

研究報告

高効率・高減容セシウム回収システムの構築 — プルシアンブルー熱分解処理でのセシウム塩の挙動 —

宗澤 潤一^{1*}、伊藤 昇¹、尾形 良一¹、井上 聡也²、稲葉 優介³、針貝 美樹³

¹三菱化学エンジニアリング株式会社医薬・化学プラント事業部

(〒103-0021 東京都中央区日本橋本石町1-2-2)

²三菱化学エンジニアリング株式会社水島事業所 エンジ1部 プロセス設計グループ

(〒712-8054 岡山県倉敷市潮通り3-10)

³東京工業大学原子炉工学研究所 (〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1-N1-2)

Development of Cesium Recovery System for High Efficiency and Volume Reduction - Behavior of Cesium salt in Combustion Treatment of Prussian Blue -

Junichi MUNEZAWA^{1*}, Noboru ITOU¹, Ryouichi OGATA¹, Soya INOUE²,
Yusuke INABA³, and Miki HARIGAI³

¹Pharmaceuticals and Chemicals Plant Department, Mitsubishi Chemical Engineering Corporation
(1-2-2 Nihonbashi-Hongokuchō, Chūō-ku, Tokyo 103-0021, Japan)

²Process Design Group, Mizushima Division Engineering Department I,
Mitsubishi Chemical Engineering Corporation

(3 Ushiodōri, Kurashiki City, Okayama 712-8054, Japan)

³Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology

(2-12-1-N1-2 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

Summary

Radioactive cesium is concentrated into fly ash by burning of municipal solid wastes including radioactive cesium emitted from Fukushima I Nuclear Power Plant. Washing the fly ash with water dissolves radioactive cesium (Cs) into the water. We have investigated the process of removing Cs from the contaminated water by Prussian blue nanoparticle (PBN) which selectively adsorbs Cs. In our Cs recovery system, after combustion treatment of PBN including Cs, the water-soluble Cs salt is obtained by rinsing the burned PBN with water. In this paper, we report the study of composition analysis of the water-soluble Cs salt from the burned PBN and optimization of procedures and methods of the combustion apparatus and extract operation of Cs salt. The composition analysis of Cs salt indicated the salt composed of CsNO₃ mainly and a small amount of Na₂CO₃ and NaNO₃. We succeeded to suppress the Cs vaporization by controlling temperature of the combustion apparatus under 400°C, and to obtain the Cs salt in a high extraction rate of 95% by washing the burned PBN with water and 0.5N HNO₃ aqueous solution.

Key Words: Cesium, Prussian blue, Combustion, Volume reduction

1. はじめに

東日本大震災の際に福島第一原発から飛散した放射性セシウム (Cs) を含む都市ごみを焼却した場合、放射性 Cs の多くは焼却飛灰に濃縮され、その形態は塩化セシウム (CsCl) が多く含まれていると考えられている^{1,2)}。焼却主灰や下水汚泥

焼却灰からの放射性 Cs の除去には、昇華燃焼や灰溶融燃焼が検討され、添加揮散材として CaCl₂ や廃塩化ビニルが有用とされており、この場合も飛灰中の放射性 Cs は CsCl が多く含まれると推察されている^{3,4)}。CsCl は水溶性が高いため、水洗によって飛灰から放射性 Cs が容易に溶出することが確認され

*Corresponding author: TEL:03-6262-0200, Fax:03-5299-8308, E-mail: munezawa.junichi@mb.m-kagaku.co.jp

ている^{1,2)}。水に含まれる放射性 Cs の分離回収としては、Cs を選択的に吸着するプルシアンブルーナノ粒子 (PBN) が有用であることが近年の研究で明らかになっている⁵⁻⁷⁾。Cs を吸着した PBN はシアノ基を含む有機金属化合物であり、アルカリに弱く、耐熱性も 200 °C 以上で酸化分解が起こるため、長期保管での安全性についての懸念が持たれている⁸⁾。これに対して著者らは、Cs 吸着後の PBN に対して燃焼処理を行うことにより、主成分を酸化鉄として安定化し、更にこの燃焼物を水洗することにより Cs 成分のみを分離回収し、放射能濃度 8,000 Bq/kg 以上の指定廃棄物を高減容化する研究を進めている⁹⁾。図 1 に本 Cs 回収システムの概略図を示す。

Cs 回収システムは、吸着分離、燃焼酸化、酸化鉄分離、ガラス固化の 4 つの工程からなり、筆者らの既報では、酸化鉄分離工程までのシステムの詳細を報告している⁹⁾。既報では、PBN に吸着させる Cs 化合物として硝酸セシウム (CsNO₃) を用い (吸着分離工程)、Cs+ 吸着後の PBN を密閉ヒーター容器内で 300 °C で加熱後 (燃焼酸化工程)、燃焼物を水洗することで、主成分が CsNO₃ である水溶性化合物 (Cs 含有塩) を抽出分離した (酸化鉄分離工程)。酸化鉄分離工程によって得られる Cs 含有塩の処理方法については、ガラス固化によ

る廃棄体化処理 (ガラス固化工程) への展開を目指し、現在、研究を進めている¹⁰⁾。このシステムにより、Cs 成分のみを分離回収、廃棄体化することによって、放射性廃棄物の大幅な減容化及び長期安定保管の実現が期待できる。

Cs 含有塩のガラス固化による廃棄体化を目指すためには、ガラス固化体へ供給する PBN 燃焼物から得られる Cs 含有塩の化学形態を把握し、その抽出方法の最適化を行う必要がある。既報では、PBN に吸着させる Cs 化合物として CsNO₃ を用いたが、飛灰中の放射性 Cs の形態は CsCl が多いと推定される為、放射性 Cs の代替化合物として CsCl を用いた場合の、PBN 燃焼物から得られる水溶性化合物の化学形態の解明が必要である。また、放射性 Cs 由来の放射性廃棄物の減容化を目指すには、飛散 Cs や燃焼中に発生するガス量も考慮に入れた、実機規模レベルでの非放射性物質を用いた燃焼酸化工程の予備試験を行う必要がある。よって、本報告ではまず、① CsCl を吸着後に燃焼させた PBN の水洗によって得られる Cs 含有塩の成分分析結果を報告し、次に② PBN 燃焼処理における飛散 Cs、発生シアン化合物の最小化を目指した燃焼装置運転条件の検討結果を報告する。更にこれらの結果を基に、③実機規模装置 (80 L) での燃焼酸化工程及び酸化鉄分離工程 (Cs 化合物抽出方法の最適化) の条件検討を行った結果を報告する。また、4 章では排ガス処理について、5 章では、燃焼ガス受器排水中のシアン化合物及びアンモニアの無害化と Cs 吸着装置の洗浄方法及びその排水の無害化の概略についても合わせて報告する。

