

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-148552
(P2013-148552A)

(43) 公開日 平成25年8月1日(2013.8.1)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
G 2 1 F	9/10	(2006.01)	G 2 1 F 9/10 G	4 D 0 0 6
G 2 1 F	9/06	(2006.01)	G 2 1 F 9/06 5 1 1 A	4 D 0 3 8
C O 1 D	17/00	(2006.01)	C O 1 D 17/00	
C O 2 F	1/58	(2006.01)	C O 2 F 1/58 J	
C O 2 F	1/44	(2006.01)	C O 2 F 1/44 D	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-11269 (P2012-11269)
(22) 出願日 平成24年1月23日 (2012.1.23)

(71) 出願人 504171134
国立大学法人 筑波大学
茨城県つくば市天王台一丁目1番1

(74) 代理人 100137752
弁理士 亀井 岳行

(72) 発明者 守友 浩
茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立
大学法人 筑波大学内

(72) 発明者 大村 彩子
茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立
大学法人 筑波大学内

Fターム(参考) 4D006 GA12 KA01 KA72 KB30 KE12P
KE13P KE30Q MA13 PA05 PB08
PB27 PC33
4D038 AA08 AB58 BA04 BA06 BB09

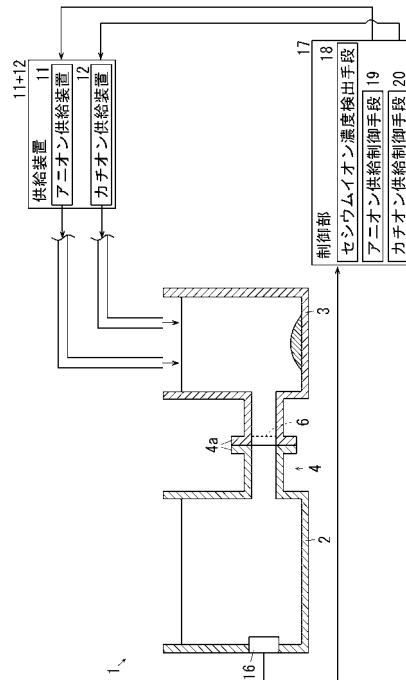
(54) 【発明の名称】 セシウムイオンの除去方法およびセシウムイオンの除去装置

(57) 【要約】

【課題】回収したセシウムの二次汚染を低減すること。

【解決手段】セシウムイオンを含む第1の溶液に対して、アニオンとしての鉄シアノ錯体イオンを含む第2の溶液と、カチオンとしての遷移金属イオンを含む第3の溶液と、を供給して、前記鉄シアノ錯体イオンと前記遷移金属イオンとシアノ架橋金属錯体結晶を形成する過程で前記セシウムイオンを捕獲して、前記第1の溶液中から前記セシウムイオンを除去することを特徴とするセシウムイオンの除去方法。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セシウムイオンを含む第 1 の溶液に対して、
 アニオンとしての鉄シアノ錯体イオンを含む第 2 の溶液と、カチオンとしての遷移金属イオンを含む第 3 の溶液と、を供給して、
 前記鉄シアノ錯体イオンと前記遷移金属イオンとがシアノ架橋金属錯体結晶を形成する過程で前記セシウムイオンを捕獲して、前記第 1 の溶液中から前記セシウムイオンを除去する
 ことを特徴とするセシウムイオンの除去方法。

10

【請求項 2】

前記カチオンとして、マンガンイオン、亜鉛イオンおよびコバルトイオンの少なくとも 1 つを含む前記遷移金属イオンにより構成された
 ことを特徴とする請求項 1 に記載のセシウムイオンの除去方法。

【請求項 3】

第 1 の槽に前記第 1 の溶液を収容し、
 前記第 1 の槽に対して、陽イオンのみが通過可能なイオン交換膜を介して接続された第 2 の槽に、前記第 2 の溶液および第 3 の溶液を供給する
 ことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のセシウムイオンの除去方法。

【請求項 4】

第 1 の槽に前記第 1 の溶液を収容し、
 前記第 1 の槽に対して、陽イオンのみが通過可能なイオン交換膜を介して接続された第 2 の槽に、前記第 2 の溶液を供給すると共に、
 前記第 1 の槽に前記第 3 の溶液を供給する
 ことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のセシウムイオンの除去方法。

20

【請求項 5】

セシウムイオンを含む第 1 の溶液が収容される第 1 の槽と、前記第 1 の槽に対して、陽イオンのみが通過可能なイオン交換膜を介して接続された第 2 の槽と、を有する水槽と、
 を備え、
 前記第 2 の槽に対して供給されたアニオンとしての鉄シアノ錯体イオンとカチオンとしての遷移金属イオンとがシアノ架橋金属錯体結晶を形成する過程で、前記イオン交換膜を通過した前記セシウムイオンを捕獲して、前記第 1 の溶液中から前記セシウムイオンを除去することを特徴とするセシウムイオンの除去装置。

