

第 57 回放射線化学討論会 (APSRC2014)
水溶液とゼオライトとの混合物中での
ガンマ線照射による 2-chlorophenol の分解

独立行政法人日本原子力研究開発機構 熊谷 友多*

1 はじめに

放射線がイオン化・励起を通じて物質を分解する作用は放射線の基本的な性質であり、これを有害物質の分解に応用することはシンプルな発想である。そのため、各種の有機物の放射線による分解反応が研究され、環境分野における放射線利用技術の開発が行われてきた¹⁾。特に、水の放射線分解ではヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) に代表される高活性なラジカル種が生成されることがよく知られており、水中の有機物の分解への応用が検討されてきた²⁾。

物質の分解が目的とするならば、線量やその空間分布の高度な制御の必要性は低く、ガンマ線を用いることも可能である。そのため、使用済み核燃料に含まれるセシウムなどの発熱性核種を線源として活用できる可能性がある。将来の核燃料サイクルでは核分裂生成物を相互に分離し、発熱性核種を線源として利用することが検討されている。放射線の分解作用を利用した環境技術は放射線核種の有効利用にも貢献すると期待できる。

しかし、様々な有機物の分解技術が存在する中で、放射線を用いる手法が普及しているとはいえない。放射線利用を考える場合、分解対象とする物質は安価な技術では処理困難な難分解性の有機物となる。しかし、難分解性有機物の処理についても促進酸化法と呼ばれる各種物理化学的な方法が開発されている。その中でも、オゾンや過酸化水素、紫外線照射を用いた技術が有望と考えられている³⁾。各種の促進酸化法では

水中の有機物の酸化に $\cdot\text{OH}$ などの酸化性ラジカルによる反応を利用する。そのため素反応過程は放射線による方法と共通する部分が多く、反応特性が類似するために対象物質や適応可能な水質などでの差別化は難しいと考えられる。そのため、実用技術として放射線核種の有効利用に展開するためには、処理コストでの優位性が求められ、反応効率の向上が課題となる。

そこで、本研究ではゼオライトを吸着剤として、ゼオライトの細孔内を反応場として利用することを提案する。ゼオライトの吸着作用を利用することで、低濃度の物質を局所的に濃縮する効果や、フロープロセスでは照射野に対象物質を保持する効果により、分解効率の向上が期待できる。今回は、ゼオライトの併用による反応効率向上の可能性を検討するため、水溶性有機物のモデル化合物として 2-chlorophenol (2-ClPh) を対象として、ガンマ線照射による分解反応に対するゼオライトの添加効果を調べた。

2 実験

実験には和光純薬製の Na 置換モルデナイト型 (NaMOR)、および東ソー製の Na 置換 A 型 (NaA)、Na 置換 X 型 (NaX) のゼオライトを用いた。水溶液の調製には和光純薬製 2-ClPh (98%), 硫酸ナトリウム (Na_2SO_4 , 99.5%), ほう酸 (H_3BO_3 , 99.5%) および水酸化ナトリウム (NaOH, 50% 水溶液) を用いた。

照射試料はゼオライトと 2-ClPh 水溶液との混合物である。試料は空気溶存状態で照射した。照射実験は日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所の ^{60}Co 照射施設を利用し、室温で行った。照射後に混合物試料から上澄液を分取し、親水性 PTFE フィルターでろ過した後、DIONEX 製イオンクロマトグラフ IC1000 を用いて Cl^- の分析を、日立製 L-2000 series HPLC を用いて 2-ClPh の分析を行った。照射時の線量は二ク

