

分置01

限定資料

吸着・溶離時におけるTRU核種挙動および
発熱元素の選択吸着に関する研究

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
区	J1601 97-002	1998.9.30

この資料は技術管理室保存資料です
閲覧には技術資料閲覧票が必要です
動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

1997年3月

東北大学 素材工学研究所

限定資料

PNC ZJ 1601 97-002

1997年3月

吸着溶離時におけるTRU核種挙動および
発熱元素の選択吸着に関する研究

秋葉健一*

要　旨

高レベル廃棄物の貯蔵設備の貯蔵負担を軽減し、廃棄物管理を合理的なものとするためには、廃液中の核種を効率的に吸着分離する技術を確立する必要がある。

本研究では、高レベル脱硝廃液中に含まれるTRU核種、発熱元素(Cs, Sr)およびNaを吸着分離するため、各種無機イオン交換体に対するこれら核種の分配特性およびカラム吸着特性について検討した。結晶性アンチモン酸(C-SbA)に対しては、 Na^+ , Sr^{2+} および Am^{3+} が良好な分配特性を示し、H形モルデナイト(HSM)は Cs^+ に高い選択性を有することが分かった。これらの交換体を混合したカラムを用いることにより、脱硝廃液から Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} および Am^{3+} を効率的に吸着でき、硝酸および硝酸アンモニウムを溶離液とすれば、各核種を相互分離できる可能性が見いだされた。また、 Cs^+ 交換体として、Ni系フェロシアン化物を調製し、混合モル比を変化させて最適な調製条件を見いだした。本交換体は、 Cs^+ に高い選択性を示し、5 M NaNO_3 共存下で $10^5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 程度の高い K_d 値を示した。

本報告書は、東北大学 素材工学研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：080 D 0303

事業団担当部課室および担当者：東海事業所環境技術開発部 環境技術第一開発室

米谷 雅之

*：東北大学素材工学研究所

COMMERCIAL PROPRIETARY

PNC ZJ 1601 97-002

MARCH, 1997

**Study on the Adsorption and Elution Behavior of TRU Nuclides
and Selective Adsorption of Heat-Generating Elements**

Kenichi Akiba*

Abstract

The separation of radioactive nuclides from high-level liquid wastes (HLLW) is significant for reducing a burden to storage facilities of solidified wastes.

The adsorption properties of TRU nuclides, heat-generating elements and Na in denitrated HLLW have been studied by using various inorganic ion exchangers. A crystalline antimonic acid (C-SbA) exhibited a high distribution coefficient (K_d) for Na^+ , Sr^{2+} and Am^{3+} ions, and H-form of mordenite (HSM) had a high selectivity to Cs^+ . These nuclides were effectively adsorbed on the mixed column of C-SbA and HSM. The mutual separation seems to be possible by using HNO_3 and NH_4NO_3 as an eluent.

Ni-ferrocyanides (KNiFC) were prepared by precipitation method at various mixing ratios of Ni/Fe, and an optimum preparation condition was determined. The KNiFC had high K_d values of about $10^6 \text{ cm}^3/\text{g}$ for Cs^+ even in the presence of 5 M NaNO_3 , owing to its high selectivity to Cs^+ .

Work performed by Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku Univ. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

P N C Liaison: High Level Waste Technology Section(HTS)

Masayuki Yoneya

*: Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku Univ.

目 次

1. 研究目的	— 1
2. 無機イオン交換体に対する放射性核種の分配特性	— 2
2. 1 研究の概要	— 2
2. 2 交換体試料	— 3
2. 3 吸着速度	— 3
2. 4 分配実験	— 5
2. 5 結果と考察	— 5
2. 5. 1 吸着速度	— 6
2. 5. 2 分配特性	— 10
2. 5. 3 造粒アンチモン酸の交換容量	— 27
3. 交換体カラムによる核種の吸着・溶離特性	— 32
3. 1 研究目的	— 32
3. 2 カラム実験	— 32
3. 3 結果と考察	— 35
3. 3. 1 アンチモン酸カラムによる核種の吸着・溶離	— 35
3. 3. 2 混合カラムによる核種の吸着・溶離	— 40
4. Cs選択性の高い無機イオン交換体の調製およびCsの分配特性	— 45
4. 1 研究目的	— 45
4. 2 実 験	— 47
4. 2. 1 試料の調製	— 47
4. 2. 2 試料の分析	— 47
4. 2. 3 吸着速度	— 50
4. 2. 4 分配実験	— 50
4. 3 結果と考察	— 50
4. 3. 1 構造解析	— 51
4. 3. 2 組成分析	— 51
4. 3. 3 Cs ⁺ のイオン交換特性	— 60

4. 4 結 論	— 68
5. 総 括	— 72
参考文献	— 72

1. 研究目的

高レベル廃液の貯蔵設備は、崩壊熱に起因する発熱量によって制限される。その発熱量の多くは、核分裂生成物であるSrおよびCsなど一部の元素（発熱元素）に起因している。そこで、貯蔵設備の負担を軽減し、高レベル廃棄物管理をより合理的なものとするためには、これら発熱元素を高レベル廃液から分離しなければならない¹⁾。

高レベル廃液から発熱元素を効率的に分離するためには、予め廃液の酸性度を低下させる必要がある。例えば、ギ酸添加による脱硝では、酸性度をpH領域にまで低下させることが可能である²⁾。脱硝された高レベル廃液は、固液分離することによりSrおよびCsなどの溶解性の元素をろ液中に残し、その他の廃棄物成分は沈殿物として分離することができる³⁾。この脱硝操作によって、発熱元素はろ液中に移行するが、ろ液中には発熱元素以外に高濃度（約1M）のNaが含有されており、このNaを選択的に除去するための吸着剤の開発および吸着・溶離操作の手法を確立する必要がある。一方、TRU核種は、高レベル廃液脱硝時に沈殿側に分離されるものの、脱硝後のろ液中には依然として微量のTRU核種が含まれている¹⁾²⁾。このため、ろ液中に微量に含まれるTRU核種が吸着・溶離操作において、どのように挙動するかを定量的に把握しておく必要がある。さらに、SrおよびCsを吸着分離した場合、これらを吸着した吸着剤そのものを放射線・熱量の有効利用体として活用できるため、単位体積当たりの吸着量の大きい吸着剤について調査、検討する必要がある³⁾⁴⁾。

高レベル廃液中の放射性核種の選択的分離には、無機イオン交換体の高い核種選択性が利用できる⁵⁾。本研究では、脱硝廃液中に含有されるNa, Cs, Sr, AmおよびUを対象として、これら核種の無機イオン交換体に対する分配特性を調べ、交換体カラムによる相互分離の可能性について検討する。主な研究項目は以下の通りである。

- (1) 無機イオン交換体における放射性核種の分配特性
- (2) 無機イオン交換体カラムによる核種の吸着・溶離特性
- (3) Cs選択性の高い無機イオン交換体の調製およびCsの分配特性

2. 無機イオン交換体に対する放射性核種の分配特性

2. 1 研究の概要

脱硝廃液中に含有される核種として、 Na^+ 、 Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 Am^{3+} および UO_2^{2+} を対象として、これら核種の無機イオン交換体に対する分配特性を調べる。

Na^+ に選択性の高いイオン交換体としては、代表的なものとしてアンチモン酸が知られている^{①~⑧}。アンチモン酸は、無定形($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、ガラス状($\text{Sb}_2\text{O}_5 \sim 4\text{H}_2\text{O}$)、および立方晶系($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, C-SbAと略す)として存在するが、 Na^+ に高い選択性を示すのは、結晶性アンチモン酸(C-SbA)のみである。阿部ら^⑨によると、C-SbAでは、 Li^+ の分布係数が著しく小さく、 Na^+ は極めて高い分布係数を与えるとしている。これは、C-SbAを用いると市販の濃硝酸溶液中に微量に存在する Na^+ を選択的に除去することができるほど高い分布係数を有する。しかし、C-SbAは、従来より微粉末状のものしか得られておらず、カラム実験では扱いにくいという欠点を有している。本研究では、C-SbAの造粒体を用いて、上記核種の分配特性について検討するとともに、カラムを用いた吸着・溶離特性について検討した。

Am^{3+} および UO_2^{2+} に選択性のある無機イオン交換体としては、海水からのウランの採取に利用された含水酸化チタン^⑩が知られているほかは報告例は認められない。本研究では、上記アンチモン酸を含めたいいくつかの無機イオン交換体に対する Am^{3+} および UO_2^{2+} の分配特性を調べ、これら核種の吸着性について比較評価した。

Cs^+ に関しては、Cs選択性が高く、効率的に溶離できる交換体として従来よりゼオライトが知られている^{⑪~⑫}。本研究では、TRUおよびU等の加水分解しやすい核種を含有する脱硝廃液を対象としており、加水分解を抑えるためには溶液の酸性度をできる限り低下させておく必要がある。このため、吸着時に交換性カチオンであるアルカリ金属イオンを放出し、平衡pHを高める交換体、例えばNa形ゼオライトの使用は好ましくない。Cs選択性が高く、かつ吸着操作後、溶液の平衡pHを低下させる交換体としてはH形ゼオライトが考えられる^⑬。本研究では、H形モルデナイトのへ上記核種の分配特性について検討した。

2. 2 交換体試料

結晶性アンチモン酸(C-SbA)の造粒体は、東亞合成(株)製のIXE-300Gを用いた。造粒法としては、アンチモン酸粉末をシリカゾルと混練し、粒状に成型したものを300°Cで焼成して製造した。造粒アンチモン酸は、10-20, 20-35および65-200メッシュに分級し、飽和塩化アンモニウムの入った密封容器中で吸着水量を一定に保持したものを使用した。水素形モルデナイトは、Norton社製の造粒体(Zeolon-900H, HSMと略す)を20-32および32-48メッシュに分級し、吸着水量を一定に保持したもの用いた。

本研究では上記交換体との比較のため、多種類の無機イオン交換体を使用した。本研究で用いた交換体の一覧をTable 1に示す。ここで、造粒リン酸ジルコニウム(α -ZrP, 東亞合成(株), IXE100G)および造粒アンチモン酸スズ(東亞合成(株), IXE-1200G)はアンチモン酸と同様の方法で造粒されている。 Cs^+ に選択性の高い交換体としては、Fulka製のフェロシアン化コバルト(KCoFC, 30-60メッシュ)、和光純薬工業(株)製で粉末状のモリブドリン酸アンモニウム(AMP)およびリンタンクステン酸(AWP)および各種ゼオライトを用いた。ゼオライトは、いずれも20-32メッシュに分級したもの用いた。

2. 3 吸着速度

交換体に対する放射性核種の吸着率の時間変化を、バッチ法により調べた。すなわち、所定量(0.167 g)の造粒交換体およびRI溶液(50 cm³)を、25°Cで9日間振とうした。一定時間毎に液相をサンプリングし、遠心分離(3,000 rpm, 10分)後、 γ 放射能をNaI(Tl)シンチレーション計数装置で測定した。吸着率(R , %)は次式により算出した。

$$R = \{(A_0 - A_t) / A_0\} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

ここで、 A_0 および A_t は、それぞれ初期およびt時間後の液相の γ 放射能である。対象とした放射性核種は、²²Na, ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, ⁶⁰Co, ¹⁵²Euおよび²⁴¹Amであり、キ

Table 1 使用した無機イオン交換体の一覧

交換体	製造元および产地	組成
アンチモン酸(C-SbA)	東亞合成(株), IXE-100G	Sb ₂ O ₃ · 4H ₂ O
アンチモン酸スズ	同上, IXE-1200G	Sb ₂ O ₃ · 4H ₂ O/SnO ₂ · nH ₂ O
α -リン酸ジルコニウム(α -ZrP)	同上, IXE-100G	Zr(HPO ₄) ₂ · nH ₂ O
Nasicon型リン酸ジルコニウム	同上, IXE-150G	HZr ₂ (PO ₄) ₃
フェロシアン化コバルト(KCoFC)	Fulka	K ₂ [CoFe(CN) ₆]
りんモリブデン酸アンモニウム(AMP)	和光純薬工業(株)	(NH ₄) ₂ PO ₄ · 12MoO ₃ · 3H ₂ O
りんタンクス滕酸アンモニウム(AMP)	同上	(NH ₄) ₂ PO ₄ · 12W ₃ O ₁₂ · 3H ₂ O
A型ゼオライト	和光純薬工業(株)	Na _{1.2} [(AlO ₂) _{1.2} (SiO ₂) _{1.2}] · 27H ₂ O
X型ゼオライト	同上	Na _{8.8} [(AlO ₂) _{8.8} (SiO ₂) _{10.8}] · 264H ₂ O
Y型ゼオライト	Norton, SK-40	Na _{8.8} [(AlO ₂) _{8.8} (SiO ₂) _{13.8}] · 250H ₂ O
チャバサイト	Linde, IE-96	Na ₄ [(AlO ₂) ₄ (SiO ₂) ₈] · 13H ₂ O
フェリエライト	東ソー, HSZ-700KOD	0.26Na ₂ O · 0.74K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 12.3SiO ₂ · 6.5H ₂ O
Na形モルデナイト(NaSM)	Norton, Zeolon-900Na	Na _{1.7} [(AlO ₂) _{1.7} (SiO ₂) _{3.7}] · 24H ₂ O
H形モルデナイト(HSM)	同上, Zeolon-900H	H _{1.7} [(AlO ₂) _{1.7} (SiO ₂) _{3.7}] · nH ₂ O
天然モルデナイト	川原子、宮城県	
クリノブチロライト	ニツ井、秋田県	

キャリア濃度は、Am(2.1×10^{-9} M(= mol/dm³))以外はいずれも10 ppmとした。²²Naの吸着では 10^{-2} M HNO₃溶液を用い、他の核種では0.1 M (H, Na)NO₃溶液により初期pHを2に調整して吸着実験を行った。²²Na, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Coおよび¹⁵²Euは、日本アイソトープ協会から購入したものを希釈して用いた。²⁴¹Amは、酸化物(Radiochemical Centre, 英国)をHNO₃-HF溶液で加熱溶解後、硝酸溶液で希釈して用いた。⁸⁵Srは、⁸⁶Srを濃縮したSrCO₃をターゲットとして、東北大学核理研のLINACの制動放射線を利用して、⁸⁶Sr(γ , n)⁸⁵Sr反応により製造した。

2. 4 分配実験

RI溶液(50 cm³)と無機イオン交換体(0.167 g)を、液固比(V/m)300で一定時間振とう後、液相を遠心分離し、上記と同様の方法で γ 放射能を測定し、分配係数(K_d , cm³/g)を次式により算出した。

$$K_d = \{(A_i - A_f)/A_i\} \times V/m \quad (\text{cm}^3/\text{g}) \quad (2)$$

ここで、 A_i および A_f は、それぞれ初期および振とう後の γ 放射能である。対象核種は、吸着速度の実験で用いた核種および²³⁷Uを用いた。²³⁷Uは、U₃O₈を東北大学核理研のLINACの制動放射線を利用して、²³⁸U(γ , n)²³⁷U反応により製造した。照射試料をTBP抽出法により分離精製して実験に使用した。Am(2.1×10^{-9} M)およびU(2.3×10^{-8} M)を除き、溶液中のキャリア濃度は10 ppmとし、初期pHは1~4の範囲で分配実験を行った。Na⁺の吸着では、硝酸溶液のみで初期pHを調整し、他のイオンでは0.1 M (H, Na)NO₃溶液を用いた。実験は25°Cの恒温室中で行い、振とう時間は5~9日間とした。

2. 5 結果と考察

無機イオン交換体への放射性核種の吸着について、吸着速度および分配特性の面から検討した。吸着速度に関しては、造粒したアンチモン酸、アンチモン酸スズおよびリン酸ジルコニウムを主な対象とした。分配特性に関しては、分配に及

ぼすパラメータとして、酸性度および共存イオン濃度を変化させて比較検討した。特に、 Am^{3+} の分配では、本研究で用いた全ての交換体について分配特性を調べた。各交換体への核種の分配を総合的に評価し、カラムによる吸着・溶離の基礎データとする。

2. 5. 1 吸着速度

(1) アンチモン酸

アンチモン酸(C-SbA)に対する放射性核種の吸着率の時間変化をFig. 1に示す。 Na^+ は吸着速度が大きく、ほぼ5日で100%吸着するのに対し、 Cs^+ は本実験の期間内では吸着はほとんど認められなかった。 Cs^+ の吸着では0.1 M (H, Na) NO_3 溶液を用いており、 Na^+ が優先的にアンチモン酸に吸着し、 Cs^+ の吸着が阻止されたためと考えられる。 Sr^{2+} と Co^{2+} の吸着速度には大きな差が認められ、 Sr^{2+} は初期1日までの吸着速度は大きく、それ以降は徐々に低下する傾向がみられるのに対して、 Co^{2+} は吸着率が10%程度であり吸着性は低い。 Am^{3+} は約10日で100%の吸着率を示したが、 Eu^{3+} は Sr^{2+} と同程度の吸着速度を示した。初期3時間までの吸着速度の序列は、 $\text{Am}^{3+} > \text{Na}^+ \gg \text{Sr}^{2+} > \text{Eu}^{3+} \gg \text{Co}^{2+} > \text{Cs}^+$ であった。

(2) アンチモン酸スズ

アンチモン酸スズに対する放射性核種の吸着率の時間変化をFig. 2に示す。アンチモン酸に対する Na^+ の高い選択性により、前述のアンチモン酸の場合と同様の傾向が認められた。 Sr^{2+} および Co^{2+} とともに9日間振とうしても平衡には達していない。アンチモン酸に対する Co^{2+} の吸着は困難であったが、アンチモン酸スズでは1週間で約80%の吸着率を示した。3価カチオンでは、いずれも1週間程度では平衡に達している。初期3時間での吸着速度の序列は、 $\text{Am}^{3+} > \text{Na}^+ \gg \text{Eu}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Sr}^{2+} \gg \text{Cs}^+$ であった。

(3) リン酸ジルコニウム

リン酸ジルコニウムに対する放射性核種の吸着率の時間変化をFig. 3に示す。1価カチオンの場合には、 Cs^+ では1日以降で約80%の吸着に達しているが、 Na^+ では50%程度であり、平衡到達には約3日間を要した。2価カチオンでは、 Co^{2+} および Sr^{2+} の吸着率は、1時間程度で平衡値に達し、いずれも10%程度の吸着率を

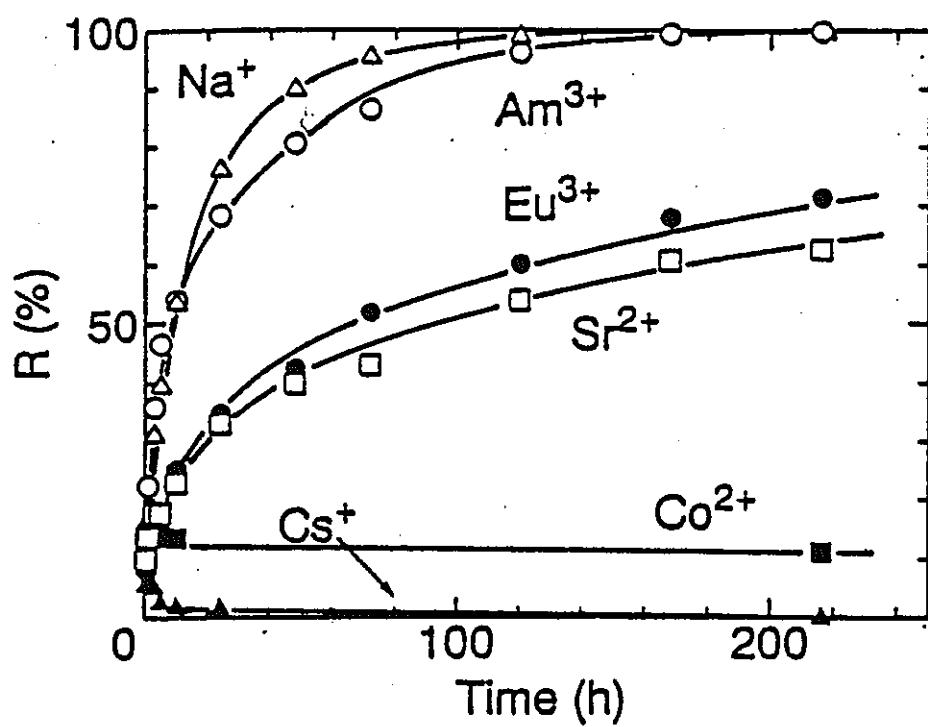


Fig. 1 アンチモン酸(C-SbA)に対する核種の吸着速度

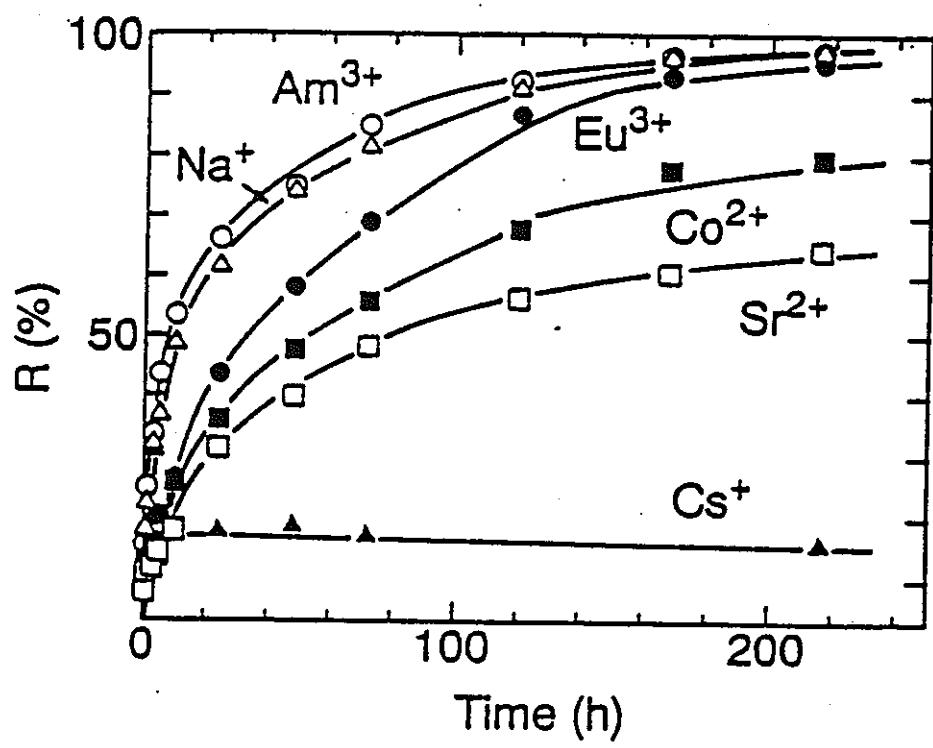


Fig. 2 アンチモン酸スズに対する核種の吸着速度

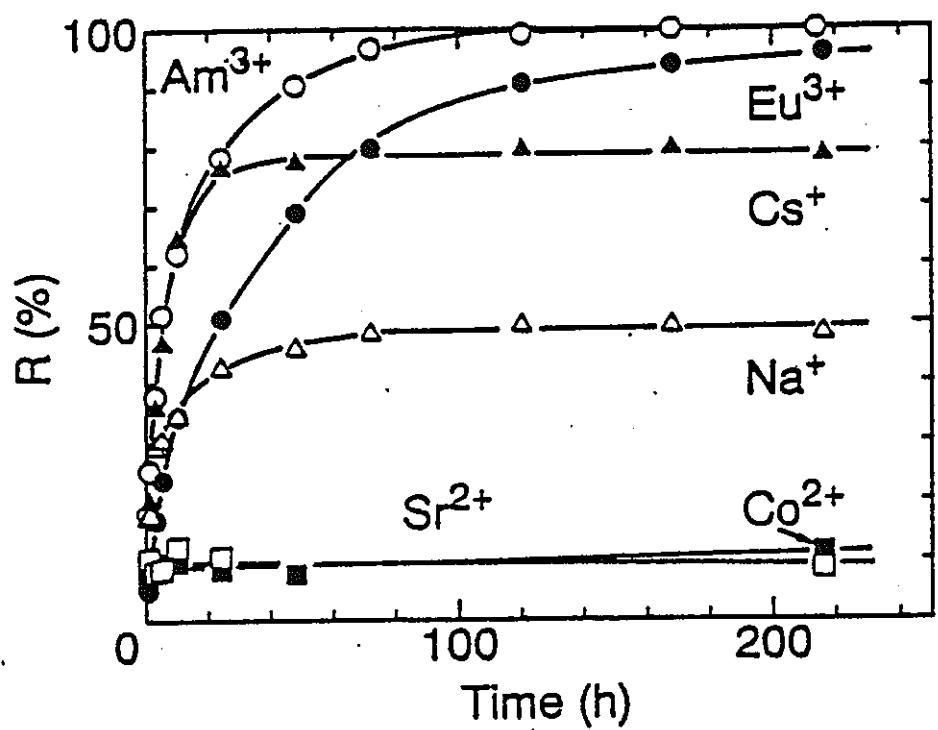


Fig. 3 リン酸ジルコニウム(α -ZrP)に対する核種の吸着速度

示した。3価カチオンでは、 Am^{3+} はほぼ4日で100%の吸着率に達し、 Eu^{3+} は平衡到達まで約1週間を要し、吸着率は95%程度であった。吸着速度を、初期3時間での吸着率を基に比較すると、 $\text{Am}^{3+} > \text{Cs}^+ >> \text{Na}^+ > \text{Eu}^{3+} >> \text{Sr}^{2+} \approx \text{Co}^{2+}$ の序列であった。いずれの交換体に対しても、 Am^{3+} の吸着速度は大きく、アンチモン酸およびアンチモン酸スズに対しては、 Na^+ の吸着速度が大きい結果が得られた。

