

## 原 著

高温熱処理したシリカゲルおよび多孔質ガラスを吸着剤に用いた  
トリチウム水の濃縮

上松和義, 戸田健司\*, 佐藤峰夫

新潟大学工学部

\*新潟大学大学院自然科学研究科

950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050 番地

2004年2月26日 受理

1100℃までの温度範囲で熱処理を行ったシリカゲル及び多孔質ガラスを吸着剤に用いて、トリチウム水の吸着濃縮を行った。トリチウム水は通常の水に比べ強く吸着していることがわかった。トリチウム分配係数は、多孔質ガラスでは熱処理温度の上昇と共に低下する傾向が見られたのに対し、シリカゲルでは逆に、900℃以上で急激に上昇し、1100℃熱処理では1.38と高い値を示した。熱処理後のシリカゲルには孤立型シラノール基が形成されていることがわかった。孤立型シラノール基に吸着したヒドロキシル基あるいは水分子は互いに水素結合することが困難であるため、トリチウムの質量効果が大きく現れたものと推察された。

Key Words: tritiated water, tritium enrichment, mass effect, silica gel, porous glass, partition coefficient

## 1. 緒 言

水素の同位体であるトリチウム(T)の発生は、(1)宇宙線成分が大気圏の $N_2$ や $O_2$ などに衝突して生成される自然生成、(2)原爆や水爆の核実験によって生成した降下物、(3)原子力発電や核燃料再処理に伴う廃棄物、の三つに大別できる。発生時におけるトリチウムの化学形はTあるいはT<sup>+</sup>であることが多いが、大気中に放出されると酸化や同位体交換反応により水蒸気あるいは水の形態HTOに変化する。

大気圏内での核実験が中止されている現在、環境中に存在するトリチウム濃度は極めて低い。そのためその測定にあたっては通常電解濃縮が行われることが多く、著者らは従来よりSPE(固体高分子電解質)を用いた電解濃縮の研究を行ってきた<sup>1)</sup>。この電解法では大部分を占める通常の水を電気分解除去するために大量の電力を必要とし、その利用は環境測定などに限られて

いる。一方、原子力施設から発生するトリチウムは濃度がある程度高く、かつ大量であるため、その処理には高いエネルギー効率が求められる。種々のトリチウム分離法のなかでも固体表面に吸着した $H_2O$ とHTOとの蒸気圧の差を利用してHTOを濃縮する吸着濃縮法は簡単な装置と操作により濃縮が行われるため、大量の廃水処理に向いている。

近年、Nelsonらはポリフォスファゼン膜にトリチウム水を透過させることによりHTOが濃縮されることを見出し、その作用は膜中に形成された水素結合によるものであろうと推察している<sup>2),3)</sup>。また、Kotoらは親水性と疎水性が共存するコバルト錯体結晶の細孔内で $H_2O$ とHTOあるいは $D_2O$ との間に吸着熱の大きな差があると報告している<sup>4),5)</sup>。このようにHTOの吸着による濃縮作用には固体表面の化学的性質が強く作用していることがわかってきた。

従来の、シリカゲルやモレキュラシーブを用

いた吸着法によるトリチウム水の濃縮では、吸着剤は150～300℃で乾燥してから用いられることが多かった<sup>6)~9)</sup>。このように比較的低温で乾燥するのは吸着水脱離のためと、H<sub>2</sub>Oの吸着サイトが多数存在する細孔を保持し、吸着量を多くするためである。しかし、吸着サイトにはいくつかの種類があり、それぞれ性質が大きく異なることが報告されている<sup>9)</sup>。そこで本報告では1100℃までの熱処理により表面シラノール基を制御したシリカゲル及び多孔質ガラスを吸着剤に用いてトリチウム水の吸着濃縮を行った。そして、熱処理に伴うシラノール基の変化と濃縮作用の関係を詳細に調査した。

## 2. 実 験

### 2.1 吸着剤の物性測定

吸着剤にはシリカゲル（関東化学製カラムクロマトグラフィー用）及び多孔質ガラス（コーニング社製バイコールガラス#7930）を用いた。いずれの吸着剤も200 mesh以下に粉碎して用いた。

