

(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2013-250261

(P2013-250261A)

(43) 公開日 平成25年12月12日(2013.12.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G 2 1 F 9/12 (2006.01)</b>	G 2 1 F 9/12 5 0 1 J	4 G 0 6 6
<b>G 2 1 F 9/28 (2006.01)</b>	G 2 1 F 9/12 5 0 1 F	
<b>G 2 1 F 9/06 (2006.01)</b>	G 2 1 F 9/12 5 0 1 G	
<b>B 0 3 D 1/10 (2006.01)</b>	G 2 1 F 9/12 5 0 1 B	
<b>B 0 3 D 1/001 (2006.01)</b>	G 2 1 F 9/28 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-93510 (P2013-93510)  
 (22) 出願日 平成25年4月26日 (2013. 4. 26)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-105177 (P2012-105177)  
 (32) 優先日 平成24年5月2日 (2012. 5. 2)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 511228492  
 株式会社湘南数理研究会  
 神奈川県平塚市御殿 3-8-23  
 (71) 出願人 504132272  
 国立大学法人京都大学  
 京都府京都市左京区吉田本町 36番地 1  
 (74) 代理人 100137338  
 弁理士 辻田 朋子  
 (72) 発明者 奈良崎 則雄  
 神奈川県平塚市御殿 3-8-23  
 (72) 発明者 日下 英史  
 京都府京都市左京区吉田本町 36番地 1  
 国立大学法人京都大学内  
 Fターム(参考) 4G066 AA41B AA51B AA61B AA64B BA09  
 BA20 CA12 CA45 DA08 DA15

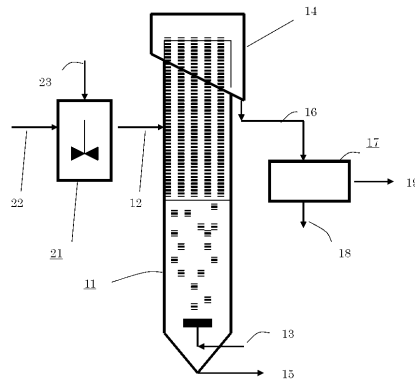
(54) 【発明の名称】 放射性セシウム汚染スラリの除染方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】放射性セシウムで汚染されたスラリの、除染率が高く、装置の小型化、除染時間が短い、放射性廃棄物量が相対的に少ない除染方法を提供する。

【解決手段】放射性セシウムで汚染された汚染水 (B 1) 及び微粒子 (B 2) のうちの少なくとも1種を含む放射性セシウム汚染スラリ (B) 2 2 と、添加剤 (C) 2 3 として少なくとも捕集剤 (C 1) とを浮選機 (F M) 1 1 に供給すると共に、浮選機 (F M) の下部からマイクロバブル 1 3 を供給する一方、浮選機 (F M) の上部から放射性セシウムが濃縮された浮上物 (U) 1 6 を浮上回収し、浮選機 (F M) の下部から除染されたアンダーフロー水 (W 1) 1 5 を回収する。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

放射性セシウムで汚染された汚染水 ( B 1 ) 及び微粒子 ( B 2 ) のうちの少なくとも 1 種を含む放射性セシウム汚染スラリー ( B ) と、添加剤 ( C ) として少なくとも捕集剤 ( C 1 ) とを浮選機 ( F M ) に供給すると共に、浮選機 ( F M ) の下部からマイクロバブルを供給する一方、浮選機 ( F M ) の上部から放射性セシウムが濃縮された浮上物 ( U ) を浮上回収し、浮選機 ( F M ) の下部から除染されたアンダーフロー水 ( W 1 ) を回収する、浮選工程 ( F P ) を含むことを特徴とする、放射性セシウム汚染スラリーの除染方法。

## 【請求項 2】

前記添加剤 ( C ) が、捕集剤 ( C 1 ) と吸着材 ( C 2 )、捕集剤 ( C 1 ) と pH 調整剤 ( C 3 )、又は捕集剤 ( C 1 ) と吸着材 ( C 2 ) と pH 調整剤 ( C 3 ) からなることを特徴とする、請求項 1 に記載の放射性セシウム汚染スラリーの除染方法。

10

## 【請求項 3】

前記放射性セシウム汚染スラリー ( B ) と、添加剤 ( C ) とを予め調合タンク ( T N 1 ) で攪拌、調合する調合工程 ( M P ) で得られた調合液 ( M L ) を、浮選工程 ( F P ) の浮選機 ( F M ) に連続的に供給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汚染スラリーの除染方法。

## 【請求項 4】

前記浮選機 ( F M ) の外形形状が円筒形状で、マイクロバブル供給位置から液面までの高さ ( L ) が少なくとも 1 0 0 c m 以上で、高さ ( L ) と円筒部の内径 ( D ) の比率 ( L / D ) が 4 以上であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリーの除染方法。

20

## 【請求項 5】

前記捕集剤 ( C 1 ) が

- ( i ) 炭素原子数 6 ~ 2 0 の高級アルキルアミンから製造されるアルキルアミン塩型カチオン界面活性剤、
- ( ii ) 炭素数 6 ~ 1 8 の第四級アルキルアンモニウム塩型カチオン界面活性剤、
- ( iii ) 炭素数 6 ~ 2 0 のアルキル硫酸エステルの塩、
- ( iv ) 炭素数 6 ~ 2 0 の脂肪酸アルカリ金属塩、及び / 又はアルカリ土類金属塩、
- ( v ) 炭素数 6 ~ 2 0 のアルキルベンゼンスルホン酸塩、
- ( vi ) 炭素数 6 ~ 2 0 のアルキルスルホン酸塩、
- ( vii ) 炭素数 8 以上の高級アルコール、
- ( viii ) エステル型非イオン界面活性剤、並びに
- ( ix ) エーテル型非イオン界面活性剤から選択される 1 種又は 2 種以上である、ことを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリーの除染方法。

30

## 【請求項 6】

前記浮選工程において、

- ( i ) 捕集剤 ( C 1 ) が前記高級アルキルアミンから製造されるアルキルアミン塩型カチオン界面活性剤で、かつ浮選機 ( F L ) 内のスラリー水溶液の pH が 2 ~ 1 2、
- ( ii ) 捕集剤 ( C 1 ) が炭素数 6 ~ 1 8 の第四級アルキルアンモニウム塩型カチオン界面活性剤であり、かつ浮選機 ( F L ) 内のスラリー水溶液の pH が 2 ~ 1 2、
- ( iii ) 捕集剤 ( C 1 ) が炭素数 6 ~ 2 0 のアルキル硫酸エステルの塩であり、かつ浮選機 ( F L ) 内のスラリー水溶液の pH が 2 ~ 8、
- ( iv ) 捕集剤 ( C 1 ) が前記炭素原子数 6 ~ 2 0 の脂肪酸アルカリ金属塩であり、かつ浮選機 ( F L ) 内のスラリー水溶液の pH が 4 ~ 1 2、
- ( v ) 捕集剤 ( C 1 ) が前記炭素数 6 ~ 2 0 のアルキルベンゼンスルホン酸塩であり、かつ浮選機 ( F L ) 内のスラリー水溶液の pH が 8 以下、
- ( vi ) 捕集剤 ( C 1 ) が炭素数 6 ~ 2 0 のアルキルスルホン酸塩であり、かつ浮選機 ( F L ) 内のスラリー水溶液の pH が 8 以下、
- ( vii ) 炭素数 8 以上の高級アルコールであり、かつ浮選機 ( F L ) 内のスラリー水溶液の

40

50

pHが2～12、

(viii) エステル型非イオン界面活性剤であり、かつ浮選機(F L)内のスラリー水溶液のpHが2～12、又は

(ix) エーテル型非イオン界面活性剤であり、かつ浮選機(F L)内のスラリー水溶液のpHが2～12であることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリーの除染方法。

