

JAERI-M
82-144

群分離法の開発：無機イオン交換体カラム法による ^{90}Sr 及び ^{137}Cs を含む廃液の処理法の開発

(共同研究成果報告)

1982年10月

久保田益充・山口五十夫・中村 治人
岡田 賢造・水野 文夫*・佐藤 淳和*

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村 日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

群分離法の開発：無機イオン交換体カラム法による⁹⁰Sr
及び¹³⁷Csを含む廃液の処理法の開発

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部
久保田益充・山口五十夫・中村 治人
岡田 賢造・水野 文夫*・佐藤 淳和*

(1982年9月28日受理)

高レベル廃液中に含まれる⁹⁰Srおよび¹³⁷Csを無機イオン交換体に吸着して廃液から分離して固化する方法について三井金属鉱業(株)と共同研究を進めている。

56年度は群分離処理から生ずる二次廃液の処理法として、チタン酸-ゼオライト混合無機イオン交換体カラム法を活用する方法の検討、および、チタン酸吸着体の焼結固化に関する基礎研究を行った。前者においては原研の再処理試験廃液約10ℓを処理し、⁹⁰Sr及び¹³⁷Csのいずれについても 10^5 以上という高い除染係数が得られ、群分離二次廃液の処理の見通しを得た。後者においてはSrを吸着したチタン酸のX線回折、熱分析により焼結時の物質変化を明らかにした。

* 三井金属鉱業(株)

Development of Partitioning Method: Development of Processing Method of Liquid Waste containing ^{90}Sr and ^{137}Cs with Inorganic Ion Exchanger Column

Masumitsu KUBOTA, Isoo YAMAGUCHI, Haruto NAKAMURA, Kenzo OKADA, Fumio MIZUNO* and Toshikazu SATO*

Division of Environmental Safety Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received September 28, 1982)

Methods of separation of ^{90}Sr and ^{137}Cs contained in a high-level liquid waste with inorganic ion exchangers and solidification of these nuclides are being developed in collaboration with Mitsui Mining & Smelting Co. Ltd.

In the fiscal year of 1981, a method of practical application of the inorganic ion exchangers column packed with titanitic acid and zeolite was developed, and calcination and solidification of titanitic acid adsorbent was studied fundamentally for a completion of a processing method of the liquid waste secondary generated from partitioning of a high-level liquid waste.

In the former about 10 l of the high-level liquid waste generated in 1968 from testing reprocessing of spent fuels in JAERI was processed and the results disclosed that the decontamination factors of ^{90}Sr and ^{137}Cs reached up to over 10^5 and the present method would be applicable to processing of the liquid waste secondary generated from partitioning.

In the latter changes of properties of titanitic acid adsorbing Sr in the course of heating up to 1000°C were studied by X-ray diffraction and thermal analysis.

Keywords: Partitioning, Fuel Reprocessing Waste, Zeolite, Titanitic Acid, Inorganic Ion Exchanger, ^{90}Sr , ^{137}Cs

* Mitsui Mining & Smelting Co. Ltd.

目 次

1. まえがき	1
2. 小型高効率吸着カラムの開発	1
2.1 実 験	1
(a) カラムの製作	1
(b) Sr^{2+} および Cs^{+} の破過曲線	1
(c) 原研再処理廃液の処理試験	2
2.2 結 果	3
3. チタン酸吸着体の性質	3
3.1 実 験	4
(a) チタン酸への Sr^{2+} の吸着	4
(b) 物質の同定	4
3.2 結 果	4
4. まとめ	5
文 献	5

Contents

1. Introduction	1
2. Development of the high efficiency adsorption column of small size	1
2.1 Experimental	1
(a) Preparation of the column	1
(b) Break-through curves of Sr^{2+} and Cs^+	1
(c) Processing test with the nuclear fuel reprocessing waste generated in JAERI	2
2.2 Results	3
3. Properties of titanitic acid adsorbent	3
3.1 Experimental	4
(a) Adsorption of Sr^{2+} on titanitic acid	4
(b) Identification of materials	4
3.2 Results	4
4. Conclusion	5
References	5

1. ま え が き

高レベル廃液中に含まれる超ウラン元素， ^{90}Sr ， ^{137}Cs などの危険性の高い放射性核種を分離し，それぞれの性質に応じて安全な処分を行うことを目的に群分離処理法の開発を進めている¹⁾。この研究の一環として，53年度より三井金属鉱業(株)と ^{137}Cs と ^{90}Sr の無機イオン交換体による吸着分離法について共同研究を実施した。

