

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6708663号
(P6708663)

(45) 発行日 令和2年6月10日 (2020.6.10)

(24) 登録日 令和2年5月25日 (2020.5.25)

(51) Int. Cl.	F 1
G 2 1 F 9/12 (2006.01)	G 2 1 F 9/12 5 0 1 J
B 0 1 J 20/10 (2006.01)	G 2 1 F 9/12 5 0 1 D
B 0 1 J 20/28 (2006.01)	B 0 1 J 20/10 C
	B 0 1 J 20/28 Z

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-555061 (P2017-555061)	(73) 特許権者	000000239
(86) (22) 出願日	平成28年12月6日 (2016.12.6)		株式会社荏原製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/086127		東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号
(87) 国際公開番号	W02017/099044	(73) 特許権者	000230593
(87) 国際公開日	平成29年6月15日 (2017.6.15)		日本化学工業株式会社
審査請求日	令和1年6月10日 (2019.6.10)		東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号
(31) 優先権主張番号	特願2015-240942 (P2015-240942)	(74) 代理人	100140109
(32) 優先日	平成27年12月10日 (2015.12.10)		弁理士 小野 新次郎
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100112634
			弁理士 松山 美奈子
		(74) 代理人	100146710
			弁理士 鐘ヶ江 幸男
		(72) 発明者	佐久間 貴志
			東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会
			社荏原製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含む放射性廃液の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶子径が $60 \text{ \AA}$ 以上で、且つ格子面 (100面) における回折ピークの半値幅が 0.9° 以下である一般式： $A_4Ti_4Si_3O_{16} \cdot nH_2O$ (式中、A は Na 又は K 又はこれらの組み合わせであり、n は 0～8 の数を示す。) で表される結晶性シリコチタネートを含む、セシウム又はストロンチウムの吸着材であって、粒径 $250 \mu m$ 以上 $1200 \mu m$ 以下の粒子状の吸着材を 10 cm 以上 300 cm 以下の層高で充填した吸着塔に、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液を通水線流速 (LV) 1 m/h 以上 40 m/h 以下、空間速度 (SV) 200 h^{-1} 以下で通水して、当該吸着材に放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを吸着させることを含む、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液の処理方法。

【請求項 2】

前記放射性廃液は、Na イオン、Ca イオン及び／又は Mg イオンを含む廃液である、請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 3】

前記吸着材は、前記結晶性シリコチタネートを $99.5 \text{ wt} \%$ 以上含む、請求項 1 又は 2 に記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【0001】

本発明は、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含む放射性廃液の処理方法に関し、特に原子力発電プラント内で発生する海水などの夾雑イオンを含む廃液中に含まれる放射性セシウムと放射性ストロンチウムの両方の元素を除去する放射性廃液の処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

2011年3月11日の東日本大震災により福島第一原子力発電所で発生した事故により、放射性ヨウ素を含む放射性廃液が大量に発生している。この放射性廃液には、原子炉圧力容器や格納容器、使用済み燃料プールに注水される冷却水に起因して発生する汚染水や、トレンチ内に滞留しているトレンチ水、原子炉建屋周辺のサブドレンと呼ばれる井戸より汲み上げられるサブドレン水、地下水、海水などがある（以下「放射性廃液」と称す。）。これらの放射性廃液は、サリー（SARRY, Simplified Active Water Retrieve and Recovery System（単純型汚染水処理システム）セシウム除去装置）やアルプス（ALPS, 多核種除去装置）などと呼ばれる処理設備にて放射性物質が除去され、処理された水はタンクに回収されている。

10

【0003】

放射性物質のうち、放射性セシウムを選択的に吸着除去することができる物質として、紺青等のフェロシアン化合物や、ゼオライトの一種であるモルデナイト、アルミノケイ酸塩、チタンケイ酸塩（CST）などがある。たとえばサリーでは、放射性セシウムを除去するために、アルミノケイ酸塩であるUOP社製のIE96とCSTであるUOP社製のIE911が使用されている。放射性ストロンチウムを選択的に吸着除去することができる物質として、天然ゼオライトや合成A型及びX型ゼオライト、チタン酸塩、CSTなどがある。たとえばアルプスでは、放射性ストロンチウムを除去するためにチタン酸塩である吸着剤が使用されている。

20

【0004】

日本原子力学会バックエンド部会にて公開されている「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」（非特許文献1）では、粉状のCSTであるUOP社製IE910、及び成型されたCSTであるUOP社製IE911のセシウム及びストロンチウムの吸着性能について、粉状のCSTは放射性セシウム及びストロンチウムの吸着能があり、成型されたCSTはセシウム吸着性能が高いがストロンチウム吸着性能は低いことが報告されている。

30

【0005】

また、チタンケイ酸塩化合物に0.5モル/L以上2.0モル/Lの範囲内の水酸化ナトリウム濃度を有する水酸化ナトリウム水溶液を接触させて表面処理することにより得られる改質CSTが、セシウムの除去効率99%以上及びストロンチウムの除去効率95%以上を達成すること（特許文献1）が報告されている。

