



## 福島原子力事故関連情報アーカイブ

FNA

Fukushima Nuclear Accident Archive

Title	セシウム吸着剤の吸着能に対する溶媒和の役割
Alternative_Title	Effect of solvation on selective adsorption of cesium by ion exchanger
Author(s)	市川 恒樹(北海道大学), 山田 一夫(国立環境研究所), 芳賀 和子(太平洋コンサルタント) Ichikawa, Tsuneki(Hokkaido Univ.); Yamada, Kazuo(National Inst. for Environmental Studies); Haga, Kazuko(Taiheiyo Consultant Co., Ltd.)
Citation	第10回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.38 The 10th Workshop of Remediation of Radioactive Contamination in Environment
Subject	セッション：減容化技術
Text Version	Publisher
URL	<a href="https://f-archive.jaea.go.jp/dspace/handle/faa/230593">https://f-archive.jaea.go.jp/dspace/handle/faa/230593</a>
Right	© 2021 Author
Notes	禁無断転載 All rights reserved. 「第10回環境放射能除染研究発表会要旨集」のデータであり、発表内容に変更がある場合があります。 学会は発表の機会を提供しているもので、内容に含まれる技術や研究の成果について保証しているものではないことをお断りいたします。



### セシウム吸着剤の吸着能に対する溶媒和の役割

○市川恒樹<sup>1,2</sup>、山田一夫<sup>2</sup>、芳賀和子<sup>3</sup> ( <sup>1</sup>北海道大学、<sup>2</sup>国立環境研究所、<sup>3</sup>太平洋コンサルタント)

#### はじめに

近年放射性セシウムを除去することを目的とする様々なCs吸着剤が報告されている。Csは通常イオンとして存在するので、Cs吸着剤のほとんどは元々吸着していたイオンを放出してCs<sup>+</sup>を取り込むイオン交換体である。フェロシアン化遷移金属や結晶性珪チタン酸塩、パーミキュライトは水中のCs<sup>+</sup>を選択的に吸着するイオン交換体として知られている。これらのイオン交換体がCs<sup>+</sup>を吸着しやすいのは、イオン交換体がCs<sup>+</sup>に対して高い親和性を示すからだと言明される場合が多いが、これは正しくない。イオンM<sup>+</sup>を吸着していたイオン交換体が水中のCs<sup>+</sup>を吸着する反応は、①交換体からM<sup>+</sup>を取り除き、②そのM<sup>+</sup>を水に移す反応と、③水からCs<sup>+</sup>を取り除き、④そのCs<sup>+</sup>を交換体に移す反応が同時進行して完結する。よってイオン交換反応は交換体に対するイオン交換反応であると同時に、溶媒である水に対するイオン交換反応でもある。このためイオン吸着の選択性はイオンの交換体に対する親和性とイオンの水に対する親和性の両方で決まるから、イオンの水和・溶媒和は吸着の選択性を左右することとなる。以後このことを理論的・実験的に実証する。

#### 理論と実験

K<sup>+</sup>を吸着していたイオン交換体X-Kが溶媒中のCs<sup>+</sup>とイオン交換する反応を取り扱う。この反応式は



で与えられる。k<sub>+</sub>、k<sub>-</sub>は各々正逆反応の速度定数である。各分子種の活量≒モル濃度を[ ]で表すと、平衡状態では

$$d[X-Cs]/dt = k_+[Cs^+][X-K] - k_-[K^+][X-Cs] = 0 \quad (2)$$

となる。よってイオン交換の平衡定数すなわち選択係数K<sub>Cs/K</sub>は以下ようになる。

$$k_+/k_- = K_{Cs/K} = ([X-Cs]/[Cs^+]) / ([X-K]/[K^+]) \quad (3)$$

なお、イオン交換容量CECは不変だから[X-Cs] + [X-K] = [CEC]となる。またCs<sup>+</sup>およびK<sup>+</sup>の全量も不変となる。