30

【請求項 6】

前記第 2 の槽に対して、アニオンとしての鉄シアノ錯体イオンを含む第 2 の溶液と、カチオンとしての遷移金属イオンを含む第 3 の溶液と、を供給する供給装置と、
 を備えたことを特徴とする請求項 5 に記載のセシウムイオンの除去装置。

【請求項 7】

前記第 2 の槽に対して、アニオンとしての鉄シアノ錯体イオンを含む第 2 の溶液を供給するアニオンの供給装置と、
 前記第 1 の槽に対して、カチオンとしての遷移金属イオンを含む第 3 の溶液を供給するカチオンの供給装置と、
 を備えたことを特徴とする請求項 5 に記載のセシウムイオンの除去装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶液中のセシウムイオンの除去方法およびセシウムイオンの除去装置に関する。

【背景技術】

【0002】

原子力発電所の事故や核実験等で放出されたり漏れ出した土中や水中の放射性セシウム

50

を除去する技術は、必要とされている技術である。放射性セシウムを除去する技術として、下記の特許文献 1 ~ 3、非特許文献 1, 2 記載の技術が知られている。

【 0 0 0 3 】

特許文献 1 (特開 2 0 1 1 - 2 0 0 8 5 6 号公報) には、プルシャンブルー型金属錯体が配設された導電体を陽イオン(セシウムイオン)を含む溶液に浸漬して、導電体に電位を印加することで、プルシャンブルー型金属錯体に陽イオンを吸着させることで、陽イオンを除去、回収する技術が記載されている。

また、特許文献 1 には、プルシャンブルー型金属錯体の微粒子を、陽イオンの溶液中に添加して、微粒子に陽イオンを吸着させることで、陽イオンを除去、回収する技術も記載されている。

10

【 0 0 0 4 】

特許文献 2 (特開平 9 - 1 7 3 8 3 2 号公報) には、第 4 級アンモニウム塩を使用してヘキサシアノ鉄酸銅担持多孔性樹脂を作製することで、セシウムの吸着能が著しく改善されたセシウム分離用のイオン交換体を得る技術が記載されている。

特許文献 3 (特開 2 0 0 0 - 8 4 4 1 8 号公報) には、セシウムに対して高選択性を有する材料として、ゼオライトや不溶性フェロシアン化合物、りんモリブデン酸アンモニウムが使用可能であることが記載されている。

【 0 0 0 5 】

非特許文献 1 (Thanapon Sangvanich et al. / Journal of Hazardous Materials, 182(2010)225-231) には、放射性セシウム(Cs)や有毒なタリウム(Tl)を吸着して除去するために、銅フェロシアン化合物($\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)が官能化されたメソポーラスシリカや、不溶性プルシャンブルー($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)を使用する技術が記載されている。

20

非特許文献 2 (A.M.El-Kamash / Journal of Hazardous Materials, 151(2008)432-445) には、合成 A 型ゼオライト(zeolite A)を使用して、水溶液中のセシウムイオン(Cs^+)やストロンチウムイオン(Sr^{2+})を除去する技術が記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 1 - 2 0 0 8 5 6 号公報 (「 0 0 1 0 」 、 「 0 0 1 4 」)

【 特許文献 2 】 特開平 9 - 1 7 3 8 3 2 号公報 (「 0 0 0 7 」 、 「 0 0 1 1 」 ~ 「 0 0 1 7 」)

30

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 0 - 8 4 4 1 8 号公報 (「 0 0 0 4 」)

【 非特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 非特許文献 1 】 Thanapon Sangvanich、他 7 名、"銅フェロシアン化合物が機能化されたメソポーラスシリカによる天然水や模擬廃棄物からのセシウムやタリウムの選択的捕獲 (Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica)", 危険物学会誌 (Journal of Hazardous Materials), 2010 年, 182, p225-p231

【 非特許文献 2 】 A.M.El-Kamash, "バッチ式で充填塔型固定床の方式を使用して、水溶液からセシウムおよびストロンチウムイオンを吸着除去するための A 型ゼオライトの評価 (Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations)", 危険物学会誌 (Journal of Hazardous Materials), 2008 年, 151, p432-p445

40

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

(従来技術の問題点)

前記特許文献 1 ~ 3 や非特許文献 1、2 に記載の技術では、原理的には、プルシャンブルーやゼオライト等の表面積の大きな多孔質の吸着材料の表面に、セシウムイオン等を吸

50

着することで、除去している。

しかしながら、この方式では、セシウムイオン以外のものが吸着材に付着することにより、セシウムの吸着効率が低下する恐れがある。また、吸着材のセシウムが再溶解を起こして、二次汚染が広がる危険性もある。

【0009】

本発明は、回収したセシウムの二次汚染を低減することを第1の技術的課題とする。

また、本発明は、セシウムの回収効率を高めることを第2の技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記技術的課題を解決するために、請求項1に記載の発明のセシウムイオンの除去方法は、 10

