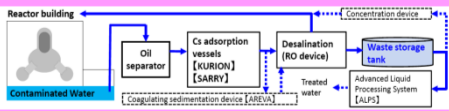


ゼオライトからの核種の溶離特性の評価と回収技術の開発 (1) Csの溶離特性と回収

ユニオン昭和¹, 東北大・多元研² ○北河友也¹, 三村 均¹, 松倉 実¹, 黒埼文雄¹, 橋本裕之²

背景・目的



一福島二次固体廃棄物の処理
一HLLWの核種分離

高汚染水中のCsの除染には、ゼオライト等の無機イオン交換体が使用されている。これら二次固体廃棄物の処理・処分シナリオには、現在、貯蔵時の安全性評価、安定固化技術の開発が進められている。一方、上記シナリオとは異なり、廃棄物からの核種(Cs)の溶離・回収および再利用に関する技術開発も進めておくことも重要と考えられる。

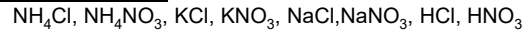
本技術は、高レベル廃液からのCsの選択的分離・固化・有効利用にも適用可能である。

検討項目

各種ゼオライトへのCsの分配挙動を評価し(バッチ法)、溶離クロマトグラムの評価およびCsの回収法を確立する。

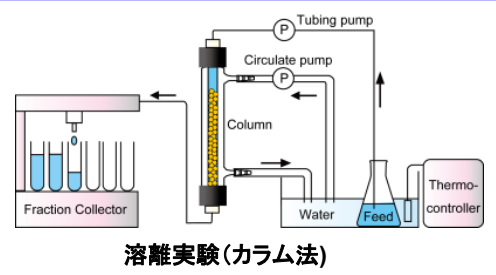
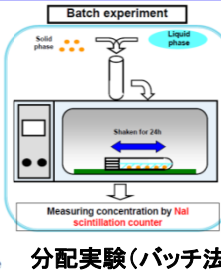
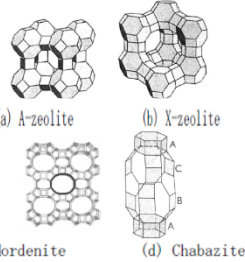
- 無機塩溶液中でのCsの分配挙動
- 溶離曲線
- ゼオライトと無機塩溶液の種類を変えてCsの溶離曲線作成
- Cs溶離率(E%)、保持体積(V_R)、理論段数(N)、1理論段高さ(H)、テイリング係数(S)の算出
- クロマトグラム基本式の導出
- 溶離フラクションからのCs塩の回収と有効利用

無機塩溶液(溶離液)



実験

Zeolite	Typical Unit Cell Content	Si/Al
A	Na ₂ [(AlO ₂) ₂ (SiO ₂) ₂₇ H ₂ O]	1.0
X	Na ₄ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₁₄₀ 264H ₂ O]	1.23
Y	Na ₄ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₁₄₀ 250H ₂ O]	2.43
L	K ₂ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₁₄₀]221H ₂ O	3.0
Chabazite	Na ₄ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₁₃]3H ₂ O	2.0
SM	Na ₄ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₁₄₀]241H ₂ O	4.52
NM	Na ₄ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₁₄₀]24H ₂ O	5.0
CP	Na ₄ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₁₄₀]24H ₂ O	5.0
F	0.26Na ₂ O·0.74K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·12.3SiO ₂ ·nH ₂ O	6.1



分配実験(バッチ法)

溶離実験(カラム法)