【請求項7】

前記浮選工程(F P)において、使用される吸着剤(C 2)が平均粒子径0.1～35 μmのゼオライト微粉末、ベントナイト微粉末、及びカオリン微粉末から選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項2から6のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリーの除染方法。

10

【請求項8】

前記浮選工程(F P)において、使用される吸着剤(C 2)がフェロシアン化鉄、フェロシアン化ニッケル、フェロシアン化銅等のフェロシアン化金属塩の1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項2から6のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリーの除染方法。

【請求項9】

前記浮選工程(F P)に供給するマイクロバブルの平均気泡径が10～50 μmであることを特徴とする、請求項1から8のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリーの除染方法。

20

【請求項10】

浮選機(F L)に供給される、放射性セシウム汚染スラリー(B)中の微粒子量(G 1)に対する、吸着材(C 2)の量(G 2)の質量比(G 2 / G 1)が0.005～0.5であることを特徴とする、請求項2からの9のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリーの除染方法。

【請求項11】

前記浮選工程(F P)において、浮選機(F M)の上部から浮上物(U)を浮上回収した後、脱水ろ過器(F I)で脱水した固形物を低レベル放射性物質(R)として保管し、該脱水により生成したろ過水(W 2)は、浮選工程(F P)、又は放射性汚染微粒子を磨砕及び/もしくは分級する前処理工程にリサイクルすることを特徴とする、請求項1から10のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリーの除染方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射性セシウムで汚染された汚染水及び微粒子のうちの少なくとも1種を含む放射性セシウム汚染スラリーの除去方法に関する。

【背景技術】

【0002】

2011年3月11日に発生した福島原子力発電所における原子力発電装置の水素爆発、圧力容器のベントの開放により多量のセシウム137、ヨウ素131等の放射性物質が大気中に放出された後に拡散されて、雨水等により広域に土壌が汚染された。特に地表層が半減期30.2年の放射性セシウム137により汚染されている。この汚染によりこの地域の住民は長期間被爆するおそれがあり、放射性物質に汚染された土壌等の早期の除染が望まれている。

40

【0003】

放射性セシウム137は、ウラン235に熱中性子を照射したときに核分裂によって、生成し、その半減期は前記の通り30.2年と非常に長い。セシウムは、周期律表の1族に属するアルカリ金属元素Li、Na、K、Rb、Frの仲間で、1価の陽イオンとなり、反応性に富みハロゲン族元素や酸素と強く結合する。アルカリ金属元素の融点と沸点は相対的に低く、揮発性である。セシウムの融点は28.5で沸点は671である。放

50

放射性セシウムの同位体としてセシウム135も上記核分裂で生成されるが放射能レベルは低くあまり問題にはならない。

尚、ヨウ素131も上記核分裂によって生成するが、半減期は8.02日と短い(非特許文献1)。従って、放射性物質で汚染された汚染土からセシウム137を除去する必要性は高い。

#### 【0004】

セシウム137と、ヨウ素131等の放射性物質が大気中に放出されると、大気中に微小な粒子として、また空気中に浮遊しているエアロゾルに吸着して浮遊し、降雨時に地表に降りそそがれる。エアロゾルは生成過程の相違から粉じん、フューム、ミスト、ばいじんなど、また気象学的には視程や色の違いから霧、もや、煙霧、スモッグと呼ばれることもある。エアロゾルは大気中には極微量にしか存在しない(非特許文献2)。

放射性セシウム、又はエアロゾルに吸着された放射性セシウムは土壌表面に吸着され易く、揮発性の有機化合物、放射性のストロンチウム等と比較して、汚染は土壌深部には広がりにくいと考えられている。

#### 【0005】

第34回原子力委員会資料第1号(非特許文献3)の「水洗浄による放射性セシウム汚染土壌の除染方法について」において、(i)「土壌中のセシウム137の分布を粘土、シルト、砂に分けて調べた例では、半分以上のセシウム137が粘土画分に存在して、粘土等の強固な結合体を形成していた」こと、

及び、(ii)「放射性セシウムは、校庭、庭に降った放射性セシウムは表面の粘土に吸着されて、地表表面から約5mmの厚さ部分にほとんどの放射能が分布している。従って、校庭、庭に降った放射性セシウムは表面の汚染土を取り去ることにより、空間線量を減少させることができる。」ことが報告されている。

これらのことから、放射性セシウムで汚染された粘土の殆どは、比表面積の大きいミクロンもしくはサブミクロンサイズの微粒子粘土であると考えられる。

#### 【0006】

放射性セシウムで汚染されたスラリから汚染微粒子を分離する手法として、一般的には下記(i)沈殿法、(ii)遠心分離法、及び(iii)浮上分離法が知られている。

##### (i) 沈殿法

放射性セシウム汚染スラリの微粒子の沈殿には長時間を要するために、通常は高分子凝集剤等を添加し微粒子を凝集し沈殿させる方法が採用されている。しかしながらこのような操作で得られる凝集沈殿物は80質量%以上の水分を含み脱水工程での操作性が困難である。また排水には高い濃度の凝集剤を含む場合そのまま河川に放流することはできない。

##### (ii) 遠心分離法

放射性セシウム汚染スラリは粒径が1 $\mu$ m以下の微粒子も多く含みこれら微粒子を回収するには大きな遠心加速が必要で装置が大きくなりまた高速回転が要求されそのため高強度構造になる必要があり、装置の製作コストが高くなり実用性に欠ける。

##### (iii) 浮上分離法

スラリに凝集剤を投与してフロックを生成させ固液分離を行う方法である。主に、有機物と油分分離に開発された方法であり、比重の小さい固液分離には効果的であるが、比重の大きい鉱物微粒子等の固液分離には有効でない。また、粒子径が50 $\mu$ m程度以下の微粒子の固液分離にも有効ではない。

#### 【0007】

特許文献1には、種々の汚染物質、例えば重金属、放射性物質及び有機物で汚染されている土壌のような粒状物を、溶脱、洗浄、磨砕(アトリッション)、向流方式により粒径の差に従って行う分離(サイズ差分離)及び密度の差による分離(密度差分離)を併用してクリーニングするための方法及び装置が開示されている。しかし、最終の汚染物質を溶液から分離するにあたり汚染物質がコロイド状である場合、濾過操作、造粒状の形成等に困難を伴い、経済性に欠けるといった問題点がある。

#### 【0008】

10

20

30

40

50

特許文献2には、汚染土壌をふるい分け、これと液体でスラリを形成し、該スラリを洗浄して大径粒子の表面から微粒子を洗い落とし、向流状態の液体を利用してスラリ中の大径粒子から微粒子を分粒し、それにより微粒子を廃棄物の一部として液体に同伴させ、微粒子からデブリ(屑片)を除去して汚染微粒子流を生じさせ、密度分離器、常磁性分離器又はこれらの併用により、汚染微粒子流から金属、金属化合物及び/又は放射性汚染要因物を分離する方法が開示されているが、具体的な説明はなされていない。

【0009】

前記福島原子力発電所の事故で汚染された土壌や建物の除染方法として磨砕水洗浄が実施されているといわれている。汚染土壌の表面層にはセシウム等の放射性物質が収着しており一般的には水洗ではセシウムを取り除くことはできない。また、汚染土の汚染方法として、一般的には磨砕(アトリッション)により汚染土を粗粒と細粒に解泥しサイクロンにより汚染のすくない粗粒(アンダーフロー)を覆土として高汚染の細粒(オーバーフロー)を回収除去する分級操作が行われている。しかし、オーバーフローのスラリ溶液から汚染固体微粒子(粒子径が1~20 $\mu$ m程度の微粒子が多く含まれる)を除去することは困難である。従って、これら放射性セシウム汚染スラリ溶液から放射性セシウム137で汚染された微粒子を、簡便な操作で、エネルギー消費の少ない除染装置により、高い除去率で除去する方法の開発が求められている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

20

【特許文献1】特開平6-343948号公報

【特許文献2】特開平7-185513号公報

【特許文献3】特開2010-12370号公報

【特許文献4】特開2011-240237号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】「放射能のはなし」野口邦和著、新日本出版、2011年5月30日発行

