

焼却飛灰等からの放射性セシウム除去技術

Technology for Removing Radioactive Cs from Incineration Fly Ash



市川 誠吾 Seigo Ichikawa ①
 西崎 吉彦 Yoshihiko Nishizaki ①
 高野 剛彦 Takehiko Takano ②
 熊谷 直和 Naokazu Kumagai ③

あ ら ま し

当社では、焼却飛灰等に含まれる放射性セシウムの水への移行率が高いことに着目し、水洗浄によって放射性セシウムを水に移行させ、水に移行した放射性セシウムを吸着剤によって高濃縮回収する技術を開発した。放射性廃棄物となる吸着剤は長期保管安定性の観点からゼオライトのような無機鉱物が望ましいが、飛灰洗浄水のような塩類を含む水からの放射性セシウム除去には適さない。本技術の特徴は、不溶性フェロシアン化物を液中で合成し、効率的な洗浄水からの放射性セシウム回収と、ゼオライトへ高濃度に再吸着させ焼成により長期保管安定性の向上と放射性廃棄物量を低減した点である。

Abstract

Radioactive cesium contained in incineration fly ash is highly soluble in water. We took advantage of this fact to develop a method for first using water cleaning to transfer cesium to water and then using adsorbent to recover this cesium in high concentrations. Since the adsorbent becomes radioactive waste, inorganic minerals such as zeolite are desirable from the point of view of long-term storage stability; however, zeolite is not suitable for cleaning water containing materials that inhibit cesium adsorption such as K^+ and Na^+ .

The feature of the new technology is that it provides a method for effective recovery of cesium from contaminated cleaning water using insoluble ferro-cyanide which is synthesized in situ, and for heat treatment of this cesium adsorbed from the ferro-cyanide to zeolite, thereby achieving reduction of radioactive waste and improvement of stability for long-term storage.

1. 緒 言

2011年3月の東北地方太平洋沖地震に伴い発生した、東京電力福島第一原子力発電所事故により放出された放射性物質は、広範囲な環境汚染を招いた。東日本の焼却施設等では、焼却に伴い放射性セシウム（以下、放射性Csという。）が濃縮された焼却灰等が発生している。

焼却灰とりわけ飛灰に含まれる放射性Csの水への移行率は高く、埋立処置においては水との接触防止や溶出

した場合のその水の流出防止と水処理等の厳格な管理が必要となり、最終処分場での埋立処分を困難なものにしている。このような背景から、飛灰等に含まれる放射性セシウムの水への移行率が高いことに着目し、水洗浄によって放射性セシウムを水に移行させ、水に移行した放射性セシウムを吸着剤を用いて高濃縮回収し、二次廃棄物量を低減する技術を開発した。本稿では、実飛灰等を用いた検討および、開発経過を報告する。

2. 焼却飛灰等からの放射性Cs除去回収¹⁾

2.1 水洗浄の除去効果 表1に約85,000Bq/kgの放射性Csを含む熔融飛灰を水洗浄した例を示す。85,788Bq/kgの熔融飛灰を10倍量の水で洗浄したとき、

① 地球環境ビジネス開発推進室

② 環境事業本部 開発センター 技術士(衛生)

③ 地球環境ビジネス開発推進室 工学博士

洗浄後溶融飛灰の放射性Cs濃度は4,946Bq/kg、除去率は94.2%であった。水洗浄の有効性が確認され、洗浄水からの放射性セシウム除去回収手法を検討した。

表1 溶融飛灰の洗浄前後の放射性Cs濃度

	液固比 (重量比)	放射性 Cs 濃度		T-Cs 濃度	除去率
		Bq/kg		Bq/kg	
洗浄前		Cs137	48,617	85,788	
		Cs134	37,170		
洗浄後	2	Cs137	14,243	25,376	70.4%
		Cs134	11,133		
	5	Cs137	6,192	10,700	87.5%
		Cs134	4,508		
	10	Cs137	2,826	4,946	94.2%
		Cs134			

2.2 ゼオライトの放射性Cs吸着特性 表1に示す液固比10の洗浄水(8,184Bq/kg)を供試液とした、ゼオライトを用いた放射性Cs除去回収試験の結果を図1示す。

