

氏 名	み 村 均
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 58 年 2 月 9 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 50 年 3 月 東北大学大学院工学研究科原子核工学専攻 修士課程修了
学位論文題目	ゼオライトによる放射性廃液の処理に関する基礎研究
論文審査委員	東北大学教授 菅野 卓治      東北大学教授 瀬戸 邦夫 東北大学教授 鈴木 進      東北大学教授 井上 泰

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 言

原子力に関する安全性については、国内外で種々論議されているが、その中の最重要課題としては、放射性廃棄物、特に高レベル廃液（以下 HLLW と略す）をいかに安全に社会から隔離して管理するかという問題がある。我が国の社会的および地学的環境から見て、この廃棄物の処理処分には厳しい立場でのぞむ必要があり、我が国独自の処理処分法を確立すべきである。

現在、HLLW の固化法としては、グロス固化としてのガラス固化法の研究開発が進められているが、すべての核種を一つの固化体中に固化するため、最も半減期の長い超ウラン元素が崩壊するまで長期の管理が必要であり、将来膨大な量の高レベル固化体を管理せざるを得ない事態を招くことになる。一方、最近、HLLW に含まれる核種を、その半減期および化学的性質により 3 群に分けて各々処理処分を行う群分離処理が考えられている。すなわち、FP のうち半減期の長い  $^{137}\text{Cs}$  および  $^{90}\text{Sr}$  を除く核種を第 1 群、 $^{137}\text{Cs}$  と  $^{90}\text{Sr}$  を第 2 群、超ウラン元素を第 3 群として各々分離固化する方式である。これらの中で現実的に固化する場合に最も問題となるのは、第 2 群に属する  $^{137}\text{Cs}$  および  $^{90}\text{Sr}$  である。これら核種はその含有量および発熱量が大きく、しかも水に溶け出し易いため、水に浸出し難い固化体に変換する必要がある。

本研究は以上の観点に立って、Cs と Sr の分離および固定化、さらにはその固化体の安全評価に関して系統的な研究を行った。分離固化法としては、無機イオン交換体の一種であり、種類により

CsおよびSrに高い選択性を有するゼオライトに注目し、これら核種を交換吸着したゼオライトを高温で焼成固化（鋳物化）し、浸出性、揮発性共に極めて低い固化体の製造およびその安全評価に関して検討した。

## 第2章 ゼオライトに対する各種イオンの分配特性

ゼオライトを放射性廃液処理に応用する場合には、各種イオンのゼオライトへの交換吸着特性、特に分配特性をあらかじめ知っておく必要がある。そこで本章においては、種類およびコンディショニング型（Na型およびH型）の異なる各種ゼオライトを用いて、廃液中に含有される代表的な核種の分配特性、特に分配のpH依存性および共存イオンの影響等に関して系統的に検討した。その結果、多価金属イオンの分配平衡においては、いずれも低pH領域では $H^+$ との競争反応、高pH領域ではその核種の加水分解反応が総括された結果として、各々固有の平衡pHに、分配係数（K）の極大値を有する分配曲線が得られた。また、 $Na^+$ などが共存した場合には、選択性の差が顕著に現われ、 $Sr$ に関しては、 $K_{Sr}$ の大きさの序列は $A \geq X > Y >$ モルデナイトの順であった。Csに関しては、モルデナイトが極めて高い選択性を示し、特に、低pH領域（pH 1～3）での $K_{Cs}$ は、A、XおよびYでは10以下でほとんど交換吸着しないのに比べ、モルデナイト系ゼオライトでは $10^3$ 以上の高い値を示した。なお、各ゼオライトへの交換吸着は、いずれの核種においても、低濃度領域ではラングミュア型吸着により進行することを明らかにした。

CsおよびSrに関しては、一次冷却水中にこれら核種が漏洩した場合を想定し、ホウ酸共存下での分配挙動も調べた。その結果、Csに関してはモルデナイトおよびクリノプロチロライト系ゼオライトにより、SrはA型を用いることにより、0.1Mホウ酸溶液からでも99.9%以上（ $K \geq 10^4$ ）吸着除去することが可能であることを明らかにした。さらに、CsおよびSrの分配に及ぼす各種中和剤の影響に関して検討し、有機アミンが他の中和剤（NaOH、 $NH_4OH$ ）に比べてその影響が極めて少なく、群分離工程におけるpH調整には有望であることを見出した。

