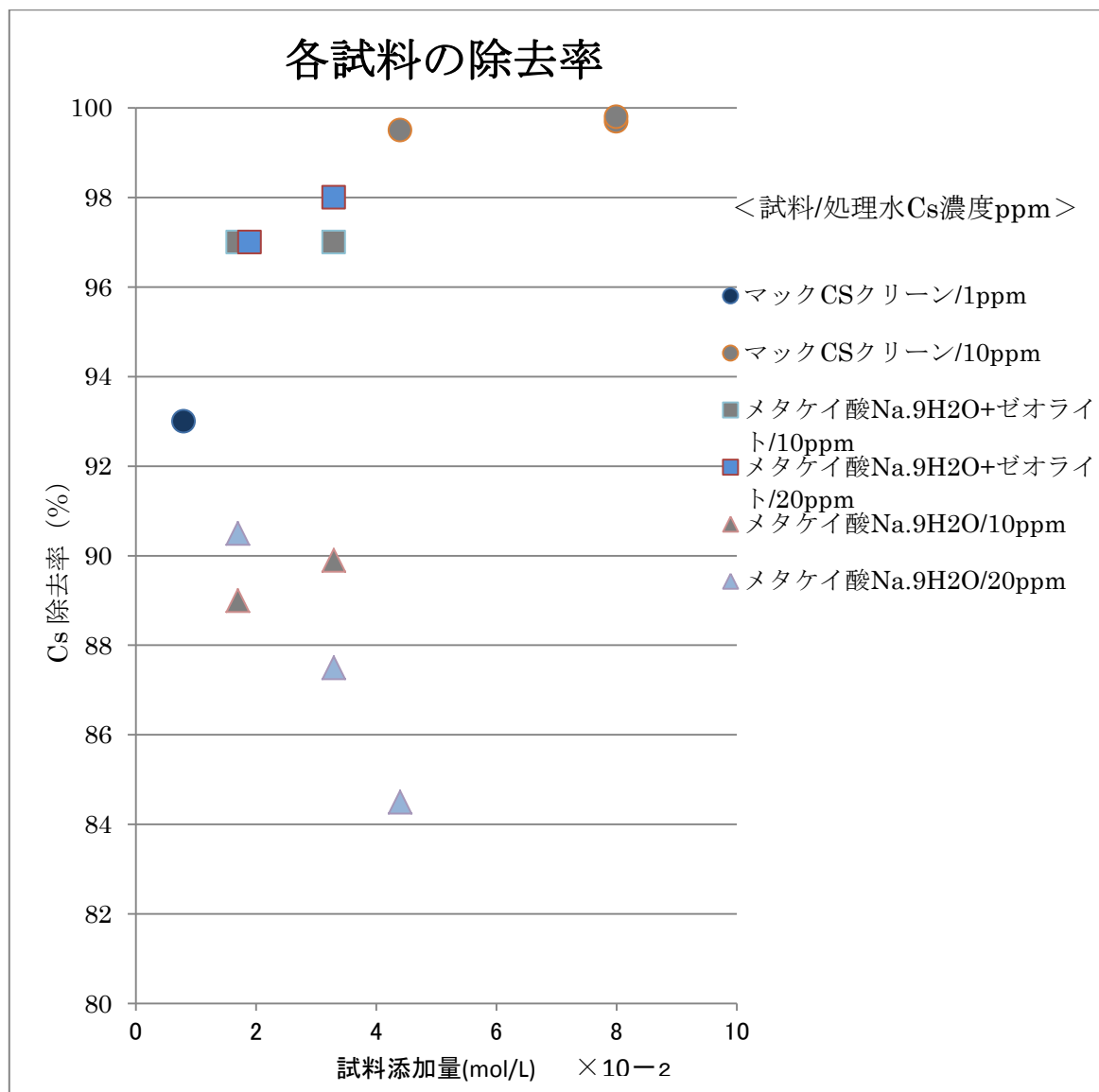


図4 各試料の除去率

表1の原水濃度、処理水濃度、Cs除去率を取りまとめて図3に、又、図4に特殊な方法で溶解したメタケイ酸ナトリウム水溶液（商品名：マックCsクリーン）と粉末状メタケイ酸ナトリウム九水和物で添加した場合のCs除去率を示す（分析はイオンクロマト法で実施）。図表より明らかなように添加したメタケイ酸ナトリウムの半分程度が析出沈殿物として排出される。また、処理時間は3min程度で完了し、長く静置してもCsの除去率は変わらない。これは、Cs等の放射性元素がCSH生成過程で共沈によって迅速に吸着・固定されるためと考えられる。さらに、CSHの生成が共通するSiO₃²⁻イオン(鎖状)を有することが反応速度の迅速化に関与しているとみなされる。尚、各水準のメタケイ酸ナトリウムの使用量については添加量の割には除去率が低いので検討の余地が残されていると思われる。

