

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-15430
(P2017-15430A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 2 1 F 9/12 (2006.01)	G 2 1 F 9/12 5 0 1 K	4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/18 (2006.01)	G 2 1 F 9/12 5 0 1 B	4 G 1 1 2
B 0 1 J 20/30 (2006.01)	G 2 1 F 9/12 5 0 1 J	
C 0 4 B 28/02 (2006.01)	G 2 1 F 9/12 5 0 1 F	
C 0 4 B 14/04 (2006.01)	B 0 1 J 20/18 E	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-129651 (P2015-129651)
(22) 出願日 平成27年6月29日 (2015. 6. 29)

(71) 出願人 000125347
学校法人近畿大学
大阪府東大阪市小若江3丁目4番1号
(71) 出願人 515177871
福岡 I L B 株式会社
福岡県鞍手郡小竹町大字勝野3132番地
(74) 代理人 100095603
弁理士 榎本 一郎
(72) 発明者 荒川 剛
福岡県飯塚市柏の森11-6 近畿大学産業
理工学部内
(72) 発明者 山西 弘城
大阪府東大阪市小若江3-4-1 近畿大学
原子力研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射性セシウム除去用コンクリート製品及びそれを用いた放射性セシウムの除去方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 沢水や河川等の水中に遊離した放射性セシウムの吸着性に優れると共に、放射性セシウムの保持力に優れ、特に、山間部等の沢部や放射性汚染水の水路に簡単に設置でき、設置作業性や放射性セシウムを相当量吸着した後の廃棄作業性に優れ、作業時の安全性に優れるだけでなく、石炭灰とアルミドロス残灰をアルカリ溶液中とセメント材料で作成され産業廃棄物の有効利用を図ることのできる放射性セシウム除去用コンクリート製品を提供する。

【解決手段】 石炭灰とアルミドロス残灰で合成して得られた合成ゼオライトを、Ni, Co, Cu, Mn, Znの内いずれか1の金属イオンを含浸させ、若しくは、前記金属イオンの内いずれか1で前記アルカリ溶液中のアルカリ金属イオンとイオン交換させた後、フェロシアン化物イオンを含浸させ、内部に不溶性フェロシアン化物を沈殿させて得られた人工ゼオライトと、セメント材料と水を混合し、成型して得られる。

【選択図】 図2

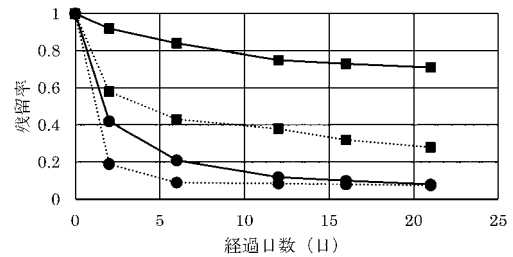


図2 種々のゼオライトを入れて作成したコンクリートブロックを用いたときの残留率(除染率)

---●--- 海練石40% —■— A-1 —●— A-2 ...■... 天然ゼオライト40%

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

石炭灰とアルミドロス残灰をアルカリ溶液中で合成して得られた合成ゼオライトを、Ni, Co, Cu, Mn, Znの内いずれか1の金属イオンを含浸させ、若しくは、前記金属イオンのいずれか1で前記アルカリ溶液中のアルカリ金属イオンとイオン交換した後、フェロシアン化物イオンを含浸させ、内部に不溶性フェロシアン化物を沈殿させて得られた人工ゼオライトと、セメント材料と水を混合し、成型して得られたことを特徴とする放射性セシウム除去用コンクリート製品。

【請求項 2】

Ni, Co, Cu, Mn, Znの酸性金属塩溶液と、フェロシアン化物イオン水溶液を混合して得られた沈殿物に、石炭灰とアルミドロス残灰をアルカリ溶液中で合成して得られた合成ゼオライトを混練した後、水で洗浄しろ過して得られた人工ゼオライトと、セメント材料と水を混合し、成型して得られたことを特徴とする放射性セシウム除去用コンクリート製品。

10

【請求項 3】

平ブロック、インターロッキングブロックで形成され、その一面に流水中に一部溶解したフェロシアン化合物を吸着するシアン吸着材層を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の放射性セシウム除去用コンクリート製品。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 で得られた放射性セシウム除去用コンクリートブロックを河床や湖沼の底部、排水溝や側溝の底部のホットスポットに、流水の流れと平行に敷設し、または、コンクリートブロックをモルタル等を介して塀状に作成し、それを河床や湖沼の底部、排水溝や側溝の底部のホットスポットに、流水の流れと垂直方向に沈設して、放射性セシウムを含有する流水に接触させることを特徴とする放射性セシウム除去用コンクリート製品を用いた放射性セシウムの除去方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射性セシウム除去用コンクリート製品及びそれを用いた放射性セシウムの除去方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

原子力発電所において、大規模な事故が発生した場合、大量の放射性物質の放出による環境汚染により、土壌や地下水が汚染され、また、各地の下水処理場で発生する汚泥や、一般廃棄物処理場で発生する焼却灰にも高レベル放射性物質の汚染物質が含有され、その処理方法の開発が急がれている。

【0003】

原子力発電所の事故で放出された主な放射性核種として、 ^{134}Cs (半減期 2.06 年) や ^{137}Cs (半減期 30.07 年) がある。 ^{137}Cs は半減期が長く、長期にわたり悪影響を及ぼすことが想定される。特に、 ^{134}Cs や ^{137}Cs で汚染された土壌、落ち葉、下水汚泥、焼却灰の処理が大きな課題となっている。また、広範囲の地域に飛散した ^{134}Cs や ^{137}Cs が、山林地域では、雨や雪により斜面を伝って流れ、沢に集積し濃縮され高濃度のホットスポットを形成し、かつ沢を流下する際に ^{134}Cs や ^{137}Cs が塩素イオンと化合して塩化セシウムとなって、極めて水と溶解しやすく、地下水や田畑を汚染していることから、特にその対策が緊急の課題であり、水に溶解したイオン状態の ^{134}Cs や ^{137}Cs を安全かつ効率的に除去する除染処理技術の開発が求められ鋭意研究されている。

