

最終処分場での効率的保管のための、 放射性セシウム回収システムの開発 「吸着分離—燃焼酸化—濃縮」

宗澤 潤一^{1*}、西 和俊²

¹三菱化学エンジニアリング株式会社 (〒103-0021 東京都中央区日本橋本石町1-2-2)

²株式会社IHI (〒235-8501 神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地)

Development of the Radioactive Cesium Recovery System for Effective Safekeeping at the Final Disposal Site. "Adsorption Separation - Combustion Oxidation - Concentration"

Junichi MUNEZAWA^{1*} and Kazutoshi NISHI²

¹MITUBISHI CHEMICAL ENGINEERING CORPORATION

(2-2 Nihonbashi-Hongokuchō 1-Chome, Chuo-ku, Tokyo 103-0021 Japan)

²IHI Corporation (1 Shin-nakahara-cho, Isogo-ku, Yokohama, Kanagawa 235-8501 Japan)

Summary

Most of radioactive cesium is concentrated to fly ash by burning radioactive waste. Washing this fly ash with water promotes elution of radioactive cesium into the water. Adsorbent materials are used for the removal of radioactive cesium which dissolves in water. The radioactive cesium in the water is removed by adsorbent materials which should be kept in final disposal sites for radioactive waste. Adsorbent materials should be selected considering volume reduction, stability and safety of radioactive waste. This study focused on prussian blue nanoparticles as an adsorbent material to remove radioactive cesium. A solid-liquid separator (filtering) separates adsorbent material and treated water. The used adsorbent material is dewatered by centrifugation. The dewatered adsorbent material is filled up into a container. The dewatered adsorbent material is dried and oxidized into residue including radioactive cesium compounds and iron oxide by electromagnetic induction heater. The residue can be kept safely in a sealed container because the radioactive cesium compounds in the residue are inorganic compounds. In addition, the radioactive cesium compounds can be extracted from the residue by washing with water, which can reduce the volume of radioactive waste. Our method is effective on safe storage for radioactive cesium at final disposal sites for radioactive waste.

Key Words: Final disposal site, Cesium, Prussian blue nanoparticles

1. はじめに

放射性セシウムを含む廃棄物を焼却処理した場合、放射性セシウムの多くは焼却飛灰に濃縮され、飛灰の放射能濃度は最大数万 Bq/kg に達するものもある。また放射能汚染された下水汚泥の焼却処理も同様に多くは飛灰に放射能濃縮されるが、主灰、焼却残渣にも 8,000 Bq/kg を超えるものが残留する場合もある。放射能濃度が 8,000 Bq/kg を超える灰は指定廃棄物として国が処理をする規定となっているが、現状では未だ保管場所が確定しておらず、仮保管場所が逼迫してきていることから、その減容化が緊急の課題となっている。

一方福島県汚染区域にて除染回収される土壌を含めた汚染廃棄物は中間貯蔵施設に搬入され、埋設等の形態で 30 年保管することになっている。これらは 2,800 万 m³ とも言われており、30 年後の移設が前提であるため、更なる減容化の検討も急務である。更なる減容化には主灰、下水汚泥焼却灰、土壌等難除染廃棄物からの除染が必要であり、除染技術として昇華燃焼¹⁾、灰溶融燃焼²⁾、亜臨界水爆砕³⁾などの開発が実用化段階へと進みつつある。

これらの技術にて除染された放射性セシウムは飛灰へ高度濃縮され、この飛灰には、塩の形態で放射性セシウムが含ま

*Corresponding author: TEL: 03-6262-0200, FAX: 03-6262-0200, E-mail: munezawa.junichi@mb.m-kagaku.co.jp

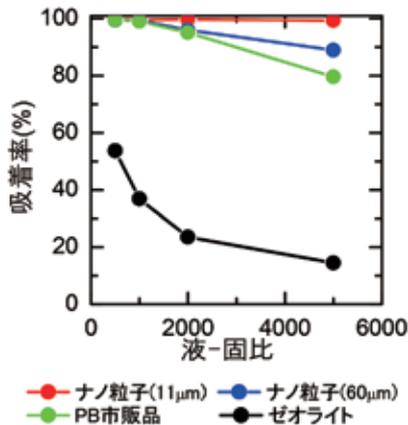


図1 スプレッドライヤーにより粉末化したナノ粒子と、紺青市販品、ゼオライトの高塩濃度水溶液からのセシウム吸着時の液-固比に対する吸着率⁵⁾「(独)産業技術総合研究所 提供」

れており、水との接触により、放射性セシウムが溶存態となり、その灰中の放射性セシウムの60～90%を抽出することができる⁴⁾。この溶解し易い特性を生かして焼却飛灰を水で洗浄、脱水することで飛灰の放射性セシウム濃度を低減し、埋め立て処分可能な灰にする技術も開発されている。プルシアンブルー及びその類似体は、洗浄水に含まれる放射性セシウムの除染目的で、多くの開発が進められている。

独立行政法人 産業技術総合研究所⁵⁾と関東化学株式会社は、5～20 nm程度の粒径を持つ、プルシアンブルーのナノ粒子(PBN)の量産化に成功しており、このナノ粒子を乾燥粉末化したものを用い、セシウム(Cs)吸着性能を次の様に報告している。図1は、セシウムを1 ppm溶解した焼却灰洗浄水を用いて、プルシアンブルーナノ粒子粉末材(11 μm、60 μm)、紺青市販品およびゼオライト(仙台市愛子産)のセシウム吸着性能を比較した結果、液-固比(処理水の体積/吸着材重量)が大きくなるに従い、プルシアンブルーナノ粒子粉末材が紺青市販品およびゼオライトより優れた吸着性能(除染係数;100分振とう後の水溶液中のセシウムが何分の1になったか)を持つことを示したものである⁵⁾。