Degradation of 2-chlorophenol by γ -ray irradiation in zeolite/water mixtures

Yuta KUMAGAI* (Japan Atomic Energy Agency),

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

TEL: 029-282-5788, E-mail: kumagai.yuta@jaea.go.jp

ロム酸線量計で測定した。

3 結果と考察

3.1 ゼオライト種間の比較

まず、吸着剤として用いるゼオライトを選定するため、各種ゼオライトの添加効果の比較を行った。ゼオライトと 2-CIPh 水溶液とを固液比 3/7 で混合した試料をガンマ線で照射し、分解生成物として塩化物イオン (Cl^-) を分析した⁴⁾。試料調製に用いた 2-CIPh 水溶液の濃度は $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ である。Figure 1 に Cl^- 濃度の測定結果を吸収線量に対して示す。ゼオライト混合物中でもガンマ線照射により 2-CIPh が分解し、 Cl^- が生成することが確認された。

これらのゼオライトでは、水溶液中での Cl^- の吸着が無視できることを確認しており、 Cl^- は 2-CIPh 分解反応の定量的な指標とすることができる。水溶液のみを照射した結果と比較して、NaA と NaX では Cl^- 生成濃度が低下する結果となったが、NaMOR では増加した。この結果から、各種ゼオライト間で添加効果に差異はあるが、NaMOR では 2-CIPh の分解効率を向上させる可能性があることが分かる。そこで、以降の実験で用いるゼオライトとして NaMOR を選定した。

3.2 水溶液 pH の影響

ゼオライト/水混合物中での 2-CIPh の分解に適した照射条件を検討するため、まず水溶液の pH の影響について調べた。水溶液の pH が異なる試料での 2-CIPh の分解および Cl^- 生成挙動を Fig. 2 に示す。試料調製に用いた水溶液の 2-CIPh 濃度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ であり、pH 調整のため Na_2SO_4 を $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 添加した。また、試料の固液比は 4/6 である。試料の pH 調整は NaMOR の前処理によって行った。混合物の pH が 5.7 の試料の調製に用いた NaMOR は、 H_3BO_3 を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 Na_2SO_4 を $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 含む水溶液で前処理した。一方で、pH8.6 の試料に用いた NaMOR は、 H_3BO_3 を $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 NaOH を $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 含む水溶液で前処理した。前処理では、カラム状にした NaMOR に処理液を流し、溶出液の pH がそれぞれ 6 および 9 となるまで通液した。その後、純水で洗浄し、 400°C で 8 時間以上加熱乾燥し、塩化ナトリウム飽和水溶液を用いて湿度 75 % に保持したデシケーター内で吸湿させた。

まず、 Cl^- 生成挙動を比較すると、pH8.6 の試料に比べ、pH5.7 の試料で Cl^- 生成濃度が高いことが分かる。また、2-CIPh 濃度を比較すると、pH5.7 の試料では未

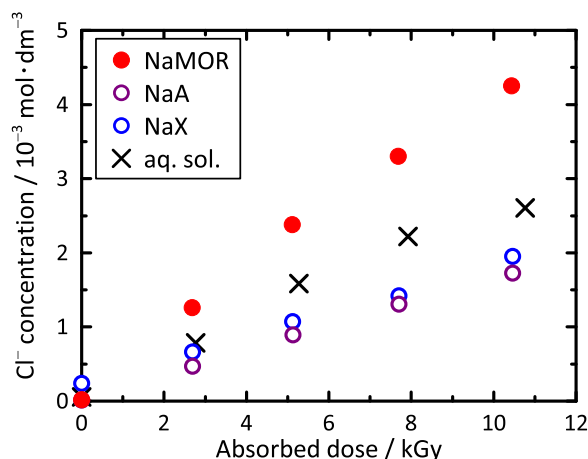


Figure 1. Concentrations of Cl^- produced by irradiation of the mixtures of aqueous 2-CIPh solution with different types of zeolites.