セシウムイオンを含む第1の溶液に対して、

アニオンとしての鉄シアノ錯体イオンを含む第2の溶液と、カチオンとしての遷移金属イオンを含む第3の溶液と、を供給して、

前記鉄シアノ錯体イオンと前記遷移金属イオンとがシアノ架橋金属錯体結晶を形成する過程で前記セシウムイオンを捕獲して、前記第1の溶液中から前記セシウムイオンを除去する

ことを特徴とする。

【0011】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のセシウムイオンの除去方法において、 20

前記カチオンとして、マンガンイオン、亜鉛イオンおよびコバルトイオンの少なくとも1つを含む前記遷移金属イオンにより構成された

ことを特徴とする。

【0012】

請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載のセシウムイオンの除去方法において、

第1の槽に前記第1の溶液を収容し、

前記第1の槽に対して、陽イオンのみが通過可能なイオン交換膜を介して接続された第2の槽に、前記第2の溶液および第3の溶液を供給する

ことを特徴とする。 30

【0013】

請求項4に記載の発明は、請求項1または2に記載のセシウムイオンの除去方法において、

第1の槽に前記第1の溶液を収容し、

前記第1の槽に対して、陽イオンのみが通過可能なイオン交換膜を介して接続された第2の槽に、前記第2の溶液を供給すると共に、

前記第1の槽に前記第3の溶液を供給する

ことを特徴とする。

【0014】

前記技術的課題を解決するために、請求項5に記載の発明のセシウムイオンの除去装置は、 40

セシウムイオンを含む第1の溶液が収容される第1の槽と、前記第1の槽に対して、陽イオンのみが通過可能なイオン交換膜を介して接続された第2の槽と、を有する水槽と、を備え、

前記第2の槽に対して供給されたアニオンとしての鉄シアノ錯体イオンとカチオンとしての遷移金属イオンとがシアノ架橋金属錯体結晶を形成する過程で、前記イオン交換膜を通過した前記セシウムイオンを捕獲して、前記第1の溶液中から前記セシウムイオンを除去することを特徴とする。

【0015】

請求項6に記載の発明は、請求項5に記載のセシウムイオンの除去装置において、 50

前記第 2 の槽に対して、アニオンとしての鉄シアノ錯体イオンを含む第 2 の溶液と、カチオンとしての遷移金属イオンを含む第 3 の溶液と、を供給する供給装置と、
を備えたことを特徴とする。

【0016】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 5 に記載のセシウムイオンの除去装置において、
前記第 2 の槽に対して、アニオンとしての鉄シアノ錯体イオンを含む第 2 の溶液を供給するアニオンの供給装置と、

前記第 1 の槽に対して、カチオンとしての遷移金属イオンを含む第 3 の溶液を供給するカチオンの供給装置と、

を備えたことを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0017】

請求項 1、5 に記載の発明によれば、本発明の構成を有しない場合に比べて、二次汚染を低減することができ、セシウムの回収効率を高めることができる。

請求項 2 に記載の発明によれば、マンガン、亜鉛、コバルトを使用しない場合に比べて、セシウムの回収効率を高めることができる。

請求項 3、6 に記載の発明によれば、第 2 の槽にカチオンおよびアニオンを供給してシアノ架橋金属錯体を生成させることができる。

請求項 4、7 に記載の発明によれば、第 1 の槽に供給されてイオン交換膜を通過したカチオンによりシアノ架橋金属錯体を生成させることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】図 1 は本発明の実施例 1 のセシウムイオンの除去装置の説明図である。

【図 2】図 2 はシアノ架橋金属錯体の要部説明図であり、図 2 A は実施例 1 の除去装置で生成されるシアノ架橋金属錯体の説明図、図 2 B は従来のシアノ架橋金属錯体の説明図である。

【図 3】図 3 は実験例 1 の実験結果の説明図であり、横軸にイオン半径をとり、縦軸にセシウム濃度を取ったグラフであり、図 3 A はアニオンが $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の場合の実験結果のグラフ、図 3 B はアニオンが $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の場合の実験結果のグラフである。

【図 4】図 4 は実験例 2 の実験結果の説明図であり、横軸にカチオンの種類をとり、縦軸にセシウム濃度を取ったグラフである。

30

【図 5】図 5 は実験例 3 の実験結果の説明図であり、横軸に沈殿物除去後の溶液中の Cs 濃度を取り、縦軸にセシウム吸収率を取ったグラフである。

【図 6】図 6 は本発明の実施例 2 のセシウムイオンの除去装置の説明図であり、実施例 1 の図 1 に対応する図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

次に図面を参照しながら、本発明の実施の形態の具体例である実施例を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、以下の図面を使用した説明において、理解の容易のために説明に必要な部材以外の図示は適宜省略されている。

40

【実施例 1】

【0020】

図 1 は本発明の実施例 1 のセシウムイオンの除去装置の説明図である。

図 1 において、本発明の実施例 1 のセシウムイオンの除去装置 1 は、第 1 の槽の一例としての主水槽 2 と、第 2 の槽の一例としての捕獲槽 3 と、からなる水槽 2 + 3 を有する。主水槽 2 と捕獲槽 3 とは、接続部 4 で接続されており、接続部 4 には、陽イオン（カチオン）が通過可能なイオン交換膜 6 が支持されている。なお、カチオンが通過可能なイオン交換膜 6 は、従来公知であり、例えば、ナフィオン（登録商標）膜等、任意のものを使用することが可能である。

