

セシウム濃縮技術

焼却飛灰に含まれる 放射性 Cs の除去技術



アタカ大機株式会社

企画開発本部 産機開発部
〒 277-8515 千葉県柏市新十倉二 11 番地 柏事業所
TEL 04-4131-2273
FAX 04-7133-6631

1. 概要

東日本大震災により被災した福島第一原子力発電所から放出された放射性物質は、広範囲に拡散し、国土を汚染し、深刻な社会問題となっている。このように広く拡散した放射性物質は放置しておく、自然循環あるいは人間の営みの循環の中で高濃度に濃縮したホットスポットと呼ばれる危険な場所が放射線管理の行われていない通常の生活の場に生み出されていくと懸念される。

とりわけ可燃性のごみを焼却すると、減容化するため焼却残渣中の放射性 Cs が濃縮される。この焼却残渣のうち、8,000Bq/kg を越える焼却残渣は、特定廃棄物に指定され中間貯蔵設備に搬入される。また、避難区域における除染作業で集められた可燃性物質は仮焼却場あるいは中間貯蔵設備で焼却処分され、減容化した後に中間貯蔵設備に保管される。

保管される焼却残渣の中でも、熔融処理して生じる熔融飛灰では、高濃度の放射性 Cs が検出されているが、これは焼却過程や熔融過程で Cs が塩素と結びつき塩化 Cs となり、これが揮発して熔融飛灰に付着し濃縮するというメカニズムを解明されている。

このメカニズムを有効に利用すれば、焼却残渣を熔融することで、放射性 Cs 濃度の低いスラグと濃度の高い飛灰に分類することが出来、スラグは骨材等の建設資材など資源化すること

が可能となり、飛灰は水洗浄することで、塩化 Cs となった放射性 Cs を水に抽出して、飛灰も浄化することが出来る。

そこで、水に溶けやすい形態となった熔融飛灰や飛灰を用いて、放射性 Cs を水に抽出し、ゼオライト¹⁾やプルシアンブルー²⁾などの吸着剤を使って抽出水を放流可能なレベルまで浄化するための様々な検討結果を報告するものである。

2. 熔融飛灰からの Cs の抽出

2-1 熔融飛灰の洗浄

表 1 に約 80,000 Bq/kg 以上の放射性 Cs を含む熔融飛灰を水で洗浄した例を示す。

表 1 熔融飛灰の洗浄結果

サンプル	固液比 (重量比)	核種濃度 Bq/kg		T-Cs濃度 Bq/kg	除去率
		Cs137	Cs134		
原飛灰		48,617	37,170	85,788	
水洗後飛灰	1.5	Cs137	14,243	25,376	71.40%
		Cs134	11,133		
	5	Cs137	6,192	10,700	87.90%
		Cs134	4,508		
	10	Cs137	2,826	4,946	94.40%
		Cs134	2,120		

原飛灰と水の重量比で 1 : 10 の時、94.4% の放射性 Cs が水に移行し、洗浄後の飛灰には 4,946 Bq/kg 残っているが、基準の 8,000 Bq/kg 以下なので、一般的な処理方法で最終処分を行うことが出来るので、水に移行した放射性

Cs を水から分離することが出来れば、水も排出することが出来る。

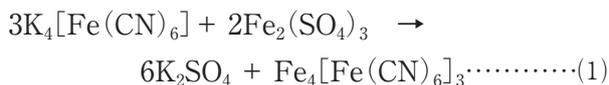
ゼオライトはCsを除去するための有効な吸着剤であるが、溶融飛灰にはCsと同じアルカリ金属であるNaやKが多く(本洗浄液にはNa:7,500ppm、K:15,000ppmが溶解)、Csの吸着阻害を引き起こし、結果として大きな減容化が期待できない。

2-2 不溶性フェロシアン化物

NaやKの影響を受けないCsの吸着剤として、不溶性フェロシアン化物が優れていることは古くから知られているが、そのままでは40nm以下のナノ粒子であり、接液および固液分離など取り扱い上に問題があるとされ、固体粒状とするか、多孔性無機担体の細孔に不溶性フェロシアン化物を沈殿生成させるなどの利用方法が提案されている³⁾。

2-3 処理液中でプルシアンブルー合成

フェロシアン化カリウムと硫酸第二鉄を反応させると反応式(1)のように不溶性のフェロシアン化鉄(プルシアンブルー)が合成されることは知られている。



しかし、前述のように、そのままでは40nm以下のナノ粒子であり、固液分離など取り扱い上に問題がある。

一方、プルシアンブルーの合成に用いられる硫酸第二鉄はこれら懸濁粒子を凝集して沈殿させる効果があり、上記反応式の必要な硫酸第二鉄に、過剰な硫酸第二鉄を加えるとこれらナノ粒子を凝集して、図1に示すように固液分離が改善される。