核分裂生成物を含む，再処理廃液に類似する $^{235}\text{U}(n, f)$ ^{99}Mo 製造廃液の処理において活用し，有効性を明らかにした²⁾。また高レベル廃液を処理した後，処分に適した固化体とするため，焼成後溶融鉛を充填する金属固化法をゼオライト吸着体について検討した³⁾。

56年度は蒸発缶に代りうるような高い除染率が得られ，かつ小型で使いやすい吸着カラムを開発し，群分離試験から生じる二次廃液の処理法を確立することを目指した。実証試験として，原研再処理試験廃液10ℓを処理し除染率を測定した。無機イオン交換体による廃液の処理は，スリーマイル島原子炉事故の処理に活用されている⁴⁾ほか，スウェーデンでは原発廃水処理のイオン交換樹脂再生廃水の処理⁵⁾のため開発を進めている。無機物であるため処分しやすいこと，比較的高い除染率が得られ経費も低い点から改めて有効性が見直されている。本共同研究においても，群分離廃液の処理のみならず原子力一般の廃水処理に将来活用されることを期待して研究を進めた。

高レベル廃液の処理に活用した場合は焼結して安定な固化体とする必要があり，ゼオライトの焼結鉛固化の開発に引き続き56年度はチタン酸吸着体の固化法を開発するための基礎的検討として，X線回折，熱分析により焼結時の物質変化の様子を調べた。

2. 小型高効率吸着カラムの開発

廃液処理後のカラムは，吸着した放射能の量に応じ，セメント固化，焼結後金属固化して安定な固化体として処分することとなる。また取扱い時はセル内あるいは遮蔽容器内に設置する。このようなことを考えると一般の化学プラント等で使われている充填塔のように長いカラムではなく，短かく，小容積小表面積の形状にすることが好ましい。そこで，小型で高除染率が得られ，カラムのまま簡単に廃棄できるカートリッジ型カラムの開発を行った。

2.1 実 験

(a) カラムの製作

吸着ベッドを長くし，しかも小容積とするために仕切り板を設け図1に示すカラムを製作した。当面は群分離試験用ケーブ内で使用しなければならないので，同ケーブの取出し口の大き

1. ま え が き

高レベル廃液中に含まれる超ウラン元素， ^{90}Sr ， ^{137}Cs などの危険性の高い放射性核種を分離し，それぞれの性質に応じて安全な処分を行うことを目的に群分離処理法の開発を進めている¹⁾。この研究の一環として，53年度より三井金属鉱業(株)と ^{137}Cs と ^{90}Sr の無機イオン交換体による吸着分離法について共同研究を実施した。

核分裂生成物を含む，再処理廃液に類似する $^{235}\text{U}(n, f)$ ^{99}Mo 製造廃液の処理において活用し，有効性を明らかにした²⁾。また高レベル廃液を処理した後，処分に適した固化体とするため，焼成後溶融鉛を充填する金属固化法をゼオライト吸着体について検討した³⁾。

56年度は蒸発缶に代りうるような高い除染率が得られ，かつ小型で使いやすい吸着カラムを開発し，群分離試験から生じる二次廃液の処理法を確立することを目指した。実証試験として，原研再処理試験廃液10ℓを処理し除染率を測定した。無機イオン交換体による廃液の処理は，スリーマイル島原子炉事故の処理に活用されている⁴⁾ほか，スウェーデンでは原発廃水処理のイオン交換樹脂再生廃水の処理⁵⁾のため開発を進めている。無機物であるため処分しやすいこと，比較的高い除染率が得られ経費も低い点から改めて有効性が見直されている。本共同研究においても，群分離廃液の処理のみならず原子力一般の廃水処理に将来活用されることを期待して研究を進めた。

高レベル廃液の処理に活用した場合は焼結して安定な固化体とする必要があり，ゼオライトの焼結鉛固化の開発に引き続き56年度はチタン酸吸着体の固化法を開発するための基礎的検討として，X線回折，熱分析により焼結時の物質変化の様子を調べた。

2. 小型高効率吸着カラムの開発

廃液処理後のカラムは，吸着した放射能の量に応じ，セメント固化，焼結後金属固化して安定な固化体として処分することとなる。また取扱い時はセル内あるいは遮蔽容器内に設置する。このようなことを考えると一般の化学プラント等で使われている充填塔のように長いカラムではなく，短かく，小容積小表面積の形状にすることが好ましい。そこで，小型で高除染率が得られ，カラムのまま簡単に廃棄できるカートリッジ型カラムの開発を行った。