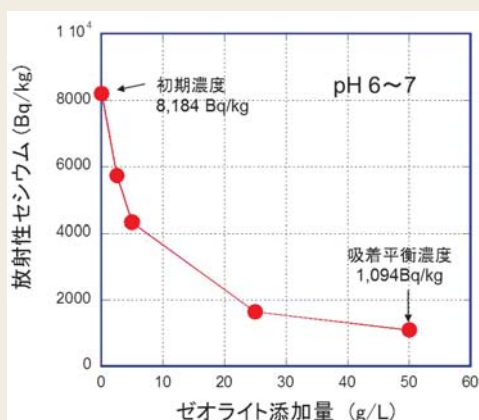


図1 ゼオライトを用いた放射性Cs除去性能

放射性セシウム濃度8,184Bq/kgの供試液にゼオライト50g/L添加したとき、供試液の放射性Cs濃度は1,094Bq/kgとなった。

供試液はCs同族のNa:7,500mg/L、K:15,000mg/Lが共存し、ゼオライトのCs吸着を阻害する²⁾。したがって、ゼオライトの使用量が多くなり、廃棄物量が増加するため優れた処理方法とは言えない。

そこで、Na、KといったCs同族イオンの影響を受けない吸着剤を検索した。

2.3 不溶性フェロシアン化物^{2), 3), 4)} 不溶性フェロシアン化物はCsの選択吸着特性に優れている。しかしフェロシアン化物は40nm以下のナノ粒子であり、接液および固液分離等の取扱いに課題があるとされ、造粒固体や多孔性無機体細孔へ担持するなどの利用法が提案されている。

粒径11μmに造粒されたフェロシアン化鉄(以下、プル

シアンブルーという。)を用いた、供試液からの放射性Cs除去回収試験の結果を図2に示す。

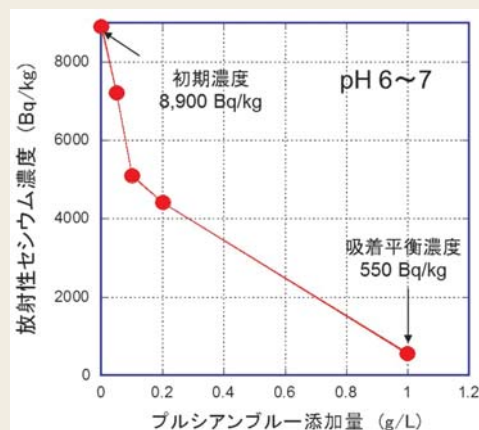
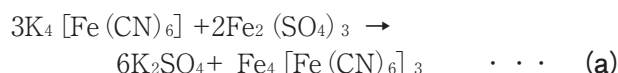


図2 プルシアンブルーを用いた放射性Csの除去性能

放射性セシウム濃度8,900Bq/kgの供試液にプルシアンブルー1g/L添加したとき、供試液の放射性Cs濃度は550Bq/kgとなった。吸着濃度は835万Bq/kg(8,900Bq/kg-550Bq/kg÷1g/L)である。表1に示す洗浄前飛灰の放射性Cs濃度85,788Bq/kgに比較し約100倍に濃縮され、有効な吸着剤であることを確認した。

2.4 液中合成化学共沈法 フェロシアン化カリウムと硫酸第二鉄を液中反応させると、反応式(a)のようにプルシアンブルー(Fe₄[Fe(CN)₆]₃)が合成される。



前述のようにこの状態では、40nm以下のナノ粒子懸濁液であって固液分離が困難である。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る。反応式(a)に過剰な硫酸第二鉄を加えると図3に示すように固液分離が改善される。過剰な硫酸第二鉄の添加による放射性Cs除去回収効果について検討した。

図4に示すように液中でフェロシアン化カリウムと硫酸第二鉄を用いて化学共沈させると、放射性Csを取り込み

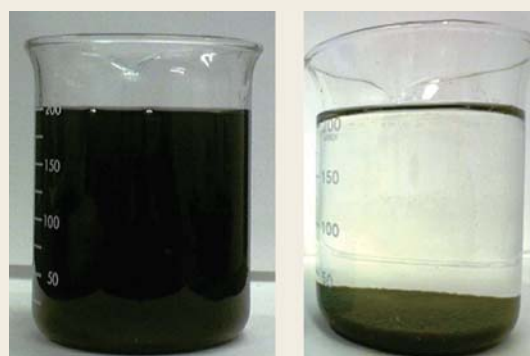


図3 反応当量の硫酸第二鉄(左) 過剰な硫酸第二鉄添加(右)