【0006】

粉状のCSTは、凝集沈殿により処理する方法などでは使用することができるが、サリーやアルプスで採用されている、吸着剤をカラムに充填して被処理水を通水する方法には適していない。

40

【0007】

成型したCSTのストロンチウム吸着性能を向上させるため、特許文献1や非特許文献2に示される処理や操作が検討されているが、大量の薬品が必要となりコストアップにつながる問題があった。

【0008】

このため煩雑な処理や操作をすることなく、セシウム及びストロンチウムの両方の吸着性能が高く、吸着カラムによる通水処理に適する成型されたCSTを使用した放射性廃液処理方法が望まれている。一方で、CSTは熱に弱く、強熱すると組成変化を起こし、セシウム及びストロンチウムの吸着能が低下する。ゼオライト成型体では粘土鉱物などのバ

50

インダーを使用し、500～800℃にて焼成し、成型体の強度を向上させているが、CSTは前述の通り強熱することで吸着能が低下するため、焼成することができない。このため、CSTを強熱せずに成型することが必要であった。

【0009】

また、ナトリウムイオンは、放射性セシウムとCSTとのイオン交換反応を抑制する傾向があることが報告されており（非特許文献2）、濃度が高い海水中からの放射性セシウム及び放射性ストロンチウムの除去性能が低下するという問題がある。

【0010】

本発明者らは、ナトリウムイオンを含む海水からのセシウム及びストロンチウムの吸着性能を高めることを目的として、一般式； $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （これらの式中、 x は0超1未満の数を示し、 n は0～8の数を示す。）で表される結晶性シリコチタネートから選ばれる少なくとも一種と、一般式； $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Na}_y\text{K}_{(1-y)})_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ （これらの式中、 y は0超1未満の数を示し、 m は0～10の数を示す。）で表されるチタン酸塩から選ばれる少なくとも一種を含む、セシウム又はストロンチウムの吸着材及びその製造方法を提案した（特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特許5285183号公報

【特許文献2】特許5696244号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】「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」<http://www.nuce-aesj.org/projects:clwt:start>

【非特許文献2】JAEA-Research 2011-037

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、吸着剤をカラムに充填して被処理水を通水する方法により放射性セシウム及び放射性ストロンチウムの両者を高い除去効率にて簡易に除去することができる、放射性廃液の処理方法及び処理装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究した結果、特定の吸着剤を充填した吸着塔に特定の通水条件にて放射性廃液を通水することによって、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムの両者を簡易に効率よく除去できることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0015】

本発明は、以下の態様を含む。

[1] 結晶子径が60Å以上で、且つ格子面（100面）における回折ピークの半値幅が0.9°以下である一般式： $\text{A}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （式中、 A はNa又はK又はこれらの組み合わせであり、 n は0～8の数を示す。）で表される結晶性シリコチタネートを含む、セシウム又はストロンチウムの吸着材であって、粒径250μm以上1200μm以下の粒子状の吸着材を10cm以上300cm以下の層高で充填した吸着塔に、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液を通水線流速（LV）1m/h以上40m/h以下、空間速度（SV）200h⁻¹以下で通水して、当該吸着材に放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを吸着させることを含む、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液の処理方法。

〔２〕前記放射性廃液は、Naイオン、Caイオン及び／又はMgイオンを含む廃液である、〔１〕に記載の処理方法。

〔３〕前記吸着材は、前記結晶性シリコチタネートを99.5wt%以上含む、〔１〕又は〔２〕に記載の処理方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、吸着剤を吸着塔に充填して被処理水を通水する方法により放射性セシウム及び放射性ストロンチウムの両者を高い除去効率にて簡易に除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

10

【図１】製造例１～３において製造した吸着材のX線回折スペクトルである。

【図２】実施例２におけるセシウム吸着除去性能を示すグラフである。

【図３】実施例２におけるストロンチウム吸着除去性能を示すグラフである。

【図４】実施例３におけるセシウム吸着除去性能を示すグラフである。

【図５】実施例３におけるストロンチウム吸着除去性能を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、結晶子径が60Å以上で、且つ格子面（100面）における回折ピークの半値幅が0.9°以下である一般式： $A_4Ti_4Si_3O_{16} \cdot nH_2O$ （式中、AはNa又はK又はこれらの組み合わせであり、nは0～8の数を示す。）で表される結晶性シリコチタネートを含む、セシウム又はストロンチウムの吸着材であって、粒径250μm以上1200μm以下の粒子状の吸着材を10cm以上300cm以下の層高で充填した吸着塔に、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液を通水線流速（LV）1m/h以上40m/h以下、空間速度（SV）200h⁻¹以下で通水して、当該吸着材に放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを吸着させることを含む、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液の処理方法に関する。