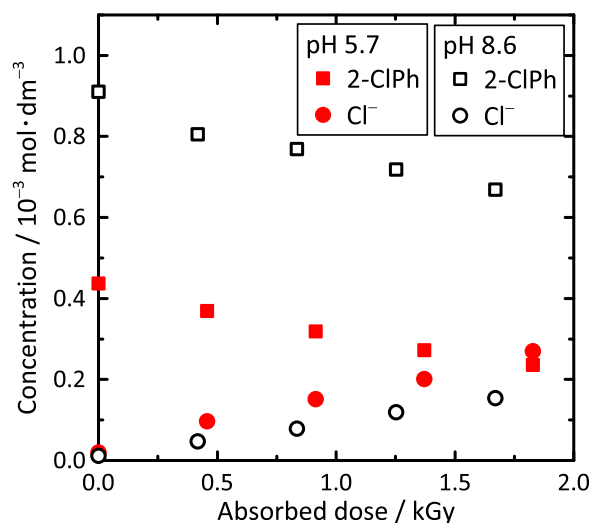


Figure 2. Concentrations of 2-CIPh and Cl^- in the irradiated mixtures at pH5.7 and 8.6.

照射の試料で $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ まで低下しているのに対して、pH8.6 では $9.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。未照射試料での濃度変化は 2-CIPh の NaMOR への吸着によると考えられる。吸着挙動の差は、2-CIPh の pKa が 8.56 であり、水溶液中での酸解離状態が異なるためと考えられる。この結果から、pH5.7 では 2-CIPh の NaMOR への吸着に適した条件となっており、NaMOR 上で吸着状態の 2-CIPh の分解反応が誘起されたと示唆される。一方で、pH8.6 では吸着量が低く、NaMOR

上での反応効率が低かったと解釈できる。

3.3 2-CIPh 濃度の影響

次に、2-CIPh の濃度と分解効率との関係を調べた。NaMOR への 2-CIPh の吸着濃度が反応効率に影響する可能性が示唆されたため、未照射試料で水溶液中の 2-CIPh 濃度を測定した。未照射試料での 2-CIPh 濃度と、濃度減少から計算した吸着濃度を Fig. 3 に示す。Figure 3 の横軸は試料調製に用いた水溶液の 2-CIPh 濃度である。試料の固液比は 4/6、pH は 5.7 である。これらの混合物試料での照射による Cl^- の生成挙動を Fig. 4 に示す。Figure 4 には比較のため、水溶液試料での結果も示した。水溶液試料の調製では、混合物試料で水溶液中に残った 2-CIPh の吸着平衡濃度に対応するように、2-CIPh 濃度を調節した。

まず、Fig. 3 より、水溶液中の濃度の増加とともに 2-CIPh の吸着濃度が単調に増加することが分かる。また、Fig 4 に示す照射実験の結果から、混合物試料と水溶液試料のどちらも、2-CIPh の濃度の増加により Cl^- 生成濃度も高くなることが分かる。各 2-CIPh 濃度では、いずれも混合物での Cl^- の生成濃度が対照とした水溶液試料よりも高くなった。この結果は、2-CIPh 濃度の増加により、水溶液中での分解効率も増加したが、同様に吸着した 2-CIPh 濃度も増加し、NaMOR 上での分解反応の効率も向上したと解釈できる。

3.4 Cl^- 生成収量の比較

分解効率を放射線化学収量によって比較するために、混合物および水溶液試料での Cl^- 生成収量を評

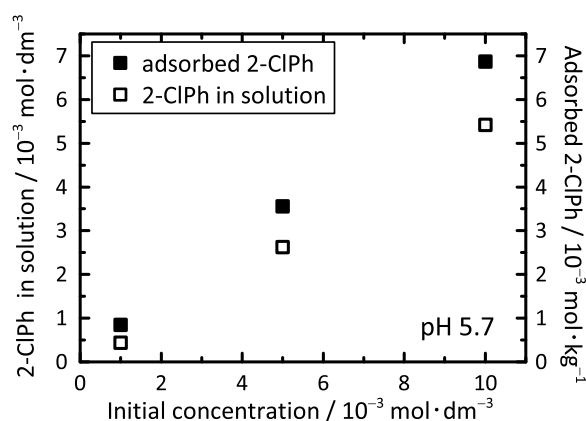


Figure 3. Concentrations of 2-CIPh dissolved in solution and adsorbed on NaMOR at equilibrium in mixtures at solid/liquid ratio of 4/6.