40

【0004】

例えば、特許文献 1 には、高レベル放射性廃棄物中の放射性セシウムおよびストロンチウムを処理する方法として、合成モルデナイト、ゼオライト又はこれらの混合物に選択的

50

に吸着させ、吸着体を作成して焼結固化体とする技術が開示されている。

・特許文献 2 には、水溶液中の放射性セシウムを、ナトリウムやカリウムのような他のアルカリ金属又はカルシウムやマグネシウムのようなアルカリ土類金属とともに吸着したゼオライトから、放射性セシウム以外のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の少なくとも一部を除去して、空いた吸着サイトに再度放射性セシウムを吸着させるという操作を繰り返すことによって、ゼオライトが持っている吸着サイトの大部分を放射性セシウムの吸着に利用することによって、吸着材としてのゼオライトを高度に利用し、除染作業によって発生する二次廃棄物の減容を可能にした除染技術が開示されている。

・特許文献 3 には、放射能汚染水を通水する経路内に、充填容積に対する難溶性フェロシアン化合物の含有質量の比率が $0.4 \text{ g/L} \sim 11 \text{ g/L}$ 以下の放射性物質吸着層（粘土鉱物やゼオライト）1 と、充填容積に対する難溶性フェロシアン化合物の含有質量の比率が 11 g/L より高く 550 g/L 以下の放射性物質吸着層（粘土鉱物やゼオライト）2 を備え、放射性物質吸着層 2 よりも上流側に放射性物質吸着層 1 を配置した構成からなる放射能汚水の処理装置が開示されている。

・特許文献 4 や特許文献 5 には、放射性セシウムを含む物質からセシウム以外のミネラル成分を第 1 溶媒（水等）に溶出させ、次いで、第 1 溶媒で処理した物質から放射性セシウムを第 2 溶媒（蔞酸等）で抽出し、抽出された放射性セシウム吸着材に吸着させて回収し、回収した放射性セシウムを固定化材料と混合し安定化処理する放射性セシウム含有物質の処理方法が開示されている。

・特許文献 6 には、フェロシアン化合物を添着したゼオライトを吸着材として用いる放射性セシウムを含む放射性廃液の処理方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特許第 2807381 号公報

【特許文献 2】特開 2013 - 117450 号公報

【特許文献 3】特開 2015 - 25670 号公報

【特許文献 4】特許第 5684102 号公報

【特許文献 5】特開 2013 - 88391 号公報

【特許文献 6】特公昭 62 - 43519 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記先行技術は、以下の課題を有していた。

・特許文献 1 は、原子力発電所で発生する極めて高レベル放射性廃棄物中に含まれる放射性セシウム又は放射性ストロンチウムを対象とするため、厳重な安全対策を要するとともに高温下で行うので多大の作業工数と莫大なエネルギーを要するものであって、原子力発電所の事故により大気中に広範囲に拡散した低レベルの放射性セシウムの除染を目的とするものに利用できるものではない。

・特許文献 2 は、粉末のゼオライト（実施例）で処理を行なっているので、放射性セシウムを多量に含有する粉末の取り扱い性に欠けるとともに作業性に欠け、また、放射性セシウムを吸着したゼオライトをセメントで固化するか、または放射線遮蔽容器に収容して最終処分をするので（段落〔0008〕欄参照）、作業が煩雑で、かつ被爆する危険性が高く安全性に欠けるという課題を有している。

・特許文献 3 は、複数の放射性物質吸着層を準備しなければならず、生産性や、設置作業性に欠けるとともに、放射性物質吸着層が $1 \text{ mm} \sim 5 \text{ mm}$ の粒子で形成され、粒状のものをそのまま取り扱うため、飛散する可能性が高いことから、生産性や放射性セシウムを吸着した後の取り扱い性に欠けるという課題を有している。

・特許文献 4 及び 5 は、吸着材で回収した放射性セシウムを固定化剤で安定化する作業を要し、作業の過程で被爆の危険性があり、安全性に欠けるとともに、放射性セシウムの抽

10

20

30

40

50

出剤の蓚酸等の放射性廃液の処理が煩雑で安全性や作業性に欠けるという課題を有している。

・特許文献6は、放射性セシウムの吸着性が非常に高いフェロシアン化金属化合物をそのままゼオライトに添着しているので、処理後のゼオライトの放射能汚染レベルが局所的に高く、更に、微粉末上のものをそのまま取り扱うため、飛散する可能性が高いので、放射性セシウムの吸着後のゼオライトを処分する段階で支障をきたす恐れがあるという課題を有している。

・また、近年は火力発電所の増加により大量に排出される石炭灰や、アルミニウムの消費量は年々増加し、その産業廃棄物であるアルミドロス残灰の処理が社会問題になっている。そこで、これら産業廃棄物の有効利用が強く要望されている。

10

【0007】

本発明は、上記課題を解決し要望に応えるもので、沢水や河川、湖沼等の水中に遊離している放射性セシウムや田畑に硫酸などの肥料を施すことで土壌から遊離してくる放射性セシウムの吸着性に優れるとともに、放射性セシウムの保持力に優れ、特に、山間部等の沢部や放射性汚染水の水路に簡単に設置できるため設置の作業性に優れ、放射性セシウムを相当量吸着し、かつ、廃棄作業性に優れるとともに、作業時の安全性に優れるだけでなく、石炭灰とアルミドロス残灰とセメント材料で作成し産業廃棄物の有効利用を図ることのできる放射性セシウム除去用コンクリート製品の提供、及び高レベルの放射性セシウムが流れ込む山間部の沢や河川、湖沼、集水地、側溝、法面などに簡単に設置でき、設置するだけで放射性セシウムを長期間に渡り効率よく吸着し流水を効果的に除染し、除染後は簡単な作業で除去できる除染作業性に優れた放射性セシウム除去用コンクリート製品を用いた放射性セシウムの除去方法の提供を目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明の放射性セシウム除去用コンクリート製品及びそれを用いた放射性セシウムの除去方法は、以下の構成を有する。