【非特許文献2】「エアロゾルの大気環境影響」笠原三紀夫、東野達編集、京都大学学術出版会発行、2007年2月20日発行、1~8頁

30

【非特許文献3】「水洗浄による放射性セシウム汚染土壌の除染方法について」、第34回原子力委員会資料第1号(原子力委員会定例会議、開催日:平成23年9月6日)、報告者:東北大学大学院工学研究科 石井慶造

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記課題を解決して、放射線セシウム汚染微粒子及び放射性セシウムイオンを含む放射性セシウム汚染スラリから該微粒子及びセシウムイオンを効率よく除去する除染方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは上記実情に鑑み、放射性セシウムで汚染された微粒子及び/又は放射性セシウム化合物に由来するセシウムイオンを含む放射性セシウム汚染スラリの除染方法について鋭意検討した結果、浮選機を使用して、該浮選機の下部から供給する気泡をマイクロバブルとする、マイクロバブルフロテーション法である浮選を採用することにより、放射性セシウム汚染スラリの除染が効率よく行えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、以下の(1)~(11)に記載の発明を要旨とする。

(1)放射性セシウムで汚染された汚染水(B1)及び微粒子(B2)のうち少なくとも1種を含む放射性セシウム汚染スラリ(B)と、添加剤(C)として少なくとも捕集剤

50

(C1)とを浮選機(FM)に供給すると共に、浮選機(FM)の下部からマイクロバブルを供給する一方、浮選機(FM)の上部から放射性セシウムが濃縮された浮上物(U)を浮上回収し、浮選機(FM)の下部から除染されたアンダーフロー水(W1)を回収する、浮選工程(FP)を含むことを特徴とする、放射性セシウム汚染スラリの除染方法。

(2)前記添加剤(C)が、捕集剤(C1)と吸着材(C2)、捕集剤(C1)とpH調整剤(C3)、又は捕集剤(C1)と吸着材(C2)とpH調整剤(C3)からなることを特徴とする、前記(1)に記載の放射性セシウム汚染スラリの除染方法。

(3)前記放射性セシウム汚染スラリ(B)と、添加剤(C)とを予め調合タンク(TN1)で攪拌、調合する調合工程(MP)で得られた調合液(ML)を、浮選工程(FP)の浮選機(FM)に連続的に供給することを特徴とする、前記(1)又は(2)に記載の放射性セシウム汚染スラリの除染方法。

(4)前記浮選機(FM)の外形形状が円筒形状で、マイクロバブル供給位置から液面までの高さ(L)が少なくとも100cm以上で、高さ(L)と円筒部の内径(D)の比率(L/D)が4以上であることを特徴とする、前記(1)から(3)のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリの除染方法。

#### 【0014】

(5)前記捕集剤(C1)が

(i)炭素原子数6~20の高級アルキルアミンから製造されるアルキルアミン塩型カチオン界面活性剤、

(ii)炭素数6~18の第四級アルキルアンモニウム塩型カチオン界面活性剤、

(iii)炭素数6~20のアルキル硫酸エステルの塩、

(iv)炭素数6~20の脂肪酸アルカリ金属塩、及び/又はアルカリ土類金属塩

(v)炭素数6~20のアルキルベンゼンスルホン酸塩、並びに

(vi)炭素数6~20のアルキルスルホン酸塩、

(vii)炭素数8以上の高級アルコール、

(viii)エステル型非イオン界面活性剤、並びに

(ix)エーテル型非イオン界面活性剤から選択される1種又は2種以上である、ことを特徴とする前記(1)から(4)のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリの除染方法。

(6)前記浮選工程において、

(i)捕集剤(C1)が前記高級アルキルアミンから製造されるアルキルアミン塩型カチオン界面活性剤で、かつ浮選機(FL)内のスラリ水溶液のpHが2~12、

(ii)捕集剤(C1)が炭素数6~18の第四級アルキルアンモニウム塩型カチオン界面活性剤であり、かつ浮選機(FL)内のスラリ水溶液のpHが2~12、

(iii)捕集剤(C1)が炭素数6~20のアルキル硫酸エステルの塩であり、かつ浮選機(FL)内のスラリ水溶液のpHが2~8、

(iv)捕集剤(C1)が前記炭素原子数6~20の脂肪酸アルカリ金属塩、及び/又はアルカリ土類金属塩であり、かつ浮選機(FL)内のスラリ水溶液のpHが4~12、

(v)捕集剤(C1)が前記炭素数6~20のアルキルベンゼンスルホン酸塩であり、かつ浮選機(FL)内のスラリ水溶液のpHが8以下、又は

(vi)捕集剤(C1)が炭素数6~20のアルキルスルホン酸塩であり、かつ浮選機(FL)内のスラリ水溶液のpHが8以下、

(vii)炭素数8以上の高級アルコールであり、かつ浮選機(FL)内のスラリ水溶液のpHが2~12、

(viii)エステル型非イオン界面活性剤であり、かつ浮選機(FL)内のスラリ水溶液のpHが2~12、又は

(ix)エーテル型非イオン界面活性剤であり、かつ浮選機(FL)内のスラリ水溶液のpHが2~12であることを特徴とする、前記(1)から(4)のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリの除染方法。

#### 【0015】

10

20

30

40

50

(8) 前記吸着剤(C2)の平均粒子径が $0.1 \sim 35 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、前記(2)から(7)のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリの除染方法。

(9) 前記浮選工程(FP)に供給するマイクロバブルの平均気泡径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、前記(1)から(8)のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリの除染方法。

(10) 浮選機(FM)に供給される、放射性セシウム汚染スラリ(B)中の微粒子量(G1)に対する、吸着材(C2)の量(G2)の質量比( $G2/G1$ )が $0.005 \sim 0.5$ であることを特徴とする、前記(2)から(9)のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリの除染方法。

(11) 前記浮選工程において、浮選機(FM)の上部から浮上物(U)を浮上回収した後、脱水ろ過器(FI)で脱水した固形物を低レベル放射性物質(R)として保管し、該脱水により生成したろ過水(W2)は浮選工程(FP)、又は放射性汚染微粒子を磨砕及び/もしくは分級する前処理工程にリサイクルすることを特徴とする、前記(1)から(10)のいずれかに記載の放射性セシウム汚染スラリの除染方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明の放射性セシウム汚染スラリの除染方法の採用により、放射性セシウム汚染スラリ(B)中の放射性セシウムを浮上物(U)として効率よく除去することが可能である。すなわち、本発明の浮選工程(FP)を含む、放射性セシウム汚染スラリの除染方法により、放射性セシウム汚染スラリ(B)中の放射性セシウムを浮選機(FM)の上部から浮上物(U)として高い除去率で除去し、浮選機(FM)の下部から回収されるアンダーフロー水中の、放射性セシウム濃度と捕集剤(C1)濃度を極めて低くすることが可能である。

本発明の放射性セシウム汚染スラリの除染方法の採用により、更に下記の効果を得ることが可能になる。

(i) 除染装置の小型化が可能で、建設費用も少なくすむ。

(ii) 除染に要する時間が短く、ユーティリティの使用量も少ないので処理コストを低減できる。

(iii) 使用する添加剤(C)である捕集剤(C1)及び吸着剤(C2)は比較的安価で、使用量も少なく済む。

(iv) 浮選機(FM)の上部から浮上回収される、浮上物(U)中の水分含有量が少ないので、浮上物(U)の脱水操作の負荷が少ない。

(v) 凝集剤等の使用が不要で、浮選機(FM)に添加する吸着剤(C1)の使用量が少なくすむので、発生する浮上物(U)の量が通常の凝集剤を使用する方法と比較して大幅に少ない。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例1で使用した浮選機断面の概念図である。

