



Title	界面合成法で作成した高耐アルカリ性フェロシアン化ニッケルの生成、分解およびセシウム吸着機構
Author(s)	市川, 恒樹; 山田, 一夫; 大迫, 政浩 他
Citation	環境放射能除染学会誌, 5(3), 215-225
Issue Date	2017-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78804
Rights	アルカリ源である水酸化カルシウムとセシウム吸着の妨害元素であるカリウムイオンを多量に含むごみ焼却飛灰からの放射性セシウム漏出を防ぐための吸着剤として、高耐アルカリ性を有するフェロシアン化ニッケルを界面合成法で作成した。ニッケルイオンとフェロシアン化イオンの濃厚溶液を攪拌せずに接触させることにより、両液の界面でゆっくり結晶成長させて得られたフェロシアン化ニッケルは、粒径が大きくて表面エネルギーが低いため耐アルカリ性が高く、セシウムイオン濃度の1万倍以上のカリウムイオン存在下でもセシウムイオンを選択的に吸着できた。界面合成法で作成したフェロシアン化ニッケルは飛灰のセメント固化体からの放射性セシウムの漏出を長期間防止するのに十分な性能を持っていた。界面合成フェロシアン化ニッケルの生成、分解、およびセシウム吸着機構を明らかにした。界面合成フェロシアン化ニッケルのセシウム吸着特性を他の吸着剤の特性と比べることにより、多量のカリウムイオン存在下でもセシウムイオンを優先的に吸着できる吸着剤には、1) 吸着サイトのサイズが小さく、吸着イオンの脱水和に十分な静電エネルギーを供給できること、2) セシウムイオンだけでなく、カリウムイオンも脱水和して吸着されていること、3) 吸着サイトの骨格構造が柔軟で、吸着イオンが侵入する際にサイト入り口を広げることが可能であること、という条件が必要なが分かった。
Type	journal article
File Information	2017SRRCEV5N3-P215-225_Ichikawa.pdf



界面合成法で作成した高耐アルカリ性フェロシアン化ニッケルの生成、分解およびセシウム吸着機構

市川 恒樹^{*1,2}、山田 一夫²、大迫 政浩²、芳賀 和子³

¹ 北海道大学 (自宅住所: 〒 002-0853 北海道札幌市北区屯田三条 8 丁目 1-27)

² 国立研究開発法人 国立環境研究所 (〒 305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2)

³ 株式会社太平洋コンサルタント (〒 103-0004 東京都中央区東日本橋 2-27-8)

Formation, Decomposition and Cesium Adsorption Mechanisms of Highly Alkali-tolerant Nickel Ferrocyanide Prepared by Interfacial Synthesis

Tsuneki ICHIKAWA^{*1,2}, Kazuo YAMADA², Masahiro OSAKO², and Kazuko HAGA³

¹ Hokkaido University (Home address: 8-1-27 Tonden 3-jo, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 002-0853, Japan)

² National Institute for Environmental Studies (16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan)

³ Taiheiyo Consultant, Co. Ltd. (2-27-8 Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103-0004, Japan)

Summary

Highly alkali-tolerant nickel ferrocyanide was prepared as an adsorbent for preventing the leaching of radioactive cesium from municipal solid waste incinerator fly ash containing large amounts of calcium hydroxide and potassium chloride, which act as an alkaline source and the suppressor for cesium adsorption, respectively. Nickel ferrocyanide prepared by contacting concentrated nickel and ferrocyanide solutions without mixing adsorbed cesium ions in alkaline conditions even the concentration of coexisting potassium ions was more than ten thousand times higher than that of the cesium ions. Large particles of nickel ferrocyanide slowly grew at the interface between the two solutions, which reduced the surface energy of the particles and therefore increased the alkali tolerance. The interfacially-synthesized nickel ferrocyanide was possible to prevent the leaching of radioactive cesium from cement-solidified fly ash for a long period. The mechanisms of the formation, selective cesium adsorption, and alkali-induced decomposition of the nickel ferrocyanide were elucidated. Comparison of the cesium adsorption mechanism with that of the other adsorbents revealed that an adsorbent can selectively adsorb cesium ions without much interference from potassium ions, if the following conditions are fulfilled. 1) The adsorption site is small enough for supplying sufficient electrostatic energy for the dehydration of ions adsorbed. 2) Both the cesium and potassium ions are adsorbed as dehydrated ions. 3) The adsorption site is flexible enough for permitting the penetration of dehydrated ions with the size comparable to that of the site.

Key Words: Cesium adsorbent, Municipal solid waste incinerator fly ash, Nickel ferrocyanide, Alkali tolerance, Interfacial synthesis

1. はじめに

福島第一原発の事故で飛散した放射性セシウム (Cs) で汚染された物品の多くは、いずれはごみ焼却場で燃焼されて焼却灰となる。焼却灰には焼却炉に残る主灰と煙突側で捕集される飛灰があるが、Cs化合物は高温での蒸気圧が比較的高いため、煙突側に移動して飛灰に濃縮されやすい。飛灰中のCs (ほとんどは非放射性天然Cs) の半分以上は水溶性であるため、飛灰

に水が入ると放射性Csの漏出が生じる恐れがある。これを防ぐには飛灰に水と不溶性Cs吸着剤を添加しCsを固定化すればよいが、飛灰には酸性排ガスの中和に用いられる、アルカリ源となる多量のCa(OH)₂と、KCl、NaClおよびCaCl₂がモル数にして各々1 mol/kg前後、モル比にしてCsの1万～10万倍含まれているため^{1,2)}、適当なCs吸着剤がない。Ca(OH)₂によるCs吸着阻害に限ってみれば、アルミノケイ酸塩はアルカ

*Corresponding author: E-mail: tsuneki@eng.hokudai.ac.jp

り性雰囲気下でも比較的安定なため、飛灰用Cs吸着剤として使用できる可能性がある。しかしながら、安価なCs吸着剤として報告されている石炭フライアッシュやフライアッシュセメント、高炉(BFS)セメント³⁻⁷⁾はCsを全く吸着しない⁸⁾。また、高いCs吸着能を持つことで知られているベントナイトやモルデナイト^{9,10)}はある程度Csを吸着するものの、最も高い吸着能を示すモルデナイトを飛灰の10重量%使っても、そのCs除去率は80%に満たない⁸⁾。これは、これら鉱物が多量のK⁺イオン存在下では選択的Cs⁺イオン吸着性を示さないためである。これら鉱物は水和イオン半径の小さいイオンほど吸着しやすい^{11,12)}、水和イオン半径が小さいCs⁺イオンは最も吸着されやすくなるが、その水和イオン半径はK⁺イオンの水和イオン半径と大差ないため、多量のK⁺イオンが共存するとCs⁺イオンが選択的に吸着され難くなる^{13,14)}。

プルシアンブルー(フェロシアン化第二鉄)やフェロシアン化ニッケルなどの不溶性フェロシアン化遷移金属はK⁺/Cs⁺モル比が1万以上の環境下でも選択的にCs⁺イオンを吸着できるので¹⁵⁾、飛灰溶出液中のCsをフェロシアン化遷移金属に吸着させることにより放射性Csを除去する試みも行われている¹⁶⁻¹⁹⁾。しかしながら洗浄飛灰中には不溶性Csがかなり残留するため、洗浄処理によって放射性廃棄物の総量が增大するという問題点がある。飛灰に少量のフェロシアン化遷移金属を加え、これをセメントと水で固化してしまえばこのような問題は生じないが、セメントはアルカリ性で、Ca(OH)₂を多量に含む飛灰もまたアルカリ性なので、セメント固化に用いるフェロシアン化遷移金属は高い耐アルカリ性を持つ必要がある。しかしながらフェロシアン化遷移金属は一般にアルカリに弱く、不溶性遷移金属水酸化物と水溶性フェロシアン化イオンに分解してしまう。このため飛灰のセメント固化には耐アルカリ性の高いフェロシアン化遷移金属の開発が要求される。

フェロシアン化ニッケルの耐アルカリ性は他のフェロシアン化遷移金属に比べて比較的高いことが知られている²⁰⁻²³⁾。しかしながら耐アルカリ性の報告値は多岐にわたっており、長期耐アルカリ性試験もおこなわれていない。Ca(OH)₂飽和溶液のpHは最大で12.6だから、セメント固化に使用するCs吸着剤はpH 12.6以下のアルカリ環境に長期間耐え得る必要がある。本研究ではこのような性能を持つフェロシアン化ニッケルを、界面合成法という新たな手法で作成することに成功した。また界面合成フェロシアン化ニッケルと通常の攪拌混合法で作成したフェロシアン化ニッケルの物理化学的諸物性を比較することにより、界面合成フェロシアン化ニッケルの生成機構、分解機構およびCs吸着機構を明らかにした。以下にその詳細を記す。