本発明の請求項1に記載の放射性セシウム除去用コンクリート製品は、石炭灰とアルミドロス残灰をアルカリ溶液中で合成して得られた合成ゼオライトを、Ni, Co, Cu, Mn, Znの内いずれか1の金属イオンを含浸若しくは前記金属イオンのいずれか1で前記アルカリ溶液中のアルカリ金属イオンとイオン交換させた後、フェロシアン化物イオンを含浸させ、内部に不溶性フェロシアン化物を沈殿させて得られた人工ゼオライトと、セメント材料と水を混合し、成型して得られた構成を有している。

30

この構成により、以下の作用が得られる。

(1) 石炭灰とアルミドロス残灰で合成した合成ゼオライトを用いているので、産業廃棄物の有効利用になる。

(2) 石炭灰の種類やアルミドロス残灰のAlの含有量に応じてアルミドロス残灰の配合量を変えるだけで、最適のゼオライトを合成できる。

(3) Ni, Co, Cu, Mn, Znの内いずれか1の金属イオンを含浸若しくは該金属イオンでNaイオンをイオン交換した後、フェロシアン化物イオンを含浸させ不溶性フェロシアン化合物を沈殿させるので、フェロシアン化物イオンを安定してコンクリート製品中に保持でき、経時変化することなく放射性セシウムを吸着することができる。

40

(4) フェロシアン化物で放射性セシウムを強固に、該コンクリート製品内に保持し漏出を防ぐことができる。

(5) コンクリート製品が、平ブロックやインターロッキングブロックの場合、沢や河川、湖沼、排水溝等への設置作業が容易で、かつ、1個当たりの放射性セシウムの吸着量が大きいので、長期間放置した後、土木機器で容易に取り換え作業を行うことができ、作業性に優れる。

(6) コンクリート製品が、平ブロックやインターロッキングブロックの場合、既存の製造設備で簡単にかつ大量生産を行うことができ、生産性に優れるとともに、生産現場から設置場所への搬送性に優れる。

50

(7) コンクリート製品が、ボール状やドーナツ状、ラシヒリング状の場合は、蛇籠や網体に収容して簡単に設置でき、また、取り換える際も蛇籠等を、土木機器で簡単に回収し移動させることができ、作業性に優れる。

(8) コンクリート製品は透水性に優れ、コンクリート製品内に固持した不溶性フェロシアン化物も含む人工ゼオライトは、水中で放射性セシウムの溶出は見られず、かつ、乾燥状態でも飛散しにくい。

【0009】

ここで、石炭灰としては、クリンカアッシュ、フライアッシュが好適に用いられる。SiO₂やAl₂O₃の含量がBMアッシュやPFBC灰に比べて多いためである。尚、BMアッシュやPFBC灰はクリンカアッシュ、フライアッシュに混合して用いることもできる。これらの混合比はクリンカアッシュ、フライアッシュのSiO₂とAl₂O₃の含有量によって適宜決められる。

PFBC灰は大きさが3～10μmなのでそのまま使用することができ、またフライアッシュは粒径が0.1mm以下の粒子が90%以上を占めるので、これもそのまま使用することができるが、クリンカアッシュやBMアッシュは粒径が大きいので粉碎して用いられる。

【0010】

アルミドロス残灰は、アルミやアルミ合金からなるアルミ原材料を溶解するアルミ溶解工程で副生するものであれば特に制限されない。アルミドロス残灰の組成としては、金属アルミ8～15質量%、酸化アルミ(Al₂O₃)50～60質量%、窒化アルミ(AlN)5～15質量%、鉄(Fe)0.5～2質量%、ケイ素(Si)0.5～10質量%、マグネシウム(Mg)0から6質量%、アルカリ(Na+K)1.5～3質量%、カルシウム(Ca)0～1質量%、塩素(Cl)1～6質量%、フッ素(F)0.5～2質量%等の材料が好適に用いられる。

【0011】

合成ゼオライトの製造は、85～99 で、4時間～10時間アルミドロス残灰をアルカリ水溶液中で反応させた上澄み液中に、石炭灰を加えて攪拌して得られる。

・アルカリ水溶液としては、苛性ソーダ等の、1.5～3.5Mの水溶液が好適に用いられる。

・石炭灰とアルミドロス残灰の混合比は、石炭灰がフライアッシュの場合、石炭灰が1に対し、アルミドロス残灰がAlの含有率が25から35%の場合、0.7～1.4の割合で用いられる。

・合成ゼオライトの粒径は30～55μmのものが用いられる。セメントの粒径とほぼ同様の粒径なので、セメントと均一に混合しやすくコンクリート製品全体に放射性セシウムを斑なく吸着できるためである。

・合成ゼオライトはセシウムを効率よく吸着するために、X型のゼオライトが好適に用いられるが、モルデナイト型やA型のゼオライトが用いられる場合もある。

【0012】

・人工ゼオライトの製造方法は、第1の方法として、合成ゼオライト100重量に対し、Ni, Co, Cu, Mn, Znの内いずれか1の酸性金属塩の水溶液に浸漬し攪拌しながら、合成ゼオライト中のナトリウム等とNi等の金属イオンとイオン交換を行い、次いで水洗中和後、水溶性のフェロシアン化物イオン水溶液に浸漬させる。

フェロシアン化物イオン水溶液の濃度は、酸性金属塩1に対し約2倍のM濃度に調整するのが好ましい。但し、1M以下で用いられる。

次いで、ろ過洗浄した後、乾燥させる方法が挙げられる。

・また、第2の方法として、Ni, Co, Cu, Mn, Znの内いずれか1の酸性金属塩の水溶液(濃度:0.3～0.6M)に、フェロシアン化物イオン水溶液(濃度:0.7～1.4M)を加えて生じた沈殿物を、固液分離後、沈殿物を水で洗浄した後、更に水を加えた後、人工ゼオライトを加えて混練機で十分混練し、次いで、ろ過洗浄し未反応のフェロシアン化物を洗い流した後、乾燥させる方法が用いられる。