2. 5. 2 分配特性

造粒交換体への放射性核種の分配特性について検討した。吸着速度の結果から、造粒したアンチモン酸への Am^{3+} および Na^+ の吸着性が高いことから、アンチモン酸については、分配に及ぼすいくつかのパラメータを変化させて分配特性を検討した。

(1) アンチモン酸への核種の分配

① 平衡pHの影響

アンチモン酸に対する核種の分配と平衡pHとの関係を、Fig. 4(a)～(c)に示す。 Na^+ の場合を除き、いずれも初期pHに比べて平衡pHは低下し、平衡pHは1～2の狭い範囲となった。アンチモン酸が Na^+ を選択的に取り込み、液中の H^+ 濃度が増大したためと考えられる。1価カチオンの分配では、 Na^+ の K_d 値は $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$ と大きく、 Na^+ に対して高い選択性を有することが分かる。 Cs^+ では、平衡pHの増加にともない K_d 値が急激に低下した。アンチモン酸では Na^+ に比べて Cs^+ の選択性が低く、溶液中に共存する Na^+ 濃度の影響を受けるためと考えられる。2価カチオンでは、 Sr^{2+} と UO_2^{2+} は同程度の K_d 値を示すが、 Co^{2+} の K_d 値とは2桁程度の差が認められた。3価カチオンでは、 K_d 値に対する平衡pHの影響はほとんど認められず、 Am^{3+} イオンの吸着性の高いことが分かる。平衡pH 2で K_d 値を比較した場合の序列は、 $\text{Na}^+ > \text{Am}^{3+} > \text{Sr}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cs}^+$ であった。

② 硝酸濃度の影響

Fig. 5は、 Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} および Am^{3+} の分配に及ぼす硝酸濃度の影響を示す。図から明らかなように、酸濃度の増加に伴い K_d 値は低下する傾向が認められ、イオン価数の高いものほど急激に低下し、イオン交換反応が支配的であることが示唆される。ただし、 Na^+ は高濃度(5 M)の硝酸が共存しても K_d 値は 10^3 以上の

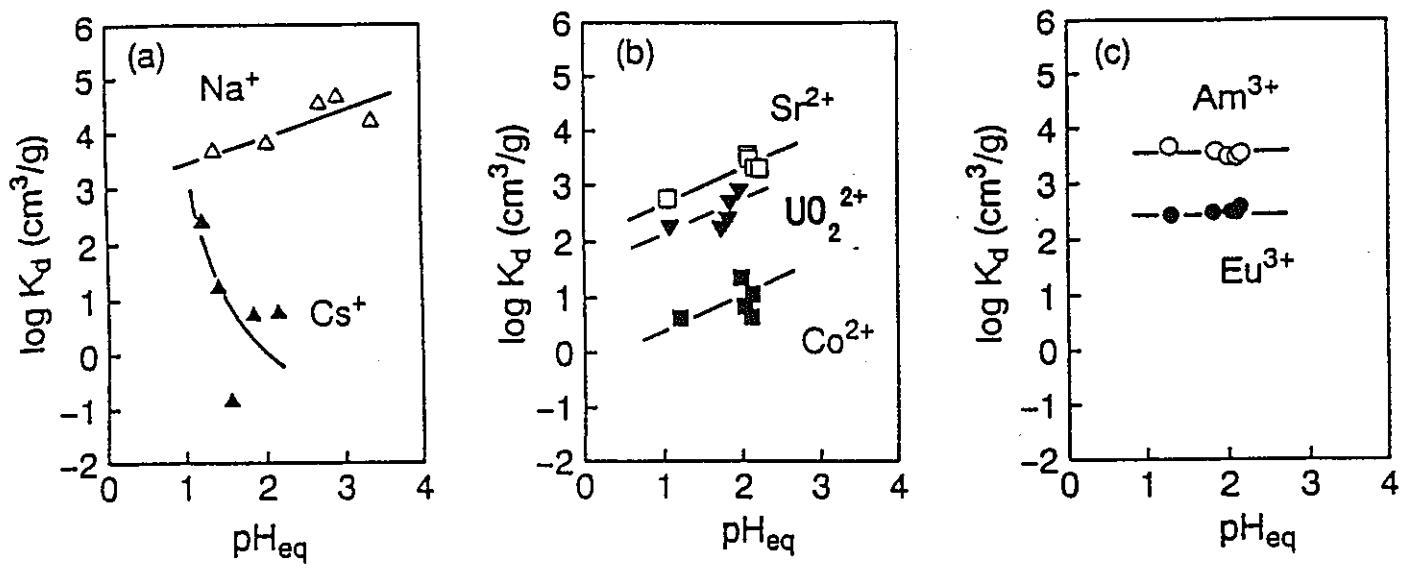


Fig. 4 アンチモン酸に対する核種の分配と平衡pHとの関係

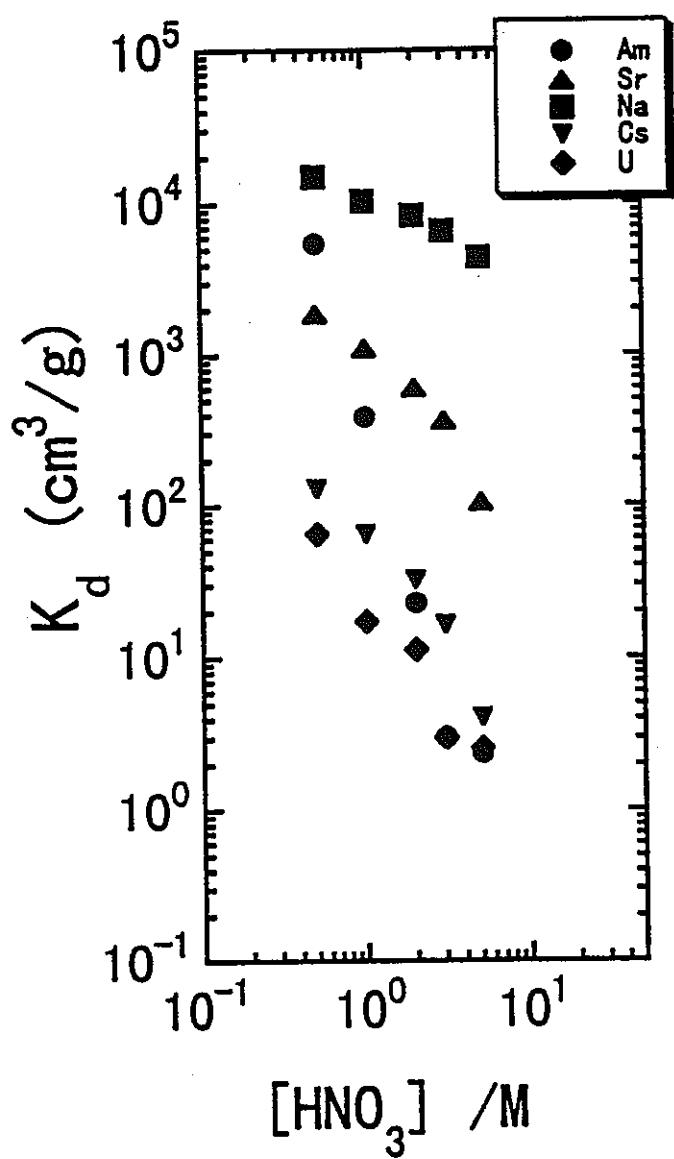


Fig. 5 アンチモン酸への核種の分配に及ぼす硝酸濃度の影響

高い値を示している。このため、いったんアンチモン酸に Na^+ が吸着すると、硝酸での溶離は困難と考えられる。高濃度(5 M)の硝酸溶液中の各核種の K_d 値の序列は以下の通りである。



③ Na^+ 濃度の影響

Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} および Am^{3+} の分配に及ぼす共存する Na^+ 濃度の影響をFig. 6に示す。 Am^{3+} は1 Mの Na^+ 共存下でも 10^4 程度の高い値を示し吸着性の高いことが分かる。 UO_2^{2+} および Sr^{2+} も、 10^{-2} M Na^+ 共存下まで 10^2 以上の高い K_d 値を示す。一方、 Cs^+ は共存する Na^+ 濃度の影響が大きく、 Na^+ 濃度が増加すると K_d 値は急激に低下した。このため、脱硝廃液中の Am^{3+} , Sr^{2+} および UO_2^{2+} はアンチモン酸カラムで吸着分離可能であるが、 Cs^+ の吸着には他の交換体を使用する必要がある。

④ NH_4^+ 濃度の影響

溶離剤として考えられる NH_4^+ 塩(NH_4NO_3)が共存した場合の、各核種の K_d 値をFig. 7に示す。共存する NH_4^+ 濃度が増加すると K_d 値は低下する傾向が認められ、高濃度(5 M)の NH_4NO_3 が共存した場合の各核種の K_d 値の序列は以下の通りである。



K_d 値の大きさからみて、 Cs^+ 以外は NH_4^+ 塩溶液による溶離は困難と考えられる。

(2) アンチモン酸スズへの核種の分配

アンチモン酸スズに対する核種の分配と平衡pHとの関係を、Fig. 8(a)～(c)に示す。アンチモン酸の場合に比べて、各核種の K_d 値には大きな差は認められず、いずれもpH 1～3の領域で 10^2 ～ 10^3 cm³/gの値を示した。本交換体でも Cs^+ の分配は、平衡pHの増加にともない低下する傾向が認められた。平衡pH 2で各核種の K_d 値を比較すると、 $\text{Am}^{3+} > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cs}^+$ の序列であった。

(3) リン酸ジルコニウムへの核種の分配

リン酸ジルコニウム(α -ZrP)に対する核種の分配と平衡pHとの関係を、Fig. 9(a)～(c)に示す。いずれの核種でも平衡pHと K_d の対数値との間には直線関係があ

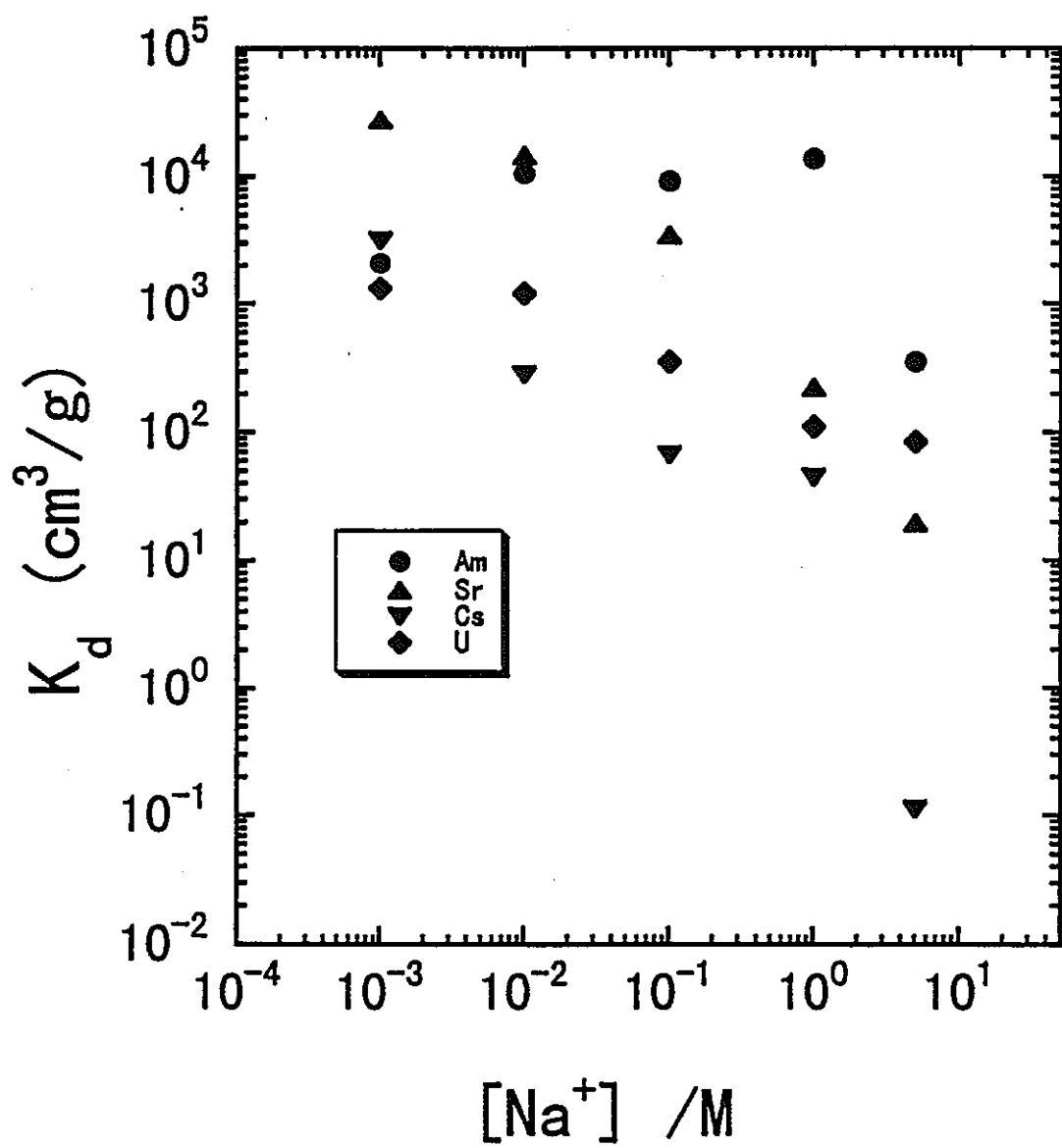


Fig. 6 アンチモン酸への核種の分配に及ぼす Na^+ 濃度の影響

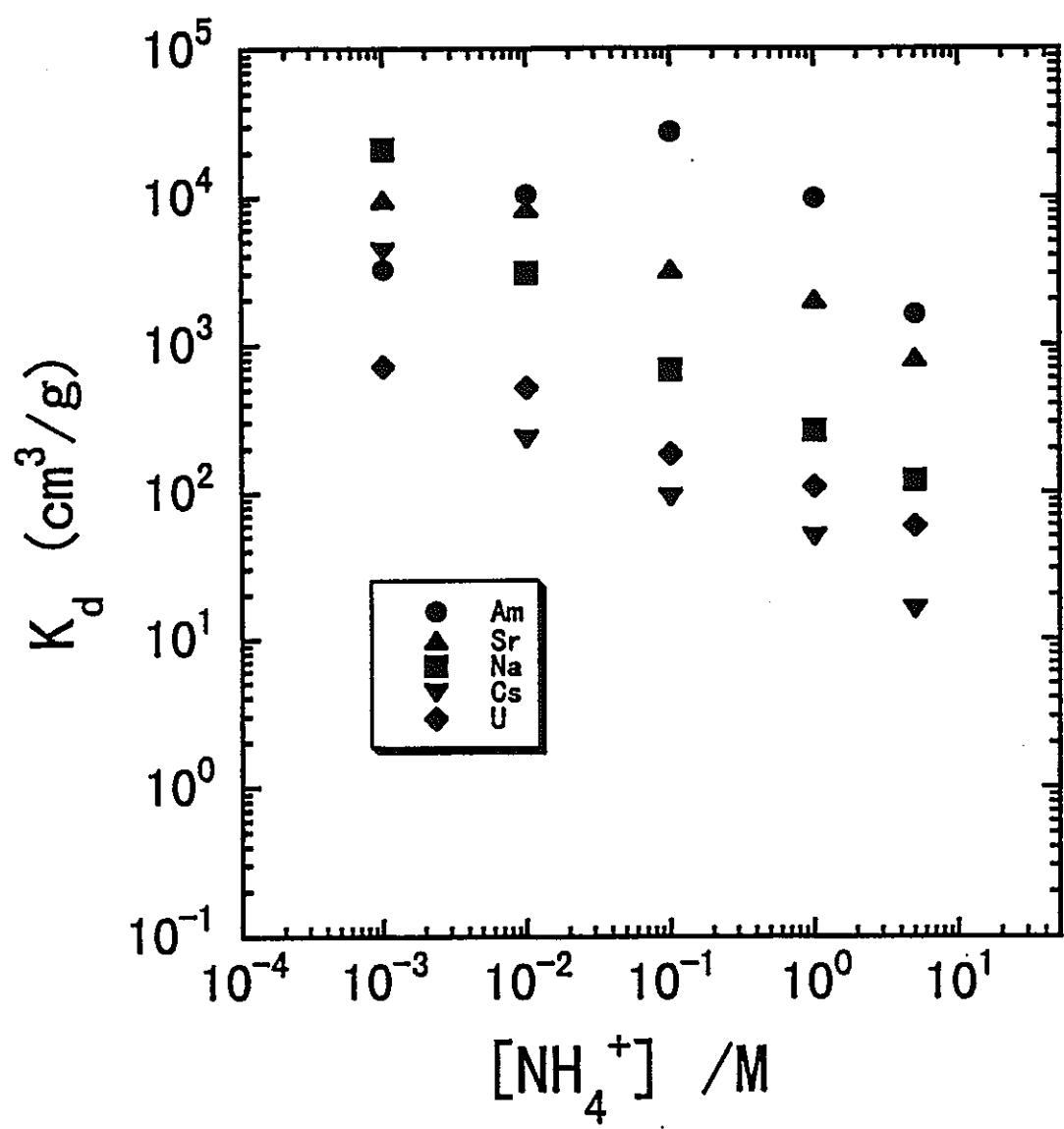


Fig. 7 アンチモン酸への核種の分配に及ぼす NH_4^+ 濃度の影響

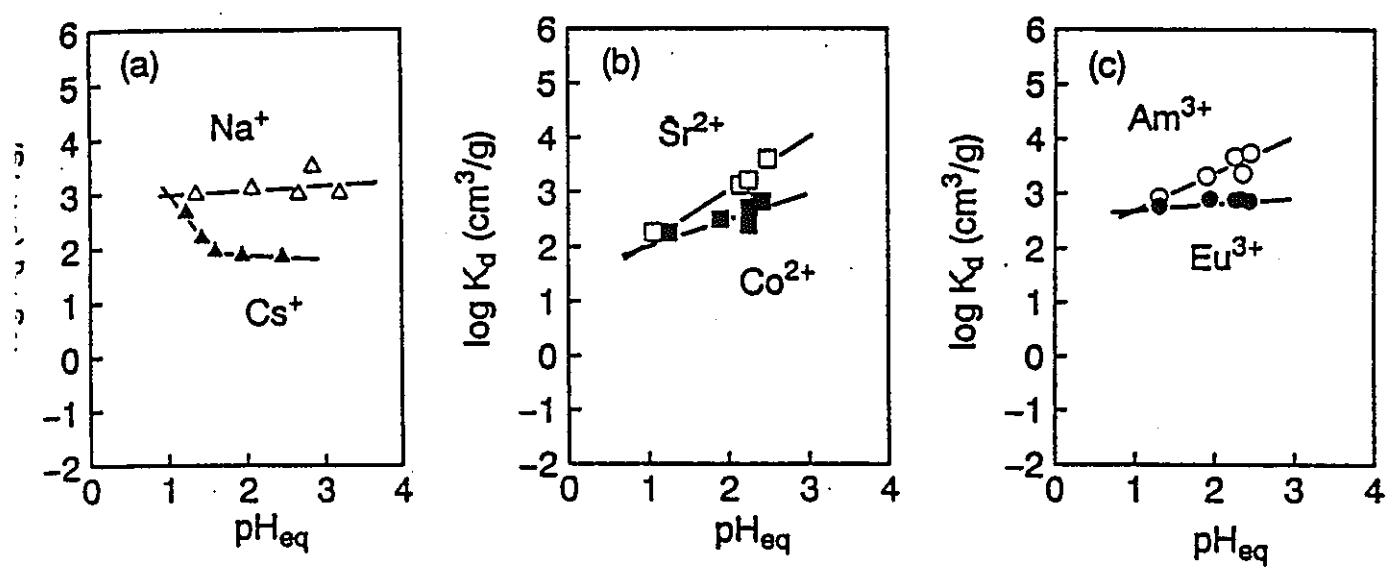


Fig. 8 アンチモン酸スズに対する核種の分配と平衡pHとの関係

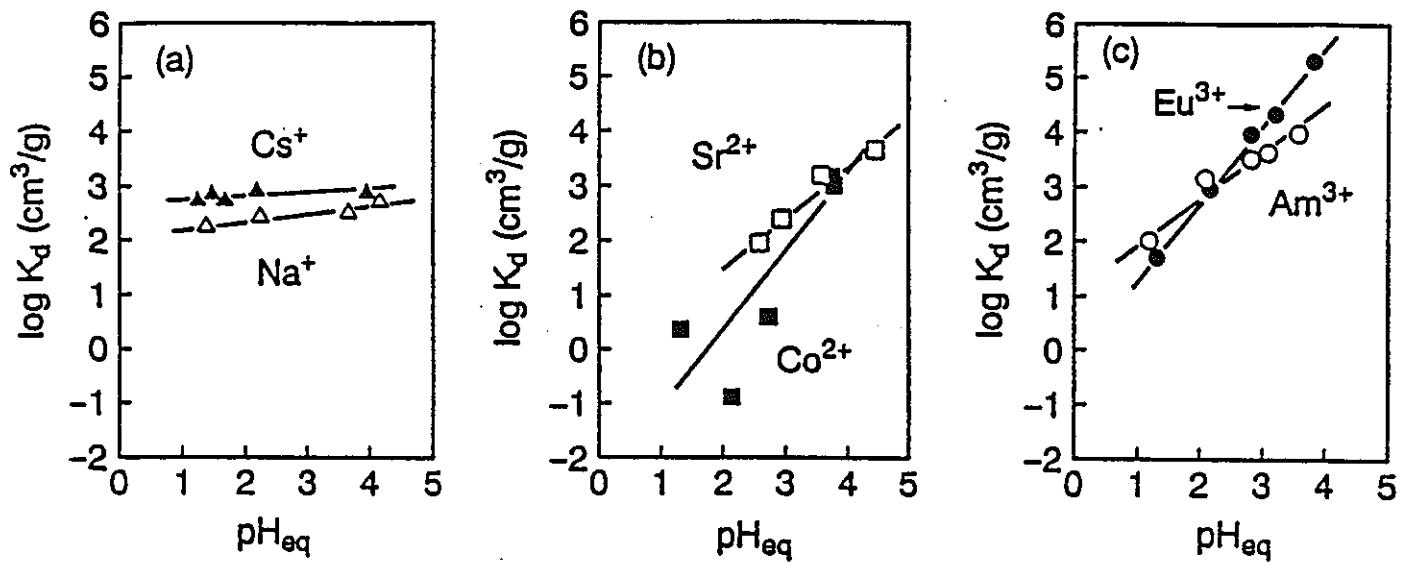


Fig. 9 リン酸ジルコニウムに対する核種の分配と平衡pHとの関係

り、価数の増加と共に直線の傾きも増加する傾向が認められ、イオン交換反応であることが示唆される。 K_d 値を平衡pH 3で比較した場合の序列は、 $\text{Eu}^{3+} > \text{Am}^{3+} > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ であり、3価カチオンが高い選択性を示した。

(4) 造粒交換体に対する Am^{3+} および Eu^{3+} の分配の比較

いずれの造粒交換体に対しても3価カチオンは高い吸着性を示した。各造粒体への Eu^{3+} および Am^{3+} の分配に及ぼす Na^+ 濃度の影響を調べ、その結果をFig. 10およびFig. 11に示す。リン酸ジルコニウム (IXE-150G) に対する Eu^{3+} の吸着では、共存する Na^+ 濃度が0.1 Mまでは、 K_d 値は $10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の高い値を示したが、それ以上の濃度では急激に低下した。アンチモン酸 (IXE-300G) およびアンチモン酸スズ (IXE-1200G) では、 Na^+ 濃度の増加と共に、 K_d 値は単調に低下する傾向が認められた。これらの交換体に対して Na^+ は高い選択性を有するため、同一の Na^+ 濃度で Eu^{3+} の K_d 値を比べると、これらの交換体に対する K_d 値はリン酸ジルコニウムのそれに比べて小さいことが分かる。一方、 Am^{3+} の吸着では、いずれの交換体でも、 $10^{-2} \sim 1 \text{ M}$ の Na^+ 濃度領域で、 Am^{3+} の K_d 値は極大を示す傾向が認められた。リン酸ジルコニウムに対する Am^{3+} の吸着では、 Na^+ 濃度が $10^{-3} \sim 5 \text{ M}$ の範囲で、 K_d 値は $10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の高い値を示した。

(6) Am^{3+} の分配係数の比較

上記造粒交換体以外の交換体に対する Am^{3+} の分配と平衡pHとの関係をまとめてFig. 12(a)～(m)に示す。また、 K_d 値を初期pH 2 (0.1 M (H, Na)NO₃)で比較した結果をTable 2に示す。ゼオライトはH形以外はいずれも平衡pHが上昇する傾向があり、Y型ゼオライトおよび天然モルデナイトが高い K_d 値 ($1.2 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$)を示した。ゼオライト以外の造粒交換体では、アンチモン酸が最も高い K_d 値 ($3.9 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$)を示し、 Am^{3+} に対して高い吸着能を有することが分かる。一方、Csに選択性の高いフェロシアン化物 (KCoFC) およびヘテロポリ酸 (AMP, AWP) への Am^{3+} の吸着性は低い。

(7) 水素形モルデナイトへの核種の分配

ゼオライトの中でも、モルデナイトはCs⁺に対して高い選択性を示すことが知られている¹⁴⁾。ただし、Na形モルデナイトを吸着剤として使用すると溶液の平衡pHは上昇する傾向がある。 Am^{3+} およびUO₂²⁺等の核種とCs⁺を分離するためには、核種の加水分解を抑えるため、H形モルデナイトの使用が有効と考えられる。本実験では、カラム実験の基礎データを得るために、H形モルデナイトに対する各核種

