

	やまぎし いさお
氏 名	山岸 功
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成15年2月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	昭和62年3月 東北大学大学院工学研究科原子核工学専攻博士課程前期課程修了
学 位 論 文 題 目	放射性廃液からの長寿命核種の吸着分離に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 秋葉健一 東北大学教授 塩川佳伸 東北大学教授 山崎仲道 東北大学助教授 三村均

論 文 内 容 要 旨

使用済核燃料の PUREX 再処理によって発生する高レベル放射性廃液には、潜在的放射能毒性の高い長寿命核種、崩壊熱の大きい ^{137}Cs 及び ^{90}Sr 、希少資源である白金族元素等が含まれている。群分離は、これらの元素を毒性、発熱量及び化学的性質に応じて分離することにより放射性廃棄物の毒性を低減し、さらに分離した元素の有効利用を図る試みである。長寿命核種である ^{99}Tc 、 ^{241}Am 及び ^{135}Cs は、放射能毒性への寄与または地層処分後の環境への影響が大きいので、これらの分離工程を含む群分離プロセスを開発することが重要である。高レベル廃液は硝酸溶液であり、強い放射線及び発熱を伴う。このような系で有機系の錯形成剤やイオン交換樹脂を使用すると、硝酸との化学反応や放射線分解により分離剤が劣化し、分離操作及び安全管理に支障をきたすことがある。群分離プロセスでは、耐放射線性及び化学的安定性が高い分離剤を使用する必要がある。本研究では、硝酸酸性の高レベル廃液から Tc、Am 及び Cs を選択的に分離する方法として、耐放射線性が高いと考えられる活性炭及び無機イオン交換体による吸着分離法を検討した。吸着分離法を適用する群分離プロセスとして、高レベル廃液の硝酸濃度を低く調整する DIDPA プロセスと酸濃度調整を行わない TODGA プロセスを対象とした。

第1章では、研究の背景及び群分離法について概説し、群分離プロセスの開発課題をまとめた。従来の Tc、Am 及び Cs の吸着分離技術について整理し、本研究の目的を明示した。

第2章では、陰イオンとして存在する Tc の分離剤として、炭素質吸着剤である活性炭の利用をめざし、硝酸系における Tc の吸着特性を調べた。活性炭に対する Tc の分配係数は硝酸濃度の増加とともに減少する。硝酸濃度を 0.5 M に調整することにより 500 ml/g 以上の分配係数で Tc を吸着分離でき、また 4 M 硝酸では脱着に適した分配係数が得られた。活性炭への Tc の吸着量を真密度を基準として求めると、通常の陰イオン交換樹脂の全交換容量よりも大きいことが分かった。これらの分配係数及び吸着量の値は、低酸濃度に調整した高レベル廃液からの Tc の分離に活性炭吸着法が有効であることを示している。活性炭への Tc の吸着機構は、硝酸の濃度に応じて以下のように説明できる。0.01~0.5 M 硝酸濃度では、水素イオンと表面酸化物の反応により陰イオン吸着サイトが形成され、 TcO_4^- イオンは NO_3^- イオンとの陰イオン交換反応により吸着される。Tc の分配係数は NO_3^- イオン濃度の関数として表され、共存する陽イオンの種類及び濃度に依存しない。陰イオン吸着サイトの形成反応として、不可逆的なクロメン型の酸吸着

及びピリリウム塩等に認められる可逆的な水素イオン吸着を検討した。Tc の吸着反応のエンタルピー変化は 21 kJ/mol であり、砂糖炭について報告されている水素イオン解離反応の値と同程度であることから、塩基性表面酸化物への可逆的な水素イオンの吸着反応が TcO_4^- イオンの吸着を制御していると考えられる。より高い硝酸濃度においては物理的な弱い相互作用である特異吸着の寄与が認められるが、活性炭構造の酸化も進行するので Tc の吸着量は低下する。4 M 硝酸で脱着した活性炭は酸化を受けるため、再利用時の Tc の吸着量は 55% に減少した。酸化反応は酸濃度と液温が高い場合に進行し、0.5 M 硝酸濃度では 60°C 以下で Tc を吸着分離することが望ましい。