ナノ粒子は、スラリー状、粉末状で使用する場合、微細なため脱水分離が困難であり、粒状の加工や不織布・綿布・活性炭・磁性体などの基材へ担持しての利用、さらにカラム充填しての利用が試みられている。これらの方法は取り扱いが簡便であり、小規模処理吸着回収には有効である。しかし、機材や装着物が新たな汚染廃棄物となるため、課題を残す。

放射性セシウムを含む廃棄物の除染技術は次の要件が求められる。

- ① 放射性セシウムを含む廃棄物から放射性セシウムを除去低減させる。

- ② 除去した放射性セシウムを回収し、濃縮減容化させる。
- ③ 放射性セシウムを最終処分となりうる形態で濃縮減容保管させる。

①については昇華燃焼、灰溶融燃焼、亜臨界水爆砕などの開発が実用化段階へ進んでおり、②についてはプルシアンブルーナノ粒子の吸着性能が成果を発揮している。しかし、③の放射性セシウムを濃縮減容保管する方法については、検討されていない。このことが、それらの放射性セシウム回収技術を総合的な一貫除染技術として取り上げ、除染処理を加速化させることができない大きな要因であると思える。

本開発では、プルシアンブルーナノ粒子の桁違いに高い吸着性能をフルに発揮させ、高濃度吸着回収・副生廃棄物最小化・高濃度吸着廃棄物の最終処分形態の実現、更に高濃度放射能被爆機会最小となる自動化を満たすシステムとして「セシウム吸着分離-燃焼酸化-濃縮システム」を構築し、パイロット実験装置にてその可能性を確認した。

2. 本研究で構築するセシウム「吸着分離-燃焼酸化-濃縮」システム構成

本システムは、プルシアンブルーナノ粒子分散液そのものを吸着材スラリーとして活用し、次の三工程からなる。

第一工程はセシウムの回収方法(特願 2012-263022)であり、汚染水からセシウム(Cs)を吸着し、処理水と吸着材とを濾過分離して除染水を得る。使用済み吸着材と処理水は遠心分離して、脱水ケーキとして排出する。

第二工程はセシウム吸着スラリーの処理方法(特願 2014-013505)であり、第一工程から排出された脱水ケーキをヒーター容器に規定量充填する。脱水ケーキは電磁誘導加熱装置にて乾燥させ、引き続き酸化処理してセシウム化合物と酸化鉄に分解する。

第三工程は酸化鉄分離システム(特願 2014-013516)であり、酸化処理されたセシウム化合物と酸化鉄を水にて溶出分離し、セシウム化合物のみ濃縮析出させる。

3. 各プロセスの実験的検討

(1) 第一工程(セシウムの回収方法)

a) プロセス

- ① 吸着材としてプルシアンブルーナノ分散液L(関東化学株式会社製)そのものを活用して吸着槽へ規定量投入、800 ppm スラリーとする。プルシアンブルーナノ分散液Lは10 wt%含有スラリーで、プルシアンブルーナノ分散液の生成副生物として硝酸ナトリウム9 wt%が含まれている。
- ② 模擬セシウムとして硝酸セシウム(和光純薬工業株式会社製)を使用し、規定量調合して模擬汚染水とする。
- ③ 吸着槽へ模擬汚染水を投入、セシウム(Cs)を吸着させる。

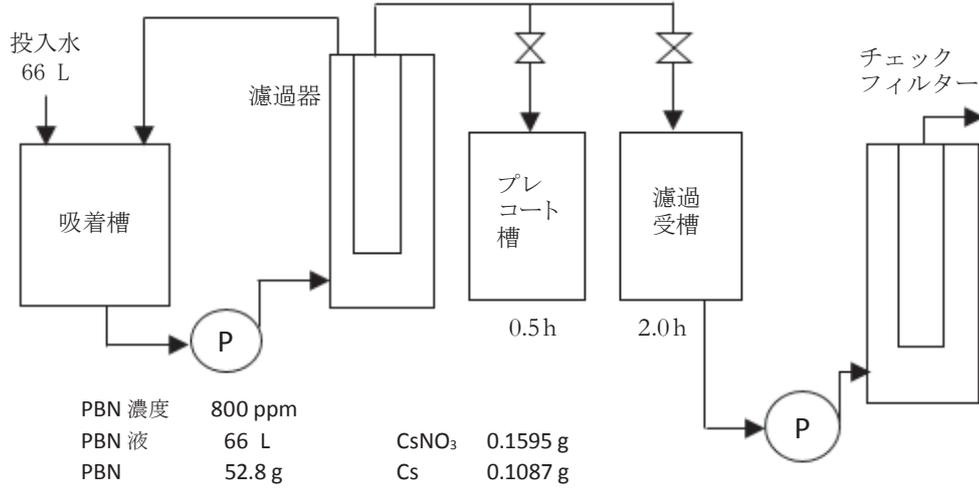


図2 セシウム回収 ラボテストフロー

- ④ 吸着スラリーと処理水との分離は濾過器のケーキ濾過膜にて行い、初期ケーキ濾過膜形成時間 0.5 h として膜に透過流通させ、その時間の透過水はプレコート槽にて受ける。0.5 h 以降は分離膜として機能し、浄化除染水を得る。プルシアンブルーナノ粒子 (PBN) は吸着機能だけでなく、ケーキ濾過膜材の役割も担う。凝集剤等の併用は不要である。
- ⑤ 濾過器にて得られた透過除染水はチェックフィルターを通して放出される。チェックフィルターは二つの役割を担っており、一つ目は形成膜からの脱落ケーキの捕獲である。分離膜はケーキ濾過膜にて粗い濾過基布の上に形成されており、物理的に脱落した場合の漏れ防止の役割を担う。二つ目は吸着材の許容吸着蓄積能を高める役割であり、そのためチェックフィルターでの 2 段吸着方式としている。
- ⑥ 濾過器ではプレコート 0.5 h、分離 2.0 h 濾過分離稼動後、逆洗してケーキを剥離、吸着槽へ戻す。この濾過分