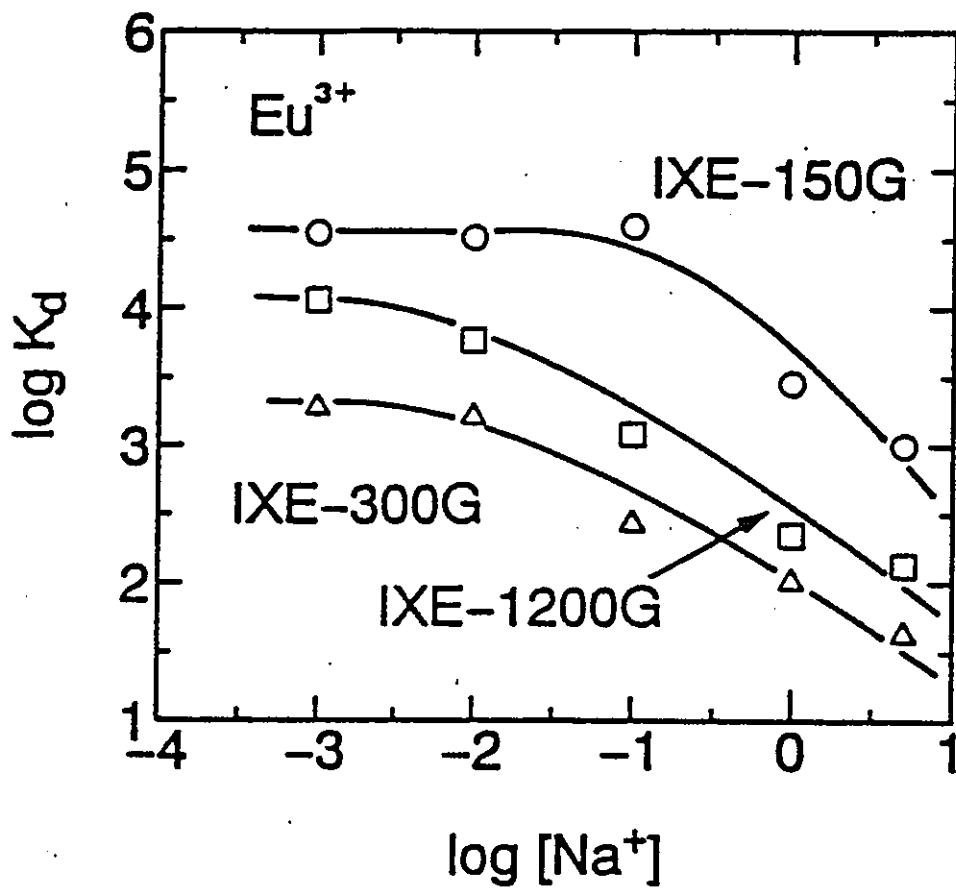


Fig. 10 造粒交換体に対する Eu^{3+} の分配と共存する Na^+ 濃度との関係

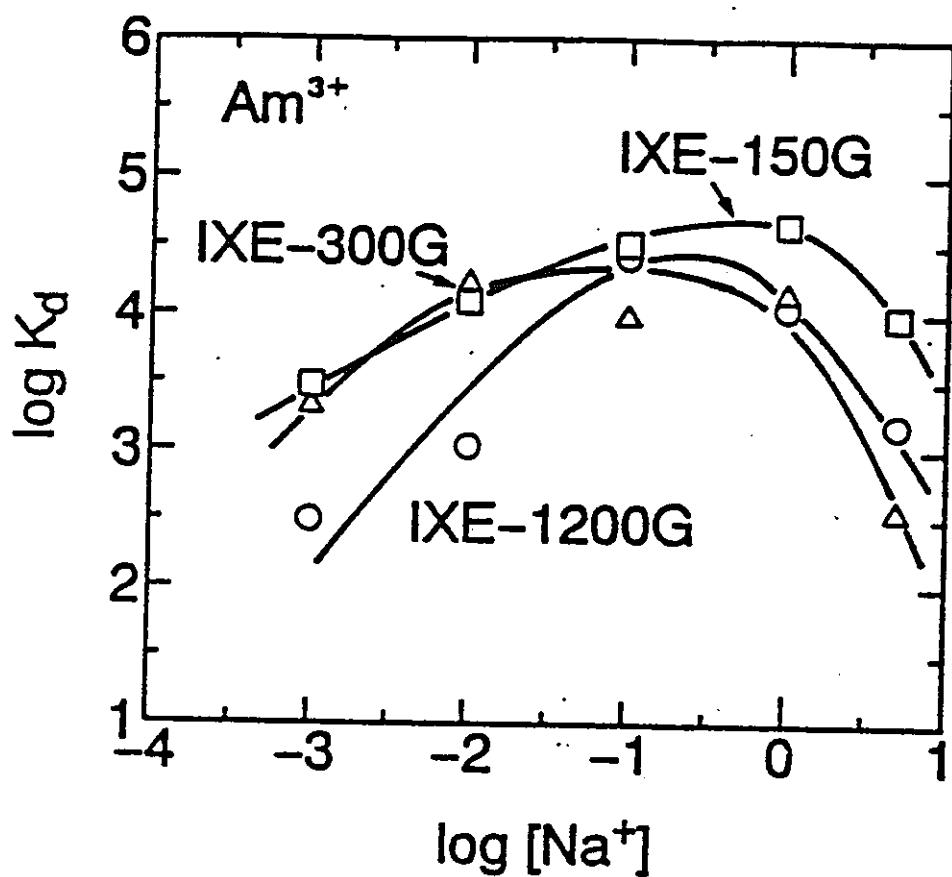
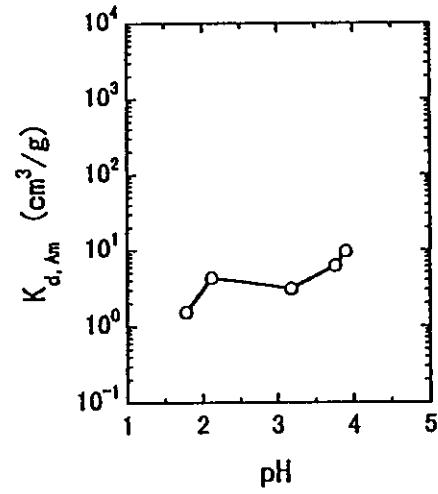
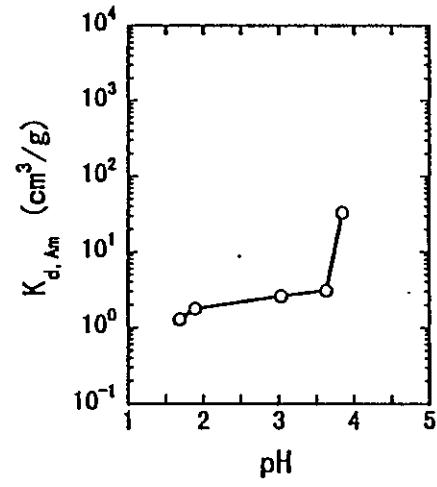


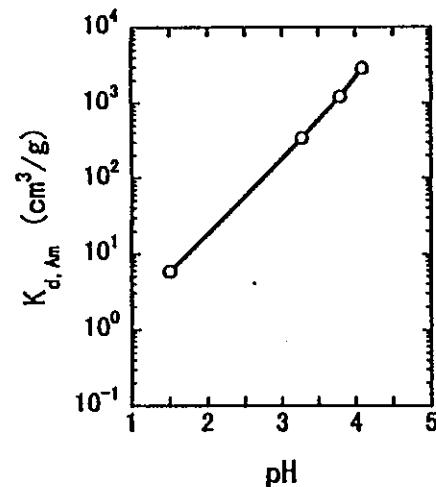
Fig. 11 造粒交換体に対するAm³⁺の分配と共存するNa⁺濃度との関係



(a) A型ゼオライト

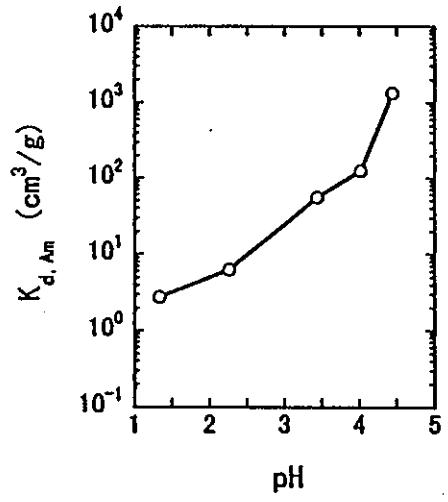


(b) X型ゼオライト

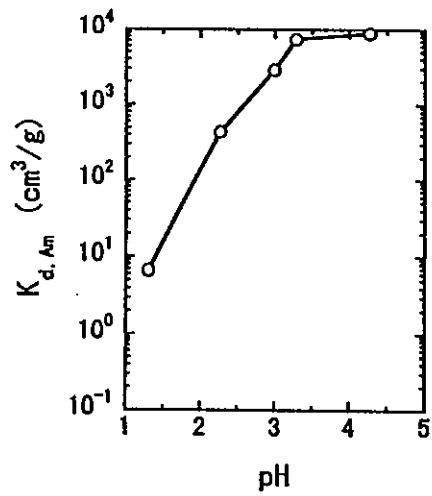


(c) Y型ゼオライト

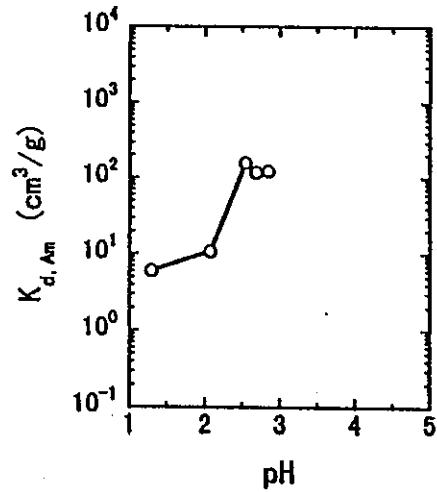
Fig. 12 各種ゼオライトへのAmの分配と平衡pH



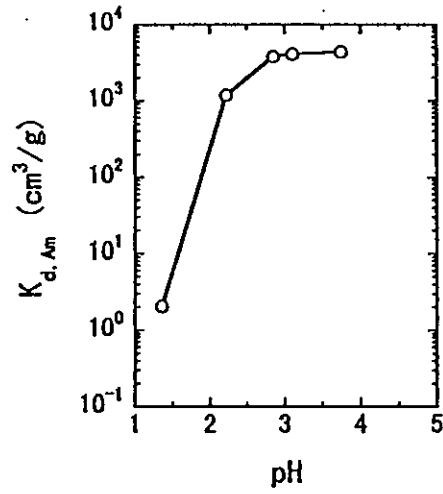
(d) フェリエライト



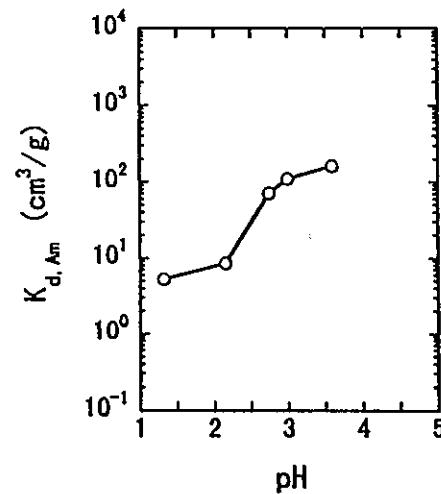
(e) Na形合成モルデナイト



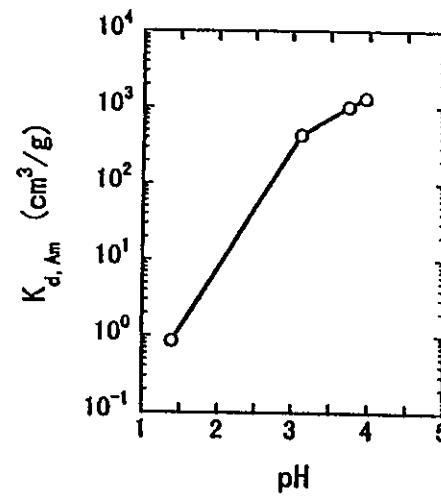
(f) H形合成モルデナイト



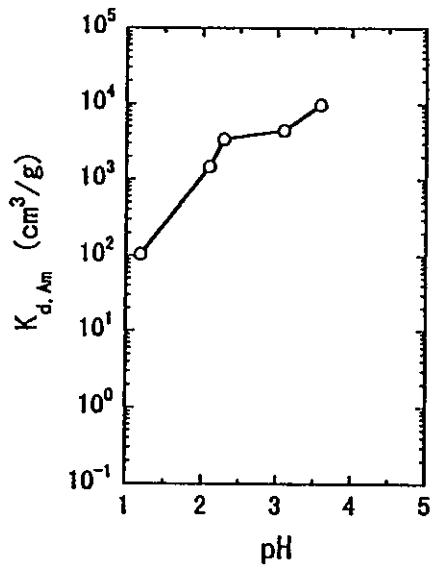
(g) 天然モルデナイト



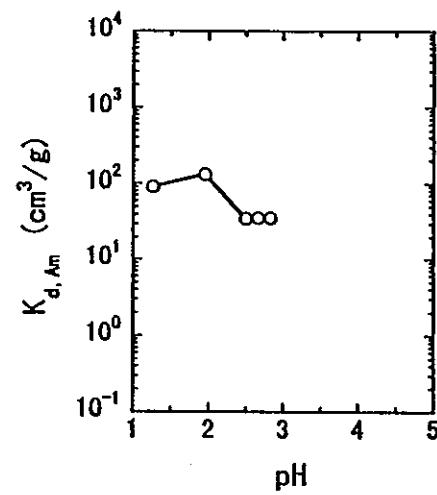
(h) クリノプチロライト



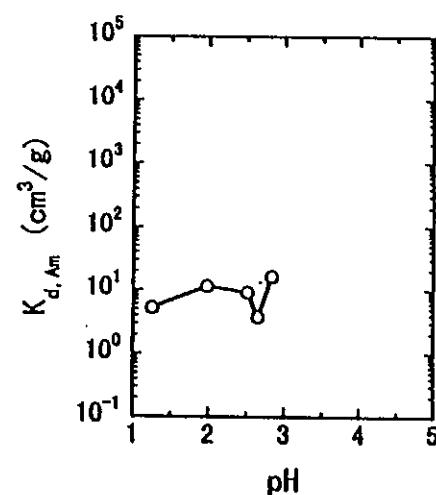
(i) チャバサイト



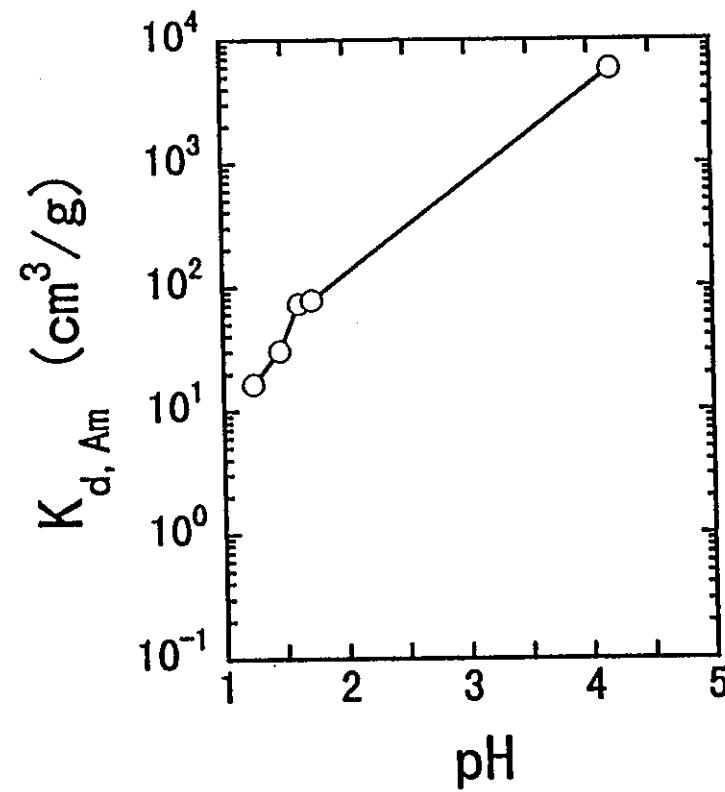
(j) NASICON型ZrP



(k) りんモリブデン酸アンモニウム(AMP)



(l) りんタンゲステン酸アンモニウム(AWP)



(iii) Co系フェロシアン化物 (KCoFC)

Table 2 各種交換体のA_mの分配係数(初期pH 2での比較)

使用交換体	K _d (cm ³ /g) [平衡pH]	使用交換体	K _d (cm ³ /g) [平衡pH]
A型ゼオライト	9.6 [3.90]	チャバサイト	4.3×10 ² [3.11]
X型ゼオライト	3.3×10 ¹ [3.84]	α-リン酸ジルコニウム	1.0×10 ³ [2.04]
Y型ゼオライト	1.2×10 ³ [3.79]	NASICON型 Zr-P	1.5×10 ³ [2.09]
フェリエライト	6.4 [2.26]	結晶性アンチモン酸	3.9×10 ³ [1.85]
Na型モルデナイト	4.4×10 ² [2.26]	アンチモン酸スズ	2.1×10 ³ [1.90]
H型モルデナイト	1.0×10 ¹ [2.07]	KCoFC	4.5×10 ¹ [2.18]
天然モルデナイト	1.2×10 ³ [2.22]	AWP	1.1×10 ¹ [1.98]
クリノブチロライト	8.6 [2.15]	AMP	1.3×10 ² [1.95]

の分配を調べた。

① 平衡pHおよび硝酸濃度の影響

各核種の分配と平衡pHおよび硝酸濃度の関係をFig. 13に示す。pH領域では、 Cs^+ の K_d 値は 10^3 以上の高い値を示しており、 Cs^+ に高い選択性を有することが分かる。 Cs^+ 以外の核種はいずれも 10^2 以下でありH形モルデナイトに対する吸着性は低い。特に、2価カチオンである Sr^{2+} および UO_2^{2+} の K_d 値は10以下でありほとんど吸着しない。硝酸共存下では、酸濃度の増加に伴いいずれの核種も低下する傾向が認められ、高濃度(5 M)の硝酸溶液を溶離剤として用いれば、 Cs^+ 以外の核種は溶離可能と考えられる。

② Na^+ 濃度の影響

各核種の分配と共存する Na^+ 濃度との関係をFig. 14に示す。いずれの核種も Na^+ 濃度の増加に伴い、 K_d 値は低下する傾向が認められる。脱硝廃液中の Na^+ 濃度は約0.92 Mであり、この濃度領域では Cs^+ の K_d 値は 6×10^2 程度であることから、カラム使用により十分吸着分離可能である。 Cs^+ 以外の核種の吸着性は低く、 K_d 値は10以下であった。

③ NH_4^+ 濃度の影響

Fig. 15は、核種の分配と共存する NH_4^+ 濃度との関係を示す。いずれの核種も NH_4^+ 濃度の増加に伴い K_d 値は低下し、 Na^+ が共存した場合より K_d の低下は著しい。いずれの核種に対しても、溶離剤としては NH_4^+ 塩溶液が有効と考えられる。

2. 5. 3 造粒アンチモン酸に対する核種の交換容量

造粒アンチモン酸に対するアルカリ金属イオン(M^+ : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)の交換容量を、 $\text{H}^+ \rightleftharpoons M^+$ 交換率の測定および放射能測定により調べた。交換率の測定では、各イオン濃度を0.1 Mとし、一定容のイオン溶液にアンチモン酸を添加して調べた。すなわち、連続的に溶液のpH変化を調べ、アンチモン酸中の H^+ と液中のアルカリ金属イオンとの交換率を求めて交換容量を見積もった。Fig. 16は、振とう時間によるアルカリ金属イオンの吸着量の変化を示す。 Na^+ が飽和に到達する時間は他のイオンに比べてはやく、 Na^+ の交換容量は2.26 meq/gであった。交換容量の序列は、以下の通りであった。