第 3 章では、活性炭から Tc を回収するための脱着試薬について検討した。硝酸系では TcO_4^- イオンの吸脱着が可逆的に進行し、陰イオン交換反応による吸着機構を支持する結果が得られた。硝酸以外の酸、アルカリ、酸化剤、還元剤、無機塩等を用いた脱着実験の結果、Tc の分配係数は中性からアルカリ性の KSCN 溶液中で最も低い値を示した。1 回のバッチ操作で脱着した Tc は、4 M 硝酸では初期吸着量の 60% であったが、2 M KSCN-4 M NaOH 溶液では 94% 以上であり、効率的に Tc を脱着できた。4 M 硝酸で脱着した活性炭は酸化されて Tc の分配係数が大きく低下するが、KSCN 溶液で脱着した活性炭は劣化が少ないので再利用が可能である。Tc の分配係数は、KSCN 溶液の pH に強く依存する。pH 4 以上では 10 ml/g 以下の値であり Tc の脱着に適しているが、pH 2 以下では 10⁵ ml/g 以上の分配係数を示した。この値は KSCN を含まない硝酸溶液中の分配係数と比較して 200 倍以上高い。分配係数の急激な変化は Tc の化学形に起因すると考え、分光学的な検討を行った。NH₄TcO₄-硝酸-KSCN 溶液系では、SCN⁻ イオンの酸化反応で生成する黄色コロイドが Tc の化学形を分析する際の障害となったが、TMA 沈殿法を用いることにより、VII 価の TcO_4^- イオンが還元されてチオシアン酸錯体を形成することを確認した。分配係数の pH 依存性と Tc 錯体の安定性には相関が認められることから、KSCN 共存下における Tc の脱着挙動を以下のように説明できる。pH 2 以下では Tc がチオシアン酸錯体として活性炭に強く吸着されるため分配係数は上昇し、pH 4 以上では TcO_4^- イオンが高濃度の SCN⁻ イオンにより脱着されるため分配係数は低下する。

第 4 章では、活性炭を充填したカラムを用いて模擬高レベル廃液からの Tc の回収を試み、群分離プロセスへの適用性を評価した。12 元素を含む 0.5 M 硝酸溶液を用いた吸着実験では、カラム体積の 10 倍量に相当する模擬廃液から 99.95% の Tc を吸着できることを確認した。カラム供給液の Tc 濃度を Freundlich 式に代入して平衡吸着量を推定し、実際にカラムに吸着した Tc の量と比較した。Tc のみを含む 0.5 M 硝酸溶液系では、Tc 濃度を変化させても推定値と実験値の誤差は 10% 以内であった。模擬廃液系での誤差も 20% 以内であり、活性炭カラムに対する吸着量の評価に Freundlich 式が有効であること示した。活性炭に吸着された Tc は、カラム体積の 3 倍量のチオシアン酸塩溶液により 99.5% 以上を溶離できた。模擬廃液系では共存元素の吸着により Tc の一部が置換溶離される。Tc の吸着分離に影響を及ぼす共存元素は Pd 及び Ru であり、その他の元素は吸着性が低い。発熱性の Cs 及び Sr は無機イオン交換体吸着工程に全量に移行するため、活性炭吸着工程の導入に伴って DIDPA プロセスに変更を加える必要はない。Tc と白金族元素の吸着性の序列は Pd > Tc > Ru >> Rh であるが、Ru の吸着性は廃液中の化学形に大きく依存する。高レベル廃液の酸濃度を脱硝で調整するとニトロシルニtrolルテニウム錯体が生成し、Ru の吸着量は脱硝前のニトロシルルテニウム錯体の 5 倍以上に増加した。Ru 種の一部及び Pd の全量が Tc とともに活性炭に吸着され、溶離の際に Ru の一部が Tc フラクションに混入する。溶離されずに活性炭に残留する Pd 及び Ru の全量は焼却処理により回収できるが、これらの残留による影響は Tc の吸着量が 15% 低下する程度である。活性炭は安価で二次廃棄物の発生が少ないという特徴を有しているので、Tc の回収を数サイクル行った後に焼却して Pd 等を回収するプロセスが適している。

第5章では、分離した Tc の核的利用の可能性を検討するため、これまで報告のない原子炉速中性子による Tc の核反応断面積を測定した。ろ紙上に保持した水溶性の NH_4TcO_4 は原子炉での照射により TcO_2 に還元され不溶性となった。直接測定では $^{99\text{m}}\text{Tc}$ が検出されたが、 ^{99}Mo の生成は確認できなかった。このため Tc 試料の全量を溶解し目的核種を選択的に分離する方法を開発した。DIDPA 溶液による抽出分離法を適用することにより、 $^{99}\text{Tc}(n,n')^{99\text{m}}\text{Tc}$ 反応以外に、 $^{99}\text{Tc}(n,p)^{99}\text{Mo}$ 及び $^{99}\text{Tc}(n,\alpha)^{96}\text{Nb}$ 反応の断面積測定が可能となった。 ^{99}Tc の核的利用について検討した結果、原子炉照射では核医学で需要の高い $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を製造できるが、 ^{99}Tc と $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の同位体分離が課題であることを示した。本研究で得られた断面積は、 (n,γ) 反応による ^{99}Tc の核変換における副生成物の評価にも利用できる。

