



Kyoto University

京都大学 防災研究所

Disaster Prevention Research Institute

特別緊急共同研究

23U-11

福島原子力発電所から排出される放射性物質を含む汚染水 の処理技術の開発

Development of processing technology for aqueous liquor
containing high level radioactive elements discharged from
Fukushima nuclear power plant

平成 24 年 3 月

March, 2012

研究代表者
Principal Investigator

芝田 隼次
Junji Shibata

特別緊急共同研究報告書

福島原子力発電所から排出される放射性物質を含む汚染水の処理技術の開発
Development of processing technology for aqueous liquor containing high level radioactive elements
discharged from Fukushima nuclear power plant

〔研究代表者〕

氏 名 芝田 隼次

職 名 教授

所属機関名 関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科

所 在 地 (〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35)

所内 (防災研究所) 担当者名: 城戸由能准教授

〔研究分担者〕

氏 名 古屋伸茂樹 主任研究員 産業技術総合研究所兼関西大学客員准教授

氏 名 村山 憲弘 准教授 関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科

氏 名 伊与木 茂樹 准教授 関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科

1. はじめに

福島原子力第1発電所から放射性セシウムやヨウ素を含む高濃度汚染水が海に流出した。これまでに原子炉冷却のために使用された水量は5万トン以上に達しており、高濃度汚染水が海に流出する状況はしばらくの間続くと思われる¹⁾⁵⁾。ヨウ素(131)は半減期が8日であり、2か月後にはおよそ256分の1に減少する。一方、セシウム(137)は半減期が30年であり、60年後にも1/4に減少するに過ぎない。セシウム(134)は半減期が2年であり、両者の比率はセシウム(134)/セシウム(137)として2012年3月時点で1:1である。海水の汚染は日本だけの問題にとどまらず、近隣の国々や魚介類、海草類にも被害を与える。すでに魚介類の被害は起こりつつある。このような緊急事態に鑑みて、高濃度汚染水からセシウムを除去して、これを減容化して保管貯蔵する必要がある。この研究の目的は、高濃度

の放射性物質で汚染された水から半減期 2 年～30 年のセシウムを分離・除去して汚染水を海に放流できるようにすることにある。

高濃度でセシウム(134)とセシウム(137)を含む汚染水について、セシウムを分離・除去して汚染水を無害化したのちに海に放流できるようにする技術の開発を行う。報道などによると、3号機取水口のシルトフェンス内側の海水には、国の基準値の3万2千倍のセシウムが含まれていた時期がある。また、2号機の取水口付近では、基準値の200万倍のセシウムが検出された。発電所近隣の数多くのタンクにも多量の低レベルから高濃度レベルの汚染水が貯められている。これまでに原子炉冷却に使われた水の量は5万トン以上にのぼっており、このような膨大な汚染水が海や河川に流れ出すと、魚介類などの汚染や飲料水の汚染を引き起こす原因になるため、公共用水域に放流する前に汚染水に含まれる主な汚染核種であるセシウムやストロンチウム等の放射性物質を汚染水から除去する必要がある。放射性廃水の放射能レベルは、中レベル ($10^3 \sim 1 \text{ Ci/m}^3$)、低レベル ($1 \sim 10^3 \text{ Ci/m}^3$) および極低レベル (10^3 Ci/m^3 以下) のように分類される。ここで、放射線の強さを表す単位であるキュリーと最近しばしば用いられるベクレルの単位換算は、1キュリー (Ci) は、 3.7×10^{10} ベクレル (Bq) に相当することから換算できる。

汚染水からの放射性セシウムの除去技術としては、フェロシアン化金属塩を使った凝集沈殿法⁶⁾⁸⁾やフロテーション法⁹⁾、およびゼオライト¹⁰⁾に代表されるケイ酸アルミニウム系の鉱物や各種イオン交換樹脂などを使った吸着法などが知られている。また、最近ではクラウンエーテル¹¹⁾などをはじめとした高分子捕集材なども検討されている。これらの処理技術には、いずれも処理後に最終的に発生する放射性物質を含んだスラッジの減容化がもとめられたため、少量の添加によって効果的に放射性物質を捕捉できること、および放射性物質に対して選択的な捕捉が可能であることが好ましい。上記の内、スラッジの減容化を考慮すると凝集沈殿法およびその変法であるフロテーション法が最も処理速度効率的には好ましいといえるが、処理対象の汚染水の成分や pH が様々であることを考慮すると、一次処理として凝集沈殿法またはフロテーション法の後段に二次処理としてゼオライト等の吸着法によるプラント構築することによって、除染処理の高効率性と完全性を確保することが合理的である。特に、福島原発事故現場では、海水を主成分とする汚染水やほう酸を高濃度で含んだ汚染水等が発生しているため、中性から弱アルカリ性にかけて有効な凝集沈殿剤や海水が含むカリウムの吸着による吸着剤のセシウム吸着効果の低下が実際にキュリオン社のゼオライト吸着システムにおいて発生しており、今後の本格的な汚染水処理プラントでは汚染水の成分を正確にモニタリングしながら適切な処理法と処理条件を施すことが求められている。

本報告では、セシウム含有排水について、ゼオライトによる陽イオン交換反応を利用してセシウムをゼオライトによって捕捉・除去することを検討する。ゼオライトは天然に存在する鉱物であり、極めて安価な物質である。石炭飛灰や製紙焼却灰のような Al や Si を多く含むと水酸化ナトリウムを用いて、これを水熱合成してつくることができる^{12)~15)}。廃棄物の利用の面でも貢献できる。ゼオライトは 4 モル/kg 程度の交換容量を持ち、これは陽イオン交換樹脂に匹敵する交換容量である。ゼオライトによるセシウムの陽イオン交換反応、イオン交換量や交換速度、適用する装置について検討する。セシウムを補足したゼオライトは貯蔵・保管する必要があるので、連続通水できる攪拌槽型の処理装置を設計・利用する。試料のセシウムには、放射性を持たない安定同位体であるセシウム(133)を使用する。化学的性質には変わりがないので、安定同位体であるセシウム(133)によって分離・除去試験を行って得た成果を放射性物質に適用することが可能である。

2. 試薬および実験方法

試薬として、安定同位体であるセシウム(133)を含む塩化物から 100ppm に調整した溶液を用いた。セシウムの定量分析には原子吸光分光光度計 (AA-7000、島津製作所) を使用した。情報提供されている放射性物質の濃度単位は、大気中の放射性物質質量についてマイクロシーベルト単位で、液や固体中の放射性物質質量についてベクレル単位で表現されている。実験化学者が分析機器で測定する濃度単位は通常 ppm (mg/kg, mg/L) である。そこで、ベクレル単位と ppm 単位の両者の換算図を Fig.1 に示した。佐藤ら (東北大学) の情報提供によるものである。放射性物質質量としては極めて高い値が検出されているが、ppm 濃度単位に換算すると 320 万 Bq/cm³ は 1ppm に相当する¹⁾。原子吸光法によるセシウムの分析下限は 0.1ppm であるので、ここではセシウム濃度を 100ppm として実験を行った。

陽イオン交換体として用いたゼオライトは、石炭灰フライアッシュと NaOH または KOH を出発原料にして、オートクレーブ中で 120~180℃、反応時間 24 時間で水熱合成して調製したものである。アルカリ源と反応温度によって Na-P 型ゼオライト、K-CHA 型ゼオライト、K-H 型ゼオライト、Na-HS 型ゼオライトが生成する^{14),15)}。これら 4 種のゼオライトは、石炭灰フライアッシュをアルカリ水熱処理して得られる代表的なものである。反応条件による生成ゼオライトの種類は Table 1 に示されている。得られたゼオライトの比表面積は 68~32m²/g である。得られたゼオライトの粒子径は、メジアン径で 20~27μm である。粒子径測定にはレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 (LA-950、(株)堀場製作所) を用いた。測定結果は Fig.2 に示されている。