20

【0019】

本発明の処理方法において用いる吸着材は、特定の結晶性シリコチタネートを含む。当該結晶性シリコチタネートは、Cu-Kα線を線源として用いるX線回折分析において、 $2\theta = 10^\circ$ 以上 13° 以下のメイン回折ピークの半値幅が0.9°以下、好ましくは0.3°以上0.9°以下、より好ましくは0.3°以上0.8°以下であり、当該半値幅に基づいてシェラーの式により求められる結晶子径が60Å以上、好ましくは60Å以上250Å以下、より好ましくは80Å以上230Å以下、一層好ましくは150Å以上230Å以下である。

30

【0020】

また、結晶性シリコチタネートは、セシウム及びストロンチウムの吸着能を一層向上させることから、カリウムの含有量がK₂O換算で、A₂Oに対する質量比（K₂O/A₂O）が0よりも大きく40質量%以下、好ましくは5質量%以上40質量%以下であることが好ましい。

【0021】

40

本発明の処理方法において用いる吸着材は、含水結晶性シリコチタネートのアルカリ金属塩を粒径250μm以上1200μm以下、好ましくは300μm以上800μm以下、より好ましくは300μm以上600μm以下の粒子状に成形したものである。本発明の吸着材の粒径は市販されている一般的な吸着材（例えばゼオライト系吸着材は粒径1.5mm程度のペレットである）と比較して微細な粒子状であり、吸着速度が高い。一方、粉末状の吸着材では、吸着塔に充填して通水処理を行うと流出してしまうため、所定粒径に成形することが必要である。含水状態の結晶性シリコチタネートを例えば攪拌混合造粒、転動造粒、押し出し造粒、破碎造粒、流動層造粒、噴霧乾燥造粒（スプレードライ）、圧縮造粒、溶融造粒等の公知の造粒方法を用いて、粒子状に成形することができる。造粒の際には、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシエチルセ

50

ルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、デンプン、コーンスターチ、糖蜜、乳糖、ゼラチン、デキストリン、アラビアゴム、アルギン酸、ポリアクリル酸、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、アルミナ等の公知のバインダを用いて造粒したものでも、これらのバインダを用いずに造粒したものでもよい。バインダを用いずに造粒した吸着材は、体積当たりの吸着材量が増えるため、吸着塔に充填して用いる本発明の処理方法においては同じ吸着塔の体積当たりの処理量が増加するので好ましい。あるいは、含水状態の結晶性シリコチタネートを乾燥させた後、粉碎して粒子状としてもよい。粒子状に成形した後、篩を用いて分級して所定粒径範囲の粒子を得ることができる。

10

【0022】

また、本発明で用いる上記所定範囲の粒径を有する粒子状に成形されている吸着材は、湿潤状態で0.1N以上の強度を有することが好ましく、処理対象となる放射性廃液の通水時の圧力（一般的には、0.1～1.0MPa）や長期間の通水によって崩壊しない。

【0023】

本発明で用いる吸着剤は、例えば、ケイ酸源と、ナトリウム化合物及び／又はカリウム化合物と、四塩化チタンと、水とを混合して、混合ゲルを得る第一工程と、第一工程により得られた混合ゲルを水熱反応させる第二工程とを有し、第一工程において、混合ゲルに含まれるTiとSiとのモル比が $Ti/Si = 1.2$ 以上 1.5 以下及び SiO_2 換算のケイ酸源濃度と TiO_2 換算の四塩化チタン濃度の総量が2質量%以上40質量%以下であり且つ A_2O と SiO_2 のモル比が $A_2O/SiO_2 = 0.5$ 以上 2.5 以下となるように、ケイ酸源及び四塩化チタンを添加することにより製造することが出来る。

20

【0024】

第一工程で用いるケイ酸源としては、例えば、ケイ酸ソーダが挙げられる。また、ケイ酸アルカリ（すなわちケイ酸のアルカリ金属塩）をカチオン交換することにより得られる活性ケイ酸も挙げられる。活性ケイ酸は、ケイ酸アルカリ水溶液を例えばカチオン交換樹脂に接触させてカチオン交換して得られるものである。ケイ酸アルカリ水溶液の原料としては、通常水ガラス（水ガラス1号～4号等）と呼ばれるケイ酸ナトリウム水溶液が好適に用いられる。固体状のメタケイ酸アルカリを水に溶かしてケイ酸アルカリ水溶液を調製する方法もある。メタケイ酸アルカリは晶析工程を経て製造されるので、不純物の少ないものがある。ケイ酸アルカリ水溶液は、必要に応じて水で希釈して使用する。活性ケイ酸を調製するときに使用するカチオン交換樹脂は、公知のものを適宜選択して使用することができ、特に制限されない。ケイ酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂との接触工程では、例えばケイ酸アルカリ水溶液をシリカが濃度3質量%以上10質量%以下となるように水に希釈し、次いで、希釈したケイ酸アルカリ水溶液をH型強酸性又は弱酸性カチオン交換樹脂に接触させて脱アルカリする。更に必要に応じてOH型強塩基性アニオン交換樹脂に接触させて脱アニオンすることができる。この工程によって、活性ケイ酸水溶液が調製される。

30

【0025】

第一工程において用いられるナトリウム化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。また、カリウム化合物としては、例えば、水酸化カリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