50

また、実施例 1 の捕獲槽 3 は、主水槽 2 に対して着脱可能なカートリッジ方式の構成となっており、接続部 4 の止水栓 4 a により、捕獲槽 3 と主水槽 2 とが着脱可能に連結されている。なお、止水栓 4 a は、従来公知であり、例えば、水道や洗濯機等で使用される止水栓を使用可能であるため、図示および詳細な説明は省略する。

【 0 0 2 1 】

実施例 1 の主水槽 2 には、第 1 の溶液の一例として、セシウムイオンが溶解している水溶液が収容される。セシウムイオンが溶解された水溶液は、例えば、セシウムイオンが溶けた汚染水や、放射性セシウム等で放射能汚染された土壌の酸処理を行って放射性セシウムイオンを水中に溶解させたものを使用可能である。このとき、セシウムイオンの捕獲効率が最大になるように、pH 調整を行い、イオン交換膜 6 や図示しないフィルターの目詰まりの原因となる砂等の粒子を除去することが好ましい。

10

実施例 1 の捕獲槽 3 には、第 2 の溶液の一例として、アニオン（陰イオン）としての鉄シアノ錯体イオン（ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ または $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）を含む水溶液と、第 3 の溶液の一例として、カチオン（陽イオン）としての遷移金属イオンを含む水溶液とが供給される。

【 0 0 2 2 】

また、実施例 1 では、前記カチオンとして、鉄シアノ錯体イオンと化学反応してシアノ架橋金属錯体が得られる Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} を含む水溶液を使用可能であるが、後述する捕獲効率から、 Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} を使用することが好適である。

また、実施例 1 の除去装置 1 では、アニオンは、図示しないアニオン水溶液タンク、ポンプ等からなるアニオン供給装置 1 1 により捕獲槽 3 に供給され、カチオンは、アニオン供給装置 1 1 と同様に構成されたカチオン供給装置 1 2 により捕獲槽 3 に供給される。前記アニオン供給装置 1 1 およびカチオン供給装置 1 2 により実施例 1 の供給装置 1 1 + 1 2 が構成されている。前記主水槽 2 には、セシウムイオンのイオン濃度を検出する検出部材の一例としての濃度センサ 1 6 が支持されている。なお、濃度センサ 1 6 は、従来公知の種々のセンサを使用可能であるが、一例として、ICP-OES (Inductivity Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry: 誘導結合プラズマ発光分析装置) を使用することが可能である。

20

【 0 0 2 3 】

濃度センサ 1 6 の信号は、供給装置 1 1 + 1 2 の制御部 1 7 に入力される。実施例 1 の制御部 1 7 は、小型の情報処理装置、いわゆるマイクロコンピュータにより構成されており、外部との信号の入出力、および、入出力信号レベルの調節等を行う I/O、必要な処理を実行するためのプログラム、および、データ等が記憶された ROM、必要なデータを一時的に記憶するための RAM や、HDD、前記 ROM や、前記 HDD に記憶されたプログラムに応じた処理を行う CPU、ならびにクロック発振器等を有しており、前記 ROM に記憶されたプログラムを実行することにより種々の機能を実現することができる。

30

前記制御部 1 7 は、セシウムイオン濃度検出手段 1 8 と、アニオン供給制御手段 1 9 と、カチオン供給制御手段 2 0 とを有する。

セシウムイオン濃度検出手段 1 8 は、濃度センサ 1 6 からの信号に基づいてセシウムイオンのイオン濃度を検出する。

40

【 0 0 2 4 】

アニオン供給制御手段 1 9 は、セシウムイオン濃度検出手段 1 8 の検出結果に基づいて、アニオン供給装置 1 1 の供給量を制御し、カチオン供給制御手段 2 0 は、セシウムイオン濃度検出手段 1 8 の検出結果に基づいて、カチオン供給装置 1 2 の供給量を制御する。実施例 1 のアニオン供給制御手段 1 9 およびカチオン供給制御手段 2 0 は、セシウムイオンのイオン濃度に応じて、実験等で予め設定された捕獲効率が最大となる量のアニオン、カチオンを供給し、イオン濃度が低下するのに応じてアニオン、カチオンの供給量を低下させる。

【 0 0 2 5 】

(実施例 1 の作用)

50

前記構成を備えた実施例1のセシウムイオンの除去装置1では、主水槽2中のセシウムイオン(Cs^+)は、イオン交換膜6を通過して捕獲槽3側に移動可能である。捕獲槽3では、アニオンとしての鉄シアノ錯体イオン($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ または $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)と、カチオン(Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})が供給されており、化学反応によりシアノ架橋金属錯体が生成される。すなわち、Mをカチオン(Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})とし、xを0より大きく2以下の数とし、yを0より大きく1以下の数とし、zを0より大きく14以下の数とした場合に、化学式 $\text{Cs}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表されるシアノ架橋金属錯体が生成される。