セシウムの吸着除去試験では、まず回分操作により吸着速度と吸着平衡を調べた。0.01g のゼオライトとセシウムを含む水溶液 50cm³ を 100cm³ のエルレンマイヤーフラスコに入れて、マグネティックス

ターラーで所定時間攪拌することによって回分除去試験を行った。セシウムの吸着速度と吸着平衡だけではなく、連続除去試験を行った。これまで報告されてきた多くの研究成果はいろいろな吸着剤を用いて吸着平衡を調べたものである¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。現実の汚染水処理を考えると、一定量の吸着剤またはイオン交換剤でどれくらいの量のセシウムが除去できるか、一定濃度のセシウム含有水をどれくらい長期間処理できるかを明らかにすることが重要である。装置設計を可能にする知見を得ることが必要である。連続通水試験装置を Fig.3 に示した。通水は下から上向きで、上部で液はオーバーフローする。オーバーフローした液を一定時間ごとに採取して、セシウム濃度を測定した。吸着剤やイオン交換体を用いる工業的な吸着処理には、回分式操作、向流多段操作、カラム式操作、流動層式操作がある。ここでは、20 μm 程度の大きさのゼオライトを使って処理可能な流動層式操作に相当する操作形式を選んだ。

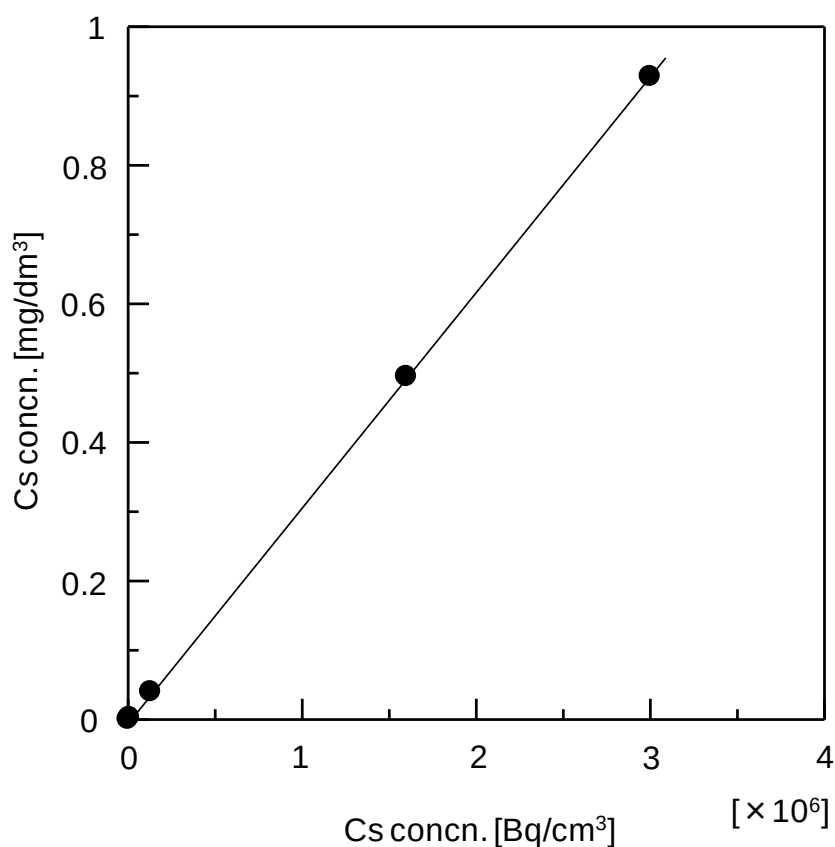
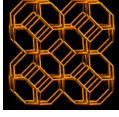


Fig.1 Bq単位と液中のppm濃度の関係

Table1 種々のゼオライトの物性

	Reaction condition		Specific surface area [m ² /g]	Pore size [Å]	Structure of zeolite
	Alkali source	Temp., Time			
Na-P	3.0mol/dm ³ NaOH	393K, 24h	68.2	4.5 × 3.1 2.8 × 4.8	
K-CHA	3.0mol/dm ³ KOH	413K, 24h	59.1	3.8 × 3.8	
Na-HS	4.0mol/dm ³ NaOH	393K, 24h	50.5	2.2	
K-H	3.0mol/dm ³ KOH	453K, 24h	31.8	2.6	No data