価した。そのために、 Cl^- 生成量と吸収エネルギーとの関係を求めた。水溶液中の 2-CIPh 濃度が $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の試料で得られた実験結果 (Fig. 4(a)) から求めた Cl^- 生成量と吸収エネルギーとの関係を Fig. 5 に示す。混合物試料の照射では、水溶液と NaMOR のどちらにも放射線が吸収されるため、吸収エネルギーの計算では混合物全体での吸収量を求めた⁵⁾。 Cl^- 生成量は濃度と水溶液の添加量から求めた。 Cl^- 生成量と吸収エネルギーとの関係から、 Cl^- 生成収量を線形回帰の傾きとして求めた。得られた収量を Table 1 に示す。

Cl^- 生成量と吸収エネルギーとの関係を取ると、Fig. 5 のように、混合物試料と水溶液試料との差はほとんど認められなくなる。混合物試料では Cl^- の生成濃度は高いが、試料に含まれる水溶液量が少ないため

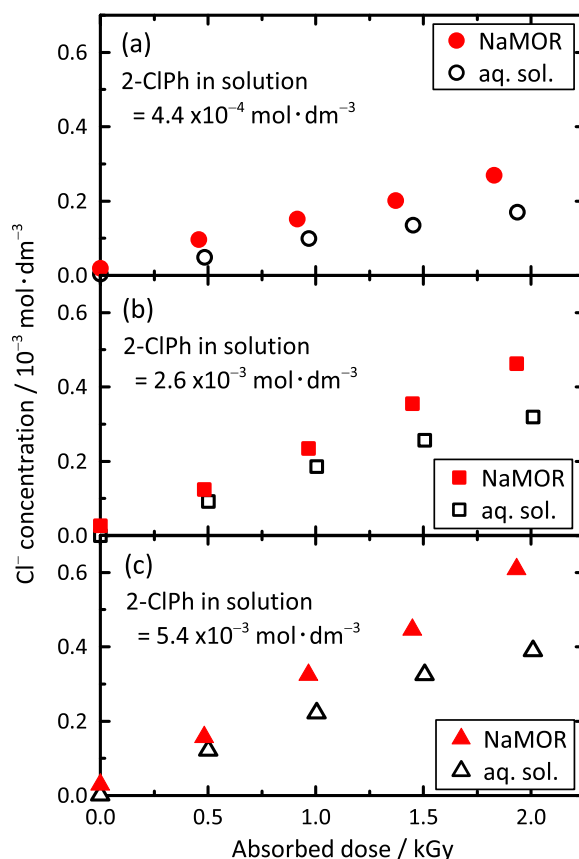


Figure 4. Concentrations of Cl^- produced by the irradiation of mixtures and of aqueous solutions containing 2-CIPh at (a) $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (b) $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, and (c) $5.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

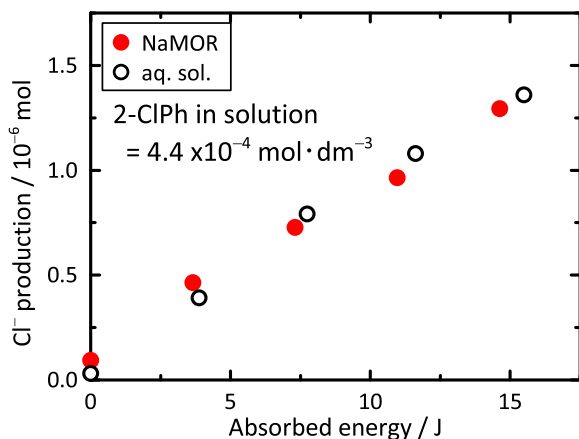


Figure 5. Amount of Cl^- produced by irradiation in the mixture and in the aqueous solution containing 2-CIPh at $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

Table 1. Yields of Cl^- in aqueous solution and in NaMOR mixture / $10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$.