2. 試験方法

(1) PBN への Cs 吸着方法 (吸着分離工程)

放射性 Cs の模擬 Cs 化合物として CsCl を用い、PBN は、関東化学株式会社のプルシアンブルーナノ分散液 L-Purified 品 (PBN 含有量 7.1 wt%、NaNO₃ 含有量 0.48 wt%) を使用した。PBN に Cs を吸着させる吸着槽、固液分離を行う遠心分離器、濾過器、プレコート槽、濾過受槽、チェックフィルターは、著者らの既報⁹⁾で使用した装置を用い、同様の方法で PBN への Cs 吸着及び固液分離を行った。Cs 吸着量が異なる 3 種類の Cs 吸着済 PBN、0-RM (Cs 吸着量: 0 g/kg-PBN)、18-RM (Cs 吸着量: 18 g/kg-PBN)、41-RM (41 g/kg-PBN) を用いた。

放射能濃度 8,000 Bq/kg 以上の指定廃棄物に対して昇華燃焼や灰溶融燃焼等にて行われた場合、その飛灰の洗浄水には、Cs 塩以上に他の塩も多く含まれているが^{3,4)}、本報告では、Cs 吸着後の PBN 燃焼残渣から抽出される Cs 含有塩中の Cs 塩の化学形態分析を主たる目的としたため、PBN に Cs を吸着させる際に使用する模擬洗浄水に含まれる塩は、Cs 塩 (CsCl) のみとし、また、Cs 塩の分析に必要な塩の量を十分に確保するために、PBN に吸着させる Cs 吸着量を多めに設定した。今後の課題点として、PBN は、Cs 以外の多量の塩の

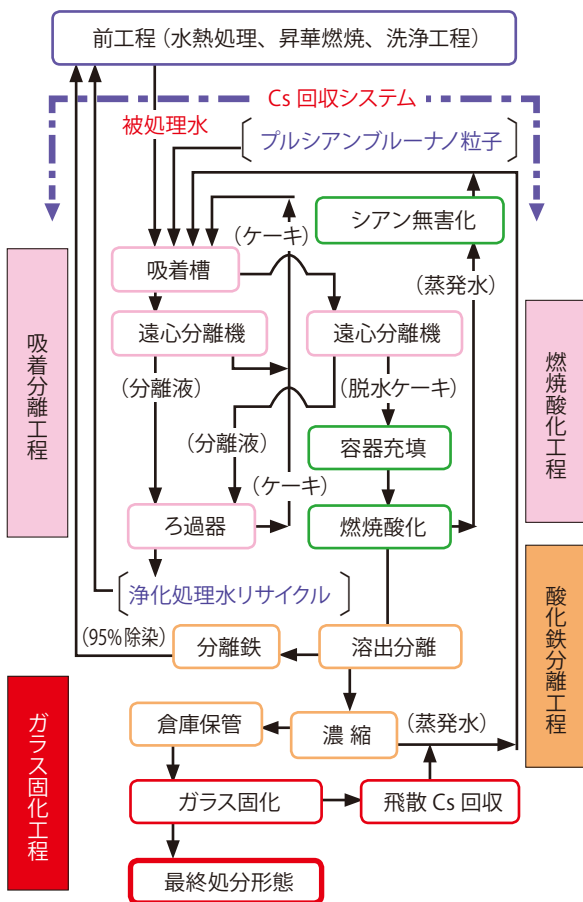


図 1 セシウム回収システム

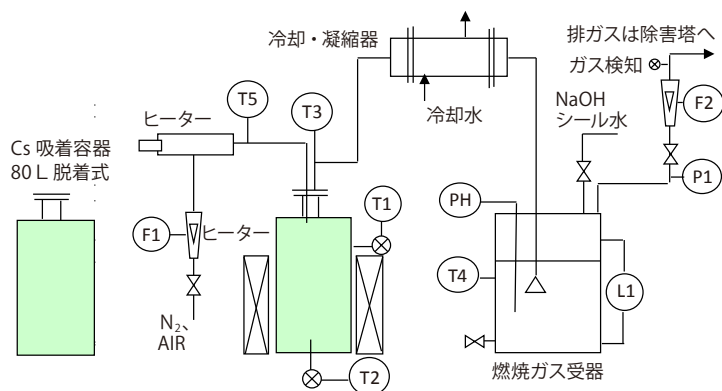


図2 燃焼装置フロー

T1～T5; 温度計, F1, F2; 流量計, PH; pH計, P1; 圧力計, L1; 液面計



図3 燃焼酸化装置

存在下においてもCsに対する吸着選択性が優れていると知られているが、実際の洗浄水を用いた場合の、Cs塩以外の塩の吸着への影響及びCs吸着後のPBN燃焼残渣から抽出される塩の組成を、詳細に調べる必要がある。

(2) Cs吸着済みPBNの燃焼方法(燃焼酸化工程)

燃焼酸化処理は筆者らにて開発した電磁誘導加熱装置を使用した。その装置フローと外観写真を図2, 3に示す。PBN充填容器をそのまま加熱容器とした脱着式電磁誘導加熱装置であり、汚染容器部が分離できる為、燃焼酸化装置が汚染されない。燃焼放出ガス等の処理には、水エゼクターでの吸引洗浄方式にて閉塞しない構造とする(試験装置では排水最小化の為、冷却・凝縮器を使用している。冷却・凝縮器のチューブ内には微量の析出物が見られるが、水にて溶解排除できる。この析出物はXRD分析にて(NH₄)HCO₃であることを確認

した)。PBN加熱容器は小容量と大容量の2種類が有り、小容量(6L)は操作条件確認用として使い、大容量(80L)は実機規模装置として用いた。

燃焼酸化工程でのPBN燃焼及び、それに引き続く酸化鉄分離工程でのCs含有塩の抽出分離操作の一連の流れを1つの試験とし、試験1～11までの計11回の試験を行った。それぞれの試験条件を表1に示す。Cs吸着済PBNは0-RM(Cs吸着無し)、41-RM(Cs-41g/PBN-kg吸着)、18-RM(Cs-18g/PBN-kg吸着)を使用した。加熱容器は小容量(6L)、大容量(80L)二種類を用いた。