【0026】

図2はシアノ架橋金属錯体の要部説明図であり、図2Aは実施例1の除去装置で生成されるシアノ架橋金属錯体の説明図、図2Bは従来 of シアノ架橋金属錯体の説明図である。

したがって、実施例1のセシウムイオンの除去装置1では、カチオンとアニオンとが化学反応して、シアノ架橋金属錯体結晶を形成する過程で、図2に示すような $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の格子中にCsが捕獲された状態でシアノ架橋金属錯体の結晶が生成される。

従来 of プルシャンブルー($\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)系のシアノ架橋金属錯体を使用する場合には、図2Bに示すように、Csの代わりにNa等のアルカリ金属が収容された状態 of シアノ架橋金属錯体を、セシウム溶液中に浸漬することでセシウムの除去を行っている。すなわち、従来 of 構成では、Na等が存在しない格子中の空間にセシウムが進入したり、格子中のNa等のイオンが脱離した空間にセシウムが進入することでセシウムが除去されている。しかしながら、この構成では、シアノ架橋金属錯体の表面近傍でしかセシウムを収着、除去することができず、表面積を広げるためにシアノ架橋金属錯体を微粒子化(ナノ粒子化)する必要があり、ナノ粒子化する手間がかかる問題がある。

【0027】

さらに、従来 of 構成では、表面近傍で収着されたセシウムは、再び脱離する恐れがあり、セシウム収着後のシアノ架橋金属錯体を処理する際に、セシウムが再流出して、二次汚染を発生させる恐れがある。

これらに対して、実施例1では、カチオンとアニオンとが化学反応して結晶格子が生成される際に、捕獲槽3内のセシウムが結晶中、格子中に捕獲される。すなわち、生成されたシアノ架橋金属錯体の表面近傍だけでなく、結晶の内部深くの格子中にもセシウムが捕獲され、閉じこめられた状態となる。したがって、表面近傍でしかセシウムを収着できない従来 of 構成に比べて、セシウムの回収効率が高まると共に、内部に捕獲されたセシウムは再流出しにくく、二次汚染を低減することが可能である。よって、放射性セシウムイオンの濃度に対して、放射性汚泥の量、すなわち、生成されて沈殿したシアノ架橋金属錯体の量を少なくすることができ、放射性物質の保管等の処理スペースを削減することもできる。

【0028】

(実験例)

次に、実施例1の効果を確認するための実験を行った。なお、実験は、放射性セシウムと化学的な特性が同様の非放射性的セシウムを使用して行った。

(実験例1)

実験例1は、室温で行い、疑似汚染水として、1000ppmのセシウム標準液(CsNO_3 in 0.5M (=0.5mmol/L) HNO_3)を希釈して、2ppmのCsを含んだ水溶液を使用した。

実験例1では、カチオン源として、10mMの CrCl_3 、 MnCl_2 、 FeCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 ZnCl_2 水溶液を各5ml使用した。

また、アニオン源として、10mMの $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (水和水の表記は省略する)水溶液を各5ml使用した。

疑似汚染水10mlにカチオン源水溶液5ml、アニオン源水溶液5mlを加え、5分間攪拌し、5分間超音波洗浄機にかける。なお、この操作で、Csの濃度は、1ppmとなる。

次に、3500rpmで15分間遠心分離器にかける。

次に、上澄みを抽出して、2回目の遠心分離器(3500rpmで15分間)にかける。

10

20

30

40

50

次に、上澄みを抽出して、0.2 μmのPTFEフィルターで沈殿物を除去する。

そして、MS-ICP (Mass Spectroscopy-Inductivity Coupled Plasma : 誘導結合プラズマ質量分析装置) で水溶液中のCs濃度を評価した。

実験結果を図3に示す。

【0029】

図3は実験例1の実験結果の説明図であり、横軸にイオン半径をとり、縦軸にセシウム濃度を取ったグラフであり、図3Aはアニオンが $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の場合の実験結果のグラフ、図3Bはアニオンが $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の場合の実験結果のグラフである。

図3において、実験例1では、アニオンが $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の両方の場合において、カチオンがMn、Znでは、Cs濃度が1/100、あるいはそれ以下まで減少させることができ、非常に良好な結果を示した。また、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ では、Coを使用した場合も、1/100以下まで濃度を減少させることができ、非常に良好な結果が確認された。また、他のカチオン(Fe, Cr, Ni, Cu)でも、Csの濃度をある程度減少させられることが確認された。

図3において、実験例1から、イオン半径が大きい方が、セシウムの濃度を低減する効果が大きい傾向があることが確認され、特に、イオン半径が0.74 []以上になると、良好な結果が得られ傾向があることが確認された。これは、イオン半径とセシウムイオンの大きさとの関係で、イオン半径が大きくなると格子中の空間が大きくなり、イオン半径の大きなセシウムを収容しやすくなるためである。