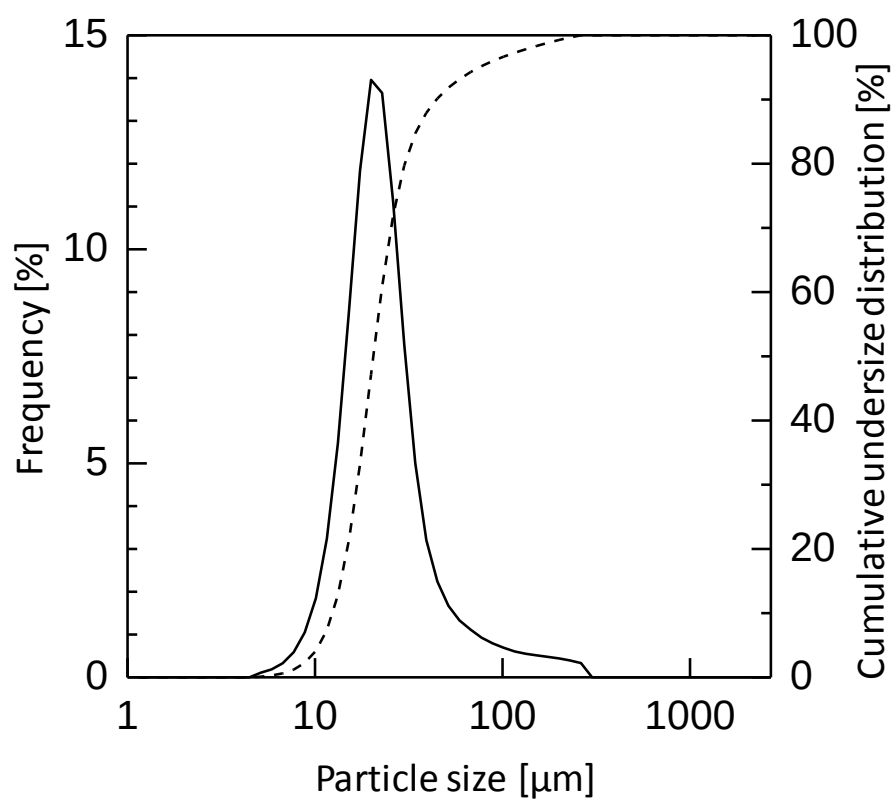


Fig.2 ゼオライトK-CHAの粒子径

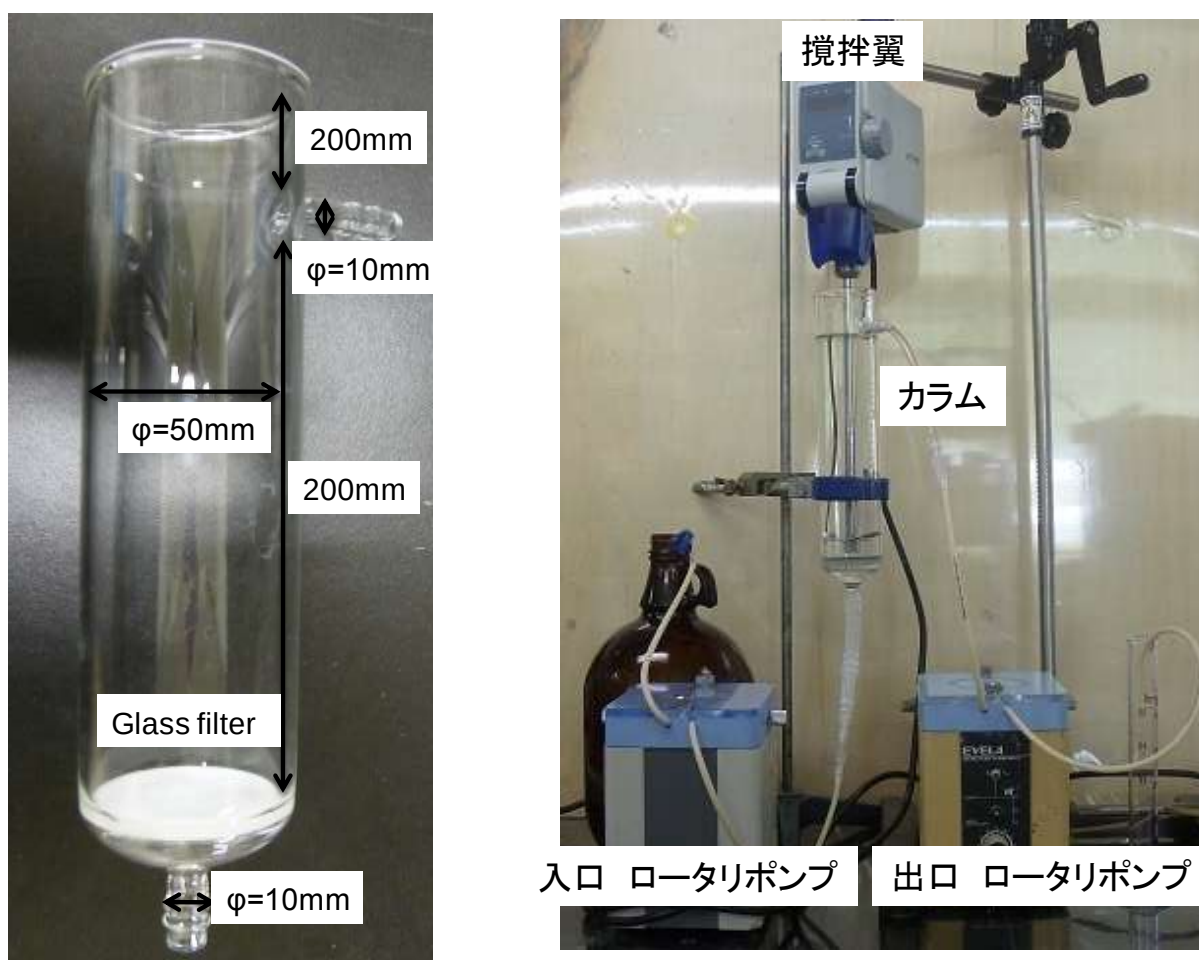
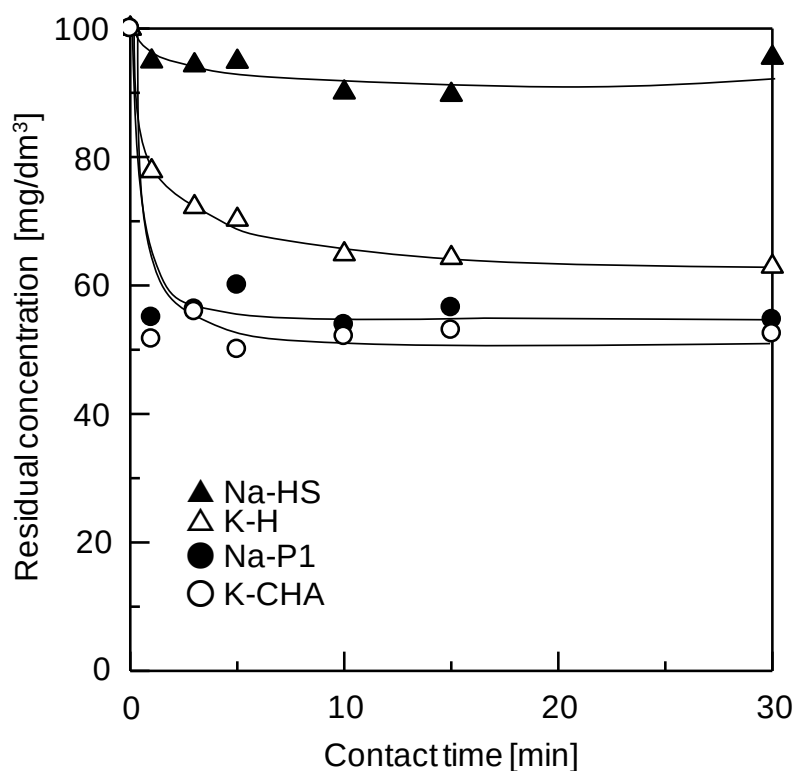


Fig.3 連続通水試験装置

3. 実験結果および考察

4種類のゼオライトを用いて、初濃度 100ppm のセシウム溶液からの吸着速度を調べた結果を Fig.4 に示す。ゼオライトによるセシウムの吸着速度は速く、どのゼオライトを用いても 5-10 分で吸着平衡に到達する。この吸着速度は、もしゼオライトをカラム操作で使用する時に SV12-6 の通液速度が可能であることを意味する。すなわち、5 分の滞留時間で平衡に到達することから、これは SV12 の通液速度に相当し、10 分の滞留時間は SV12 の通液速度に対応する。カラム操作での使用を可能にするには、内部まで有効に使える吸着剤ペレットをいかにして作成できるかどうかにかかっている。平衡吸着量のもっとも高いゼオライトは、K をイオン交換性陽イオンとしてもつ CHA 型ゼオライトである。ほぼ同程度の吸着量を示すものは、Na イオン交換性陽イオンとしてもつ P 型ゼオライトである。これらは、ゼオライトのもつ細孔径(3.8Å)とセシウムのイオン半径(1.74Å)とが近いことによるものである。



Solid: liquid; 0.01g:50cm³

Fig.4 種々のゼオライトによるCs⁺の吸着速度

4種類のゼオライトによるセシウムの吸着等温線を作成すると、Fig.5 のようになる。吸着等温線はラングミュアー型であり、飽和吸着量は K-CHA 型ゼオライトが 1.65eq/kg で、Na-P 型ゼオライトが 1.60eq/kg であることがわかる（その他のゼオライトについては Table 2 参照）。セシウムのモル質量は 133g/mol であるので、上記の飽和吸着量は、1kg の K-CHA 型ゼオライトを用いると 213g のセシウムを吸着できることに相当する。

Fig.6 は連続通水試験装置によるセシウムの通水試験結果を示している。用いたゼオライトは 4 種類のものである。ゼオライトの使用量は 1g、セシウム初濃度 100ppm、液の平均流速 14cm³/min、装置内での液の平均滞留時間は 27 分である。平均流速や装置内の平均滞留時間は、先の吸着速度の結果 (Fig.4) から決定してものである。通水初期には装置出口のセシウム濃度は入口濃度である 100ppm の 1/10 以下であり、任意に 90%のセシウム除去を使用可能領域と決めると、K-CHA 型ゼオライト使用時には 640cm³ の処理が可能である。同様に、Na-P 型ゼオライトでは 520cm³ の処理が、K-H 型ゼオライトでは 290cm³ の処理が可能である。Na-HS 型ゼオライトでは目的のセシウム除去は達成できない。Fig.6 は一種の破過曲線に相当する図である。破過曲線を破過点までで図積分すると連続通水試験