離稼動時間計 2.5 h は、濾過圧力損失・吸着材のケーキ濾過膜堆積による吸着槽での吸着材スラリー濃度低下度合にて決める。

- ⑦ セシウムを十分吸着した吸着材は交換排出のため、デカンターにて分離され、脱水ケーキ (含水率 90 wt% 以下) として排出し、容器に充填する。

b) 実験方法

図2にラボテストのフローを示す。水道水 66 L (硝酸セシウム溶解用含む) に吸着材を分散させ 800 ppm スラリー吸着槽とする。硝酸セシウム 0.1595 g (安定セシウム換算 0.1087 g) を水道水 1 L に分散させ、吸着槽に投入、吸着させる。1 h 後、吸着スラリーを濾過膜へ通し、ケーキ濾過膜層を形成させる。約 0.5 h 後、ケーキ濾過膜透過水は浄化除染水となる。図3に、濾過開始からおおよそ 7 min ごとに採取した除染水の透明度の変化 (一部) を示す。2 h 後、サンプル水を採取する。ケーキ濾過膜形成通液開始 2.5 h 後のケーキ付着状況を図4に示す。濾過器の付着ケーキを逆洗剥離させ、除染水共に吸着

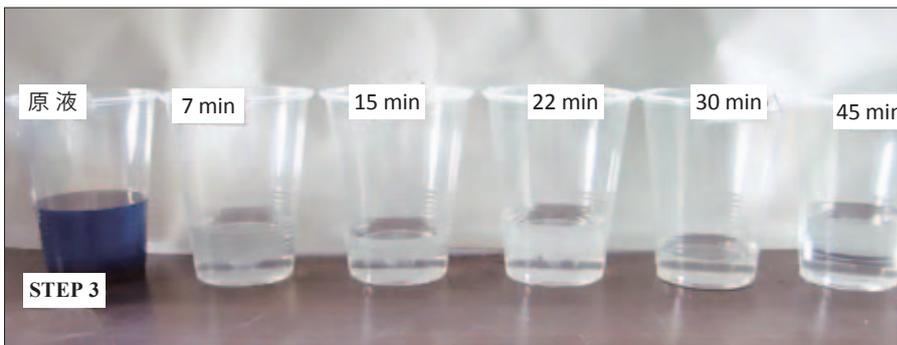


図3 透過液の状況推移
(プレコート時間 30 min 後、更に濾過継続し 120 min にてサンプル採取)



図4 ケーキ付着状況

槽に戻し、再分散して、再度 800 ppm スラリーとする。引き続き硝酸セシウム 0.1595 g を投入する。これを 8 回繰り返して吸着材への蓄積セシウムと吸着性能の変化を見る。8 回目の除染水はチェックフィルター（事前に初期ケーキ濾過膜を約 1 mm 形成しておく。）を通してその性能を確認する。濾過透過水を毎回サンプル採取し、セシウム分析はセシウムイオンの透過濃度を、鉄分析は吸着材粒子・フェロシアン化鉄の分解イオンの透過濃度を確認するために実施した。セシウムは ICP 質量分析法（島津製作所製、ICPM-8500）、鉄は ICP 発光分光分析法（島津製作所製、ICPS-7500）にて行う。濾過器、チェックフィルターの膜仕様は同一で、材質はポリプロピレン、通気度 $0.4 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ を使用する。

(2) 第二工程（セシウム吸着スラリーの処理方法）

a) プロセス

- ① Cs 吸着量 16 g/PBN-kg を超えた吸着材はデカンターにて脱水ケーキとして排出、密閉ヒーター容器に規定量充填される。密閉ヒーター容器は電磁誘導加熱装置にセットされ、燃焼酸化前処理として蒸発脱水、乾燥を行う。この加熱処理は容器のまま加熱装置に挿入され、窒素雰囲気、負圧下にて行う。蒸発水は前工程の吸着設備へ戻し、濾過透過除染水として浄化される。
- ② 乾燥済吸着材は引き続き容器のまま加熱し、燃焼酸化させる。吸着材は $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 近辺で分解し、燃焼残渣として酸化鉄、セシウム化合物が容器内に残る。燃焼ガスは二酸化炭素、窒素が主であるが、シアンガス、アンモニアも生成する。
- ③ 燃焼ガスは燃焼ガス受器内の液中（水酸化ナトリウム水

溶液）に挿入吹き込み、シアンガスはシアン化ナトリウムとして固定化する。

- ④ 燃焼酸化終了後、燃焼ガス受器内のシアン化ナトリウムを無害化するため、次亜塩素酸ナトリウムにて酸化処理すると、最終的には塩化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム含有水溶液となる。分解ガスは窒素として排出される。
- ⑤ ヒーター容器内の燃焼残渣（酸化鉄、セシウム化合物）は容器のまま保管、あるいは他容器へ入れ替え集合保管する。
- ⑥ 吸着材には生成副生物である硝酸ナトリウムが含まれているため、燃焼過程でナトリウム酸化物として残留するが、この硝酸ナトリウムは吸着材から低減可能である。

b) 実験方法

図 5 にラボテストのフローを示す。ヒーター容器内に規定量の吸着材スラリーを投入し、窒素を流しながら、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱する。始めは水分を蒸発させる。更に $200 \text{ }^\circ\text{C}$ にて吸着材を十分に乾燥させる。乾燥終了後、温度を吸着材分解温度（ $270 \text{ }^\circ\text{C}$ ）以上まで昇温し、空気を入れ燃焼酸化させる。ヒーター容器は $300 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定昇温し、吸着材を完全に分解させる。実験では 5 h 燃焼維持した。燃焼ガスは燃焼ガス受器内の水にて吸収する。サンプル水採取後、水酸化ナトリウム水溶液にてシアンガスを固定化し、更に次亜塩素酸ナトリウムにて無害化する。吸着材は燃焼酸化され、酸化鉄、セシウム化合物としてヒーター容器内に残る。