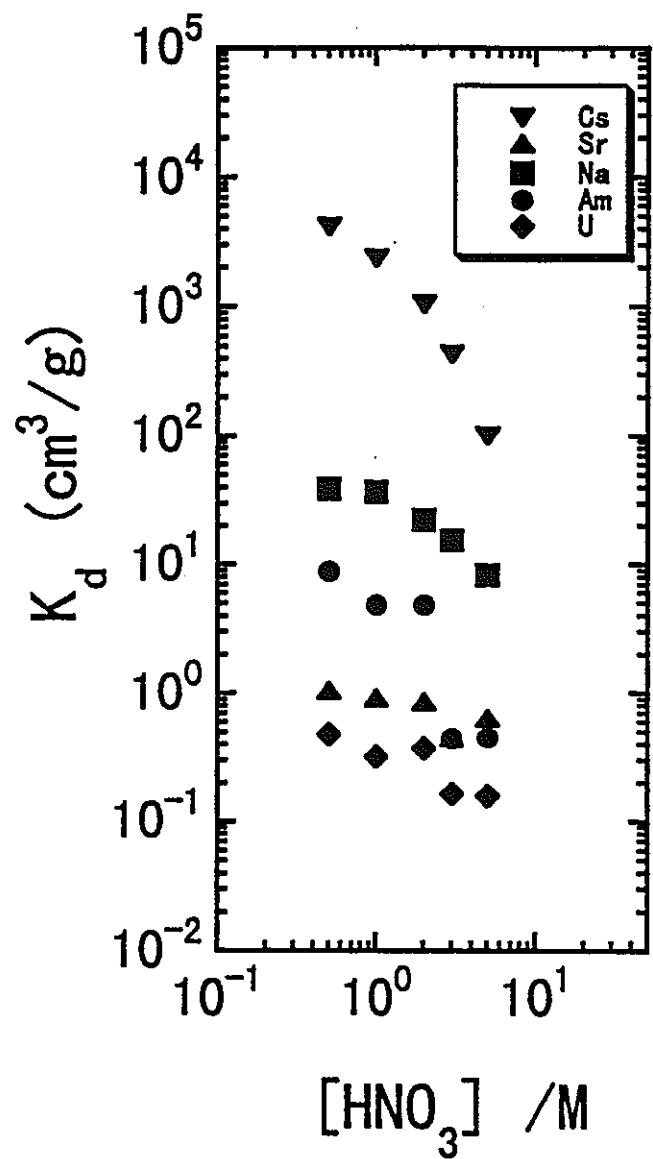


Fig. 13 H形モルデナイトへの核種の分配に及ぼす硝酸濃度の影響

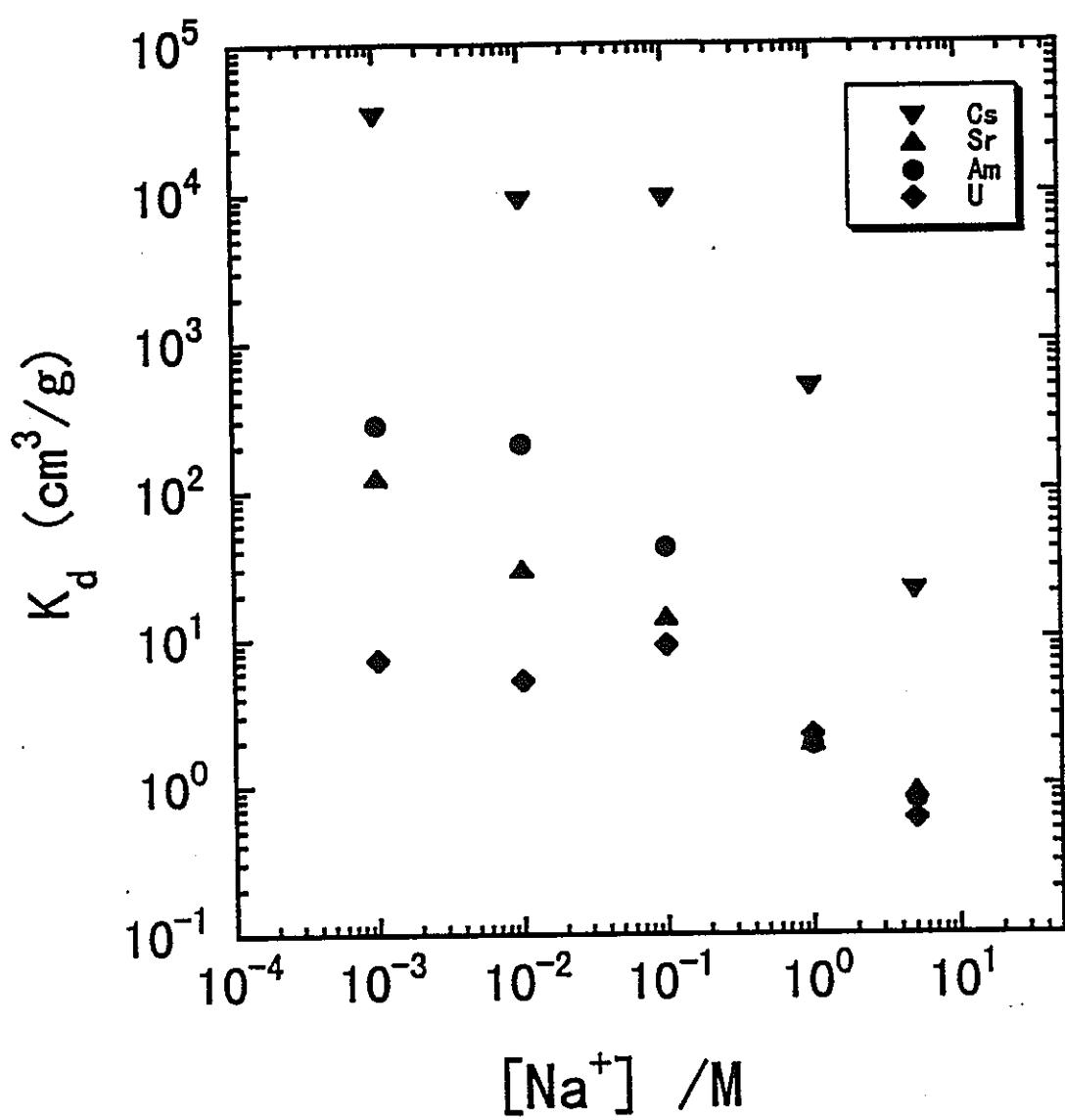


Fig. 14 H形モルデナイトへの核種の分配に及ぼす Na^+ 濃度の影響

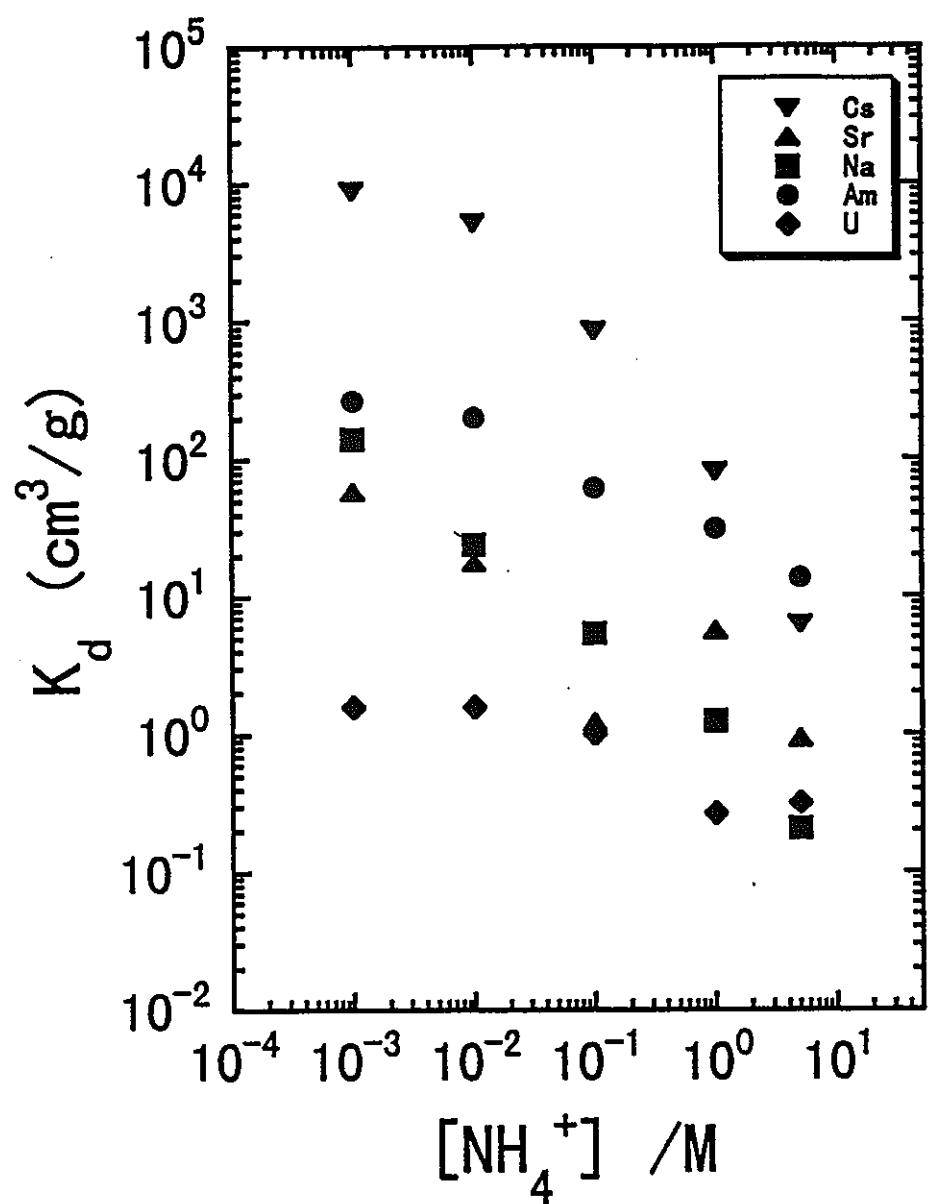


Fig. 15 H形モルデナイトへの核種の分配に及ぼす NH_4^+ 濃度の影響

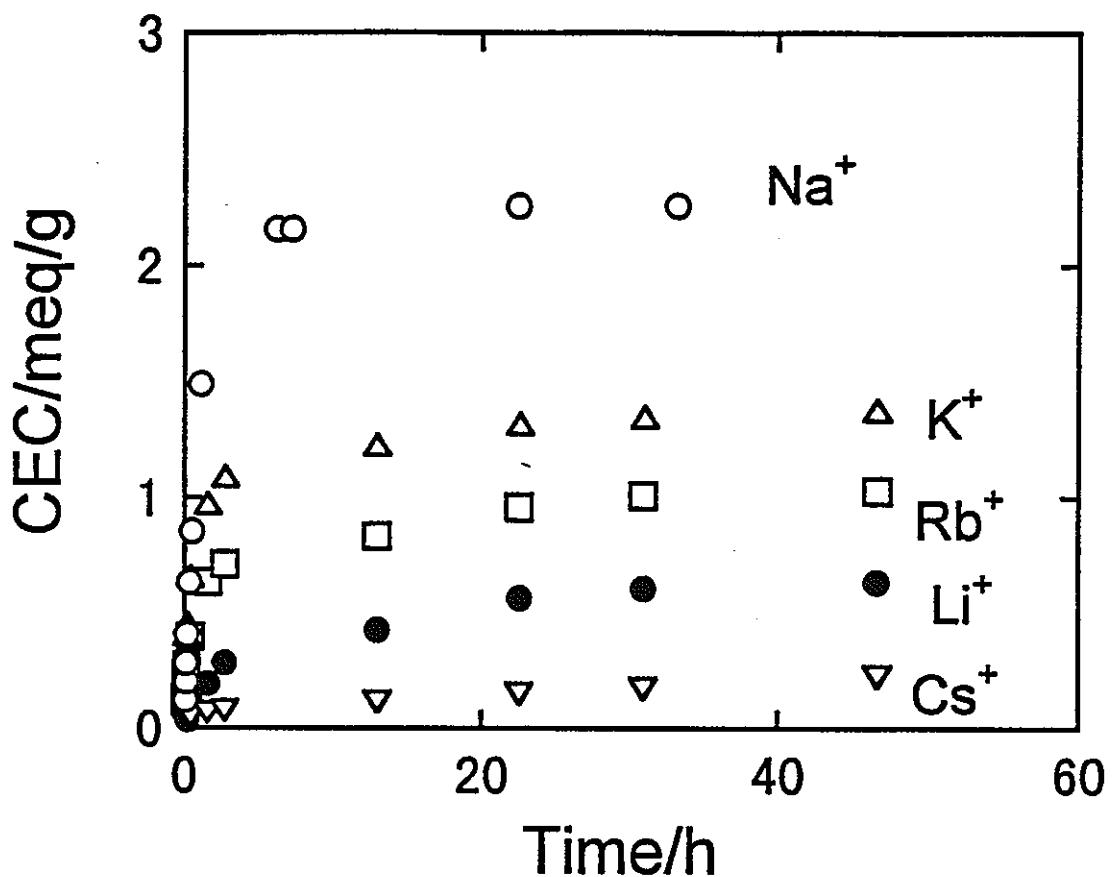


Fig. 16 アンチモン酸(C-SbA)へのアルカリ金属イオンの交換容量

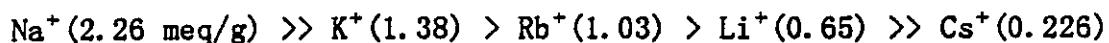


Fig. 17は、造粒アンチモン酸の粒度を変えた場合の Na^+ の交換容量を示す。粒度が変化しても、飽和に到達する時間はほとんど一定であり、ほぼ1日の振とうで十分飽和に達している。なお、 Na^+ の交換容量は、 ^{22}Na をトレーサーとし、0.1 M NaClで飽和処理したアンチモン酸自体の放射能を測定して求めた値(2.30 meq/g)とも良く一致した。

3. 交換カラムによる核種の吸着・溶離特性

3. 1 研究目的

各種無機イオン交換体に対する放射性核種の分配特性について検討し、造粒アンチモン酸に対してはNa, Sr, Amが高い吸着性を示し、H形合成モルデナイトに対してはCsが高い選択性を有することが分かった。本実験では、脱硝廃液中の主な核種として、高濃度で含有されているNa, 発熱元素であるCsおよびSr, 液中に微量含有されているAmを対象として、これら核種のアンチモン酸およびアンチモン酸とH形モルデナイトの混合カラムへの吸着・溶離特性について検討した。フィード溶液としては、動燃模擬高レベル廃液(SW-11E)組成に準じて調製した5成分系(Na-Cs-Sr-Am-HNO₃)溶液を用い、カラム実験としては、吸着→洗浄→溶離の順に連続的に実施した。すなわち、吸着では5成分系溶液中の核種を全てカラムに吸着させ、蒸留水で洗浄後、いくつかの溶離剤を通液して核種を段階的に溶離した。これらの結果を基に、核種の相互分離の可能性について検討した。

3. 2 カラム実験

Fig. 18は、本実験で用いたカラム実験の装置の概略図を示す。カラム実験にはアンチモン酸およびアンチモン酸とH形モルデナイトの混合カラムを用いた。交換体は予め水中で真空脱気し、25°Cに保持した外套付きガラス製カラム(9 mmφ x 400 mm)に充填した。フィード溶液として5成分系模擬廃液を、微量定量ポンプに

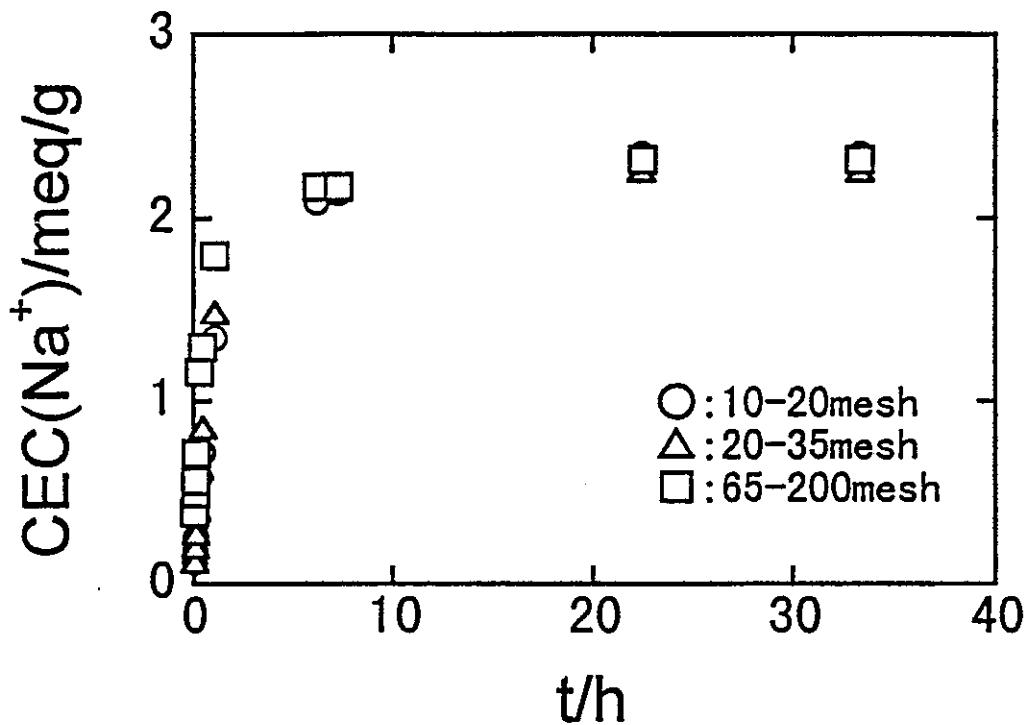


Fig. 17 アンチモン酸(C-SbA)への Na^+ の交換と振とう時間の関係

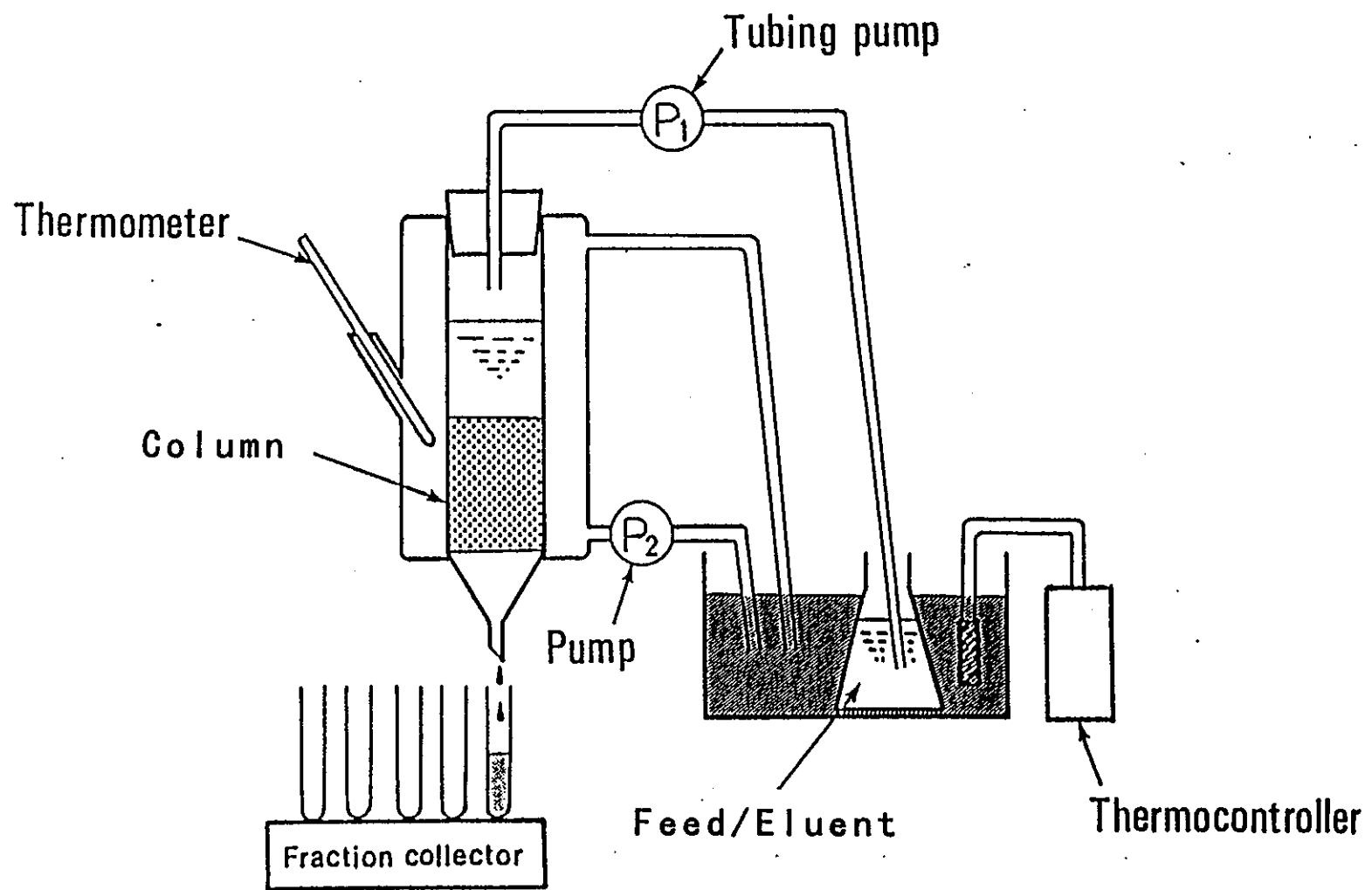


Fig. 18 カラム吸着実験の装置の概略図

より一定流速でカラムに通液し、フラクションコレクターにより流出液を2 cm³ずつ分取した。吸着、洗浄および溶離の各フラクションの放射能は、NaI(Tl)シンチレーション計数装置で γ 放射能を、またpure Geマルチチャンネルアナライザ(MCA)により各核種のarea countを計数した。MCAで計数した各核種のエネルギーは、²²Na: 1275 keV, ¹³⁷Cs: 662 keV, ⁸⁵Sr: 513.7 keV, ²⁴¹Am: 58.8 keVであった。ここで⁸⁵Srと²²Naの511 keVの γ スペクトルは重なるため、⁸⁵Srについてはスペクトル中の最大カウントを計数した。フラクション中の各核種のarea count(のは、フィード溶液中の初期count(C_0)で除し、 C/C_0 値を流出液量に対してプロットして破過の程度を調べた。また、溶離のフラクションでは、各核種のarea count(A)を、フィード溶液中の各核種の総count(A_0)で除し、溶離率(A/A_0)を溶離液量に対してプロットした。カラム実験の通液条件をTable 3に示す。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 アンチモン酸カラムによる核種の吸着・分離

Fig. 19(a)～(c)は、アンチモン酸カラムに対する核種の吸着・溶離実験の結果を示す。(a)吸着では、各核種の C/C_0 値は0.01以下であり、全てカラムに吸着している。吸着終了後、洗浄時にCs⁺の流出が認められ、Feed中のCs初期量の約10%と見積もられる。流出の原因は、カラム上端部の水相中に存在するCs⁺が洗浄時に流出したためと推定される。洗浄後、溶離液として5 M HNO₃を通液すると、Am³⁺, Cs⁺およびSr²⁺の順に溶離したが、Na⁺の溶離は困難であった。Na⁺はアンチモン酸に対して高い K_d 値(10³以上)を有するためである。各核種の溶離率は、Am 95.5%, Cs 88.8%およびSr 41.3%であった。溶離ピークの保持体積(V_R)および序列は以下の通りである。

$$\text{Am}^{3+} (V_R = 8 \text{ cm}^3) < \text{Cs}^+ (10) < \text{Sr}^{2+} (16)$$

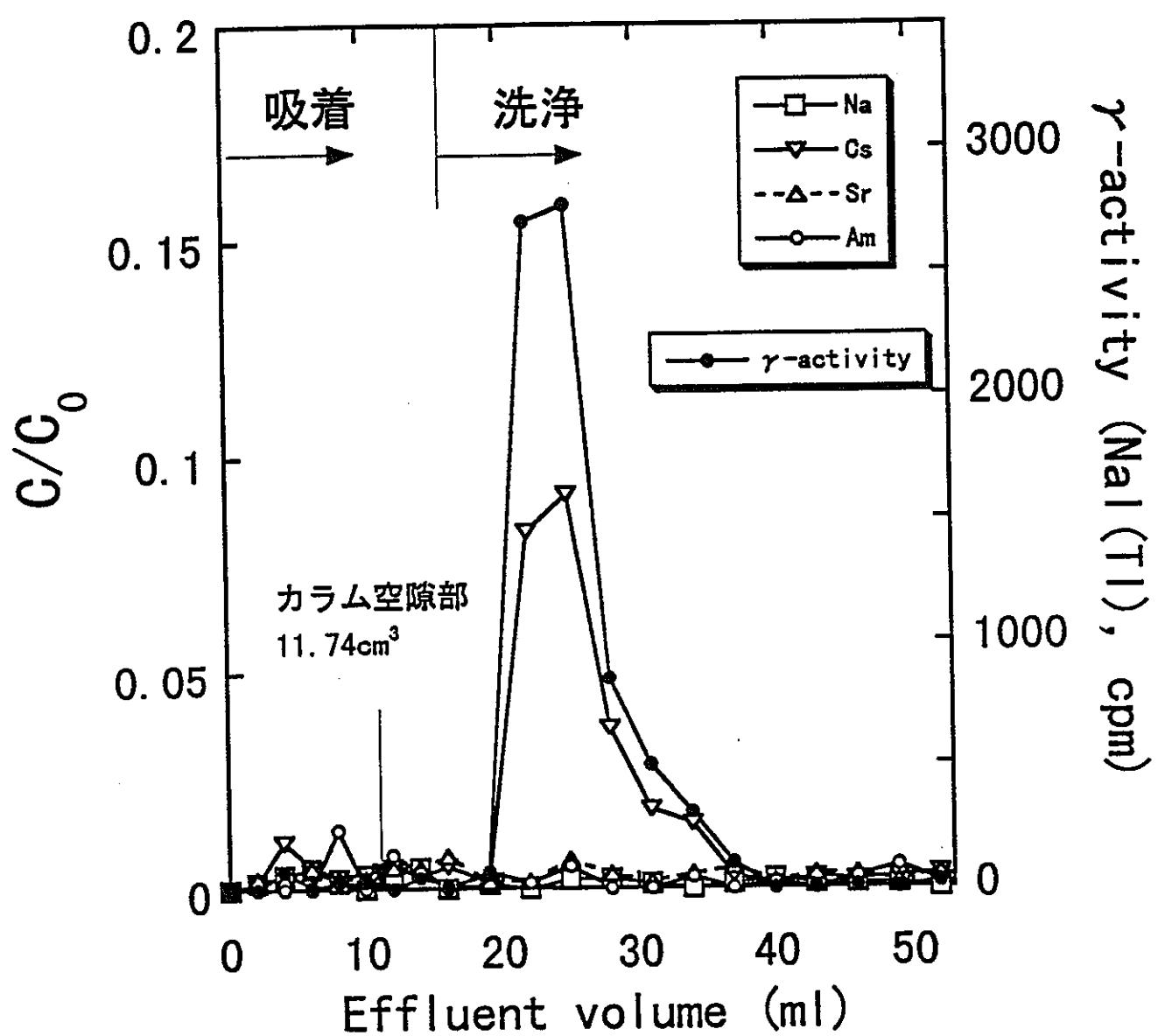
続いて5 M NH₄NO₃を溶離液として通液すると、Na⁺, Sr²⁺およびCs⁺が1%程度溶離し、さらに30 cm³以上の通液によりAm³⁺の溶離が観察された。Am³⁺は5 M HNO₃

Table 3 カラム通液条件

通液条件	アンチモン酸カラム	混合カラム
重量	5 g	5 gC-SbA/5 gHSM
粒度	20-32メッシュ	20-32/32-48メッシュ
体積	3.6 cm ³	12.8 cm ³
温度	25°C	25°C
流速(吸着・溶離)	0.30 cm ³ /min	0.30 cm ³ /min
(洗浄)	1.3 cm ³ /min	1.3 cm ³ /min
Feed 溶液	5成分系HLLW*	5成分系HLLW*
Feedの初期放射能 (pure Ge MCA, Area count/ 120s/2 cm ³ , C ₀ **)		
²² Na	629	411
¹³⁷ Cs	1385	1463
⁸⁸ Sr	413	431
²⁴¹ Am	522	449
γ放射能(NaI(Tl), cpm/2 cm ³)	126937	126863