10

20

30

40

50

・Niの酸性金属塩としては、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、酢酸塩等が用いられる。なかでも、硝酸塩が好適に用いられる。

・フェロシアン化イオン水溶液のフェロシアン化イオン化合物としては、フェロシアン化カリウム、フェロシアン化ナトリウム等を挙げることができる。

【0013】

本発明の請求項2に記載の放射性セシウム除去用コンクリート製品は、Ni, Co, Cu, Mn, Znの内いずれか1の酸性金属塩溶液と、フェロシアン化物イオン水溶液を混合して得られた沈殿物に、石炭灰とアルミドロス残灰で合成して得られた合成ゼオライトを混練した後、水で洗浄し、過して得られた人工ゼオライトと、セメント材料と水を混合し、成型して得られた構成を有している。

10

この構成により、請求項1で得られる作用の他、以下の作用が得られる。

(1) フェロシアン化物が、人工ゼオライトの表面にも露出しているので、放射性セシウムとの接触面が広くセシウムの吸着力が優れている。

(2) フェロシアン化物が、平衡量までイオン交換できるので、吸着効率に優れる。

【0014】

ここで、Ni, Co, Cu, Mn, Znの内いずれか1の酸性金属塩やフェロシアン化物の種類及び石炭灰とアルミドロス残灰の内容、合成ゼオライトの内容は、請求項1と同様なので説明を省略する。

・合成ゼオライト1重量に対し、0.08~1.2重量のフェロシアン化物を配合した場合、合成ゼオライトの表面に効率よく分散されるので好ましい。

20

Ni, Co, Cu, Mn, Znの内いずれか1の酸性金属塩溶液の濃度は、0.05~1.2Mが用いられる。0.05Mよりも濃度が薄くなるにつれイオン交換能に欠ける傾向があり、また、1.2Mよりも濃度が濃くなるにつれイオン交換の平衡量を上回るので好ましくない。

また、フェロシアン化物イオン水溶液の濃度は、該酸性金属塩溶液の濃度の40~65%濃度が用いられる。40~65%濃度のフェロシアン化物イオン水溶液を用いることにより、イオン交換平衡に近づけることができるので好ましい。

【0015】

・請求項1及び2において、人工ゼオライトとセメントは、セメント100に対し人工ゼオライトは30~70/70~30の配合比(重量比)が用いられる。

30

セメントとしては、ポルトランドセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、アルミナセメント等が用いられる。

・放射性セシウム除去用コンクリート製品の形態としては、大きさが $a \times b \times c$ (例えば、 $a = 3 \sim 10 \text{ cm}$ 、 $b = 5 \sim 15 \text{ cm}$ 、 $c = 15 \sim 30 \text{ cm}$)の平ブロックやインターロッキングブロックや、径が例えば2~10cmのボール状やドーナツ状や円筒管状、ラシヒリング状、板状の成型体等が挙げられる。

・次に、その製造方法について、具体的に説明する。

セメント(イ)に対し、人工ゼオライト(ロ)を(イ)/(ロ)が3/7~7/3になるように配合される。配合比3/7よりも小さいと機械的強度が小さく、また配合比7/3より大きくなると放射性セシウムの吸着能が低くなり好ましくない。そのほか、骨材と混和剤とを、水を通常のコンクリート製品を製造するときと同等量加えて混合し、混練した混練物を型枠内に流し込んだ後、ジョルトスクイズマシン等で振動を加えた状態下に所定の圧力を加えて成型し、次いで、得られた成型物を養生して放射性セシウム除去用コンクリート製品を得る。

40

【0016】

本発明の請求項3に記載の放射性セシウム除去用コンクリート製品は、請求項1又は2において、該コンクリート製品が平ブロック、インターロッキングブロックで形成され、その一面に流水中に一部溶解したフェロシアン化合物を吸着するシアン吸着材層を有する構成を有している。

この構成により、請求項1又は2で得られる作用の他、以下の作用が得られる。

50

(1) 放射性セシウム除去用コンクリート製品から流水中にフェロシアン化物イオンの一部が溶解したとしても、シアン吸着剤層を有するので、フェロシアン化物イオンを吸着捕捉でき安全性に優れる。

(2) フェロシアン化物には毒性がないものの、環境基準や排水基準で規定されている全シアン量が増えることになるため好ましいことではないが、シアン吸着剤層を備えていることにより、流水中の全シアン量の増加を防ぐことができる。

(3) シアン吸着剤層に吸着されたフェロシアン化物が、更に放射性セシウムを吸着するので、吸着効率に優れる。

【0017】

ここで、シアン吸着剤層としては、活性炭や陰イオン交換樹脂等が好適に用いられる。

活性炭としては、石炭系、石油系、やしがら系、木質系等が用いられる。また、フェルト状、クロス状の活性炭繊維も使用できる。

陰イオン交換樹脂としては、強塩基陰イオン交換樹脂であれば、粒状、繊維状、膜状等の物が使用できる。例えば、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体からなる母体を有する強塩基陰イオン交換樹脂が挙げられる。

シアン吸着剤層の形成は、該ブロックを製造する際に、人工ゼオライトとセメント材料からなるスラリーを型枠内に充填した後、活性炭や陰イオン交換樹脂を数mmの厚さに形成する等して得られたシアン吸着剤層を設け、圧力を加えるか、又は、該ブロックの成型直後にシアン吸着剤層をセット一体化させるか、あるいは、該ブロック製品の一面にシート状に形成したシアン吸着剤層を接着剤等で後付けで一体化させてもよい。

【0018】

本発明の請求項4に記載の放射性セシウム除去用コンクリート製品を用いた放射性セシウムの除去方法は、請求項1乃至3のいずれか1で得られた放射性セシウム除去用コンクリートブロックを河床や湖沼の底部、排水溝や側溝の底部のホットスポットに、流水の流れと平行に敷設し、または、コンクリートブロックをモルタル等を介して塀状に作成し、それを河床や湖沼の底部、排水溝や側溝の底部のホットスポットに、流水の流れと垂直方向に沈設して、放射性セシウムを含有する流水に接触させる構成を有している。