図2に示す2.4molや4mol、10molの硫酸第二鉄添加とは、(1)式に示す $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ を1mol生成するのに必要な硫酸第二鉄は2molが当量である。硫酸第二鉄2.4molとは当量の2molに対して0.4mol過剰に、4molは2mol過

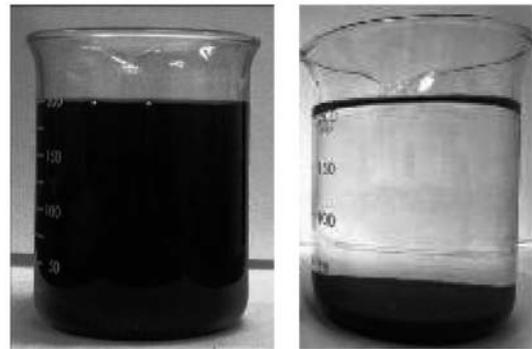


図1 硫酸第二鉄当量(左)と過剰(右)に加えた場合の違い

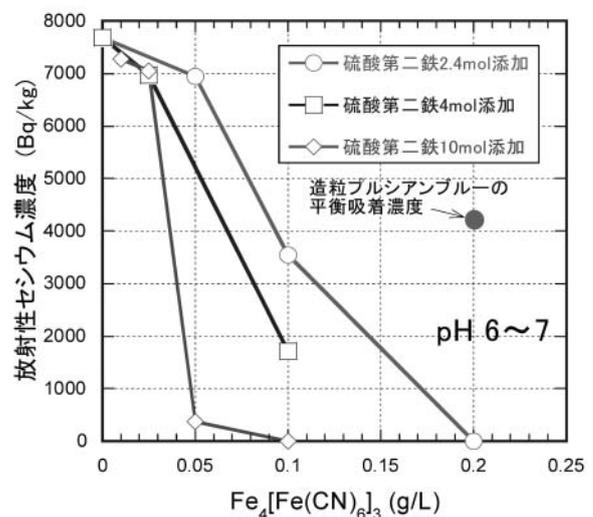


図2 液中合成によるCsの除去性能

剰に、10molは8mol過剰に加えたことを意味する。過剰に加えた硫酸第二鉄は $Fe(OH)_3$ となり、生成したプルシアンブルーを凝集沈殿させる。

硫酸第二鉄を2.4mol、4mol、10mol添加した時の処理後の放射性Csの濃度の比較では、 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ の合成量が同じ0.1g/Lの時の比較でわかるように、 $2.4mol < 4mol < 10mol$ と過剰に硫酸第二鉄を加えることで、放射性Csの吸着量が増大していることがわかる。

0.1g/Lのプルシアンブルーを液中で合成する際、硫酸第二鉄を4mol加えた場合の放射性Csの濃度の変化は図2に示すように7,680Bq/kg \rightarrow 1,720Bq/kgであって、除去率にして

77.6%であった。硫酸第二鉄を10mol加えた場合、放射性Cs濃度は、不検出(検出限界20Bq/kg以下)となり、放射性Csの殆どを除去することが出来た。これを $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ の換算で吸着した重さあたりの放射性Csを捕集量に換算すると、

$7,680Bq/kg \div 0.1g/L = 76,800,000Bq/kg$ となり、原飛灰8,588Bq/kgに比較すれば、960倍濃縮に成功した。

また、図2の10molの硫酸第二鉄を添加したカーブでは、0.05g/Lの時、374Bq/kgであり、除去率で言えば95%以上除去している。吸着したCsの放射能濃度を0.05g/Lで除すると、 $7,306Bq/kg \div 0.05g/L = 146,040,000Bq/kg$ となり、1,700倍以上の濃縮が可能となった。

3. 化学共沈法を用いた実証試験

具体的に、本方法の有効性を調べるために、一般廃棄物焼却施設において独立行政法人国立環境研究所と共同でスケールアップした実証試験を実施した。実証試験のフローは図3に示す。

試験では、8,000Bq/kgを超える飛灰の洗浄水(約1,400Bq/kg、6,000L)から放射性Csを除去するプロセスを稼働し、実際の作業での放射線管理のあり方、洗浄効果と排水の水質等を確認するとともに、作業員の被ばく防護と運転管理等の情報収集を行った。