ながらプルシアンブルーを主成分とする懸濁粒子が合成される。プルシアンブルー合成量で比較すると図2の結果よりも化学共沈の方が固形物量が少なく、処理手法として有利であることを確認した。

反応式 (a) に示す $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ を1mol生成するのに必要な硫酸第二鉄の反応当量は2molである。図4に示す硫酸第二鉄2.4mol添加とは反応当量2molに対して0.4mol過剰に、4mol添加は2mol過剰に、10mol添加は8mol過剰に加えたことを意味する。

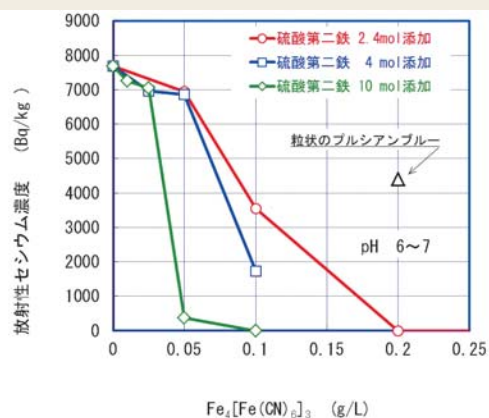


図4 化学共沈による放射性Csの除去性能

過剰に加えた硫酸第二鉄の効果は、プルシアンブルー合成量0.1g/Lの比較でわかるように、2.4mol、4mol、10molの順に放射性Csの吸着量が増大している。硫酸第二鉄10mol添加の場合、放射性Csは不検出(検出下限値20Bq/kg)であった。過剰な硫酸第二鉄を加えて分離除去した共沈物のK残留を蛍光X線分析で調べたところ、2.4molの共沈物は4mol、10molの共沈物に比べ、10倍高いKのX線強度が確認された。このことから2.4molの沈殿物の一部は $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の形で存在し、このためプルシアンブルーの吸着効果が発揮しきれず、Csの共沈率が4mol、10molに比較し低いものと推測した。しかし4molと10molの共沈物のKのX線強度は殆ど変わらず、図4に示す分離除去性能の差について今後精査が必要である。

3. ベンチスケール実証⁵⁾

液中合成化学共沈法の有効性評価のため、国立研究開発法人国立環境研究所と共同で、一般廃棄物焼却施設に於いてベンチスケール実証試験を実施した。

試験では平均20,000Bq/kgの焼却飛灰を水洗浄した、平均1,400Bq/kgの洗浄水500Lを12回、総量6,000Lを処理するとともに実作業での放射線管理の在り方、作業員の被ばく防護と運転管理等の情報収集を実施した。

洗浄水および処理水の放射性Cs濃度を図5に、全シアン濃度を図6に示す。処理水の放射性Cs最大濃度は24Bq/kgであり、排水基準(特措法規則25条の六)を満足した。また、フェロシアン化物由来の残留全シアン濃度の最大値は0.18mg/Lであり、こちらも排水基準(水