汚染水処理によりCsの濃度は一桁小さくなり、Cs除去率としてはゼオライトの場合²⁾よりも資材単独の除去率は小さい。処理を重ねるごとにCs濃度の低減化ができることを示しており、それには使用資材の増量、更には多段活用が必要であり、その他の方法、ゼオライト法と組み合わせて利用することも有効であると考えられる。

(3)メタケイ酸ナトリウムと CaCl_2 から生成した CSH の微細組織と口液分離性

写真1にメタケイ酸ナトリウムと塩化カルシウムから生成させた CSH の電子顕微鏡写真(SEM 像)を示す。写真1の上の写真が凝集して析出した団子状の低倍率の写真であり、下の写真がその一部を高倍率で観察したものである。

多くのゼオライトの場合、主として $0.5\sim$ 数 μ 程度の結晶質の微細な板状、柱状組織が集合体を形成しているが、この方式で生成した難・不溶性の CSH はゼオライトよりも更に微細で表面積の大きい組織の集合体を形成する。このため、上述したように CSH が結晶構造的に層状構造を有し、Cs などの外部元素

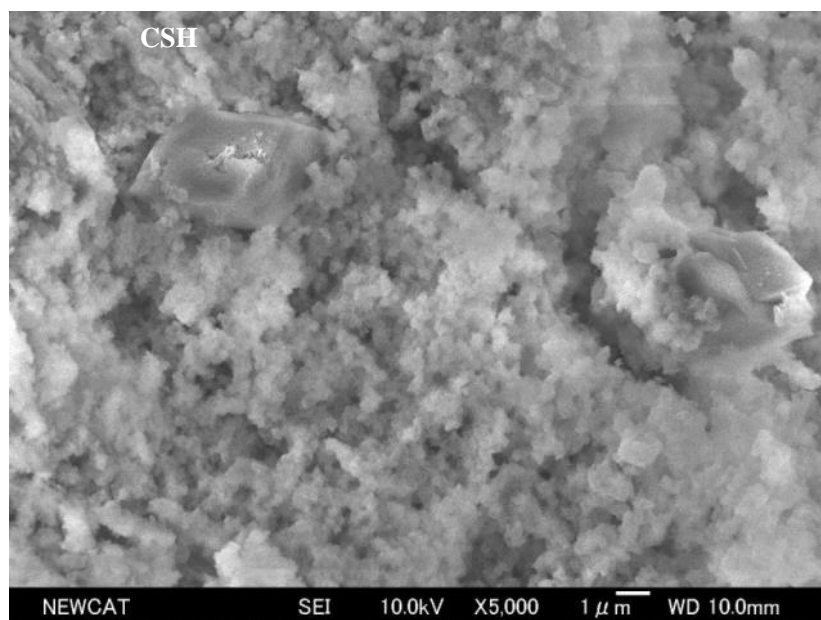
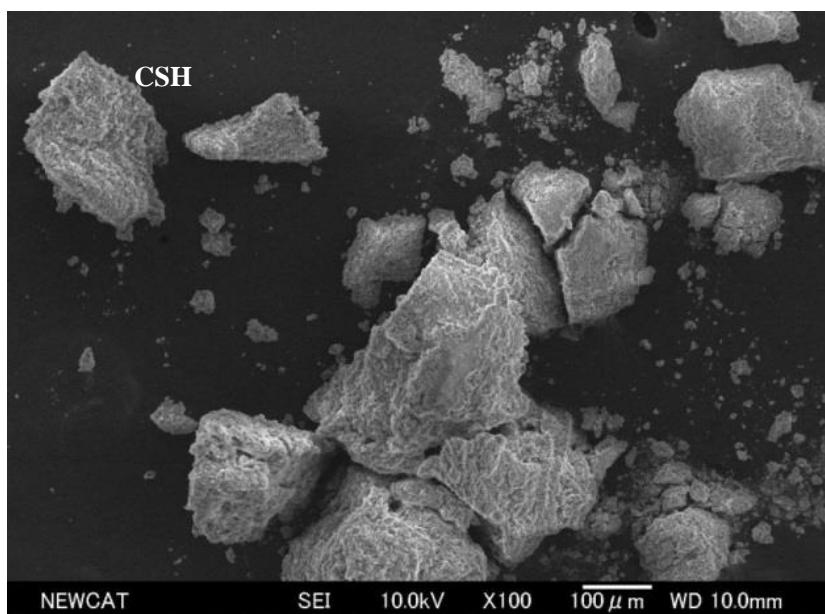