## 第3章 各種ゼオライトの加熱変化およびCsとSrの固定化

本章においては、各種ゼオライトの高温での加熱変化およびCsとSrの固定化に関して、熱分析（DTA、TG）、X線回折および密度測定等の手段を用いて検討した。各々のゼオライトの高温での相変化についてはTable 1に示した様に、Cs型ゼオライトは種類によりポルサイト（ $CsAlSi_2O_6$ ）もしくは $CsAlSi_5O_{12}$ 相に再結晶（鋳物化）することを明らかにした。Sr型の場合は、天然産のものを除けばいずれも $SrAl_2Si_2O_8$ 相に再結晶することが明らかとなった。なお、廃液処理に有効と考えられる合成モルデナイトに関しては、焼成処理条件を変えて詳細に検討し、Cs交換率70%以上で $CsAlSi_5O_{12}$ 相に再結晶し、焼成時間も1300℃では数分焼成すれば再結晶が可能であることを明らかにした。また、A型に無担体 $^{137}Cs$ もしくは $^{90}Sr$ を飽和させたと仮定すると、1100℃に焼成した固化体の比放射能はそれぞれ21および33Ci/gとなり、本実験の結果は廃液の処理処分のみならず、分離後のRIの有効利用、例えばγ線源もしくは熱源としての利用が期待できる。

各種H型ゼオライトの製造条件およびその加熱変化についても検討した。耐酸性の高いモルデナイトおよびクリノプチロライト系ゼオライトは、0.1M程度の酸処理により、容易にH型が製造可能であった。また、NH<sub>4</sub>型熱分解処理によるH型製造の温度範囲としては、脱アンモニアがほぼ完了し、OH基の脱離が開始するまでの350~550℃付近が適当であることを明らかにした。

Table 1 Recrystallization of zeolites at high temperature.

Cation Zeolite	Na	Cs	Sr
A	900° >1000° Carn. + Neph. → Neph.	900° >1000° Carn. → (Neph. + Pol.)	800° 900 - 1000° >1100° Am. → Hex. → Tric.
X	850° >1000° Am. → Neph.	800 - 900° >1000° Am. → Pol.	800 - 900° 1000° >1100° Am. → Hex. → Tric.
Y	> 800° Am.	1000° >1100° Am. → Pol.	900° 1000° 1100° 1200° Am. → ? → Am. → Tric.
SM	> 900° Am.	1100° 1200° Am. → R.	1000°~1200° >1300° Tric.+C.+Q. → C.
NM	>1000° Am.	>1000° Am.	> 1000° Am.
CP	>1000° Am.	>1000° Am.	> 1000° Am.

Am.:Amorphous. Carn.:Carnegieite (NaAlSiO<sub>4</sub>)  
 Neph.:Nepheline (NaAlSiO<sub>4</sub>), Pol.:Pollucite (CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)  
 Hex.:Hexagonal (SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), Tric.:Triclinic (SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)  
 R.:CsAlSi<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, C.:Cristobalite, Q.:α-Quartz.

#### 第4章 固化体の安全評価

前章の結果を基に、本章ではCsおよびSrを固定化したゼオライト焼成固化体の安全評価試験を、浸出性および揮発性の両面から実施した。

第2節においては、固化体からの浸出に関して、焼成処理条件および浸出条件を種々変化させ、その浸出率を測定した。さらに、その経日変化を追うことにより浸出機構についても検討した。その結果、焼成処理温度を高めるに伴ない、ゼオライトがアルミノケイ酸セシウムもしくはアルミノケイ酸ストロンチウムに再結晶し、CsおよびSrが結晶構造中に固定されると、浸出性は急激に低下し検出限界以下となることを明らかにした。特に、合成モルデナイト焼成体(1200℃, 3時間)からは、pH 3以上および100℃の熱水中であってもCsおよびSrの浸出は認められなかった。IAEA表示の浸出率(g/cm<sup>2</sup>・day)を測定したところ、いずれの固化体(1100℃焼成体)においても、Csの浸出率としては水中で10<sup>-8</sup>, Sr浸出率として10<sup>-9</sup>~10<sup>-10</sup>程度の値が得られた。さらに、浸出率の経日変化を追うと、CsおよびSr浸出率は共に急激に低下することから、固化体からの浸出は表面のCsもしくはSrの溶出に限定され、内部からの拡散は極めて遅いことなどが明らかとなった。

第3節においては、各種Cs型ゼオライトの高温焼成時におけるCsの揮発性に関して検討し、揮発開始温度、揮発率および揮発速度等を測定した。その結果、Cs型合成モルデナイトにおいては、800℃付近から揮発が開始し、1200℃焼成体からの揮発率は10<sup>-2</sup>%であり、他のガラス固化体など

に比べると揮発性が極めて低いことを明らかにした。また、Ar気流中に焼成すれば揮発が抑制されること、揮発種はCs<sub>2</sub>Oであることなどを明らかにした。