無機塩溶液中でのCsの分配特性

- K_{d,Cs}の序列: NH₄⁺ < K⁺ < Na⁺ < H⁺
- 水和イオン半径が小さい程、K_dは低下

- K_dは塩溶液濃度の増加に伴い直線的に低下傾向。
- 陰イオン形は影響しない。

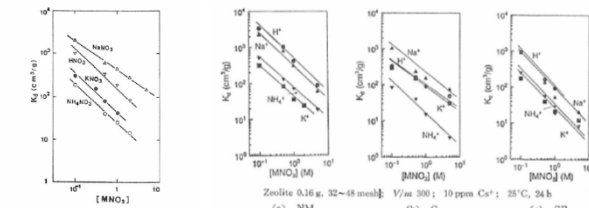


Table 1 Empirical correlation for K_d in chloride and nitrate solutions

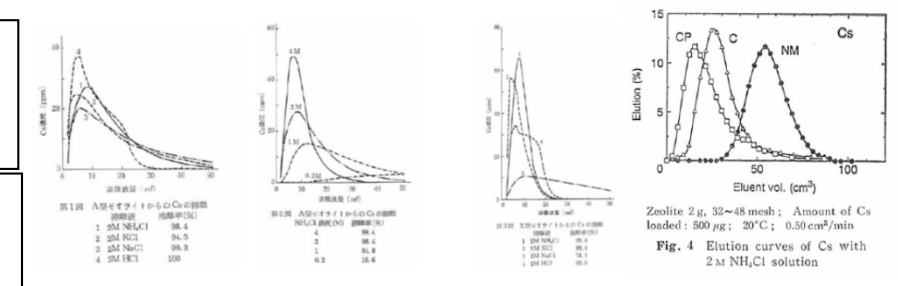
[M ⁺]	a	b
NH ₄ ⁺ (NH ₄ Cl)	1.40	-0.91
NH ₄ ⁺ (NH ₄ NO ₃)	1.44	-0.85
K ⁺ (KCl)	1.54	-0.94
K ⁺ (KNO ₃)	1.63	-0.86
Na ⁺ (NaCl)	2.75	-0.53
Na ⁺ (NaNO ₃)	2.65	-0.64
H ⁺ (HCl)	2.29	-0.90
H ⁺ (HNO ₃)	2.11	-1.16

$\log K_d = \text{const.} - \log[M^+]$

Csの溶離曲線と溶離率(%)

- A,X,Y型ゼオライト
- 無機塩溶液によるCsの溶離率序列:
2M HCl > 2M NH₄Cl > 2M KCl > 2M NaCl
 - 90%以上溶離するが、2M HClでは構造がこわれ、含水ケイ酸浮遊物がカラム内に認めれる。

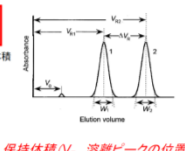
- Cs選択性ゼオライト(モルデナイト、チャバサイト)
- Cs溶離は高濃度(>2M)のNH₄Cl塩溶液が必要。モルデナイトは耐酸性が高いが、酸では溶離困難。



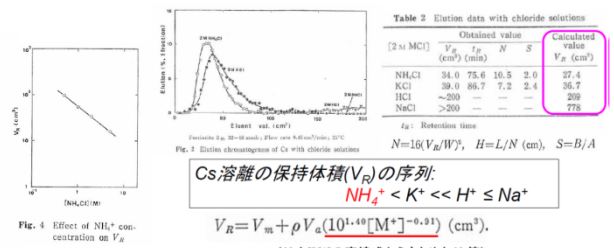
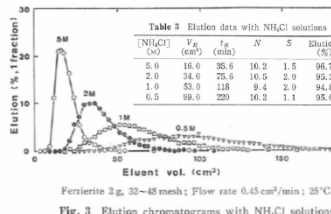
溶離クロマトグラムの基本式と保持体積(V_R)の算出

$V_R = V_m + \rho V_a K_d$

V_R(retention volume, cm³): 金属の保持体積
V_m(retention volume, cm³): 空保持体積
ρ (g/cm³): 固定相密度
V_a(cm³): 固定相体積
K_d(cm³/g): 分配係数



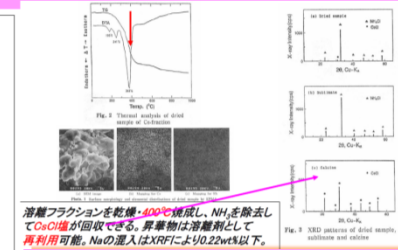
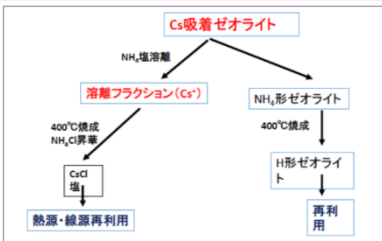
保持体積(V_R)、溶離ピーク的位置は、K_d・V_aに比例。K_dが小さく、カラム体積が小さいとすぐに溶離される。



Cs溶離の保持体積(V_R)の序列:
NH₄⁺ < K⁺ < H⁺ ≤ Na⁺

$V_R = V_m + \rho V_a (10^{1.44[M^+] - 0.91})$ (cm³)
(K_dと[M⁺]の直線式からもとめたK_d値)

Csの回収と利用

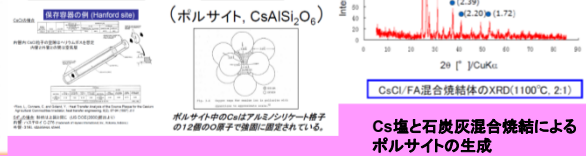


溶離フラクションを乾燥・400℃焼成し、NH₄を除去してCsCl塩が回収できる。昇華物は溶離剤として再利用可能。Naの混入はXRFにより0.2wt%以下。

回収Cs塩

カプセル封入

安定固化 (ボルサイト, CsAlSi₃O₇)



CsCl/FA混合結体のXRD(1100°C, 2θ)

Cs塩と石灰灰混合焼結によるボルサイトの生成