40

【0026】

第一工程においてナトリウム化合物及びカリウム化合物を用いる場合は、ナトリウム化合物とカリウム化合物との合計モル数に対し、カリウム化合物のモル数の割合が0%よりも大きく50%以下であることが好ましく、5%以上30%以下であることがより好ましい。

【0027】

ケイ酸源及び四塩化チタンの添加量は、混合ゲル中の四塩化チタン由来のTiとケイ酸

50

源由来のSiとのモル比であるTi/Si比が1.2以上1.5以下となるような量でケイ酸源及び四塩化チタンを添加する。本発明者らが検討した結果、混合ゲル中のTi/Si比を前記のモル比範囲に設定することで、結晶性シリコチタネートとして、結晶化度が高く、結晶子径及び半値幅が上記範囲のものが得られやすくなる。

【0028】

第一工程において、ケイ酸源、ナトリウム化合物、カリウム化合物、及び四塩化チタンは、それぞれ水溶液の形態で反応系に添加することができる。場合によっては固体の形態で添加することができる。更に第一工程では、得られた混合ゲルに対して、必要であれば純水を用いて該混合ゲルの濃度を調整することができる。

【0029】

第一工程において、ケイ酸源、ナトリウム化合物、カリウム化合物、及び四塩化チタンは、種々の添加順序で添加することができる。たとえば、(1)ケイ酸源、ナトリウム化合物及び／又はカリウム化合物並びに水の混合物に、四塩化チタンを添加する順序、又は(2)ケイ酸アルカリをカチオン交換することによって得られる活性ケイ酸水溶液と四塩化チタンと水との混合物に、ナトリウム化合物及び／又はカリウム化合物を添加する順序を好適に挙げることができる。

【0030】

第一工程における添加の実施において、ナトリウム化合物及び／又はカリウム化合物は、混合ゲル中のナトリウム及びカリウムの合計濃度(A₂O濃度)がNa₂O換算で0.5質量%以上15.0質量%以下、特に0.7質量%以上13質量%以下となるように添加されることが好ましい。混合ゲル中におけるナトリウム及びカリウムの合計のNa₂O換算質量及び混合ゲル中におけるナトリウム及びカリウムの合計のNa₂O換算の濃度(以下「ナトリウム及びカリウムの合計濃度(第一工程でカリウム化合物を用いない場合、ナトリウム濃度)」と言う)は、以下の式で計算される。

【0031】

【数1】

【式1】

混合ゲル中におけるナトリウム及びカリウムの合計のNa₂O換算質量(g) =
(Aのモル数－四塩化チタン由来の塩化物イオンのモル数) × 0.5 × Na₂O分子量

【0032】

【数2】

【式2】

混合ゲル中におけるナトリウム及びカリウムの合計のNa₂O換算の濃度(質量%) =
混合ゲル中におけるナトリウム及びカリウムの合計のNa₂O換算質量 / {混合ゲル中の水分量 + 混合ゲル中におけるナトリウム及びカリウムの合計のNa₂O換算質量} × 100

【0033】

なお、ケイ酸源としてケイ酸ナトリウムを用いた場合は、ケイ酸ナトリウム中のナトリウム成分は、同時に混合ゲル中のナトリウム源となる。したがって、ここで言う「混合ゲル中におけるナトリウムのNa₂O換算質量(g)」とは混合ゲル中のすべてのナトリウム成分の和として計数される。同様に、「混合ゲル中におけるカリウムのNa₂O換算質量(g)」も混合ゲル中のすべてのカリウム成分の和として計数される。

【0034】

第一工程における添加の実施において、四塩化チタンの添加は、均一なゲルを得るため一定の時間をかけて、四塩化チタン水溶液として段階的又は連続的に行うことが望ましい。このため、四塩化チタンの添加にはペリスタポンプ等を好適に用いることができる。

【0035】

第一工程により得られた混合ゲルは、後述する第二工程である水熱反応を行う前に、0

10

20

30

40

50

． 1 時間以上 5 時間以下の時間にわたり、1 0 °C 以上 1 0 0 °C 以下で熟成を行うことが、均一な生成物を得る点で好ましい。

【0036】

第一工程において得られた前記混合ゲルを、第二工程である水熱反応に付して結晶性シリコチタネートを得る。水熱反応としては、結晶性シリコチタネートが合成できる条件であれば、いかなる条件であってもよく制限されない。通常、オートクレーブ中で好ましくは 1 2 0 °C 以上 2 0 0 °C 以下、更に好ましくは 1 4 0 °C 以上 1 8 0 °C 以下の温度において、好ましくは 6 時間以上 9 0 時間以下、更に好ましくは 1 2 時間以上 8 0 時間以下の時間にわたって、加圧下に反応させる。反応時間は、合成装置のスケールに応じて選定できる。

10

【0037】

第二工程で得られた結晶性シリコチタネートを含有する含水物を造粒加工して粒子状とし、粒径 2 5 0 μm 以上 1 2 0 0 μm 以下に分級する。分級は所定目開きの篩を用いる通常の方法で行うことができる。