吸着剤の細孔特性はガス流動式比表面積自動測定装置（マイクロメリティックス製フローソープII 2300）を用いて液体窒素温度下における窒素ガスの吸着実験により測定した。

吸着剤表面のシラノール基の分析は、FT-IR（島津製作所製FTIR-4200）により拡散反射法を用いて1000回積算することにより測定した。真空中熱処理による変化を調べるため室温から1000℃までの温度下で真空排気可能な、KRS-5結晶[TlBr(45.7%) + TlI(54.3%)]窓付のセルを用いて、各種温度で真空中熱処理後、及び水蒸気を導入後の反射スペクトルを室温で測定した。

吸着剤の熱重量（TG）特性は熱重量分析装置（セイコーTG-DTA 1000）により調査した。

### 2.2 トリチウム水の調製

吸着濃縮に用いたトリチウム水は濃度65 KBq cm<sup>-3</sup>になるよう蒸留水を用いて希釈して

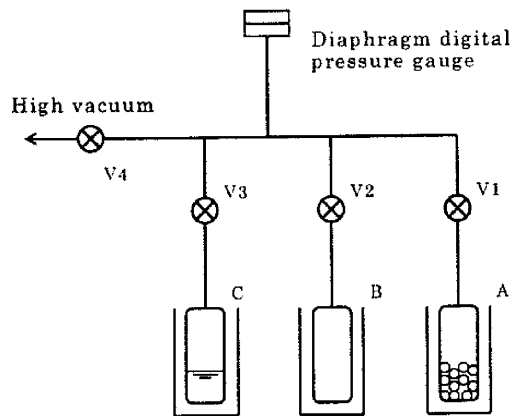


Fig. 1 Vacuum system for concentration of tritiated water.

V1-V4: stop valve, A, B, C: sample tube

調製した。その濃度はトリチウム水0.5 mLと乳化シンチレータ（アマシヤム製PCS）10 mLとを混合し、液体シンチレーションカウンタ（アロカ製LSC 520）により測定することにより正確に求めた。

### 2.3 吸着実験操作

吸着実験はパイレックスガラス製の真空装置を用いて行った。装置の概略をFig. 1に示す。真空装置は三つの着脱可能な試料管A, B, Cとデジタル圧力計からなり、高真空系(10<sup>-2</sup>Pa)に接続されている。各試料管は石英ガラスあるいはパイレックスガラスからできており、必要に応じて-196℃から1100℃の間で冷却あるいは加熱できるようになっている。

試料管Aに吸着剤を15g入れ、所定の温度で90min真空中熱処理して吸着水を取り除いた後、バルブV1を閉じて室温まで冷却した。試料管Cにはトリチウム水12mLを入れ、液体窒素浴による凍結と真空排気を繰り返して溶存空気を除去した。試料管Bはあらかじめ真空にしておく。吸着剤の入った試料管Aを液体窒素浴で冷却した後、バルブV4が閉じた状態でバルブV1とV3を開けて試料管C中のト

トリチウム水の全量を試料管 A に移した。その後、試料管 A を徐々に室温に戻した後、25℃のウォータースバスをつけて吸着温度にした。このように、最初に吸着剤と水を冷却・凍結しておくことによって、水が吸着した際の急激な温度上昇を防ぐことができる。25℃で24h放置して吸着平衡を待った後、試料管 A を25℃に保ったまま、V1とV2を開けた状態で試料管 B を種々の温度に冷却し目的の平衡相対圧になるのを待った。例えば平衡圧1mmHgを与える温度は-17.6℃であることから、試料管 B を-17.6℃に冷却することにより吸着剤には1mmHgの平衡圧におけるHTOが吸着しており、試料管 B には余剰のHTOが回収されることになる。吸着剤に吸着しているHTOは吸着剤を最初の真空中熱処理温度と同じ温度に加熱して脱離させて、液体窒素で冷却された試料管 C に全量を回収した。試料管 B 及び C に回収されたトリチウム水の量と放射能濃度を測定した。