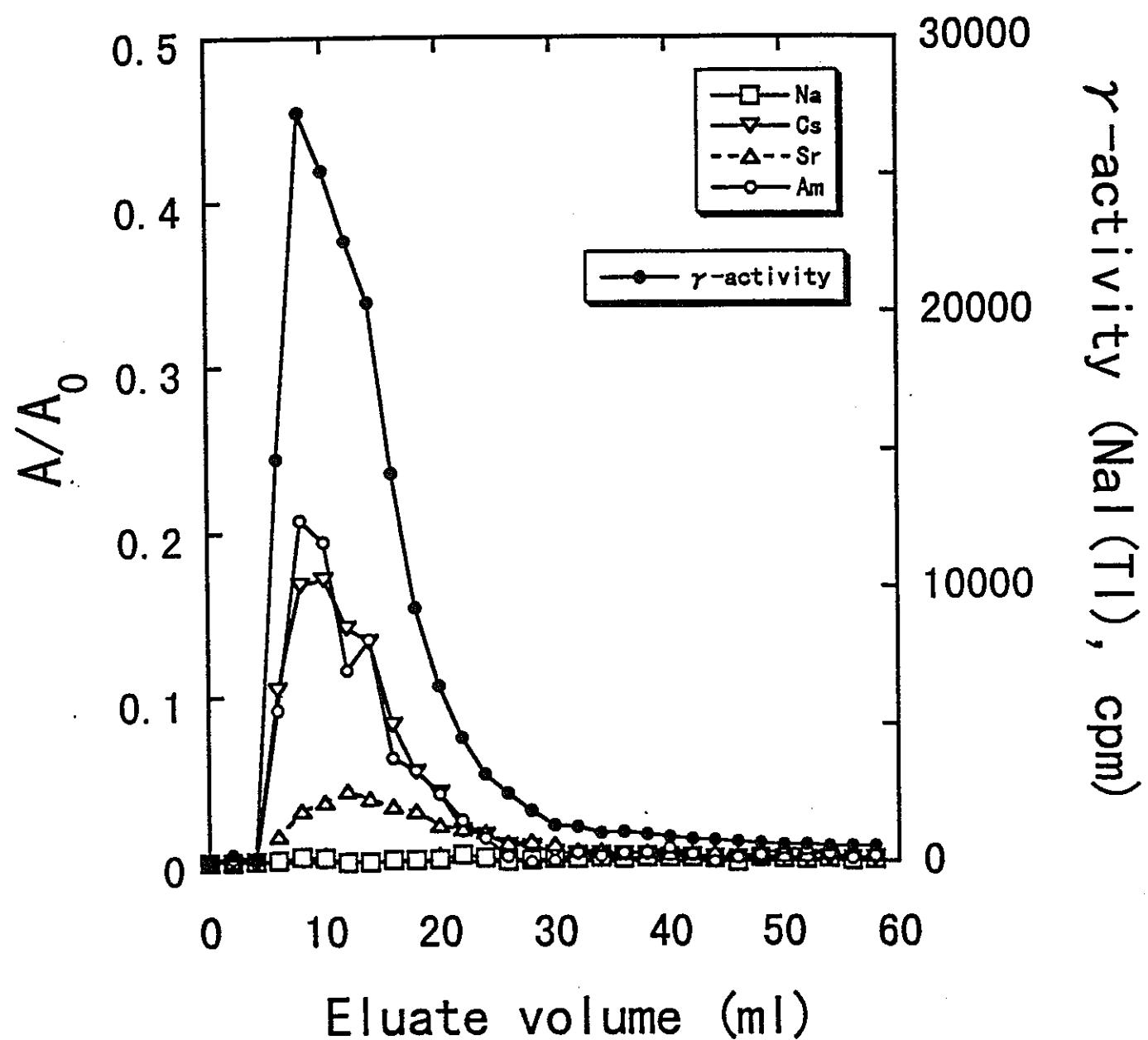
*: 5成分系HLLW組成

0.92 M Na-1.61x10⁻² M Cs-8.78x10⁻³ M Sr-Am-10⁻² M HNO₃**: C₀: 5成分系HLLWのMCAでのArea count数

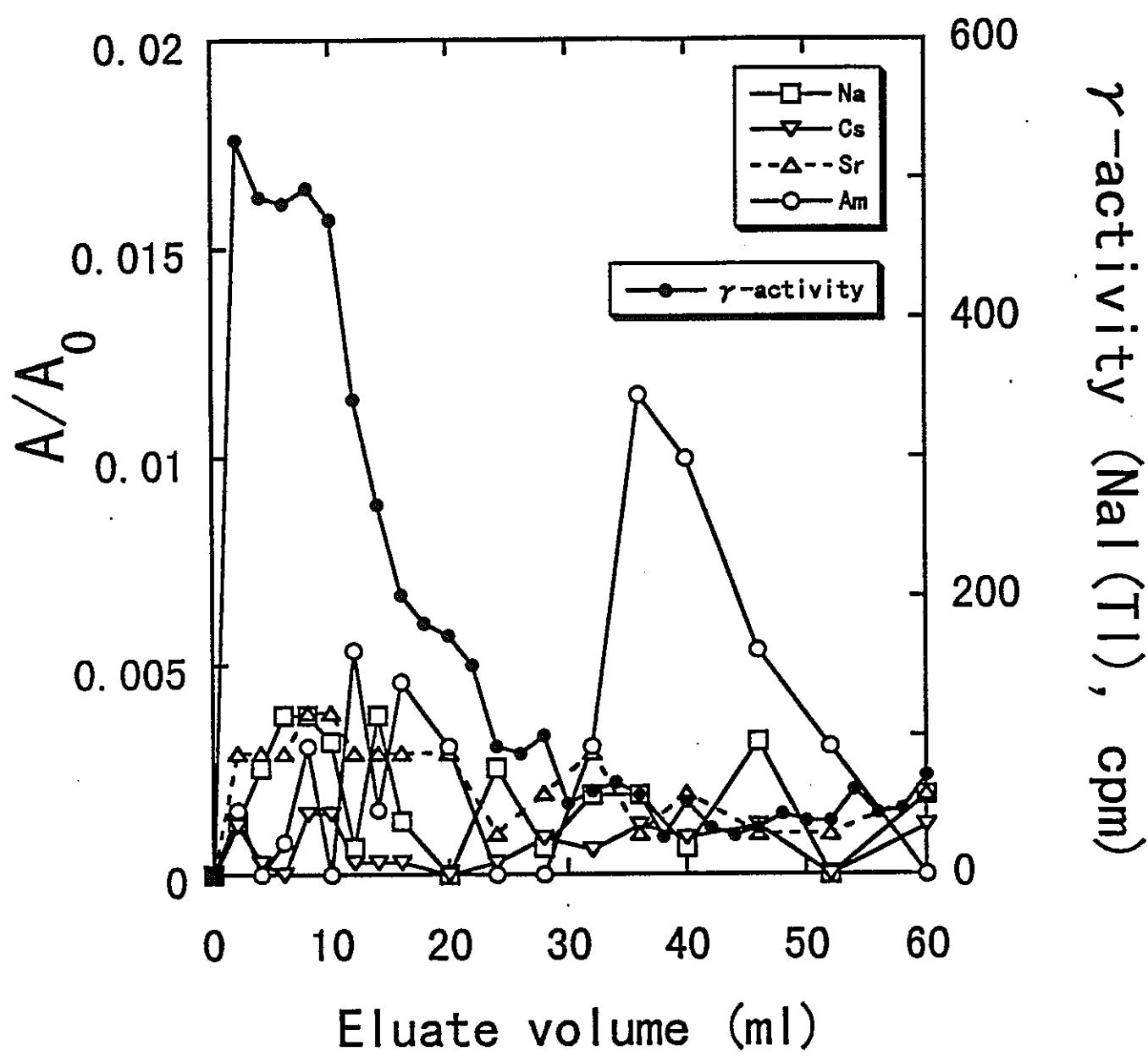


(a) 吸着、洗浄

Fig. 19 アンチモン酸カラムに対する核種の吸着・溶離挙動



(b) 5 M HNO₃による溶離



(c) 5 M NH_4NO_3 による溶離

でほとんどが溶離されたが、アンモニウム塩溶液でも溶離が観察された。

本実験では、各核種は完全に吸着したが、相互分離は困難であった。ただし、溶離ピークの V_R 値の序列は、分配での K_d 値に対応しており、溶離液の濃度調節（グラジエント溶離）および吸着剤粒度を低下させることにより、各核種の相互分離は可能と考えられる。

3. 3. 2 混合カラムによる核種の吸着・溶離

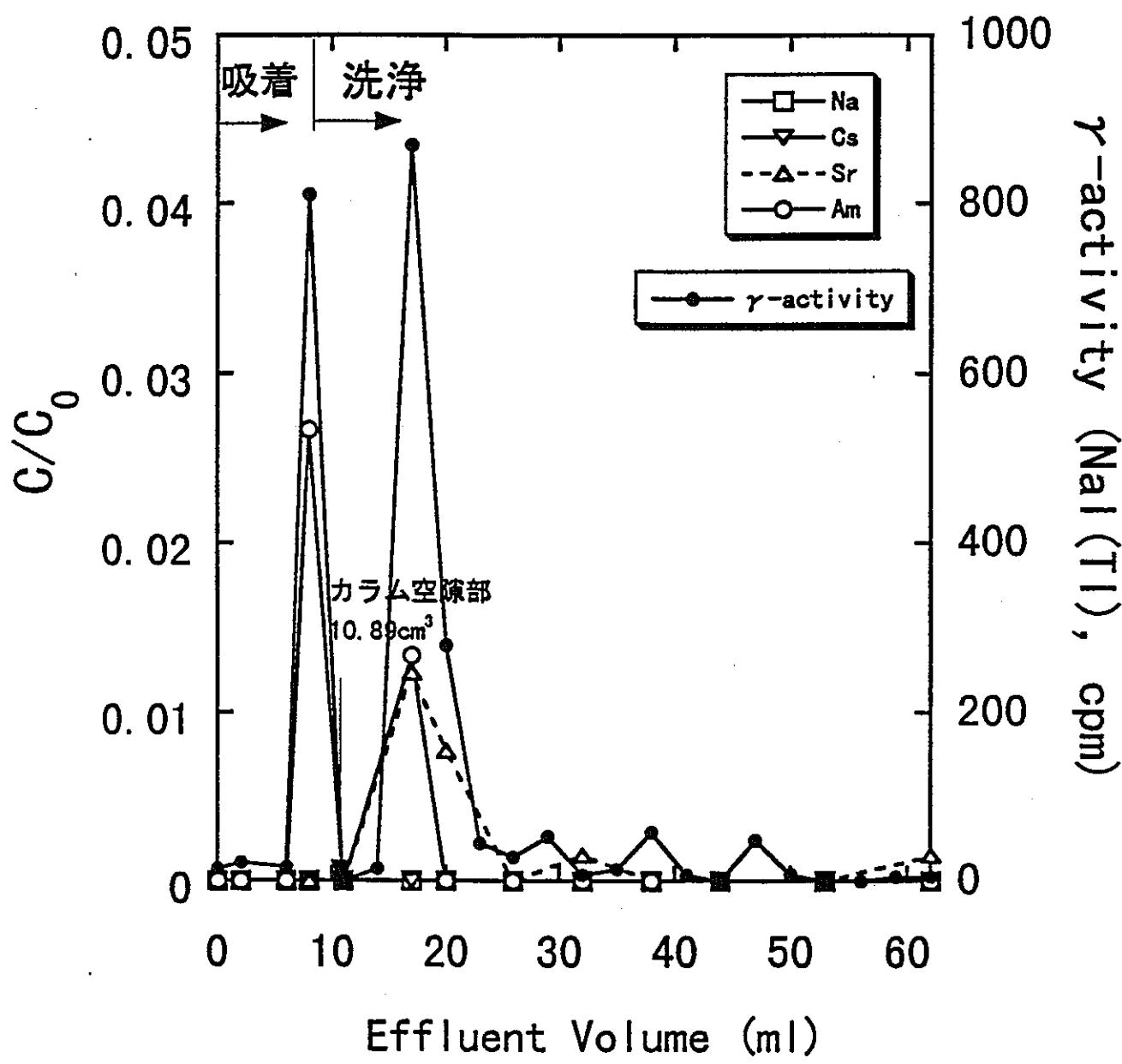
アンチモン酸カラムに対する Cs^+ の選択性および交換容量は低いため、アンチモン酸に同量の H 形モルデナイトを混合し、混合カラムによる核種の吸着・溶離実験を行った (Fig. 20(a) ~ (d))。全ての核種がカラムに吸着したが、 Am^{3+} および Sr^{2+} は洗浄時に数 % の流出が認められた。

溶離剤として 5 M HNO_3 を通液すると、 Am^{3+} 、 Na^+ および Sr^{2+} の溶離が観察された。各核種の溶離率は、 Am 97%、 Na 18%、 Sr 29% であった。H 形モルデナイトに対する Am^{3+} および Sr^{2+} の吸着性は低いため、これらの核種はアンチモン酸カラムから溶離したものと考えられる。 Na^+ の溶離は、H 形モルデナイトに吸着した Na^+ が HNO_3 で溶離されたものと考えられる。

続いて 5 M NH_4NO_3 を通液すると、H 形モルデナイトから Cs^+ が溶離し、溶離率は 97.7% であった。 Cs^+ の V_R 値は 36 cm³ 付近と見積もられる。本実験では、 Na^+ の溶離液として 5 M NH_4NO_3 /1 M HNO_3 混合液を用いた¹⁵⁾。混合溶離液により Na^+ は溶離されたが、溶離率は 48% 程度にとどまっており、本実験の溶離液量では不十分であることが分かった (Fig. 20(d))。 Na^+ の溶離ピークが不完全である理由は、カラムの一時停止および液面調節が原因である。

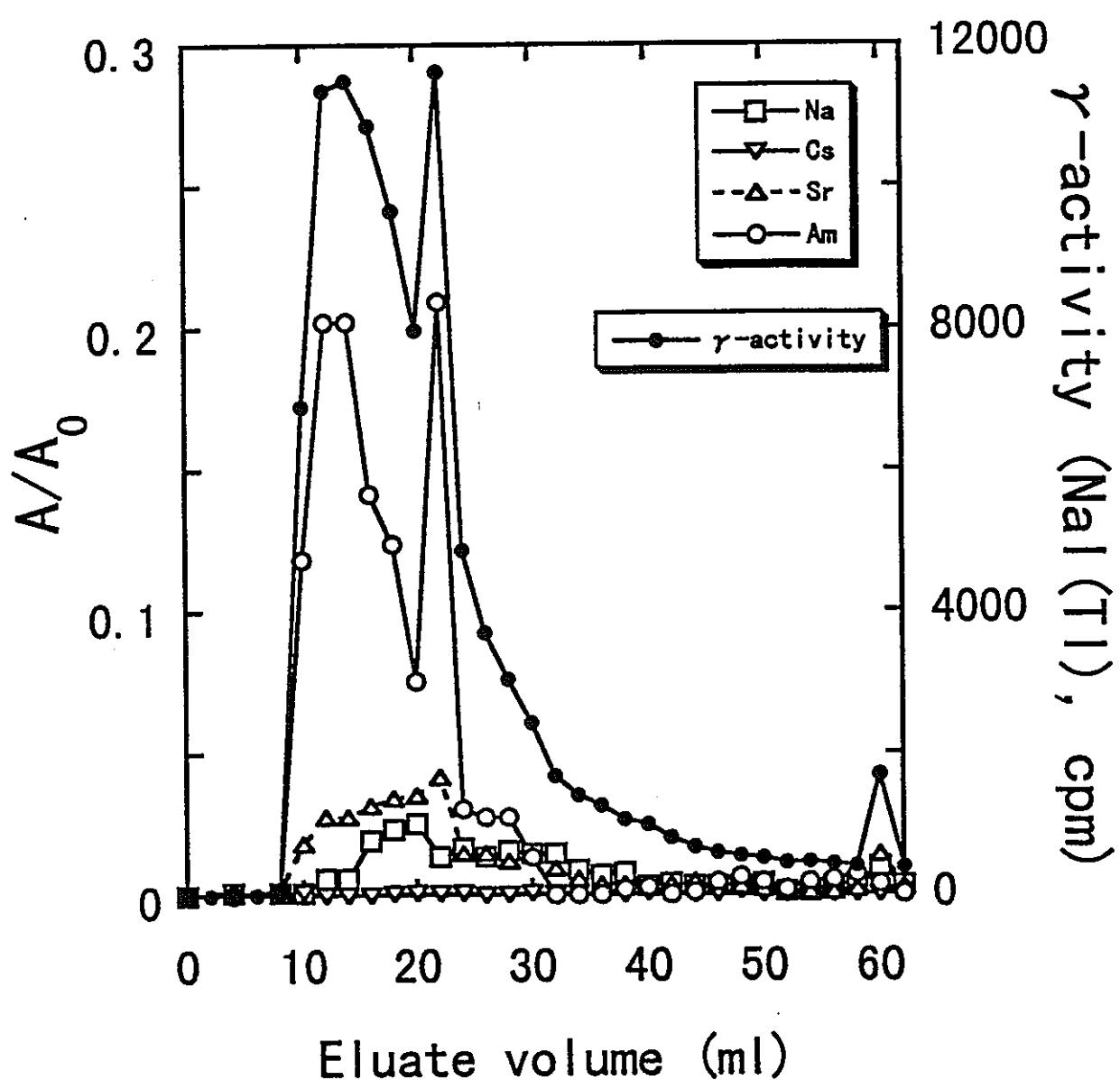
以上の結果から、各核種の相互分離を達成するための課題としては以下のことが考えられる。

- (1) アンチモン酸への Cs^+ の吸着性が低いため、H 形モルデナイトを混合すれば Cs^+ を選択的に吸着できる
- (2) Sr^{2+} および Am^{3+} の分離は、硝酸濃度の調節により達成できる。溶離剤としてはキレート試薬の使用も考えられる。
- (3) Cs^+ と Na^+ の分離は、 NH_4NO_3/HNO_3 混合溶離液の濃度調節により達成できる。



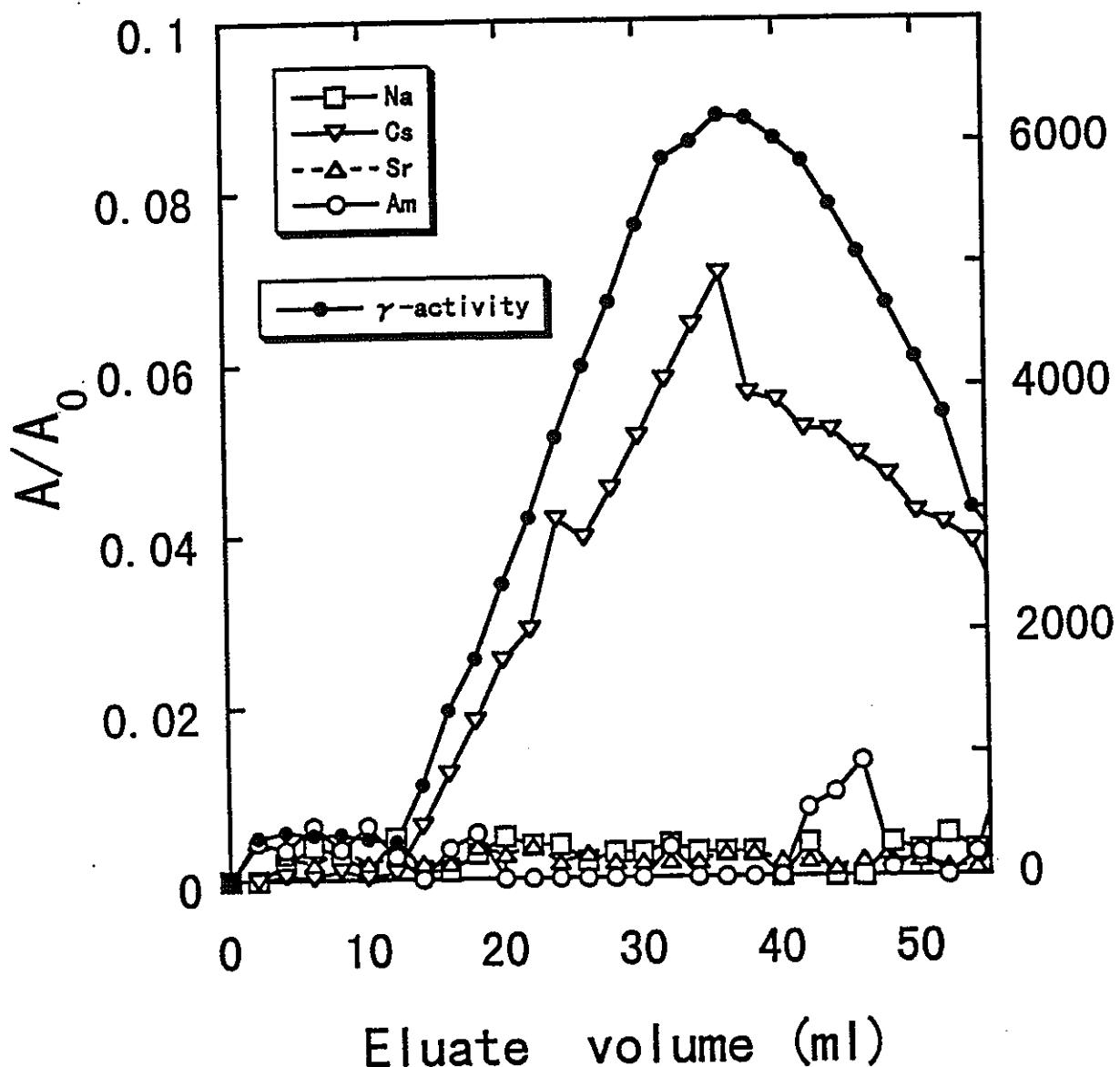
(a) 吸着、洗浄

Fig. 20 混合カラム (C-SbA/HSM) に対する核種の吸着・溶離挙動

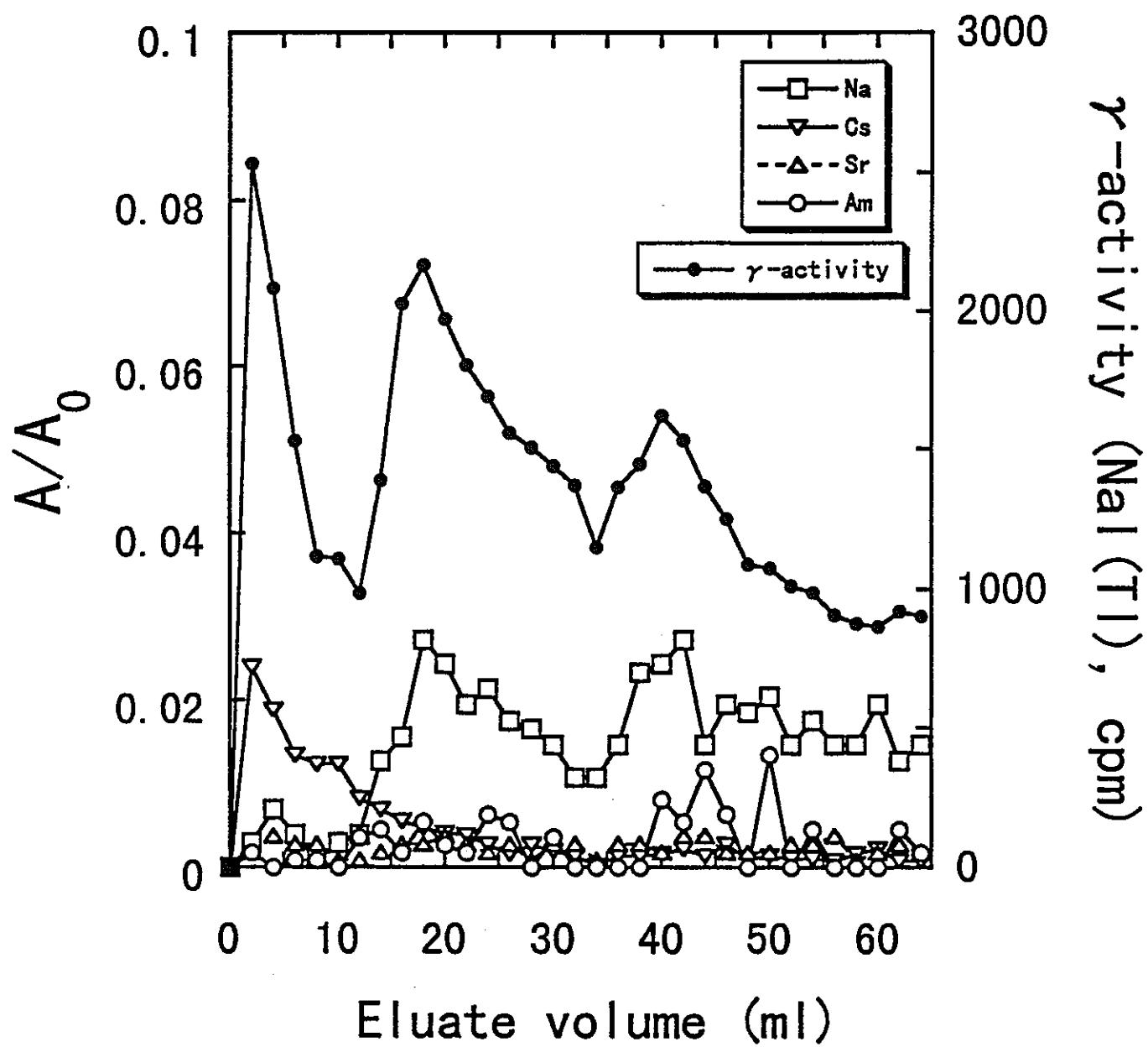


(b) 5 M HNO_3 による溶離

γ -activity (NaI(Tl), cpm)



(c) 5 M NH_4NO_3 による溶離



(d) 5 M NH_4NO_3 /1 M HNO_3 による溶離

(4) 混合溶離液を使用した場合、カラムは NH_4^+/H^+ 形となるが、300~400°Cで焼成すればH形に再生することが可能である¹³⁾。

4. Cs選択性の高い無機イオン交換体の調製およびCsの分配特性

4. 1 研究目的

高レベル廃液からのCsの吸着分離には、耐放射性が高い無機イオン交換体によるイオン交換法が考えられている^{16) 17)}。Cs⁺に高いイオン交換選択性を有する交換体として、不溶性フェロシアン化物が注目されており、従来より数多くの交換体が報告されている^{18) 19)}。Fig. 21は、Ni系フェロシアン化物の単位セル構造の模式図を示す。ほとんどの不溶性フェロシアン化物は面心立方格子(FCC)構造をしており、極めて狭いトンネル状孔路が内部に通じている²⁰⁾。トンネル内に位置するイオン(K⁺, Na⁺, Ni²⁺)は、交換性カチオンとして働き、外部溶液中のカチオンとイオン交換する性質を有する。フェロシアン化物に対するCs⁺のイオン交換選択性に関しては数多くの報告があり^{21) ~ 23)}、無機イオン交換体の中では最も高い選択性を有する²⁴⁾。耐酸性や耐放射性に優れているものが多く、特に、高濃度のNa塩溶液中の微量のCs⁺を選択的に吸着することが可能であり、発電所廃水および再処理低レベル廃液からのCs⁺の選択的除去には極めて有効な交換体である。不溶性フェロシアン化物の中でもCo系フェロシアン化物(KCoFC)に関しては数多くの報告がなされており^{25) 26)}、既にフィンランドでは発電所の廃水処理プロセスに実用化されている²⁷⁾。不溶性フェロシアン化物は、フェロシアン化物溶液と金属塩との混合比によって種々の組成を有することが知られており、アルカリイオンをA、金属イオンをM、Nとして $A_{2x}M_{1-x}[N\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($0 < x < 1$)となることが知られている²⁸⁾。KCoFCとほぼ同様の構造を有するNi系フェロシアン化物(KNiFC)に関しては、調製の最適条件は報告されておらず、モル比を連続的に変化させ、調製した試料の物性およびイオン交換特性を比較検討する必要がある。

本研究では、KNiFC交換体の最適な調製条件を明らかにするため、調製時の混合モル比(Ni/Fe)を連続的に変化させ、得られた試料の物性の変化を調べるとともに、Csのイオン交換特性について検討した。