【0038】

本発明の処理方法において、前記吸着材を 1 0 c m 以上 3 0 0 c m 以下の層高、好ましくは 2 0 c m 以上 2 5 0 c m 以下、より好ましくは 5 0 c m 以上 2 0 0 c m 以下の層高となるように吸着塔に充填する。層高 1 0 c m 未満では、吸着材を吸着塔に充填する際に吸着材層を均一に充填することができず、通水時のショートパスを引き起こし、結果として処理水質が悪化する。層高が高い程、適切な通水差圧が実現でき、処理水質が安定化し、処理水の総量も多くなるため好ましいが、通水差圧を考慮して実用性の観点から層高 3 0 0 c m 以下が好ましい。

20

【0039】

前記吸着材を充填した吸着塔に対して、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液を通水線流速 (L V) 1 m / h 以上 4 0 m / h 以下、好ましくは 5 m / h 以上 3 0 m / h 以下、より好ましくは 1 0 m / h 以上 2 0 m / h 以下、空間速度 (S V) 2 0 0 h⁻¹ 以下、好ましくは 1 0 0 h⁻¹ 以下、より好ましくは 5 0 h⁻¹ 以下、好ましくは 5 h⁻¹ 以上、より好ましくは 1 0 h⁻¹ 以上で通水する。通水差圧を考慮すると通水線流速は 4 0 m / h 以下、処理水量を考慮すると 1 m / h 以上が好ましい。空間速度 (S V) は一般的な廃液処理で用いられる 2 0 h⁻¹ 以下、特に 1 0 h⁻¹ 程度でも本発明の吸着材の効果を得ることができるが、通常の吸着材を用いる廃液処理では 2 0 h⁻¹ を越える大きな空間速度 (S V) では安定した処理水質を実現できず、除去効果を得る事ができない。本発明においては、吸着塔を大型化せずに通水線流速及び空間速度を大きくすることができる。

30

【0040】

なお、通水線流速とは、吸着塔に通水する水量 (m³ / h) を吸着塔の断面積 (m²) で除した値である。空間速度とは、吸着塔に通水する水量 (m³ / h) を吸着塔に充填した吸着材の体積 (m³) で除した値である。

【実施例】

【0041】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各種成分及び吸着材の分析は下記に示す装置及び条件で行った。

40

【0042】

＜セシウム濃度及びストロンチウム濃度＞

アジレントテクノロジー社製誘導結合プラズマ質量分析装置 (I C P - M S) 型式: A g i l e n t 7 7 0 0 x を用いて、セシウム 1 3 3 とストロンチウム 8 8 の定量分析を行った。C s の測定波長は 6 9 7 . 3 2 7 n m 、S r の測定波長は 2 1 6 . 5 9 6 n m とした。標準試料は N a C l を 0 . 3 % 含有した C s : 1 0 0 p p m 、5 0 p p m 及び 1 0 p p m の水溶液、並びに N a C l を 0 . 3 % 含有した S r : 1 0 0 p p m 、1 0 p p m 及び 1 p p m の水溶液を使用した。分析試料は、希硝酸で酸性として 1 0 0 0 倍に希釈して

50

用いた。

【0043】

[製造例1～3]

(1) 第一工程

ケイ酸ソーダ（日本化学工業株式会社製 SiO_2 ：28.96%、 Na_2O ：9.37%、 H_2O ：61.67%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.1$ ）、25%苛性ソーダ（工業用25%水酸化ナトリウム NaOH ：25%、 H_2O ：75%）、85%苛性カリ（固体試薬 水酸化カリウム KOH ：85%）及び純水を表1に示す量で混合し攪拌して混合水溶液を得た。この混合水溶液に、表1に示す量の四塩化チタン水溶液（株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ社製36.48%水溶液）をペリスタポンプで0.5時間にわたって連続的に添加して混合ゲルを製造した。当該混合ゲルは、四塩化チタン水溶液の添加後、1時間にわたり室温（25℃）で静置熟成した。

(2) 第二工程

第一工程で得られた混合ゲルをオートクレーブに入れ、1時間かけ170℃まで昇温したのち、この温度を維持しながら攪拌下に反応を行った。反応後のスラリーをろ過、洗浄、乾燥して塊状の結晶性シリコチタネートを得た。

【0044】

得られた結晶性シリコチタネートのX線回折分析から判断される組成、ICP分析から求めたNa及びKの含有量を表2に示し、半値幅及び結晶子径を表3に示し、X線回折チャートを図1に示す。

【0045】

【表1】

表1 製造条件

		製造例		
		1	2	3
仕 込 量 (g)	3号ケイ酸ソーダ	60	60	90
	シリカゲル	—	—	—
	四塩化チタン溶液	203.3	203.3	203.3
	25%苛性ソーダ	308.2	224.3	139.8
	85%苛性カリ	—	34.5	69.4
	イオン交換水	33.2	82.5	132.2
混 合 ゲ ル	Ti/Si モル比	1.33	1.33	1.33
	$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル比	0/100	25/75	50/50
	SiO_2 換算濃度 a(%)	2.83	2.83	4.04
	TiO_2 換算濃度 b(%)	5.14	5.14	4.9
	a+b	7.97	7.97	8.94
	$\text{A}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比	0.926	0.926	0.721
	Na_2O 換算濃度(%)	3.64	3.71	4.2
反 応 条 件	反応温度(℃)	170	170	170
	反応時間(h)	96	96	96