【0030】

(実験例2)

実験例2では、初期のセシウム濃度とアニオンおよびカチオンを加えた後のセシウム濃度との変化について実験を行った。実験は、実験例1において、アニオン源として $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を使用し、カチオン源として、実験例1で良好な結果を示した MnCl_2 、 CoCl_2 、 ZnCl_2 水溶液を使用すると共に、疑似汚染水として、希釈後のセシウム濃度が2ppm、20ppm、200ppmのものを使用し、アニオン源水溶液およびカチオン源水溶液を加えた後では、1ppm、10ppm、100ppmとなる以外は、実験例1と同様にして実験を行った。

実験結果を図4に示す。

【0031】

図4は実験例2の実験結果の説明図であり、横軸にカチオンの種類をとり、縦軸にセシウム濃度を取ったグラフである。

図4において、実験例2では、セシウムの初期の濃度が高くなるに連れて、カチオン源が Co^{2+} の場合は、アニオンおよびカチオンを加えた後(捕獲後)のセシウムの濃度が高くなることが確認された。なお、それでも、初期濃度に比べて1/100程度には減少させることが可能であった。また、カチオン源が Zn^{2+} の場合は、セシウムの初期濃度が100ppmになると、捕獲後のセシウム濃度が少し高くなったが、それでも1/10000程度まで濃度が減少させられることが確認された。さらに、カチオン源が Mn^{2+} の場合は、セシウムの初期濃度が100ppmになると、捕獲後のセシウム濃度が 10^{-3} ppmとなり、それでも1/100000程度まで濃度が減少させられることが確認された。よって、特に、Zn、Mnについては、高濃度のセシウム水溶液でも、セシウムの濃度を大きく低減できることが確認され、カチオン源やアニオン源が少ない量でも効率的にセシウムを捕獲、除去できる。

【0032】

(実験例3)

実験例3は、実験例1に対して、Cs標準液ではなく、セシウム源として、CsClを使用した。

実験例3では、カチオン源としての10mMの MnCl_2 水溶液を各5ml、アニオン源としての10mMの $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を各5ml使用した。

カチオン源水溶液5mlとアニオン源水溶液5mlに対して、CsClを1ppm, 10ppm, 100ppm, 1mM, 2mM, 4mM, 6mM, 8mM, 10mMとなるように、溶解する。

その後の2回の遠心分離、PTFEフィルターでの沈殿物の除去、MS-ICPによる評価は実験

10

20

30

40

50

例 1 と同様に行った。

実験結果を図 5 に示す。

【 0 0 3 3 】

図 5 は実験例 3 の実験結果の説明図であり、横軸に沈殿物除去後の溶液中の Cs 濃度を取り、縦軸にセシウム吸収率を取ったグラフである。

なお、本願明細書では、セシウム吸収率を、(沈殿物中のセシウムの重量) / (沈殿物中のアニオン源およびカチオン源の重量) と定義する。

図 5 において、セシウム源として加えたセシウムの濃度が高くなると、セシウム吸収率も高くなるが、溶液中に残留するセシウム濃度も高くなることが確認されたが、セシウム吸収率が 400 [mg/g] を超えると吸収率が飽和しつつあることが確認された。なお、理想的な化合物である CsMn[Fe(CN)₆] が生成された場合の Cs の吸収率 (理論値、上限値) は 498 [mg/g] であり、理論値に近いことが確認された。

なお、従来 of ゼオライトでは、Cs の吸収率は、100 ~ 200 [mg/g] 程度であり、この 2 倍以上の吸収率を有することが確認された。

したがって、実験例 1 ~ 3 の結果、実験例 1 , 2 に示すような比較的低濃度の領域 (1mM 以下) では、0.01ppm 以下という極めて高い除去性能を発揮できると共に、実験例 3 に示すような比較的高濃度の領域 (1mM 以上) では、高い吸収率でセシウムを除去することができる。

【 実施例 2 】

【 0 0 3 4 】

図 6 は本発明の実施例 2 のセシウムイオンの除去装置の説明図であり、実施例 1 の図 1 に対応する図である。

なお、この実施例 2 の説明において、前記実施例 1 の構成要素に対応する構成要素には同一の符号を付して、その詳細な説明を省略する。

この実施例 2 は、下記の点で前記実施例 1 と相違しているが、他の点では実施例 1 と同様に構成されている。

図 6 において、実施例 2 のセシウムイオンの除去装置 1 では、捕獲槽 3 にカチオンが供給される実施例 1 と異なり、第 1 の槽の一例としての主水槽 2 側にカチオンが供給される。

【 0 0 3 5 】

(実施例 2 の作用)

前記構成を備えた実施例 2 のセシウムイオンの除去装置 1 では、主水槽 2 側に供給されたカチオン (陽イオン) は、イオン交換膜 6 を通過して、セシウムイオン (陽イオン) と共に捕獲槽 3 に移動する。そして、アニオンが供給される捕獲槽 3 において、化学反応により、セシウムイオンが捕獲されたシアノ架橋金属錯体が生成され、主水槽 2 の水溶液中からセシウムイオンが除去される。