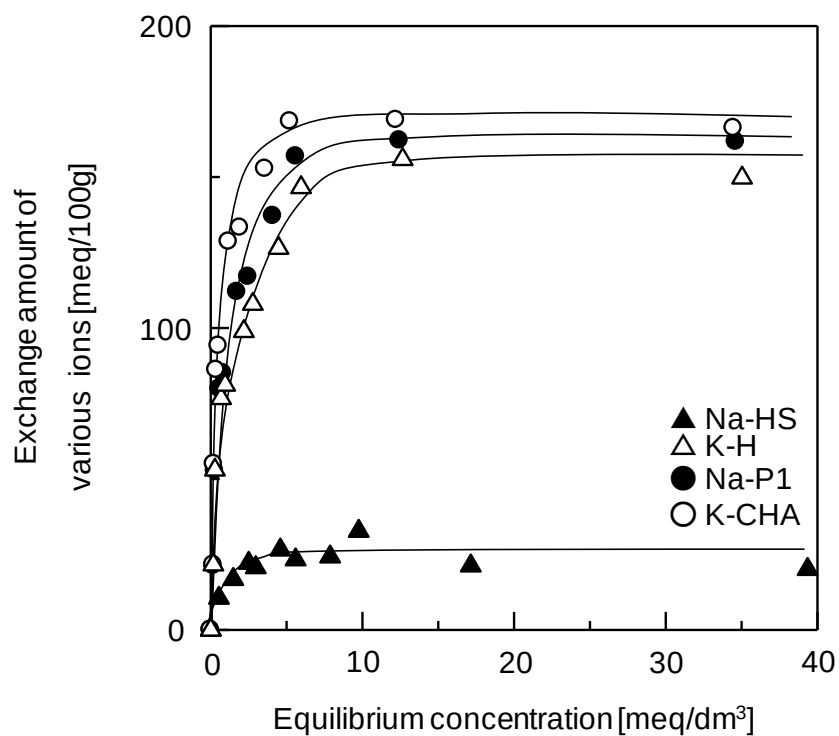


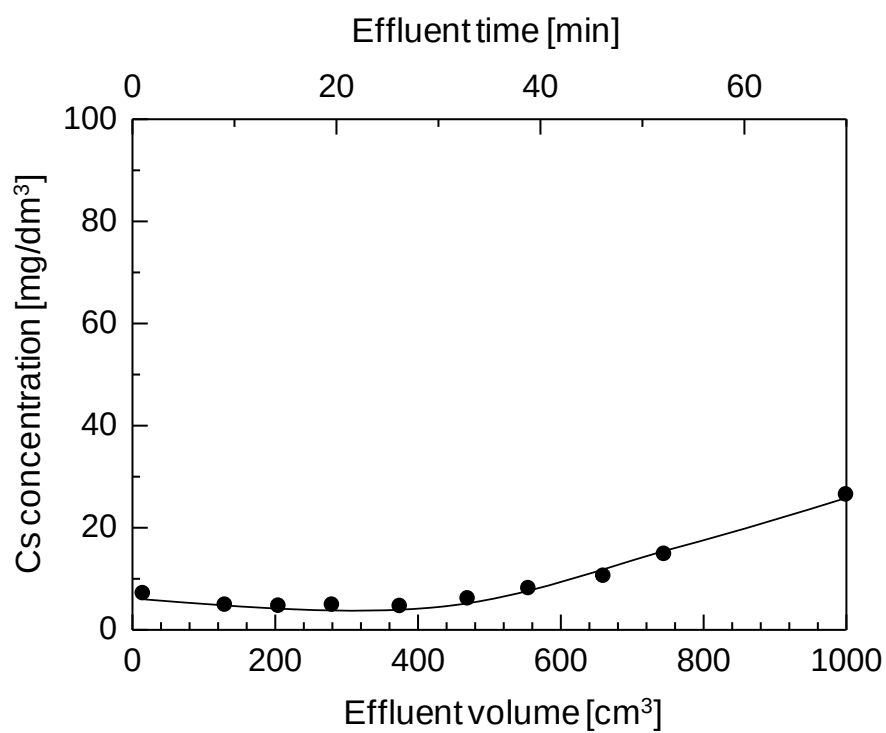
Fig.5 種々のゼオライトによるCs⁺の吸着等温線

Table2 種々のゼオライトによるCs⁺の飽和吸着量

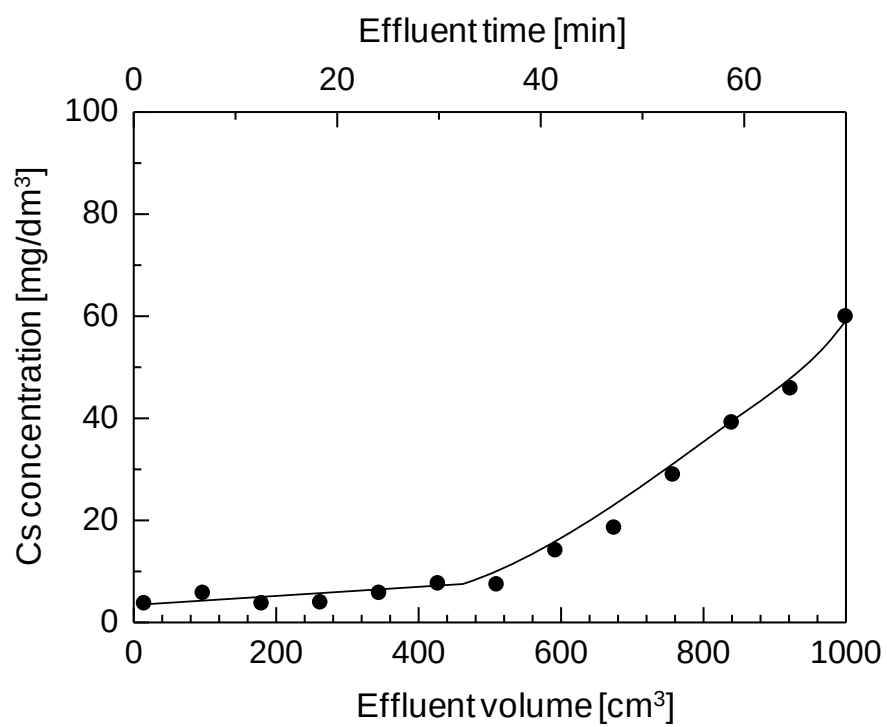
	Cs ⁺
K-CHA [eq/kg]	1.65
Na-P1 [eq/kg]	1.60
K-H [eq/kg]	1.50
Na-HS [eq/kg]	0.20

で吸着したセシウム量が求められ、セシウムの飽和吸着量との比をとると、ここからゼオライトの利用率が算出される。K-CHA 型ゼオライトのとき利用率は 50%、Na-P 型ゼオライトでは利用率は 40% となる。装置内で完全平衡化されていないのであって、この装置の装置効率 は 40-50% と評価することができる。