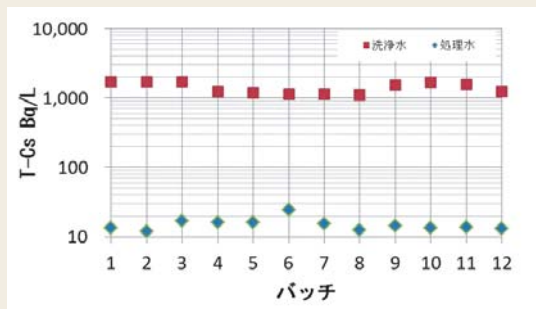


図5 放射性Cs濃度

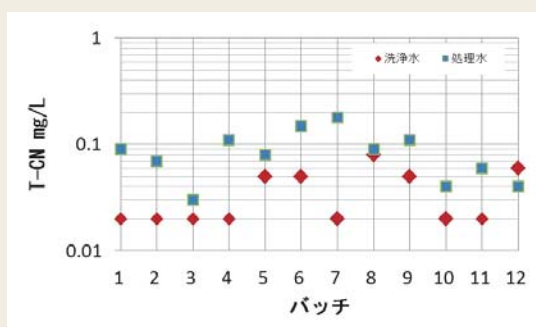


図6 全シアン濃度

濁法)を満足した。

発生した凝集共沈物は、フィルタープレスで過圧搾した。二次廃棄物(図7)の発生量は4.2kg(2.7L)、放射性Cs濃度は約200万Bq/kgであった。洗浄した焼却飛灰量に比較して二次廃棄物量は1/270の減容化が達成され、本手法の有効性を確認した。



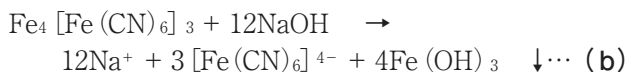
図7 ろ過圧搾した凝集共沈物

4. ゼオライトへの再吸着⁶⁾

飛灰洗浄水からの放射性Cs除去回収においてプルシアンブルーは、ゼオライトに比較し優位な吸着剤であるが、放射性廃棄物となった場合の長期保管安全性に懸念がもたれている。一方、ゼオライトは無機鉱物でその心配が少ないが、前述のようにNa、Kイオンの影響で直接用いることに問題がある。そこで、プルシアンブルー

から効率よくゼオライトへ放射性Csを再吸着する手法を検討した。

4.1 放射性Csの脱離 プルシアンブルーは、反応式 (b) のようにアルカリと反応して加水分解が生じ、フェロシアン化イオンが遊離し、放射性Csは脱離する。



プルシアンブルーを主成分とする放射性Csを含む共沈物をNaOH溶液でpHをコントロールしながら加水分解し、ろ別した溶液の放射性Cs濃度を測定した。95%の放射性Csが溶液へ移行し、共沈物からの放射性Csの脱離を確認した。このとき溶液の放射性Cs濃度は8,600Bq/kg、Naイオン濃度は360mg/Lであった。

アルカリ加水分解により、ゼオライトが放射性Csを吸着する際の障害イオンであるNaイオン濃度の低い溶液の調整に成功した。

4.2 放射性Csの濃縮 吸着平衡の観点から吸着処理する液の放射性Cs濃度が高ければ、高濃度に放射性Csが吸着したゼオライトが得られ、二次廃棄物量が低減できる。そこで、放射性セシウムの濃縮を検討した。

4.1項の放射性Cs脱離液を図8に示すような簡易の電気透析槽の陽極室に投入し、フェロシアン化イオンとセシウムイオンの分離および濃縮を試みた。図9に通電量濃度に対する陰極室、陽極室の放射性セシウム濃度を示す。陽極室の濃度が減少するにつれて、陰極室の濃度が上昇していくことがわかる。陽極室液は濃度低下に伴い高濃度液に交換した。本実験では25万Bq/kgの放射性Cs濃縮液が得られた。

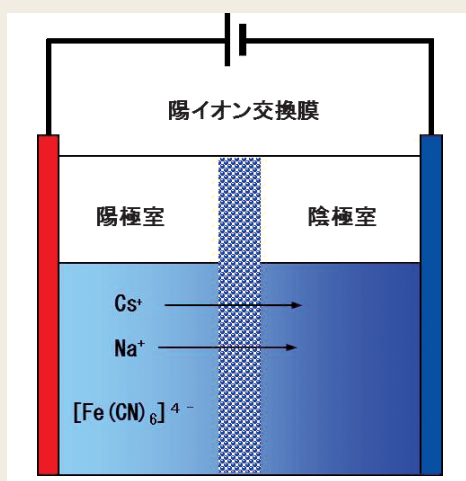


図8 電気透析槽イメージ

この状態ではNaイオンも濃縮され、ゼオライトによる放射性Cs吸着回収には適さない。そこで、フェロシアン化カリウムと硫酸第二鉄による化学共沈法でNaイオンを含まない共沈物を調製し、NaOH溶液を用いNaイオン濃度を360mg/Lに調整しながら放射性Csを脱離した。