#### 2.4 濃縮率の計算

濃縮前後のトリチウム水の濃度は液体シンチレーションカウンタにより求めた。吸着剤量、脱離回収HTO量及び測定のため液体シンチレータに混入するHTO量はいずれも電子天秤を用いて $10^{-4}$ gの精度で測定した。使用した液体シンチレータ量は10mLとした。通常、液体シンチレーションカウンタでは広範囲のクエンチング補正のためにクエンチング量の異なる10本の標準試料で補正計算が行われている。しかし今回の実験では、試料量が少量に限られた範囲内のトリチウム濃度を正確に求める必要があるため、あらかじめHTO量と計数効率の関係を調べた。その結果、補正係数はHTO量0.5g以上では1.00であったが、0.05gでは1.02程度であった。

通常、トリチウムの同位体濃縮を行う場合、その濃縮の程度を表すのに次式で表される分離係数 $\beta$ が用いられる<sup>11, 10) - 12)</sup>。

$$\frac{V_i}{V_0} = \left[ \frac{N_i}{N_0} \right]^\beta \quad (1)$$

ここで $V_0$ ,  $V_i$ はそれぞれ濃縮前後のトリチウム水の体積、 $N_0$ ,  $N_i$ はそれぞれ濃縮前後のトリチウム水中のT原子数である。この関係式では、 $\beta$ は濃縮前後のトリチウム水の体積比( $V_0/V_i$ )、つまり体積濃縮率には依存しない値となり、濃縮能力を表す目安となる。しかし、吸着法による濃縮の場合は、後に示すFig.4の結果に見られるように、濃縮作用はある吸着平衡圧以下で起こることがわかる。つまり、分離係数 $\beta$ は体積濃縮率の程度によって変化することになり、式(1)は吸着法による濃縮には適していないと判断できる。

そこで、今回の実験では、濃縮の能力を次式により求めた分配係数 $K$ を用いて比較した。

$$K = \frac{C_{ads}}{C_{des}} \quad (2)$$

ここで、 $C_{ads}$ はある平衡圧で吸着していたトリチウム水中のT濃度、 $C_{des}$ はその平衡圧になるまでに脱離したトリチウム水中のT濃度である。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 吸着剤の物理的性質

濃縮実験に先立ち、吸着剤の細孔特性を液体窒素温度における窒素ガスの吸着実験により測定した。吸着等温線をFig.2に示した。横軸の圧力は相対圧(吸着平衡圧 $P_e$ /飽和蒸気圧 $P_s$ )で表してある。吸着等温線の形はシリカゲル及び多孔質ガラスともにBDDTの分類<sup>13)</sup>による二段階のプラトーを示すIV型に近い形を示した。つまり、二段目の立ち上がりはメソ孔内への吸着を表している。この二段目の立ち上がりは多孔質ガラスでは急激であったのに対しシリカゲルでは緩やかであった。この吸着等温線を基にBJH法により求めた細孔分布曲線をFig.3に示す。多孔質ガラスでは中心半径2.2nmの鋭い分布を示したのに対し、シリカゲルでは中心半径は2.5nmと大差ないがその分布

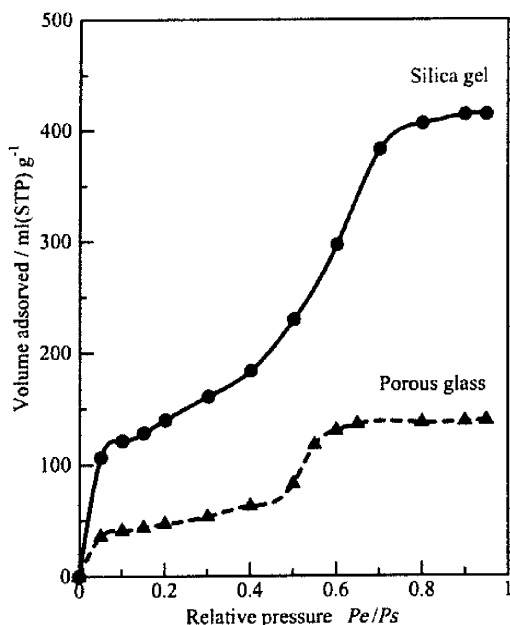


Fig. 2 Adsorption isotherms of silica gel and porous glass.