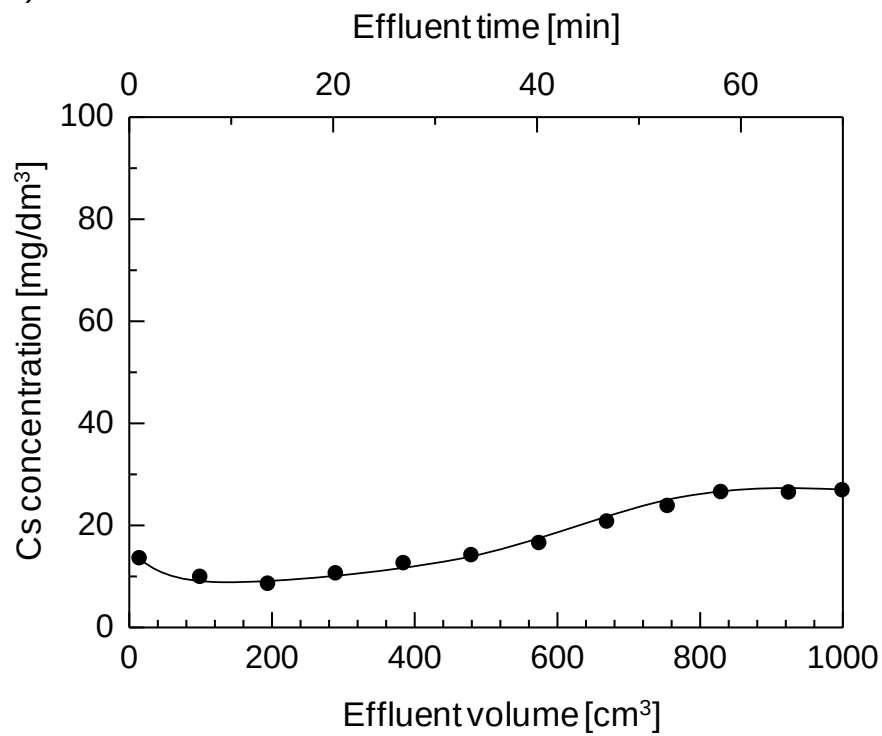
1) K-CHA



2) Na-P



3) K-H



4) Na-HS

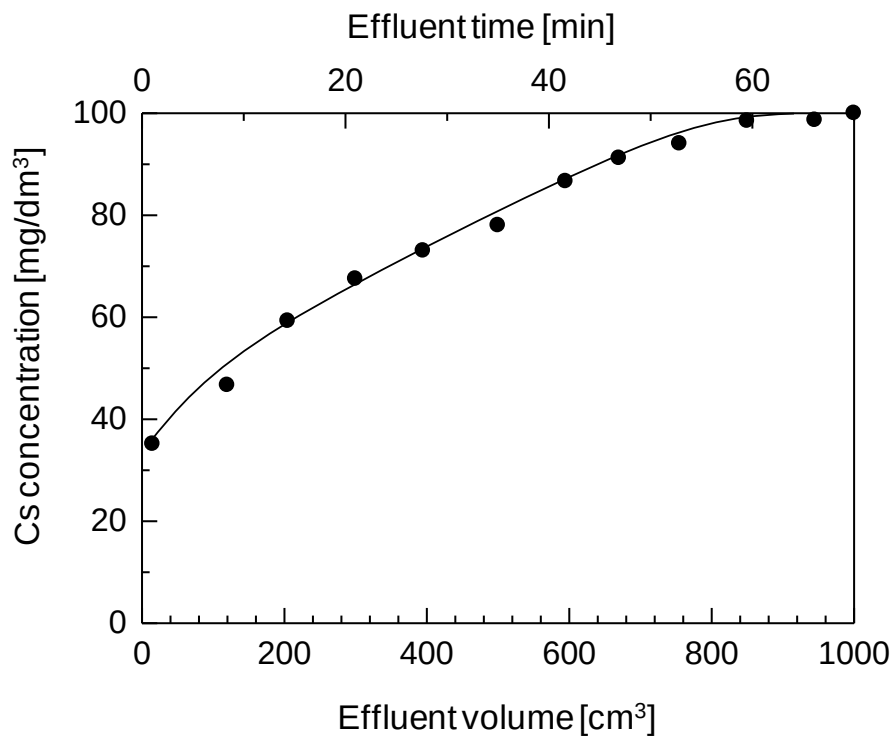
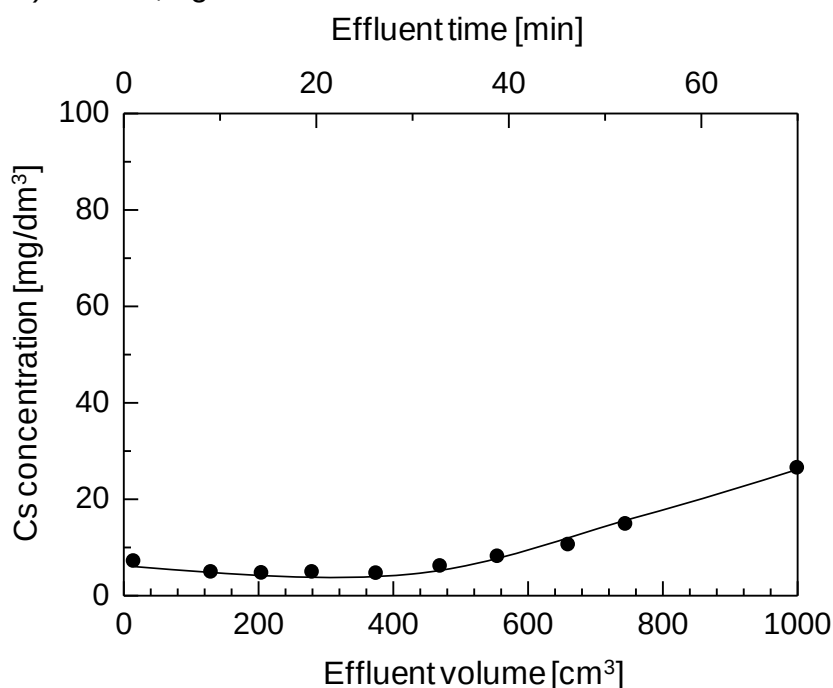


Fig.6 4種のゼオライトを用いたときの
通液量と装置出口濃度の関係

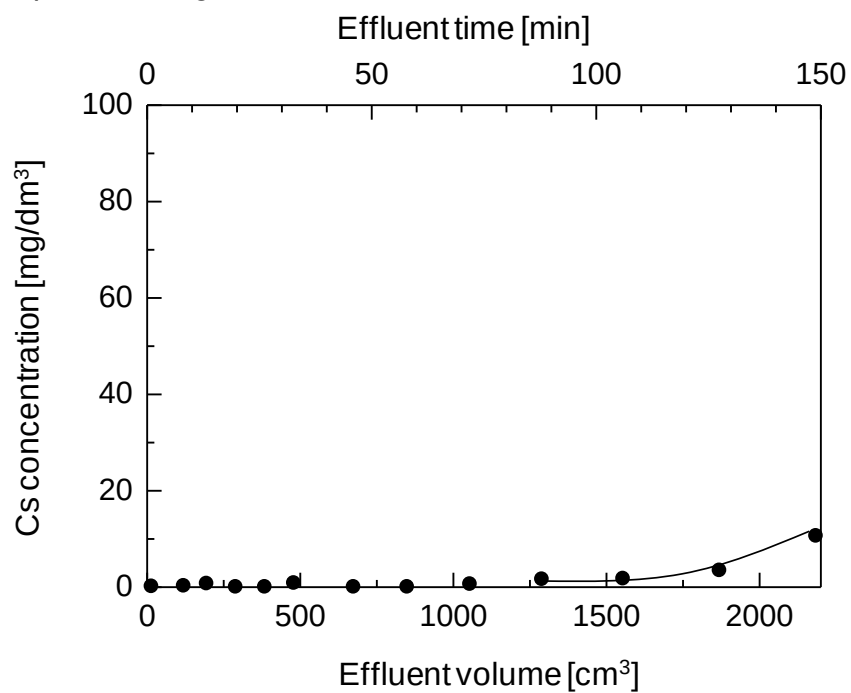
これまでの研究からもっとも優れたセシウム吸着特性を示した K-CHA 型ゼオライトを用いて以後の研究を行った。Fig.7 はゼオライト添加量を 1-10g に変えて、連続通水試験装置で行ったセシウムの通水試験結果を示している。ゼオライトの使用量は 1-10g、セシウム初濃度 100ppm、液の平均流速 $14.5\text{cm}^3/\text{min}$ 、装置内での液の平均滞留時間は 26 分である。後に示すように、あるセシウム濃度の汚染水をどれくらいの規模で処理できるかを評価するために行ったものである。図から、セシウムの除去率 90%基準で 1g の K-CHA 型ゼオライトを用いると 640cm^3 の通液が可能であり、5g のゼオライトを用いると 2200cm^3 の通液処理が、10g のゼオライトでは 5000cm^3 の通液処理が可能になることがわかる。たとえば、10g のゼオライトを用いた時について考えると、吸着剤としての利用率は 22%で、吸着したセシウム量はおよそ 100mg である。この処理用は、セシウム濃度を 1ppm とすると、500L の汚染水を処理できることに相当する。

