

大阪産業大学大学院工学研究科 学生会員 ○王 慧 大阪産業大学工学部 正会員 高浪 龍平
大阪産業大学工学部 正 会 員 谷口 省吾 大阪産業大学工学部 正会員 林 新太郎
大阪産業大学工学部 正 会 員 尾崎 博明 京都大学原子炉実験所 正会員 藤川 陽子

1、はじめに

フェロシアン化物により放射性セシウムを共沈・吸着除去する技術は、放射性廃液処理において 1950 年代から研究・適用されてきた。福島第一原発の汚染水中セシウム処理にも、フェロシアン化物が用いられている。本法の原理は可溶性のフェロシアン化物塩と Fe, Cu, Zn, Ni, Cd, Mn, Co 等のイオンを溶液中で反応させることでセシウムに対して高い吸着能力を持つ難溶性のフェロシアン化物錯塩を生成させることである。A⁺をアルカリ金属イオン、M²⁺を 2 価の遷移金属イオンとすると、生成される錯塩は A⁺や M²⁺の濃度に応じて A₂M₃[Fe(CN)₆]₂・nH₂O, A₂MFe(CN)₆・nH₂O, M₂Fe(CN)₆・nH₂O あるいはそれらの混合物の形態をとる。用いる可溶性のフェロシアン化物塩の種類（カリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩）と重金属塩の種類（塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩）によって、形成される難溶性錯塩の元素組成・結晶構造・放射性セシウム除去特性も変化することが知られている^{1, 2)}。

本研究では、フェロシアン化物共沈法において生成される難溶性フェロシアン化物錯塩の構造とセシウム化合物の除去特性を明らかにすることを目的とした。そのため、非放射性の塩化セシウム (CsCl)、フェロシアン化カリウムおよび硫酸ニッケルを用いて添加濃度の調整により反応物の生成状況を観察するとともに、セシウム除去率と反応生成物の化学的組成について検討を行った。

2、実験方法

本実験では、セシウム標準液 (Cs 1000) を用いて Cs⁺を 1mmol/L になるように添加し供試液とした。また、NaOH と HCl 水溶液を用いて供試液の初期 pH 値を 7 に調整した。表-1 に示した Cs⁺、[Fe(CN)₆]⁴⁻、Ni²⁺の濃度で共沈反応を行った。10 秒間攪拌 (150rpm) したのち、30 分間静置し沈殿物の生成状況について観察した。共沈後の溶液をろ紙（親水性 PTFE メンブレン、φ0.45 μm）を用いて吸引ろ過し、沈殿物はろ紙ごとデシケーターで 24 時間乾燥したのち、重量を測定した。また、ろ液の pH と Cs 濃度を測定した。供試液およびろ液中の Cs 濃度は原子吸光光度計（島津製 AA6800）を用いて測定し、式-1 によって共沈除去率を算出した。さらに、反応生成物の組成 (Cs, Fe, Ni など) はエネルギー分散蛍光 X 線分析装置（島津製 EDX-900）によって測定した。元素含有量の定量のための標準物質としてはセシウム標準液 (Cs 1000) を使用した。

表-1 実験条件

実験No.	試薬の添加濃度 (mmol/L)		
	Cs ⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	Ni ²⁺
①	1	1	2
②	1	1	1.5
③	1	1	1.25
④	1	1	1
⑤	1	1	0.75
⑥	1	0.75	2
⑦	1	0.5	2
⑧	1	0.25	2

$$R(\%) = [(Co - C) / Co] \times 100 \cdots \cdots \text{式-1}$$

ここで、R：除去率 Co：共沈前のセシウム濃度 C：共沈後のセシウム濃度である。

3、実験結果および考察

共沈操作を行った 3 分後と 30 分後の反応物の生成様子を写真-1 と写真-2 に示す。反応生成物量、反応後 pH、セシウム共沈除去率および沈殿物を構成する金属元素のモル比を表-2 に示す。表-2 にフェロシアン化物の消費率及び沈殿物の組成の推定結果を合わせて示す。これは、沈殿物を構成する金属元素のモル比を用い、なおかつ 1L あたりの沈殿生成重量とセシウムの共沈量を実測値と一致するように、フェロシアン化物の消費率と n 水和物の n 値を調整した結果である。

まず、写真-2 より実験①～⑧の沈殿物の色はほぼ同じ青白色である。また、①と②と⑥～⑧の沈殿物はほとんど沈殿し、③～⑤はコロイド状のまま溶液中に浮遊して沈殿しなかった。

表-2 より実験①～⑧の共沈後の pH はほぼ同じで 6 になった。実験①と⑥～⑧を比較すると、Ni²⁺濃度に対し

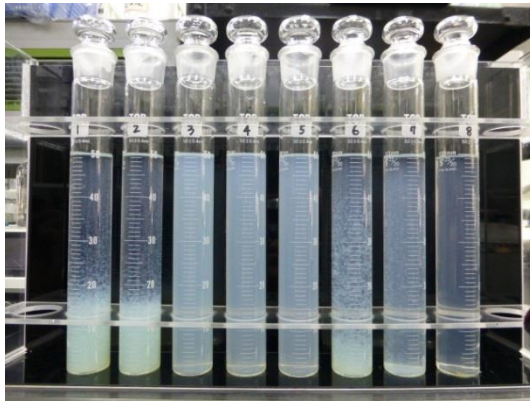


写真-1 共沈生成の様子(3 分後)