2. 実験

流動床炉焼却飛灰およびポルトランドセメントは太平洋コンサルタントから提供されたものを用いた。当該飛灰には、水溶性成分としてCsClが 1.8×10^{-5} mol/kg、KClが1.4 mol/kg、

CaCl₂が1.69 mol/kg、NaClが0.84 mol/kg(飛灰洗浄液のICP質量分析およびICP発光分析により決定)、アルカリ源として働くCa(OH)₂が3.78 mol/kg(飛灰の粉末XRD解析により決定)含まれている。フェロシアン化遷移金属はフェロシアン化カリウム(K₄Fe(CN)₆)水溶液と遷移金属塩の水溶液を混合することで得た。作成法の詳細については次章で述べる。フェロシアン化ニッケル(以後NiFeCNと略記)の化学組成は、汙液中のフェロシアン化イオン(Fe(CN)₆⁴⁻)を0.005 mol/dm³(以後Mと略記)の過マンガン酸カリウム溶液で酸化還元滴定することにより、あるいは汙液中のニッケルイオンを0.01 MのZnSO₄水溶液およびBT指示薬を使って逆EDTA滴定することにより求めた。化学薬品はすべて特級試薬を用いた。アルカリ水溶液中でのNiFeCNの分解量は、100 cm³のアルカリ水溶液に1.2 mmolのNiFeCNを加えて攪拌静置後、一定時間毎に取り出した上澄み液2 cm³中のFe(CN)₆⁴⁻濃度を、酸化還元滴定で測定することにより求めた。

NiFeCNへのCs吸着量は、NiFeCNとCs⁺イオンおよびトレーサーとして¹³⁷Csを1 kBq/cm³含む水溶液3 cm³~8 cm³を容量15 cm³の遠心管に加えて3日間振とう攪拌した後、これを4000 rpmで15分間遠心分離し、さらに0.2ミクロンのシリジフィルターを通して採取して得た上澄み液2 cm³中の残存¹³⁷Cs量から求めた。界面張力による溶液の偏在を防ぐため底面に汙紙を敷き詰めた、直径3.4 cm、深さ1 cmのプラスチック製ペトリ皿に上澄み液2 cm³を入れて蓋をし、ペトリ皿と中心軸が合致するように、この上に結晶サイズ直径5.08 cm長さ5.08 cmのNaIシンチレータからなるγ線検出器を載せ、半減期2.55分の娘核種^{137m}Baからのγ線強度を測定することによって残存¹³⁷Cs量を決定した。¹³⁷Csが娘核種と放射平衡に達し計測値が一定となったときの値を確定値とした。攪拌を3日以上行ってもCs吸着量に変化は見られなかったことより、吸着が3日以内に平衡に達していることを確認した。また、大過剰のNiFeCNを添加した溶液上澄み液のγ線強度がバックグラウンドレベルとなることより、上澄み液中にNiFeCNが混入しないことを確認した。

¹³⁷Csを含む焼却飛灰のセメント固化体からのCs溶出速度は、40℃Ca(OH)₂飽和水溶液200 cm³に浸漬したセメント固化体中の残存¹³⁷Cs量から求めた。セメント固化体は、水酸化カルシウムで希釈したNiFeCNを添加あるいは未添加の、重量比2:1または1:1の焼却飛灰・セメント混合物に、1 kBq/cm³の¹³⁷Csを含む重量比で0.4の水を加えて混練後、直径3.4 cm、深さ1 cmのプラスチック製ペトリ皿に入れ、40℃で2週間封緘養生したものを用いた。固化体とCa(OH)₂飽和水溶液との接触面はペトリ皿上面のみである。Ca(OH)₂水溶液は測定毎に新しいものと置き換えた。残存¹³⁷Cs量の測定法は、溶液中の残存¹³⁷Cs量の測定法と同じである。

3. 結果と考察

(1) 攪拌合成法で作成したフェロシアン化遷移金属の耐アルカリ性

フェロシアン化遷移金属は K^+ イオンに対する Cs^+ イオンの選択係数が大きいので、飛灰溶出液から Cs^+ イオンを除去する



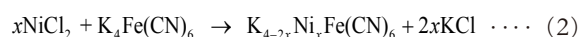
が生じ、遷移金属水酸化物の沈殿が生じたことが分かる。亜鉛については水酸化物、フェロシアン化物、共に白色のため、沈殿物の色調変化では判定できないが、 $Ca(OH)_2$ 粉末を加えたのちに飛灰溶出液を加えても全くCs除去能を示さないことより、フェロシアン化亜鉛でも反応(1)が生じていることが確認された。これと同様の操作をNiFeCNについて行ったところ、溶出液中の Cs^+ はほぼ100%除去されることが確認された。これより、調査したフェロシアン化遷移金属中ではNiFeCNが最も高い耐アルカリ性を示すことが明らかとなった。

(2) 界面合成法で得られる高耐アルカリ性フェロシアン化ニッケル

a) 合成法と合成メカニズム

NiFeCNは他のフェロシアン化遷移金属よりも高い耐アルカリ性を示すが、長期間アルカリ環境下で保存すると徐々に分解することが判明した。そこで様々な条件下で合成したNiFeCNの耐アルカリ性を測定したところ、 $K_4Fe(CN)_6$ (水溶性フェロシアン化物なら何でもよい)の濃厚溶液と塩化ニッケル($NiCl_2$ 、水溶性ニッケル塩なら何でもよい)の濃厚溶液を、極力混合しないように接触させることにより両溶液界面でゆっくりと結晶成長する界面合成NiFeCNが最も高い耐アルカリ性

のに適したイオン交換体である。しかしながらその耐アルカリ性は弱い。 $K_4Fe(CN)_6$ の水溶液を攪拌しながら遷移金属イオン Me^{n+} の水溶液を滴下して作成した各種フェロシアン化遷移金属に $Ca(OH)_2$ 粉末を加えた際の状態変化をFig.1に示す。 $Ca(OH)_2$ の添加により、NiFeCNを除いて、反応



で与えられ、NiFeCN中の $Fe(CN)_6$ に対するNiのモル比は合成条件に依存することが知られている²⁴⁾。攪拌法で得たNiFeCN中の $Fe(CN)_6$ に対するNiのモル比は作成に用いた溶液のモル比に依存し、 $Ni/Fe \leq 1$ では $K_2NiFe(CN)_6$ 、 $1 \leq Ni/Fe = x \leq 4/3$ では $K_{4-2x}Ni_xFe(CN)_6$ 、 $4/3 < Ni/Fe \leq 3/2$ では $K_{4/3}Ni_{4/3}Fe(CN)_6$ となった。 $K_2NiFe(CN)_6$ は青緑色、 $K_{4/3}Ni_{4/3}Fe(CN)_6$ は黄緑色を呈するが、 $K_2NiFe(CN)_6$ 懸濁液に微量の $CaCl_2$ を加えると同じ黄緑色に変化することより、NiFeCN微粒子はマイナスに帯電しており²⁵⁾、 $K_{4/3}Ni_{4/3}Fe(CN)_6$ では過剰の Ni^{2+} イオンによる微粒子の凝集が生じる結果、2次粒子のサイズが増大し、黄緑色に変化したと推論した。

攪拌合成では、2液を混合すると瞬時にNiFeCNが生じる。これに対して界面合成では、見かけ上2液を混合してもNiFeCNがすぐには生じない。0.9 Mの $NiCl_2$ と0.6 Mの $K_4Fe(CN)_6$ 溶液を接触させたのちの状態変化を、Fig.2の下部の写

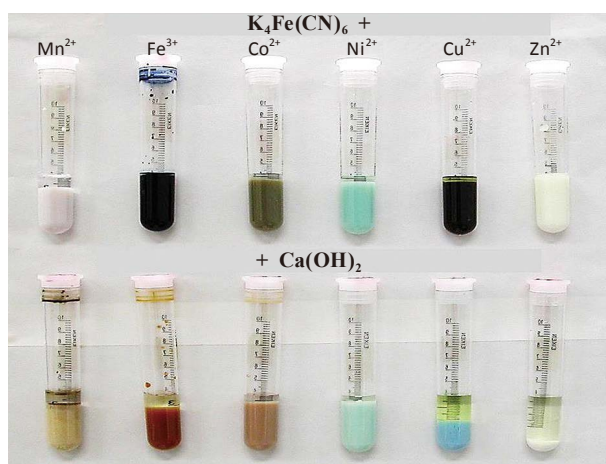


Fig. 1 Photo images of transition metal ferrocyanide suspensions before and after adding $Ca(OH)_2$ powder

The suspensions are generated by mixing equal amount of 0.1 M $K_4Fe(CN)_6$ and 0.1 M transition metal chloride solutions.