写真1 メタケイ酸ナトリウムと塩化カルシウムから生成した CSH の走査型電子顕微鏡写真



CaCl₂ 添加 3min 後 CaCl₂ 添加 1hr 後 CaCl₂ 添加後 5hr 後

写真2 メタケイ酸ナトリウムと塩化カルシウムから生成した CSH 沈殿相の経時変化

を吸着・固定化する機能を有するが、メタケイ酸ナトリウムとの反応によって生成した CSH はさらに微細で、集合組織を形成するのが特徴である。吸着特性や後述するような口液分離性が良好で、Cs を吸着した CSH には凝集力があり、口液から容易に分離でき隔離保存が容易となることが推測できる。

写真2 は Cs 溶液内でメタケイ酸ナトリウムと CaCl₂ を混合して生じた CSH の懸濁相の経時変化を示す。

表1 の No. 1 の水準の Cs 溶液に所定のメタケイ酸ナトリウム九水和物と塩化カルシウムから添加した時に生成した CSH の沈殿相は生成時から綿状の CSH が生成し、随時速やかに沈降が進行する。目視的には沈殿生成後 1hr 以降から口別するのが適切と見られるが、現実には 3min 後でも容易に口別することができ、Cs の吸着・固定機能にも差異がないことが分かった。これは上述したように共沈反応で生成した CSH の結晶が微細であるが、表面積が大きく凝集しやすいことに起因していると考えられる。このため、短時間で口別ができ、排液から沈殿物を分離容易であり、遠心分離器のような機器の使用が十分可能になることを示している。

