

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6300197号  
(P6300197)

(45) 発行日 平成30年3月28日(2018.3.28)

(24) 登録日 平成30年3月9日(2018.3.9)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>G 2 1 F</b> 9/30 (2006.01)	G 2 1 F	9/30 5 1 1 B
<b>C O 4 B</b> 28/26 (2006.01)	C O 4 B	28/26
<b>C O 4 B</b> 14/10 (2006.01)	C O 4 B	14/10 A
<b>C O 4 B</b> 18/08 (2006.01)	C O 4 B	18/08 Z
<b>C O 4 B</b> 14/36 (2006.01)	C O 4 B	14/36
請求項の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-11466 (P2014-11466)  
 (22) 出願日 平成26年1月24日(2014.1.24)  
 (65) 公開番号 特開2015-138000 (P2015-138000A)  
 (43) 公開日 平成27年7月30日(2015.7.30)  
 審査請求日 平成28年10月28日(2016.10.28)

特許法第30条第2項適用 一般社団法人日本原子力学会、「2013年秋の大会予稿集」、平成25年 8月20日発行

(73) 特許権者 505374783  
 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1

(74) 代理人 110000442  
 特許業務法人 武和国際特許事務所

(72) 発明者 佐藤 淳也  
 茨城県那珂郡東海村村松4番33 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター核燃料サイクル工学研究所内

(72) 発明者 目黒 義弘  
 茨城県那珂郡東海村村松4番33 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター核燃料サイクル工学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェロシアン化物に吸着した放射性セシウムの安定化処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セシウムを吸着したフェロシアン化物とジオポリマーを混合して成形し、この成形物を前記フェロシアン化物の分解温度以上である320 ~ 600 で焼成することにより、前記フェロシアン化物を分解し、かつ前記フェロシアン化物から遊離した前記セシウムを焼成物内で固定させることを特徴とするフェロシアン化物に吸着した放射性セシウムの安定化処理方法。

【請求項2】

請求項1に記載のフェロシアン化物に吸着した放射性セシウムの安定化処理方法において、前記フェロシアン化物がフェロシアン化遷移金属であることを特徴とするフェロシアン化物に吸着した放射性セシウムの安定化処理方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載のフェロシアン化物に吸着した放射性セシウムの安定化処理方法において、前記ジオポリマーが、フィラーとアルカリ活性剤が反応して生成される3次元の網目構造を有するものであって、前記フィラーとしてメタカオリンまたは(および)フライアッシュが用いられ、前記アルカリ活性剤として、ケイ酸ナトリウム水溶液とアルカリ溶液が用いられることを特徴とするフェロシアン化物に吸着した放射性セシウムの安定化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、フェロシアン化物に吸着した放射性セシウムの安定化処理方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

難溶性のフェロシアン化物は、セシウムイオンの選択吸着能力が高いことから、セシウムの吸着材として広く利用されている。しかし、フェロシアン化物は熱やアルカリに不安定であり、分解温度は300 ~ 400 程度で、雰囲気によっては有害なシアンガスが発生することが報告されている。また、高アルカリにより、一部シアン化物イオンが遊離することも報告されている。

10

## 【 0 0 0 3 】

フェロシアン化物はアルカリ溶液と懸濁し、酸化剤を添加して湿式処理により酸化分解するが、一度吸着したセシウムが再度溶離してしまう懸念がある。また、酸化雰囲気加熱することにより、シアン成分を二酸化炭素と窒素酸化物まで分解できるが、単独で加熱した場合、遊離したセシウムが揮散する懸念がある。

## 【 0 0 0 4 】

このようなことから、無害化処理に伴い遊離するセシウムを固定化できるフェロシアン化物の前処理方法の開発が必要となっている。

## 【 0 0 0 5 】

なお、放射性セシウム汚染物の処理方法に関する先行技術としては、例えば下記の特許文献1 ~ 4などを挙げるができる。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【 0 0 0 6 】

【特許文献1】特開2013 - 186084号公報

【特許文献2】特開2013 - 127437号公報

【特許文献3】特開2013 - 024812号公報

【特許文献4】特願2012 - 170952号明細書

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

30

## 【 0 0 0 7 】

セシウムを吸着したフェロシアン化物を安定固化する場合、セメントで固化する方法が考えられるが、セメント自体がアルカリのためシアンの溶出、あるいはそれに伴うセシウムの溶出が懸念される。