この構成により、以下の作用が得られる。

(1) 放射性セシウム除去用コンクリート製品が、放射性セシウムの大容量の吸着能を備えているので、放射性セシウムのホットスポットに設置しても長期間にわたり放射性セシウムを吸着するので、頻繁に取り換える必要がなく、作業性に優れる。

(2) 放射性セシウム除去用コンクリート製品の形状が大きく、かつ機械的強度に優れているので、流水中へのセットが簡単で、吸着後の取り換え作業や回収が簡単で作業性に優れる。

(3) 回収した放射性セシウム除去用コンクリート製品は、放射性セシウムを内部に安定して保持し、放射性セシウムが漏れ出すことはないので、廃棄作業や貯蔵、保管性に優れる。

(4) 人工ゼオライトをセメントと混合して製造したコンクリート製品は、保水量が、極めて大きいので、放射性セシウムイオンを含む流水を吸収したコンクリート製品が、流水から露出しても、その保水性により、系内でイオン交換ができるので、山腹等の法面にも設置することができ、広範囲にわたって放射性セシウムを除染できる。

ここで、該コンクリート製品が平ブロック、インターロッキングブロックで形成され、その一面にシアン吸着材層を有する場合は、シアン吸着剤層が下流側になるように設置される。

【発明の効果】

【0019】

・本発明の放射性セシウム除去用コンクリート製品は、以下の効果を有している。

(1) 既存のコンクリート製品の製造設備を利用し、通常のコンクリート製品と同様の作業で簡単に製造することができ、生産性に優れる。

(2) 石炭灰やアルミドロス残灰等の産業廃棄物で製造できるので、省資源性に優れる。

(3) フェロシアン化物は、放射性セシウムの吸着能に極めて優れるとともに、吸着後は安定して放射性セシウムを保持するので、放射性セシウムの除去作業性に優れる。

(4) 該コンクリート製品をブロックで製造した場合は、一個当たりの放射性セシウムの吸着能が大きいので、一度設置するだけで相当の期間あいだを開けて取り換えたり、回収したりすることができ、省力性や設置作業性に優れる。

・本発明の放射性セシウム除去用コンクリート製品を用いた放射性セシウムの除去方法は、以下の効果を有している。

(1) ゼオライトを含むコンクリート製品は、透水性に優れるので、流水中の放射性セシウムを該コンクリート製品の深部まで吸着することができ、吸着効率に優れる。

(2) 放射性セシウム除去用コンクリート製品が形態自在性に富んでいるので、設置場所に応じた最適の形状のコンクリート製品を選択施工できる。

(3) 1個あたりの放射性セシウムイオンの吸着量が多いので、交換時間が長く、交換作業の計画が立てやすく作業性に優れるとともに、省力性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】種々のゼオライトを添加して作成したコンクリートブロックの除染率の経時変化

【図2】種々のゼオライトを添加して作成したコンクリートブロックの除染率の経時変化

【図3】除染率のNiフェロシアン物の濃度依存性と金属種の影響

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

・本発明の放射性セシウム除去用コンクリート製品は、産業廃棄物であるアルミドロス残灰を苛性ソーダ等のアルカリ水溶液中で溶解した後、アルカリ処理液の上澄み液に、産業廃棄物である石炭灰を加え、攪拌し合成ゼオライトを得る。得られた合成ゼオライトを、所定濃度のニッケルの酸性溶液中でNaとNiをイオン交換又はNiイオンを含浸させ、次いで、所定濃度のフェロシアン化物イオンの溶液を加え、Niフェロシアン化物を合成ゼオライト中に含浸させて人工ゼオライトを製造する。

得られた人工ゼオライトと、セメントと、粒径が5mm～10mmの砕砂、スラグ、砕石、陶片等からなる粗骨材、粒径が5mm以下の砕砂、スラグ、砕石、陶片等からなる細骨材等を常法に従って混合、混練しコンクリートスラリーを得る。ついで、得られたコンクリートスラリーを所定形状の型枠で成型して得られる。

他の製造方法としては、所定濃度のニッケルの酸性溶液と所定濃度のフェロシアン化物イオンの溶液を混合して不溶性のフェロシアン化物に、前記合成ゼオライトを混合、混練して人工ゼオライトを製造し、得られた人工ゼオライトを用い、前記と同様にして得られたコンクリートスラリーを所定形状の型枠で成型して得られる。

・本発明の放射性セシウム除去用コンクリート製品を用いた放射性セシウムの除去方法は、該コンクリート製品がブロック状の場合は設置場所の流水中にそのまま敷設するか、ブロック状でない場合は網体等に収容して流水中に設置する。

【実施例】

【0022】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0023】

(合成ゼオライトの製造)

アルミドロス残灰(アルミニウム含有量5～30%)4kgを苛性ソーダ溶液3.2kg/40を溶解させた苛性ソーダ処理液の上澄み液中に、石炭灰5～6kgを加えて攪拌し、次いで、水で洗浄後乾燥して平均粒径が40μmの合成ゼオライトを得る。

【0024】

(人工ゼオライトの製造)

・人工ゼオライト(A-1):合成ゼオライト1.5kgを、室温下で0.1Mのニッケル硝酸水溶液に2日間浸漬させ、NaイオンとNiイオンのイオン交換を行い、その後、

10

20

30

40

50

イオン交換した合成ゼオライトを 0.05 M のフェロシアン化カリウム水溶液に 2 日間浸漬させ、内部に不溶性のニッケルフェロシアン化物を沈殿させる。その後、ろ過洗浄し、水分を切り、90 で 3 時間乾燥させて人工ゼオライト (A - 1) を得た。

・人工ゼオライト (A - 2) : 0.5 M の硝酸ニッケル水溶液に、0.25 M のフェロシアン化カリウム水溶液を加えて生じた沈殿物に (溶液部分はアスピレーターで吸引除去後、水を加え洗浄する操作を数回繰り返した後、水を適量加える) 合成ゼオライト (1.5 kg) を加え、十分混練し、最終的にろ過し、水分を切り、90 で 3 時間乾燥させて人工ゼオライト (A - 2) を得た。