【0046】

【表 2】

表 2 ICP分析から求めたNa及びKの含有量

	X線回折構造	Na ₂ O含有量 (質量%)	K ₂ O含有量 (質量%)
製造例1	単相Na ₄ Ti ₄ Si ₃ O ₁₆ ・6H ₂ O、 他の結晶性シリコチタネートとTiO ₂ は未検出。	20	0
製造例2	単相A ₄ Ti ₄ Si ₃ O ₁₆ ・6H ₂ O(A=Na及びK)、 他の結晶性シリコチタネートとTiO ₂ は未検出。	12.7	8.3
製造例3	単相A ₄ Ti ₄ Si ₃ O ₁₆ ・6H ₂ O(A=Na及びK)、 他の結晶性シリコチタネートとTiO ₂ は未検出。	11.1	10.8

10

【0047】

【表 3】

20

表 3 半値幅及び結晶子径

	半値幅(°)	結晶子径(Å)
製造例1	0.77	108
製造例2	0.42	201
製造例3	0.41	202
比較例1	2.39	35

30

【0048】

上記の結晶性シリコチタネートを含むスラリーを、真円換算径0.6mmのスクリーンを先端部に備えた筒型の押出成形器に投入して押出成形した。スクリーンから押し出された含水成形体を、120℃で1日、常圧で乾燥させた。得られた乾燥物を軽く粉砕した後、目開き600μmの篩にかけた。篩上の残渣を再度粉砕し、全量を目開き600μmの篩に通した。次に、目開き600μmの篩を通過した全量を回収して目開き300μmの篩にかけ、篩上の残渣を回収し、サンプルとした。

【0049】

〔実施例1〕

＜模擬汚染海水1の調製＞

40

以下の手順にて、福島第一原発の汚染水を模擬した非放射性セシウム及びストロンチウムを含む模擬汚染水を調製した。

【0050】

まず、大阪薬研株式会社の人工海水製造用薬品であるマリンアートSF-1（塩化ナトリウム22.1g/L、塩化マグネシウム六水和物9.9g/L、塩化カルシウム二水和物1.5g/L、無水硫酸ナトリウム3.9g/L、塩化カリウム0.61g/L、炭酸水素ナトリウム0.19g/L、臭化カリウム96mg/L、ホウ砂78mg/L、無水塩化ストロンチウム0.19g/L、フッ化ナトリウム3mg/L、塩化リチウム1mg/L、ヨウ化カリウム81μg/L、塩化マンガン四水和物0.6μg/L、塩化コバルト六水和物2μg/L、塩化アルミニウム六水和物8μg/L、塩化第二鉄六水和物5μ

50

g/L、タングステン酸ナトリウム二水和物 $2 \mu\text{g/L}$ 、モリブデン酸アンモニウム四水和物 $18 \mu\text{g/L}$ ）を用いて塩分濃度が $3.0 \text{ wt}\%$ になるように水溶液を作成した。そこに、セシウム濃度が 1 mg/L となるように塩化セシウムを添加し、セシウム濃度 1.0 mg/L の模擬汚染海水 1 を調製した。模擬汚染海水 1 の一部を採取して、ICP-MS により分析したところ、セシウム濃度は 1.09 mg/L 、ストロンチウム濃度は 6.52 mg/L であった。

【0051】

製造例 2 で調製した粒径 $300 \mu\text{m}$ 以上 $600 \mu\text{m}$ 以下の吸着材を乳鉢で粉碎し、 0.5 g を 100 ml の三角フラスコに充填し、 50 ml の模擬汚染海水 1 を添加して、7 日間静置した後、模擬汚染海水 1 の一部を採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定したところ、セシウム濃度は 0.04 mg/L 、ストロンチウム濃度は 2.46 mg/L であった。

【0052】

比較例として、 $\text{Na}_{8.72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される結晶性シリコチタネートを使用し、同様の手順で試験を実施した。

【0053】

吸着材による処理前及び処理後のセシウム及びストロンチウム濃度から、それぞれの除去率を算出した。結果を表 4 に示す。表 4 から、本発明の吸着材は、比較例として使用した結晶性シリコチタネートより、セシウム及びストロンチウムの除去率が高く、セシウム及びストロンチウムの両者を吸着除去できることがわかる。