セシウム初濃度を 50-100ppm に変化させて、連続通水試験装置を用いてセシウムの通水試験を行った結果は Fig.8 に示されている。ゼオライトの使用量は 1g、セシウム初濃度 50-100ppm、液の平均流速 $14.2\text{cm}^3/\text{min}$ 、装置内での液の平均滞留時間は 26 分である。このような実験の目的は、先と同様に、あるセシウム濃度の汚染水をどれくらいの規模で処理できるかを評価するためである。図から、セシウム初濃度が 50ppm の時、セシウムの除去率 90%基準で、 950cm^3 の汚染水の処理が可能である。初濃度 75ppm の時には 800cm^3 の汚染水量を処理でき、初濃度 100ppm のとき 汚染水 64cm^3 を処理可能であることがわかる。

1) K-CHA; 1g



2) K-CHA; 5g



3) K-CHA; 10g

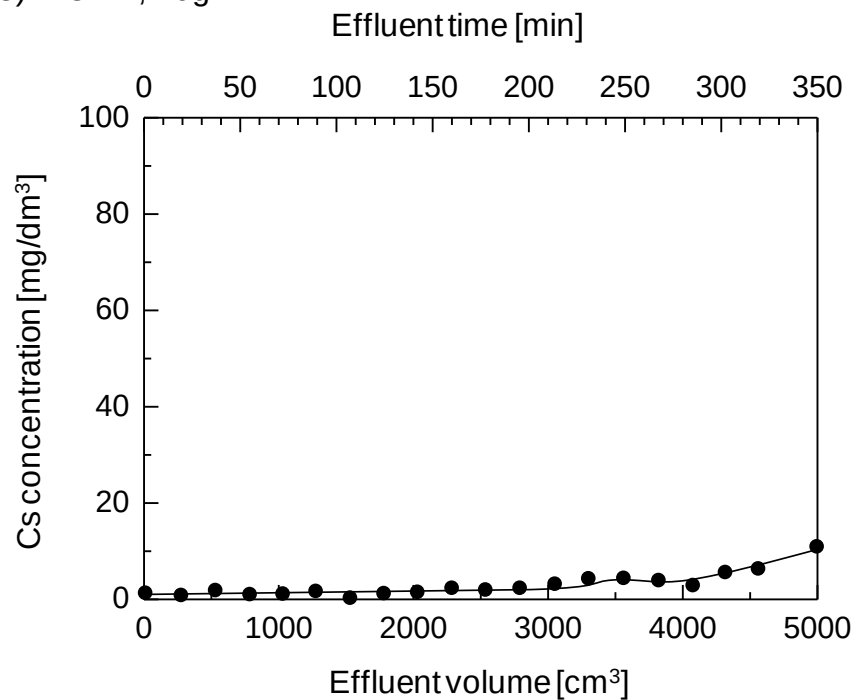
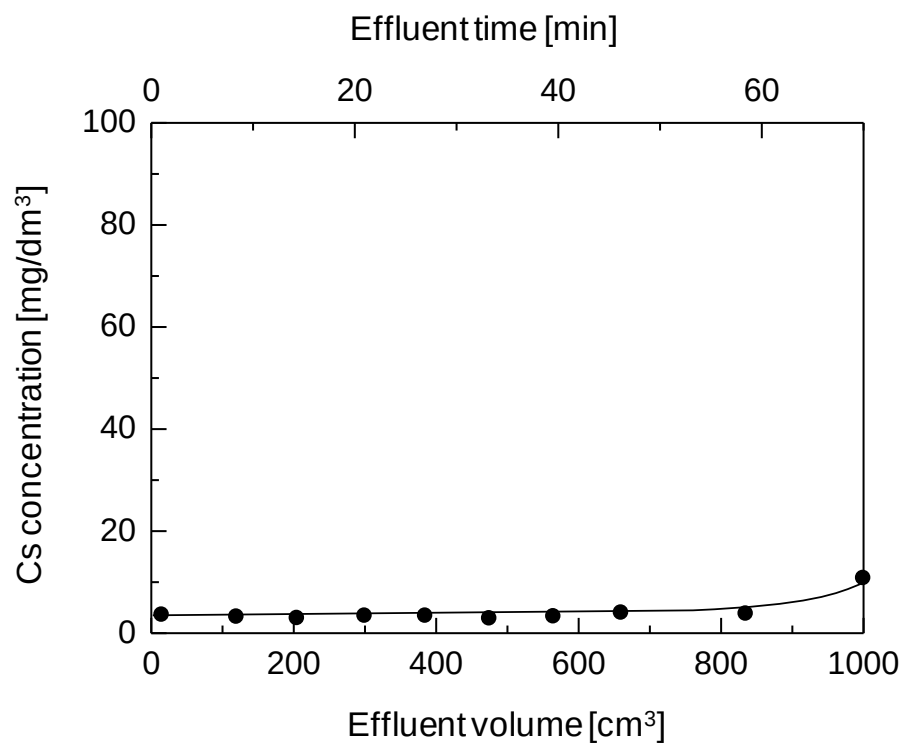
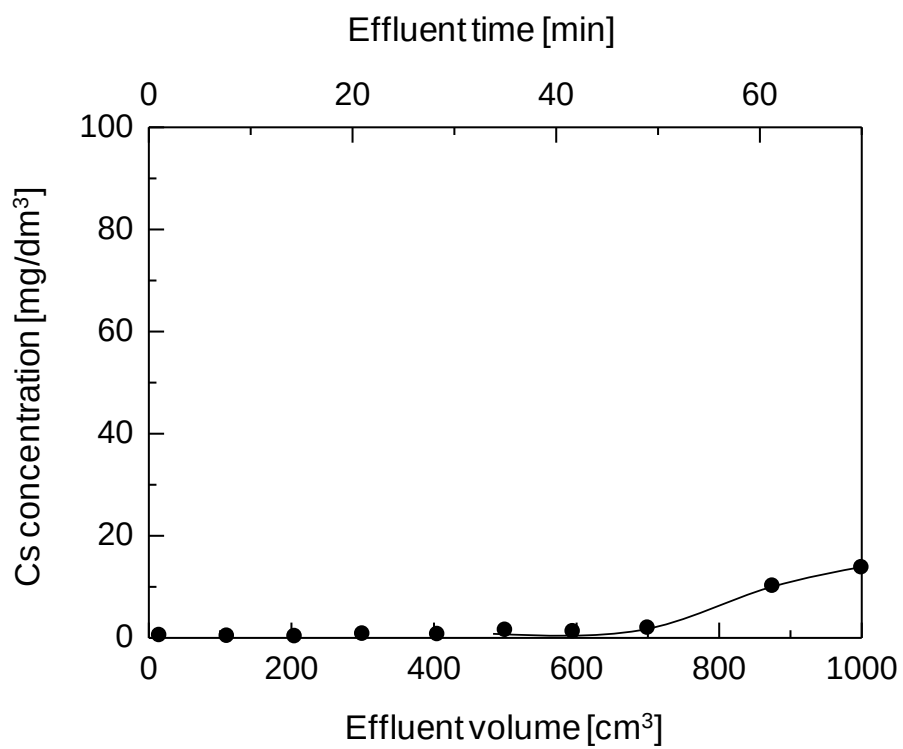