第6章では、無機イオン交換体であるアンチモン酸チタンを用いて、化学的性質の類似したIII価の Am と Ln の相互分離を検討した。陽イオン交換樹脂では、硝酸系での Eu に対する Am の分離係数が 1.2 であり、錯形成剤等の分離助剤を用いなければ Am と Ln を分離することは困難である。アンチモン酸チタンでは分離係数は 3.7 であり、Am と Ln の間の選択性に大きな差が認められた。この値は規則的な層構造を有するリン酸ジルコニウムよりも大きい。選択性に差が生じる原因を Kielland 係数を用いて考察し、アンチモン酸チタンの不規則な 3 次元構造がイオンごとに異なる立体効果を及ぼすことを明らかにした。アンチモン酸チタンを用いたクロマトグラフィーにより、Am と Eu のフラクションを実際に分離し、錯形成剤を併用せずに硝酸系で相互分離が可能であることを示した。

第7章では、Cs の吸着分離に適した高耐酸性無機イオン交換体の水熱合成を試みた。Cs の吸着及び固定化に使用する交換体には、Cs に対する選択性、硝酸に対する安定性、及び固化性能が要求される。これらの要件をもとに交換体の構成元素を設計し、Cs に対する選択性及び耐酸性を検討した。Ta を導入した交換体は陽イオン交換性が高まり、水素イオンに対する Cs の選択性が向上した。特に Ta と Si を含む Na-SiTa 交換体の Cs の分配係数は、従来の無機イオン交換体と比較して最も高い部類に入り、吸着速度も大きい。Na-SiTa 交換体の吸着速度及び交換容量は Si 含有率とともに増加する。これはイオン交換性の低い NaTaO_3 結晶に Si が固溶して非晶質化する過程に対応している。Ta と Ti を含む Na-TiTa 交換体においても Cs 吸着性が認められ、アンチモン酸に類似した pyrochlore 相を確認した。固化媒体として交換体に導入した Ti 及び Zr は硝酸に溶解したが、Na-TiTa 交換体では一定量の Ti ($\text{Ti}/\text{Ta} = 0.26$) が硝酸に溶解しないことから、Ti との固溶体を形成していると推定される。無機イオン交換体を高濃度の硝酸溶液に適用する際は、交換体の溶解や変質が課題となるが、新規合成した Na-SiTa 及び Na-TiTa 交換体は 90°C の硝酸に対しても安定であり、ガラス固化プロセス等の群分離下流工程に及ぼす影響が少ない。

本研究により、低硝酸濃度の DIDPA 抽出残液からの Tc の分離には活性炭が、化学的性質の類似した Am と Ln の相互分離にはアンチモン酸チタン交換体が、高硝酸濃度の TODGA 抽出残液からの Cs の分離には Ta 系水熱合成交換体が有効であることを明らかにした。これらの成果は、群分離法の開発課題の解決に大きく寄与するものである。吸着剤として用いた活性炭、アンチモン酸チタン及び Ta 系交換体は、従来法であるイオン交換樹脂よりも優れた吸着容量、選択性あるいは化学的安定性を有している。本研究で創製した水熱合成交換体は、合成条件を最適化することにより分離特性を向上できるので、今後さらなる進展が期待できる。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	山 岸 功
論 文 題 目	放射性廃液からの長寿命核種の吸着分離に関する研究
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 秋葉 健一 教授 塩川 佳伸 教授 山崎 仲道 助教授 三村 均

論文審査結果の要旨

使用済核燃料の PUREX 再処理によって発生する高レベル放射性廃液には、 ^{99}Tc 、 ^{241}Am および ^{135}Cs 等の長寿命核種が含まれている。これらの核種を高レベル廃液から分離することにより廃棄物の毒性を低減することが望まれている。本論文は、これらの長寿命核種の吸着分離について、耐放射線性に優れた活性炭及び無機イオン交換体の適用を検討したもので、全編 8 章よりなる。