【0054】

【表 4】

表 4 Cs 及び Sr の除去率

	Cs 除去率	Sr 除去率
実施例 1	95%	58%
比較例	83%	27%

【0055】

〔実施例 2〕

＜模擬汚染海水 2 の調製＞

以下の手順にて、福島第一原発の汚染水を模擬した非放射性セシウム及びストロンチウムを含む模擬汚染水を調製した。

【0056】

まず、大阪薬研株式会社の人工海水製造用薬品であるマリンアート SF-1 を用いて塩分濃度が $0.17 \text{ wt}\%$ になるように水溶液を作成した。そこに、セシウム濃度が 1 mg/L となるように塩化セシウムを添加し、セシウム濃度 1.0 mg/L の模擬汚染海水 2 を調製した。模擬汚染海水 2 の一部を採取して、ICP-MS により分析したところ、セシウム濃度は $0.81 \sim 1.26 \text{ mg/L}$ 、ストロンチウム濃度は $0.26 \sim 0.42 \text{ mg/L}$ であった。

【0057】

製造例 2 で調製した粒径 $300 \sim 600 \mu\text{m}$ の吸着材 20 ml を内径 16 mm のガラスカラムに 10 cm の層高となるように充填し、模擬汚染海水 2 を 67 ml/min の流量（通水線流速 20 m/h 、空間速度 200 h^{-1} ）で通水し、出口水を定期的に採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定した。なお出口水の分析結果は、セシウム濃度は $0.00 \sim 0.59 \text{ mg/L}$ 、ストロンチウム濃度は $0.00 \sim 0.31 \text{ mg/L}$ であっ

た。

【0058】

比較例として、 $\text{Na}_{8.72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される結晶性シリコチタネートを使用し、同様の手順で試験を実施した。

【0059】

セシウムの除去性能を図2に、ストロンチウムの除去性能を図3に示す。図2及び3において、横軸は吸着材の体積に対して何倍量の模擬汚染海水を通水したのかを示すB.V.であり、縦軸はカラム出口のセシウム又はストロンチウムの濃度をカラム入口のセシウム又はストロンチウムの濃度でそれぞれ除した値である。

【0060】

図2より、層高10cm、空間速度 200h^{-1} としても、B.V. 20000程度までセシウムをほぼ100%近く吸着除去できていることがわかる。

【0061】

図3より、吸着塔における吸着材の層高10cm、空間速度 200h^{-1} では、セシウムの吸着除去性能と比較して、ストロンチウムの吸着除去性能が劣っているが、B.V. 5000程度までストロンチウムを80%程度、B.V. 10000程度までストロンチウムを60%程度除去できている。

【0062】

また、カラム出口濃度(C)とカラム入口濃度(C_0)との比(C/C_0)がセシウムについて1.0、ストロンチウムについて0.1となるB.V.の値は、セシウムについて28000、ストロンチウムについて30000と大きく、非常に多量の模擬汚染海水を処理できるといえる。

【0063】

[実施例3]

製造例2で調製した粒径 $300\mu\text{m}$ 以上 $600\mu\text{m}$ 以下の吸着材200mlを内径16mmのガラスカラムに10cmの層高となるように充填し、模擬汚染海水2と同様に調整した模擬汚染海水3(セシウム濃度 $0.83\sim 1.24\text{mg/L}$ 、ストロンチウム濃度 $0.29\sim 0.44\text{mg/L}$)を 6.5ml/min の流量(通水線流速 2m/h 、空間速度 20h^{-1})で通水し、出口水を定期的に採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定した。

【0064】

セシウムの除去性能を図4に、ストロンチウムの除去性能を図5に示す。図4及び5において、横軸は吸着材の体積に対して何倍量の模擬汚染海水を通水したのかを示すB.V.であり、縦軸はカラム出口のセシウム又はストロンチウムの濃度をカラム入口のセシウム又はストロンチウムの濃度でそれぞれ除した値である。なお出口水の分析結果は、セシウム濃度は $0.00\sim 0.89\text{mg/L}$ 、ストロンチウム濃度は $0.00\sim 0.38\text{mg/L}$ であった。

【0065】

図4より、B.V. 40000程度までセシウムをほぼ100%近く吸着除去できていることがわかる。図4を図2と比較すると、セシウムの吸着除去に対して、空間速度 20h^{-1} の場合には、空間速度 200h^{-1} の場合よりも、セシウムの吸着除去性能が各段に高いといえる。

【0066】

図5から、B.V. 5000程度までストロンチウムをほぼ100%近く吸着除去でき、B.V. 7000で70%程度除去できていることがわかる。図5を図3と比較すると、空間速度 20h^{-1} としたことで、B.V. 5000程度までの範囲ではストロンチウムの吸着除去性能が顕著に向上したことがわかる。