平衡定数Kと反応による自由エネルギー変化量ΔGの間には例外なくK = exp(-ΔG/RT)の関係が成立する。この関係をイオン交換反応に当てはめると、

$$K_{Cs/K} = \exp \left[ \frac{-\Delta G(K^+ \text{の脱吸着}) - \Delta G(K^+ \text{の水和}) - \Delta G(Cs^+ \text{の脱水和}) - \Delta G(Cs^+ \text{の吸着})}{RT} \right] \\ = \exp \left[ \frac{\Delta G(K^+ \text{の吸着}) - \Delta G(Cs^+ \text{の吸着})}{RT} \right] \times \exp \left[ \frac{\Delta G(Cs^+ \text{の水和}) - \Delta G(K^+ \text{の水和})}{RT} \right] \quad (4)$$

となる。これより選択係数はK<sup>+</sup>とCs<sup>+</sup>の吸着自由エネルギーの差だけでなく、Cs<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>の水和自由エネルギーの差にも依存することが分かる。アルカリ金属イオンの水和自由エネルギーを表1に示す。Cs<sup>+</sup>の脱水和エネルギー=-水和エネルギーは金属イオン中で最少となるので、水中でのイオン交換によって容易に脱水和することが分かる。K<sup>+</sup>とCs<sup>+</sup>の水和エネルギーを(4)式に代入するとK<sub>Cs/K</sub>は約1億となるが、実際のK<sub>Cs/K</sub>は高々10万程度だから、どんなにCs<sup>+</sup>選択性の高いイオン交換体でも(4)式右辺第一項すなわちイオン交換体中でのK<sup>+</sup>に対するCs<sup>+</sup>の安定度は1/1,000以下であることが分かる。水中のCs<sup>+</sup>がイオン交換体を選択的に吸着されるのは、イオン交換体がCs<sup>+</sup>に対して非常に高い親和性を持つためではなく、水がCs<sup>+</sup>に対して非常に低い親和性を示すためなのである。溶媒を変えて選択係数を測定すれば、このことを実験的に実証できる。炭酸プロピレン(PC)は、表1に示すように、Cs<sup>+</sup>に対する親和性が高い有機極性溶媒である。フェロシ

表1. 水及び炭酸プロピレン中のアルカリ金属イオンの溶媒和自由エネルギー

Ions	ΔG <sub>solv</sub> (H <sub>2</sub> O)/kJ·mol <sup>-1</sup>	ΔG <sub>solv</sub> (PC)/kJ·mol <sup>-1</sup>
Li <sup>+</sup>	-537.2	-513.4
Na <sup>+</sup>	-431.8	-416.7
K <sup>+</sup>	-359.8	-353.9
Rb <sup>+</sup>	-337.2	-340.1
Cs <sup>+</sup>	-314.2	-326.3

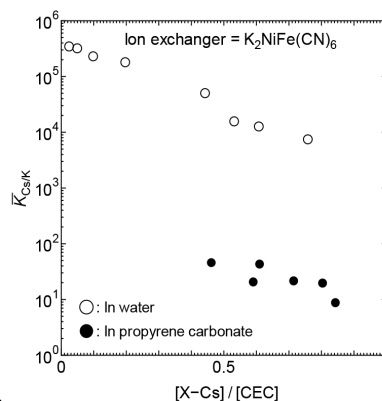


図1. 水及び炭酸プロピレン中のCs/K選択係数

アン化ニッケル中の吸着イオンは溶媒和していないので、溶媒を変えてもイオン吸着のエネルギーは変わらないと予想される。この場合PC中での選択係数は水中での選択係数の約1/1,500と計算されるが、図1に示すように、実測値も約1/1,000になる。以上水中のCs<sup>+</sup>が吸着剤に吸着され易いのは水がCs<sup>+</sup>よりも他のイオンを水中に取り込みやすいためということが理論的・実験的に確かめられた。

Effect of solvation on selective adsorption of cesium by ion exchanger

Tsuneki Ichikawa<sup>1</sup>, Kazuo Yamada<sup>2</sup>, Kazuko Haga<sup>3</sup>  
(<sup>1</sup>Hokkaido Univ., <sup>2</sup>NIES, <sup>3</sup>Taiheiyo Consultant.)