第 1 章は序論であり、研究の背景、目的及び論文の構成について述べている。

第 2 章では、硝酸系において陰イオンとして存在する Tc の活性炭への吸着特性を調べている。Tc の分配係数は硝酸濃度の増加につれて減少し、硝酸濃度を調整することにより Tc の分離が可能である。Tc の吸着は、硝酸イオンとの陰イオン交換反応によることを明らかにしている。

第 3 章では、活性炭からの Tc の脱着について検討し、アルカリ性チオシアン酸塩溶液により、効率的に Tc を脱着でき、活性炭の劣化も少なく再利用可能であることを示している。

第 4 章では、活性炭カラムを用いて模擬高レベル廃液からの Tc の分離性能を検証している。カラムへの Tc の吸着量が Freundlich 式で推算できることを示し、Tc を定量的に分離回収している。

第 5 章では、分離した Tc の核的利用について検討し、 ^{99}Tc の核反応断面積を測定している。生成核種の化学分離により、 (n,p) および (n,α) 反応の断面積測定を可能にしている。

第 6 章では、化学的性質の類似した Am とランタノイドの相互分離に、アンチモン酸チタン交換体の適用を検討している。交換体の立体効果に起因する両イオン間の選択性の差を利用して、硝酸系でクロマトグラフィー分離を達成している。

第 7 章では、Cs の分離に適した高耐酸性無機イオン交換体の水熱合成を行っている。Ta 酸化物を導入した交換体は陽イオン交換性が強く、Si または Ti を含む交換体 (SiTa、TiTa) において Cs に対する高い選択性が認められる。これらの交換体は高温の硝酸に対して安定であり、ガラス固化工程への影響も少ない利点を有しており、これらは有用な成果である。

第 8 章は総括であり、本研究の結論を述べている。

以上要するに本論文は、活性炭及び無機イオン交換体に対する金属イオンの吸着挙動を解明し、高レベル廃液中の長寿命核種の分離への適用を図ったもので、原子力化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

学力確認結果の要旨

平成 14 年 12 月 18 日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、本人は原子力工学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。

なお、英語学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。

論文審査結果の要旨

使用済核燃料の PUREX 再処理によって発生する高レベル放射性廃液には、 ^{99}Tc 、 ^{241}Am および ^{135}Cs 等の長寿命核種が含まれている。これらの核種を高レベル廃液から分離することにより廃棄物の毒性を低減することが望まれている。本論文は、これらの長寿命核種の吸着分離について、耐放射線性に優れた活性炭及び無機イオン交換体の適用を検討したもので、全編 8 章よりなる。

第 1 章は序論であり、研究の背景、目的及び論文の構成について述べている。

第 2 章では、硝酸系において陰イオンとして存在する Tc の活性炭への吸着特性を調べている。 Tc の分配係数は硝酸濃度の増加につれて減少し、硝酸濃度を調整することにより Tc の分離が可能である。 Tc の吸着は、硝酸イオンとの陰イオン交換反応によることを明らかにしている。

第 3 章では、活性炭からの Tc の脱着について検討し、アルカリ性チオシアン酸塩溶液により、効率的に Tc を脱着でき、活性炭の劣化も少なく再利用可能であることを示している。

第 4 章では、活性炭カラムを用いて模擬高レベル廃液からの Tc の分離性能を検証している。カラムへの Tc の吸着量が Freundlich 式で推算できることを示し、 Tc を定量的に分離回収している。

第 5 章では、分離した Tc の核的利用について検討し、 ^{99}Tc の核反応断面積を測定している。生成核種の化学分離により、 (n,p) および (n,α) 反応の断面積測定を可能にしている。

第 6 章では、化学的性質の類似した Am とランタノイドの相互分離に、アンチモン酸チタン交換体の適用を検討している。交換体の立体効果に起因する両イオン間の選択性の差を利用して、硝酸系でクロマトグラフィー分離を達成している。

第 7 章では、 Cs の分離に適した高耐酸性無機イオン交換体の水熱合成を行っている。 Ta 酸化物を導入した交換体は陽イオン交換性が強く、 Si または Ti を含む交換体 (SiTa 、 TiTa) において Cs に対する高い選択性が認められる。これらの交換体は高温の硝酸に対して安定であり、ガラス固化工程への影響も少ない利点を有しており、これらは有用な成果である。

第 8 章は総括であり、本研究の結論を述べている。

以上要するに本論文は、活性炭及び無機イオン交換体に対する金属イオンの吸着挙動を解明し、高レベル廃液中の長寿命核種分離への適用を図ったもので、原子力化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。