Fig.7 ゼオライトK-CHAの添加量を変えたときの
通液量と装置出口濃度の関係

1) Initial Cs⁺ concn. ; 50mg/dm³



2) Initial Cs⁺ concn. ; 75mg/dm³



3) Initial Cs+ concn. ; 100mg/dm³

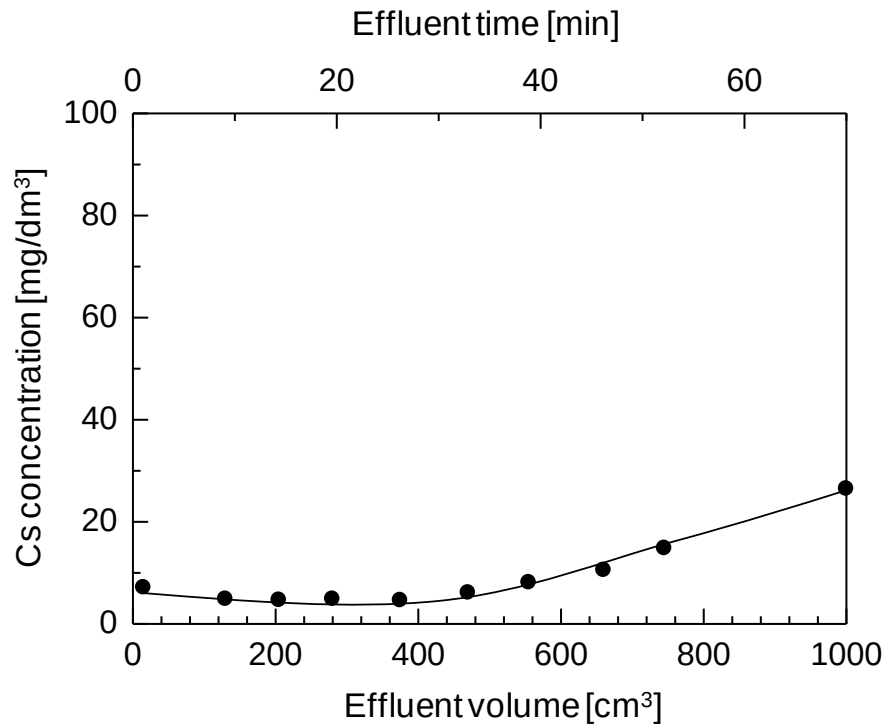


Fig.8 セシウム初濃度を変えたときの
通液量と装置出口濃度の関係

K-CHA 型ゼオライトの添加量を 1-10g に変えて連続通水試験装置によりセシウムの通水試験を行った結果である Fig.7 から、ゼオライトの添加量と破過点までの通液量の関係を描くことができる。Fig.9 はその結果を示したものである。両者の関係は直線となり、次のような評価をすることができる。10g の K-CHA 型ゼオライトを用いて 1ppm の濃度でセシウムを含む汚染水をこの装置と考え方で処理すると 500L の液量を処理することができる。10g のゼオライトを用いると 1ppm のセシウム濃度の汚染水を 500L 処理でき、セシウム濃度を 0.1ppm とすると、5m³ の汚染水を処理でき、1kg のゼオライトを用いて 0.1ppm のセシウム汚染水を処理すると 500m³ の液の取り扱いが可能になる。

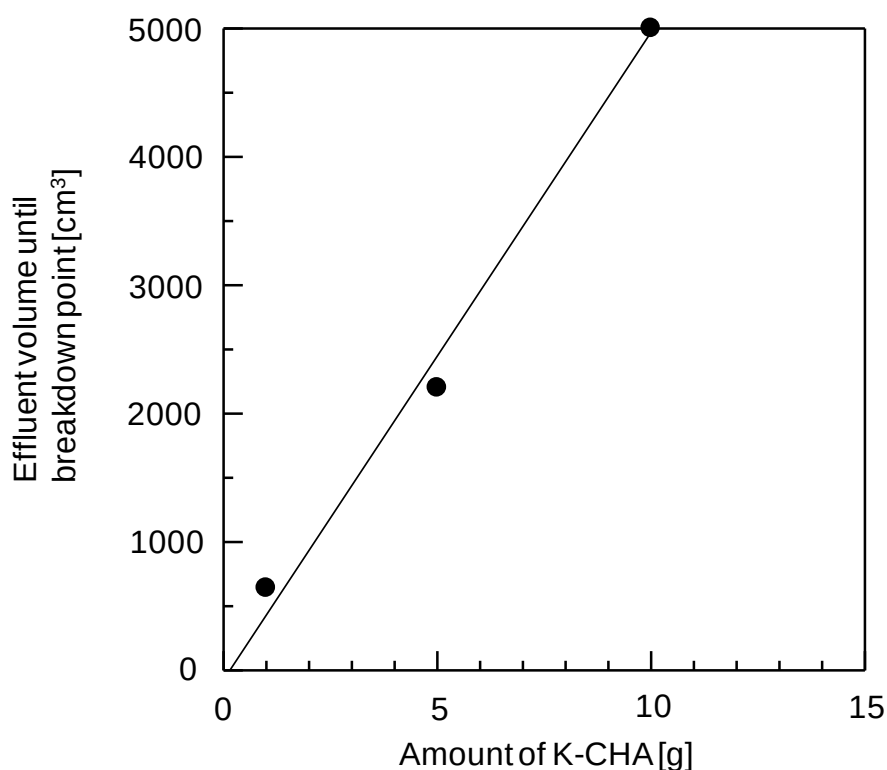


Fig.9 ゼオライトK-CHA添加量と破過点
までの通液量の関係

セシウム初濃度を 50-100ppm に変化させて 1g のゼオライトを用いて連続通水試験を行った結果である Fig.8 を用いると、Fig.10 のセシウム初濃度と汚染水の通液量の関係が得られる。両者の関係は直線となり、ここから低濃度のセシウム汚染水を処理するときの処理液量を推算できる。1g のゼオライトを用いて 0.1 ppm のセシウム汚染水を処理するとき、処理できる液量は 1300cm^3 である。もし、1kg のゼオライトを用いて 0.1ppm のセシウム汚染水を処理するなら、 1.3m^3 の液処理が可能である。Fig.9 と Fig.10 からの汚染水処理量の推算には、385 倍の液量の違いが生じる。このあたりの推算には問題が残るが、このような連続通水型装置を用いて、極めて多量の汚染水の処理が可能であることがわかる。