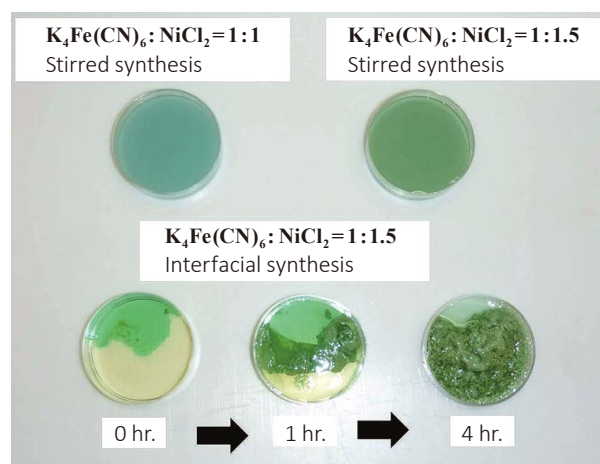


Fig. 2 Photo images of nickel ferrocyanides prepared by stirred synthesis (top) and interfacial synthesis (bottom)

真で示す。接触後 30 分程度は溶液に変化は認められないが、これを過ぎると溶液界面から $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液に向けて塊状の NiFeCN が成長し始める。これは、 Ni^{2+} イオンが界面に生じた NiFeCN 中を拡散して $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液側に移動し、 NiFeCN の結晶成長を引き起こすことを示している。生じた NiFeCN の化学組成は、母液の $\text{Ni}/\text{Fe}(\text{CN})_6$ 比にかかわらず常に $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ であった。これは、結晶成長が $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオン過剰の条件下、すなわち $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液側でゆっくりと進行しているためである。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオンが NiFeCN 中を拡散して Ni^{2+} イオン側に移動しないのは、 NiFeCN が陽イオン交換体であるため、負イオンの拡散が禁止されているからである。 NiFeCN の生成が終了するまでの時間は、使用した溶液量に依存するが、Fig. 2 に示したペトリ皿の場合は 6 時間程度であった。

界面合成 NiFeCN をろ過洗浄後 1 昼夜 40°C で乾燥させた後の重量は、組成式 $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ に対応する 390 g/mol となる。これを真空中 60°C でさらに 1 昼夜乾燥させた後の重量は、組成式 $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ に対応する 354 g/mol となり、これを室温で 1 昼夜放置した後の重量は、組成式 $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ に対応する 372 g/mol となった。水中での $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ は 1 分子当たり 1 ~ 2 個の水分子を含んでいるものと推察される。

界面合成法で作成した NiFeCN の X 線回折像は攪拌法で作成した $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ の回折像^{26, 27)}と全く同じだったが、その粒径は大きく異なった。攪拌法で作成したものは $0.45 \mu\text{m}$ のシリンジフィルターを通過したが、界面合成法で作成したものは孔径が 10 倍の $4.5 \mu\text{m}$ シリンジフィルターを通過しなかった。攪拌法および界面合成法で得た NiFeCN 懸濁液の光透過スペクトルを Fig. 3 に示す。可視吸収スペクトルは Ni^{2+} イオンによる 600 nm 付近の弱く幅広いバンドと $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ による近紫外部の強く鋭いバンドから構成されており、攪拌法と界面合成法とで差異が無い。しかしながら界面合成 NiFeCN の粒子径は可視光の波長よりもはるかに大きいので、全波長領域で強い光散乱が生じるのに対して、攪拌法で作った NiFeCN の粒子径は 450 nm 以下のため短波長すなわち青色側ほど光散乱が強くなり透過光が減少する。この散乱光のため、Fig. 2 に示すように、本来は黄緑色の粒子が青緑色を呈するようになる。

b) 耐アルカリ性とアルカリ分解反応

界面合成 NiFeCN 及び攪拌合成 NiFeCN 各 1.2 mmol を 100 cm^3 の 0.5 M NaOH 水溶液中に室温で 1 昼夜浸漬静置した際の NiFeCN の分解量を、合成時に使用した $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ および NiCl_2 水溶液の濃度の関数として Fig. 4 に示した。界面合成法による NiFeCN の耐アルカリ性は、通常の攪拌法によるそれに比べてはるかに高いことが分かる。また界面合成法、攪拌合成法共に、合成時の溶液濃度が高いほど耐アルカリ性が高くなることが分かる。溶液濃度が高いほど NiFeCN の粒径が大きくなる結果、粒子の表面エネルギーが低

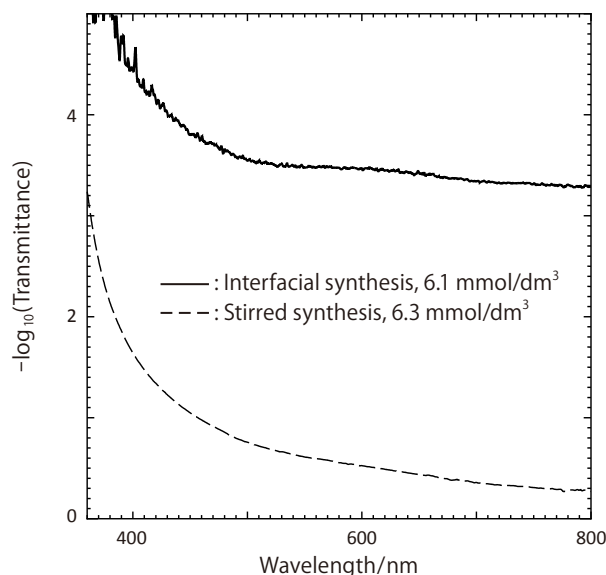


Fig. 3 Transmission spectra of nickel ferrocyanide suspensions prepared by interfacial and stirred synthesis

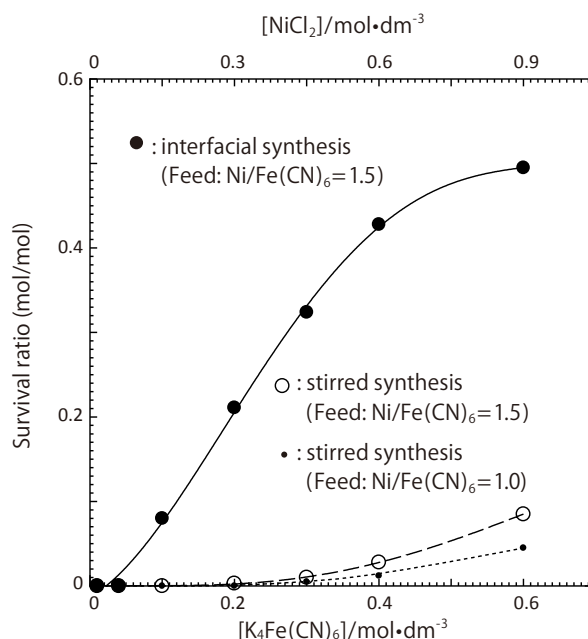


Fig. 4 Amount of nickel ferrocyanide survived at one day after immersing 2 mmol of nickel ferrocyanide in 100 mL of 0.5 M NaOH solution at ambient temperature as a function of the concentrations of $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ and NiCl_2 used for the preparation of nickel ferrocyanide

下し、 OH^- イオンの攻撃を受けにくくなるためと推察される。よって以後耐アルカリ性の高い界面合成 NiFeCN の作成には 0.6 M の $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ と 1.3 M の NiCl_2 を用いることとした。

飛灰には多量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれているため、その溶出液はアルカリ性の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液となる。溶出液には CaCl_2 も多量に含まれているため、溶解度積の関係から、その pH は CaCl_2 濃度に依存するが、 CaCl_2 濃度がゼロのとき最高