## 【 0 0 0 8 】

またガラス固化などの加熱 (> 1000 ) を伴う固化法では、固化の過程でシアンを無害化して、かつマトリクス中にセシウムを安定化することが可能であるが、高温処理時のセシウムの揮散が懸念される。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、このような従来技術の欠点を解消し、フェロシアン化物を分解してシアンの溶出をなくし、かつ、遊離したCsを安定して固定化できるフェロシアン化物に吸着した放射性セシウムの安定化処理方法を提供することにある。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 0 】

前記目的を達成するため、本発明の第1の手段は、セシウムを吸着したフェロシアン化物とジオポリマーを混合して成形し、この成形物を前記フェロシアン化物の分解温度以上である320 ~ 600 で焼成することにより、前記フェロシアン化物を分解し、かつ前記フェロシアン化物から遊離した前記セシウムを焼成物内で固定させることを特徴とするものである。

## 【 0 0 1 1 】

50

本発明の第2の手段は前記第1の手段において、前記フェロシアン化物が、例えばフェロシアン化ニッケル、フェロシアン化鉄、フェロシアン化コバルトなどのフェロシアン化遷移金属であることを特徴とするものである。

【0012】

本発明の第3の手段は前記第1または第2の手段において、前記ジオポリマーが、フィラーとアルカリ活性剤が反応して生成される3次元の網目構造を有するものであって、前記フィラーとしてメタカオリンまたは(および)フライアッシュが用いられ、前記アルカリ活性剤として、ケイ酸ナトリウム水溶液とアルカリ溶液が用いられることを特徴とするものである。

【発明の効果】

10

【0013】

本発明は前述のような構成になっており、フェロシアン化物を分解してシアンを溶出をなくし、かつ、遊離したCsをジオポリマー中で安定して固定化できるフェロシアン化物に吸着した放射性セシウムの安定化処理方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の実施例に係るGP固化物の焼成前後のフーリエ変換赤外分光特性図である。

【図2】比較例に係るOPC固化物の焼成前後のフーリエ変換赤外分光特性図である。

【図3】SEM-EDXによりOPCとGPの固化物表面におけるCsの残存量を比較して示す特性図である。

20

【図4】本発明の実施例に係るGP固化物(GP/0.9)の焼成前後のFeならびにCsの分布の変化を示すSEM-EDX写真である。

【図5】比較例に係るOPC固化物の焼成前後のFeならびにCsの分布の変化を示すSEM-EDX写真である。

【図6】焼成物(OPC、GP/0.6、GP/0.9)におけるCsの浸出率を示す特性図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明では、セシウムを吸着したフェロシアン化物とジオポリマーを混合して任意の大きさの例えばペレット状に成形し、この成形物をフェロシアン化物の分解温度以上(例えば320～600)で焼成することにより、フェロシアン化物を分解し、かつ遊離したセシウムを焼成物内で安定化させる処理方法である。

30

【0016】

本実施例で用いたフェロシアン化物は、例えば硫酸ニッケルとフェロシアン化カリウムより生成した。その後、生成したフェロシアン化物と塩化セシウム(CsCl)がモル比1:4となるように水中に加え攪拌し、セシウムを吸着させてCsフェロシアン化物を得た。

【0017】

ジオポリマーとは主にアルミニウムとケイ素で構成されたアモルファス状の無機材料であり、フィラーとアルカリ活性剤が反応して生成される3次元の網目構造を有する固化体である。

40

【0018】

フィラーとして、例えばメタカオリン( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )、高炉スラグ、もみ殻灰、フライアッシュ(以下、FAと略記することもある)などのケイ素やアルミニウムに富んだ材料が用いられる。特にメタカオリンやフライアッシュが好適である。また、アルカリ活性剤として、ケイ酸ナトリウム水溶液(水ガラス)とアルカリ溶液(水酸化ナトリウム)が用いられる。

【0019】

ジオポリマーの材料として本実施例では、FAと、ケイ酸ナトリウム(水ガラス)と、

50

水酸化ナトリウムと、蒸留水を用いた。

【0020】

ジオポリマーの主な性質として、セシウムの溶出を抑える閉じ込め性能が高いこと、1200 の高温に晒されても所定の強度を維持する耐熱性に優れていることなどが挙げられる。

【0021】

下記の表1は本発明の実施例と比較例の試料組成を示す表で、単位はwt%である。表中のGP/0.6とGP/0.9は、本実施例のもので $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の割合(at%)を示している。OPCは、ジオポリマーの代わりに普通ポルトランドセメントを使用した比較例である。また、FC-Csは、セシウムを吸着したフェロシアン化物を示している。