【0067】

したがって、空間速度を遅くすることでセシウム及びストロンチウムの吸着除去性能を顕著に向上させることが確認できた。

10

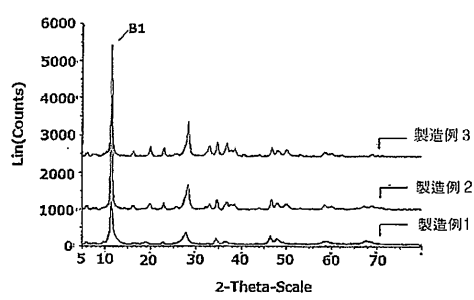
20

30

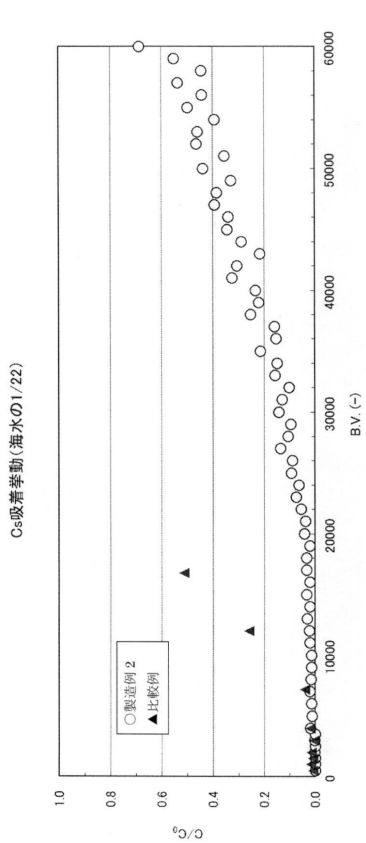
40

50

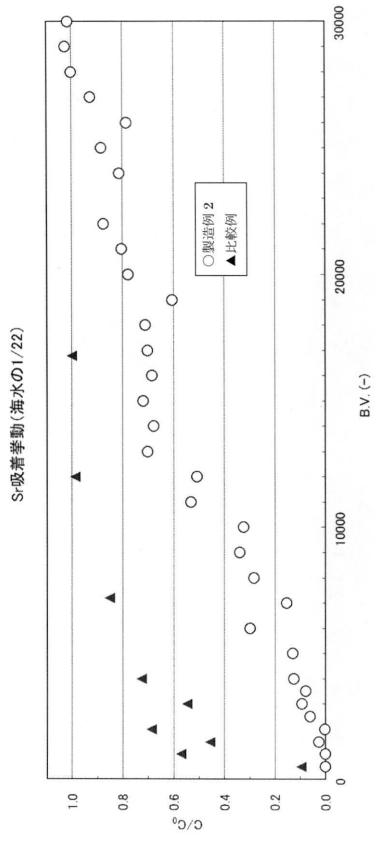
【図 1】



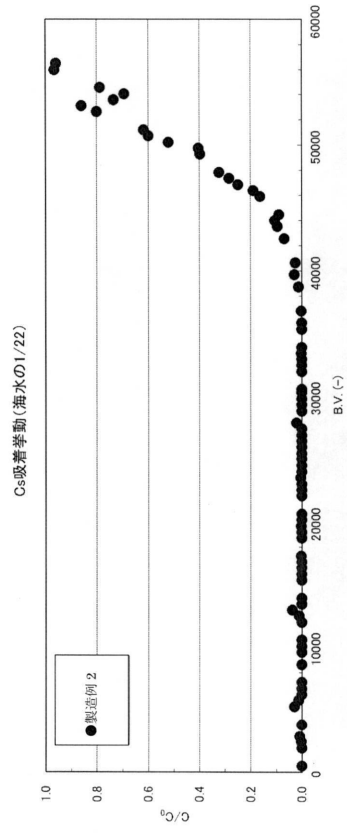
【図 2】



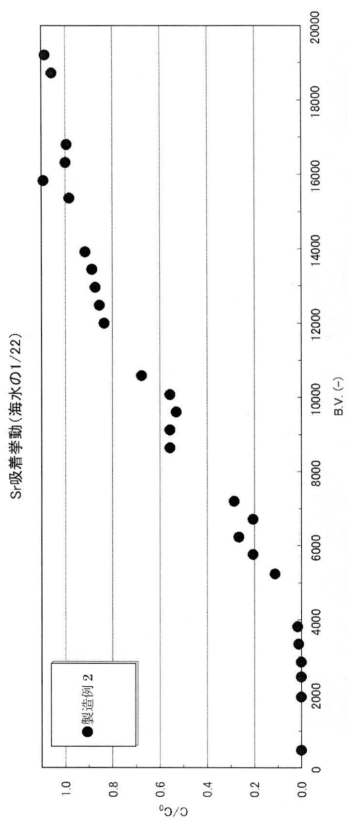
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 小松 誠
東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
- (72)発明者 出水 丈志
東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
- (72)発明者 宮部 慎介
東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 日本化学工業株式会社内
- (72)発明者 木ノ瀬 豊
東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 日本化学工業株式会社内
- (72)発明者 小指 健太
東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 日本化学工業株式会社内
- (72)発明者 野口 英治
東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 日本化学工業株式会社内
- (72)発明者 坂本 剛
東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 日本化学工業株式会社内

審査官 右▲高▼ 孝幸

- (56)参考文献 特開2015-42395 (J P, A)
特開2015-188782 (J P, A)
ELIZABETH A. BEHRENS, et al., Assessment of a Sodium Nonatitanate and Pharmacosiderite
-Type Ion Exchangers for Strontium and Cesium Removal from DOE Waste Simulants, ENVIRO
NMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 1 9 9 8 年, vol.32, no.1, pp.101-107

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
G 2 1 F 9 / 1 2