【0025】

(放射性セシウム除去用コンクリート製品の製造)

・人工ゼオライト (A - 1) 約 1.5 Kg と、人工ゼオライト (a) とセメント (b) の比 (a / b) が (a / b = 4 / 6) となるようにセメント 2.25 Kg と、骨材 10.9 Kg と、混和剤 0.02 Kg、水 0.52 Kg を混合、混練したセメントスラリーを型枠内に流し込んだ後、ジョルトスクイズマシンで 60 Hz の振動を加えた状態下に、6.2 t / 0.5 m² の圧力を加えて成型した。得られた成型物を 7 日間自然養生、乾燥して、大きさが約 6 cm × 10 cm × 20 cm、平均重量 約 2.85 kg のブロック状の放射性セシウム除去用コンクリート製品 (以下、(A - 1イ) ブロックという) を得た。同様にして、人工ゼオライト (a) とセメント (b) の比が a / b = 3 / 7 (A - 1イ), 5 / 5 (A - 1ハ), 6 / 4 (A - 1ニ) となるようにセメントその他の材料を調整して各ブロック (以下、(A - 1) ブロックと総称する) を作成した。イ, 口, ハ, ニは各々 a / b が 3 / 7, 4 / 6, 5 / 5, 6 / 4 のブロックであることを表す。以下同様である。

・人工ゼオライト (A - 2) を用い、(A - 1) ブロックと同様にしてブロック状の放射性セシウム除去用コンクリート製品 (A - 2イ), (A - 2口), (A - 2ハ), (A - 2ニ) の各ブロックを作成した (以下、(A - 2) ブロックと総称する)。

・参考試料として、ロシアのウラル大学コルトフ博士が製造、提供したものであって、株式会社千代田テクノルから購入したグロコナイト (海緑石) を材料として、(A - 1口) ブロックと同様にしてブロック状の放射性セシウム除去用コンクリート製品を作成した (以下、(C - 1) ブロックという)。

・化学品処理をしていない合成ゼオライトを材料として、(A - 1イ), (A - 1口), (A - 1ハ) ブロックと同様にしてブロック状のコンクリート製品 (D - 1イ), (D - 1口), (D - 1ハ) を作成した (以下、(D - 1) ブロックと総称する)。

・天然ゼオライトを材料として、(A - 1口) ブロックと同様にしてブロック状のコンクリート製品を作成した (以下、(E - 1) ブロックという)。

【0026】

(放射性セシウム水溶液の調整)

放射性セシウム水溶液は、福島県川俣町で採集した落ち葉を水に浸けて、超音波洗浄機にかけた。さらに、その溶液をマントルヒーターにて水分を飛ばして減容濃縮したものをを用いた。

【0027】

(放射性セシウムの除去率の評価)

放射性セシウム水溶液 50 g を U 8 容器 (容積約 100 cc) に入れ、その中に、ブロックの各々を浸し、室温 25 で高純度ゲルマニウム半導体検出器に設置し、経過日数ごとに溶液内の放射性濃度を測定した。適宜、各ブロックを容器から一時的に取り出し、溶液中の放射性セシウム濃度を高純度ゲルマニウム半導体検出器で測定した。また、別途放射性でない CsCl 水溶液の溶液部分のセシウム濃度は原子吸光分析装置で、ブロック中のセシウム濃度は蛍光 X 線分析装置で測定した。これらから放射能の低減率を測定し、放射性セシウムの除去率を評価した。

【0028】

(実験結果と考察)

(D - 1イ), (D - 1口), (D - 1ハ) の各ブロック (セメント粉末の 30 - 50

10

20

30

40

50

重量%を合成ゼオライトで置き換えたもの)を、0.12 mMのCsCl水溶液(約4 L)に浸漬させ、水溶液中のCsイオン濃度の経時変化からCsイオンの除去率を求めた。その結果を(表1)に示す。

この(表1)から明らかなように、1日経過後は、Csイオンの除去率が32~38%となり、5日から浸漬時間が長くなると徐々に増加し、11日以降は合成ゼオライトの配合割合により除去率に差が出るが、20日経過後は、除去率が46~62%で合成ゼオライトの配合割合が40%と50%の間に大きな差がないことがわかった。

【0029】

【表1】

各試料を浸漬させたときの溶液中のCsイオン濃度変化から求めた除去率の経時変化

試料 No.	ゼオライト 配合割合 (%)	1日後 (%)	3日後 (%)	5日後 (%)	11日後 (%)	20日後 (%)	49日後 (%)
1	30	35	26	33	38	46	49
2	40	32	33	36	59	59	59
3	50	38	42	38	62	62	68

10

$$\text{除去率} = (\text{初濃度} - \text{浸漬後の溶液のCsイオン濃度}) \div (\text{初濃度})$$

20

【0030】

(機械的強度の評価)

ブロック中のセメントの含有量が減少すると機械的強度が問題になるので、コンクリートブロックの寸法、曲げ強度試験結果を保水量と吸水量で評価を行った。その結果を(表2)に示した。

(表2)から明らかなように、曲げ強度に大きな差があらわれ、合成ゼオライトの配合率が50%のものは規格値(5.0以上)をやや下回ることがわかる。以後、これらの結果を総合的に判断し、ゼオライトを40%配合する物を調製し、比較検討した。

【表2】

ゼオライト配合割合30%と50%試料の諸物性

ゼオライト 配合割合 (%)	湿潤質量 (g)	絶乾質量 (g)	供試体の体積 (cm ³)	30分後の 吸い上げ質 量(g)	保水量 (g/cm ³)	吸水量(%)
30	2698.77	2511.50	1192.52	2666.40	0.16	82.7
50	2705.33	2466.19	1222.39	2668.96	0.20	84.8

30

$$\text{保水量 (g/cm}^3\text{)} = \{\text{湿潤質量 (g)} - \text{絶乾質量 (g)}\} \div \text{供試体の体積 (cm}^3\text{)}$$

$$\text{吸水量 (\%)} = \{\text{30分後の吸い上げ質量 (g)} - \text{絶乾質量 (g)}\} \div \{\text{湿潤質量 (g)} - \text{絶乾質量 (g)}\}$$

