

[様式 2 (汚染水処理対策委員会に報告し、一般公開となるものです)]

御提案書	
技術分野	③ ② (「技術提案募集の内容」の該当番号を記載願います)
御提案件名	ハニカム成型体による海水からの Cs, Sr の選択的分離・濃縮および安定固化
御提案者	三村 均
<p>1. 技術等の概要 (特徴、仕様、性能、保有者など)</p> <p>東日本大震災により発生した福島第一原子力発電所事故においては、海水等冷却材の原子炉注入により、原子炉およびタービン建屋内の地下の溜まり水や、敷地内のトレンチなどに放射性物質を多く含んだ数万トン規模の高レベル汚染水が発生し、作業障害や環境汚染を起こしており、今後 30 万トン以上になると予想されている。現行の循環注水冷却システムにより冷温停止状態が達成されているが、恒久的な除染システムの継続には、選択的吸着性が高く、操作効率性が高く、かつ安価な新規吸着剤の開発が不可欠である。特に、港湾内の海水の浄化 (海水中の放射性物質の除去等) に関しては、環境対策を実施する上で極めて重要な課題である。東北大学では、各種 Cs, Sr 吸着剤の基礎的な吸着特性、キャラクターゼーション、破過特性、溶離特性、固体廃棄物の固化特性について明らかにしてきた。</p> <p>ゼオライトは構造および吸着特性に関して、トンネル状孔路および提灯型ケージを有する Cs 選択性ゼオライト (モルデナイト、フェリエライト、クリノプチロライト、チャバサイト) と、三次元的なかご型構造を有する Sr, Co 選択性ゼオライト (A 型、X 型ゼオライト) に大別される。これらゼオライトに吸着した Cs, Sr は高温焼成により Cs 揮発性を抑え、安定な固化体とすることが可能である。このことは、ゼオライトは Cs, Sr 吸着能を有すると共に、ガストラップ機能、自己焼結機能を有していることによる。</p> <p>高除染用吸着剤に関しては、従来より、独自の含浸・析出法を用いて、粒状の各種ゼオライト担体に高除染吸着剤を担持し、Cs の選択的吸着特性を明らかにしてきた。高除染吸着剤自体 (不溶性フェロシアン化物およびヘテロポリ酸塩) は、Cs 吸着能はきわめて高いが、熱分解しやすく、Cs 揮発性が高く、そのままでは焼成による安定固化は困難である。ゼオライト担体のマクロ孔内に高除染吸着剤を担持させた複合体では、安定固化時に問題となる Cs の揮発をトラップ機能により抑制し、Cs を安定固化可能である。固化担体としてのゼオライトは、わが国の安価な天然産ゼオライトが利用でき、ゼオライトの含有率や混合率を変化させることにより固化操作の自由度は高く、わが国独自の効率性が高い除染処理、安定固化処理システムの構築が期待できる。</p> <p>以上の経緯を基に、ゼオライトの高機能化を図る手段として、従来の粒状ゼオライトカラムに代わり、ハニカム成型体による Cs, Sr の分離濃縮が考えられる。ゼオライトは従来、ハニカム化が困難であったが、集積ゼオライト成型体にみられるように、成型体であり、かつポーラスなものが要求されており、新たな素材化が実現している。セラミックス繊維を骨格として、これにスラリー状ゼオライトを含浸させている。ハニカム成型体は無機繊維に、ゼオライト微粉末を含浸させているが、さらには、高除染吸着剤 (不溶性フェロシアン化物) をゼオライト担体に担持させてハニカム状にすることも可能である。ハニカム成型体は、除染操作の安全性の向上が図れ、通液速度を大幅に向上でき、処理速度が飛躍的に増加すると考えられる。ハニカム成形体には、Sr 選択性の高い A 型、X 型ゼオライト膜でも構成できることから、Cs の高度除染のみならず、現在課題とされている Sr の除染にも有効と考えられる。セラミック・ペーパーのコーティング加工が使える、<u>4m φ の大型のモジュールも製造可能</u>とされている。</p> <p>従来の粒状ゼオライトおよび高除染吸着剤を用いたカラム除染システムをより高度化し、特に海水から</p>	

