

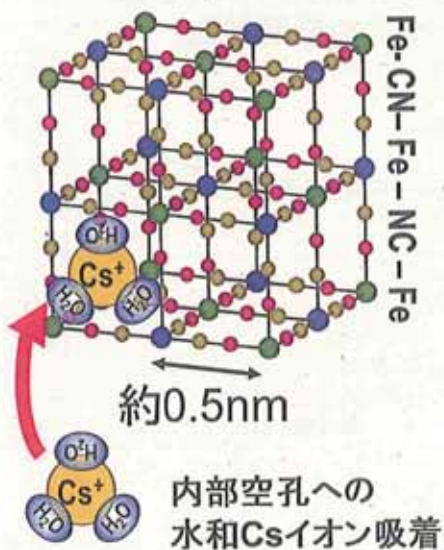
⑥ プルシアンブルーを利用した環境からの放射性物質回収・除去技術等の開発

プルシアンブルー(PB)を利用した環境からの放射性物質回収・除去技術等の開発

(独)産業技術総合研究所、(独)日本原子力研究開発機構
山形大学、大日精化工業(株)、関東化学(株)

- 各種Cs吸着材の開発
- 土壌からのセシウムイオンの抽出
- 吸着材散布による移行係数低減

金属ヘキサシアノ錯体(Metal Hexacyanoferrate, MHCF)



- フェロシアン化物と呼ばれることも

代表的材料:プルシアンブルー(PB, $Fe[Fe(CN)_6]_x$)

- 1704年に合成、顔料としての長い歴史

Csイオンの吸着機構

- 内部に空孔を有し、アルカリイオン、特にCsイオンを選択的に吸着

組成制御による多様な置換体

- M = Fe, Co, Ni, Cu, Znなど、多彩な金属置換などの組成制御により、吸着特性等をコントロールできる

安全性

- チェルノブイリ事故時に大量に利用。安全との認識
- 水分散性ナノ粒子のマウス毒性検査実施済
- 毒劇物法該当せず。ただし、水質汚濁防止法における排出基準抵触、環境への排出には注意が必要
- プルシアンブルーはアルカリ下で分解するので注意

量産性

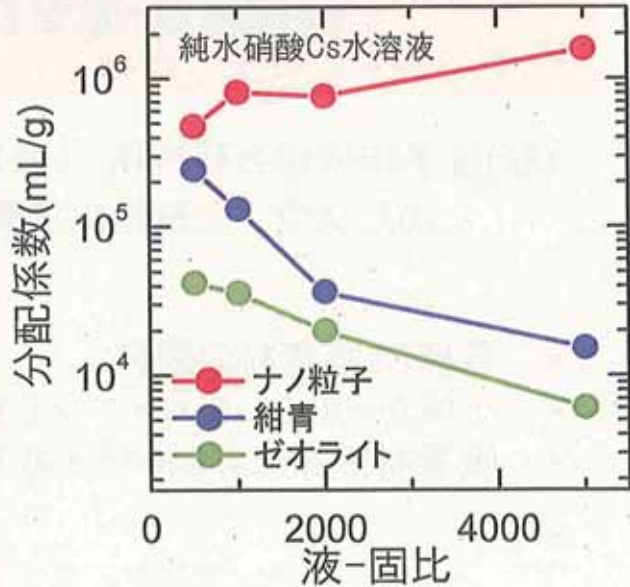
- プルシアンブルーは大日精化市販(年2500t, 千円/kg)
- ナノ粒子も年産300tにMD。未精製分散液なら2千円/kg, 下水汚泥焼却灰除染(3月~)に30kg超使用予定

プルシアンブルーナノ粒子の性能評価と量産化

PBナノ粒子分散液は量産性にめど
(現有装置でも330トン/年の生産量)

各種Cs吸着材の分配係数比較

(分配係数=吸着材中Cs濃度/液中Cs濃度)

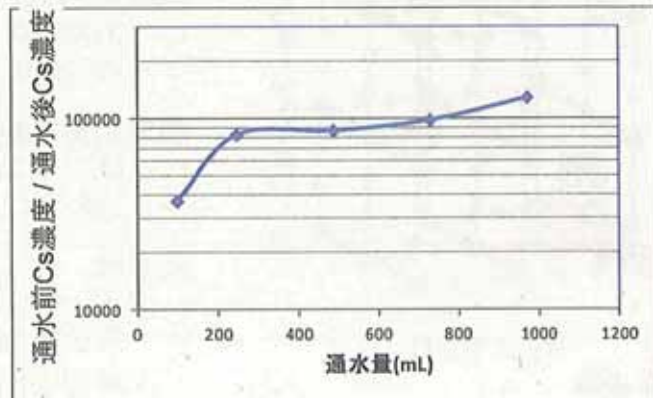
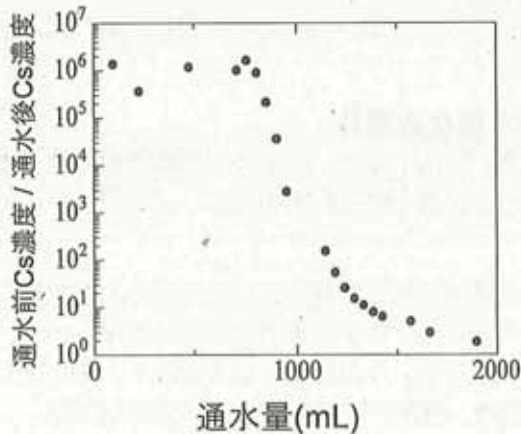