本処理の目的は、セシウム含有吸着スラリーの減容化、無機物化、容器内封じ込めであり、その確認分析を行う。燃焼物の定量分析は酸化物として蛍光 X 線測定法（XRF）にて実施、形態分析は X 線回析装置、走査型 X 線光電子分光分析

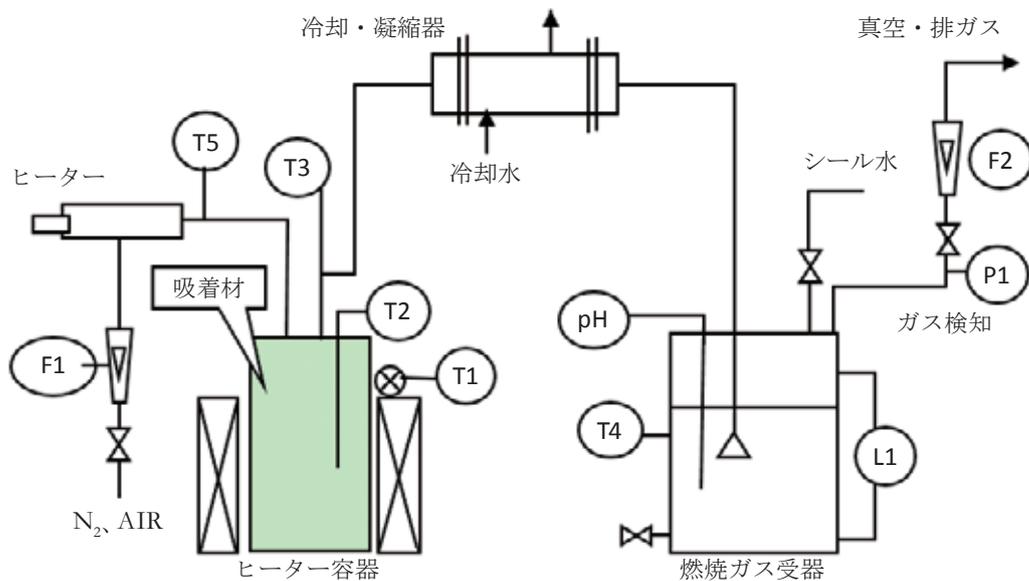


図 5 燃焼酸化 ラボテストフロー

器 (XPS) にて行う。燃焼ガス側は水中トラップさせ、サンプル水採取、セシウムは ICP 質量分析法、鉄は ICP 発光分光分析法にて確認する。その他水中溶解成分として、シアン、硝酸 (吸光光度法)、アンモニア (イオンクロマトグラフ法)、ナトリウム (ICP 発光分光分析法) を分析した。ここで、蛍光 X 線測定法 (XRF) は Rigaku 製 (ZSX Primus II)、X 線回析装置は Rigaku 製 (MiniFlex)、走査型 X 線光電子分光分析器 (XPS) はアルバック・ファイ製 (Quantera SXM)、走査電子顕微鏡 (SEM-EDX) は日本電子製 (JSM-6460)、イオンクロマトグラフ法は島津製作所製 (LC-10 AD)、吸光光度法は島津製作所製 (UV-2450) の装置を使用した。

(3) 第三工程 (酸化鉄分離システム)

a) プロセス及び実験方法

- ① 燃焼酸化物からセシウムを水に溶出分離する。溶出試験として、1) 水 10 mL に試験体 1 g を混ぜ、6 時間振とうさせ、静置後、固液分離する。2) 上澄液を遠心分離 (3000 rpm, 20 min) にかき、濾過 (孔径 0.45 μm メンブレンフィルター) する。

燃焼物内のシアンの有無は、溶出液中の全シアンを吸光光度法にて分析する。燃焼物及び溶出残渣固形物の分析は、蛍光 X 線測定法 (XRF) にて行う。

- ② セシウム水溶液から水分を蒸発させ、セシウム化合物を得る。酸化鉄分離は溶出試験と同様の方法にて水 100 mL に試験体 30 g を混ぜ、セシウム等を溶出させる。得られた溶出液を 120 $^{\circ}\text{C}$ にて蒸発させ、固形物を得る。この固形物の形態分析は、X 線回析装置にて行う。

4. 実験結果と考察

(1) 第一工程

a) Cs 吸着性能に及ぼす吸着蓄積量の影響

結果を表 1 及び図 6 に示す。透過 Cs 濃度は Cs/PBN 蓄積量増加に対し一様に高まっているが、Cs/PBN 蓄積量が 10 g/kg を超えた段階から透過 Cs 濃度変化は少なくなっている。この段階からチェックフィルターでの除染係数の寄与が効果を発揮する。

8 回での透過 Cs 0.52 mg/L 時点でのチェックフィルター透過後の性能は、Cs 量 0.0028 mg/L である。焼却灰に含まれる放射性 Cs 量を 16,000 Bq/kg と仮定し、8 倍の水で洗浄した場合の洗浄水に混入した放射性 Cs 量は 2,000 Bq/L である。除染係数 (185.7) から、透過後の放射性 Cs 量は 10.8 Bq/L となる。放出水の規制値を厚生労働省の飲料水基準値 10 Bq/L とすると、濾過器透過除染水の透過 Cs 量 0.5 mg/L 以下であれば、チェックフィルターにて基準値 10 Bq/L の維持が可能となる。このことは、透過 Cs 量 0.5 mg/L を吸着材交換管理目安とすると、吸着材 1 kg は Cs 吸着量 16 g の蓄積能力を有することを意味している。つまり、焼却灰に含まれる Cs 量 1.6 mg/kg⁷⁾ を 8 倍の水で洗浄した場合の水に含まれる Cs 量は 0.2 mg/L であるから、1 kg の吸着材で約 80 m³/PBN-kg の除染処理が可能となる。ここでのチェックフィルターケーキ濾過層は約 1 mm、通過時間は 20 sec であるが、放出水の規制値 10 Bq/L を維持あるいは更に透過 Cs 量を下げするには、チェックフィルターケーキ濾過層の厚さを増せばよい。