40

【0031】

【表 3】

	ゼオライト配合割合 (%)	寸法 (mm)			質量 (kg)	最大荷重 (kN)	曲げ強度 (N/mm ²)
		幅	長さ	厚さ			
材令 7 日	0	98.0	197.6	61.3	2.71	10.3	6.7
	30	98.2	197.9	61.1	2.66	7.6	4.98
	50	98.2	197.8	61.6	2.66	6.6	4.25
材令 14 日	0	—	—	—	—	—	—
	30	98.2	197.8	60.3	2.66	8.2	5.51
	50	98.2	198.0	61.1	2.64	8.2	4.52

$$\text{曲げ強度 } \sigma = 3/2 \cdot \tau / (b \cdot d^2) \cdot P$$

P : 最大荷重 b : ブロックの幅 d : ブロックの厚さ τ : スパン (160 mm)

【0032】

(放射性セシウム水溶液中の¹³⁷Csの残存率の評価)

(A-1口), (C-1), (D-1)の各ブロックの小片(1辺約3cmの立方体)を採取し、これを放射性セシウム水溶液中に、浸漬させ、放射性セシウム水溶液の放射能を高純度ゲルマニウム半導体検出器で測定し、放射性セシウム水溶液中の¹³⁷Csの残留率を測定した。その結果を(図1)に示した。

この(図1)から明らかのように、いずれの試料も最初の数日で急激に放射能が減少した後、更に時間の経過と共に徐々に減少していくことがわかった。(D-1)ブロックは、低減効果が一番低く、30日を経過したものはほとんど元の値に戻ることがわかった。(A-1)ブロックは(表1)から約0.4近い値が予想されたが、0.6であった。これは放射性Csイオンがゼオライト中に取り込まれていてもゼオライト自身が放射能を遮るには十分ではないことがわかる。ロシアのウラル大学コルトフ博士が製造、提供したものであって、株式会社千代田テクノルから購入したグロコナイトで作成した(C-1)ブロックの放射性Csイオンの残存率が極めて低いのは、天然のグロコナイトを化学処理したもので、化学処理の効果が大きな影響を与えていると考えられる。

【0033】

(放射性セシウムの放射能低減効果の評価)

(A-1口), (A-2口), (C-1), (E-1)の各ブロックを用いて放射能低減効果の評価した。その結果を(図2)に示す。無機多孔体にあらかじめNiイオンを含浸させ、内部に不溶性フェロシアン化物を沈殿させた(A-1口)ブロックは、(図1)の化学処理を施さない(D-1)ブロックとほとんど同じ低減効果しか示さなかった。これは、石炭灰とアルミドロス残灰から調製した人工ゼオライトにはNiイオンを交換できるサイトが極端に少なかったのではないかと考えられる。一方、不溶性のNiフェロシアン化物を人工ゼオライトと混練法で調製した(A-2b)ブロックを使った場合、浸漬初期の低減効果は、化学処理した海緑石を使った(C-1)ブロックに比べて劣るものの、浸漬日数が長くなれば、ほぼ同じ低減効果を示すことがわかった。

【0034】

これらの試料を用いて、CsCl水溶液(Cs濃度約800ppm)に浸漬させたときの、CsCl水溶液と各ブロック中のCsイオン濃度の変化を分析し、その結果を以下に示した。

【0035】

(原子吸光分析による評価)

原子吸光分析の検量線は、標準セシウム水溶液を用いて作成し、1日後、6日後はまとめて分析した。17日後は改めて、検量線を作成し、濃度を測定した。

【表 4】

(D-1) ゼオライト

	ブロックの重量 (g)	分析値 (mg/L)	減少率 (%)
ブロックを入れてない 溶液		4.27	
ブロック投入1日後	71.23+61.87	3.08	28
ブロック投入6日後	71.23+61.87	2.79	35
ブロックを入れてない 溶液		5.67	
ブロック投入17日後	61.87	1.98	60

10

【0036】

【表 5】

(A-2) ゼオライト

	ブロックの重量 (g)	分析値 (mg/L)	減少率 (%)
ブロックを入れてない 溶液		4.27	
ブロック投入1日後	71.91+61.96	2.32	46
ブロックを入れてない 溶液		5.67	
ブロック投入17日後	61.96	3.24	43

20

【0037】

【表 6】

(C-1) ブロック

	ブロックの重量 (g)	分析値 (mg/L)	減少率 (%)
ブロックを入れてない 溶液		4.27	
ブロック投入1日後	58.49+64.05	4.35	~0
ブロック投入6日後	58.49+64.05	3.67	14
ブロックを入れてない 溶液		5.67	
ブロック投入17日後	64.05	2.35	58

30

40

人工ゼオライトのみの(D-1)ブロックでも水溶液中のCs濃度は減少し、数値的に見れば、十分Csを吸着できる能力を持っていることがわかる。(A-2b)ブロックは、1日目で大きなCsの減少がみられる。しかし、後述するようにコンクリートブロック中のCs濃度は、浸漬時間と共に増加していることから、コンクリートブロック内に吸着(収蔵)されていることは間違いがないと思料される。グロコナイトを用いた(C-1)ブロックは、時間と共にCsの吸着能の高さを増していった。

【0038】

(蛍光X線分析による評価)

蛍光X線分析では、所定量のCs₂CO₃とアルミナを混合し、検量線を作成した。海緑石、人工ゼオライト共に6日後では、CsのL線を確認できず、17日目のデータで比

50

較すれば、(A-2b)ブロックのCs濃度が他に比べて極めて大きいことがわかる。いずれにしても、(A-2b)ブロックと(C-1)ブロックが放射能Csの除染率が高いことが分かった。

【表7】

検量線結果

Cs ₂ CO ₃ wt%	Cs wt%	X線強度 (Cs-LA)
1	0.816	0.00615
5	4.079	0.025366
10	8.158	0.053493