【図2】実施例1で使用した前処理のフローの概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の放射性セシウム汚染スラリの除染方法は、放射性セシウムで汚染された汚染水(B1)及び微粒子(B2)のうち少なくとも1種を含む放射性セシウム汚染スラリ(B)と、添加剤(C)として少なくとも捕集剤(C1)とを浮選機(FM)に供給すると共に、浮選機(FM)の下部からマイクロバブルを供給する一方、浮選機(FM)の上部から放射性セシウムが濃縮された浮上物(U)を浮上回収し、浮選機(FM)の下部から除染されたアンダーフロー水(W1)を回収する、浮選工程(FP)を含むことを特徴とする。

【0019】

本発明の浮選工程(FP)を図1を用いて説明する。尚、図1は本発明の浮選工程(F

10

20

30

40

50

P)の例示であり、本発明は図1に示す例示に限定されるものではない。

放射性セシウム汚染スラリー(B)を浮選機(FM)11に供給する前に、予め調合工程(MP)において、放射性セシウム汚染スラリー(B)22と添加剤(C)23を調合タンク(TN1)21で調合して調合液(ML)12としておくことが好ましい。調合タンク(TN1)から該調合液(ML)12を浮選機(FM)11に連続的に供給すると共に、浮選機(FM)の下部からマイクロバブル13を供給する一方、浮選機(FM)の上部から放射性物質が濃縮された浮上物(U)16を回収すると共に、浮選機(FM)の下部から除染されたアンダーフロー水(W1)15が回収される。

以下に、(1)放射性セシウム汚染スラリー(B)、(2)浮選工程(FP)、(3)浮選工程(FP)の特徴、について説明する。

#### 【0020】

##### (1)放射性セシウム汚染スラリー(B)

本発明の除染方法で除染される放射性セシウム汚染スラリー(B)は、放射性セシウムで汚染された汚染水(B1)及び微粒子(B2)のうち少なくとも1種を含んでいればよい。

##### (1-1)放射性セシウム汚染スラリー(B)の具体例

放射性セシウム汚染スラリー(B)の具体例を下記の(イ)、(ロ)等を挙げるが、これらに限定されるものではない。

##### (イ)雨水、河川、下水

##### (i)校庭、庭、水田、田畑等に降った雨水、河川、下水

(ii)住宅、その他の建築物、校庭、水田、畑、庭等の洗浄水も含まれる。

##### (ロ)汚染土(S)

汚染土(S)は、微量の放射性物質で汚染された農地(田、畑)、住宅、公園、グラウンドなどの表土であり、放射性セシウムで汚染された細砂・粗砂、粘土等の細粒を含む土である。本発明の放射性セシウム汚染スラリーの除染方法において、除染の対象となる汚染土としては木片と、粒径が5cm程度以上の小石等の礫とを除く、砂および粘土で構成されており、例えば、粘土が12.5質量%以下の砂土、比較的粘土を多い、粘土含有量:12.5~25質量%の砂壤土、及びより粘土を多く含む(粘土含有量:25~37.5質量%)を含む壤土に分類される土である。

#### 【0021】

##### (1-2)前処理

雨水、河川、下水等の放射性汚染スラリーはスクリーンにより小石等の礫等を除き直接浮選機(FM)に供給することができる。

一方、汚染土を除染する場合には、予め、前処理として、これらの汚染土をドラムウオシャー、解泥機、ボールミル等で水と混合・磨砕し、磨砕後に生じたスラリーをサイクロン、ハイドロセパレータ、スクリーン等にて粗粒子スラリーと微粒子スラリーとに分級し汚染土から微粒子をスラリーとして分離することにより除染することが望ましい。該分級により得られる、粗粒子が除去され、放射性セシウムが濃縮されている微粒子スラリーである放射性セシウム汚染スラリー(B)は除染のために浮選機(FM)に供給される。該微粒子スラリー中の微粒子の粒度分布は300 $\mu$ m程度以下が好ましい。

一方、上記分級された粗粒子スラリーは放射性セシウム濃度が低い除染土として回収される。

このような前処理工程を図2に例示する。

汚染土41と水42(又は水42と、浮選工程からのろ過水19)をホッパー31から磨砕機32に供給して磨砕下後、スクリーン33で礫43を除いた後、磨砕土スラリー44を磨砕土スラリータンク34にホールドする。磨砕土スラリータンク34から磨砕土スラリー44を液体サイクロン35に供給し、液体サイクロン35の下部から除染土スラリー45を抜き出し、脱水・ろ過機36でろ過水48を除かれた除染土46を回収する。

液体サイクロン35の上部から微粒子スラリー47を取り出し、中間タンク21にホールドする。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 2 2 】

## ( 2 ) 浮選工程 ( F P )

上記前処理で生成した放射性セシウム汚染スラリー ( B ) から放射性セシウムで汚染された物質 ( 汚染微粒子及び / 又は溶液中のセシウムイオン ) を除去することを目的に浮選にて固液分離を行う。この場合の放射性セシウム汚染スラリー ( B ) 中の粒度分布は前処理工程の条件で決まるもので 3 0 0  $\mu$  m 以下が好ましく、分級点は 7 5  $\mu$  m 程度で分級されることがより好ましい。

浮選工程 ( F P ) を図 1 を用いて説明する。

放射性セシウム汚染スラリー ( B ) 2 2 と、少なくとも捕集剤 ( C 1 ) を含む添加剤 ( C ) 2 3 とを予め調合タンク ( T N 1 ) で調合液 ( M L ) とする。尚、調合タンク ( T N 1 ) は必ずしも必要なく、放射性セシウム汚染スラリー ( B ) 2 2 と、添加剤 ( C ) 2 3 とを浮選機 ( F M ) 1 1 に直接供給することも可能である。

調合液 ( M L ) 1 2 を浮選機 ( F M ) 1 1 に供給すると共に、浮選機 ( F M ) の下部からマイクロバブル 1 3 を供給する一方、浮選機 ( F M ) の上部の浮上レシーバ 1 4 から放射性セシウムが濃縮された浮上物 ( U ) 1 6 を浮上回収し、浮選機 ( F M ) の下部から除染されたアンダーフロー水 ( W 1 ) 1 5 を回収する、工程である。

尚、浮上物 ( U ) 1 6 は更に、脱水器 1 7 で脱水して、ろ過水 1 9 と、放射性廃棄物 1 8 に分離することができる。

以下に、( 2 - 1 ) 浮選機 ( F M )、( 2 - 2 ) 添加剤 ( C )、( 2 - 3 ) 調合、( 2 - 4 ) マイクロバブル、( 2 - 5 ) 浮選、( 2 - 6 ) 浮上物 ( U ) について説明する。

## 【 0 0 2 3 】

## ( 2 - 1 ) 浮選機 ( F M )

前記浮選機 ( F M ) 1 1 は図 1 に示すように、調合液 ( M L ) 1 2 ( 又は、放射性セシウム汚染スラリー ( B ) 2 2 と添加剤 ( C ) ) がその胴部に連続的に供給され、底部からマイクロバブル 1 3 が供給される。底部に供給されたマイクロバブルは水平方向に均一に分散した状態で上昇していくことが好ましいので、浮選機 ( F M ) の外形形状は円筒体形状が好ましい。前記浮選機 ( F M ) のマイクロバブル供給位置から液面までの高さ ( L ) が少なくとも 1 0 0 c m で、高さ ( L ) と円筒部の内径 ( D ) の比率 ( L / D ) が 4 以上であることが好ましい。浮選機 ( F M ) に供給された放射性セシウム汚染スラリー ( B ) 中の微粒子、及び添加される吸着剤 ( C 2 ) を捕集剤 ( C 1 ) の存在下にマイクロバブル表面に付着させて浮上させることにより、除染するためには上記外形形状であることが望ましい。

また、浮選機 ( F M ) の容量を大きくするためには浮選機 ( F M ) の内径を大きくする必要があるが、この場合高さ ( L ) と円筒部の内径 ( D ) の比率 ( L / D ) を 4 以上とすると内径 ( D ) が大きくなった場合浮選機の高さ L は著しく高くなる可能性がある。この場合内部が正六角や正 4 角柱形状に分割されるような仕切板を設けることにより L / D を 4 より小さくすることが可能である。