b) フェロシアン化鉄イオンの挙動

透過水のサンプル採取ではフェロシアン化物由来の鉄イオン分析を 1 回目から 8 回目まで実施した。透過水は 8 回繰り返し使用する。8 回目まで 120 h 経過しているが、透過 Fe 量は 0.12 ~ 0.22 mg/L であり、分解による増加は無かった。こ

表 1 流通式での透過セシウム量の変化

PBN 含有量 800 ppm	循環保有水 66 L	蓄積 Cs g	Cs/PBN g/kg	流入 Cs mg/L	透過 Cs mg/L	除染係数	吸着率 %	透過 Fe mg/L
52.8 g	投入 Cs-	0.1087	2.06	1.647				0.01
1 回	蓄積 1 Cs-	0.1087	2.06	1.647	0.0018	915.2	99.89	0.13
2 回	蓄積 2 Cs-	0.2175	4.12	1.649	0.010	164.9	99.39	0.12
3 回	蓄積 3 Cs-	0.3262	6.18	1.657	0.053	31.3	96.80	0.15
4 回	蓄積 4 Cs-	0.4349	8.24	1.700	0.140	12.1	91.77	0.17
5 回	蓄積 5 Cs-	0.5437	10.30	1.787	0.180	9.9	89.93	0.16
6 回	蓄積 6 Cs-	0.6524	12.36	1.827	0.450	4.1	75.38	0.17
7 回	蓄積 7 Cs-	0.7611	14.42	2.097	0.440	4.8	79.02	0.22
8 回	蓄積 8 Cs-	0.8698	16.47	2.087	0.520	4.0	75.09	0.19
チェックフィルター機能確認 (透過 20 sec)				0.520	0.0028	185.7	99.46	0.17

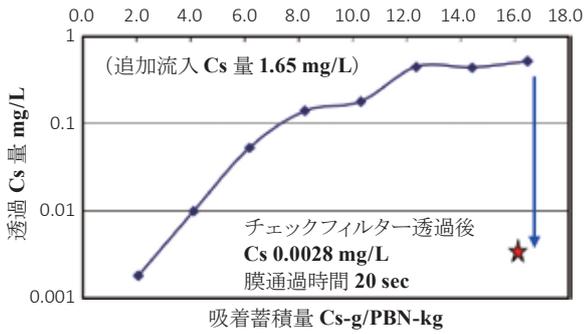


図6 吸着蓄積量—透過Cs量 変化

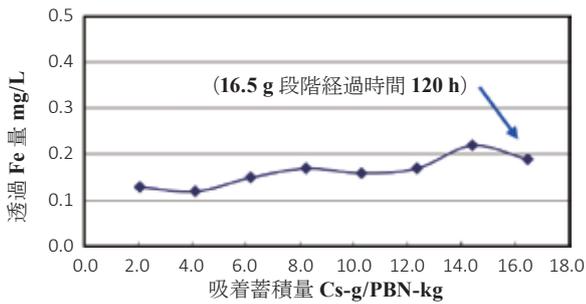


図7 吸着蓄積量—透過Fe量 変化



図8 デカンター排出口
脱水ケーキ (含水率 90 wt% 以下)

表2 燃焼酸化処理でのセシウム分布

処理物 g	ヒーター容器内 燃焼残存物		燃焼ガス受器水			残存 Cs 飛散率 wt%	
	残存物 g	Cs ₂ O換算 g	受器水 L	Fe mg	Cs mg		
模擬 1	1403	180	4.97	12.4	4.216	0.149	0.0028
模擬 2	2066	195	5.21	13.6	3.128	0.394	0.0071

表3 燃焼酸化処理での燃焼ガス受器水含有成分

	燃焼ガス受器水溶液				
	受器水 L	全シアン mg	アンモニア mg	硝酸 mg	ナトリウム mg
模擬 1	12.4	8556	53320	89.28	198.4
模擬 2	13.6	1768	47600	65.28	163.2



図9 セシウム含有酸化鉄

の透過 Fe 量はプルシアンブルーナノ粒子製品段階での含有物と推定される。今回の水道水での分散液試験では、この条件下ではほとんどフェロシアン化鉄の分解は起こっていない。(図7)

c) 吸着材ケーキ排出

Cs 吸着量 16 g/PBN-kg を超えた吸着材はデカンターにて分離、脱水ケーキとして排出する。脱水ケーキ含水率は排出処理速度にて 85 ~ 95 wt% の範囲で調整可能である。脱水ケーキ含水率は排出受器、充填ノズルの洗浄容易性にて選択する。充填は自動にて行い、密閉保管する。(図8)

(2) 第二工程

a) セシウム含有吸着スラリーの減容化、無機物化、容器内封じ込めの確認

結果を表2、表3および図9に示す。容器内の燃焼残存物は主に酸化鉄である。セシウムは酸化セシウム換算で平均 2.7 wt% 含有していた。セシウム形態のものはセシウム量が少なく、X線回析装置では判別できなかった。XPSでの分析では金属セシウムではなく、酸化セシウムよりさらに低結合エネルギー側に存在しているが、特定の形態判別は困難であった。後述するが、溶出分離と析出分析結果では、主に硝酸セシウ