電気透析によって放射性Cs濃度12万Bq/kg、Naイオン濃度360mg/Lの高濃度放射性Cs溶液の調整に成功した。

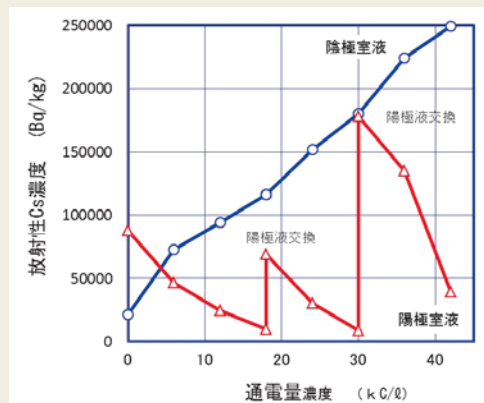


図9 放射性Cs濃度と通電量濃度の関係

4.3 ゼオライトへの吸着 ゼオライトを用いてNaイオン濃度360mg/L、放射性Cs濃度12万Bq/kg溶液と8,600Bq/kg溶液からの放射性Cs除去回収結果を図10に示す。

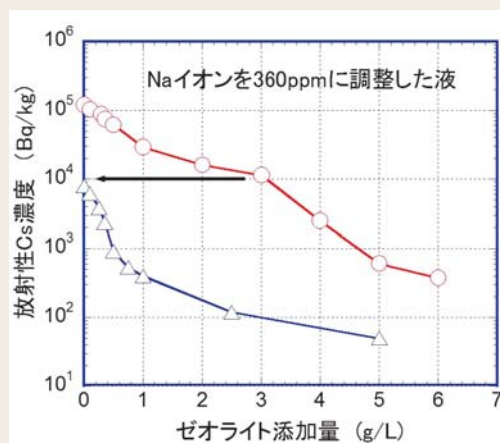


図10 ゼオライトの放射性Cs除去性能

放射性Cs濃度8,600Bq/kgの溶液にゼオライトを5g/L加えると、溶液の放射性Cs濃度は50Bq/kgへ減少し、排水基準を満足した。ゼオライトの放射性Cs濃度は約171万Bq/kg (8,600Bq/kg ÷ 50Bq/kg ÷ 5g/L) である。図11に示す、洗浄水にゼオライトを50g/L加えた場合のゼオライトの放射性Cs濃度は約14万Bq/kg (8,184Bq/kg ÷ 1,094Bq/kg ÷ 50g/L) である。飛灰洗浄水から直接ゼオライトを用いて放射性Csを回収した場合に比較し、本法によるゼオライトの放射性Cs濃度は約12倍である。

また図10に示すように、放射性Cs濃度12万Bq/kgの溶液にゼオライトを3g/L加えると、溶液の放射性Cs濃度は10,000Bq/kg程度になる。この時点でゼオライトを溶液から取り除き、新たなゼオライトを5g/L加えると、溶液の放射性Cs濃度は50Bq/kg程度になる。この手法によるゼオライトの放射性Cs濃度は1,500万Bq/kg (12万Bq/kg ÷ 50Bq/kg ÷ (3+5) g/L) である。前述同様に飛

灰洗浄水から直接ゼオライトを用いて放射性Csを回収した場合に比較し、ゼオライトの放射性Cs濃度は約107倍である。

このように、アルカリ加水分解と電気透析を用いて、プルシアンブルーから高濃度にゼオライトへ放射性Csを再吸着する手法を確立した。

5. 放射性Csの固定化

ゼオライトはCs吸着後もイオン交換能力を有するため水と接触した場合、Csが溶出する可能性がある。廃棄物とする場合には、低いCs溶出性が望まれる。そこで、当社が吸着剤に選定したモルデナイト系天然ゼオライトからのCs溶出抑制（固定化）手法を検討した。

5.1 ゼオライトの焼成⁷⁾ 焼成によってモルデナイト構造が消失すれば、Csの溶出抑制が可能と考え、焼成温度による構造変化を確認した。図11に焼成ゼオライトのX線回折図を示す。