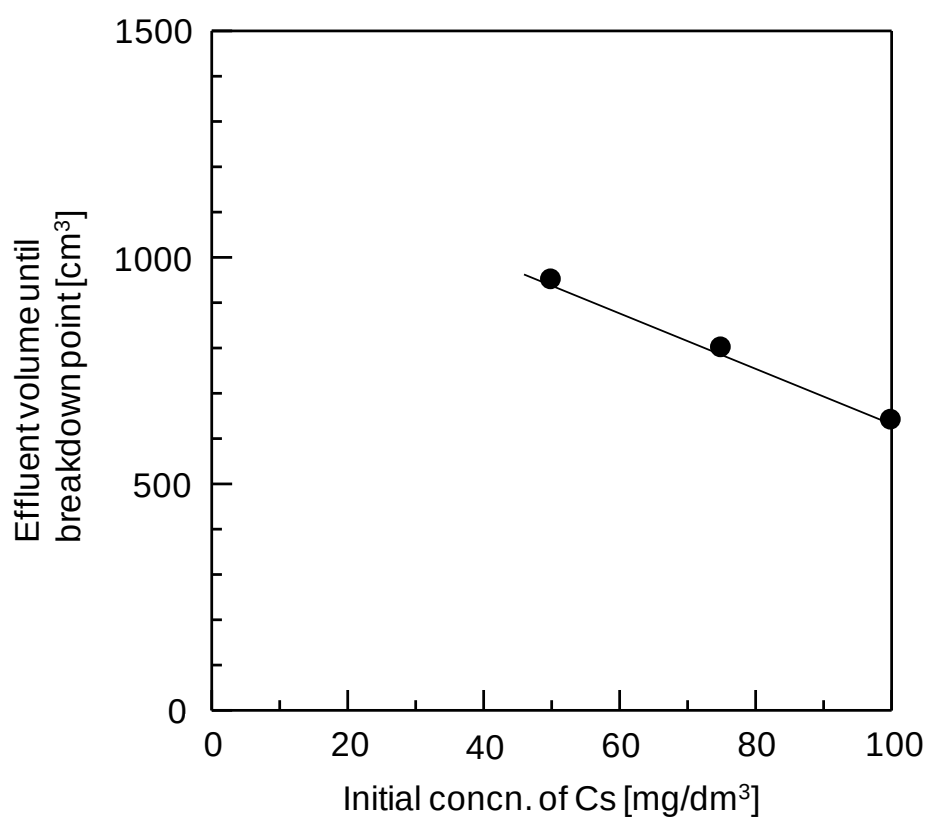


Fig.10 初濃度と破過点までの通液量の関係

4. おわりに

この研究では、いくつかの合成ゼオライトを用いてセシウム汚染水の連続処理を行うという観点で実験を行ってきた。多くの研究は吸着剤によってどれくらいの量のセシウムが平衡到達時に除去できるかという観点での研究であったと思う。連続通水試験装置を用いて、連続処理でのセシウム汚染水の処理量を推算しようとしたのは、このような背景からである。

工業操作のモデル図と考え方を Fig.11 にまとめた。この研究では、90%除去の点を破過点として、種々の図を作成してきた。セシウムの完全除去には、何段かの装置を連続に用いる必要がある。たとえば、3 段の連続通水装置を通すと、セシウムの 99.9%が除去できることになる。ゼオライトの一部は処理済み汚染水とともにオーバーフローするので、最終段の次にゼオライト凝集・回収槽を設置して、ここに高分子凝集剤を添加してゼオライトを回収する。

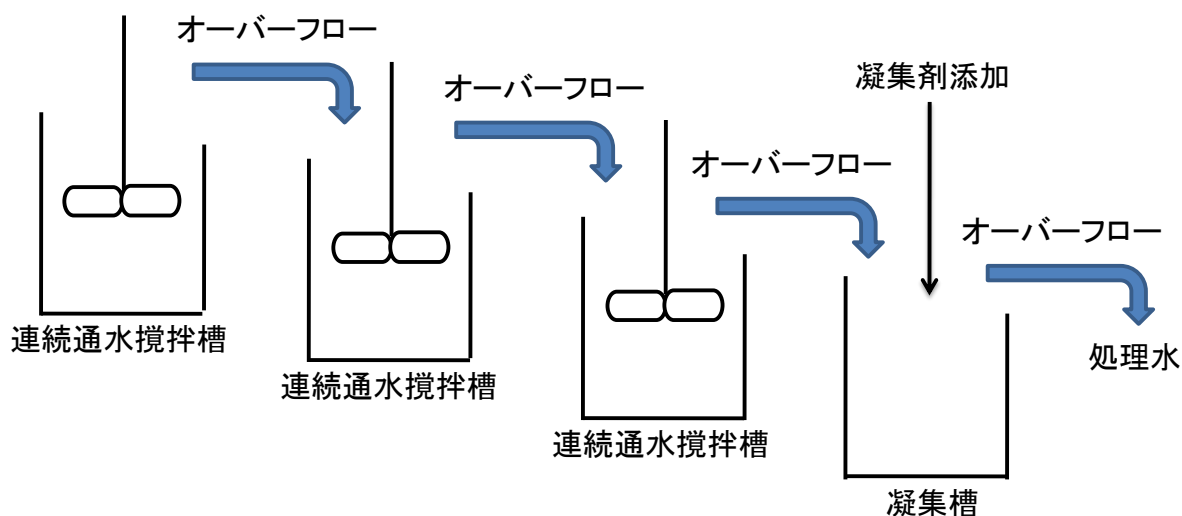


Fig.11 工業的操作の考え方

謝辞

この研究を支援いただきました京都大学防災研究所に御礼申し上げます。共同研究の機会を与えていただきました故小尻利治教授に心から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 三村均, 佐藤修彰, 桐島陽: 福島第一原子力発電所の汚染水処理の技術・課題 放射能高汚染水からの吸着剤によるセシウムの選択的分離, 原子力 eye, Vol.57, No.8, pp.7-12 (2011)
- 2) 福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ集, 日本原子力学会バックエンド部会 HP, (2011)
- 3) Yildiz B., Kis M. and Erten H.N. : The sorption behavior of Cs^+ ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: sorption kinetics and thermodynamics, J Radioanal Nucl Chem, Vol.288, No.2, pp.475-483 (2011)
- 4) K. Murakami, T. Wajima, T. Kato, K. Sugawara and T. Sugawara : Thermodynamic and kinetic studies on Cs^+ and Sr^{2+} exchange in natural zeolite from Akita, Japan, Toxicol Environ Chem, Vol.91, No.5/6, pp.1023-1034 (2011)
- 5) 三村均, 山岸功: セシウム高除染用吸着剤の物性および吸着特性, 日本イオン交換学会誌, Vol.23, No. 1, pp.6-20 (2012)

- 6) W.W. Schulz, T. R. Mckenzie: U. S. AEC Report, TID-7517, Part I, p. 300, (1956)
- 7) G. B. Barton et al: *Ind. Eng .Chem.*, 50, p. 212, (1958)
- 8) G. J. Mohanrao, T. R. Folsom: *Analyst*, 88, p. 106, (1963)
- 9) Y. Koyanaka : Untersuchungen über die Flotationsmethode - Die Abtrennung von Literaturabteilung, KFK- tr-228, (1966)
- 10) 須郷 高信 : 東日本大震災後の放射性物質汚染対策、第 3 章総説、放射性物質による水質汚染の現状と対策技術, p. 161-171, (2012)
- 11) 瀬古 典明 : 東日本大震災後の放射性物質汚染対策、第 3 章第 4 節、放射性物質による水質汚染の現状と対策技術, p. 204-210, (2012)
- 12) 逸見彰男 : 産業廃棄物のゼオライト転換による再資源化有効利用技術開発, ニューテクノロジー &サイエンス, 東京 (1994)
- 13) R. Szostak : *Handbook of Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992)
- 14) 芝田隼次, 吉田晋輔, 村山憲弘, 山本秀樹 : 石炭灰フライアッシュからの potassium-chabazite の生成挙動, 資源と素材, Vol.118, No.5,6, p.419-424 (2002)
- 15) N. Murayama, M. Tanabe, H. Yamamoto and J. Shibata : Reaction, mechanism and application of various zeolite syntheses from coal fly ash, *Materials Transactions*, Vol.44, No.12, pp.2475-2480 (2003)
- 16) El-naggar M.R., El-kamash A.M., El-dessouky M.I. and Ghonaim A.K.:Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions, *J Hazard Mater*, Vol.154, No.1-3, pp.963-972(2008)
- 17) 森本和也, 佐藤久子, 田村堅志, 梅村泰史, 山岸皓彦 : 粘土鉱物による放射能汚染水の浄化の試み, 粘土化学, Vol.50, No.2, pp.41-44 (2011)
- 18) 西澤邦秀, 實吉敬二 : 福島第一原発事故によって汚染された土壌中の放射性物質の除去に関する中間報告, : 日本放射線安全管理学会誌, Vol.10 No.2 ,pp.152-171 (2011)