共存イオンが多い状況では紺青・ナノ粒子共にゼオライトよりさらに高性能

Cs吸着性能:有機基材担持吸着材

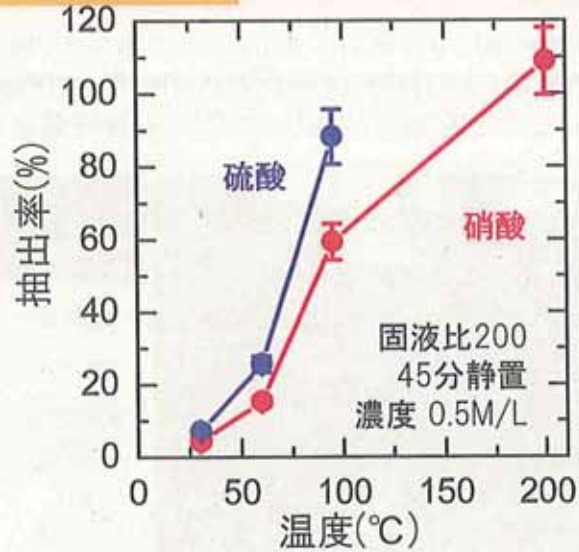
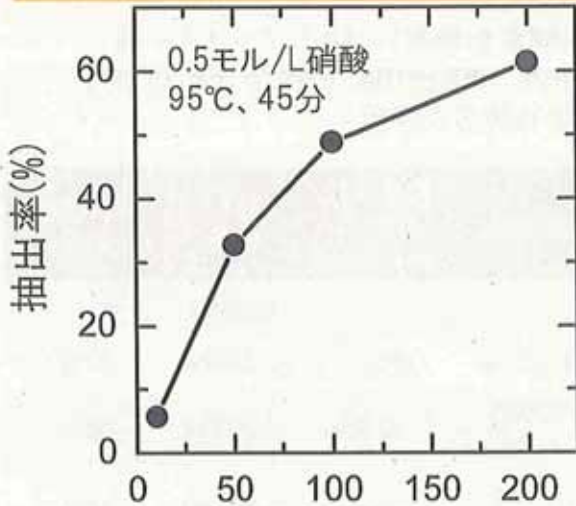
1.81g着色綿布(6.7%PB含有)
10ppmCs水溶液、47秒接触
(破過挙動評価)

紺青担持不織布(9.9g,3.4%PB含有)
81ppbCs水溶液、113秒接触
(低濃度時吸着特性)



破過前は~1/100万(綿布)、~1/10万(不織布)のCs濃度低減効果あり
綿布の場合、10ppmでも200倍超の水を処理可能

土壌からのセシウム抽出効率の改善(既報)



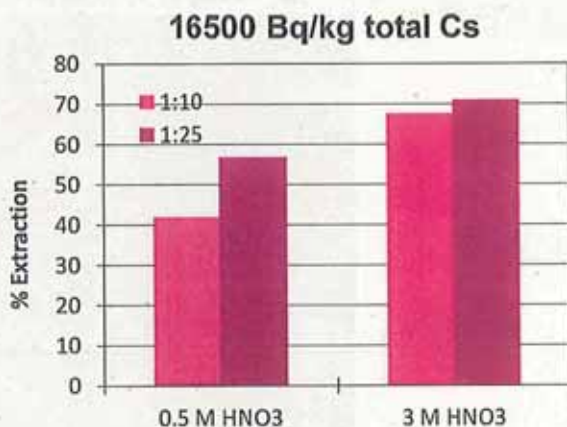
固液比
(酸水溶液重量/土壌重量)

- 酸水溶液量を増やすことで0.5モル/Lでも抽出率向上
- 硫酸の場合、95°C45分の処理でも90%程度の抽出率を達成
- 硝酸でも、圧力容器を使用し、200°Cまで加熱することで、100%の抽出率を達成

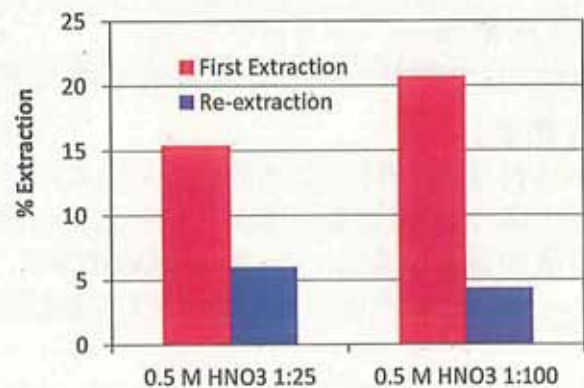
特願2011-179982 (H23.8.19出願)