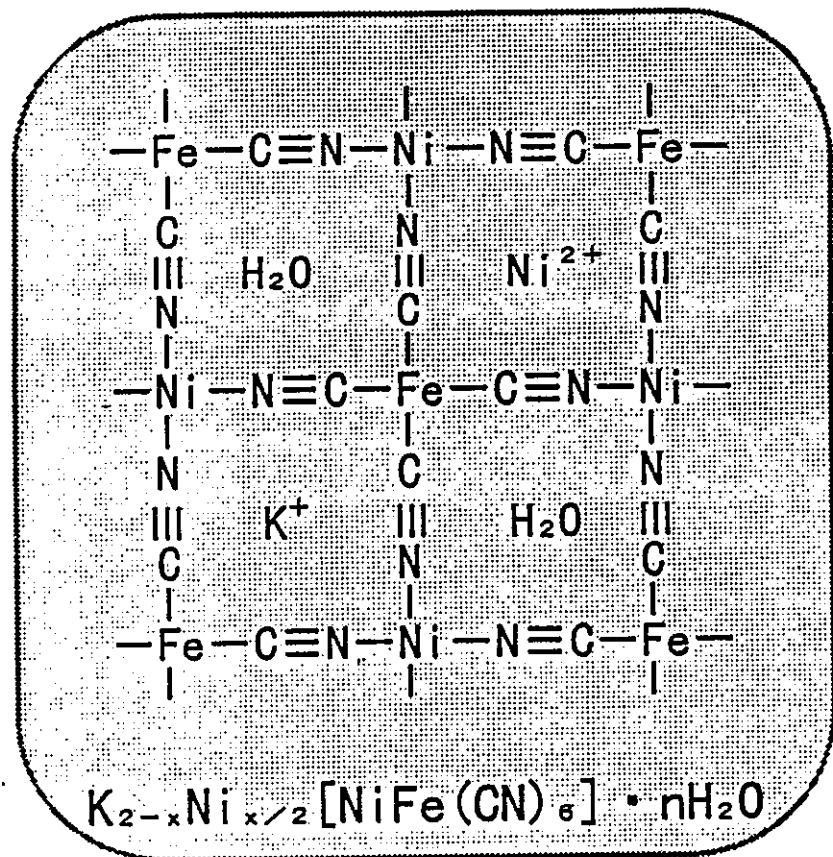


Fig. 21 Ni系フェロシアン化物(KNiFC)の単位セル断面の模式図

4. 2 実験

4. 2. 1 試料の調製

本実験で用いた試料(KNiFC)の調製方法の手順をFig. 22に示す。0.5 Mヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム($K_4[Fe(CN)_6]$)および0.5 M硝酸ニッケル($Ni(NO_3)_2$)溶液の所定量をTable 4の混合モル比となるように分取した。微量定量ポンプにより一定流速(2.5 cm³/分)で、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム溶液を硝酸ニッケル溶液に滴下し、その間溶液は常に攪拌した。試料No. 1については、混合の順序を逆にして、硝酸ニッケル溶液をヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム溶液に滴下した。滴下終了後、約1時間攪拌し24時間熟成した。熟成後、遠心分離(5,000 rpm、10分)により固液分離を行った。溶液量と同量の蒸留水に再度沈殿物を分散させ遠心洗浄を行った。この操作を数回繰り返した後、最終的に高速遠心分離(10,000 rpm、15分)により遠心洗浄を行った。沈殿物は、50°Cで24時間、120°Cで3日間乾燥した。乾燥した沈殿物は、ポリエチレン製の試料瓶に入れ、吸着水量を一定に保つために、飽和塩化アンモニウム溶液の入った密封容器(湿度79.3%)内で保存した。

4. 2. 2 試料の分析

(1) 粉末X線回折

各試料の粉末X線回折(XRD, 理学, Rad-B)を行い、X線回折像の指標付けを行うことにより、格子定数(a , Å)を算出した。

(2) X線マイクロアナライザーによる表面観察および組成分析

各試料を樹脂に埋め込み、表面を研磨し、X線マイクロアナライザー(EPMA, 日立X-650S)および走査型電子顕微鏡(SEM)により、組成分析および表面観察を行った。組成分析の結果を基に、試料のモル比(K/Ni)を決定し、SEM像からおおよその粒径を見積もった。

(3) 赤外吸収スペクトル分析

KBr法による赤外吸収スペクトル分析(IR, 日立260-50)を行った。各吸収ピークの帰属を調べるとともに、2,100 cm⁻¹付近のCN⁻の伸縮振動に帰属する吸収ピーク

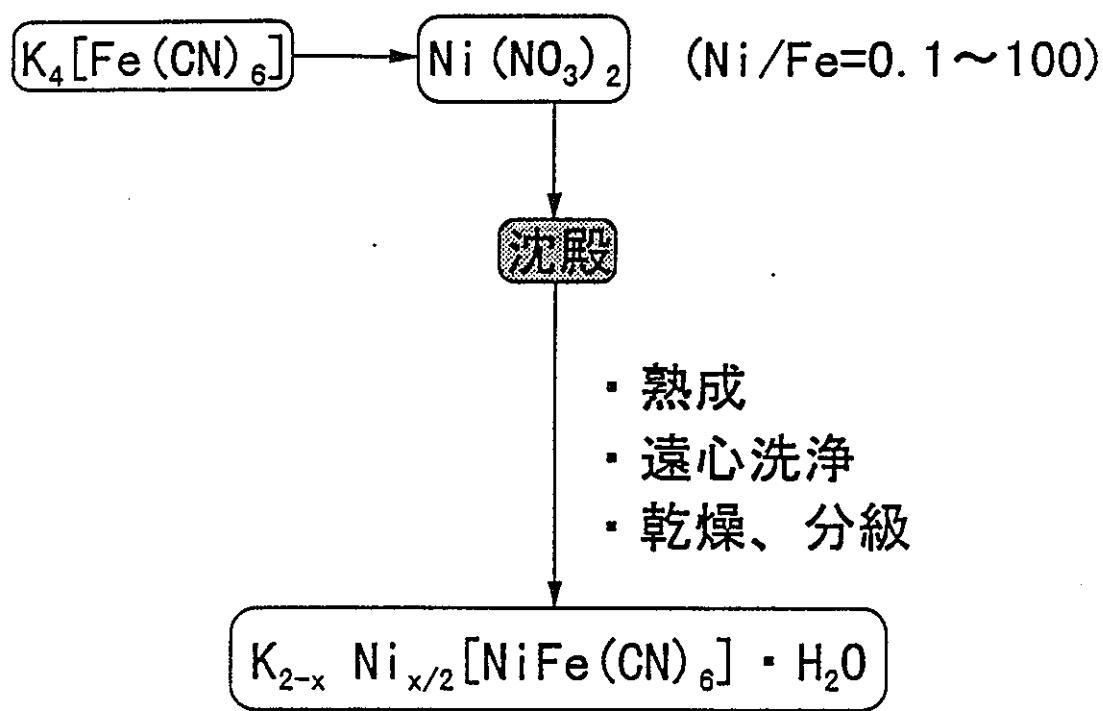


Fig. 22 KNiFCの調製手順

Table 4 試料調製時の混合モル比

Sample No.	$K_4[Fe(CN)_6]$		$Ni(NO_3)_2$		混合モル比 (Ni/Fe)
	(mol/l)	(ml)	(mol/l)	(ml)	
1	0.5	100.0	0.50	100	1.00
2	0.5	100.0	0.50	10	0.10
3	0.5	100.0	0.50	50	0.50
4	0.5	70.0	0.50	100	1.43
5	0.5	25.0	0.50	100	4.00
6	0.5	30.0	0.10	500	3.33
7	0.5	30.0	0.05	1000	3.33
8	0.5	5.0	0.10	125	5.00
9	0.5	37.5	3.00	300	48.00
10	0.5	30.0	3.00	500	100.00

に関しては、光学密度(D)を算出し比較した。

4. 2. 3 吸着速度

各試料に対する Cs^+ の吸着率の時間変化を調べ、 Cs^+ の平衡到達時間について検討した。RI溶液中の Cs^+ のキャリアー濃度は10 ppmとし、トレーサーとして ^{137}Cs (半減期 30.0 年)を用いた。各試料を80 mg精秤し、これをRI溶液8 cm³と25°Cで72時間振とうした。液固比(V/m)はすべて100 cm³/gとした。一定時間振とう後、遠心分離(3,000 rpm、5分)を行い、上澄み液を2 cm³分取し、井戸型NaI(Tl)シンチレーション計数装置により γ 放射能を測定した。吸着率($R, \%$)は2.3で示した(1)式により算出した。

4. 2. 4 分配実験

分配実験は、以下の手順により行った。KNiFC試料80 mgを、RI溶液8 cm³と25°Cで4日間振とうした。RI溶液は、キャリアー Cs^+ 濃度を10 ppmとし、トレーサーとして ^{137}Cs を用いた。一定時間振とう後、液相を高速遠心分離(10,000 rpm、15分)し、上澄み液を2 cm³分取し、 γ 放射能および平衡pHを測定した。分配係数($K_{d, c}, \text{ cm}^3/\text{g}$)は2.4で示した(2)式により算出した。

Cs^+ の分配に及ぼすパラメータとして、共存する1価カチオン($\text{Na}^+, \text{ K}^+, \text{ H}^+$, NH_4^+)の濃度の影響を調べた。また、動燃の模擬高レベル廃液(SW-11E, 29成分系廃液)からの Cs^+ の吸着実験も行った。 Cs^+ の分配と比較するため、2価カチオンである UO_2^{2+} の分配実験も行った。

4. 3 結果と考察

調製試料の結晶性、結晶粒径および細孔径等は、イオン交換特性に影響すると考えられる。本実験では、混合モル比を変えてKNiFC試料を調製し、得られた試料の構造解析、組成分析および表面観察を行った。

4. 3. 1 構造解析

Fig. 23に、試料No. 1(Ni/Fe=1)およびNo. 7(Ni/Fe=3. 33)の粉末X線回折(XRD)像を示す。いずれも面心立方格子(FCC)構造を示したが、結晶性には大きな差が認められ、後者の方が良好な結晶性を有している。X線回折像より得られた(220)面における回折強度と混合モル比(Ni/Fe)との関係をFig. 24に示す。モル比1以下および5以上では回折強度が低く、モル比1. 43～3. 33の範囲の回折強度が高い傾向が認められた。

Fig. 25は、格子定数(a)と混合モル比との関係を示す。モル比0. 1～3. 33では、 a 値は10. 1 Å程度であるが、モル比が3. 33以上では a 値がわずかに増加する傾向が認められ、トンネル状孔路徑が拡がっていると考えられる。

試料No. 2(モル比0. 1)およびNo. 5(モル比4)のSEM像をFig. 26示す。モル比0. 1で調製した試料は、粒径がほぼ均一であり約25 nmの大きさであった。モル比4では約50 nmであることから、粒径には2倍程度の差が認められた。各調製試料の粒径をSEM像から見積もり、粒径とモル比との関係をFig. 27に示す。モル比3. 33および4の範囲で粒径が大きい傾向が認められた。

Fig. 28(a)および(b)は、試料の赤外吸収スペクトルを示す。高波数側(3400 cm^{-1} 付近)には水の伸縮振動に帰属する吸収ピーク、2100 cm^{-1} 付近にはCN⁻の伸縮振動に帰属する吸収ピークが観察される。(b)の試料No. 9には、CN⁻の吸収ピークの近傍(2150 cm^{-1})に弱い吸収ピークが観察される。これは試料No. 8～10の赤外吸収スペクトル像にも観察されており、Fe(CN)₆の結晶の対称性のゆがみに起因していると考えられる。

4. 3. 2 組成分析

Fig. 29は、一例として試料No. 7(モル比3. 33)のEDSスペクトルを示す。交換体は、交換性カチオンであるK⁺、Ni²⁺および格子を構成するFeおよびNiから成り立っていることが分かる。Table 5は、各試料のEDSスペクトルを測定し、定量分析によって得られた各試料の組成分析結果(生成モル比、K/FeおよびNi/Fe)および理論交換容量を示す。なお、これらの値(生成モル比および理論交換容量)を混合時

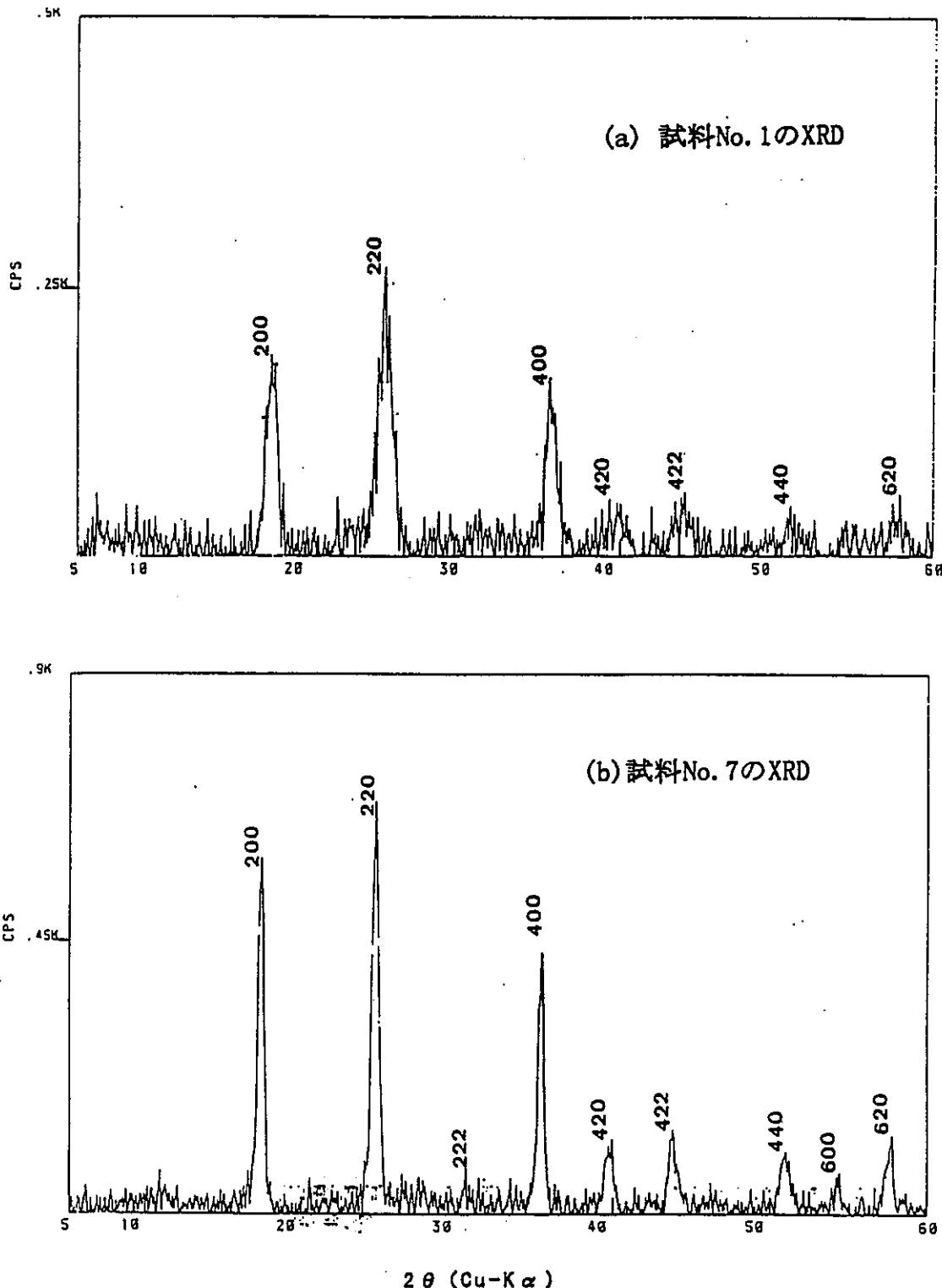


Fig. 23 調製試料の粉末X線回折像

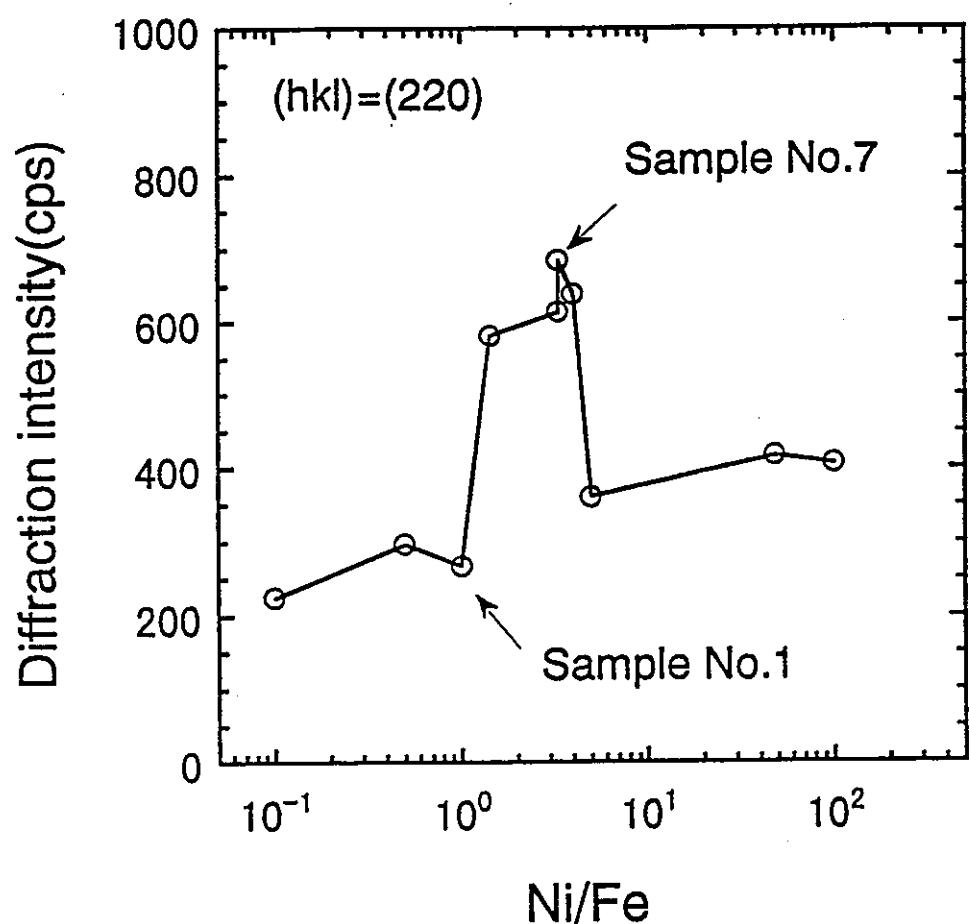


Fig. 24 回折強度と混合モル比(Ni/Fe)との関係

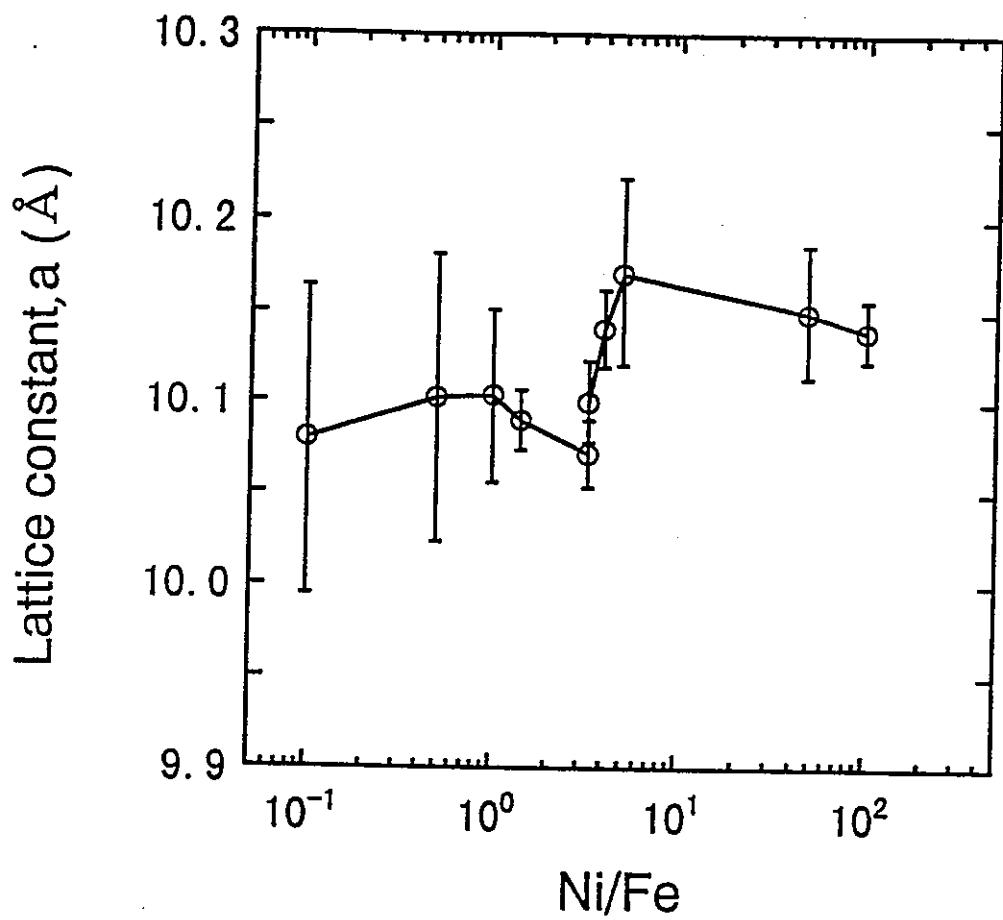
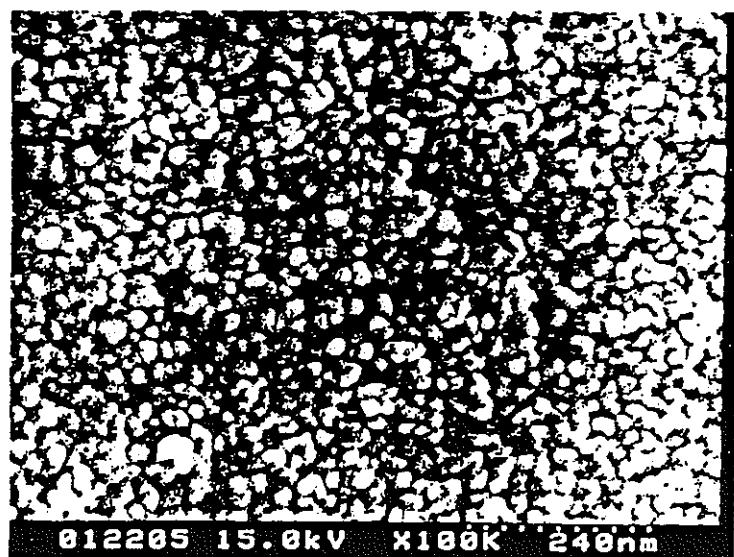
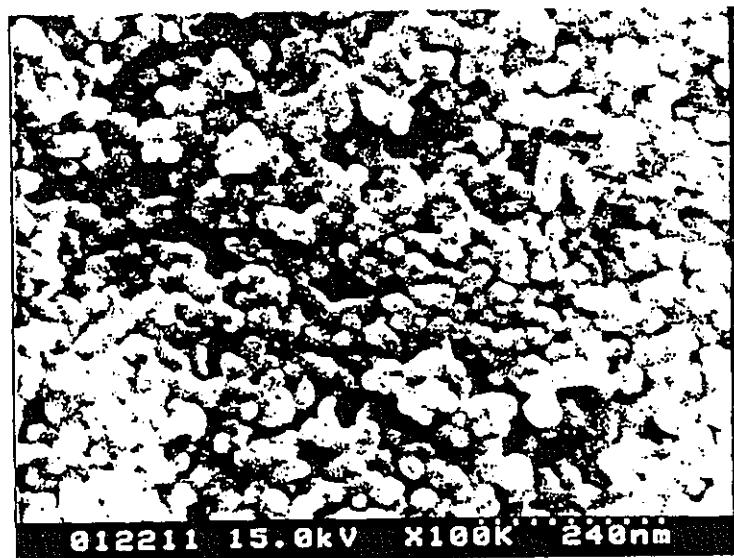