## 【 0 0 2 4 】

## ( 2 - 2 ) 添加剤 ( C )

本発明の浮選工程 ( F P ) において使用する添加剤 ( C ) として、必須成分の捕集剤 ( C 1 ) の他に、ゼオライトやカオリン等の微小粒子粉体を吸着剤 ( C 2 ) として添加することができる。吸着剤 ( C 2 ) の作用はセシウムイオンや微小固体粒子はマイクロバブルに吸着しにくいので、ゼオライト、カオリン等の吸着材 ( C 2 ) にセシウムイオンや微小固体粒子を吸着させて、吸着材 ( C 2 ) をマイクロバブルに吸着させて浮上させることである。

捕集剤 ( C 1 ) の作用を向上するために必要により p H 調整剤 ( C 3 ) を添加することができる。

従って、添加剤 ( C ) として、捕集剤 ( C 1 )、捕集剤 ( C 1 ) と吸着材 ( C 2 )、捕集剤 ( C 1 ) と p H 調整剤 ( C 3 )、又は捕集剤 ( C 1 ) と吸着材 ( C 2 ) と p H 調整剤 ( C 3 ) を浮選機 ( F M ) に供給することができる。

## 【 0 0 2 5 】

## (イ) 捕集剤 (C 1)

浮選機 (F M) 内で、放射性セシウム汚染スラリー (B) 中の微粒子 (B 2) が疎水性表面を有しているとマイクロバブル表面に付着して浮上し易いが、親水性表面を有する微粒子 (B 2) は後述するように負に帯電しているマイクロバブル表面に付着しづらいので、水溶性の捕集剤 (C 1) (collector) を添加することにより、捕集剤 (C 1) が微粒子 (B 2) 表面に付着して疎水性になる結果、微粒子 (B 2) がマイクロバブル表面に付着し易くなり浮上させることが容易になる。また、セシウムイオン ( $Cs^+$ ) と前記粘土微粒子を吸着するために添加される吸着材 (C 2) も捕集剤 (C 1) の添加によりマイクロバブルに付着して浮上し易くなる。

本発明の浮選工程 (F P) において、使用される捕集剤 (C 1) として、上記性質を有するものであれば制限なく使用できるが、微粒子 (B 2) 表面への付着性、上記疎水性の付与、市場における入手の容易性等から、下記 (i) ~ (vi) から選択される 1 種又は 2 種以上が好適に使用することができるが下記の例示に限定されるものではない。

(i) 炭素原子数 6 ~ 20 の高級アルキルアミンから製造されるアルキルアミン塩型カチオン界面活性剤 (ii) 炭素数 6 ~ 18 の第四級アルキルアンモニウム塩型カチオン界面活性剤 (iii) 炭素数 6 ~ 20 のアルキル硫酸エステルの塩 (iv) 炭素数 6 ~ 20 の脂肪酸アルカリ金属塩、及び / 又はアルカリ土類金属塩 (v) 炭素数 6 ~ 20 のアルキルベンゼンスルホン酸塩

(vi) 炭素数 6 ~ 20 のアルキルスルホン酸塩

(vii) 炭素数 8 以上の高級アルコール

(viii) エステル型非イオン界面活性剤

エステル型非イオン界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等の脂肪酸エステルが好ましく挙げられる。

(ix) エーテル型非イオン界面活性剤

エーテル型非イオン界面活性剤としては、アルキルポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の水酸基を持つ化合物のポリオキシエチレン付加物が好ましく挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

前記捕集剤 (C 1) の作用が効果的に発揮されるためには、放射性セシウム汚染スラリー (B) において pH 範囲にそれぞれ下記の通り好ましい範囲があるので、使用する捕集剤 (C 1) の種類により好ましい pH に調節することが望ましい。

(i) 捕集剤 (C 1) が前記高級アルキルアミンから製造されるアルキルアミン塩型カチオン界面活性剤で、かつ浮選機 (F L) 内のスラリー水溶液の pH は 2 ~ 12 が望ましい。

(ii) 炭素数 6 ~ 18 の第四級アルキルアンモニウム塩型カチオン界面活性剤であり、かつ浮選機 (F L) 内のスラリー水溶液の pH は 2 ~ 12 が望ましい。

(iii) 捕集剤 (C 1) が炭素数 6 ~ 20 のアルキル硫酸エステルの塩であり、かつ浮選機 (F L) 内のスラリー水溶液の pH は 2 ~ 8 が望ましい。

(iv) 捕集剤 (C 1) が前記炭素原子数 6 ~ 20 の脂肪酸アルカリ金属塩、及び / 又はアルカリ土類金属塩であり、かつ浮選機 (F L) 内のスラリー水溶液の pH は 4 ~ 12 が望ましい。(v) 捕集剤 (C 1) が前記炭素数 6 ~ 20 のアルキルベンゼンスルホン酸塩であり、かつ浮選機 (F L) 内のスラリー水溶液の pH は 8 以下が望ましい。

(vi) 捕集剤 (C 1) が炭素数 6 ~ 20 のアルキルスルホン酸塩であり、かつ浮選機 (F L) 内のスラリー水溶液の pH は 8 以下が望ましい。

(vii) 炭素数 8 以上の高級アルコールであり、かつ浮選機 (F L) 内のスラリー水溶液の pH が 2 ~ 12 が望ましい。

(viii) エステル型非イオン界面活性剤であり、かつ浮選機 (F L) 内のスラリー水溶液の pH が 2 ~ 12 が望ましい。

(ix) エーテル型非イオン界面活性剤であり、かつ浮選機 (F L) 内のスラリー水溶液の pH が 2 ~ 12 が望ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 7 】

捕集剤 ( C 1 ) は、放射性セシウム汚染スラリー ( B ) 中で 5 ~ 5 0 p p m ( w t / w t ) の濃度となるように添加することが好ましい。捕集剤 ( C 1 ) の添加量は、前記範囲の下限未満の場合にはその添加効果が十分に発揮されず、一方前記範囲の上限を超える量添加しても更なる作用の向上は期待できず、経済性の点から不利益を生ずるおそれがある。

尚、放射性セシウム汚染スラリー ( B ) 中に添加された捕集剤 ( C 1 ) は浮選機 ( F M ) 中で微粒子 ( B 2 ) 表面、マイクロバブル表面、及び放射性セシウム汚染スラリー ( B ) の水溶液中に溶解して存在しているが、該溶液中に溶解して存在している捕集剤 ( C 1 ) は浮選機 ( F M ) の下部から供給されるマイクロバブル表面に連続的に付着して上昇するので、浮選機 ( F M ) の下部から抜き出されるアンダーフロー水 ( W 1 ) の捕集剤 ( C 1 ) 濃度は添加濃度の 1 / 1 0 程度以下に低下する。尚、このようなアンダーフロー水 ( W 1 ) 中の捕集剤 ( C 1 ) 濃度は、JIS K 0102「工場排水 試験方法」に規定される全有機体炭素量 ( T O C : Total Organic Carbon ) の測定により確認されている。

従って、アンダーフロー水 ( W 1 ) 中の放射性セシウム濃度は、後述の通り検出限界 ( 1 0 B q / k g ) 以下とすることが可能になり、かつ捕集剤 ( C 1 ) 濃度も低いことから、本発明においては、浮選機 ( F M ) の下部から排出されるアンダーフロー水 ( W 1 ) は、特に処理することなく、河川等に放流可能になる。