表4 酸化鉄分離処理におけるセシウム溶出量

水溶出試験	模擬1 (燃焼物 3-A 100g) 試験結果 (単位 g)			模擬2 (燃焼物 4-A 100g) 試験結果 (単位 g)		
	燃焼物	溶出残	溶出物	燃焼物	溶出残	溶出物
Na ₂ O	1.46	0.48	0.98	1.89	0.46	1.44
残	0.88	0.51		0.84	0.46	
Fe ₂ O ₃	94.9	94.9		94.6	98.0	
Cs ₂ O	2.76	1.15	1.61	2.67	1.03	1.64
		Cs 溶出率 wt%	58.5		Cs 溶出率 wt%	61.3

ムであった。模擬汚染物質として硝酸セシウムを使用しており、大部分が硝酸セシウムとして残留した。燃焼ガス受器水にFe、Csが検出されているが、水分蒸発段階でのPBNとしての飛散によるものが主と思われる。このCsを飛散とすると、残存Csに対する飛散率は小さく、容器内にてすべて隔離されていると判断できる。

燃焼ガス受器水にはシアン、アンモニアが含まれるため、アルカリ処理、無害化処理実施後、前吸着設備へ戻し、微量セシウム含有水を濾過透過水として浄化する。

(3) 第三工程

結果を表4に示す。燃焼物から溶出残を差し引いたものを仮に溶出物としている。セシウムは平均60%溶出している。固形物の形態は硝酸セシウムと同定された。固形物の外観は淡黄白色の結晶物であったが、ナトリウム化合物、他析出物も含有していると思われる。このナトリウムは吸着材の副生物として同伴されるもので、水洗処理を行うことで低減除去は可能である。溶出液中の全シアンは17 mg/Lであった。水100 mLに対する燃焼物30 gの溶出量であり、溶出試験(10 mL/g)換算では5.7 mg/L、排出基準1 mg/Lを超えている。残シアン成分は追い出し燃焼酸化での空気量を増すことでほとんど分解可能と推定され、今後確認する。今回の試験では模擬汚染物質に硝酸セシウムを活用したが、実際の汚染伴物質は塩化セシウムと推定される。この場合も燃焼物には塩化セシウムが残留されると思われる。塩化セシウムの水への溶出量は大きく、酸化鉄への残留量は低減されると思われる。

5. セシウム回収のための吸着分離—燃焼酸化—濃縮システムの提案

図10にセシウム「吸着分離—燃焼酸化—濃縮」回収の三工程一貫システムを示す。

(1) セシウム吸着分離 (セシウムの回収方法)

吸着材は吸着槽内で滞留し、吸着能が低下するまで流入被処理水のCsを吸着回収する。図10では濾過器の前に遠心分離機を設置している。この目的は、流出側への吸着材スラリー濃度を調整し、濾過器へのスラリー分離濃度負荷上昇を防止することにある。濾過器での堆積吸着材も繰り返し逆洗剥離、吸着槽へ戻して再分散し、吸着材の吸着効率を維持する。

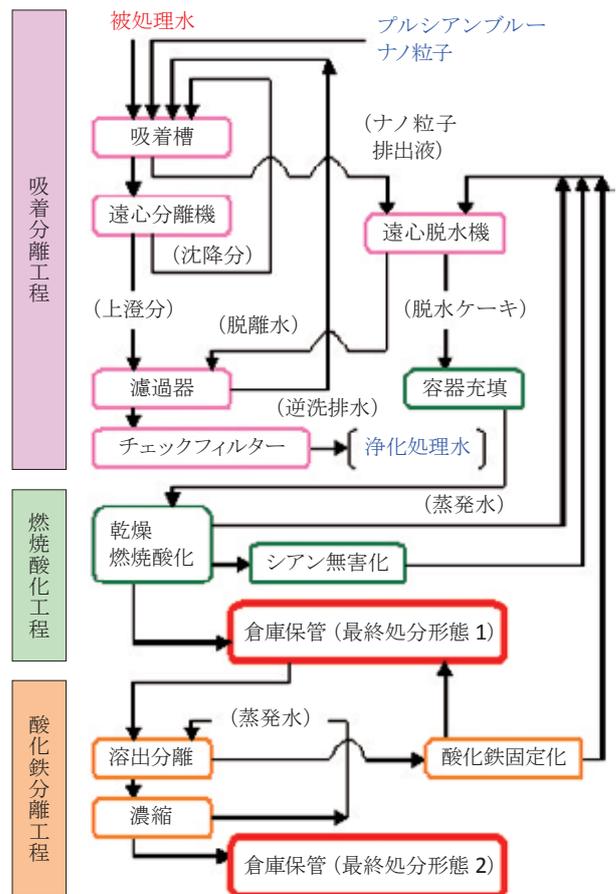


図10 セシウム吸着分離—燃焼酸化—濃縮 回収システムフロー

離機を設置している。この目的は、流出側への吸着材スラリー濃度を調整し、濾過器へのスラリー分離濃度負荷上昇を防止することにある。濾過器での堆積吸着材も繰り返し逆洗剥離、吸着槽へ戻して再分散し、吸着材の吸着効率を維持する。

a) 吸着材の蓄積性能とチェックフィルターとの組み合わせにより、Cs-16 g/PBN-kg以上のセシウム回収処理が可能である。水に含まれるCs量0.2 mg/Lの場合、汚染水約80 m³/PBN-kgの処理が可能となる。汚染水に混入した放射

性Cs量が2,000 Bq/Lの場合、80 m³ からセシウムを吸着し、1.6 億 Bq/PBN-kg まで濃縮吸着できる。吸着末期でも、残留放射能 10 Bq/L 以下の除染性能を有する。

b) 吸着汚染廃棄物は吸着材のみであり、使用済吸着材は交換時に自動的に排出、容器充填する。実際の運転では 1.6 億 Bq/PBN-kg まで濃縮するかの選択は、取り扱いの安全性、管理性において決定される。濃縮率を下げるには吸着材排出時期を早めることで調整できる。

c) 装置開放点検時の装置内洗浄は、水スプレー洗浄にて装置内付着吸着材スラリーを除去する。装置的には堆積部をなくし、適切な洗浄ノズルを装着させることが重要である。図 11 にセシウム吸着分離装置を示す。