よって、実施例 2 のセシウムイオンの除去装置 1 も、実施例 1 と同様の作用効果を有する。

【 0 0 3 6 】

(変更例)

以上、本発明の実施例を詳述したが、本発明は、前記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内で、種々の変更を行うことが可能である。本発明の変更例 (H01) ~ (H07) を下記に例示する。

(H01) 前記実施例において、セシウムイオンの除去装置 1 , 1 の構成としてカートリッジ方式の構成を例示したが、これに限定されず、交換不能な構成とすることも可能である。また、カートリッジ方式における交換可能な部分も、実施例に例示したイオン交換膜を含めて交換可能とする構成に限定されず、イオン交換膜 6 を主水槽 2 側に配置する構成とすることも可能である。水槽 2 , 3 の形状は実施例に例示した構成に限定されず、任意に変更可能である。

【 0 0 3 7 】

(H02) 前記実施例において、主水槽 2 には、予めセシウムイオンが溶解した水溶液が収容された状態の構成を例示したが、これに限定されず、例えば、主水槽 2 に対してセシウムイオン溶液を少しずつ流入させつつ一部を主水槽 2 から流出させながら、セシウムイオンの除去を行うことも可能である。

(H03) 前記実施例において、主水槽 2 中のセシウムイオンの除去は、1 回に限定されず、例えば、主水槽 2 中の溶液を交換せずに捕獲槽 3 側のカートリッジ交換を複数回行って、複数回セシウムイオンの除去を行ったり、変更例 (H02) を適用して、セシウムイオン溶液を循環させて主水槽 2 に複数回流入させることで、複数回セシウムの除去を行う構成とすることも可能である。

【0038】

(H04) 前記実施例において、セシウムイオンの溶液の作製方法について、放射線汚染された土壌の酸処理や pH 調整等の構成を例示したが、これに限定されず、セシウムイオンが溶解した溶液であれば、任意の方法を採用可能である。

(H05) 前記実施例において、カチオンやアニオンの両方を供給する構成を例示したが、これに限定されず、いずれか一方を予め水槽 2, 3 中に収容しておき、他方を逐次供給する構成とすることも可能である。例えば、捕獲槽 3 に予め設定された量のアニオン水溶液を収容しておき、カチオン水溶液を供給装置により、主水槽 2 または捕獲槽 3 に供給する構成とすることも可能である。逆に、主水槽 2 または捕獲槽 3 に予め設定された量のカチオン水溶液を収容しておき、アニオン水溶液を供給装置により捕獲槽 3 に供給する構成とすることも可能である。

【0039】

(H06) 前記実施例において、センサによりセシウムイオンの濃度に応じて、アニオンやカチオンの供給量を制御する構成が望ましいが、セシウムイオンの濃度が予め設定されている場合には、アニオンやカチオンの供給量も予め設定可能であり、センサや供給量の制御の構成は省略することが可能である。なお、セシウムイオンの濃度に応じて、アニオンやカチオンの供給量を制御することが望ましいが、セシウムイオンの濃度の幅に対して、十分な量のアニオンおよびカチオンを供給する構成として、センサや供給量の制御の構成を削除することも可能である。

(H07) 前記実施例において、カチオンまたはアニオンを 1 種類ずつ使用する実験例を例示したが、これに限定されず、複数のカチオンや複数のアニオンを混合して供給する構成とすることも可能である。

【符号の説明】

【0040】

- 1 ... セシウムイオンの除去装置、
- 2 ... 第 1 の槽、
- 2 + 3 ... 水槽、
- 3 ... 第 2 の槽、
- 6 ... イオン交換膜、
- 1 1 + 1 2 ... 供給装置、
- 1 1 ... アニオンの供給装置、
- 1 2 ... カチオンの供給装置。