$P_e$ : equilibrium pressure

$P_s$ : saturated vapor pressure of  $H_2O$

は半径 8 nm 程度まで広く分布していた。この両者の違いは製造過程の違いによるものと思われる。

### 3.2 濃縮作用

Fig. 4 に 200 °C で 90 min 真空熱処理したシリカゲルを吸着剤に用い、HTO を吸着させた後、徐々に脱離してくる HTO を吸着平衡圧に対してプロットした結果を示す。この実験では濃縮率の算出に式(2)中の脱離水中の濃度  $C_{des}$  の代わりに吸着に用いたトリチウム水の原水の濃度を用いた。この図で、分配係数が 1 よりも大きいということは脱離水のトリチウム濃度が吸着に用いた原水の濃度よりも高くなっていることを表している。図より明らかなように低い相対圧で吸着している水ほどトリチウム濃度が高くなっており、相対圧約 0.2 以下の吸着水が濃縮されていることがわかる。特に、相対圧

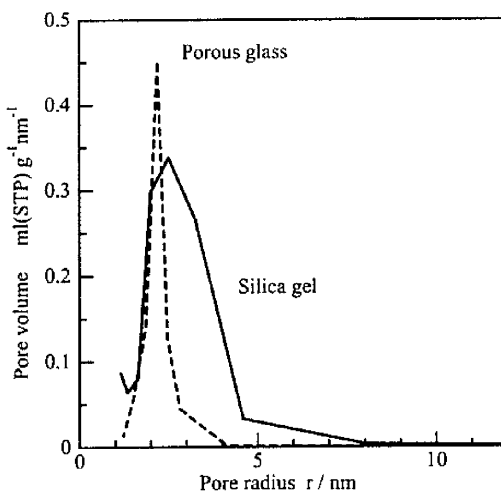


Fig. 3 Pore size distribution of silica gel and porous glass.

0.01 で吸着している水の濃度は原水の 1.15 倍の高い値を示した。

一般に  $H_2O$  に対する HTO の質量効果による蒸気圧の違いは Van Hook の式によって与えられ<sup>14)</sup>、 $P_{H_2O}/P_{HTO}=1.095$  と求められる。これに比べ、シリカゲル上で得られた値は 1.15 と明らかに高い値を示している。また、相対圧が低くなるほど高い濃縮率を示していることから、吸着水と固体表面との間で相互作用が現れていることを示している。更に、シリカゲルに水が吸着する場合、表面に存在するシラノール基 (Si-OH 基) に優先的に吸着することが知られていることを考えると、表面シラノール基の性質がトリチウム水の濃縮作用に大きく関与していると推察される。

そこで、吸着剤の真空熱処理温度を種々に変えたときのトリチウム分配係数の変化を調査しその結果を Fig. 5 に示した。トリチウム分配係数は多孔質ガラスでは熱処理温度の上昇とともに低下する傾向が見られたのに対し、シリカゲルでは逆に 900 °C 以上で急激に上昇する傾向を示し、1100 °C では 1.38 に達した。このことは、900 °C 付近以上でシリカゲルに残留す

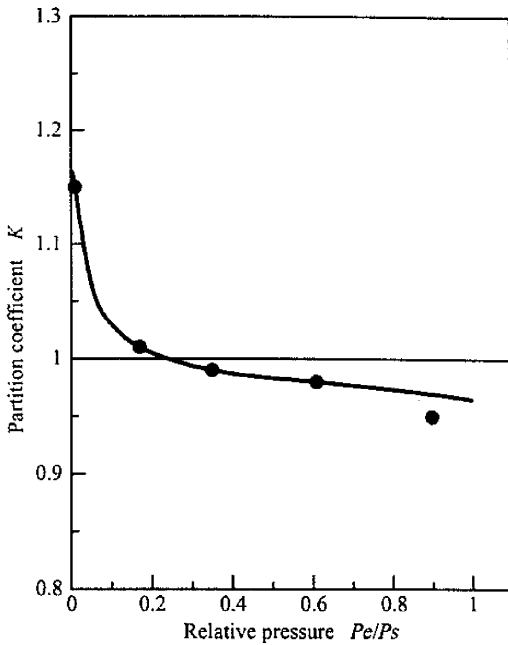


Fig. 4 Relation between relative pressure of water vapor and partition coefficient on silica gel.  
 $P_e$ : equilibrium pressure  
 $P_s$ : saturated vapor pressure of H<sub>2</sub>O