Fig. 25 格子定数(a)と混合モル比との関係



(a) 試料No. 2



(b) 試料No. 5

Fig. 26 調製試料のSEM像

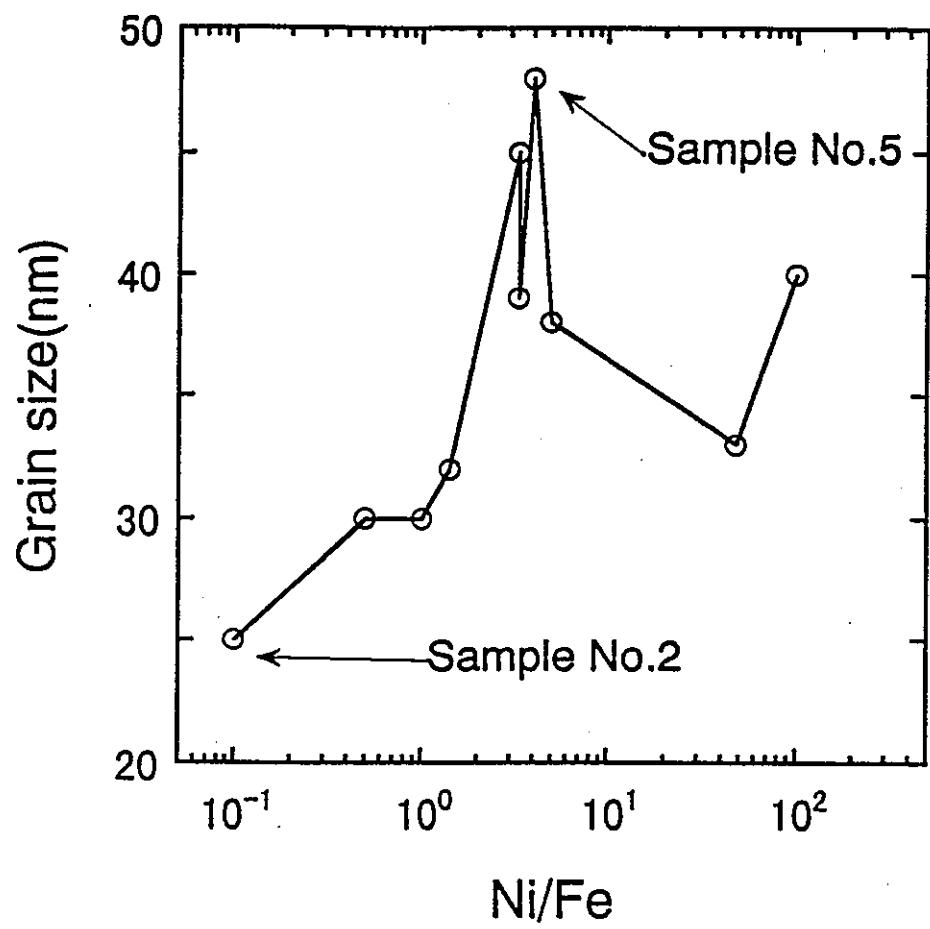


Fig. 27 粒径と混合モル比との関係

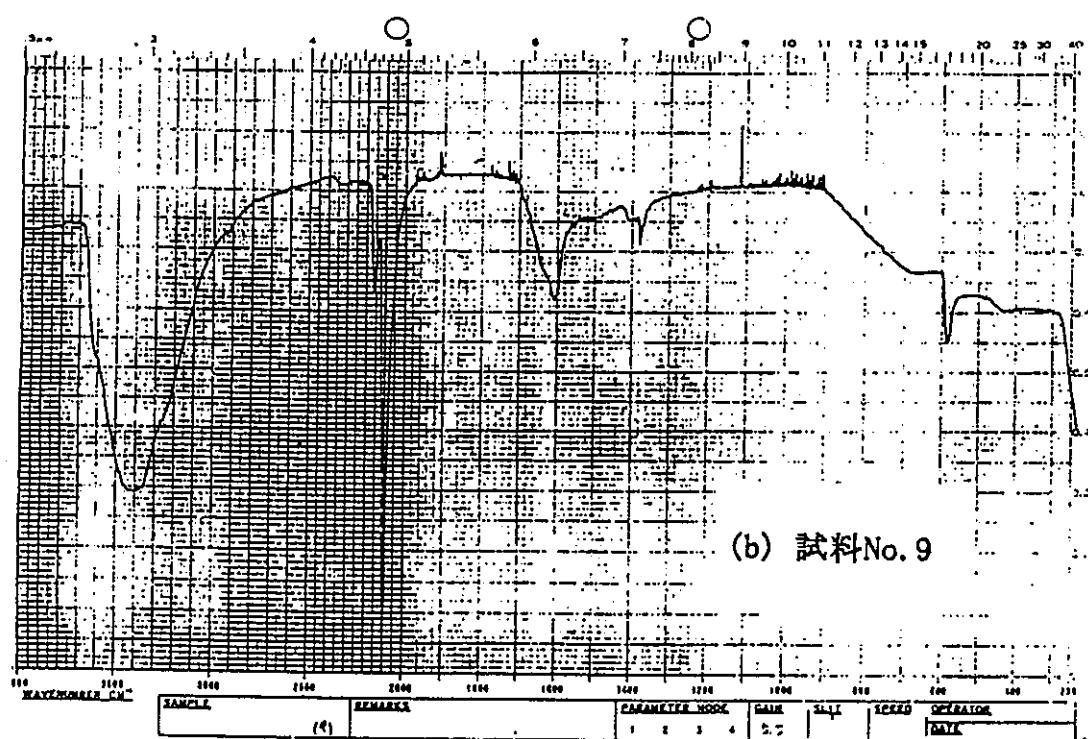
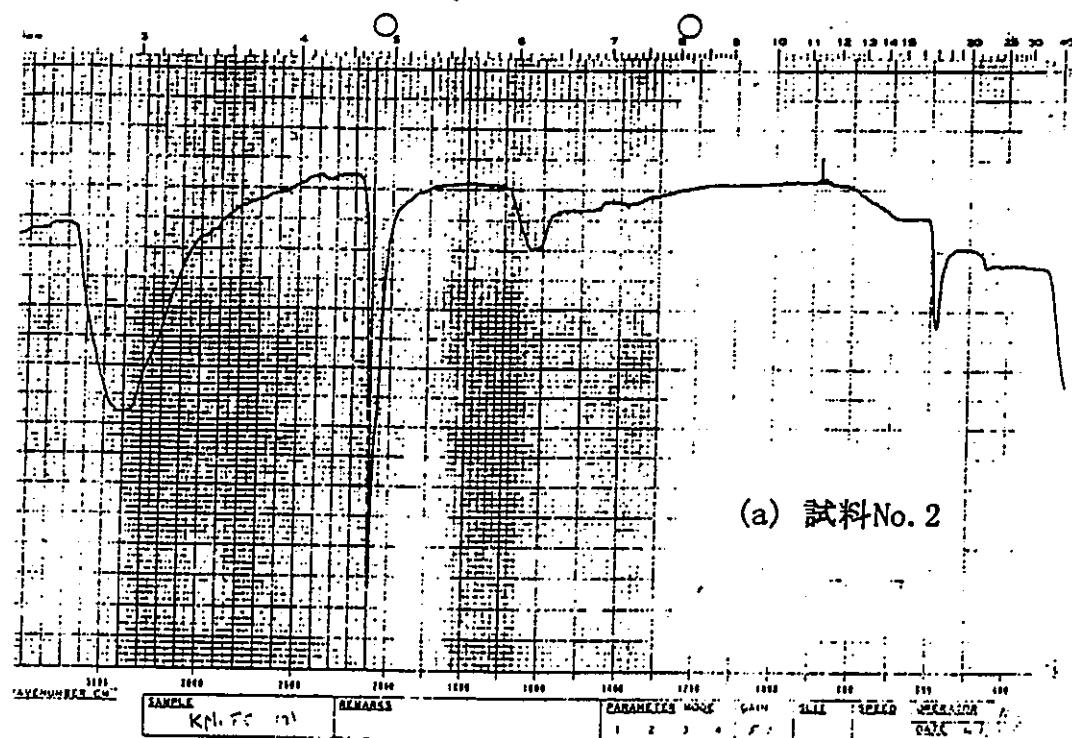


Fig. 28 調製試料のIRスペクトル

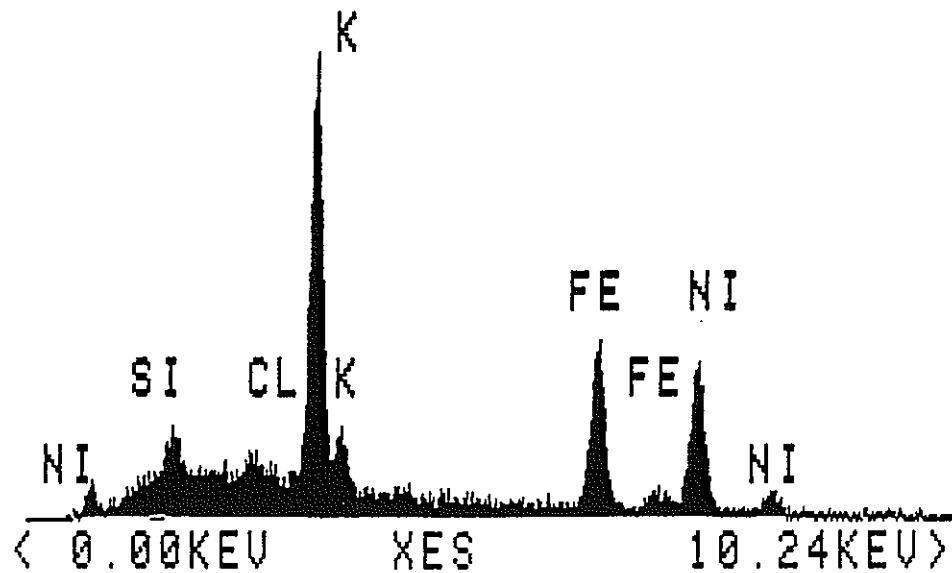


Fig. 29 試料No. 7のEDSスペクトル

Table 5 調製試料のEPMAによる分析結果(生成モル比、理論交換容量)

Sample No.	混合モル比 (Ni/Fe)	生成モル比		理論交換容量 (meq/g)
		K/Fe	Ni/Fe	
1	1.00	1.90	1.050	5.75
2	0.10	1.94	1.030	5.74
3	0.50	1.95	1.025	5.74
4	1.43	1.32	1.340	5.84
5	4.00	1.15	1.425	5.87
6	3.33	1.15	1.425	5.87
7	3.33	1.15	1.425	5.87
8	5.00	1.08	1.460	5.88
9	48.00	0.86	1.570	5.92
10	100.00	0.80	1.600	5.93

のモル比に対してプロットすると、Fig. 30およびFig. 31のように図示される。ここで、理論交換容量は、トンネル状孔路にある交換性カチオンのK⁺およびNi²⁺の当量の合計を示している。

混合モル比が0.1から1(試料No. 1~3)では、交換性カチオンとして働くのは、ほとんどK⁺と考えられ、モル比1.43から4(試料No. 4~7)の範囲では結晶性が良好であった。モル比5以上(試料No. 8~10)では、格子定数の増大が認められ細孔径が拡がっていると考えられる。

4. 3. 3 Cs⁺のイオン交換特性

調製した各試料に対するCs⁺のイオン交換特性について比較検討する。主に吸着速度および分配特性の面から検討し、Cs吸着性の良好な試料を選択する。

(1) 吸着速度

Fig. 32は、Cs⁺吸着率(R, %)の振とう時間による変化を示す。試料No. 1およびNo. 3は、Cs⁺吸着率が90%前後であり、他の試料に比べて低い値を示した。試料No. 4は、72時間振とう後も平衡に達していない。試料No. 5、No. 9およびNo. 10では、24時間以内でほぼ平衡に達しており、吸着率もほぼ100%と高い値を示した。平衡到達時間は各試料で大きく異なっているが、以後の分配実験では、4日間振とう後の値を平衡値とみなして、K_d値を算出した。

(2) 分配特性

① 共存イオンの影響

各試料について、1価カチオン(Na⁺, K⁺, NH₄⁺, H⁺)が1M共存する場合の、Cs⁺の分配係数K_dおよび平衡pHと混合モル比との関係を、Fig. 33~36に示す。NH₄⁺が共存した場合(Fig. 35)を除き、いずれもK_d値は10⁵程度の極めて高い値を示す。1Mの1価カチオンが共存しても、Cs⁺の分配への影響はあらわれない。また、K_d値が高く(10⁵~10⁶ cm³/g)、誤差が大きいため、混合モル比によるK_d値の差は認められない。誤差に関しては、試料No. 6について、共存イオンが存在しない同一条件で、5回の分配実験を行った。その結果、K_d値が10⁵付近で、約50%の誤差が認められた。ただし、K_d値の低下に伴い、誤差は急激に低下する傾向が認められる。試料No. 1~3の平衡pHが、他の試料に比べてわずかに高い値を示す理由は、