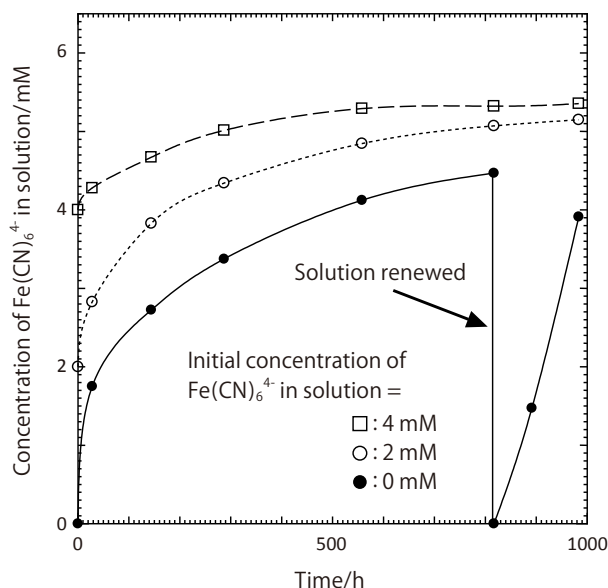


Fig. 5 Effect of initial concentration of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ions on the formation of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ions by the decomposition of 1.2 mmol of interfacially-synthesized nickel ferrocyanide immersed in 100 cm³ of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solution at 40 °C

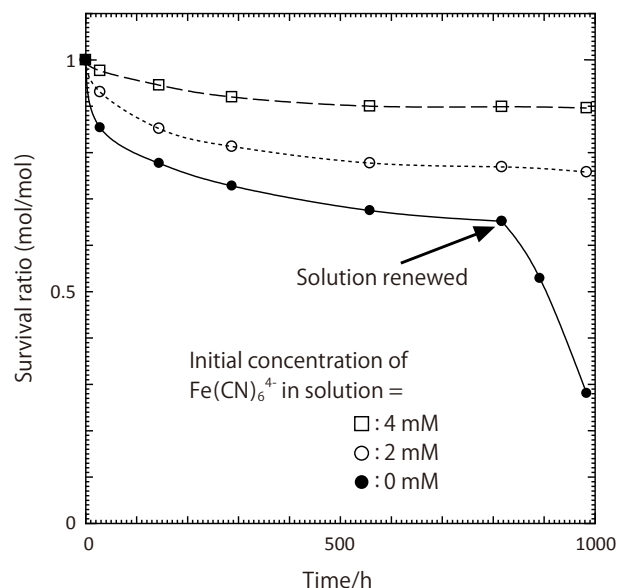
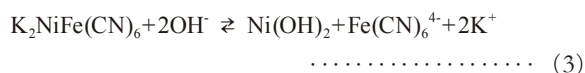


Fig. 6 Effect of initial concentration of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ions on the decomposition of 1.2 mmol of interfacially-synthesized nickel ferrocyanide immersed in 100 cm³ of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solution at 40 °C

値 $\text{pH}=12.6$ に達する。界面合成 NiFeCN 1.2 mmol を 100 cm³ の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和水溶液に加え、40 °C で静置した際のアルカリ分解挙動を Fig. 5 に示す。分解反応によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は消費されるが、溶液中には未溶解の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ があるため、溶液は常に $\text{pH}=12.6$ に保たれている。溶液中の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオンの濃度は NiFeCN の分解に伴って次第に上昇するが、上昇速度は次第に低下する。これは生じた $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオンが NiFeCN の分解を抑制しているためである。なお実験では $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオン濃度測定毎に 2 cm³ を溶液から取り出しているため、溶液量は測定の都度 2 cm³ ずつ減少している。この分を考慮して Fig. 5 から求めた NiFeCN のアルカリ分解挙動を Fig. 6 に示す。溶液中の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオンの濃度上昇に伴って NiFeCN の分解速度が低下することは、最初から $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオンを溶液に添加しておくことで分解速度が低下すること、および溶液を取り換えて $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオン濃度ゼロにすると分解が加速されることからわかる。よって分解反応は逆反応を含む以下の反応式で表記される。



溶液の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 濃度が 5 mM を越すと、分解はほとんど停止してしまう。これは、(3) 式の反応が平衡に達し、 NiFeCN の分解速度と生成速度が等しくなるためである。なお、 CaCl_2 、 KCl 、 NaCl を各々 1 M 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を飽和量含む模擬飛灰溶出液中では NiFeCN は全く分解しなかった。これは CaCl_2 によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度が低下した結果、 pH が

11.8 に低下したためである。

c) セシウム吸着能と吸着機構

界面合成 NiFeCN の組成式は $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ だから、1 mol の NiFeCN は最大 2 mol の Cs^+ イオンを吸着できるはずである。しかしながら 0.4 mmol の NiFeCN を 0.1 mol の CsCl 溶液 10 cm³ (全 Cs 量 1 mmol) に加えて Cs^+ イオンの吸着量を測定したところ、 NiFeCN 1 mol 当たり 0.79 mol の Cs^+ イオンしか吸着しなかった。これに対して攪拌法で合成した比表面積の大きい $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ は、1 mol 当たり 1.25 mol の Cs^+ イオンを吸着した。このことは、 NiFeCN の Cs 選択係数は結晶内の各吸着サイトで異なっていて、表面に近い吸着サイトほど Cs^+ イオンを吸着しやすいことを示唆している。この場合、 Cs^+ イオンは吸着しやすいサイトに優先的に吸着されるので、吸着 Cs^+ イオンの増大と共に NiFeCN の Cs 選択係数は減少することが予想される。そこで界面合成法および攪拌合成法で得た $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ の K^+ イオンに対する Cs^+ イオンの選択係数を Cs^+ イオン吸着率の関数として測定した。 NiFeCN に吸着した K^+ イオンが Cs^+ イオンと交換する反応



の選択係数 $K_{\text{Cs/K}}$ は以下の式で表現される。

$$K_{\text{Cs/K}} = \frac{[\text{K}^+][\text{NiFeCN-Cs}]}{[\text{Cs}^+][\text{NiFeCN-K}]} = \frac{([\text{K}^+]_0 - [\text{Cs}^+]_0)([\text{Cs}^+]_0 - [\text{Cs}^+])}{[\text{Cs}^+]([\text{NiFeCN-K}]_0 - [\text{Cs}^+]_0 + [\text{Cs}^+])} \quad (5)$$

$[\text{NiFeCN-K}]_0$ は正しくは NiFeCN のイオン交換容量だが、

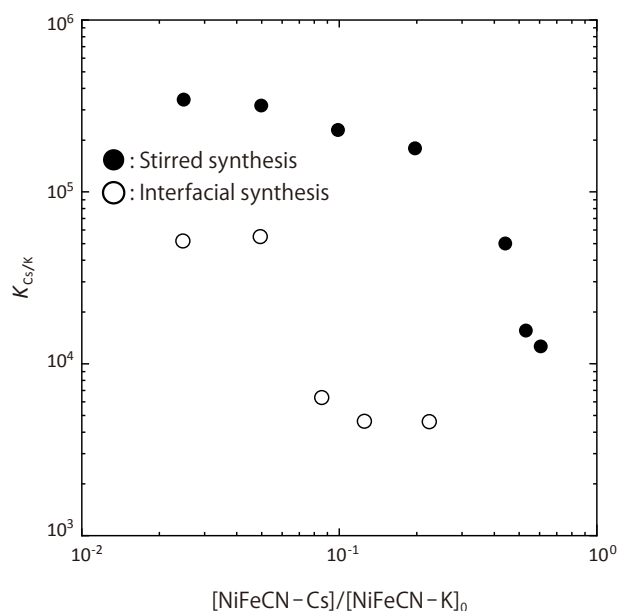


Fig. 7 Cs^+ to K^+ selectivity coefficient $K_{\text{Cs/K}}$ of nickel ferrocyanides in a solution containing 2 M of KCl and 0.1 mM of CsCl as a function of Cs adsorption ratio $[\text{NiFeCN-Cs}]/[\text{NiFeCN}]_0$