るシラノール基にトリチウム分離作用があることを示しているといえる。同様に種々の温度で真空中熱処理を行った吸着剤への25℃, 平衡圧1.0 mmHgにおける吸着水量をFig. 6に示した。図より吸着水量は, 多孔質ガラスでは真空中熱処理温度700℃以上で緩やかに減少するのに対し, シリカゲルでは800℃以上で急激に減少していることがわかる。このことは, シリカゲルでは熱処理の結果わずかに残ったシラノール基がトリチウム濃縮に関与していることがうかがえる。

更に詳細にシラノール基を調査するため, 吸着剤のTG測定を行った。その結果をFig. 7に示す。両者ともに見られる100℃付近までの大きな重量減少とそれに続く500℃付近までの緩やかな減少は主に吸着水の脱離によるものであり, この温度付近までは吸着剤の物理的化

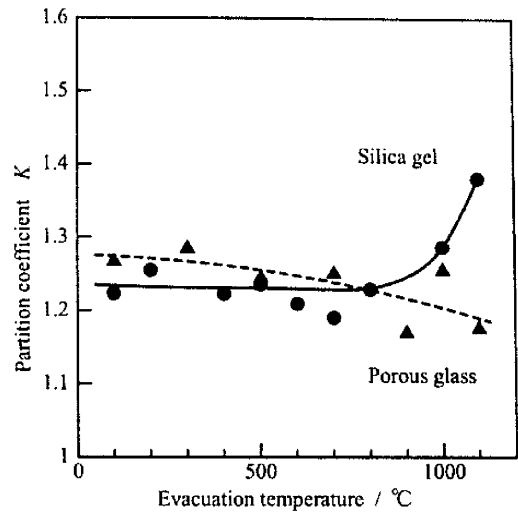


Fig. 5 Relation between evacuation temperature and partition coefficient.

学的変化はほとんどないと考えられる。その証拠に, Fig. 5のトリチウム分配係数では700℃付近以上, Fig. 6の吸着水量では800℃以上ではじめて大きな変化を示している。500℃以上で見られる重量減少は主に表面シラノール基の縮合によるものであり, 多孔質ガラスに比べシリカゲルの方が大きな減少率を示している。つまりシリカゲルの方がより急激に縮合脱水が進行し, その結果, Fig. 6に見られるように吸着水量が急激に減少したことがわかる。

次にシラノール基の性質を調べるために拡散反射法によりFT-IR測定を行った。吸着剤を25℃, 500℃あるいは1000℃で90 min真空中熱処理を行った後, 試料温度を25℃まで下げた後真空中で測定を行い, その後4.6 mmHgの水蒸気を導入後再び測定を行った。Fig. 8に多孔質ガラスの, Fig. 9にシリカゲルの結果をそれぞれ示す。シリカゲル上に形成されるシラノール基の種類には大きく分けて, 孤立シラノール基による3740 cm<sup>-1</sup>付近の鋭いピーク, 粒子間水素結合性シラノール基による3500 cm<sup>-1</sup>付近の幅の広いピーク, 表面水素結合性

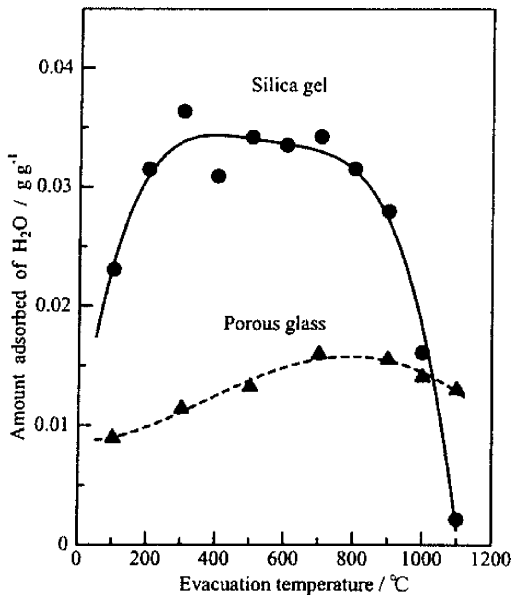


Fig. 6 Dependence of adsorbed H<sub>2</sub>O amount on evacuation temperature.  
Adsorption temperature: 25 °C  
Adsorption pressure: 1.0 mmHg