3. 放射性セシウムを含む高濃度汚染水の分離回収方法について

上述の Cs の非放射性物質に関するケイ酸カルシウム水和物の吸着特性等から判断して、実践的な高濃度汚染水処理方法としては次のような対応が考えられる。

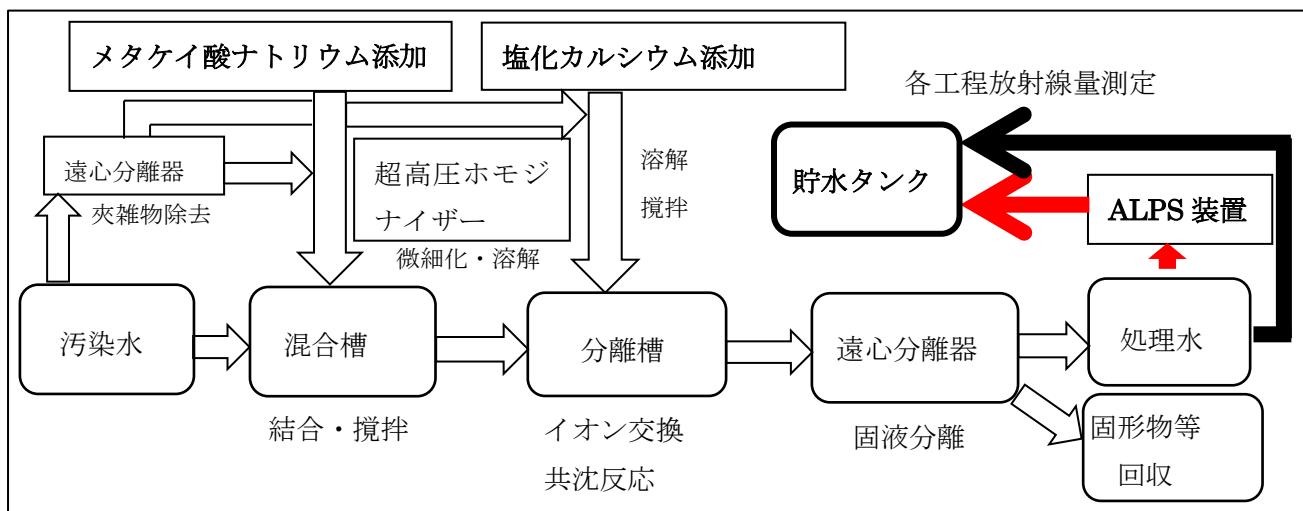


図5 メタケイ酸ナトリウムを用いた高濃度汚染水処理システム概念図

本処理法の特徴は、これ以上、汚染水量を増やさず、減容化する事にある。すなわち、高濃度汚染水その物をメタケイ酸ナトリウム及び塩化カルシウム資材の溶解水として使用する為、処理工程中増量せずに効率的に減容化が可能となる。

その手順法は、遠心分離器を使い土砂等の夾雑物を除いた高濃度汚染水で、超高压ホモジナイザーを使ってメタケイ酸ナトリウムを微細化・溶解し、混合槽で汚染水と結合・攪拌。これを分離槽へポンプアップし、高濃度汚染水で溶解した CaCl_2 溶液または粒製品を直接加え、CSH を沈殿させ汚染水に含まれる Cs を共沈させる。 CaCl_2 溶液はメタケイ酸ナトリウムを含むケイ酸塩化合物が CSH として析出するに必要な量より少し多目に添加するのが安定的に CSH を生成させる上で重要である。析出した CSH は分離槽内で自然沈降させるか、遠心分離器で液相から分離させる。分離した処理水は NaCl を含むが、次の処理工程または、貯水タンクにシフトする。

また、汚染水の処理は、上述の(1)式の CSH 生成反応で進行するので、NaCl を多量に含む海水中でも汚染水処理作業は可能と考える。

表 2 は図 5 における汚染水処理システムに使用する、メタケイ酸ナトリウム九水和物及び塩化カルシウム溶液または CaCl_2 粒製品の添加、作用効果、作業要領を要約して示す。

表 2 各種資材の添加量、

項目	メタケイ酸メナトリウム九水和物添加	塩化カルシウム溶液または CaCl_2 粒製品の添加
添加量	○高濃度汚染水で超高压ホモジナイザーを使い微細化・均質化溶解。	○ メタケイ酸ナトリウム濃度 (a) と溶液使用量 (b) から CSH の生成するに必要な CaCl_2 を添加するが、少し過剰に添加することが望ましい。 ○ CaCl_2 必要量 Y は次式により算出する。 $Y = a * B * (140.98) / (284.2) = 0.496 * a * B$ 140.98 および 284.2 はそれぞれ CaCl_2 二水塩 および $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の分子量
作用効果	○ セシウム (Cs) 吸着固定に必要な CSH の生成に必要な量を添加する。	○ 汚染水中の Cs 固定材として用いたメタケイ酸ナトリウムを、Cs 固定能を有する CSH に変換する。 ○ 汚染水中のメタケイ酸ナトリウムを完全に CSH に変換させるためには少し過剰の CaCl_2 の添加が望ましい。
作業要領	○ 高濃度汚染水とメタケイ酸ナトリウムを均一になるように混合攪拌する。	○ ろ過分離しやすい CSH を生成するためには CaCl_2 を希薄な溶液の形で添加するのが望ましい。 ○ 使用する液量が多くなる場合、粉末での添加もやむを得ないが、特に最初の添加は少量ずつ添加するのが望ましい。

さらに、非放射性 Cs をベースに検討した内容を、放射性 Cs や Sr を含む環境で、除染効果を検証する場合、幾つかの試行が不可欠となる。この場合の目安としてここでは幾つかの汚染レベルを設定してこれに準じて汚染水処理作業を施行されることを提案したい。すなわち、表 3 は(1)高濃度汚染水にメタケイ酸ナトリウム(粉末)を使用する場合の事例を示している。現実の空間線量に応じて除染作業を行う場合の目安になれば幸いである。

表3 メタケイ酸ナトリウム九水和物（粉末）、塩化カルシウム添加量とCSH量、減容化の事例

(1)高濃度汚染水にメタケイ酸ナトリウム九水和物(粉末)を使用した場合の各資材の添加量					
メタケイ酸ナトリウム/汚染水 (g/L)	CaCl ₂ 添加量 (g/L)	メタケイ酸ナトリウム/汚染水 (Kg/m ³)	CaCl ₂ 添加量 (Kg/m ³)	CSH 生成量 (Kg/m ³)	減容化
10	4	10	4	5.6	1/180
20	8	20	8	11.2	1/90
30	12	30	12	16.8	1/60
40	16	40	16	22.4	1/45
50	20	50	20	28.0	1/36