燃焼方法は、高温燃焼運転と低温燃焼運転の燃焼温度が違う二種類の装置運転方法を実施した。高温燃焼運転は、300℃以上まで窒素供給下にて加熱、水分及び水和水を除去し、320℃にて空気を加熱容器内へ供給し酸化分解を行った。低温燃焼運転は、空気供給下にて加熱し、容器内の温

表1 燃焼酸化工程試験条件

試験	Cs吸着材 PBN	加熱容器 容量(L)	燃焼運転 方式	空気量 L/min	PBN含水率 %
1	0-RM	6	低温	20	93
2	41-RM	6	高温	20	77
3	41-RM	6	高温	20	87
4	41-RM	6	高温	20	90
5	41-RM	6	低温	20	79
6	41-RM	6	低温	20	86
7	41-RM	6	低温	11	90
8	0-RM	80	低温	10	93
9	41-RM	80	低温	10	93
10	41-RM	80	低温	10	93
11	18-RM	80	低温	10	93

度を 300°C 以上、400°C 以下に保持し酸化分解を行った。加熱容器内への空気供給は 20 L/min、11 L/min、10 L/min で行った。

燃焼によって発生するガス及び飛散物は、燃焼ガス受器内の受器水 (NaOH 水溶液) にて固定化、吸収捕集した。

(3) PBN 燃焼残渣からの Cs 含有塩の抽出方法 (酸化鉄分離工程)

抽出操作を行う PBN 燃焼残渣は、メノウ乳鉢にて細かく粉碎した。粉碎した PBN 燃焼残渣を 80°C の蒸留水または 0.5 N 硝酸水溶液中で 6 時間振とう (100 rpm) 後、遠心分離 (3,000 rpm、20 分間、コクサン H-103 N) による固液分離を行い、上澄み液を 0.2 μm のメンブランフィルターを用いてろ過を行い抽出液を回収した。抽出液を自然乾燥させることにより、Cs 含有塩の淡黄白色固体を得た。

(4) 各種分析方法

PBN 燃焼残渣中元素の酸化物換算組成は、蛍光 X 線分析 (XRF、リガク 波長分散型蛍光 X 線 ZSX 100 e) により定量した。固体試料の同定には、X 線回折装置 (XRD、Panalytical X'PertPro) を用いた。溶液中の溶存イオンの定性及び定量分析は、Fe、Na の分析：誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES、Thermo Fisher Scientific iCAP6300)、Cs の分析：誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS、Thermo Fisher Scientific iCAP-QC)、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} の分析：イオンクロマトグラフ法 (日本ダイオネクス ICS-2000) により測定した。熱重量・示差熱分析 (TG-DTA、BRUKER AXS TG-DTA 2000 SR) は、酸素 10% 雰囲気下、昇温速度 10°C で測定した。小型炉は、水平チューブ炉 (管状炉、光洋サーモシステムズ KTF055N1) を用いた。燃焼ガス内の受器水の溶存全シアン量 (T-CN) は、JIS K 0102 38.1.2 及び 38.3 に定める方法にて、分光光度計 (日立ハイテ

クサイエンス U-2910) を用いて測定した。

3. 試験結果と考察

(1) PBN 燃焼残渣の水洗によって得られる Cs 含有塩の分析

a) PBN 燃焼残渣中元素の酸化物換算組成

燃焼酸化処理で得られた PBN 燃焼残渣の蛍光 X 線分析 (XRF) による、含有元素の酸化物換算組成分析結果を表 2 に示す。BM01 は試験 1 によって得られた、 Cs^+ を吸着させていない PBN を燃焼させたものであり、水洗による Cs 含有塩の抽出は行わなかった。BM05 は試験 5 で得られた、CsCl を用いて Cs^+ を吸着させた PBN の燃焼残渣であり、水洗後の残渣中に含まれる元素組成の分析も行った。

Cs^+ を吸着させていない PBN の燃焼残渣 BM01 に含まれる元素は、ほぼ Fe と Na のみであり、Na は酸化物換算で約 4.3% であった。この Na の多くは、PBN 結晶構造中に取り込まれていたものであると考えられる。 Cs^+ を吸着後に燃焼させた BM05 では、Na の割合が約 1.6% に減り、Cs が 8.1% となった。Na の割合の減少は、Cs イオンの吸着により、PBN 結晶中の Na イオンの一部が Cs と入れ替わったためであると考えられる (Fe の割合の減少については、PBN の Cs 吸着実験による更なる結果に基づく考察が必要)。XRD 分析の結果、BM05 の主成分は Fe_2O_3 及び CsNO_3 であった。BM05 の蒸留水による水洗後の残渣では、Cs、Na の割合が大幅に減少し、 Fe_2O_3 が約 98% となった。この結果から、燃焼残渣の水洗により Fe_2O_3 に吸着されていた水溶性の Cs 及び Na 塩等が水に抽出され、水に不溶の Fe_2O_3 と分離されたことが示された。

b) PBN 燃焼残渣の水洗によって得られた抽出物の分析

BM05 の水洗によって得られた抽出物を乾燥させることにより、淡黄白色の固体 BM05-A が得られた (図 4)。XRD 分析の結果、この固体の主成分が CsNO_3 であることを確認した。また、少量の NaNO_3 に由来するピークが観測された (図 5)。この結果は、既報⁹⁾の PBN に CsNO_3 由来の Cs^+ を吸着後に

表 2 XRF 分析による PBN 燃焼残渣中元素の酸化物換算組成

サンプル	燃焼残渣				水洗後の残渣			
	Fe_2O_3 wt%	Cs_2O wt%	Na_2O wt%	その他 wt%	Fe_2O_3 wt%	Cs_2O wt%	Na_2O wt%	その他 wt%
(n=3)								
BM01 (Cs 無)	①	95.8	0	3.77	0.43			
	②	95.2	0	4.4	0.4	—	—	—
	③	94.8	0	4.77	0.43			
	平均	95.3	0	4.3	0.4			
BM05 (Cs 有)	①	89.7	7.95	1.82	0.47			
	②	89.4	8.45	1.67	0.49			
	③	90.2	7.94	1.45	0.42	97.9	1.5	0.38
	平均	89.8	8.1	1.6	0.5			