## 第5章 ゼオライトに対するCsおよびSrの動的交換特性

本章では、各種ゼオライトカラムにおけるCsおよびSrの動的交換特性、特に漏出特性を調べ、群分離の初期工程におけるこれら核種の選択的除去に関して検討した。

第2節においては、我が国の各産地から収集した各種天然産ゼオライトのCsの漏出特性を比較し、クリノプチロライトよりもモルデナイト系ゼオライトの方が優れていることを明らかにした。さらに、これら天然産ゼオライトの漏出特性は加熱および造粒処理により改善できることが分かった。第3節においては、漏出特性に及ぼす各種共存イオンの影響を調べた結果、硝酸濃度の影響は大きい、ギ酸およびNa<sup>+</sup>はそれぞれ2 Mおよび0.1 M以下ではほとんど影響しないことを明らかにした。第4節では、各種ゼオライトカラムのSrの漏出特性を調べ、Na型Aゼオライトが他に比べて非常に高い漏出データを示すことが分かった。しかし、漏出特性に及ぼす原液のpH、Na<sup>+</sup>およびギ酸濃度の影響は大きく、カラム処理前の原液条件の調整が重要であることが分かった。

以上の基礎データをふまえて、第6節においては、Na型合成モルデナイトカラムを用いて、模擬高レベル廃液およびその脱硝廃液におけるCsの漏出特性について検討した。その結果、pH領域にまでHCOOHで脱硝すれば、漏出特性は大巾に向上し、特に実廃液に近い組成の15成分系脱硝廃液(pH 5.4)における漏出データとしては、貫流交換容量59.4 meq/100 g・Z、全交換容量147 meq/100 g・Zおよびカラム利用率40.4%が得られ、Cs単味の場合に近い高い値を示した。なお、H型合成モルデナイトカラムを使用すれば、多価金属をほとんど交換吸着せずに、Csをより選択的に分離除去できるものと考えられる。以上のことから、群分離処理における初期工程でのCsの選択的除去は充分可能であることが明らかとなった。なお、希土類および超ウラン元素は溶媒抽出法により分離し、CsはH型モルデナイトカラムで選択的に分離すれば、A型ゼオライトカラムによりSrもかなり効率良く分離除去できる可能性が大きい。

## 第6章 総括

以上第2章から第6章まで、ゼオライトによるCsおよびSrの分離および固定化さらに固化体の安全評価に関して基礎研究を実施し、群分離処理におけるCsとSrの処理処分法に関する基礎技術を確立することができた。これらの研究の成果は、今後、再処理廃液の処理処分、さらにはRIの有効利用の分野でさらに発展するものと期待される。

## 審査結果の要旨

原子力においては、高レベル放射性廃液の処理法の開発が最重要課題とされているが、現時点ではガラス固化体として処理する方向で開発が進められている。しかし、ガラスは準安定物質であることと、 $^{137}\text{Cs}$  や  $^{90}\text{Sr}$  などが水に浸出しやすいことから、さらに安定で、水に浸出しにくい固化体の開発が要望され、各国で研究されている。

著者は、CsおよびSrがゼオライトによく交換されることに着目し、これらのゼオライトを加熱することによって、アルミノケイ酸塩として固定することを試み、きわめてすぐれた固化体の開発に成功した。本論文はこの研究過程で得られた結果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒言であり、高レベル放射性廃液処理の研究の現状と必要性を述べている。

第2章では、種々のゼオライトへの各種イオンの交換について研究した結果を述べている。すなわち、Cs, Sr, Co, Cr, Fe, 希土類元素, ウランなどのゼオライトへの分配のpH依存性を明らかにするとともに、種々のゼオライト中、Csに対してはモルデナイトが、Srに対してはA型ゼオライトが最も選択性が大きいことが述べている。

第3章では、Cs, Srを交換したゼオライトの加熱時の変化を、示差熱分析とX線回折を用いて詳細に検討し、1200℃以上に加熱すれば、いずれもCsまたはSrのアルミノケイ酸塩となり、きわめて安定な鉱物類似の構造をとることを明らかにしている。

第4章では、このようにして作った固化体の安全評価を行うため、水への浸出性を検討し、最も危険度の高い $^{137}\text{Cs}$ の浸出率で $10^{-9}\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ 以下、 $^{90}\text{Sr}$ では $10^{-10}\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ 以下であって、ガラス固化体に比べて3桁以上小さいことを明らかにしている。これは現在報告されている固化体の中で最も浸出性の小さい固化体である。また、加熱時のCsの揮発もきわめて少ないことも明らかにしている。

第5章では、Cs, Srの動的交換特性について詳しく検討した結果を述べている。すなわち、多くのゼオライト中、モルデナイトがCs交換にすぐれた性質をもち、共存物質の影響もうけにくいことなどを明らかにするとともに、脱硝模擬廃液からのCs, Srのイオン交換特性についても検討している。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は高レベル放射性廃液の固化処理におけるゼオライトの有用性と、これを用いて作った固化体の優秀性を明らかにするとともに、固化体製造時における変態過程など、多くの重要な知見を与えたものであり、原子核工学に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。