シラノール基による  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近のやや幅の広いピーク、及び、内部シラノール基による  $3670\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの四つがあると報告されている<sup>9), 15)</sup>。トリチウム分配係数に大きな違いの見られた高温領域の  $1000\text{ °C}$  真空中熱処理試料で比較した場合、多孔質ガラスでは  $1000\text{ °C}$  加熱によって  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近のブロードな吸収は消失するとともに、 $3600\sim 3740\text{ cm}^{-1}$  の間に5本の鋭いピークが現れている。そしてこれらのピークは水蒸気の導入によってもほとんど変化はなかった。このことから5本の鋭いピークは多孔質ガラス内部に閉じ込められた内部シラノール基によるものであろうと推察できる。また、 $3740\text{ cm}^{-1}$  のピークは孤立シラノール基による吸収とされているが、 $1000\text{ °C}$  熱処理によっても残存していること、及び、 $25\text{ °C}$  加熱試料の場合に比べわずかに低波数側へシフトしていることから、内部シラノール基によるものであろうと判断できる。それに対し Fig. 9

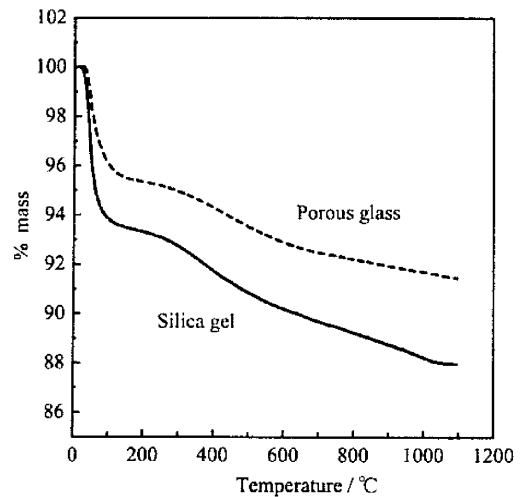


Fig. 7 TG-DTA curves of silica gel and porous glass.  
Heating rate:  $2\text{ °C min}^{-1}$

のシリカゲルでは、 $3500\text{ cm}^{-1}$  付近の水素結合性シラノール基に対応すると思われるブロードな吸収は  $1000\text{ °C}$  熱処理によって消失し、その後の水蒸気導入によっても回復しないのは多孔質ガラスの場合と同様であるが、 $3740\text{ cm}^{-1}$  付近の鋭いピークは  $1000\text{ °C}$  熱処理によって消失したのち水蒸気の導入によって再び復元していることがわかる。このことは、多孔質ガラスの場合と異なり  $3740\text{ cm}^{-1}$  付近のシラノール基はシリカゲル内部に閉じ込められてはおらず吸着能があることを示している。また、波数を正確に比較すると、 $25\text{ °C}$  真空熱処理試料では  $3732\text{ cm}^{-1}$  であるのに対し、 $1000\text{ °C}$  熱処理後水蒸気を導入した試料では  $3746\text{ cm}^{-1}$  と多孔質ガラスの場合とは逆に熱処理によって高波数側にシフトしていることがわかる。更に、多孔質ガラスの  $1000\text{ °C}$  熱処理後水蒸気を導入した試料の  $3730\text{ cm}^{-1}$  と比較すると  $16\text{ cm}^{-1}$  だけ波数が大きくなっていることがわかる。そしてこの  $1000\text{ °C}$  熱処理後の水蒸気導入で形成されたシラノール基に吸着した水に濃縮作用が現れていることが推察される。

Kotoらはトリスエチレンジアミンコバルト

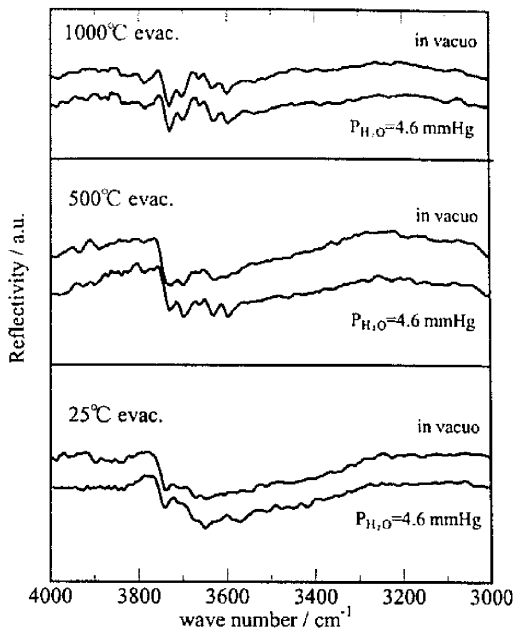


Fig. 8 IR reflection spectra of porous glasses evacuated at 25 °C, 500 °C and 1 000 °C measured at 25 °C.