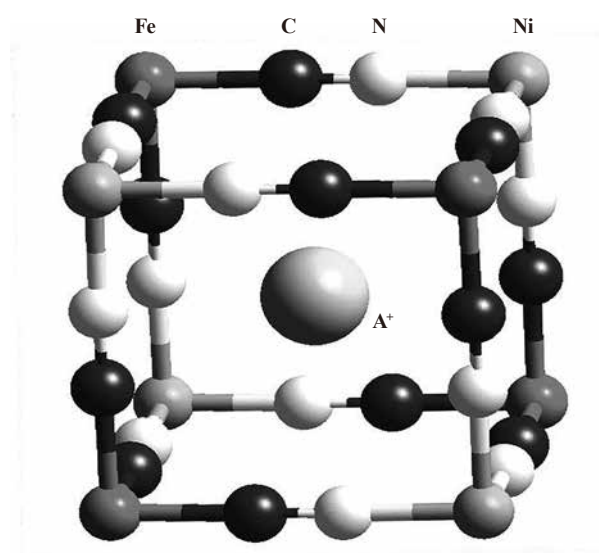


Fig. 8 Unit structure of cation exchange site in nickel ferrocyanide
A⁺ denotes an exchangeable cation

NiFeCN 1 mol当たりの最大交換量が不明なため、ここではNiFeCNのモル数とする。選択係数の測定には0.1 mMのCsClおよび1 kBq/cm³の¹³⁷Csを含む2 MのKCl水溶液を用いた。その結果をFig. 7に示す。界面合成法で作成したNiFeCNの選択係数は攪拌合成法で作成したものの選択係数よりも1桁程度小さい。また界面合成法では吸着率が5%を超えたあたりから、攪拌合成法では20%を超えたあたりから選択係数が1桁程度低下する。これは、NiFeCNの結晶表面に近いイオン交換サイトほどCs⁺イオン吸着の選択係数が高いためである。界面合成法で得たNiFeCNは粒径が大きく、従って比表面積が小さいため、表面近傍の吸着サイトはすぐにCsで飽和してしまう。このため吸着率の増大とともに急激に選択係数が減少する。これに対して攪拌合成法で得たNiFeCNは粒径が小さく比表面積が大きいため、全吸着サイトに占める表面近傍の吸着サイトの割合が高くなる。このため選択係数も大きくなり、吸着率の増大に伴う選択係数の減少も緩やかとなる。NiFeCNはフェロシアン化遷移金属中で最もCsを吸着しやすい物質として知られているが、これは低吸着率に限ったことであつて、吸着率が上昇した場合、必ずしも優れたCs吸着剤とは言えないことが結論される。なお、選択係数測定用溶液にCaCl₂およびNaClを各1 M加えても、NiFeCNの選択係数はほとんど変化しなかったことより、Ca²⁺イオンやNa⁺イオンはCs⁺イオンの吸着をほとんど妨害しないことが結論される。

NiFeCNがCs⁺イオンを強く吸着する原因、およびその選択係数が吸着率に強く依存する原因は、NiFeCN中でのCs⁺イオンの吸着構造とイオン交換反応の自由エネルギーにある。選

択係数 $K_{\text{Cs/K}}$ とイオン交換反応の自由エネルギー変化 $\Delta G_{\text{Cs/K}}$ の間には、

$$\Delta G_{\text{Cs/K}} = -RT \ln K_{\text{Cs/K}} \quad \dots \dots \dots (6)$$

が成立する。 T は絶対温度、 R は気体定数である。 $K_{\text{Cs/K}}$ の値に幅はあるが、上限値 $K_{\text{Cs/K}} = 3 \times 10^5$ では $\Delta G_{\text{Cs/K}} = -31$ kJ/mol、下限値 $K_{\text{Cs/K}} = 5 \times 10^3$ では $\Delta G_{\text{Cs/K}} = -21$ kJ/molとなる。NiFeCNの単位イオン交換サイトの構造をFig. 8に示す^{26, 27)}。Fe²⁺イオンとNi²⁺イオンは1辺が約0.5 nmの立方体の頂点を交互に占有している。Fe²⁺イオン及びNi²⁺イオンにはC原子及びN原子を金属側に向けた各々6個のCN⁻イオンが8面体配位している。なお、図にはその半分しか表示していない。交換可能イオンであるA⁺はサイトのほぼ中央に位置している。他のフェロシアン化遷移金属の吸着サイトもこれと同様の構造をしている。アルカリ金属イオンのイオン半径と水和イオン半径²⁸⁾、水和エネルギー²⁹⁾、およびアルカリ金属イオンを吸着したときのイオン交換サイトのサイズ³⁰⁾をTable 1に示す。CN⁻イオンを棒状化合物と見なした場合の棒の直径は0.347 nmと見積もられているから³¹⁾、これから吸着サイトが収納可能なイオンの最大半径を見積もるとほぼ0.186 nmとなつて、アルカリ金属の水和イオン半径よりもはるかに小さい。これよりNiFeCNは脱水和あるいは部分的に脱水和したイオンを吸着していることが分かる。

イオンが脱水和して吸着される場合、水中のCs⁺イオンが非水和K⁺イオンと置き換わるイオン交換反応は、Cs⁺イオンが脱水和する過程、吸着K⁺イオンが脱吸着する過程、脱水和した

Table 1 Ionic radii and hydration energies of alkali metal ions, and the unit structures of ion exchange site of nickel ferrocyanide adsorbing the alkali metal ions

Adsorbed ion	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
Ionic radius/nm	0.117	0.149	0.186
Hydrated ionic radius/nm	0.358	0.331	0.329
Hydration free energy/kJ/mol	-431.8	-359.8	-314.2
Fe-Ni distance/nm	0.508	0.508	0.510

Cs⁺イオンが吸着される過程、および脱吸着したK⁺イオンが水和される過程に分解される。よってイオン交換のエネルギー変化は、Table 1 より

$$\Delta G_{\text{Cs/K}} = 314.2 + \Delta G_{\text{ex}} - 359.8 = -45.6 + \Delta G_{\text{ex}} \quad (\text{kJ/mol})$$

…………… (7)

で与えられることとなる。ここで ΔG_{ex} は非水和状態のCs⁺イオンが吸着K⁺イオンと交換する際の自由エネルギー変化である。 $\Delta G_{\text{Cs/K}}$ は-31 kJ/mol ~ -21 kJ/molの範囲にあるから、(6)式右辺の値がこの範囲に収まるためには ΔG_{ex} は15 kJ/mol ~ 25 kJ/molと正の値である必要がある。これは、非水和K⁺イオンを吸着サイトから追い出して非水和Cs⁺イオンに置き換えると吸着サイトは不安定になることを意味する。実際Table 1に示すように、NiFeCNのFe-Ni間距離は、K⁺イオンをCs⁺イオンに置き換えると0.508 nmから0.510 nmに増加する。K⁺イオンをNa⁺イオンに置き換えた場合にはFe-Ni間距離は変化しないから、0.508 nmは結晶学的に安定な距離であって、そこに吸着サイトの収納可能容積ぎりぎりの大きさを持つCs⁺イオンが侵入した結果、サイトが膨らんでFe-Ni間距離が増大したものと推論される。Cs⁺イオンの吸着はNiFeCNの結晶格子を大きく歪ませるが、結晶表面での歪エネルギーは結晶内の半分で済む。歪エネルギーは表面から離れるほど増加するから、表面から遠い吸着サイトほど、その選択係数は低下する。このため吸着率が増加すると選択係数が低下する。また、粒子径が小さく比表面積の大きい攪拌合成NiFeCNの選択係数は、粒子径が大きく比表面積の小さい界面合成NiFeCNの選択係数よりも大きくなる。

吸着サイトにイオンが侵入するためには、Fig. 8の立方体の面を通過しなければならないが、この面を通過できるイオンの半径は、棒状CNイオンの直径0.347 nmを採用すると0.081 nmとなつて、脱水和したアルカリ金属イオンの半径よりも小さくなってしまふ。このことは、Fe(CN)₆⁴⁻イオンがイオン交換時に回転して入口を拡げるなど、イオン吸着サイトが可撓性を持っていることを示唆している。なお、NiFeCNが持つ1分子当たり2個のK⁺イオンの内の半分近くはNiFeCN 1 molに対して2.5 molのCsClを加えてもイオン交換しないが、NiFeCNが1分子当たり1~2個の結晶水を持っていることを考え併せる

と、この非交換K⁺イオンは水和あるいは部分水和しているものと思われる。

上記の論議より、K⁺イオンが多量に存在する溶液からCs⁺イオンを選択的に吸着するためにイオン交換体を持つべき条件は以下のようにまとめられる。

- i) 吸着サイトのサイズが小さく、吸着イオンの脱水和に十分な静電エネルギーを供給できること。
- ii) Cs⁺イオンだけでなく、K⁺イオンも脱水和して吸着されていること。
- iii) 吸着サイトの骨格構造が柔軟で、吸着イオンが侵入する際にサイト入口を拡げることが可能であること。