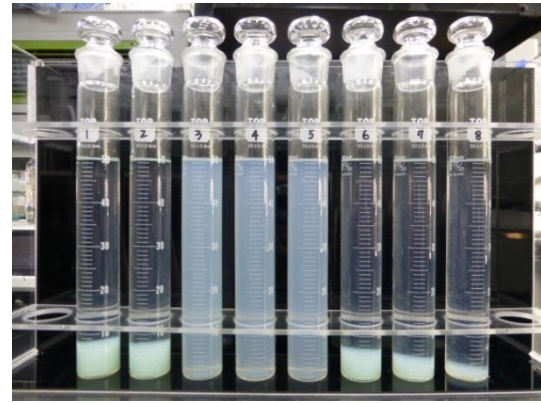


写真-2 共沈生成の様子(30 分後)

※左から表-1 中の①、②、③、④、⑤、⑥、⑦、⑧

[Fe(CN) $_6$] $^{4-}$ の濃度を下げると、沈殿物の生成量、沈降速度、セシウムの共沈除去率が減少した。実験①～⑤の結果を比較すると、フェロシアン化物イオンとニッケルが 1 対 2 のモル比率にすると、形成される沈殿の Fe(CN) $_6$ と Ni の比率は 1 対 1.6、平均的な組成は $\text{Ni}_{1.6}\text{A}_m\text{D}_{(2-1.6-m)}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D と A は、アルカリ金属イオン) のようになった。この結果は、既往の研究での報告値¹⁾とやや異なっており、さらに検討する必要がある。②～④のようにフェロシアン化カリウムの添加量を同じとし、なおかつニッケル量を減らしていくと、沈殿生成量が減少しセシウムの除去率が低下した。この時フェロシアン化物沈殿中のカリウムの割合が増加しており、沈殿物自体の構造変化の結果、沈殿物へのセシウム分配比も低下した可能性がある。また、表-2 の組成推定結果からわかるように、セシウムは沈殿物の結晶構造にとりこまれるというよりは、吸着分配している形跡があるが、そのメカニズムについては検討が必要である。

表-2 沈殿物重量、反応後 pH、Cs 除去率および沈殿物組成

実験No	pH	Cs除去率 (実測値)	Cs分配比 (mL/g)	沈殿中の元素組成 Feを1とした時のモル比				1Lあたり沈殿の 乾重g		1Lあたり沈殿し たCs 重量 g		添加したフェ ロシアン化カ リウムの沈殿 率 (推定)	沈殿物の組成の推定結果
				Cs	Fe	Ni	K	実測値	計算値	実測値	計算値		
①	6	94.6	32442	0.9	1	1.6	0.2	0.54	0.54	0.13	0.12	1	Ni _{1.6} K _{0.2} Cs _{0.2} [Fe(CN) ₆]・6H ₂ O・Cs _{0.7}
②	5.9	96.2	46881	0.9	1	1.5	0.2	0.54	0.54	0.13	0.12	1	Ni _{1.5} K _{0.2} Cs _{0.3} [Fe(CN) ₆]・6H ₂ O・Cs _{0.6}
③	6.3	87	13942	1	1	1.4	0.6	0.48	0.49	0.12	0.12	0.9	Ni _{1.4} K _{0.6} [Fe(CN) ₆]・5H ₂ O・Cs
④	6.1	74.7	7770	1.1	1	1.2	0.7	0.38	0.38	0.10	0.10	0.65	Ni _{1.2} K _{0.7} Cs _{0.1} [Fe(CN) ₆]・7H ₂ O・Cs ₁
⑤	6.2	67.4	6669	1.3	1	1.2	0.5	0.35	0.31	0.09	0.09	0.5	Ni _{1.2} K _{0.7} Cs _{0.1} [Fe(CN) ₆]・7H ₂ O・Cs _{1.2}
⑥	5.9	78.4	8441	1.1	1	1.6	0.2	0.43	0.43	0.10	0.11	1	Ni _{1.6} K _{0.2} Cs _{0.2} [Fe(CN) ₆]・4H ₂ O・Cs _{0.9}
⑦	5.9	52.9	3623	1.2	1	1.6	0	0.31	0.31	0.07	0.08	1	Ni _{1.6} Cs _{0.4} [Fe(CN) ₆]・7H ₂ O・Cs _{0.8}
⑧	5.9	29.6	2628	1.3	1	1.6	9	0.16	0.16	0.04	0.04	1	Ni _{1.6} Cs _{0.4} [Fe(CN) ₆]・7H ₂ O・Cs _{0.9}

4、まとめ

非放射性セシウムのフェロシアンによる共沈反応は、試薬添加量の多少と添加比率が反応物の組成、沈降性および共沈除去率に影響を与えるということがわかった。今回は高濃度のセシウムの共存下での試験を行ったが今後、より低濃度のセシウムの存在下での共沈除去率、反応生成物の化学的組成について検討する。

参考文献

- 1) Haas P. A. (1993) A review of information on ferrocyanide solids for removal of cesium from solutions. Separ Sci Technol 28(17&18): 2479-2506
- 2) 木村捷二郎；化学共沈操作による放射性汚染水処理の基礎化学, 環境技術, Vol. 14, No. 6, pp. 338-344, 2012

本研究は、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(文部科学省)「放射性物質および緊急の対応を要する有害物質の固相における動能と対策視認技術に関する研究拠点」(2012～2016 年度)の一環として行ったものである。