## 【 0 0 2 8 】

## ( ロ ) 吸着剤 ( C 2 )

浮選工程 ( F P ) において、放射性セシウム汚染スラリー ( B ) 中に含まれる、セシウムイオン ( C s <sup>+</sup> ) と、該セシウムイオンが吸着されていてマイクロバブルに付着しづらい程度の粒子径の小さい粘土微粒子は吸着剤 ( C 2 ) を添加して吸着させ、浮上物 ( U ) として除去することができる。使用される吸着剤 ( C 2 ) としては、セシウムイオン ( C s <sup>+</sup> ) 及び / 又は前記粘土微粒子を吸着して、浮上物 ( U ) として除去することができるものであれば、使用可能であり、ゼオライト ( 天然と合成の双方を含む ) 、ベントナイト、カオリン等の微粉末が使用可能であり、上記セシウムイオンを吸着する作用を有するものであればこれらに限定されない。これらの中でも吸着性と、低レベル放射性廃棄物としての取り扱い上、及び経済性の点から、ゼオライト微粉末、及びカオリン微粉末から選択される 1 種又は 2 種以上が好ましい。これらの微粉末は天然又は合成のいずれのものも使用できるがコストの点から天然のゼオライト微粉末、又はカオリン微粉末が好ましく、高純度品である必要はない。尚、ゼオライト微粉末は、現在、原子力発電所等で放射性化合物が含まれる溶液処理に吸着剤として使用され、低レベル放射性廃棄物として保管されていることから、取り扱い上の優位性がある。

これらの吸着剤はそれぞれ細孔を有しており、これらの細孔内にイオン化して溶解している放射性セシウム化合物が吸着されることにより、放射性セシウム汚染スラリー ( B ) 中の水溶性放射性セシウムが除去可能になる。

吸着剤 ( C 2 ) は、浮選機 ( F M ) 内でセシウムイオンを吸着して、マイクロバブルに付着して浮上させる必要があることから、その平均粒子径は 1 ~ 3 5 μ m が好ましく、 1 ~ 2 0 μ m がより好ましい。また、吸着剤 ( C 2 ) の添加量は、放射性セシウム汚染スラリー ( B ) 中の放射性の水溶性セシウム化合物濃度にもよるが、放射性セシウム汚染スラリー ( B ) 中の微粒子量 ( G 1 ) に対する、吸着材 ( C 2 ) の量 ( G 2 ) の質量比 ( G 2 / G 1 ) が 0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 となるように添加されることが望ましい。

## 【 0 0 2 9 】

## ( ハ ) p H 調整剤 ( C 3 )

前述の通り、浮選工程 ( 工程 3 ) で使用する捕集剤 ( C 1 ) に対応させて、p H 調整剤 ( C 3 ) を添加して p H 調整を行うことが好ましい場合がある。使用可能な p H 調整剤としては特に限定されず、経済性を考慮すると硫酸、塩酸、生石灰、消石灰、苛性カリ、苛性ソーダ等を使用することができる。

## 【 0 0 3 0 】

## ( 2 - 3 ) 調合 ( M P )

10

20

30

40

50

放射性セシウム汚染スラリー ( B ) と添加剤 ( C ) が浮選機 ( F M ) に供給されて浮選が行われるが、調合タンク ( T N 1 ) で放射性セシウム汚染スラリー ( B ) と添加剤 ( C ) を予め攪拌、調合する調合工程 ( M P ) で得られた調合液 ( M L ) を、浮選工程 ( F P ) の浮選機 ( F M ) に連続的に供給することが好ましい。このような調合タンク ( T N 1 ) としては攪拌手段を有するタンクが望ましい。

使用する捕集剤 ( C 1 ) により、p H 調整が必要な場合には、p H 調整剤 ( C 3 ) を添加する。この場合、調合タンク ( T N 1 ) には p H コントロール装置が設けられていることが望ましい。

#### 【 0 0 3 1 】

##### ( 2 - 4 ) マイクロバブル

本発明の放射性セシウム汚染スラリー ( B ) の除染方法において、浮選を採用すると共に、浮選機 ( F M ) に供給する気泡がマイクロバブルであることが特徴である。

マイクロバブルの平均気泡径は 1 0 ~ 5 0  $\mu$  m が好ましい。該平均気泡径がマイクロバブルサイズとなる 5 0  $\mu$  m 以下になると、通常の気泡とは、異なった性質が発現して、気泡の消滅速度と浮上速度が遅くなるので除染 ( F P ) に好適である。

浮選機 ( F M ) の底部から供給するマイクロバブルは、経済性の点から空気が好ましい。例えば、下記非特許文献 a ) ~ b ) に記載されているように、低濃度型気泡は、気泡径が 3 0  $\mu$  m 付近に分布のピークがあり、気泡濃度としては数百個 / ミリリットル ( m L ) 程度であり、外見は水が少し曇った状態となる。

#### 【 0 0 3 2 】

気泡サイズがマイクロバブルサイズより大きい、通常の気泡は、水溶液中での上昇速度が比較的早く、最終的に液面で破裂する。しかし、マイクロバブルは気泡体積が微細であるため、上昇速度が遅く長い間、水溶液中に滞在し続ける。マイクロバブルの上昇速度は、蒸留水中で内部対流が無い状態での実測から、水中における剛体球の動きを特徴づける公式である、ストークスの法則にほぼ従うことが知られている ( 下記非特許文献 a ~ b 参照 ) 。

非特許文献 a ) : “ Effect of shrinking microbubble on gas hydrate formation. ” T akahashi, M. et al. J. Phys. Chem. B 107, 2003年、p2171-2173

非特許文献 b ) : “ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas water interface. ” Takahashi, M.J. Phys. Chem. B 109, 2005年、p21858-21864

#### 【 0 0 3 3 】

マイクロバブルはコロイドとしての側面があり、通常、負に帯電をしている。このため、マイクロバブル同士は反発し合うため、マイクロバブル同士は結合しづらく、気泡濃度の減少も少ない。

また、マイクロバブルは、上昇速度が遅い上に、表面積が大きいために捕集剤 ( C 1 ) 、吸着材 ( C 2 ) 等を表面に付着させ易くなる。

一方、マイクロバブルより気泡径の大きい通常の気泡は、通常、気泡表面が荷電しないので気泡同士が結合して、次第に大きくなっていく、また、ナノサイズのナノバブルは水溶液に溶解して速やかに消滅する。

マイクロバブルの生成方法として、( i ) 加圧溶解型マイクロバブル発生装置、( ii ) 気液二相流旋回型マイクロバブル発生装置、( iii ) ナノミクロンレベルの貫通細孔の存在するセラミック材によるマイクロバブルを発生させる装置等が知られている。

( i ) 加圧溶解型マイクロバブル発生装置は、酸素、窒素等の気体の水中への溶解量は、それぞれ圧力に比例して溶解量も増加する。加圧溶解型のマイクロバブル生成方法はこの特性を利用したものであり、ある程度の高圧で十分な量の気体を水中に溶解させた後、その圧力を解放してやることで溶解した気体の過飽和条件を作り出す。これにより過剰に溶解した気体は不安定な状態となり、過飽和分の気体分子は水から飛び出そうとする。その結果、水中に大量の気泡を発生させる。そのタイミングが整えばマイクロバブルとなる。

( ii ) 気液二相流旋回型マイクロバブル発生装置は、一般的に利用されているマイクロバ

10

20

30

40

50

ブルの発生手法であり、水流を起こして渦を発生させ、渦内に気体(大きな気泡)を巻き込み、この渦を崩壊させたときに気泡がバラバラに細分化する現象を利用している。二相流旋回方式の場合、発生するマイクロバブルは低濃度である場合が多い。気泡分布としては30 $\mu$ m付近に中心粒径を持つ単一のピークが認められる。尚、ノズル部で加圧条件を作る方式では高濃度のマイクロバブルを発生させることが可能である。

(iii) ナノマイクロレベルの貫通細孔の存在するセラミックス材によるマイクロバブルを発生させる装置は、ナノマイクロレベルの貫通細孔の存在するセラミックス材(SPG)に圧縮空気透過させることにより平均径30~50 $\mu$ mマイクロバブルを発生させる。