これらの条件がなぜ必要かを、Fig. 9に示す簡単な2次元静電モデルを使って説明してみよう。イオン吸着サイトは距離 W だけ離れた厚さ T の2枚の層から構成されており、位置 $(-(W+T)/2, 0)$ 、 $((W+T)/2, 0)$ に各々 $-q$ の点電荷をもつものとする。電荷 e を持つ直径 D の正イオンが吸着サイトに吸着されたときのイオンの中心位置を (x, y) 、吸着サイトの誘電率を ϵ とすると、クーロンの法則より、その静電エネルギー $E(x, y)$ は

$$E(x, y) = -\frac{qe}{4\pi\epsilon} \left[\frac{1}{\sqrt{[-(T+W)/2-x]^2 + y^2}} + \frac{1}{\sqrt{[(T+W)/2-x]^2 + y^2}} \right]$$

…………… (8)

となる。なお、イオンの直径が吸着サイトの幅よりも小さくないとイオンは吸着サイトに侵入できないから、

$$D \leq W \quad \text{…………… (9)}$$

なる条件が必要となる。(8)式を y で偏微分すると

$$\frac{\partial E(x, y)}{\partial y} = \frac{qe}{4\pi\epsilon} \left[\frac{1}{\{[(T+W)/2+x]^2 + y^2\}^{3/2}} + \frac{1}{\{[(T+W)/2-x]^2 + y^2\}^{3/2}} \right] y$$

…………… (10)

となるから、もっとも安定なカチオン吸着位置は $y=0$ 上にあり、 x は正電荷が負電荷の1つに最も近づく位置であることが分かる。これは $x = \pm (W-D)/2$ だから、これを(8)式に代入すると、最安定位置での吸着エネルギー E_s が

$$E_s = -\frac{qe}{\pi\epsilon} \frac{(T+W)}{(T+W)^2 - (W-D)^2} \quad \text{…………… (11)}$$

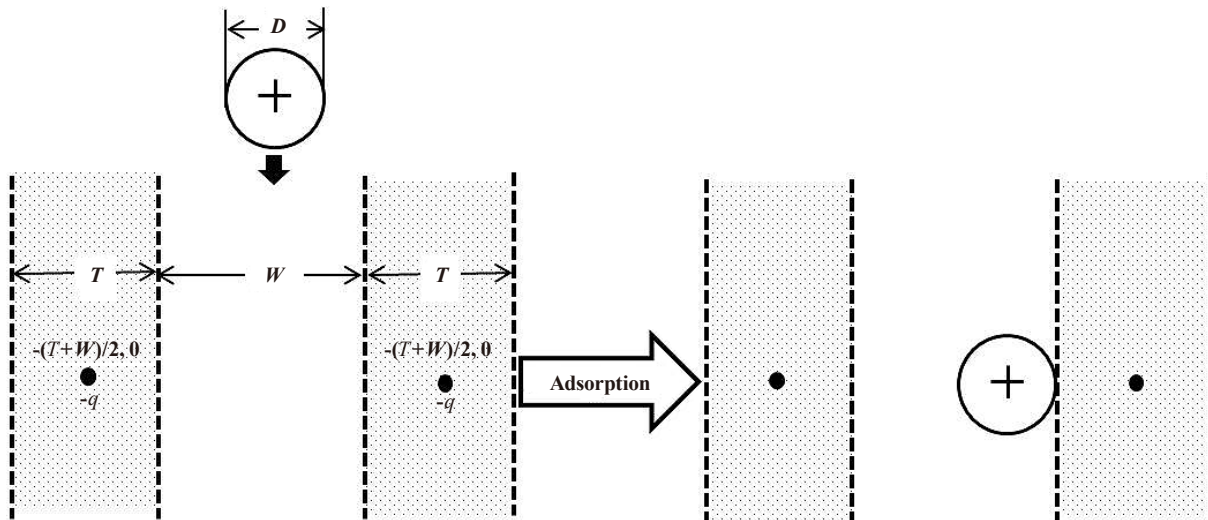


Fig. 9 Two dimensional electrostatic model for ionic adsorption

と求まる。(11) 式より、吸着サイトの大きさ $T+W$ が固定されている場合、吸着による安定化エネルギーは吸着イオンのイオン半径が小さいほど大きくなることから分かる。吸着サイトの大きさが可変である場合、吸着による安定化エネルギーが最大となる (E_s の値が最小となる) のは、(11) 式の分母が最小となる点すなわち $D=W$ となってイオンが吸着サイトにぴったりとはまり込んだ時であって、その値は

$$E_{s,\min} = -\frac{qe}{\pi\epsilon} \frac{1}{(T+D)} \quad \dots\dots\dots (12)$$

となるが、小さいイオンほど安定化が大きいことには変わりはない。

上記の説明からわかるように、非水和状態でイオン半径が K^+ よりも大きい Cs^+ イオンは、そのままでは吸着 K^+ イオンと優先的に置き換わることは無い。これが可能となるのは、吸着サイトが狭いため、イオンが脱水和するのに十分な静電エネルギーを供給できるからである。これにより非水和状態で吸着していた K^+ イオンは、 Cs^+ イオンと入れ替わることによって生じる不安定化を打ち消すのに十分なエネルギーを水和によって獲得する。しかしながら、吸着サイトが狭いとイオンがサイト内に侵入できないという問題が生じる。これが可能となるのは、骨格構造が配位結合で構成されており構造に柔軟性のあるフェロシアン化遷移金属や、層状化合物のパーミキュライト等に限られる。 K^+ イオンを吸着している狭いサイトに大きい Cs^+ イオンが入り込む際、サイトを構成する格子は歪を受けて拡張する。 Cs^+ が入り込むことによって拡張した格子の近傍に次の Cs^+ が入り込む場合、格子の歪に要するエネルギーは Cs^+ が近くに存在しない時よりも少なくて済む。よって新たな Cs^+ イオンはすでに吸着している Cs^+ イオンの近傍に吸着されやすくなる。これより Cs^+ イオンは NiFeCN 中で島状に吸着されることが推察される。実際 Kelly らは Ni 電極上に作成した NiFeCN では Cs^+ イオン

が島状に吸着されることを観測している³⁰⁾。一旦 Cs^+ を吸着したサイトの近傍が次の Cs^+ を吸着しやすくなる結果 Cs^+ イオンが集团的に吸着される現象は、フェロシアン化遷移金属と同様に Cs^+ イオンを特異吸着するパーミキュライトでも観測されている³²⁾。

d) セメント固化体のセシウム保持能

界面合成 NiFeCN が焼却飛灰のセメント固化体からの ^{137}Cs 流出を防ぐのに有効な Cs 吸着剤であることを確かめるため、NiFeCN を添加あるいは未添加のセメント固化体を 40℃ の飽和 $Ca(OH)_2$ 水溶液 200 dm³ に浸漬し、固化体からの ^{137}Cs の漏出を測定した。飛灰中の Cs を 99% 吸着するのに必要な NiFeCN 添加量は、添加量が飛灰中の Cs 含量 1.8×10^{-5} mol/kg よりもはるかに多い場合の選択係数 $K_{Cs/K} \approx 5 \times 10^4$ と飛灰中の KCl の含量 1.4 mol/kg を (5) 式に代入することより、飛灰 1 kg あたり 3 mmol (約 1 g) と定まる。セメント固化後 1 か月経た試料を破碎後水洗しても ^{137}Cs の漏出はほとんど認められないことより、NiFeCN は十分量添加されていること、および固化体中では NiFeCN はアルカリ分解しないことが分かった。しかしながら固化体を長時間水に浸漬するとアルカリ分解が生じ、固化体からの Cs の漏出が生じる。固化体を 40℃ 200 cm³ の $Ca(OH)_2$ 飽和溶液に浸漬した場合の Cs 漏出挙動を Fig. 10 に示す。溶質を均一に含む厚さ h の平行平板の 1 面が溶質濃度ゼロ、体積無限大の水溶液に浸漬されており、溶質が拡散によって溶液中に漏出する場合、平板内の溶質の残存量 S_R は、 D を拡散係数、 t を時間とすると、残存量が初期値 S_0 の 1/2 以上の場合、

$$S_R / S_0 \approx 1 - \sqrt{4Dt / (\pi h^2)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