(注)放射性物質、Cs, Sr の吸着・固定能を強化するためには各資材の30~50%程度の増量が望ましい。

4. メタケイ酸ナトリウム九水塩

(1)特性

CSH生成反応を形成する為の、メタケイ酸ナトリウム九水塩の特性を表4に、その粉末状を写真3に示す。

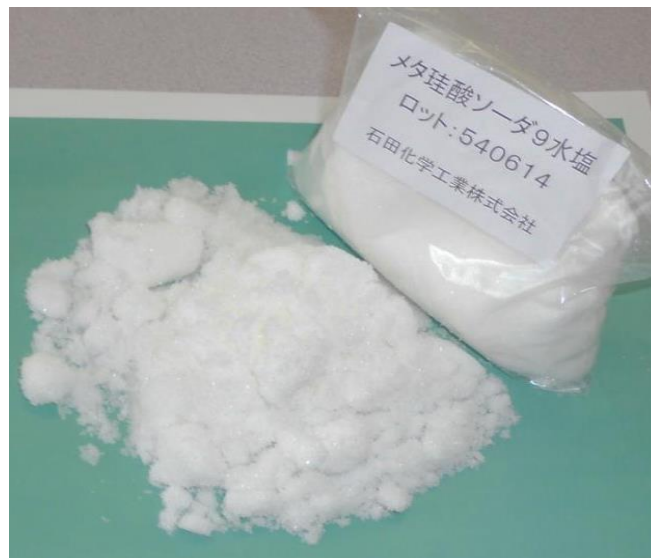


写真3

表4 メタケイ酸ナトリウム九水塩の特性

メタケイ酸ナトリウム九水塩（粉末）		
分析項目	分析値	規格値
酸化ナトリウム	21.73%	20.5~22.5%
二酸化ケイ素	20.92%	19.0~22.0%
鉄	0.001%以下	0.002%以下
水不溶解分	-	-

(2) 放射性化合物質の汚染水処理メカニズム

メタケイ酸ナトリウムの汚染水処理メカニズムは、添加後、発生する超微粒子の気泡で、気泡攪拌を利用することにより、放射性化合物質と接触・結合。これに塩化カルシウムを添加することでイオン交換反応が起こりケイ酸カルシウム水和物（CSH）を生成する。数分間の反応時間で放射性化合物質を吸着・固定化し沈殿分離する。

(3)安全性

a)機械部品、装置類に対して

メタケイ酸ナトリウムは強アルカリ性であるが、各種金属（鉄・非鉄）類、合金類、ゴム、プラスチック類などに影響を与えない。

b)環境及び人体（健康）に対して

メタケイ酸ナトリウムは、米国農務省において食品安全物として認可されており、食品加工工場・調理場での使用が許可されている。また、国内の温泉場のアルカリ温泉の一つの成分で、人体・動物に対しても刺激性のない、安心して使用できることが立証されている。

5. 塩化カルシウム

メタケイ酸ナトリウムと併用して放射性物質、Cs137 の吸着特性を有するケイ酸カルシウム水和物を生成させるために用いる資材である。比較的安価な資材であり、工業材料として入手しやすい資材でもある。



写真 4 塩化カルシウムの商品形態と外観

(1)形態

潮解性を有し、水に溶けやすい資材である。資材保存時には吸湿を避けるような処置が必要である。

(2)品質特性

品質特性としては表 5 に要約される。

表 5 粒状塩化カルシウムの品質

項目	単位	製品規格	実績値
CaCl ₂	%	72.0 以上	74.28
Fe ₂ O ₃	%	0.005 以下	0.0003
pH		9~10	9.8
水不溶解分	%	0.04 以下	

(3) 機能と効果

塩化カルシウムはメタケイ酸ナトリウムと反応することにより汚染水処理の主体となるケイ酸カルシウム水和物を生成させ、この水和物の層状構造中に Cs や Sr 等放射性物質を吸着固定化する機能、除染効果を付与することができる。塩化カルシウムは溶解度が大きいので、過剰添加してもケイ酸カルシウム水和物の固相として残存する。