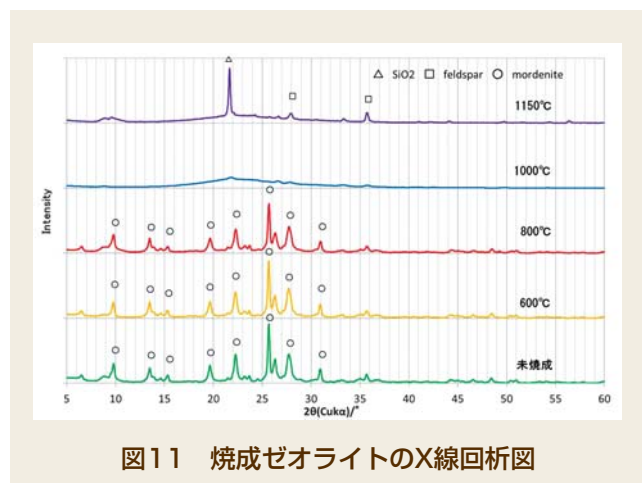


図11 焼成ゼオライトのX線回折図

焼成温度800℃以下ではモルデナイト構造は維持され、焼成温度1,000℃以上でモルデナイト構造が確認できなくなった。焼成温度1,000℃では、20°付近にブロードなピークが現れ、非晶質物へ構造変化したことが推測された。焼成温度1,150℃では、1,000℃と同様なブロードなピークにくわえ、トリディマイト構造またはクリストバライト構造の二酸化ケイ素ピーク(21.7°)と、長石のピーク(27.7°、35.7°)が確認された。

1,000℃以上の温度で焼成すると、モルデナイト構造が消失し、Csの溶出抑制（固定化）の可能性を確認した。

5.2 焼成ゼオライトからのCs溶出性 焼成によるゼオライトからのCs溶出抑制効果を確認するため、放射性Cs濃度12万Bq/kg、Naイオン濃度360mg/Lの溶液にゼオライト5g/L加えて吸着処理した、2,400万Bq/kgのゼオライトを蓋付き磁性るつぼに入れ、電気炉を用いて30分間焼成し、得られた焼成物（図12）をK、Naイオン濃度の異なる溶液にて逐次溶出試験を実施した。焼成物の放射性Cs測定の結果から焼成による放射性Csの減少は確認されなかった。図13に逐次溶出試験結果を示す。

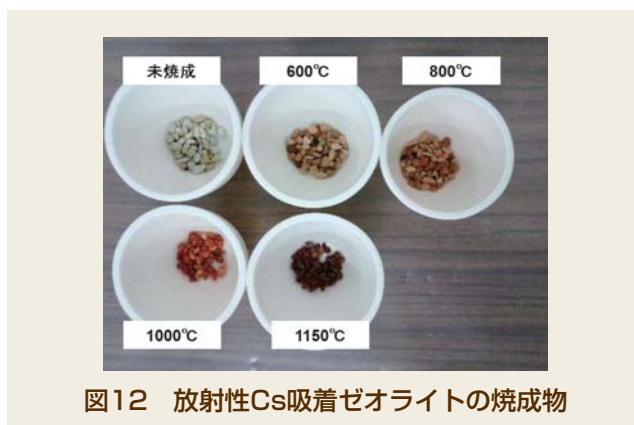


図12 放射性Cs吸着ゼオライトの焼成物

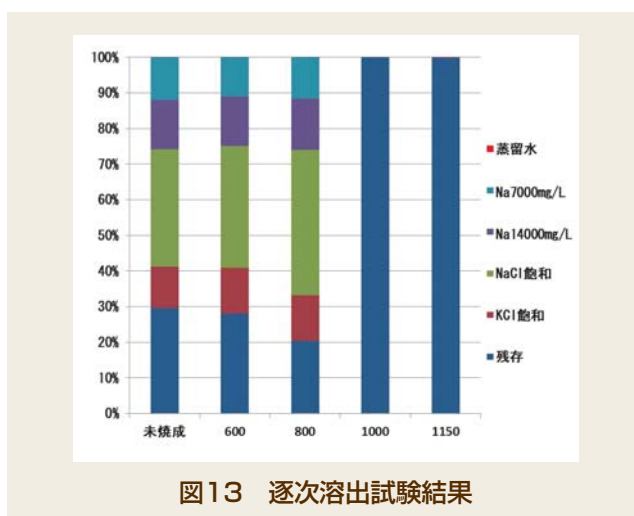


図13 逐次溶出試験結果

蒸留水への放射性Cs溶出性は焼成物、未焼成物に関係なく0.02～0.04%と低い溶出性を示した。モルデナイト構造が維持される800℃以下では高い溶出性を示し、逐次溶出において70～80%の放射性Csが溶出した。モルデナイト構造が消失する1,000℃以上では著しく放射性Csの溶出性が低下し、99.9%の残留を確認した。