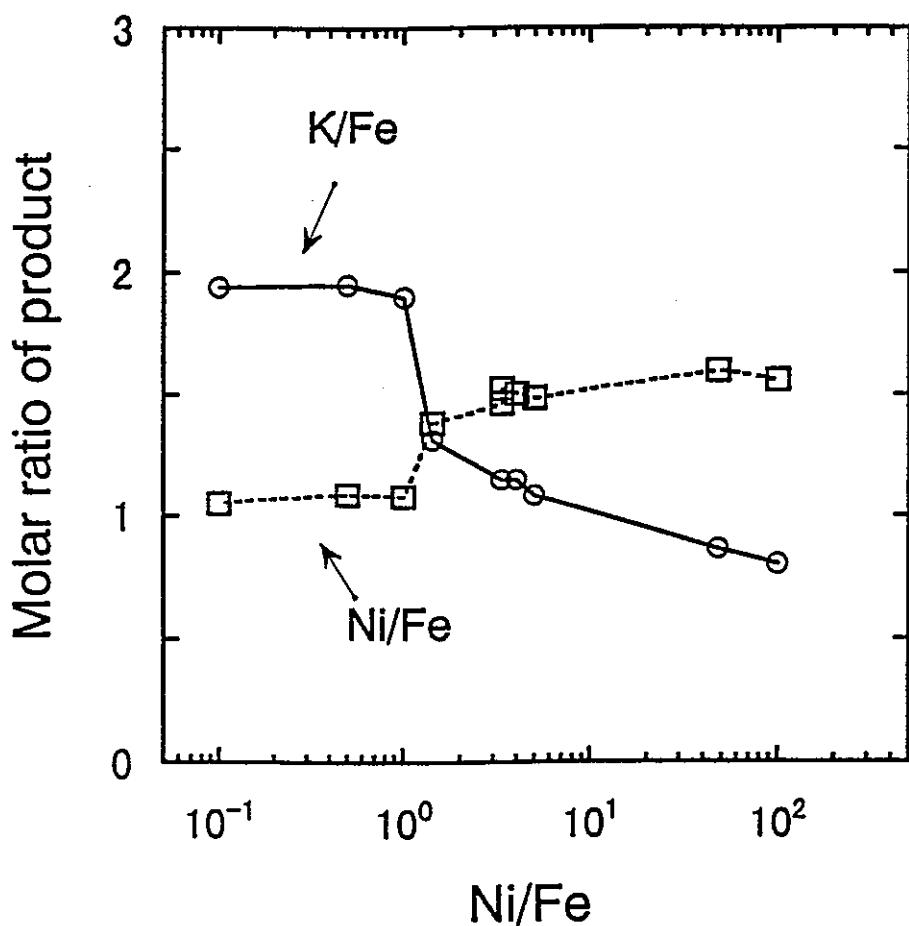


Fig. 30 混合モル比と調製試料のK/Fe比およびNi/Fe比の関係

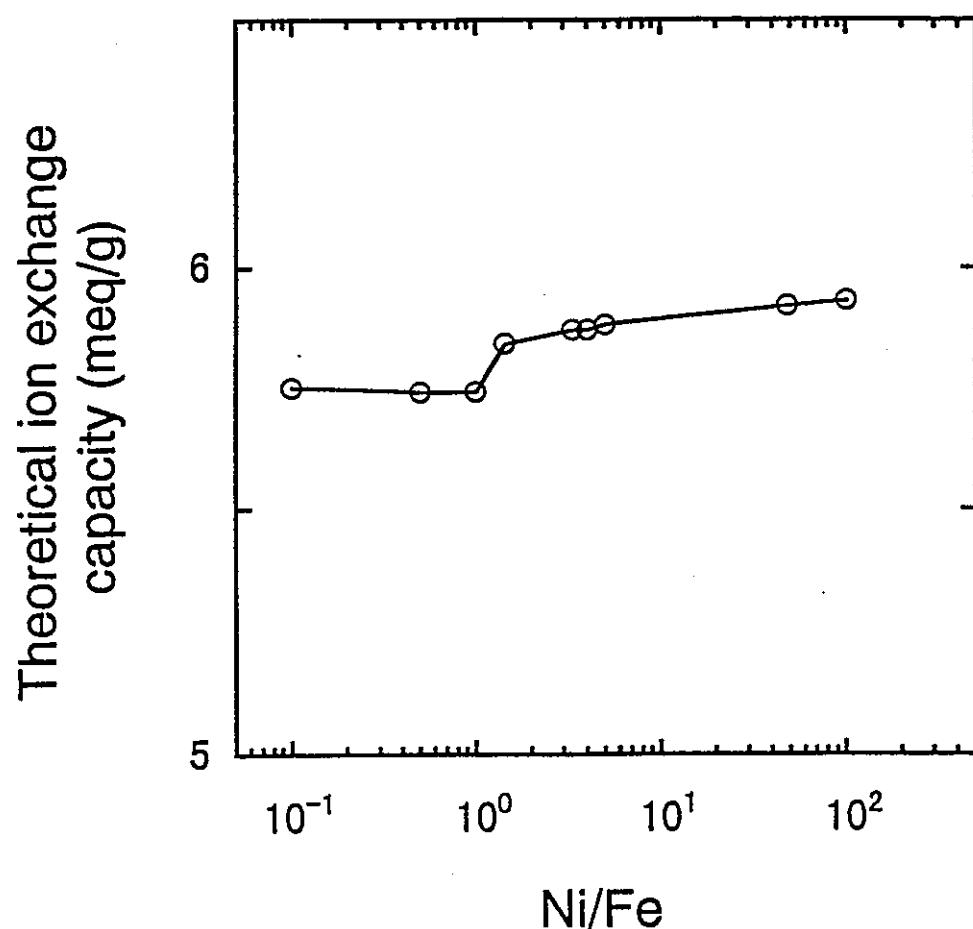


Fig. 31 混合モル比と調製試料の理論交換容量

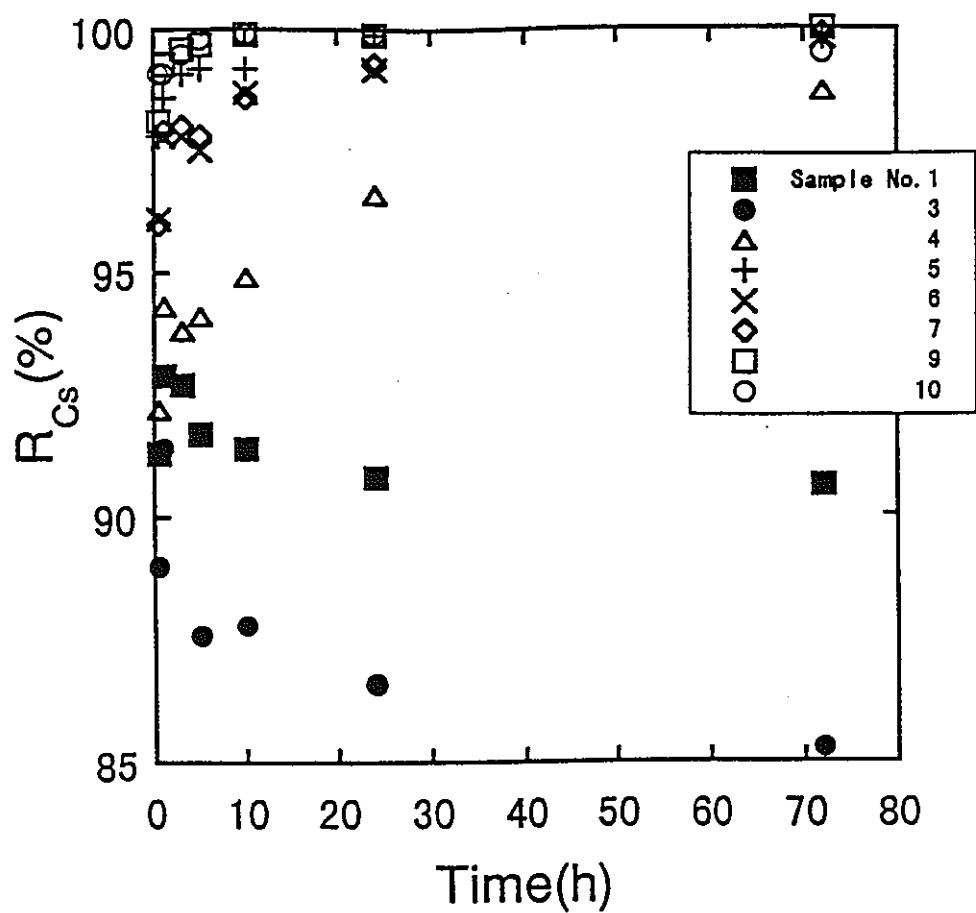


Fig. 32 調製試料に対するCs⁺吸着速度の比較

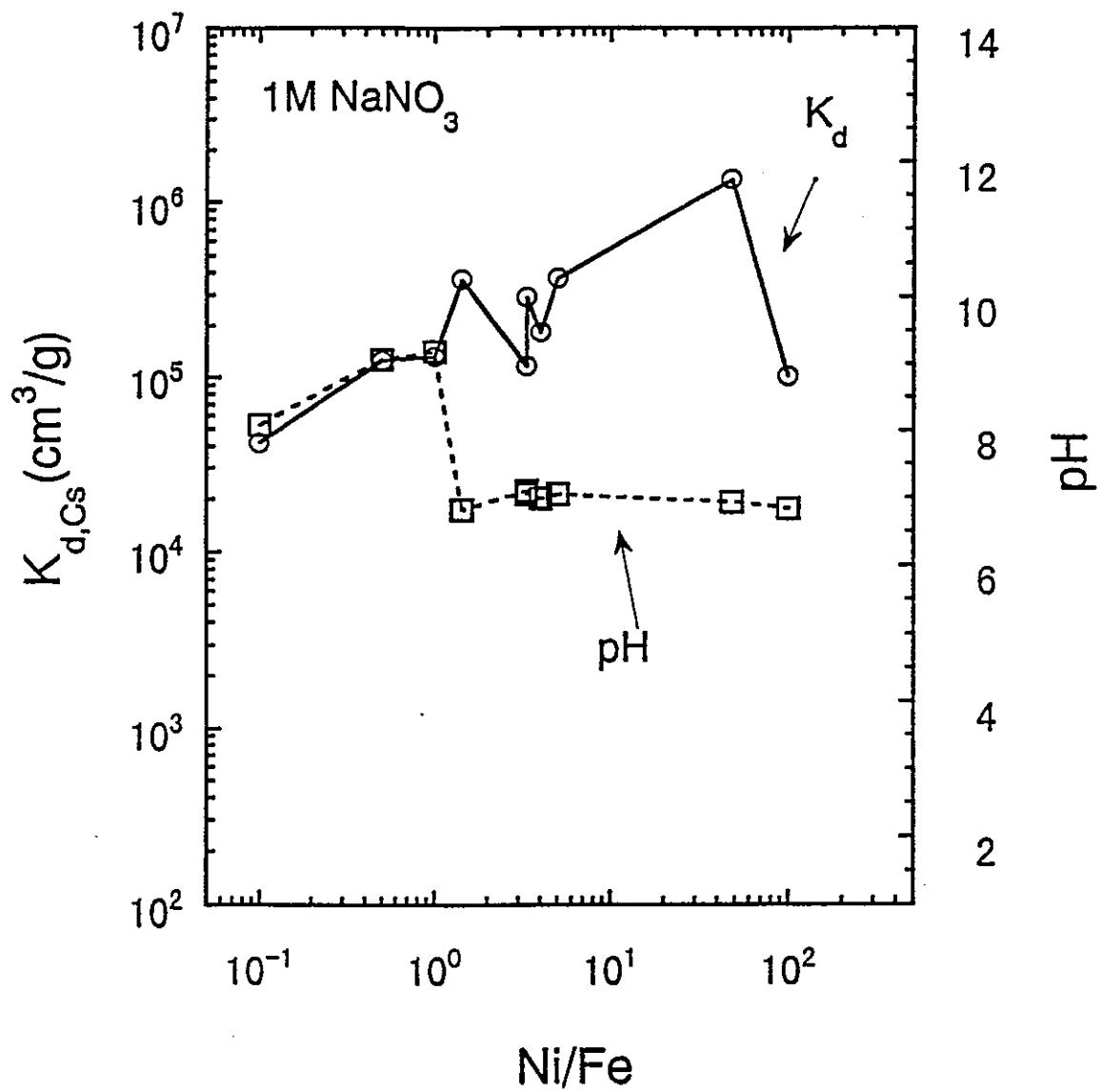


Fig. 33 1 M Na^+ 共存下での調製試料に対する Cs^+ の分配

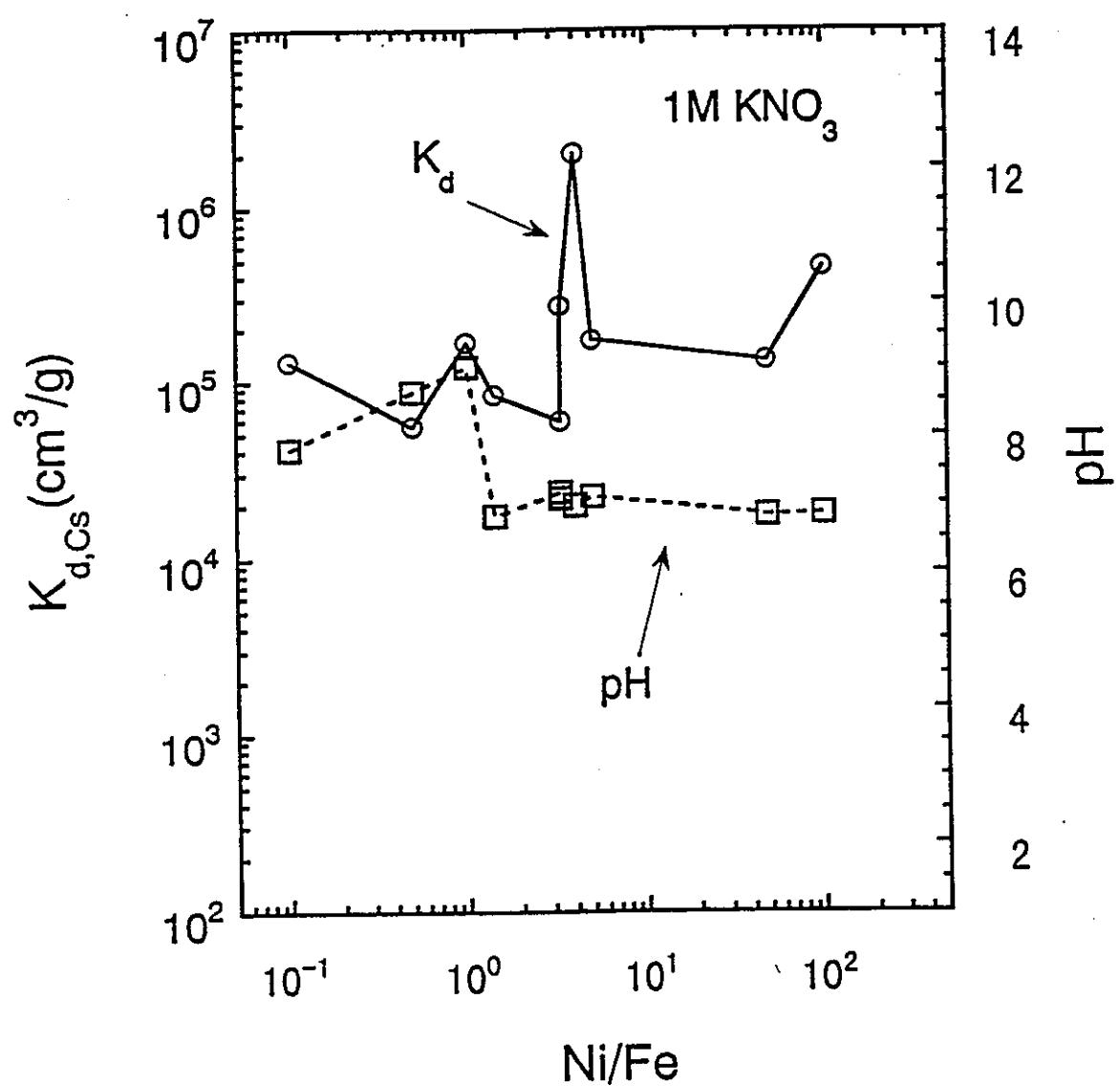


Fig. 34 1 M K^+ 共存下での調製試料に対する Cs^+ の分配

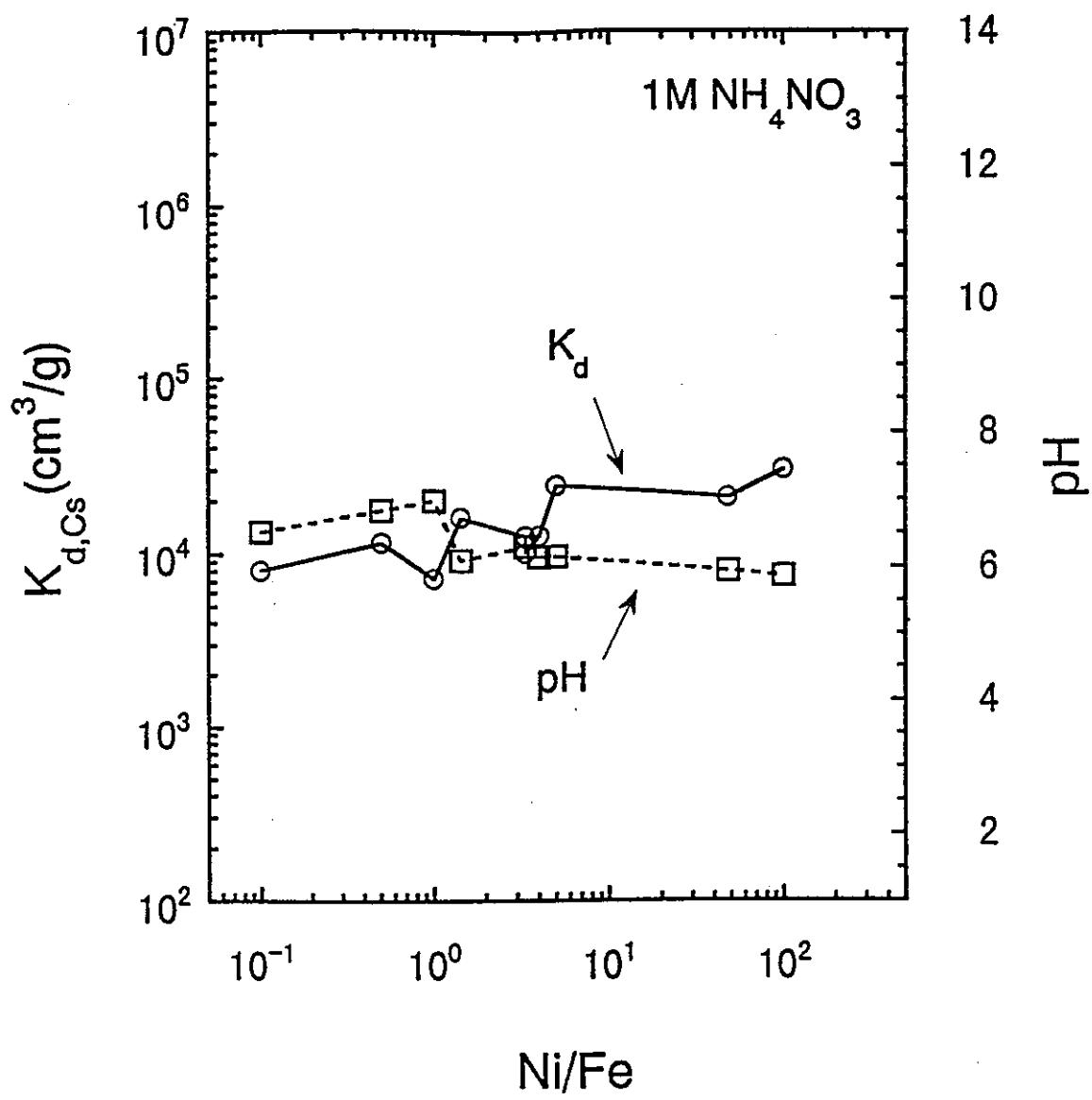


Fig. 35 1 M NH_4^+ 共存下での調製試料に対する Cs^+ の分配

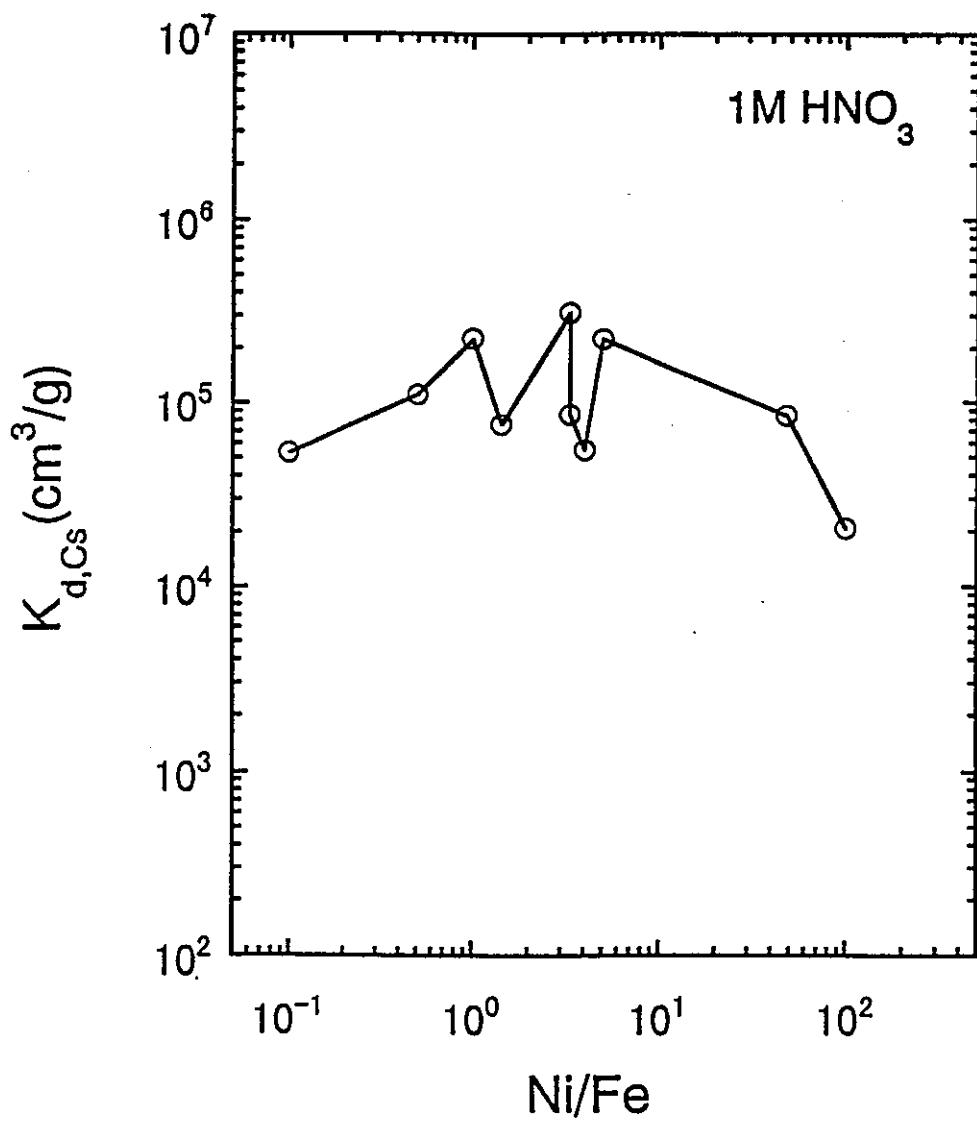


Fig. 36 1 M HNO₃共存下での調製試料に対するCs⁺の分配

これらの試料の交換性カチオンが主としてK⁺であることに起因している。

② 共存イオン濃度の影響

共存イオンの種類と濃度を変化させて、試料No. 9に対するCs⁺のK_d値の変化について検討した(Fig. 37)。Na⁺が共存した場合を除いて、共存イオン濃度が高い領域では、Cs⁺のK_d値の低下が認められ、影響の序列はNa⁺ << H⁺, K⁺ << NH₄⁺であった。すなわち、Na⁺のような水和イオン半径が大きいイオンはCs⁺の分配にほとんど影響せず、NH₄⁺のようにCs⁺のイオン半径に近いイオンほどCs⁺のK_d値を低下させる。このことは、交換体試料の細孔径がCs⁺のイオン径に極めて近い値を有しており、イオンふるい効果が顕著に現れたためと考えられる。なお、HNO₃濃度の影響に関しては、他のイオンの場合と異なり、高濃度硝酸溶液中では、KNiFC中のFe(II)がFe(III)に酸化されるため、細孔径自体が変化している影響が現れていると考えられる²⁹⁾。

③ 高レベル廃液からのCsの選択的除去

動燃模擬高レベル廃液(29成分系廃液、SW-11E)を用いて、各調製試料に対するCsの吸着率を比較した(Fig. 38)。試料No. 9のCs吸着率が最も高く、30%程度の値を示している。なお、本実験では、分配実験と同様の条件($V/m = 100 \text{ cm}^3/\text{g}$)で実施したこと、廃液中のCs⁺濃度が $1.61 \times 10^{-2} \text{ M}$ とかなり高濃度であるため、交換体の交換容量にかなり近いため吸着率が低下したものと考えられる。

④ UO₂²⁺の分配

Cs⁺以外の核種に対するイオンふるい効果を確認するため、UO₂²⁺を対象として分配実験を行った。Fig. 39は、HNO₃濃度を変化させた場合の、試料No. 9へのUO₂²⁺の分配を示す。K_d値は10以下と極めて低く、UO₂²⁺の水和イオン半径が非常に大きいことから、細孔内への吸着は困難であることが分かる。

4. 4 結 論

- (1) KNiFC交換体は、調製時の混合モル比(Ni/Fe)が5以上で格子定数が増加し、トンネル状孔路徑が増大した。
- (2) 混合モル比(Ni/Fe)1.43以下では交換性カチオンはK⁺が主であり、それ以上ではNi²⁺が主体である。理論交換容量は、混合モル比とともにわずか

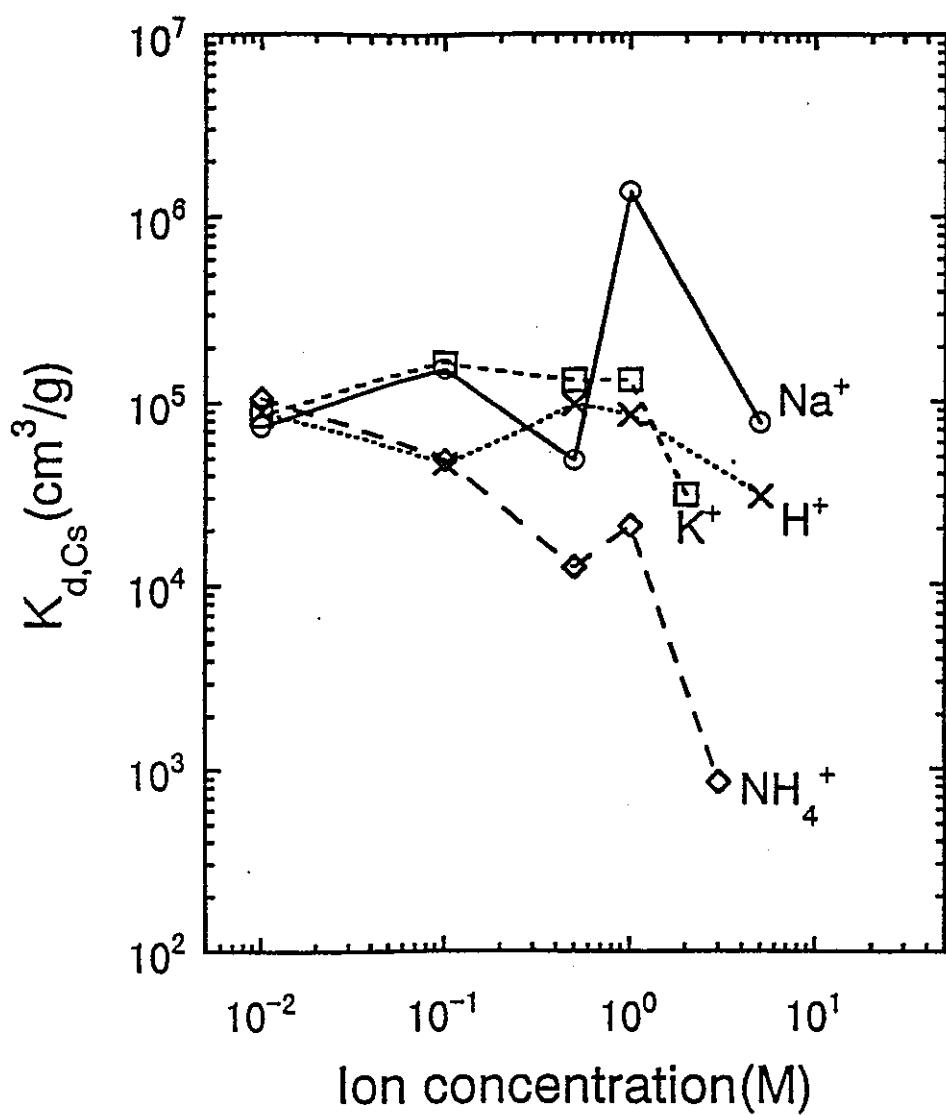


Fig. 37 試料No. 9への Cs^+ の分配に及ぼす共存イオン濃度の影響

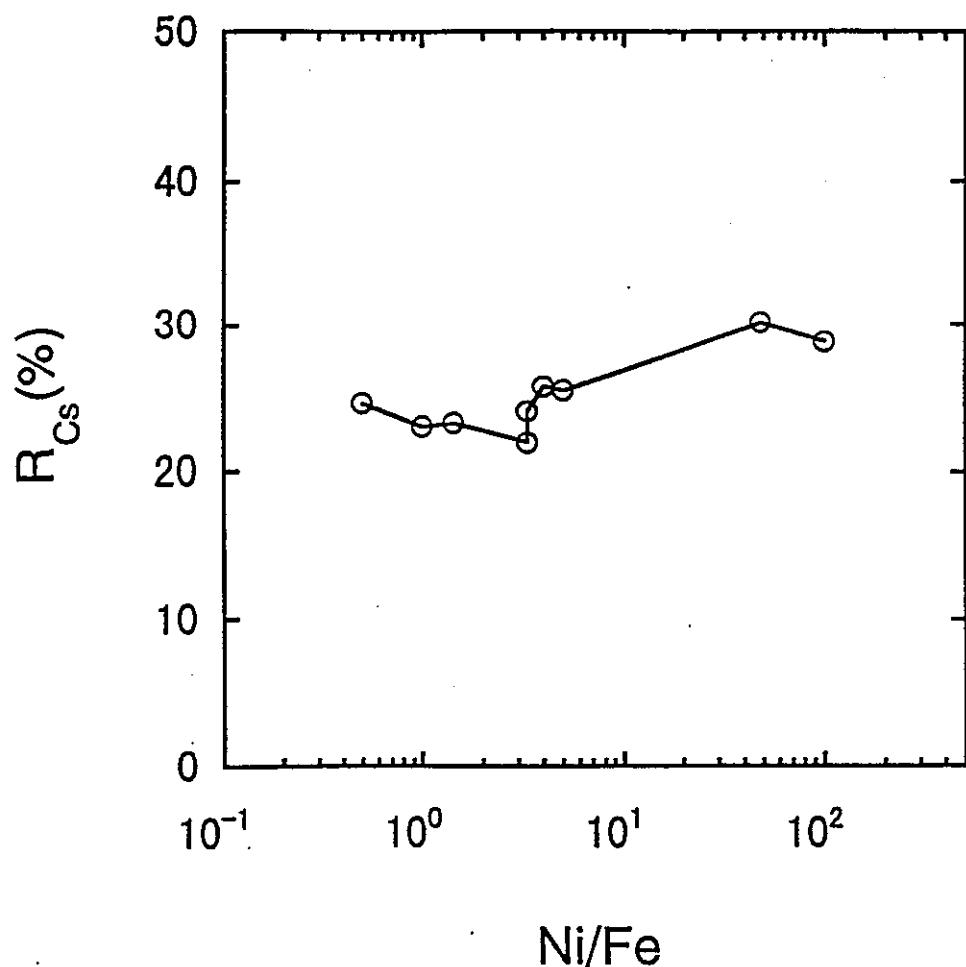


Fig. 38 調製試料によるSW-11E廃液からのCs⁺の吸着

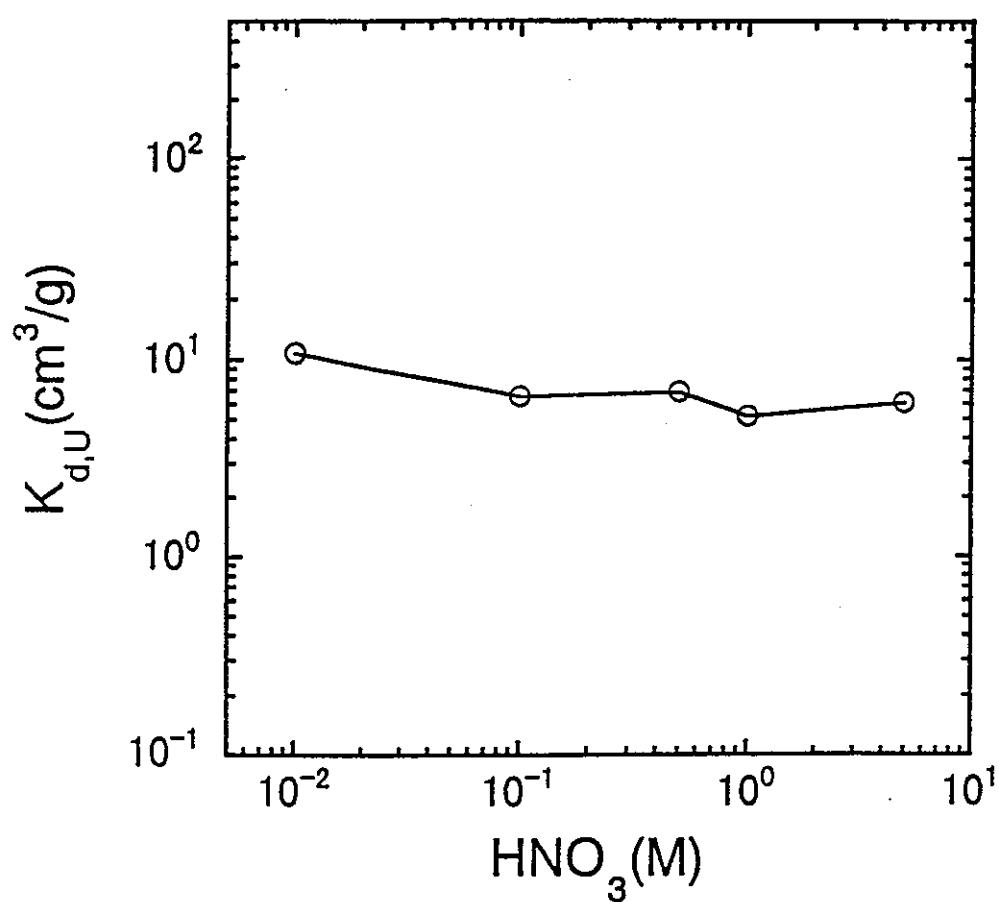


Fig. 39 試料No. 9への UO_2^{2+} の分配と硝酸濃度の関係

に増加する傾向があり、5.78～5.93 meq/gの範囲であった。

(3) 混合モル比が3.33以上の試料では平衡到達時間が早く、特に、試料No.9では10時間程度で平衡に達する。

(4) Csの吸着に及ぼす共存イオンの影響の序列は、 $\text{Na}^+ \ll \text{H}^+$, $\text{K}^+ \ll \text{NH}_4^+$ であり、イオンふるい効果により水和イオン半径の大きいイオンは Cs^+ の分配に影響しない。

(5) KNiFC交換体は、高レベル廃液中からCsを選択的に吸着することが可能である。

5. 総 括

本研究では、高レベル脱硝廃液中に含まれるTRU核種、発熱元素(Cs, Sr)およびNaを吸着分離するため、各種無機イオン交換体に対するこれら核種の分配特性およびカラム吸着特性について検討した。

結晶性アンチモン酸(C-SbA)に対しては、 Na^+ , Sr^{2+} および Am^{3+} が良好な分配特性を示し、H形モルデナイトは Cs^+ に高い選択性を有することが分かった。これらの交換体を混合したカラムを用いることにより、脱硝廃液から Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} および Am^{3+} を吸着でき、硝酸および硝酸アンモニウムを溶離液とすれば、各核種の相互分離できる可能性を見いだした。通液条件および溶離剤の濃度調整により、分離度の高いクロマトグラフィ分離を達成することが今後の課題と考えられる。

Cs^+ 交換体として、Ni系フェロシアン化物を調製し、混合モル比を変化させて最適な調製条件を見いだした。本交換体は、 Cs^+ に高い選択性を示し、5 M NaNO_3 共存下で $10^5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 程度の高い K_d 値を示した。 Cs^+ のイオン交換容量および選択係数の評価が今後の課題である。

参考文献

- 1) M. Yoneya, K. Kawamura, H. Igarashi, J. Ohuchi: Radioactive Waste Management and Environmental Remediation-ASME 1995, pp. 389-393.
- 2) H. Mimura, K. Akiba, H. Igarashi: J. Nucl. Sci. Technol., 30, 239 (1993).

- 3) IAEA Technical Report Series No. 356 (1993).
- 4) H. Mimura, K. Akiba, S. Ishiyama, M. Eto: J. Nucl. Sci. Technol., 33, 511(1996).
- 5) 館盛勝一、天野 悅: JAERI-memo 3726(1969).
- 6) 妹尾 学、阿部光雄、鈴木 喬: "イオン交換 高度分離技術の基礎", pp. 111-125, 講談社サイエンティフィク(1991).
- 7) M. Abe: Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 2683(1969).
- 8) M. Abe, T. Ito: Bull. Chem. Soc. Jpn., 40, 1013(1967).
- 9) M. Abe: IAEA-TECDOC-337(1984).
- 10) 尾形 昇、井上信子、垣花秀武: 日本海水学会誌、24, 68(1970).
- 11) H. Mimura, K. Akiba, Y. Hanamoto, K. Kawamura: RECOD'94 Proceedings, Vol. 3(1994).
- 12) H. Mimura, T. Kobayashi, K. Akiba: J. Nucl. Sci. Technol., 32, 60(1995).
- 13) 三村 均、菅野卓治: 東北大学 選研集報, 36, 1(1980).
- 14) 三村 均、木村敏也、菅野卓治: 東北大学 選研集報、37, 153(1982).
- 15) M. Abe: Sep. Sci. Technol., 13, 347(1978).
- 16) T. Kanno, H. Mimura: IAEA TECDOD-337, (1985).
- 17) V. Vesely, V. Pekarek: Talanta, Vol. 19, pp. 219-262(1972).
- 18) C. Loos-Nescvic, M. Fedoroff, E. Garnier, P. Gravereau: Talanta, Vol. 31, pp. 1133-1147(1984).
- 19) W. F. Hendrickson, G. K. Riel: Health Physics Pergamon Press, 28, pp. 17-21(1975).
- 20) T. Čeranik: Z. Naturforsch, 33b, pp. 1484-1488(1978).
- 21) T. S. Čeranik: J. Chem. Soc., Faraday Trans., 80, pp. 823-829(1984).
- 22) J. Lehto, A. Parjanen, R. Harjula: J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 164(1), pp. 39-46(1992).
- 23) H. Mimura, J. Lehto, R. Harjula: J. Nucl. Sci. Technol. in press.
- 24) J. Lehto, R. Harjula, E. Tusa, A. Paavola: WM'93 Proceeding, 1693 (1993)

- 25) J. Lehto, S. Kaukka, R. Harjula, M. Blomberg: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1007(1990).
- 26) W. E. Prout, E. R. Russell, H. J. Groh: J. Inorg. Nucl. Chem., 27, pp. 473-479(1965).
- 27) E. H. Tusa, A. Paavola, R. Harjula, J. Lehto: WM'93 Proceeding, 1687(1993).
- 28) 黒田六郎、渋川雅美：“イオン交換”，p. 128，丸善(1981)。
- 29) H. Mimura, J. Lehto, R. Harjula: J. Nucl. Sci. Techno., in press.