図4 水洗抽出物乾燥固体 BM05-A

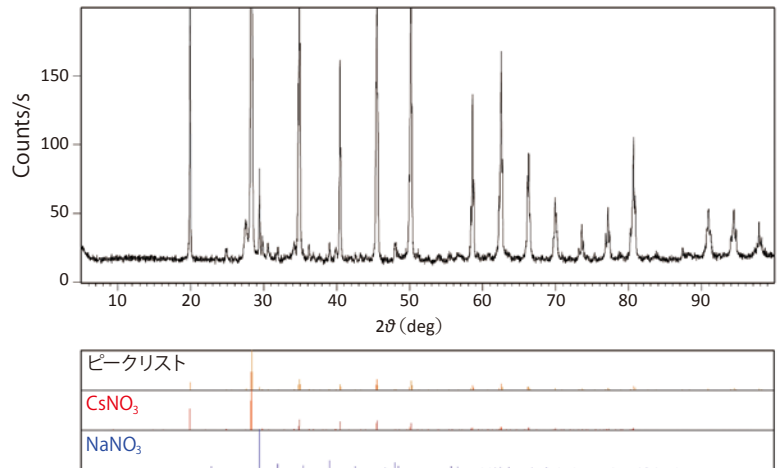


図5 PBN 燃焼残渣の水洗に得られた抽出物 BM05-A の XRD 分析

得られた燃焼残渣からの抽出物と同様であり、このことから、PBN に CsNO_3 を用いて Cs^+ を吸着させた場合と CsCl を用いて吸着させた場合の両方において、燃焼残渣からの抽出物は、 CsNO_3 が主成分の Cs 含有塩となることが明らかとなった。

また、抽出物を蒸留水に溶解させ、抽出水中の溶存イオンの定性及び定量分析を ICP-AES、ICP-MS、イオンクロマトグラフ法により測定した。抽出水中に含まれるイオンは、 Cs^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- であった。図5で示した通り XRD の結果では、主に CsNO_3 と NaNO_3 のピークが観測され、それ以外の塩の形態が不明であったが、 CsCl 及び Na_2CO_3 が抽出物内に存在すると仮定し、各イオンの定量結果から、抽出物の組成を推定した。その結果を表3に示す。抽出物 BM05-A の約 80 wt% が Cs 塩、約 20 wt% が Na 塩となった。実機規模装置 (80 L) での燃焼酸化工程及び酸化鉄分離工程の実施 (試験 8, 9, 10, 11) によって得られた抽出物の組成の詳細は3章の(3) b) にて後述するが、主成分は BM05-A と同様、 CsNO_3 となった (図12)。

c) PBN 燃焼挙動の確認

PBN 燃焼残渣の水洗によって得られる抽出物の主成分が CsNO_3 であることが明らかとなったが、硝酸イオン (NO_3^-) の由来を明らかにする必要がある。PBN に最初に含まれる NO_3^- は少量であり、また、 CsCl を用いて PBN に Cs^+ を吸着させた本試験においても CsNO_3 が抽出されたことから、抽出

操作までの過程において系内で NO_3^- が生成し、抽出物が CsNO_3 として得られたと考えられる。この原因は、PBN 燃焼時に、PBN 構成成分のシアノ基 ($-\text{CN}-$) の酸化分解により酸化窒素 (NO , NO_2) が生成し、 Cs^+ と反応して CsNO_3 が生成したと推察される。そこで、PBN の燃焼挙動を確認するため、 Cs^+ を吸着させた PBN の TG-DTA 測定、及び、加熱途中の各温度における窒素雰囲気または空気雰囲気での生成物の XRD 測定を行った。

10% 酸素雰囲気下での TG-DTA の結果より、PBN は 250°C (発火点) において急激な燃焼が起き、 250°C から約 350°C の間で酸化分解が完了していることが分かった。次に、小型炉を用い、 Cs^+ を吸着させた PBN を窒素雰囲気下において 200 、 250 、 300 、 350°C まで加熱し、それぞれの温度での熱分解物を採取し、XRD 分析を行った。ライブラリー検索にて、 200 、 250°C では $\text{PB}(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3)$ のピークが見られ、 300°C では $\text{Cs}_{16}\text{Fe}_{11}(\text{CN})_{42}$ 、 350°C では $\text{CsFe}(\text{CN})_3$ 及び Fe_2N のピークが観測された。次に、窒素雰囲気下で 400°C まで加熱後、系中に空気を導入した試料の XRD 分析を行ったところ、 Fe_2O_3 、 CsNO_3 のピークが観測された。以上の結果から、酸素存在下での加熱による燃焼で Fe_2O_3 及び CsNO_3 が生成し、PBN 燃焼残渣からの水洗抽出物に含まれる CsNO_3 の NO_3^- は、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ の酸化分解に由来するものである可能性が示唆された。

d) Cs 含有塩分析のまとめ

Cs 吸着済み PBN (41-RM、Cs 吸着量 : 41 g/kg-PBN) の燃焼残渣の水洗によって得られた水溶性化合物 (Cs 含有塩) の主成分は CsNO_3 であり、Cs 塩が約 80 wt%、Na 塩が約 20 wt% 含まれていることが明らかとなった。 CsNO_3 の硝酸イオンは、PBN の CN 基の酸化分解に由来するものであると考えられる。

表3 抽出物 BM05-A の推定組成

	CsNO_3	CsCl	NaNO_3	Na_2CO_3
mol%	65.9	1.5	11.8	20.8
wt%	78.8	1.5	6.2	13.5

(2) PBN 燃焼処理における飛散 Cs、発生シアン化合物の最小化を目指した燃焼装置運転条件の検討

CsNO₃ (融点: 409°C) は加熱と同時に分解が徐々に起こり、300°C 付近までに CsNO₂ (融点: 414°C) に変化し、407°C 付近からさらに CsNO₂ の分解が始まり、700°C 付近から重量減少が急激に進み、生成した酸化物 (Cs₂O₂, Cs₂O) の全てが蒸発すると知られている¹¹⁾。よって、Cs は、高温条件において揮発する可能性があるため、燃焼処理温度の制御と気相への Cs 化合物の放出有無の確認が必要である。また、システム全体でのマスバランスを把握するためには、燃焼により発生したガスの発生量を確認する必要がある。更に、燃焼前の PBN の含水量と飛散 Cs 及び発生ガス量の関連性を明らかにする必要がある。以上の事象を確認し、飛散 Cs 及び発生ガス量が最小となる、最適な燃焼装置運転条件の検討を行った。

