



福島原子力事故関連情報アーカイブ

Fukushima Nuclear Accident Archive

Title	放射性セシウムのイオンクロマトグラフィー除去に用いるフェロシアン化銅造粒体のイオン交換特性
Alternative_Title	Ion-exchange dynamics of granular copper ferrocyanide for ion-chromatographic elimination of radioactive cesium
Author(s)	市川 恒樹(北海道大学), 山田 一夫(国立環境研究所), 東條 安匡(北海道大学) Ichikawa, Tsuneki(Hokkaido Univ.); Yamada, Kazuo(National Inst. for Environmental Studies); Tojo, Yasumasa(Hokkaido Univ.)
Citation	第 12 回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.16 The 12th Workshop of Remediation of Radioactive Contamination in Environment
Subject	セッション 3 : 減容化技術
Text Version	Publisher
URL	https://f-archive.jaea.go.jp/handle/faa/277787
Right	© 2023 Author
Notes	禁無断転載 All rights reserved. 「第 12 回環境放射能除染研究発表会要旨集」のデータであり、発表内容に変更がある場合があります。 学会は発表の機会を提供しているもので、内容に含まれる技術や研究の成果について保証しているものではないことをお断りいたします。



放射性セシウムのイオンクロマトグラフィー除去に用いる フェロシアン化銅造粒体のイオン交換特性

○市川恒樹^{1,2}、山田一夫²、東條安匡¹ (¹北海道大学、²国立環境研究所)

はじめに

福島第一原発事故後に行われた除染作業で集められた放射性Cs汚染廃棄物を溶融炉で高温加熱してCsを発生飛灰側に移し、次に飛灰を水洗してCsを水洗液側に移し、さらに水洗液をイオンクロマトカラムに通してCsを吸着剤側に移すと、最終放射性廃棄物を元の体積の数万分の一にまで圧縮することが出来る。イオンクロマトグラフィーに使用する吸着剤はCsに対して高い選択性を持つとともに、イオン交換が早く、且つ長期間の連続使用に耐える必要がある。銅イオン水溶液とフェロシアン化イオン水溶液を混合して生じる沈殿物であるフェロシアン化銅はイオンクロマト分離の際の主たる妨害元素であるK⁺に対するCs⁺吸着の選択係数が10,000程度あるため、Cs分離に適した吸着剤である。吸着剤の製造法としては、沈殿を洗浄・乾燥後、これに造粒剤を加えて成型するのが一般的だが、使用中に造粒体が破損すると微塵が発生し、クロマトカラムの閉塞を引き起こす可能性がある。そこで沈殿を造粒剤溶液で洗浄し、そのまま乾燥させたところ、微塵の発生が防止できるとともに、そのCs吸着能も一般品と同等以上だったので、ここでその内容を報告する。

実験と結果

造粒剤には酸化度99%以上のポリビニルアルコール(PVA)を用いた。0.6MのCuSO₄水溶液25mLと0.5MのK₄Fe(CN)₆水溶液25mLを攪拌混合したものを50mL遠沈管に移し、4000rpmで遠心分離して上澄み液を捨てた。これに1%、2%、あるいは3.3%のPVA水溶液を加えて攪拌混合し4000rpmで遠心分離後、上澄み液を捨てた。同様の操作をさらに2回繰り返した後、内容物をビーカーに移し、-20°Cで凍結後、そのまま15時間程度真空乾燥した。得られた試料を各々PVA-1、PVA-2、PVA-3.3とする。試料の最終PVA含有量は、PVA-1、PVA-2、PVA-3.3が各々2.3%、3.9%、7.5%だった。交換容量(CEC)は、市販フェロシアン化銅造粒体(D-PVA、乾燥後PVA溶液を添加して作成)の2.39meq/gに対し、PVA-1が2.75、PVA-2が2.79、PVA-3.3が2.74meq/gだった。D-PVAを砕いて水中で攪拌すると微細粒子となって懸濁するが、自作試料では懸濁は生じなかった。

D-PVAを破碎したものおよび自作試料数十mgを3000mMのKClと1.5mMのCsCl混合溶液数mLに加えて一定時間攪拌後、そのCs吸着量を溶液中の¹³⁷Csトレーサー量から算出した。その一例を表1に示す。浸漬後1.5時間では粒子の細かいD-PVAの吸着能が若干優れているが、PVA-2やPVA-3.3では、それ以後のCs吸着能はD-PVAよりも上回っている。K⁺に対するCs⁺吸着の選択係数は1万の程度だった。

イオンクロマトグラフィーでは溶液の流れの中でCs⁺が吸着されるため、吸着剤には高いCs⁺吸着速度が要求される。実際の飛灰洗浄液に近い、Cs⁺に対するK⁺のモル比が10,000の水溶液にPVA-2を添加した際の、反応方程式の差分近似より求めたCs⁺イオン吸着の時間平均速度定数k_{cs}を表2に示す。イオン交換平衡の達成には2日程度が必要だが、飽和吸着量の80%程度は1時間以内に吸着するため、自作造粒体はイオンクロマトグラフィーでの使用に耐える吸着速度を有していると結論される。

表1. 各種吸着剤のCs吸着能。[X-Cs]/CECは交換容量に対する吸着Cs量、[K⁺]/[Cs⁺]は溶液中のCs⁺に対するK⁺のモル比

浸漬時間/h	15		37		11.7		20		45	
試料名	[X-Cs]/CEC	[K ⁺]/[Cs ⁺]	[X-Cs]/CEC	[K ⁺]/[Cs ⁺]	[X-Cs]/CEC	[K ⁺]/[Cs ⁺]	[X-Cs]/CEC	[K ⁺]/[Cs ⁺]	[X-Cs]/CEC	[K ⁺]/[Cs ⁺]
DPVA	0.109	38787	0.11	44621	0.120	51003	0.121	60339	0.121	61341
PVA-1	0.102	26265	0.103	32544	0.105	49308	0.104	62371	0.1046	91175
PVA-2	0.102	29528	0.098	49325	0.099	65758	0.094	67736	0.0949	105102
PVA-3.3	0.102	35445	0.104	49484	0.105	63595	0.105	79852	0.1058	96697

表2. 吸着剤PVA-2の平均セシウム吸着速度定数k_{cs}の時間変化

浸漬時間/h	0	1	3	6	10	24	47
溶液量/mL	10	10	8.79	7.6	6.38	5.18	4.03
[Cs ⁺]/mM	0.3	0.0965	0.0607	0.0509	0.0454	0.0314	0.0279
[K ⁺]/[Cs ⁺]	10000	31088	49423	58939	66079	95541	107527
[X-Cs]/μmol	0	2.035	2.35	2.424	2.459	2.532	2.546
[X-K]/μmol	27.1	25.065	24.75	24.676	24.641	24.568	24.554
k _{cs}		0.371614	0.060208	0.011778	0.004558	0.003077	0.000409

[謝辞] 本研究の一部は、環境省・(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費(JPMEERF22S20910)により実施した。

Ion-exchange dynamics of granular copper ferrocyanide for ion-chromatographic elimination of radioactive cesium
Tsuneki Ichikawa^{1,2}, Kazuo Yamada², Yasumasa Tojo¹ (¹Hokkaido University, ²National Institute for Environmental Studies)