10

【0039】

【表8】

試料名	Cs-LA線のX線ピーク強度/cps	試料中のCsの重量分率/wt%
未処理	ピーク無し	
A-2b 6日目	0.012985	1.967
A-2b 17日目	0.049355	7.562
C-1 6日目	ピーク無し	
C-1 17日目	0.003495	0.507
D-1 6日目	ピーク無し	
D-1 17日目	0.005265	0.779

20

30

【0040】

分析に使用したブロックの重量が異なるので、単位重量当たりに換算すると、以下のようになる。

【表9】

	ブロックの重量 (g)	試料中のCsの重量分率 (wt%)	ブロック単位重量当たりのCsの重量分率 (wt%)
A-2 6日後	71.23	1.97	0.028
A-2 17日後	61.96	7.56	0.122
C-1 17日後	64.05	0.51	0.008
D-1 17日後	61.87	0.78	0.013

40

【0041】

(Niの濃度と金属イオン種の評価)

(A-2b)ブロックのNiフェロシアン化物の濃度を0.05, 0.1, 0.5 Mに変えて作成したブロック、及び(A-2b)ブロックでNiイオンをCo, Cuの金属イオン種に変えて作成したブロックにつき、放射性セシウムの低減効果を評価した。その結果を(図3)に示す。(図3)から明らかなように、放射性セシウムの低減効果は、Ni

50

フェロシアン化物の濃度が0.05や0.1Mではあまり効果がなく、0.5M以上の濃度が必要であることが分かった。また、(A-2b)ブロックでNiイオンをCo, Cuの金属イオン種に変えたときの放射性セシウムの低減効果は、放射性セシウム水溶液にブロック小片を投入後15日で比較すると、 $Co > Ni > Cu$ であった。Coが一番低減効果が高く、90%を超す高い値を示すことがわかった。その他、Mn及びZnもCuより若干低減効果があるものの使用できると思料された。

【0042】

次に、本発明の放射性セシウムの除去方法は、放射性セシウム除去用コンクリート製品を、放射性セシウムのホットスポットになっている沢や河川、湖沼、排水路、側溝等の底部に敷設するだけで、沢水や河川、湖沼等の水中に遊離している放射性セシウムイオンや土壌から硫酸などの肥料を施すことで土壌水に遊離してくる放射性セシウムイオンを吸着し、放射性セシウムを除染することができる。

具体的には、放射性セシウム除去用コンクリート製品が、ブロック状や管状の場合は、流水中に沈設させたり、堰状に設置して流水中の除染を行う。

放射性セシウム除去用コンクリート製品が、球状やラシヒリング状の場合は、蛇かごや網体に収容し、設置される。

これにより、流水中の放射性セシウムイオンを効率的に除染できる。

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明の放射性セシウム除去用コンクリート製品は、産業廃棄物の石炭灰とアルミドロス残灰とセメント材料で作成し、沢水や河川、湖沼等の水中に遊離している放射性セシウムや土壌から硫酸などの肥料を施すことで遊離してくる放射性セシウムの吸着性に優れるとともに、放射性セシウムの保持力に優れ、特に、山間部等の沢部や放射性汚染水の水路に簡単に設置でき、設置の作業性や放射性セシウムを相当量吸着した後の廃棄作業性に優れるとともに作業時の安全性に優れるだけでなく、産業廃棄物の有効利用を図ることのできる放射性セシウム除去用コンクリート製品の提供、及び高レベルの放射性セシウムが流れ込む山間部の沢や河川、湖沼、集水地などに簡単に設置でき放射性セシウムを効率よく吸着し流水を効果的に除染し、除染後は簡単な作業で除去できる除染作業性に優れた放射性セシウムの除去方法を提供する。

10

20

【 図 1 】

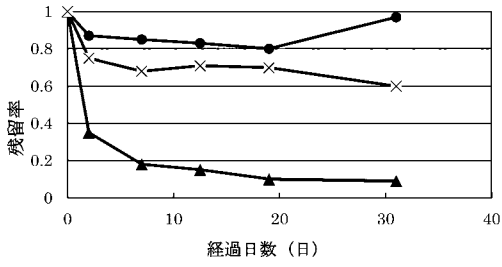
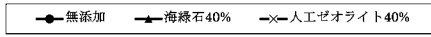


図1 種々のゼオライトを添加して作成したコンクリートブロックを用いたときの残留率(除染率)の変化



【 図 3 】

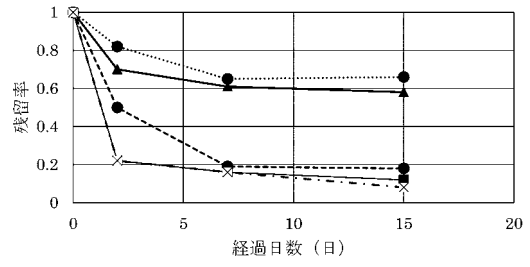
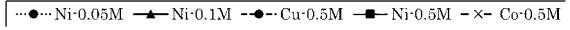


図3 残留率(除染率)のNiフェロシアン化物の濃度依存性と金属種の影響



【 図 2 】

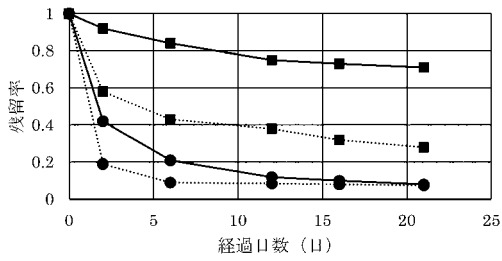
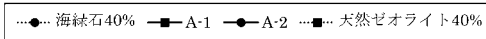


図2 種々のゼオライトを入れて作成したコンクリートブロックを用いたときの残留率(除染率)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	B 0 1 J 20/30	
	C 0 4 B 28/02	
	C 0 4 B 14/04	Z

Fターム(参考) 4G066 AA41B AA51B AA62B AA73D AA78A BA01 BA35 BA36 BA38 BA42
CA12 CA45 DA07 FA03 FA05 FA12 FA20 FA38 FA40
4G112 PA03