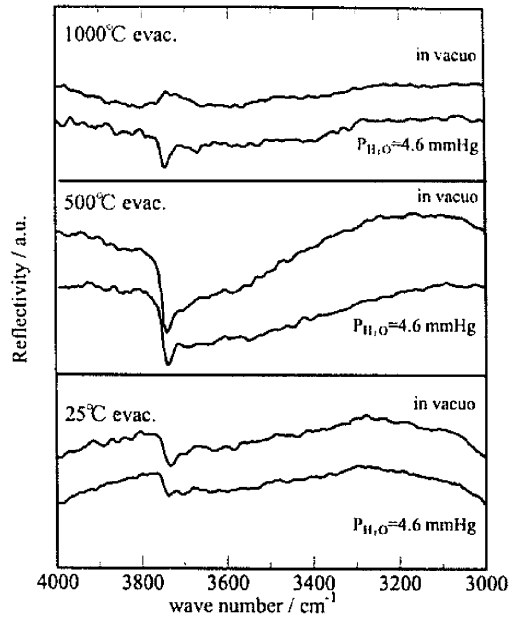


Fig. 9 IR reflection spectra of silica gels evacuated at 25 °C, 500 °C and 1 000 °C measured at 25 °C.

錯体上の水吸着で、 $H_2O/D_2O$  分離が現れることを報告しているが、それは水吸着能の低い疎水性表面で起こると指摘している<sup>4),5)</sup>。また、高温真空熱処理の結果残ったシラノール基は水の吸着能力の低いことが知られている<sup>10)</sup>。これらのことから、シリカゲル上でも吸着能の低い孤立シラノール基上で同位体効果が現れていると考えられる。また、孤立シラノール基はシリカゲル上の活性吸着サイトであり、アルコキシ化、イオン交換などのプロトン化学反応性が顕著であることが知られている<sup>11)</sup>ことから、熱処理の結果残ったシラノール基も高活性であることが考えられる。

孤立シラノール基のモデル図を Fig. 10 に示した。熱処理温度が低く、吸着水量が多い状態ではシラノール基に吸着した  $H_2O$  分子は隣接するシラノール基上の  $H_2O$  分子と水素結合することにより液体の場合と同じく  $H_2O$  分子同士がクラスターを形成していると考えられる

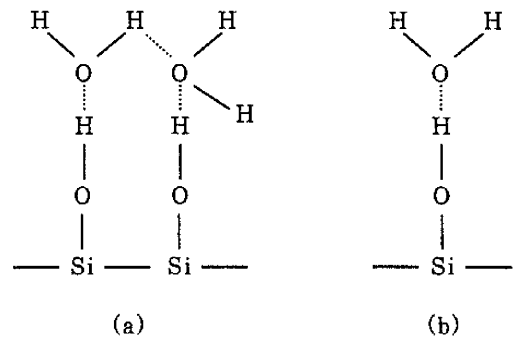


Fig. 10 Adsorption models of  $H_2O$  onto surface silanol groups.

(Fig. 10a)。つまり、見かけの分子量が大きくなっている。それに対し熱処理で形成された密度の低い孤立シラノール基は隣接するシラノール基が存在せず、単独で存在する。そこへ吸着する  $H_2O$  分子も一つのシラノール基とのみ結

合し他の H<sub>2</sub>O 分子とは結合しないと考えられる (Fig. 10b)。更に、熱処理で形成されたシラノール基は吸着能力が低いいため H<sub>2</sub>O 分子の多層吸着が起こりにくい。そのため、熱処理したシリカゲル上のシラノール基を形成する H-O 基あるいは吸着した H<sub>2</sub>O では見かけの分子量が小さくなり、トリチウムの質量効果が現れやすく、分配係数が高くなったものと考えられる。