【表1】

試料\組成	FA	OPC	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	NaOH	$\text{H}_2\text{O}$	FC-Cs
GP/0.6	64	-	22	2	7	5
GP/0.9	63	-	21	5	6	5
OPC	-	73	-	-	22	5

【0022】

ジオポリマー固化物(GP固化物)およびセメント固化物(OPC固化物)からなる材料を手練りで2分間混練した後、直径28mmで厚さ3mmのペレット状に成形し、GPは80、OPCは25で1日間養生した。その後、試料を500、空気雰囲気

時間焼成した。

【0023】

焼成前後の固化物について、フェロシアン化物の炭素窒素間の三重結合（CN結合）に由来する特徴的なピークを日本分光株式会社製 フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR 4200（以下、FT-IRと略記する）により測定した。

【0024】

図1はGP固化物、図2はOPC固化物の焼成前後のフーリエ変換赤外分光特性図で、両図とも（a）は焼成前、（b）は焼成後の特性図である。

【0025】

このFT-IRの測定結果、両図とも（a）に示す焼成前に観察されたCN結合に由来する2100Kaiser付近の特徴的なピークが、（b）に示すように焼成後は消失していた。このことから、焼成によりジオポリマーとセメント中のフェロシアン化物がほぼ完全に熱分解したと推定される。

10

【0026】

また図2（b）に示すようにOPC固化物では焼成後にピーク強度が増大し、熱変形が生じていると考えられるが、図1（b）に示すようにGP固化物ではプロファイルに大きな変化が見られず、焼成による構造変化はそれほど無かったと推定される。

【0027】

さらに、焼成後の固化物の表面の組成分析と元素マッピングを日本電子株式会社製 走査型電子顕微鏡 JSM-6010LA（以下、SEM-EDXと略記する）により行った。測定方法は、一定視野（ $\times 100$ ）で同一試料内をランダムに5箇所選び、定量分析を行い、平均値を測定値とした。Csの濃度はFeの濃度で規格化し、各試料の焼成前の濃度を100%として算出した。

20

【0028】

図3は、SEM-EDXによる定量分析で、焼成前後の存在量の差から焼成後の固化物表面のCs残存量を求めた特性図である。

この定量分析の結果、Cs残存量（率）がOPC固化物では約84%であるのに対して、GP固化物のGP/0.6では99.2%、GP/0.9では98.7%の高いCs残存量であった。

【0029】

30

図4はGP固化物（GP/0.9）、図5はOPC固化物の焼成前後のFeならびにCsの分布の変化を示すSEM-EDX写真である。両図とも（a）は焼成前のFe、（b）は焼成（500、3時間）後のFe、（c）は焼成前のCs、（d）は焼成後のCsの分布を示している。両図において、白い点がFeあるいはCsを示している。

【0030】

この元素マッピングの結果、GP固化物（GP/0.9）およびOPC固化物の何れも焼成前にCsがフェロシアン化物由来と思われるFeとほぼ同位置に存在していたのに対し、焼成後のCsはFeの位置とは関係なく固化物全体に分散していた。このことから、フェロシアン化物の分解によって、固定化されていたCsが一度移動できる形態に変化したと考えられる。

40

【0031】

さらに、焼成物について浸出（溶出）試験を行い、Csの浸出率を測定した。この浸出試験は、JIS規格（JIS K 0058-1）に基づいて行った。

浸出試験の手順は、焼成物を2.0mm以下の大きさに粉碎し、篩分けして、固液比が10（ml/g）となるように粉碎試料に蒸留水を添加し、回転数200rpm、振幅4cm、25の条件で6時間振とうを行う。

【0032】

その後、浸出液を3000rpmで20分間遠心分離し、上澄みを0.45 $\mu$ mのメンブレンフィルターでろ過した後、1M硝酸となるように調整し、株式会社日立ハイテクノロジー製 日立偏光ゼーマン原子吸光光度計 Z-2010による測定を行う。

50

## 【 0 0 3 3 】

図 6 は、この焼成物における Cs の浸出率を示す特性図である。この図 6 に示すように、OPC 固化物では焼成物中のほぼ全てのセシウムが溶出したのに対し、GP 固化物では Cs の溶出率は GP / 0 . 6 で 5 . 0 %、GP / 0 . 9 で 2 . 2 % と低く抑えられた。なお、OPC 固化物の浸出率は 1 0 6 . 5 % となっているが、これは誤差値を含んでいるものと考えられる。

