

部分的化学分解による放射性セシウム吸着フェロシアン化 遷移金属の減容化と再利用

Volume reduction and recycling of radiocesium-adsorbed transition metal

ferrocyanide by partial chemical decomposition

*市川 恒樹^{1,2}、山田 一夫²

¹北海道大学, ²国立環境研究所

放射性 Cs を濃縮した飛灰の水洗除染に使った廃液に遷移金属イオンとフェロシアン化物イオンを加え、Cs 吸着フェロシアン化遷移金属として Cs を共沈除去する方法は、処理時間は短いものの減容度が低いという欠点を持つ。遷移金属に銅を用い、減容度を上げるべく、分別した Cs 吸着フェロシアン化銅を NaOH 溶液で部分分解してセシウム吸着フェロシアン化銅と水酸化銅及びフェロシアン化物イオンとし、次にフェロシアン化銅と水酸化銅の混合物に HCl 溶液を加えて水酸化銅を溶解除去したところ、セシウム吸着フェロシアン化銅を元の 1/5 程度に減容出来た。分離したフェロシアン化物イオン及び銅イオンは共沈法に再利用出来る。

キーワード：放射性セシウム、汚染飛灰、フェロシアン化遷移金属、共沈法、アルカリ分解、減容化

1. 緒言

F1 事故で生じた放射性 Cs 汚染廃棄物の減容法として、これを高温熔融処理して Cs を発生飛灰側に濃縮させる試みが行われている。これによる減容率は 10% の程度だが、飛灰を水洗して除染し、その廃液を高い Cs 吸着能を有するイオン交換体で除染すれば、減容度をさらに高めることが出来る。水洗廃液に遷移金属イオンとフェロシアン化物イオンを加え Cs 吸着フェロシアン化遷移金属として共沈除去する方法は、イオンクロマト法に比べて処理時間は短いものの減容度が劣るという欠点を持つ。しかしながら Cs と吸着競合する K 等のイオンの吸着剤中での相対濃度は元の廃液よりもはるかに低いから、廃液から分離した吸着剤を NaOH 溶液で部分分解すれば、分解で放出した Cs のほとんどを残存吸着剤に再吸着させることが可能となるので、減容率の大幅な向上が図れるはずである。今回フェロシアン化銅を用いてこのことを実験的に確かめてみた。

2. 実験と結果

$Cs^+ = 0.1 \text{ mM}$ ($^{137}\text{Cs} = 10 \text{ kBq/mL}$)、 $K^+ = 0.6 \text{ M}$ 、 $Na^+ = 0.5 \text{ M}$ 、 $Rb^+ = 2 \text{ mM}$ 、 $Ca^{2+} = 30 \text{ mM}$ 、 $Zn^{2+} = 15 \text{ mM}$ のカチオンを含む溶液を模擬廃液に用いた。フェロシアン化銅の組成は $ACu_{1.5}Fe(CN)_6$ (A はアルカリ金属イオン、以後 CuFeCN と略) とし、 10 kBq/mL の ^{137}Cs を含む模擬廃液 5 mL を激しく攪拌しながら 150 mM の $CuSO_4$ 溶液、次いで 100 mM の $K_4Fe(CN)_6$ 溶液を等量加えて Cs を共沈させ、遠心分離・濾過後の溶液中の ^{137}Cs の量を NaI 検出器で測定した。Cs に対する CuFeCN 添加量と Cs 除去率との関係を図 1 に示す。実廃液中の ^{137}Cs 濃度を 80 kBq/L 程度とすると、排出基準を満たすには ^{137}Cs の 99.9% 程度を除去する必要があるが、Cs に対して 120 倍のモル比の CuFeCN を加えると 99.9% 以上の Cs が吸着除去された。遠心分離後水洗した Cs 吸着 CuFeCN に 0.1 M の NaOH 溶液を適量添加すると、 $Cu(OH)_2$ の沈殿生成を伴う CuFeCN のアルカリ分解反応 $ACu_{1.5}Fe(CN)_6 + 3NaOH \rightarrow 1.5Cu(OH)_2 + ANa_3Fe(CN)_6$ によって吸着イオンは液中に放出されるが、放出 Cs の多くは残存 CuFeCN に再吸着される。添加 NaOH 量と CuFeCN の分解率及び分解に伴う Cs 漏出率の関係を図 2 に示す。CuFeCN の 3.3 倍量の NaOH を加えると Cs 吸着 CuFeCN の量は 1/5 程度に減少するが、液中に漏出する Cs の量は吸着 Cs の 1/1000 以下に抑えられる。CuFeCN と $Cu(OH)_2$ を遠心除去した後の溶液、及び分離した CuFeCN・ $Cu(OH)_2$ 混合物に NaOH と等モルの 0.1 M HCl を加えて Cu を溶出させた溶液は、新たな飛灰水洗廃液からの Cs 除去に再利用可能である。又上記アルカリ分解反応を繰り返せば、Cs 吸着 CuFeCN をさらに減容化できる。

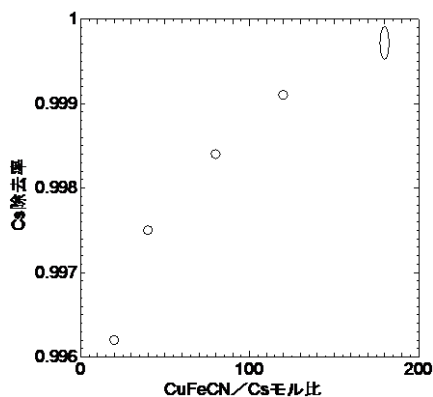


図 1. 廃液への CuFeCN 添加量と Cs 除去率の関係

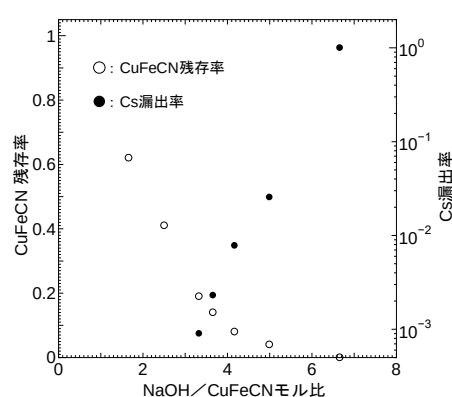


図 2. Cs 吸着 CuFeCN の化学分解に用いた NaOH の添加量と CuFeCN の残存率及び Cs 漏出率の関係

*Tsuneki Ichikawa^{1,2} and Kazuo Yamada²

^{1,2}Hokkaido Univ., ²National Institute for Environmental Studies