#### 4. 結 論

シリカゲル及び多孔質ガラスの熱処理温度と吸着法によるトリチウム水濃縮の関係を調べた。その結果、トリチウム分配係数は多孔質ガラスでは熱処理温度の上昇とともに低下する傾向が見られたのに対し、シリカゲルでは逆に 900℃ 以上で急激に上昇し、1100℃ では 1.38 と高い値を示した。これはシリカゲルの熱処理後に形成されたシラノール基は孤立型であり、また、吸着能力が低いいため、そこに吸着する H<sub>2</sub>O 分子は多層吸着することができないことによると考えられた。つまり、ヒドロキシル基あるいは吸着 H<sub>2</sub>O が周囲との水素結合を形成せず、単独に近い状態で存在するため、質量効果が大きく現れたものと思われる。

#### 文 献

- 1) 上松和義, 山崎 寿, 佐藤峰夫, *RADIOISOTOPES*, 45, 375-377(1996)
- 2) Nelson, D. A., Duncan, J. B., Jensen, G. A. and Burton, S. D., *J. Membr. Sci.*, 112, 105-113(1996)
- 3) Duncan, J. B. and Nelson, D. A., *J. Membr. Sci.*, 157, 211-217(1999)
- 4) Koto, K., Naono, H., Hakuman, M. and Shiono, T., *RADIOISOTOPES*, 47, 112-119(1998)
- 5) Koto, K., Naono, H. and Kudo, K., *RADIOISOTOPES*, 47, 197-205(1998)
- 6) 河合 廣, 森嶋彌重, 古賀妙子, 丹羽健夫, 日本化学会誌, 1989, 637-638(1989)
- 7) 近藤精一, 日本化学会誌, 1985, 1106-1110(1985)
- 8) Ono, F., Nakazawa, M., Takahashi, Y. and Kanno, M., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 17, 721-723(1980)
- 9) Yamauchi, H. and Kondo, S., *Colloid Polym. Sci.*, 266, 855-861(1989)
- 10) Kaufman, S. and Libby, W. F., *Phys. Rev.*, 93, 1337-1344(1954)
- 11) Takahashi, T., Hamada, T. and Ohno, S., *RADIOISOTOPES*, 17, 357-362(1968)
- 12) Kakiuchi, M., Tanaka, K. and Kigoshi, K., *Appl. Radiat. Isot.*, 42, 741-748(1991)
- 13) Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. and Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1723-1732(1940)
- 14) Van Hook, W. A., *J. Phys. Chem.*, 72, 1234-1244(1968)
- 15) 近藤精一, 石川達男, 安部郁夫, 吸着の科学, pp.204-208, 丸善, 東京(1991)
- 16) Kanazawa, T., Tikazawa, M., Takei, T. and Mukasa, K., *Yogyo-Kyokai-Shi*, 92, 60-65(1984)
- 17) Kondo, S., Fujiwara, H., Okazaki, E. and Ichii, T., *J. Colloid Interface Sci.*, 75, 328-332(1980)

1) 上松和義, 山崎 寿, 佐藤峰夫, *RADIOISOTOPES*,



## Abstract

### Influence of High-Temperature Treatment of Silica Gel and Porous Glass on Concentration of Tritiated Water by Adsorption Method

Kazuyoshi UEMATSU, Kenji TODA\* and Mineo SATO

Faculty of Engineering, Niigata University

\*Graduate School of Science and Technology, Niigata University  
8050 Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi, Niigata Pref. 950-2181, Japan

*Silica gels and porous glasses thermally treated at various temperatures were examined for use as an adsorbent to separate tritiated water (HTO) with an adsorption method. The HTO was adsorbed much stronger than H<sub>2</sub>O. A high partition coefficient of 1.38 was observed for the thermally treated silica gel at 1 100 °C in vacuo. From the measurement of IR spectra, isolated silanol groups were formed on the thermally treated silica gel surface. We can conclude that there is a large mass effect for the concentration of tritiated water on the thermally treated silica gels because hydroxyl groups or water molecules adsorbed on them are difficult to form hydrogen bonds with each other.*

(Received February 26, 2004)