飛散 Cs 及び発生ガス量の定量は、燃焼容器から排出されるガスを捕集する燃焼ガス受器中の受器水 (水酸化ナトリウム水溶液) にて発生ガスを固定化 (HCN は NaCN としてトラップされる)、吸収捕集し、溶存全シアン (T-CN)、NH₄⁺、Cs、Fe の量を分析することによって行った。

a) 高温燃焼運転での放出ガス成分の確認

(内部温度 400°C 以上)

小容量 (6 L) 燃焼容器を用い、窒素供給下にて 300°C 以上まで加熱し、水分を除去後、320°C にて空気を燃焼容器内に供給し、酸化分解させた。図 6 に試験 2、3、4 (燃焼前の PBN ケーキの含水率はそれぞれ 77%、87%、90%) での高温燃焼における発生ガスを受器水にて捕集した成分 (T-CN、NH₄⁺、Cs、Fe) の積算生成量を示す。燃焼させた PBN 量は 680 g (推定 Cs 含有量 29.5 g) である。

PBN の燃焼処理にて生成するシアン化合物の生成量は、PBN の含水率に依存した。含水率が最も低い試験 2 では、試験 3、4 と比較して、シアン化合物の生成は低下した。しか

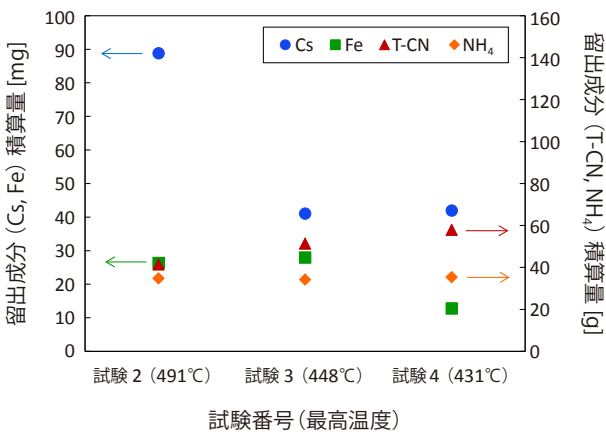


図 6 高温燃焼運転での放出ガス・飛散物成分積算量と最高温度

しながら、試験 2 では、320°C にて空気を燃焼容器内に供給した際、内部処理物の温度が酸化反応により急激に上昇し、490°C を越え、Cs の放出量が増加した。これは内部温度が処理物に含有される CsNO₃ の融点 409°C 及び CsNO₂ の融点 414°C を越えたため、徐々に酸化物 (Cs₂O₂, Cs₂O) の蒸発が始まったと推察される。ただし、受器での捕集 Cs は蒸発水、排ガスとの同伴飛散分も含まれている。急激な酸化反応が始まると燃焼容器内の温度抑制は困難であり、この運転方法は温度上限に対する熱分解処理量制限が必要となる。

b) 低温燃焼運転での放出ガス成分の確認

(内部温度 400°C 以下)

小容量 (6 L) 燃焼容器を用い、燃焼容器内部温度を 300°C 以上、400°C 以下に保持するために、容器内に空気を流入させながら加熱を行い、発火点 (250°C) 初期から徐々に酸化分解させた。その結果、急激な酸化反応による温度上昇が起こらず、運転温度を 400°C 以下にコントロールすることが可能であった。図 7 に試験 5、6、7 での低温燃焼における発生ガスを受器水にて捕集した成分 (T-CN、NH₄⁺、Cs、Fe) の積算生成量を示す。燃焼させた PBN 量は高温燃焼運転と同様、680 g (推定 Cs 含有量 29.5 g) である。

高温燃焼運転と比較して、NH₄⁺ の生成量が大きく増大した。この原因としては、高温燃焼運転では、約 300°C まで窒素雰囲気下で加熱し、燃焼容器内から水分を完全に除去後、空気を流入させ酸化反応を開始させているのに対して、低温燃焼運転では、空気雰囲気下で加熱を開始しているため、燃焼容器内に水分が存在した状態のまま、酸化反応が徐々に起こっていることが、NH₄⁺ 生成量の増大に寄与したと考えられる。

運転温度が 400°C 以下のため、Cs の蒸発による放出量は大幅に抑えられた。また、T-CN 量も減少した。PB のシアノ基 (-CN-) の酸化分解による CO₂、NO、NO₂ の生成及び

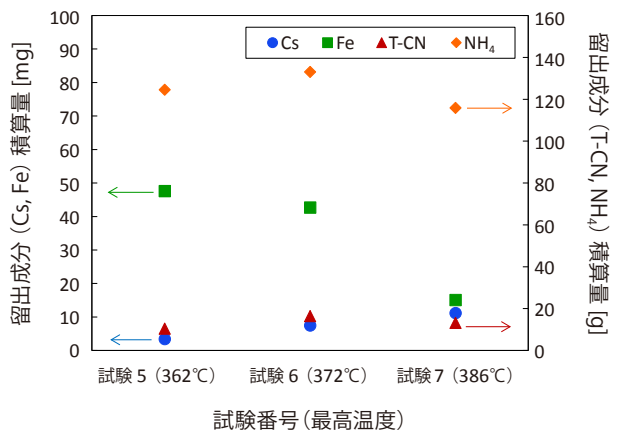


図 7 低温燃焼運転での放出ガス・飛散物成分積算量と最高温度

CsNO₃ の形成が促進されたことにより、HCN の生成が抑制されたと考えられる。

なお、Cs 放出量は、PBN の含水率に依存し、含水率が最も高い試験 7 において、Cs の放出量が最も多かった(約 10 mg)。水の蒸発量の増加に伴い、排ガス同伴飛散量が増えたものであると推察する。Fe の飛散量については、高温燃焼運転の場合、燃焼開始は 320°C にて空気を燃焼容器内に供給した時であり、高温で一気に酸化させるために酸化開始から終了までの時間が短く、Fe の飛散量が抑えられたと考えられる。一方、低温燃焼運転では、容器内に空気を流入させながら加熱させるため、始めから徐々に酸化され、酸化開始から終了までの時間が長いために Fe の飛散量が多くなったと考えられる。また、試験 7 において Fe 量が急減しているのは、空気供給流量を削減した影響であると考えられる(試験 7:11 L/min、試験 5, 6:20 L/min)。この結果より、空気供給流量の削減は、同伴飛散(Fe、Cs)の抑制に対して効果的な処置であると推察することが出来るが、Cs 放出量は増加しているため、含水率の影響と空気供給流量の影響のどちらが同伴飛散に対して支配的であるのかの最終的な判断は今後の課題である。