#### 【0034】

浮選工程(FP)において浮選手段を用いて固液分離を行うことにより、ろ過手段を用いる場合のフィルターの閉塞トラブル等を回避して連続運転が容易になるばかりでなく、微粒子からなる固体をより確実に分離することが可能になる。

浮選機(FM)の底部から供給するマイクロバブルは、あらかじめ浮選機(FM)の底部近傍から排出されるアンダーフロー水(W1)の一部を取り出して、該スラリにマイクロバブルを混入させて気液混合物として浮選機(FM)の底部から供給されることが望ましい。浮選機(FM)内にはマイクロバブルが水平方向で偏在しないように、その下部中央部からスパジャー等のノズルから供給することが望ましい。

#### 【0035】

##### (2-5) 浮選

浮選工程(FP)は、図1に示すように、浮選機(FM)に直接、放射性セシウム汚染スラリ(B)と添加剤(C)を供給するか、又は調合タンク(TN1)に放射性セシウム汚染スラリ(B)と添加剤(C)とを供給して調合された後に浮選機(FM)に供給される。

浮選機(FM)への放射性セシウム汚染スラリ(B)の単位時間当たりの供給量に比例して、アンダーフロー水(W1)を排出する。この時、排出液中にマイクロバブルが同伴されないように、マイクロバブル供給口より下部にアンダーフロー水(W1)の排出口を設ける。

添加剤(C)として捕集剤(C1)の使用することにより、放射性セシウム汚染スラリ(B)中の微粒子表面は疎水性になりマイクロバブル付着し容易に液から浮上分離される。放射性セシウム汚染スラリ(B)中に放射性セシウム化合物に由来するセシウムイオン(Cs<sup>+</sup>)が含まれている場合、添加された吸着剤(C2)に該セシウムイオンが吸着され、また、吸着剤(C2)に捕集剤(C1)が付着する結果、該吸着剤(C2)はマイクロバブル表面に付着して容易に浮上分離される。

#### 【0036】

浮選工程(FP)において、浮選機(FM)内を浮上回収される浮上物(U)は、マイクロバブル表面の負電荷と微粒子表面の正電荷により電氣的に中和されているために、ファンデルワールス力により比較的水分濃度の低い凝集物を形成するので、掻き取り等の操作により容易に回収できる。

このように、放射性セシウム汚染スラリ(B)中の放射性セシウムで汚染された微粒子と放射性セシウムイオンを吸着した吸着剤(C2)からなる浮上物(U)を脱水して得られた低レベル放射性廃棄物(R)の処理も従来の廃棄物と同種のものとなるので取り扱いが容易となる。

浮選機(FM)の下部から排出されるアンダーフロー水(W1)は放射性セシウムが検出されないほど、低レベルに除染されているので、河川等に放流して処理することが可能である。

#### 【0037】

##### (2-6) 浮上物(U)の脱水等

浮選機(FM)の上部から浮上物(U)16を浮上回収した後、脱水ろ過器(FI)17で脱水した固形物を低レベル放射性物質(R)18として保管し、該脱水により生成したろ過水(W2)19は浮選工程(FP)、又は汚染粘土微粒子を磨砕、分級処理する前処

10

20

30

40

50

理工程にリサイクルすることができる。

上記脱水ろ過器（F I）の種類としては、特に限定されず、オリバーフィルター、フィルタープレス、口布材で作製されたバッグによるろ過器等が使用できる。

【0038】

（4）浮選工程（F P）の特徴

本発明の放射性セシウム汚染スラリの除染方法の採用により、放射性セシウム汚染スラリ（B）中の放射性セシウムで汚染された汚染水（B 1）及び微粒子（B 2）を浮上物（U）として効率よく除去することが可能である。また、本発明の浮選工程（F P）を含む、放射性セシウム汚染スラリ（B）の除染方法により、放射性セシウム汚染スラリ（B）中の放射性セシウムを浮上物（U）としての除去率が高く、浮選機（F M）の下部から回収されるアンダーフロー水中の、放射性セシウム濃度と捕集剤（C 1）濃度は極めて低くなる。

10

【0039】

本発明の浮選工程（F P）は、従来の浮遊選鉱、浮上分離とは本質的に異なる技術である。すなわち、浮遊選鉱は、鉱物の表面特性の差異に着目して、鉱山から産出された岩石を粉碎磨砕した後、水溶液中で気泡剤を添加、攪拌させると金属を含む鉱石が泡の表面に選択的に吸着して回収が容易になる原理を利用した方法であるが、微粒子の粒子径が10 μm程度以下の微粒子の回収は困難である。

一方、本発明の浮選工程（F P）では従来の浮遊選鉱では回収困難な前記粒子径の、放射性セシウムを含む微粒子を効率良く除染することが出来る。

20

特許文献3、4に開示された浮上分離は、水溶液中で無機凝集剤を添加してフロック化した汚濁物に気泡を付着させ、水溶液中で気泡が付着した汚濁物同士の結合を更に促進し、浮上回収する方法であるが、比重の大きな鉱物微粒子の浮上分離回収は困難である。

一方、本発明の浮選工程（F P）は、水溶液中で捕集剤（C 1）の存在下に放射性セシウムで汚染された粘土微粒子等をマイクロバブルに付着させて、浮上させることが可能である。この場合、マイクロバブル表面にて微粒子の正荷電が気泡表面の負電位により中和される。微粒子同士はスラリ中では荷電により反発し合って凝集しづらいが、マイクロバブル表面付着すると中和されるので、ファンデルワールス力による強い吸引作用で微粒子同士が凝集する。本発明の浮選工程（F P）では、このように凝集された凝集物を回収するので、浮上物（U）中の水分含有量が従来法（凝集沈殿法の沈殿物の水分量：80質量%程度）よりは極めて少なくなる（水分量36質量%程度）ので、浮上物（U）の脱水の負荷が低くなる。

30

【実施例】

【0040】

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。実施例で使用した試料、除染装置、セシウムの分析方法を以下に記載する。

（1）試料

（イ）放射性セシウムで汚染された汚染土

福島県、郡山市で採取された汚染土（放射能レベル：9500 Bq / kg）を篩い分けた、粒度分布は、下記の通りであった。

40

尚、各粒度分布における質量割合は、乾燥質量%である。

（i）2, 360 μm以上：11質量%

（ii）300 μm以上～2, 360 μm未満：43質量%

（iii）75 μm以上～300 μm未満：22質量%

（iv）25 μm以上～75 μm未満：10質量%

（v）25 μm未満：14質量%

【0041】

（ロ）浮選剤

（i）捕集剤

50

捕集剤として、ODA A (オクタデシルアミンアセテート) を使用した。

(ii) 吸着剤

吸着剤として、ゼオライト (ジークライト (株) 製、山形県米沢市板谷地区産の天然ゼオライトの微粉末、平均粒径  $5 \mu\text{m}$ ) を使用した。

【0042】

(2) 使用装置

(イ) 磨砕機

磨砕機は、(株) マキノ製、ボールミル (型式: BM-50) を使用した。尚、磨砕時に磨砕機内に粉碎メディア (鋼球・セラミック球等) は投入せずに、自生磨砕方式を採用した。

磨砕機ドラムの形状は、外径  $606 \text{ mm}$ 、長さ  $606 \text{ mm}$  である。

(ロ) 液体サイクロン

液体サイクロンは、試作装置を使用した。

外径形状は下記の通りである。尚、下部にゴム製弁を使用したバルブが装着されている。

(i) 上部の円筒部: 内径  $30 \text{ mm}$ 、長さ:  $30 \text{ mm}$

(ii) 下部の円錐部: 長さ  $90 \text{ mm}$ 、最上部の内径:  $30 \text{ mm}$ 、最下部の内径:  $3 \text{ mm}$