となって、残存率が時間の平方根に比例する³³⁾。セメント固化体の ^{137}Cs の残存率が NiFeCN 添加の有無にかかわらず時間

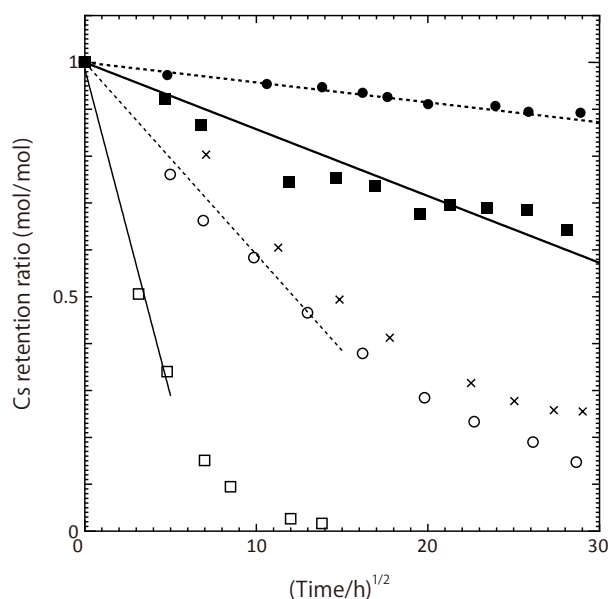


Fig. 10 Effect of interfacially-synthesized nickel ferrocyanide on the leaching of Cs from cement-solidified municipal solid waste incinerator fly ash disc of 1 cm thickness into $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated water at 40 °C

The weight ratios of the fly ash, Portland cement and nickel ferrocyanide used for the preparation of the discs are, 2 : 1 : 0 (□), 2 : 1 : $2 \cdot 10^{-3}$ (■), 1 : 1 : 0 (○), and 1 : 1 : 10^{-3} (●), respectively. Shown with x is the leaching from a disc with the same composition as ● but the nickel ferrocyanide was prepared by stirred synthesis instead of interfacial one.

の平方根則に従うことより、 ^{137}Cs の漏出が共に拡散律速であることが分かる。飛灰:セメント比 2:1、1:1 の固化体共に、飛灰に対して 0.1 重量 % 加えた NiFeCN が Cs 漏出速度を約 1/100 (時間の平方根に対して 1/10) に低下させている。NiFeCN を添加した固化体でも Cs の漏出が生じていることより、固化体中で NiFeCN がゆっくりとアルカリ分解していることが分かる。固化体を水に浸漬すると、pH 上昇を抑制している CaCl_2 が拡散によって漏出する結果、pH が 12.6 に近づき、アルカリ分解が生じる。分解で生じた $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオンは NiFeCN の分解を抑制するが、これもまた拡散して固化体外部に漏出するため、NiFeCN の分解が進行する。分解反応はこのようにして拡散で律速されるため、その結果放出される Cs の漏出もまた拡散律速となるのであろう。アルカリ耐性の高い界面合成 NiFeCN は Cs の漏出を強く抑制するが、図の × 記号で示したように、アルカリ耐性の低い攪拌合成 NiFeCN では Cs の漏出抑制効果は低い。

Cs 漏出の見かけの拡散係数は、Fig. 10 に示した直線の勾配より、NiFeCN を添加しない場合、飛灰:セメント比 2:1 の固化体で $1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{h}$ 、1:1 で $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{h}$ 、界面合成 NiFeCN を添加した場合、飛灰:セメント比 2:1 の固化体で $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{h}$ 、1:1 で $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{h}$ となる。飛灰:セメント比 2:1 の固化体の場合、含有 Cs の半分が漏出する時間

は、NiFeCN が無ければ 12 時間程度だが、NiFeCN を添加すると 51 日に増大する。拡散による漏出の割合は試料の厚さの二乗に反比例するから、固化体の厚さを 15 cm とすれば、固化体の片面が流水に浸かった状態が 30 年 (^{137}Cs の半減期) 続いても、半分以上の Cs が固化体内に残存することとなる。飛灰:セメント比を 1:1 にすれば残存量はさらに増大し、85% 以上となる。以上、界面合成 NiFeCN は、飛灰及び飛灰のセメント固化体からの放射性 Cs の漏出を防ぐのに有効な Cs 固定化剤であることが判明した。

4. 結論

高濃度の K^+ イオン存在下でも Cs^+ イオンを選択的に吸着できる NiFeCN を新規合成法である界面合成法によって作成した。 Ni^{2+} イオンと $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオンの濃厚溶液を攪拌せずに接触させると、接触界面で生じた NiFeCN 膜を通して Ni^{2+} イオンがゆっくり $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 側に移動する結果、両液の界面でゆっくりとした結晶成長が起こり、粒径が大きく表面エネルギーが低い NiFeCN 粒子が生成する。アルカリ性水溶液中での NiFeCN の反応は、NiFeCN 表面への OH^- イオンの攻撃による NiFeCN の分解反応と、その結果生じた $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオンが同じく分解生成物である $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と反応して NiFeCN を生成する再生反応から成り立っている。比表面積の小さい界面合成 NiFeCN の分解速度は比表面積が大きく表面より不安定な攪拌合成 NiFeCN のそれに比べて低下する結果、耐アルカリ性が著しく増加する。NiFeCN の分解は $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオンによって抑制されるため、分解生成物である $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオンの拡散が抑制されているセメント固化体中では NiFeCN の分解が抑制される。このため Cs^+ イオンの漏出速度が界面合成 NiFeCN 未添加のセメント固化体に比べて 1/100 程度に低下する。界面合成 NiFeCN の Cs 吸着選択係数は攪拌合成法で作成したものよりも低くなる。これは、NiFeCN が Cs^+ イオンを吸着する際に吸着サイトの格子歪を伴うからである。格子歪の解放は表面に近い吸着サイトほど容易になる。このため粒径が小さく比表面積の大きい攪拌合成 NiFeCN はより Cs^+ イオンを吸着しやすくなり、選択係数は大きくなる。 Cs^+ イオンの吸着は表面から結晶内部に向かって進行するため、吸着量の増加に伴って選択係数は小さくなる。界面合成 NiFeCN の Cs 吸着特性を攪拌合成 NiFeCN のそれと比べること等により、多量の K^+ イオン存在下でも Cs^+ イオンを優先的に吸着する吸着剤の一般的特性を抽出し、以下のようにまとめた。

- i) 吸着サイトのサイズが小さく、吸着イオンの脱水和に十分な静電エネルギーを供給できること。吸着サイトが大きいとイオンは水和状態で吸着されるので、選択係数は水和イオン半径に依存してしまい、 K^+ イオンと同程度の水和イオン半径をもつ Cs^+ イオンは K^+ イオンと同程度の強さでしか吸着されなくなる。
- ii) Cs^+ イオンだけでなく、 K^+ イオンも脱水和して吸着されて

いること。多量の K^+ イオンの存在下で Cs^+ イオンが吸着サイトに選択的に吸着されるのは、溶液中の Cs^+ イオンが吸着サイトに移動することで安定化するためではなく、 Cs^+ イオンと入れ替わって溶液中に移動した K^+ イオンが水和反応によって強く安定化するためである。吸着サイト中の K^+ イオンがすでに水和していればこのようなことは生じないから、選択的 Cs^+ イオン吸着も生じない。

- iii) 吸着サイトの骨格構造が柔軟で、吸着イオンが侵入する際にサイト入口を広げることが可能であること。イオンが脱水和して吸着されるに十分な静電引力を持つ吸着サイトのサイズは小さくなるから、脱水和したイオンであつても、吸着サイトが変形しない限り、吸着すなわちサイト内への侵入が困難となる。このため共有結合性が強くて剛直な3次元構造を持つゼオライト等のアルミノシリケートでは特異的 Cs^+ イオン吸着は生じない。これが生じるのは、骨格が可撓性をもつ配位結合で出来ているフェロシアン化遷移金属や、パーミキュライトなどの層状化合物等に限られる。