c) PBN 燃焼処理における燃焼装置運転条件検討のまとめ

高温燃焼運転は、急激な酸化反応が始まると温度抑制は困難であり、温度上限に対する熱分解処理量制限が必要である。低温燃焼運転は、400°C 以下での温度コントロールが柔軟に対応でき、その結果、排ガス中の Cs、T-CN 量の抑制が可能である。アンモニア生成量は、低温運転の方が高温運転に比べ、約 3 倍多くなった。飛散 Cs 量及びシアン化合物の発生量を抑制するためには、低温燃焼運転が望ましい。

(3) 実機規模装置での燃焼酸化工程及び酸化鉄分離工程の条件検討

(2) において、小容量(6 L)燃焼容器を用いた燃焼装置運転条件の検討の結果、低温燃焼運転が望ましいことが明らかとなったため、次に、実機規模である大容量(80 L)燃焼容器を用いた、低温燃焼運転による Cs⁺ 吸着後 PBN の燃焼を行った。更に、PBN 燃焼物に残留する Cs 含有塩の水及び鉍酸洗浄による抽出効率の最適化を検討した。

a) 実機規模装置での燃焼酸化工程の条件検討

運転方法は低温燃焼運転(400°C 以下)とし、運転条件最適化の目標を、① Cs 放出量の最小化、② HCN 発生量の最小化、③ 燃焼残渣の含有全シアン量の最小化と設定した。図 8 に試験 8～11 の燃焼運転温度(T2)の推移を示す。(T2)の測定位置は燃焼物温度もしくは燃焼物直上気相部温度であり、燃焼物直上気相部槽内温度は、加熱容器壁温度(T1)に、ほぼ同温で追従し、400°C 以下に制御することが可能であった。100°C にて約 8 時間保持後、約 350°C で約 30 時間保持した。

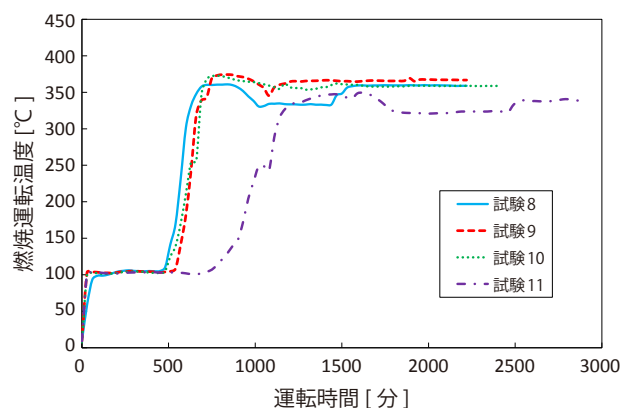


図 8 実機規模装置における低温燃焼運転温度

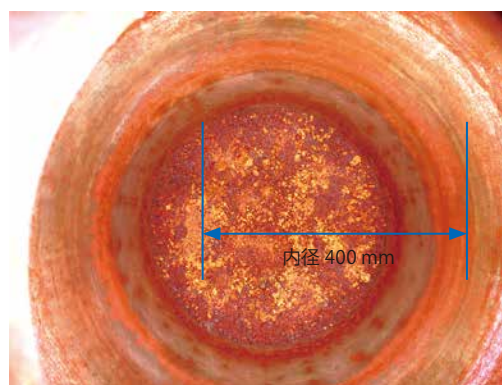


図 9 80L 燃焼容器内の燃焼物残渣

Cs 塩含有燃焼残渣は粒径 1～10 μm の凝集体。
容器寸法; 内径 400×高さ 650mm

試験 8;0-RM を燃焼処理した(Cs 含有無し)。試験 9、10;41-RM(Cs 吸着量:41 g/kg-PBS) を燃焼処理し、得られた燃焼残渣は各々 1,315 g、1,380 g であった。試験 11;18-RM(Cs 吸着量:18 g/kg-PBS) を燃焼処理し、得られた燃焼残渣は 2,200 g であった。図 9 は試験 9 の燃焼酸化容器内の燃焼残渣の写真である。加熱容器(内径 400×高さ 650mm)に Cs 吸着後の PBN を約 10 wt% 含有させた溶液を投入し、徐々に水分を蒸発させ、低温燃焼酸化させた。燃焼残渣は加熱容器底部に残った。Cs 塩を含有する燃焼残渣は粒径 1～10 μm の凝集体であり、容易に解砕することができた。

図 10 に燃焼装置での受器にて捕集した放出ガス・飛散物成分積算値を示す。空気は 10 L/min にて燃焼装置内へ供給した。蒸発 Cs はほとんど無いと考えられ、検出された Cs、Fe は、飛散に伴うものであると推察される。T-CN 量は、燃焼させた PBN の CN 基換算で約 8% と、低く抑制することができた。試験 11 の T-CN、NH₄⁺ 量は試験 9、10 と比較して、約 1.6 倍増加した。これは、試験 11 の PBN 処理量が多いためであると推察される。