(2) 燃焼酸化（セシウム吸着スラリーの処理方法）

容器充填吸着材スラリーは、更なる減容化および有機物から無機物へ転化し長期安定化を目指す必要がある。この工程は、脱着式電磁誘導加熱装置にてフェロシアン化鉄を酸化鉄にするが、装置汚染を起こさずに密閉容器封じ込めでの燃焼酸化処理完結を実現した。

a) Cs 吸着廃棄物は他の含有物、未燃物も存在しないため、燃焼酸化処理にて酸化鉄（セシウム含有）のみに無機化され、この無機燃焼物は顆粒粉末体である。実験では Cs-16 g/PBN-kg 吸着材は燃焼酸化すると約 48 %まで減容し、先の吸着材濃縮セシウム 1.6 億 Bq/PBN-kg に対し 3.3 億 Bq/酸化鉄 -kg への濃縮が想定される。

b) 容器に充填された汚染吸着材が含水率に関わらず、容器ごとそのまま加熱装置に装着し、容器内で全て燃焼酸化、密閉隔離される。発生シアンも容器内には存在せず、燃焼ガストラップ受器にて無害化処理される。燃焼酸化物容器は脱着容器となっており、容器ごと取り外し、そのまま保管する。ま

た他の容器に内容物を入れ替え集合することもできる。

c) 低温燃焼（300℃）であるため、容器・装置を傷めることなく、容器も簡単に洗浄出来、循環容器として利用する。注意すべき点は低温燃焼（300℃）下で難燃焼物となりうる物の混入を吸着材等を含め避けることである。後述する最終処分形態に影響の可能性のあるものは回避する必要がある。図 12 に燃焼酸化装置を示す。

(3) 濃縮回収（酸化鉄分離）

燃焼酸化物は Cs の含有量 2～3 wt% であり、大部分は酸化鉄が占める。この Cs は強固に固定化されておらず、セシウム化合物（主に塩化セシウム）の形態であるため水溶性が高く、酸化鉄と分離・析出させることができる。セシウム化合物の形態での保管は更なる減容化につながる。2000 Bq/L の汚染水 80 m³ から Cs-16 g/PBN-kg 採取され、セシウム化合物が全て溶出したとして、セシウム化合物を CsCl とすると、CsCl/Cs 比 = 168.4/132.9 倍して、CsCl-約 20 g として回収されることになる。先の吸着材濃縮セシウム 1.6 億 Bq/PBN-kg に対し 80 億 Bq/CsCl-kg が想定される。

高濃縮されたセシウム含有酸化鉄形態、あるいはセシウム化合物形態を長期安定固定化形態として保管するために、最終処分形態処理（ガラス固化体処理等）への対応展開の可能性探索を提案したい。

図 13 は本開発システムにセシウムイオン水を供給する前工程設備との関連フローを示す。

前工程は放射性セシウムを含む廃棄物から放射性セシウムを除去低減させる工程で、昇華燃焼、灰溶融燃焼、亜臨界水爆砕などの開発が実用化段階へ進んでおり、灰洗浄等によりセシウムイオン水として排出される。前工程から被処理水（セシウムイオン水）を受け入れ、本開発システムによりセシウム



図 11 セシウム吸着分離装置



図 12 燃焼酸化装置

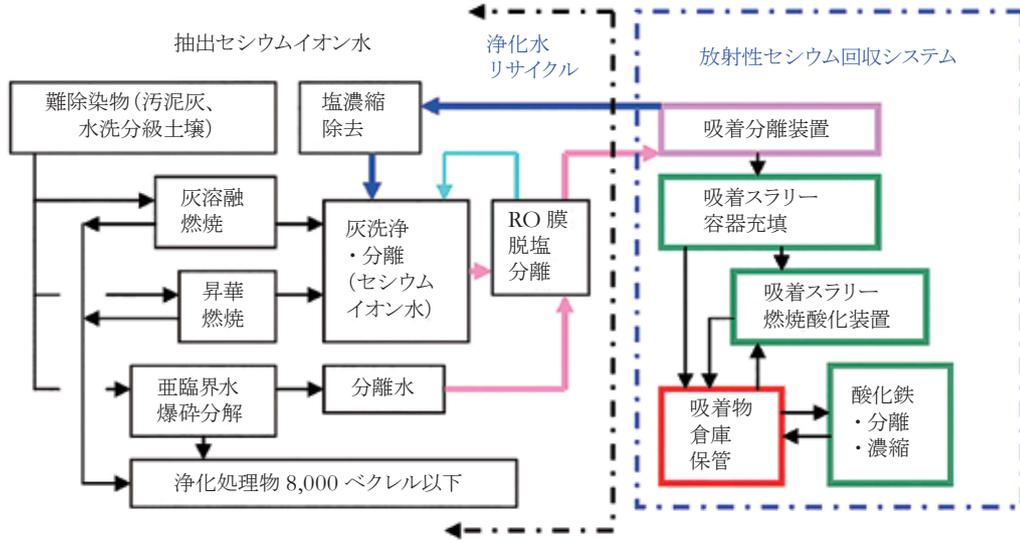


図 13 前工程との関連フロー

を回収し、浄化処理水として前工程に戻す、という形で水の循環系を完成し、放射能汚染廃棄物から放射性セシウムの除染-回収システムを構成することができる。

6. まとめ

セシウム「吸着分離-燃焼酸化-濃縮」回収の三工程一貫システムの設計基本因子について、下記指標を得た。

①セシウム吸着分離 (セシウムの回収方法)