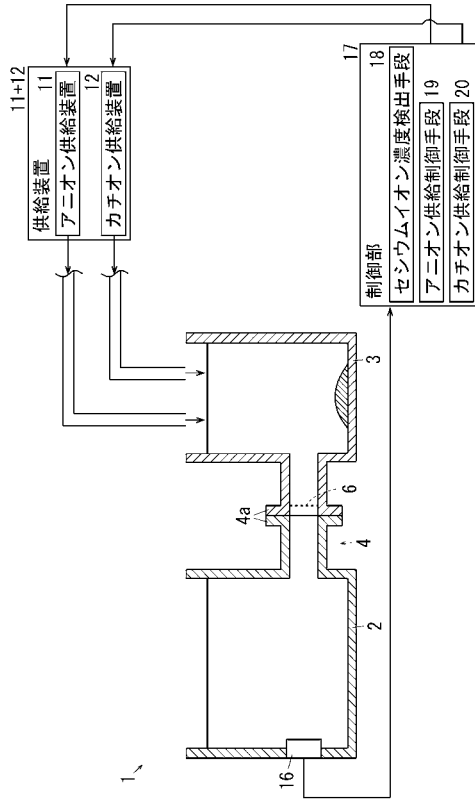
10

20

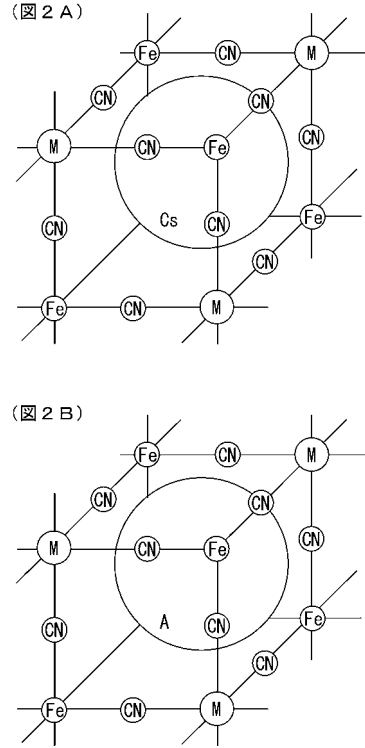
30

40

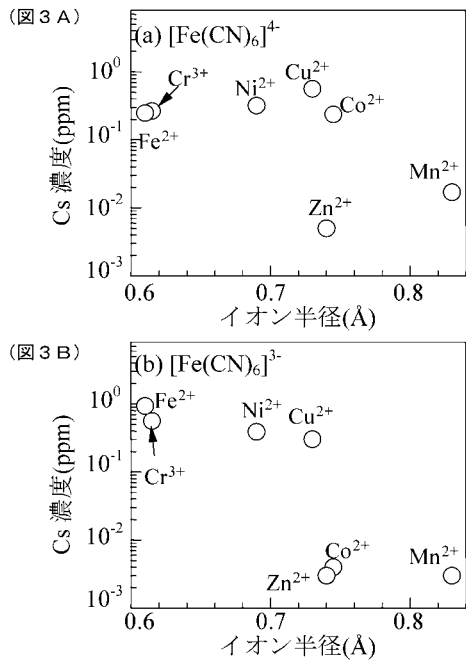
【 図 1 】



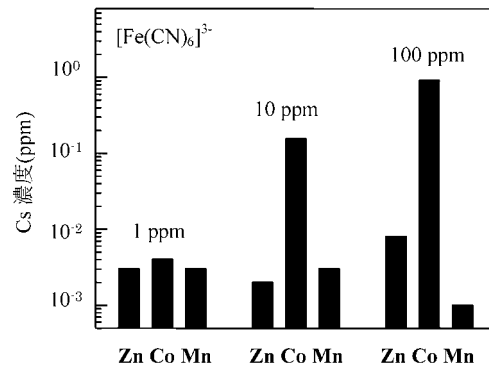
【 図 2 】



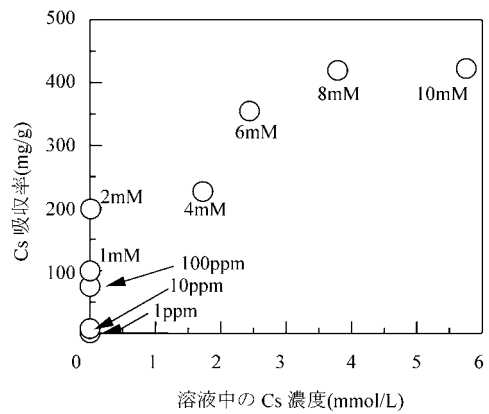
【 図 3 】



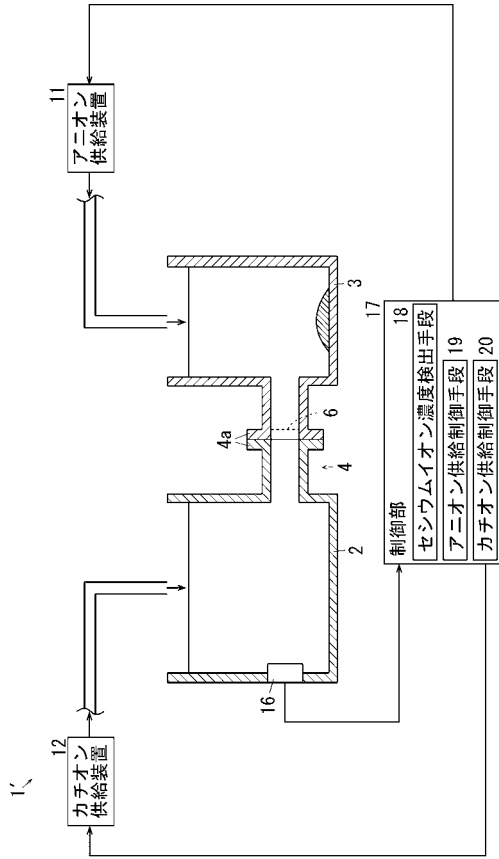
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
G 2 1 F	9/12	(2006.01)	G 2 1 F	9/12	5 1 1 Z	
			G 2 1 F	9/06	5 1 1 E	