(ハ) 浮選機

浮選機として、内径:  $200 \text{ mm}$ 、長さ  $2000 \text{ mm}$  の円筒形状のものを使用した。

尚、浮選機からオーバーフローした浮上物は貯留器で回収した。

【0043】

(ニ) マイクロバブルの発生装置

小型コンプレッサーを使用して、下記貫通細孔 ( $0.8 \mu\text{m}$ ) を有する SPG 膜に圧縮空気を供給し、スラリー溶液中でマイクロバブルを発生させた。

SPG 膜は、SPG テクノ (株) 製、SPG (Shirasu Porous Glass (シラス多孔質ガラス)) 膜 (サイズ: 長さ  $200 \text{ mm}$ 、径  $10 \text{ mm}$ ) を使用した。

上記 SPG 膜に  $2 \text{ Kg/cm}^2$  の圧縮空気を  $1 (\text{リットル (L) / min})$  で供給し、スラリー溶液にマイクロバブル (気泡径  $50 \mu\text{m}$  以下) を発生させた。

(ホ) 脱水ろ過機

脱水ろ過機として使用した、フィルタープレス試験機は、(株) シー・エム・ティ製、型式: model 120 を使用した。

該試験機に使用した濾布は、中尾フィルター工業 (株)、ポリプロピレン製不織布 (商品名: PP G501B、平織、厚み  $0.3 \text{ mm}$ ) を使用した。

(2) 使用分析機器

(イ) セシウムの分析装置

ベルトールド社 (BERTHOLD TECHNOLOGIES GmbH & Co. KG) 製、型番: ベクレルモニター LB-200 (LB 200 Becquerel Monitor) を使用した。

放射性セシウム測定濃度の検出限界は、 $10 \text{ Bq/kg}$  である。

【0044】

[実施例 1]

前記放射性セシウムで汚染された汚染土を処理用の試料に使用した。前処理として、該試料を磨砕機で、磨砕下後、液体サイクロンで分級を行い、粒子径が  $25 \mu\text{m}$  以下の汚染微粒子にした。次に、浮選工程で、浮選機に該汚染微粒子と浮選剤を連続的に供給すると共に、圧縮空気を利用したマイクロバブルを浮選機の底部から供給して、浮選機の上から、放射性セシウムが濃縮された浮上物を回収すると共に、下部から除染されたアンダーフロー水を排出させた。

【0045】

(1) 前処理

前処理工程を図 2 を用いて説明する。

汚染 ( $20 \text{ kg}$ ) 41 と、水 (又は、水及びろ過水 (W2) 19) ( $100 \text{ L}$  (リットル)) 42 を混合して  $110 \text{ L}$  のスラリーを調製後、ホッパー 31 経由で磨砕機 32 に仕込む

10

20

30

40

50

で、回転数 47 rpm で磨砕機を円周方向に 240 秒間回転させて、湿式磨砕を行い、スクリーン 33 にて粒径が 5 mm 以上の礫 43 を除去し、得られた磨砕土のスラリを、一旦、攪拌機付きの中間タンク 34 にホールドした。

前記中間タンク 34 内の磨砕土のスラリ 44 を流入圧 1.5 kgf/cm<sup>2</sup>、供給量 10 L/分として、液体サイクロン 35 に供給した。

液体サイクロン 35 の上部から微粒子スラリ (100 kg (該スラリ中の固形分 2.1 kg)) 47 を得て攪拌機付きの中間タンク 21 にホールドした。液体サイクロンの下部から除染土スラリ (20 kg (該スラリ中の固形分 1.8 kg)) 45 を得た。

#### 【0046】

##### (2) 浮選工程

図 1 に示す浮選工程により、中間タンク 21 にホールドされたスラリの除染を行った。

攪拌機付きの中間タンク 21 に上記汚染スラリ 100 kg、浮選剤 (ODAA) がスラリ溶液中で濃度 20 ppm となる量、吸着剤としてゼオライト微粉末 100 g を投入して攪拌を行い、浮選機への供給スラリ調合液 12 を調製した。尚、調合液の放射性セシウム 1,540 Bq/kg (Cs137 + Cs134) であった。スラリの pH は 6.0 であった。

次に、中間タンク 21 から、前記調合液 12 を 100 リットル (L) / hr で浮選機 11 に供給し、底部からマイクロバブル 13 (リットル (L) / min) を供給した。浮上物は浮上物レシーバ 14 にオーバーフローさせ 1 時間回収しその後、脱水ろ器 17 としてフィルタープレスで脱水乾燥させ放射線量を測定した。

浮選機上部から、浮上物 5.48 kg を得、下部からアンダーフロー水 (95 kg) 15 を得た。

該アンダーフロー水の放射性セシウム濃度は検出限界値 (10 Bq/kg) 以下であった。

浮上物をフィルタープレスで脱水処理した結果、ろ過水 (2.2 kg) (放射性セシウム 100 Bq/kg (Cs137 + Cs134)) 19 と、放射性廃棄物 (3.28 kg) (水分含有量 36%、乾土ベースでの放射性セシウム 71,500 Bq/kg (Cs137 + Cs134)) 18 の結果が得られた。

上記結果から、アンダーフロー水 (除染水) の放射性セシウム濃度は検出限界値以下であったことより浮選工程に投入された放射性セシウム汚染スラリ (B) のほとんど全ての放射性セシウムは低レベル放射性廃棄物として取り除くことが出来ることが確認された。

#### 【符号の説明】

##### 【0047】

- 11 浮選機 (FM)
- 12 調合液 (ML)
- 13 マイクロバブル
- 14 浮上物レシーバ
- 15 アンダーフロー水 (W1)
- 16 浮上物 (U)
- 17 脱水ろ器 (F1)
- 18 放射性廃棄物
- 19 ろ過水 (W2)
- 21 調合タンク (TN1)
- 22 放射性セシウム汚染スラリ (B)
- 23 添加剤 (C)
- 31 ホッパー
- 32 磨砕機
- 33 スクリーン
- 34 磨砕土スラリタンク
- 35 液体サイクロン

10

20

30

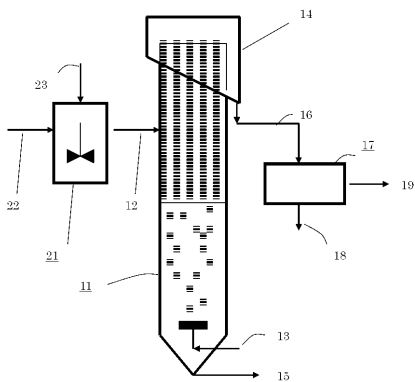
40

50

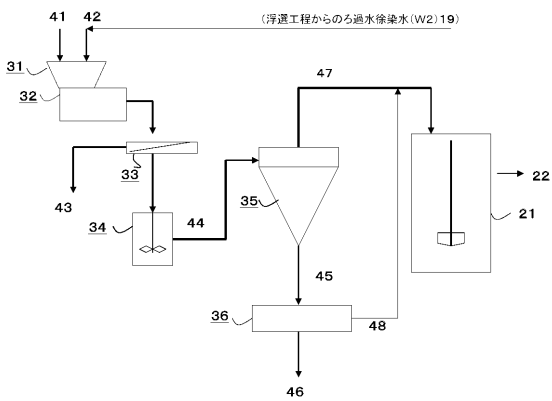


- 3 6 脱水・ろ過機
- 4 1 汚染土
- 4 2 水
- 4 3 礫
- 4 4 磨砕土スラリ
- 4 5 除染土スラリ
- 4 6 除染土
- 4 7 微粒子スラリ
- 4 8 ろ過水

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 0 1 J</b>	<b>20/12</b>	<b>(2006.01)</b>	G 2 1 F 9/06	G
<b>B 0 1 J</b>	<b>20/18</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 3 D 1/10	
<b>B 0 1 J</b>	<b>20/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 3 D 1/02	C
<b>B 0 3 D</b>	<b>1/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J 20/12	A
			B 0 1 J 20/18	B
			B 0 1 J 20/02	A
			B 0 3 D 1/02	A
			B 0 1 J 20/02	B
			B 0 1 J 20/18	E