- ・吸着蓄積性能はCs-16 g/PBN-kg 以上
- ・セシウムイオン水の除染性能は残留 10 Bq/L 以下
- ・使用済み吸着材排出；含水率 85 ~ 95 wt%の脱水ケーキ形態にて容器充填

②燃焼酸化 (セシウム吸着スラリーの処理方法)

- ・密閉容器封じ込めでの燃焼酸化処理完結 (酸化鉄、セシウム化合物)

③濃縮回収 (酸化鉄分離)

- ・セシウム化合物単独形態まで分離濃縮する究極の減容化

これにより、放射性物質を含む廃棄物の減容化率、安定性、安全性を満たす実装置への展開の目処を見出した。

例えば、

- ・流入セシウム 0.2 mg/L (放射性セシウム 2000 Bq/L を含有) の灰洗浄汚染水 1 万 m³ を除染し、セシウムを吸着回収する。
- ・このセシウム回収物は酸化鉄ベースで 60 kg、CsCl ベースで 2.5 kg まで減容できる。
- ・この減容物の放射性セシウム濃度は酸化鉄ベースで 3.3 億 Bq/kg、CsCl ベースで 80 億 Bq/kg である。
- ・この汚染水は 10 Bq/L 以下まで除染し灰洗浄水として

再度活用する、排水を出さないシステムである。

- ・飛灰 10 ton/日の灰洗浄汚染水 80 m³/日の除染に必要なセシウム回収システムは、逆浸透 (RO) 膜 4 倍濃縮⁸⁾ と組み合わせて、濃縮汚染水 20 m³/日、濃縮セシウム 0.8 mg/L を処理する。必要処理能力は設計係数 1.2 として、1 m³/h の装置となる。

この「放射性セシウム回収システム」は放射性廃棄物の最終処分場での効率的保管のための装置である。

今後の開発は模擬汚染物質として塩化セシウムでの確認を行い、更に最終処分形態処理 (ガラス固化体処理等) への対応展開の可能性探索を実施予定である。

謝 辞

本開発は、社内外の多くの協力を得ながら取り組んできたもので、研究情報の提供をいただきました。独立行政法人産業技術総合研究所 川本 徹氏、伯田 幸也氏、各位にはこの場をお借りして感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 太平洋セメント株式会社：放射性物質汚染土壌等からの乾式セシウム除去技術の開発。平成 23 年度除染技術実証試験事業、平成 24 年 1 月 20 日 (2 月 10 日更新)、独立行政法人日本原子力研究開発機構福島技術本部、No.1, 5/40 (2012)
- 2) 株式会社神戸製鋼所：焼却熔融システムの減容と除染に関する実証研究。平成 24 年度除染技術実証事業、平成 25 年 5 月、環境省、水・大気環境局除染チーム付録 1-0-1「環境省・平成 24 年度除染技術実証事業選定技術の紹介」、独立行政法人日本原子力研究開発機構福島

- 技術本部、付録 1-0-3, No.11, 付録 1-11-1, 2 (2013)
- 3) 中村 聡、神保 安広、石堂 昭夫：亜臨界水熱爆砕法による放射性廃棄物処理。デコミッションング技報、特別号 June, 2-7 (2013)
- 4) 川本 徹、伯田 幸也、田中 寿、小川 浩、南 公隆、北島 明子、Durga Parajuli ら [植物系放射性セシウム汚染物の焼却灰を除染する技術を実証] 独立行政法人産業技術総合研究所 HP 研究成果 11 月 20 日 (2013); http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20131120/pr20131120.html (2014 年 5 月閲覧)
- 5) 川本 徹、田中 寿、高橋 顕、Durga Parajuli、北島 明子ら [ナノ粒子化したプルシアンブルーでセシウム吸着能が向上] 独立行政法人産業技術総合研究所 HP 研究成果 2 月 8 日 (2012); https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120208/pr20120208.html (2014 年 5 月閲覧)
- 6) 郡山チップ工業株式会社：プルシアンブルーナノ粒子造粒体の熱重量・示差熱 (TG/DTA) 測定結果。平成 24 年度除染技術評価等業務報告書、独立行政法人日本原子力研究開発機構、pp.25-26 (2012)
- 7) 辰市 祐久、茂木 敏、井上 宏：都市ごみ等に含まれる金属資源の挙動に関する研究 (2) 蛍光 X 線分析及び ICP-MS による希少金属等の分析。東京都環境科学研究所年報、70-76 (2012)
- 8) 独立行政法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター、「放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分 (技術資料 第三版)」平成 24 年 12 月 20 日、pp.87-88 (2012)
- 2014 年 2 月 17 日受付
2014 年 5 月 7 日受理

和 文 要 約

放射性廃棄物を焼却処理すると、放射性セシウムの多くは飛灰へ濃縮される。この飛灰を水洗浄することにより、放射性セシウムは水へ溶出する。水に溶けている放射性セシウム除去には吸着材が使用される。水中の放射性セシウムの除去は、放射性廃棄物の最終処分場に保管しなければならない吸着材によって行われる。吸着材は廃棄物の減容化率、安定性、安全性を考慮して選定しなければならない。本技術は、プルシアンブルーナノ粒子を活用してセシウムを回収する。吸着材と処理水との分離は濾過器にて行う。使用済の吸着材は遠心分離機にて脱水する。脱水した吸着材は容器へ充填した後、電磁誘導加熱装置にて乾燥させ、放射性セシウム化合物と酸化鉄を含有した残渣に酸化処理する。放射性セシウム含有残渣は無機物として、密閉容器の中で安全に保管できる。また水を加えて、酸化鉄と分離し、セシウム化合物として更なる減容化をすることも出来る。これらの方法は最終処分場での保管方法として有効である。これらの一貫したシステムについて、実証実験を行い、有効性を示した。