平均約20,000Bq/kgの0.6トンの焼却飛灰を10倍の水で洗浄した結果、溶出率90%の平均約1,800Bq/Lの洗浄液が得られ、これに洗

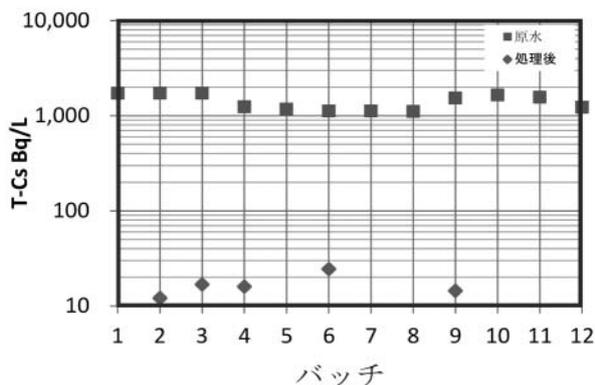


図4 実証試験における焼却飛灰洗浄液からの放射性Cs除去の結果

浄済み焼却飛灰の rinsing water を加えた液6,000Lを500L(平均約1,400Bq/kg)ずつ12回に分けてバッチ処理した。

発生した凝集沈殿物はフィルタープレスでろ過した。ろ液と原液の放射性Cs濃度の比較を図4に示す。ろ液の放射性Cs濃度は、12バッチのうち7バッチで、検出限界10Bq/kg以下で、高いものであっても基準以下であり、放射可能なものであった。

また、重金属についても、元々キレート処理を行っている飛灰なので、洗浄水への溶出は認められないものの、Cs除去後の処理水も基準以下となっていることを確認した。

保管を必要とする二次廃棄物(放射性Csを濃縮、吸着した物質)の発生量は4.2kg、2.7L、放射能濃度は200万Bq/kgであり、原飛灰からの減容化率1/278、減量化率で1/143であった。

本実証試験では、2-3項で示した乾燥固形物

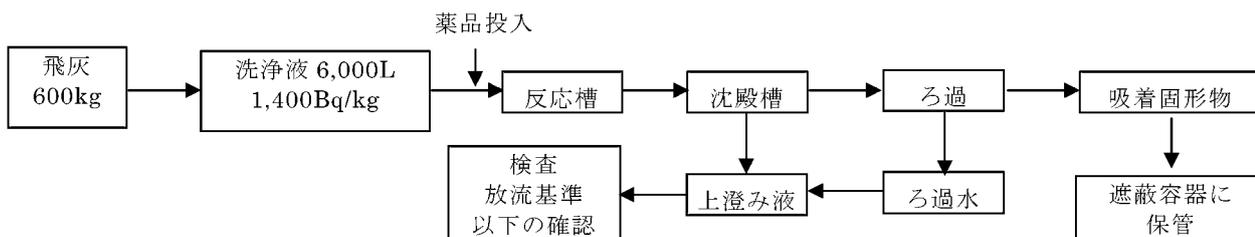


図3 実証試験の処理フロー

換算のビーカー試験の減量化率 1/1700 と異なるのは、乾燥固形物ではないこと、洗浄液の放射性 Cs の濃度がビーカー試験よりも 1/6 と低かったため、洗浄液の濃度をもっと濃くすること、およびろ過した汚泥を乾燥する工程を加えれば、ほぼビーカー試験と同等の成果が得られるものと考えている。

- 2) 見塩規行、鴨志田厚、角谷省三、石原健彦 日本原子力学会誌、6、[1]、2-7、1964
- 3) 三村均、木村仁宣、秋葉健一、小野寺嘉郎 不溶性フェロシアン化物(KNiFC)担持シリカゲルの調整およびセシウムの吸着特性 東北大学素材工学研究所彙報 54 (1/2)、1-8、1998

4. まとめ

- 1) プルシアンブルーは、ごみの焼却残渣の洗浄水のように塩分が多く含まれている状況でも、Cs を選択的に吸着する点で、ゼオライトより優れた吸着物質である。しかし、そのままではナノ粒子であり、造粒などの加工を行わないと固液分離が難しかった。
- 2) 筆者らは水溶液中でプルシアンブルーを合成する際に用いる硫酸第二鉄が向き凝集材であって、過剰に加えればナノ粒子であるプルシアンブルーの固液分離性が改善すると考え、試験を実施した。
- 3) 過剰に加えることで、プルシアンブルーの単位重量あたりの吸着性能が著しく高くなることを見出した。
- 4) この方法を用いて、一般廃棄物焼却場で行った実証試験においても、有効性を見出した。
- 5) この技術は吸着反応であるため、洗浄液中の放射性 Cs が薄いと吸着物質、すなわち放射性二次廃棄物が増加するので、出来るだけ薄い洗浄水の濃度を濃くする方法を見出し、高濃度の放射性 Cs の廃液から、吸着浄化すれば、二次廃棄物量は減らせるものと考ええる。

【参考文献】

- 1) 菅野卓治、三村均、北村強 日本原子力学会誌 18 [8] 518-521、1976