6. 高濃度汚染水処理への効果と展望

非放射性物質を対象に本システムの骨格をなす Cs 吸着・固定性能を有するケイ酸カルシウム水和物、CSH の特性、更にはこれを用いた高濃度汚染水処理技術について概説した。本処理法は汚染水を直接使用し Cs を吸着・固定化・分離させる為、汚染水総量の増加を抑える事が可能となる。実質的な適用に関しては放射性物質で検証しなければならないが、非放射性物質で検討した結果、以下に記すような知見を得ている。

- (1) メタケイ酸ナトリウムに塩化カルシウムを添加すると Cs や Sr 等外部イオンを吸着固定する層状構造を有する不・難溶性のケイ酸カルシウム水和物 CSH が生成する。一連の試験の結果、CSH は溶液中に存在するセシウム Cs を定量的に分離・固定する機能を有することが確認された。又、メタケイ酸ナトリウムを粉末状で添加するよりも、超高圧・ホモジナイザーで溶解した水溶液で添加する方が Cs 除去率は高い傾向を示した。Cs 除去率を高めるためには添加量の増加、多段式除去、他の除去技術との組み合わせが必要であると思われる。
- (2) CSH と共沈させ溶液中の Cs を分離回収するためには、メタケイ酸ナトリウムのほかに塩化カルシウム CaCl_2 の添加が必須であり、添加量としてはメタケイ酸ナトリウムと等モル量が必要である。溶液中の Cs と共沈する CSH の生成量を満足させるためには適正量のメタケイ酸ナトリウム量多少過剰の塩化カルシウムを添加することが望まれる。過剰の塩化カルシウムは環境に及ぼす影響は小さい。
- (3) CSH の生成反応より明らかなようにこの反応系では NaCl が副生する環境にある。CSH の Cs の吸着固定機能は海水が存在する汚染環境でも有効に適用できると考えられる。
- (4) メタケイ酸ナトリウムと塩化カルシウムとの反応による CSH の生成は速やかに進行し、凝集力の大きい微細な組織が形成される。Cs との共沈反応は 3min 以内に速やかに進行し、Cs 吸着・固定機能を損なうことなく短時間に液相と分離ができる。このため、遠心分離器等の設備で簡便に固相分離ができ、多段除去技術、他の除去技術との組み合わせが容易となる。
- (5) これらの知見よりメタケイ酸カルシウムを基材とした汚染水処理システムでは、高濃度汚染水処理には、メタケイ酸ナトリウム（粉末）及び、塩化カルシウムの使用が最適である。貯留の高濃度汚染水を溶解水として使う為、処理工程中、処理水が増量することなく、高濃度汚染水の処理が可能となり、同時に、減容化が期待される。

(6) いずれにしても放射性物質を含む環境での検証が不可欠であり、上述の内容が検証されるとともに、放射性物質でないと検証できないケイ酸カルシウム水和物が層状構造中、OH や H₂O 層を有するために、吸着した放射性物質の放射線を遮蔽する機能を有することが確認できれば、汚染水処理作業の安全性にも寄与するものと考ええる。

メタケイ酸ナトリウムと CaCl₂ による CSH 生成時の共沈作用による放射性物質の除去は天然の資材を用いる場合と異なり、安定的な機能を確保することができるが、作業工程、内容の精査は道半ばである。諸賢の知見をお借りし、当該技術が研磨され、更に有効な汚染水処理技術に成熟していくことを期待している。

参考文献

- 1) 特許；宮本 雅人, 諏訪部淳, マックテクニカルシステムズ株式会社 (平成 24 年 5 月提出)
- 2) 武島俊達, 森本辰雄, 川村真由子, 武田都, 村井貞人, 天然ゼオライトのセシウム吸着現象に関する考察と利用法についての提言, (株)アステック東京・(株)間組報告書, 2013

謝辞：溶液中のセシウムの定量に関しては日本大学工学部教授 物質化学工学科環境分析化学研究室 平山和雄工学博士より助言、分析の遂行を頂きました。記して感謝の意を表します。

資材・技術内容等のお問い合わせ先

マックテクニカルシステムズ(株)

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町 3-1-6 日本橋永谷ビル 6F

代表：宮本 雅人

Tel: 03-3242-3367, Fax: 03-3242-3368

マックテクニカルズ販売(株)

〒252-0816 神奈川県藤沢市遠藤 645-3

代表：宮城 晃

Tel: 0466-77-4301, Fax: 0466-77-4301