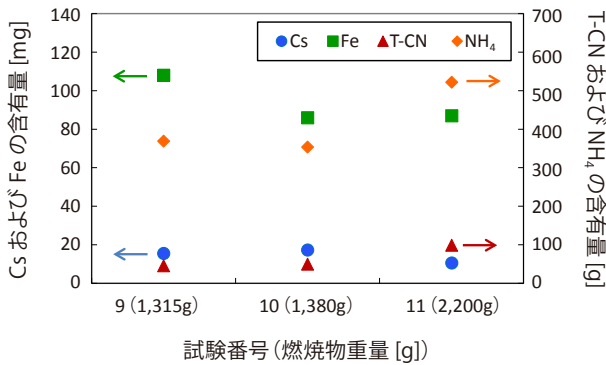


図10 放出ガス・飛散物成分(Cs、Fe、T-CN、NH₄⁺)積算量

b) 実機規模装置での酸化鉄分離工程の条件検討

図11に燃焼残渣の蒸留水または蒸留水洗浄後に0.5N硝酸水溶液を用いた洗浄による、Cs抽出率を示す。蒸留水のみでの洗浄では、約80%の抽出率であったが、蒸留水+蒸留水洗浄後残渣を0.5N硝酸で洗浄することにより、抽出率が約95%となった。また、硝酸濃度を0.5Nから3Nまで振って同様の試験を行ったところ、抽出率にほとんど差は見られなかった。よって、PBN燃焼残渣中からのCs化合物の抽出は、水洗浄+水洗浄後残渣の0.5N硝酸水溶液洗浄が適している。抽出後の酸化鉄には約5%のCsが残存するが、この残存Csの除去は、Cs回収システムの前工程である、昇華燃焼、水熱処理プロセス等に戻してCsの分離回収を行うことも可能であるが、本システムでの抽出率の更なる向上と、抽出残渣の残存線量低減の検討が必要である。

図12は水抽出したCs含有塩の推定組成を示す。試験11は、Cs吸着量が試験9、10と比較して少ないため、相対的にNa化合物量が多くなったと考えられる。抽出残渣(水及び0.5N硝酸水溶液抽出)中の残存CN量を定量分析にて確認したところ、試験9、10、11は0.2mg/kgと微量であり、十分な燃焼

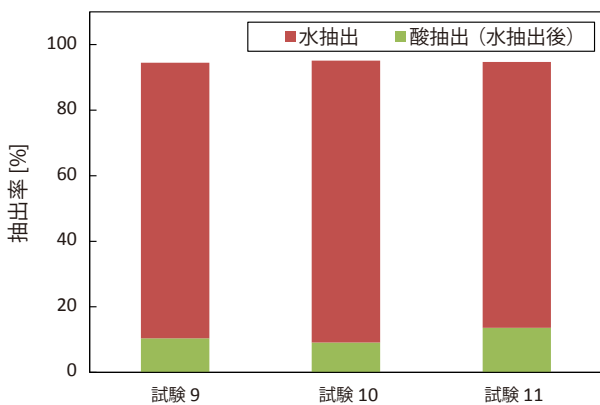


図11 燃焼残渣からのCs抽出率(水及び0.5N硝酸)

時間(加熱開始から約38時間)によりCN残存量の低減を達成することができたと考えられる。このようにして得られた主成分がCsNO₃であるCs含有塩は、次のガラス固化工程において、ガラス熔融炉へ供給することを想定している。その供給形態は、要求に応じて溶液、スラリー、乾燥固体いずれかの形態での供給を考えている。

c) 実機規模装置での燃焼酸化工程及び酸化鉄分離工程の条件検討のまとめ

実機規模である大容量(80L)燃焼容器を用いた、Cs⁺吸着後PBNの低温燃焼を行い、小容量(6L)燃焼容器を用いた時と同様、Csの放出量及び生成T-CN量を低く抑えた燃焼を行うことに成功した。また、PBN燃焼残渣に残留するCs成分の最適抽出方法を検討した結果、蒸留水洗浄+蒸留水抽出残渣の0.5N硝酸水溶液での洗浄によってCs抽出率が約95%となり、主成分がCsNO₃であるCs含有塩を高効率で抽出することに成功した。

4. 排ガス処理について

受器の後には除害塔として硫酸スクラバー(アンモニア固定化)、吸着塔スクラバー(PBN分散液にてCsを捕集)、NaOHスクラバー(HCN固定化)を設置。NaOHスクラバー後での、T-CN及びNH₃は検出限界以下となる。試験9、10、11の運転後、吸着塔スクラバーでは、PBN分散液にCsが0.003mg蓄積捕集された。このPBN分散液を吸着分離工程の吸着槽へ投入することにより、以降の燃焼酸化工程及び酸化鉄分離工程を経てCsを回収することを想定している。

5. 燃焼ガス受器排水のT-CN、NH₃無害化及び

Cs吸着装置洗浄方法とその排水無害化について

燃焼酸化工程にて発生するNaCN、NH₃を含む排水は、次亜塩素酸ナトリウムにより排水規制値下まで無害化させ、吸着分離工程へ戻すことにより、PBNへのCs吸着操作時の処理水として使用する。

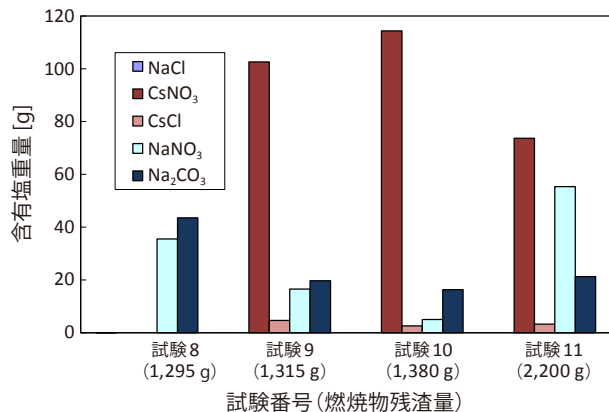


図12 実規模装置運転で得られたCs含有塩の推定組成

吸着分離工程における、ろ過装置のろ過布を含めた装置内の除染手段としては、装置内に付着したCs吸着済みPBNを、NaOH水溶液(pH 12以上)にてアルカリ分解洗浄することにより、水溶液として除去することが可能であった。装置内洗浄に使用した洗浄液に残留するCsは、その溶液に硝酸鉄もしくは硫酸鉄を添加するとPBNが再生するため、PBNに吸着され、除染が可能であった。その排水はろ過後、吸着分離工程へ戻し、PBNろ過ケーキは、燃焼酸化工程にて燃焼させることにより、Csを回収することが可能であった。

以上の結果より、二次汚染物、装置汚染廃棄物を出さない、Cs回収システムであることを確認した。

6. Cs回収システムの実現に際して

本システムでは極限までCs濃縮し、Cs化合物を生成することから、高線量放射能物質を扱うことに成る為、放射能の扱いに細心の注意が必要である。各工程では線量レベル、処理エリア、保管エリア区分を行い、装置二重化、遠隔操作等、適正な方法を選択し、新たな災害要因を排除する必要がある。