6. 結言

- (1) 水洗浄によって焼却飛灰等に含まれる放射性Csを90%以上除去できることを確認した。
- (2) ゼオライトを用いた飛灰洗浄水からの放射性Cs除去回収において、共存するK、Naイオンの影響でCsの吸着阻害が生じ、直接用いるのは不向きである。
- (3) 飛灰洗浄水からの放射性Cs除去回収において、プルシアンブルーはK、Naイオンの阻害影響の少ない有効な吸着剤である。
- (4) フェロシアン化カリウムと硫酸第二鉄を用いて飛灰洗浄水中でプルシアンブルーを合成した場合、化学共沈という二次的効果が加わり、固相プルシアンブルー添加に比較し、放射性Csの除去回収効率が低い。
- (5) 洗浄水中でプルシアンブルーを合成する際、硫酸第二鉄を反応当量以上に加えると凝集剤として働き固液分離が改善される。
- (6) 電気透析による放射性Cs濃縮とNaイオン濃度をコントロールしたプルシアンブルー加水分解を組み合わせ

た、プルシアンブルーからゼオライトへの放射性Cs再吸着手法は、飛灰洗浄水から直接ゼオライトで放射性Csを除去回収した場合に比較し、約107倍に放射性Csが濃縮され、大幅な二次廃棄物低減が達成された。

- (7) ゼオライトを1,000℃以上で焼成するとモルデナイト構造が消失し、放射性Csの溶出性は著しく低減され99.9%の放射性Csを固定化できた。

本技術は、冒頭に述べたように放射性物質で汚染した災害廃棄物の処理・処分の一助になるものと考えられる。

【謝辞】

本報告には、国立研究開発法人国立環境研究所との共同研究成果を含みます。ここに記し、深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 西崎吉彦, 宮前博子, 高野剛彦ほか: 熔融飛灰からの放射性セシウムの分離除去技術について, 環境技術, **2012**, 41 (9), 41-46.
- 2) 三村均, 木村仁宣, 秋葉健一ほか: 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, **1998**, 54 (1/2), 1-8.
- 3) 見塩規行, 鴨志田厚, 角谷省三ほか: フェロシアン化交換体による再処理廃液からの¹³⁷Csの分離, 日本原子力学会誌, **1964**, 6 (1), 2-7.
- 4) 筒井天尊, 木村健二郎: アルカリ金属を含む難溶性フェロシアン化ニッケル錯塩によるCo60とCs137の共沈分離, 保険物理学会誌, **1980**, 15, 55-59.
- 5) 西崎吉彦, 市川誠吾, 蛭江美孝ほか: 焼却灰等の水洗浄除染とその水処理技術, 第13回環境技術学会年次大会予稿集, **2013**, 114.
- 6) 市川誠吾, 西崎吉彦, 高野剛彦ほか: 焼却灰等の水洗浄除染とその水処理技術, 第35回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, **2014**, 318-320.
- 7) 渡辺雄二郎, 鈴木憲子, 山田裕久ほか: カチオン種の異なる各種ゼオライトによるセシウムイオンの回収と固定化, 日本イオン学会, **2013**, 24 (3), 15-21.

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株)
地球環境ビジネス開発推進室
市川誠吾
Tel : 04-7131-2273 Fax : 04-7133-6631
e-mail : ichikawa_s@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Global Environment Protecting Technology
Development & Business Promotion Department
Seigo Ichikawa
Tel : +81-4-7131-2273 Fax : +81-4-7133-6631
e-mail : ichikawa_s@hitachizosen.co.jp



市川 誠 吾



西崎 吉 彦



高野 剛 彦



熊谷 直 和