の Cs, Sr の分離濃縮に高効率な処理システムの構築が可能と考えられる。



図1 ゼオライト含浸ハニカム成型体の概観

2. 備考（以下の点など、可能な範囲で御記入いただけますようお願いいたします）

・開発・実用化の状況（国内外の現場や他産業での実績例、実用化見込み時期を含む）

大学での基礎研究の段階である。ゼオライトハニカム成型体への Cs, Sr の基礎的なバッチ吸着特性、キャラクターゼーションおよび加熱変化が明らかにされている。

(1) Cs, Sr の分配特性と Cs, Sr の飽和吸着量：液固比 (V/m) $80 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、初期 pH 3.1 で、Cs, Sr 担体濃度 10 ppm、放射能濃度 $3.7 \times 10^2 \text{ Bq/ml}$ の溶液条件下で分配係数を測定した。Cs の K_d 値は、 $4.8 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Cs 吸着率 98.2%, 平衡 pH 8.7)、Sr の K_d 値は $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Sr 吸着率 99.6%, 平衡 pH 8.9) であり Cs, Sr に高い吸着性を示す。Cs, Sr の担体濃度を 1,000 ppm として放射能測定による Cs, Sr の飽和吸着量は、それぞれ 0.874, 1.94 meq/g・ハニカム成型体である。ゼオライト正味の飽和吸着量から推定すると、ゼオライト含有量は 41-47%程度である。

(2) 加熱変化：0.1 M CsCl, 0.1 M SrCl₂ 溶液で数回処理し、飽和吸着処理した後、熱分析 (DTA-TG) を行なった。また、加熱処理 (1,000°C-1 時間、1,200°C-1 時間) 後の相変化を調べた。Cs 吸着ハニカム成型体は、1,000°C 加熱でも Cs 揮発率は 0.5% と低く、ポルサイト ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) に結晶化する。Sr 吸着ハニカムは 870°C で一旦無定形となりそれ以上の加熱では Sr 長石 ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) に結晶化する。このように、Cs, Sr 吸着後、プレス焼結により大幅な減容化および安定固化が可能である。

(3) ハニカム成型体の利点：ハニカム成型体の利点としては、以下の項目が優れている。

- (1) 実海水からの Cs, Sr の吸着速度は、微粉末含浸のため従来の粒状品よりも大きい。
- (2) カラムへの充填、取り外しが容易であり、水中での微粉末の離脱も認められない。
- (3) 大型モジュールによる海水通液（循環通液）後、プレス減容、さらには安定固化が可能。
- (4) 含浸ゼオライトの種類は多く、含浸量、担体材質、空隙率の調整可能。
- (5) 含浸したゼオライトへ高除染吸着剤（不溶性フェロシアン化物等）の担持により、より高い Cs 選択性が付加出来る。また、チタン酸カリの含浸により、Sr 選択性の向上が図れる。含浸ゼオライトの種類により Co の吸着も可能である。

・開発・実用化に向けた課題・留意点

実海水を用いた循環通水による Cs, Sr 吸着性能の評価は現在検討中である。含浸する吸着剤および担体の無機繊維材質、形状をコントロールすることにより多核種除染への対応も可能である。大学での基礎研究段階であり、実用化に向けた大型化、化学工学的評価は今後の課題である。

ハニカム成型体は高い空隙率を有し、各種ゼオライト微粉末が含浸できる。このため気相吸着として、重水、トリチウム水蒸気の分離の可能性も有する。従来より、各種ゼオライトによるトリチウム水蒸気の分離は多くの報告があり、簡便で経済的な方法である。X型、Y型ゼオライトが高いT-H交換能力を有していることが報告されており、ゼオライト細孔内の特殊場での同位体交換が進行するためである。このように、ハニカム成型体は、蒸発法での気相からのトリチウムの分離濃縮にも利用できる可能性があり、分離係数、化学工学的評価は今後の課題であると考えられる。

・その他（特許等を保有している場合の参照情報等）

参考資料を添付

（備考）技術提案募集の内容（6分野）

- ① 汚染水貯蔵（タンク等）
- ② 汚染水処理（トリチウム処理等）
- ③ 港湾内の海水の浄化（海水中の放射性物質の除去等）
- ④ 建屋内の汚染水管理（建屋内止水、地盤改良等）
- ⑤ 地下水流入抑制の敷地管理（遮水壁、フェーシング等）
- ⑥ 地下水等の挙動把握（地下水に係るデータ収集の手法、水質の分析技術等）