## 【 0 0 3 4 】

このことから、セメントでは、焼成後に固化物中に溜まった Cs が水に可溶性状態で存在しているのに対して、ジオポリマーでは固化物中で不溶化（固定化）していると考えられる。また、Na イオンの比率が大きいほど、すなわち  $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比の大きい方（GP / 0 . 9）が、Cs の溶出率が低かったことから、ゼオライトにおける Cs イオンの吸着機構と同様に、Cs がジオポリマー構造中の Na イオンと置換することで固定化されていると考えられる。

10

## 【 0 0 3 5 】

以上の結果から、ジオポリマーと Cs を吸着したフェロシアン化物を混合して焼成することで、フェロシアン化物を分解し、かつ、遊離した Cs をジオポリマー中で固定化することができた。

## 【 0 0 3 6 】

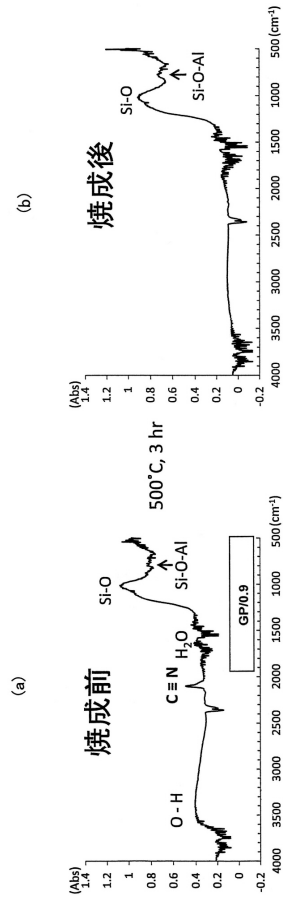
なお、前記特許文献 4 には、都市ごみ焼却飛灰中のセシウムをジオポリマーで不溶化処理する発明が開示されている。しかし、この特許文献 4 が開示されている発明は、本発明のように、セシウムを吸着したフェロシアン化物とジオポリマーを混合して成形し、この成形物をフェロシアン化物の分解温度以上で焼成することにより、フェロシアン化物を分解し、かつフェロシアン化物から遊離したセシウムを焼成物内で固定化するフェロシアン化物に吸着した放射性セシウムの安定化処理方法ではない。

20

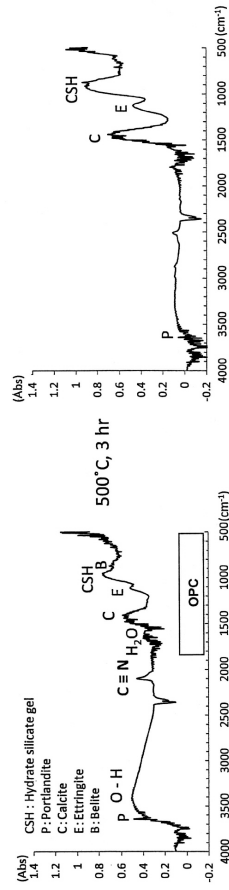
## 【 0 0 3 7 】

前記実施例ではフェロシアン化物として、硫酸ニッケルとフェロシアン化カリウムより生成されたフェロシアン化ニッケルを使用した。本発明はこれに限定されるものではなく、例えばフェロシアン化鉄やフェロシアン化コバルトなど他のフェロシアン化遷移金属を用いることも可能である。