今後制定されるであろう、核種がセシウムに限定されることを踏まえた、放射性セシウムの高濃度濃縮物についての取扱い方針ののっとり、最適システムの構築を計画する必要がある。

7. まとめ

本報告のCs回収システムは、放射能濃度8,000 Bq/kg以上の指定廃棄物の最終処分場での効率的保管のためのシステムであり、指定廃棄物の廃棄体化を、Cs化合物類単体のガラス固化処理であると位置付けている。このガラス固化体へ供給するCs化合物類(Cs含有塩)は、Csを吸着したPBNを燃焼後、酸化鉄を主成分とする燃焼物を水洗することによって得られる水溶性化合物であり、その塩類の量と組成についての分析を行った。その結果、水溶性化合物の約80%はCsNO₃であり、残りはNaNO₃及びNa₂CO₃であった。PBN燃焼後、PBNの酸化分解由来の硝酸イオンとPBNに吸着されていたCsイオンが結合し、CsNO₃が生成したと考えられる。PBNは製造段階でNaイオンを吸着しており、汚染水中のCsイオンと選択的に入れ替わると考えられる。

また、PBNの燃焼条件及び、Cs含有塩の抽出条件の最適化の検討を行った。PBN燃焼条件においては、燃焼容器内の温度を400°C以下に保持することにより、Csの蒸発を抑制することが出来た。Cs含有塩の抽出条件の最適化では、水洗浄+水洗浄後残渣を0.5N硝酸水溶液で洗浄することにより、PBN燃焼残渣から約95%以上のCsを抽出することが出来た。

現在、PBN燃焼残渣からのCs含有塩抽出率の更なる向上と、抽出残渣の残存線量低減の検討を進めており、良好な結果が得られている。また、Cs含有塩のガラス固化処理による廃棄体化の研究を進めており、Cs回収システム全体(図1)の

早期完成を目指している。

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、装置改良にアドバイスの提供をいただきました戸川設計事務所 戸川英丈氏、分析作業にご尽力いただきました株式会社MCエバテック 田嶋竜二氏、伊庭徹氏、シアン含有排水処理にアドバイスをいただきました株式会社アクアテック 大西彬聰氏、松浪豊和氏、大西直志氏、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) 大迫 政浩：放射能汚染ジョイントセミナー「生活環境から放射能汚染を考える」プレゼンテーション資料「放射能汚染廃棄物」, 国立研究開発法人国立環境研究所ホームページ (<http://www.nies.go.jp/chiiki/houshano-seminar.html>), 2016年1月閲覧。
- 2) 川本 克也, 水原 詞治, 福島 正明, 阿部 清一：「熱処理減容化等プロジェクト報告」, 国立研究開発法人国立環境研究所ホームページ (<https://www.nies.go.jp/shinsai/waste.html>), 2016年1月閲覧。
- 3) プレスリリース 平成23年度 除染技術実証試験事業「放射性物質を含む汚染土壌等からの乾式セシウム除去技術の開発」について(お知らせ) - 国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構ホームページ (https://www.naro.affrc.go.jp/publicity_report/press/laboratory/narc/027564.html), 2016年1月閲覧。
- 4) 渡辺 将久, 梅宮 典子, 田川 明広, 川瀬 啓一, 野口 真一, 坂爪 克則, 渡邊 雅範, 時澤 孝之：「平成24年度 除染技術選定・評価等業務報告書 - 環境書 平成24年度 除染技術実証事業 -」, 株式会社神戸製鋼所：「焼却溶融システムの減容と除染に関する実証研究」, JAEA-Review 2013-052, 164-175 (2013)。
- 5) 独立行政法人 日本原子力研究開発機構, 「平成24年度 除染技術評価等業務報告書」, pp.25-26 (2012)。
- 6) 吉野 和典：「プルシアンブルー; 新しい応用とそのナノ粒子」, THE CHEMICAL TIMES, **3**, 23-27 (2013)。
- 7) 川本 徹, 田中 寿：「プルシアンブルーナノ粒子でセシウムを吸着 放射能汚染焼却灰の適切な処理に活用」, 産総研 TODAY, **12-9**, 16 (2012)。
- 8) 「放射性セシウム吸着材としてのプルシアンブルー」, 産総研 ナノ材料研究部門 ナノ粒子機能設計グループホームページ(<http://gtrgnriaist.blogspot.jp/2013/07/pb.html>), 2016年1月閲覧。
- 9) 宗澤 潤一, 西 和俊：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」. 環境放射能除染学会誌, **2**, 101-

110 (2014).
10) 稲葉 優介, 針貝 美樹, 高橋 秀治, 竹下 健二, 宗澤 潤一: 高効率・高減容セシウム回収システムの構築 (Cs 吸着濃縮回収から Cs 単体ガラス固化体まで) (6) セシウム塩類単体のガラス固化体作製と固定化基礎研究. 第4回環境放射能除染学会研究発表会要旨集, 24 (2015).

11) 田川 博章: 硝酸塩の熱分解. 横浜国大環境研紀要, **14**, 41-57 (1987).

2015年 9月16日受付
2015年 11月24日修正
2016年 2月 6日受理

和文要約

放射性廃棄物の焼却処理によって飛灰へ濃縮された放射性セシウムは、水洗浄することにより除去可能であり、その際、セシウム (Cs) を含む放射性汚染水が発生する。筆者らはこの放射性汚染水からプルシアンブルーナノ粒子 (PBN) を用いてCsを吸着分離後、PBNを燃焼させ、その燃焼物を水洗させることにより、Csを含有する水溶性化合物 (Cs含有塩) を抽出し、Csを濃縮する研究を行っている。本研究ではCsCl水溶液を用いてCsを吸着させたPBNの燃焼後、水による抽出によって得られたCs含有塩の定性及び定量分析を行い、CsNO₃を主成分とする、Na塩 (Na₂CO₃、NaNO₃) を含む化合物であることを明らかとした。また、PBN燃焼装置運転条件及び燃焼物からのCs含有塩の抽出条件の最適化を行い、燃焼装置内温度を400°C以下に制御することによりCsの飛散を抑制することに成功し、水+0.5N硝酸水溶液を用いた抽出により、PBN燃焼物から約95%以上のCsを抽出することに成功した。