2.1 実 験

(a) カラムの製作

吸着ベッドを長くし，しかも小容積とするために仕切り板を設け図1に示すカラムを製作した。当面は群分離試験用ケーブ内で使用しなければならないので，同ケーブの取出し口の大き

さに合せた箱型とした。箱内は16の短いカラムに分割され、順次液が流れる構造とした。底部にはガラス綿を詰め、約100meshのステンレス鋼の網で押えつけてある。この処置を施さないと隣のカラムに移るための孔に小粒子の吸着体が詰って液の流れが悪くなったり、流れが不均一になる。また上下の面を正確に仕上げないと液漏れが生じたり、設計通りの順序とは異なり本来通るべきカラムをスキップして吸着効率が下がることがある。

使用し終わった後は出口側の孔が下側になるようにして横に倒せば水を抜くことができる。さらに出口側を負圧にして空気を流すことによりカラム内を乾燥することができる。

充填物があるゼオライトは仙台近郊産天然モリデナイトを20~50meshの粒子にしたもの、チタン酸は硫酸チタン約2Mの溶液をアンモニヤ水で中和し生成した沈殿を傾斜法でよく洗浄した後110℃で乾燥し20~50meshの粒子にしたものを使った。

ゼオライトとチタン酸の混合比は、イオン交換容量(ゼオライト約1 meq Cs⁺/g, チタン酸約1.5 meq Sr²⁺/g)と、原研の群分離プロセスで¹³⁷Cs及び⁹⁰Srを吸着する工程の溶液の組成表1を参考にして、1:4とした。

(b) Sr²⁺およびCs⁺の破過曲線

表1に示す合成廃液を流速213 ml/hrで通し、通過した溶液中のSr²⁺およびCs⁺の濃度を原子吸光法および蛍光光度法で分析した。

日本ジャーレルアッシュ社製原子吸光/蛍光共用分光分析装置を使い、Sr²⁺については波長460.7 nmの吸光度をSr検知管を用いて測定し、Cs⁺は波長852.1 nmの発光をCs検知管で測定した。

(c) 原研再処理廃液の処理試験

原研の再処理試験施設は、1968年、JRR-3原子炉の燃料を処理したわが国最初の再処理施設であり、表2に示す⁶⁾廃液約11m³がステンレス製タンク内に貯蔵されている。この放射能濃度は群分離試験から生ずる二次廃液と同程度と推定され、硝酸塩を含む点においても類似する。実証試験用試料としてこの廃液を使用することとした。同廃液は将来処理することが計画されており、処理技術の一つの候補となることも期待して実験を進めた。

再処理試験施設の分析試料採取セルのサンプリングブロックを改造し、図2に示す廃液輸送容器に吸引法で廃液約10ℓを吸入した。同容器をRI製造棟、群分離試験用ケーブに輸送した。

廃液2ℓを群分離試験装置の脱硝濃縮槽に移し、22.1 mol/ℓのギ酸245 mlを加え、80℃のオイルで加熱し硝酸を分解した。その後110℃にして溶液を約1ℓに濃縮した。この方法を5回くり返し、10ℓの廃液を脱硝し、ステンレス鋼製タンクに移した。同廃液の一部をとり、中和滴定法で酸濃度を定量した。酸濃度に見合った1.97 mol/ℓ NaOH溶液2.32ℓをタンク内に加え、空気を吹き込み気泡で攪拌し中和し、セラミックフィルタで汙過した。

中和後の溶液9.4ℓの一部を採取し、酸濃度を測定した。

前述の無機イオン交換体カラム(ゼオライト50g+チタン酸200g)に210 ml/hrの流速で通水した。通過した溶液をポリエチレン製瓶に採取し、γ線放射能をGe(Li)検出器、β線放射能をガスフロー型GM管で測定した。

2.2 結果

合成廃液をカラムに通したさいの、破過曲線を図3に示す。通過液の濃度が原液の1%以上になる点が、破過点であるとする、混合交換体1g当りの見掛け交換容量は Cs^+ については0.133 meq/g、 Sr^{2+} については0.106 meq/gとなる。ここでカラムの空容積は160mlとして計算した。 Cs^+ はゼオライトにのみ吸着されるとすると、ゼオライトの見掛け交換容量は1.19 meq/gであり、2, 3価のイオンが全てチタン酸に吸着されるとすると、水酸化チタンの見掛け交換容量は0.910 meq/gとなる。