	2-CIPh in solution / $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$		
	0.44	2.6	5.4
aq. sol.	0.86 ± 0.04	1.6 ± 0.1	2.0 ± 0.2
NaMOR	0.79 ± 0.04	1.4 ± 0.1	1.8 ± 0.1

である。混合物と水溶液中での Cl^- 生成収量を比較すると、Table 1 に示すように、有意差とはいえないが、水溶液に比べて混合物での収量が 10 % 程度低い傾向にある。したがって、 Cl^- 生成濃度の増加から、NaMOR 上での 2-CIPh の分解反応が誘起されたと考えられるが、その反応の効率は吸着平衡にある水溶液中での反応に比べて同程度か低いと考えられる。この結果から、NaMOR の添加により反応を顕著に促進させる触媒のような効果は期待できない。しかし、吸着性能のより優れた材料を吸着剤として用いて、高い吸着濃度が得られれば、低濃度の物質の分解効率を向上させる反応場となる可能性は考えられる。

4 まとめ

2-CIPh 水溶液の放射線分解に対するゼオライトの添加効果を Cl^- 生成を指標として調べ、ゼオライトを吸着剤として併用することにより、放射線による水中の有機物の分解効率を向上させる可能性を検討した。まず、A 型、X 型およびモルデナイト型を比較した結果、

2-CIPh の分解にはモルデナイト型の NaMOR が適していることが分かった。次に、NaMOR を用いて分解反応に対する pH の影響を調べた。pH5.7 と pH8.7 とを比較した結果、pH5.7 では 2-CIPh の吸着が顕著に観測され、照射による Cl^- 生成濃度も高いことが分かった。さらに、混合物中での分解反応に対する 2-CIPh 濃度の影響を調べた。その結果、2-CIPh 濃度の増加により、NaMOR 上の 2-CIPh 吸着濃度が単調に増加するとともに、 Cl^- 生成反応の効率が向上することが分かった。また、吸着平衡に対応する濃度の水溶液のみを照射した結果と比べて、混合物では Cl^- 生成濃度が高いことが分かった。これらの結果は、NaMOR 上で吸着した 2-CIPh の分解反応が誘起され、その効率は吸着濃度に依存することを示唆する。しかし、放射線化学収量を用いて Cl^- 生成効率を比較した場合、混合物での収量は水溶液よりも 10 % 程度低い傾向が観測された。したがって、NaMOR 上での反応は、吸着平衡にある水溶液中での反応よりも効率が低いと考えられる。そのため、ゼオライトを反応場として効果的に利用するためには、吸着性能の優れた材料を用いる必要があると考えられる。

謝辞

本研究の実施にあたり、日本原子力研究開発機構の木村 敦博士、田口 光正博士には実験に献身的な協力を賜りました。ここに感謝申し上げます。本研究は JSPS 科研費 22760677 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) K. Hirota, Applications of Ionizing Radiation to Environmental Conservation, in: Y. Hatano, Y. Katsumura, A. Mozumder (Eds.), Charged Particle and Photon Interactions with Matter; Recent advances, applications, and interfaces, CRC Press, Taylor & Frances Group, Boca Raton, 2010, pp.923–942.
- 2) N. Getoff, Radiat. Phys. Chem., 65 (2002) 437.
- 3) M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Appl. Catal. B-Environ., 47 (2004) 219.
- 4) S. Schmid, P. Krajnik, R. M. Quint, S. Solar, Radiat. Phys. Chem., 50 (1997) 493.
- 5) Y. Kumagai, A. Kimura, M. Taguchi, R. Nagaishi, I. Yamagishi, T. Kimura, J. Nucl. Sci. Technol., 50 (2013) 130.