Cs汚染土壌からの放射性Cs抽出

飯館村水田土壌(褐色森林土)を1時間酸洗



福島県中通り地区黒ボク土



飯館村褐色森林土については、非放射性Csより抽出が容易な可能性。一方、黒ボク土はその半分以下の抽出率にとどまる
抽出機構等について再検討が必要(採取時期?有機物量?)
(汚染地区は褐色森林土が多いとのこと:こちらも精査要)

協力:福島県農業総合センター、東電環境エンジニアリング

土壌への散布による移行係数低減(ポット試験)

黒ボク土壌にゼオライト、ブルシアンブルーナノ粒子(関東化学製)、ブルシアンブルー顔料市販品(大日精化)をそれぞれ10t/10a, 100kg/10a, 100kg/10a の割合で添加したうえで、ヒマワリを栽培、Csのヒマワリへの移行量及び移行係数を評価



	添加量	置換態放射性Cs (無処理比)	移行係数	移行係数 (無処理比)
無処理			0.0216	
ゼオライト	10t/10a	66%	0.00474	22%
PB顔料市販品	100kg/10a	42%	0.00339	35%
PBナノ粒子	100kg/10a	20%	0.00766	16%

- PB顔料市販品、PBナノ粒子共に、ゼオライトの1/100の添加量で同程度の移行係数低減効果が見られた。特にナノ粒子は無処理比16%(84%減)まで低下した
- 置換体放射性Csの無処理比も移行係数と類似の傾向。吸着材が放射性Csを吸着したことにより、置換態放射性Cs濃度が低下したことにより移行係数が低減したと推定される

協力:福島県農業総合センター

土壌への散布による移行係数低減(農地実証試験)

水田(イネ)、畑(キュウリ、なす)、休耕田(エン麦)生育時に、1kg/aもしくは2kg/aの濃度で紺青分散液(大日精化製)を散布

(協力:天栄村役場、天栄米栽培研究会)

【結果】

- 移行係数に明確な効果は見られなかった
- 土壌Cs濃度が低く、ばらつきも大きく、評価に課題
- 散布量が少なかった(ポット試験の1/5, 数千円/a程度が実用の上限と想定し、量を設定)



【エン麦に関するCs移行係数】

	0kg/a		1kg/a		2kg/a	
	作物濃度 (Bq/kgFW)	土壌濃度 (Bq/kgDW)	作物濃度 (Bq/kgFW)	土壌濃度 (Bq/kgDW)	作物濃度 (Bq/kgFW)	土壌濃度 (Bq/kgDW)
Cs-134	3.17	430	3.91	620	1.00	81
Cs-137	4.15	520	5.27	810	1.47	110
Cs総計	7.32	950	9.18	1430	2.47	190
移行係数	0.0077		0.0064		0.013	

まとめ

【吸着材開発】

- 紺青(顔料市販品)、ナノ粒子を使用し、多様な吸着材の量産化にメド
- いずれもゼオライトに比べ、高い吸着能を示す
- 不織布吸着材などをカラム材として利用した場合、1/1万以上のCs濃度低減を達成

【土壌からのCs抽出】

- 汚染土壌を使用した放射性セシウム抽出試験を実施
- 飯舘村で採取した褐色森林土については、非放射性Cs以上の抽出効率見込み、一方、黒ボク土は抽出率が低かった→採取時期、有機物含有量等についての検討が必要

【土壌への添加による移行係数低減】

- ポット試験(黒ボク土、ヒマワリ)においては、紺青、ナノ粒子共にゼオライトの1/100の添加量でも同等の効果を確認
- 農地散布試験は明確な効果が見られず。高濃度汚染地域での実証試験が必要→カリ施肥で対応できない場合に効果のある可能性あり

今後の展開

【吸着材開発】

- 更なる量産性、安定性、形状多様性の向上
- 吸着後処理法に関する検討

【土壌等からのCs抽出】

- 汚染物からの抽出→吸着材による吸着については開発を継続、抽出条件の最適化と共に、大規模化推進
- 土壌だけでなく、木材焼却灰など、様々な汚染物に関する検討を実施

【土壌への添加による移行係数低減】

- 高濃度汚染地域では効果を発揮できる可能性がある
- 政府からの要請があれば更なる検討を実施

【参考】木材焼却飛灰除染(ホット試験)

1. 焼却(JAEA除染技術実証試験事業)
2000Bq/kgの樹皮の焼却、飛灰の放射能濃度は37,000Bq/kg、樹皮量/焼却灰量=1/20
排ガス中Csは検出限界(1.67Bq/m³N)以下

2. 抽出

上記焼却飛灰25gをカラム充填、40°C通水
250mL(液固比10)通水→Cs溶出83%
1000mL(液固比40)通水→Cs溶出96%

3. 吸着

上記洗浄水にPBを添加、液固比500で攪拌
後遠心分離処理で約97%のCs吸着
焼却灰量/使用PB量=12.5

【効果】

- 減容効果(樹皮量/PB量=250)
- 灰のCs溶出性低減(貯蔵コスト減)