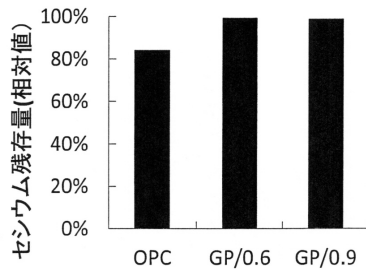
【 図 1 】



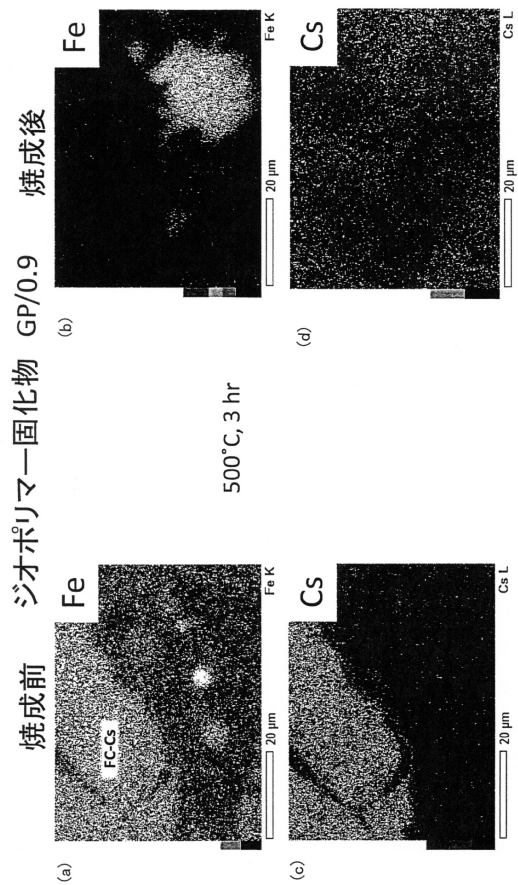
【 図 2 】



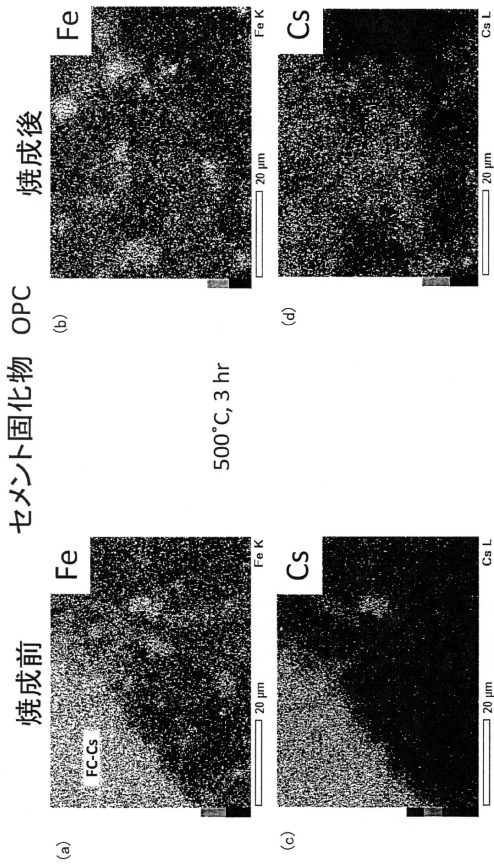
【 図 3 】



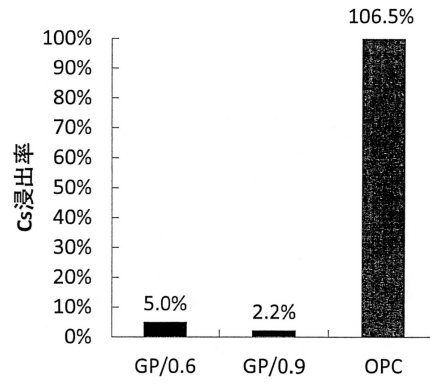
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】





## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<b>B 0 1 J</b>	<b>20/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b>	<b>20/02</b>	<b>A</b>
<b>G 2 1 F</b>	<b>9/12</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 2 1 F</b>	<b>9/12</b>	<b>5 0 1 B</b>

審査官 藤原 伸二

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 4 / 0 1 0 6 3 8 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 3 / 1 5 7 5 8 5 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 3 - 1 9 0 2 5 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 2 - 1 6 7 9 2 7 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 6 / 0 9 7 6 9 6 ( W O , A 1 )  
 米国特許第 0 4 8 5 9 3 6 7 ( U S , A )  
 三村均, 高汚染水からの C s および S r の選択的分離および安定固化, [online], 日本, 2 0 1 3 年 5 月 1 6 日, p.1-38, [検索日 平成29年7月14日], U R L , <http://www.jsm.or.jp/branch/news/H25/pdf/news2-01.pdf>  
 高岡昌輝, ジオポリマーによる焼却飛灰中セシウムの安定化, [online], 日本, 2 0 1 3 年 1 2 月 6 日, p.1-35, [検索日 平成29年7月14日], U R L , [http://support.spring8.or.jp/Doc\\_workshop/PDF\\_20131206/3.takaoka.pdf](http://support.spring8.or.jp/Doc_workshop/PDF_20131206/3.takaoka.pdf)

(58) 調査した分野(Int.Cl., D B 名)

G 2 1 F 9 / 3 0  
 G 2 1 F 9 / 2 8  
 G 2 1 F 9 / 3 2  
 G 2 1 F 9 / 1 2  
 B 0 9 B 1 / 0 0 - 5 / 0 0  
 C 0 4 B 2 8 / 0 0 - 2 8 / 3 6  
 C 0 4 B 1 4 / 1 0  
 C 0 4 B 1 4 / 3 6  
 C 0 4 B 1 8 / 0 8  
 B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4