参 考 文 献

- 高橋 寛昭, 丸田 俊久, 栄 一雅, 笠原 勝: ごみ焼却飛灰の水洗によるセメント原料化. 無機マテリアル, **5**, 200-207 (1998).
- Center for Material Cycles and Waste Management Research (National Institute for Environmental Studies): Proper treatment of wastes contaminated by radioactive substances, https://www.nies.go.jp/shinsai/techrepo_publicver_e_121128.pdf (2012).
- C. E. McCulloch, A. A. Rahman, M. J. Angus, F. P. Glasser, R. W. Crawford: Immobilization of cesium in cement containing reactive silica and pozzolan. *Advances in Ceramics*, **8**, 413-428 (1984).
- C. E. McCulloch, M. J. Angus, R. W. Crawford, A. A. Rahman, F. P. Glasser: Cements in radioactive waste disposal: Some mineralogical considerations. *Mineralogical Magazine*, **49**, 211-221 (1985).
- M. Atkins, F. P. Glasser, J. J. Jack: Zeolite P in cements: Its potential for immobilizing toxic and radioactive waste species. *Waste Management*, **15**, 127-135 (1995).
- S. Göni, A. Guerrero, M. P. Lorenzo: Efficiency of fly ash belite cement and zeolite matrices for immobilizing cesium. *J. Hazard. Mater.*, **137**, 1608-1617 (2006).
- R. Apak, G. Atun, K. Guclu, E. Tutem: Sorptive removal of cesium-137 and strontium-90 from water by unconventional sorbents. II. Usage of coal fly ash. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **33**, 396-402 (1996).
- 市川 恒樹, 山田 一夫, 大迫 政浩: 放射性セシウムを含むごみ焼却飛灰からのセシウム溶出防止剤の開発. 第24回廃棄物資源循環学会 研究発表会講演論文集 2013, 569-570 (2013)
- S. Komarneni, R. Roy: Zeolites for fixation of cesium and strontium from radwastes by thermal and hydrothermal treatments. *Nucl. Chem. Waste Manage.*, **2**, 259-264 (1981).
- B. L. Sawhney: Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clay Clay Miner.*, **18**, 47-52 (1970).
- K. Norrish: The swelling of montmorillonite, *Discuss. Faraday Soc.*, **18**, 120-134 (1954).
- O. V. Yakubovich, W. Massa, P. G. Gavrilenko, I. V. Pekov: Crystal structure of Chabazite K. *Crystallogr. Reports*, **50**, 544-553 (2005).
- G. Atun, A. Kilislioglu: Adsorption behavior of cesium on montmorillonite-type clay in the presence of potassium ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **258**, 605-611 (2003).
- E. H. Borai, R. Harjula, Leena malinen, Airi Paajanen: Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. *J. Hazard. Mater.*, **172**, 416-422 (2009).
- P. A. Haas: A review of information on ferrocyanide solids for removal of cesium solutions. *Separ. Sci. Technol.*, **28**, 2479-2506 (1993).
- Y. Nishizaki, H. Miyamae, S. Ichikawa, K. Izumiya, T. Takano, N. Kumagai, K. Hashimoto: New technologies for decontamination of radioactive substances scattered by nuclear accident. *Arch. Metall. Mater.*, **58**, 283-290 (2013). DOI: 10.2478/v10172-012-0186-1.
- Y. Namiki, T. Ueyama, T. Yoshida, R. Watanabe, S. Koido, T. Namiki: Hybrid micro-particles as a magnetically-guidable decontaminant for cesium-eluted ash slurry. *Scientific Reports*, **4**:6294, 1-8 (2014).
- D. Parajuli, A. Kitajima, A. Takahashi, H. Tanaka, H. Ogawa, Y. Hakuta, K. Yoshino, T. Funahashi, M. Yamaguchi, M. Osada, T. Kawamoto: Application of Prussian blue nanoparticles for the radioactive Cs decontamination in Fukushima region. *J. Environ. Radioact.*, **151**, 233-237 (2016).
- A. Takahashi, A. Kitajima, D. Parajuli, Y. Hakuta, H. Tanaka, S. Ohkoshi, T. Kawamoto: Radioactive cesium removal from ash-washing solution with high pH and high K^+ -concentration using potassium zinc hexacyanoferrate. *Chem. Eng. Res. Des.*, **109**, 513-518 (2016).
- C. Loos-Neskovic, S. Abousahl, M. Fedoroff: Column-usable inorganic fixator preparation by localized growth on a solid alkaline ferrocyanide. *J. Mater. Sci.*, **25**, 677-682 (1990).

- 21) H. Mimura, J. Lehto, R. Harjula: Chemical and thermal stability of potassium nickel hexacyanoferrate (II). *J. Nucl. Sci. Technol.*, **34**, 582-587 (1997).
- 22) R. D. Ambashta, D. S. Deshingkar, P. K. Wattal, D. Bahadur: Application of magnetic hexacyanoferrate composites in magnetically assisted chemical separation of cesium. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **270**, 585-592 (2006).
- 23) V. V. Milyutin, V. M. Gelis: Optimal conditions for coprecipitation of cesium radionuclides with nickel ferrocyanide. *Radiochemistry*, **50**, 64-66 (2008).
- 24) C. Loos-Neskovic, M. Fedoroff, E. Garnier, P. Graveriau: Zinc and nickel ferrocyanides: Preparation, composition and structure. *Talanta*, **31**, 1133-1147 (1984).
- 25) J. Orechovská, P. Rajec: Sorption of cesium on composite sorbents based on nickel ferrocyanide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **242**, 387-390 (1999).
- 26) P. J. Gellings: Structure of some hexacyanoferrates (II) of type $K_2MIIFe(CN)_6$. *Z. Phys. Chem.*, **54**, 296-301 (1967).
- 27) V. I. Kareta, A. I. Grivkova, T. N. Artemova, L. I. Mizina, E. P. Krasavina: A study of the properties of hexacyanoferrate sorbents and their use for sorption of caesium and strontium. *IAEA-TECDOC—947*, 193-203 (1997).
- 28) A. G. Volkov, S. Paula, D. W. Deamer: Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. *Bioelectroch. Bioener.*, **42**, 153-160 (1977).
- 29) C. P. Kelly, C. J. Cramer, D. G. Truhlar: Aqueous solvation free energies of ions and ion-water clusters based on an accurate value for the absolute aqueous solvation free energy of the proton. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16066-16081 (2006).
- 30) M. T. Kelly, G. A. Arbuckle-Keil, L. A. Johnson, E. Y. Su, L. J. Amos, J. K. M. Chun, A. B. Bocarsly: Nickel ferrocyanide modified electrodes as active cation-exchange matrices: real time XRD evaluation of overlayer structure and electrochemical behavior. *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 311-321 (2001).
- 31) L. F. Schneemeyer, S. E. Spengler, D. W. Murphy: Ion selectivity in nickel hexacyanoferrate films on electrode surfaces. *Inorg. Chem.*, **24**, 3044-3046 (1985).
- 32) R. Motokawa H. Endo, S. Yokoyama, S. Nishitsuji, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Yaita: Collective structural changes in vermiculite clay suspensions induced by cesium ions. *Scientific reports*, **4**:6585 (2014).
- 33) T. Ichikawa, K. Yamada, M. Osako: Estimation of the time of cesium leaking by moisture absorption of radiologically contaminated municipal solid waste incinerator fly ash. 環境放射能除染学会誌, **5**, 177-190 (2017).

2017年2月18日受付

2017年7月 4日受理

和 文 要 約

アルカリ源である水酸化カルシウムとセシウム吸着の妨害元素であるカリウムイオンを多量に含むごみ焼却飛灰からの放射性セシウム漏出を防ぐための吸着剤として、高耐アルカリ性を有するフェロシアン化ニッケルを界面合成法で作成した。ニッケルイオンとフェロシアン化イオンの濃厚溶液を攪拌せずに接触させることにより、両液の界面でゆっくり結晶成長させて得られたフェロシアン化ニッケルは、粒径が大きくて表面エネルギーが低いいため耐アルカリ性が高く、セシウムイオン濃度の1万倍以上のカリウムイオン存在下でもセシウムイオンを選択的に吸着できた。界面合成法で作成したフェロシアン化ニッケルは飛灰のセメント固化体からの放射性セシウムの漏出を長期間防止するのに十分な性能を持っていた。界面合成フェロシアン化ニッケルの生成、分解、およびセシウム吸着機構を明らかにした。界面合成フェロシアン化ニッケルのセシウム吸着特性を他の吸着剤の特性と比べることにより、多量のカリウムイオン存在下でもセシウムイオンを優先的に吸着できる吸着剤には、1) 吸着サイトのサイズが小さく、吸着イオンの脱水和に十分な静電エネルギーを供給できること、2) セシウムイオンだけでなく、カリウムイオンも脱水和して吸着されていること、3) 吸着サイトの骨格構造が柔軟で、吸着イオンが侵入する際にサイト入り口を広げることが可能であること、という条件が必要ながことが分かった。