原研再処理廃液の γ 線スペクトルとカラム通過後の最後のフラクションの γ 線スペクトルをそれぞれ図4および図5に示す。原液の主な γ 線放射核種は ^{137}Cs であり、通過後の溶液については ^{137}Cs と ^{106}Ru の2種類であることがわかる。

原液、ろ過液、カラム通過後の溶液の放射エネルギーを測定した結果を表3に示す。なお、中和後の溶液のpHは11であった。

^{137}Cs の除染率は 2.3×10^5 以上である。 ^{90}Sr および ^{106}Ru の原液中の放射能濃度は1973年に分析した値⁶⁾に基づき ^{137}Cs を基準にして計算した値である。 ^{90}Sr の除染率は ^{137}Cs の値より高く 1.2×10^6 以上である。 ^{106}Ru は ^{137}Cs や ^{90}Sr のように大きな除染率とはならず約30であった。 ^{106}Ru の除染については共同研究により亜鉛粉体+活性炭混合あるいは亜鉛添着活性炭カラム法を開発し特許を申請中⁸⁾である。本実験においても同方法を活用することを計画したが、同処理法によるとカラム中に H_2 ガスが発生し、適宜ガスが抜けるような吸着床の構造とするか、加圧して強制的に通液し、 H_2 ガスを液と共に流し出す方法をとる必要がある。また処分法についても検討する必要があるが今回は使用しないこととした。原研再処理試験廃液に限定して考えれば既に充分減衰しており、無機イオン交換体カラム通過後の廃液においても ^{106}Ru の放射能濃度は残留する ^{137}Cs と同程度の濃度である。

無機イオン交換体カラムで処理した後の放射能濃度と最大許容水中濃度との関係は表4のようである。原研再処理廃液をこの方法で処理すれば最大許容水中濃度の10倍程度にまで放射能濃度を低下することができる。

この方法を群分離試験から生ずる廃液に適用する場合には冷却期間が短いため ^{106}Ru の含有量が大きいと予想されるので ^{106}Ru を除去するための処理が必要であろう。

3. チタン酸吸着体の性質

ゼオライト吸着体の焼結条件については菅野らの研究により、粒子表面がわずかに熔融状態となる約 1100°C が Cs の揮発を防ぎ、浸出率の低い固化体にするのに適していることが報告されている⁹⁾。共同研究ではその焼結条件で焼結したゼオライトの間隙に熔融鉛を充填する金属固化法を開発した³⁾。チタン酸についても焼結後は同様の処理法が可能と考えられる。本年度は焼結条件の基礎的検討として種々の酸性度の溶液から Sr^{2+} を吸着したチタン酸について、X線回折と熱分析により物質の同定を行った。

2.2 結果

合成廃液をカラムに通したさいの、破過曲線を図3に示す。通過液の濃度が原液の1%以上になる点が、破過点であるとする、混合交換体1g当りの見掛け交換容量は Cs^+ については0.133 meq/g、 Sr^{2+} については0.106 meq/gとなる。ここでカラムの空容積は160mlとして計算した。 Cs^+ はゼオライトにのみ吸着されるとすると、ゼオライトの見掛け交換容量は1.19 meq/gであり、2, 3価のイオンが全てチタン酸に吸着されるとすると、水酸化チタンの見掛け交換容量は0.910 meq/gとなる。

原研再処理廃液の γ 線スペクトルとカラム通過後の最後のフラクションの γ 線スペクトルをそれぞれ図4および図5に示す。原液の主な γ 線放射核種は ^{137}Cs であり、通過後の溶液については ^{137}Cs と ^{106}Ru の2種類であることがわかる。

原液、汙過液、カラム通過後の溶液の放射エネルギーを測定した結果を表3に示す。なお、中和後の溶液のpHは11であった。

^{137}Cs の除染率は 2.3×10^5 以上である。 ^{90}Sr および ^{106}Ru の原液中の放射能濃度は1973年に分析した値⁶⁾に基づき ^{137}Cs を基準にして計算した値である。 ^{90}Sr の除染率は ^{137}Cs の値より高く 1.2×10^6 以上である。 ^{106}Ru は ^{137}Cs や ^{90}Sr のように大きな除染率とはならず約30であった。 ^{106}Ru の除染については共同研究により亜鉛粉体+活性炭混合あるいは亜鉛添着活性炭カラム法を開発し特許を申請中⁸⁾である。本実験においても同方法を活用することを計画したが、同処理法によるとカラム中に H_2 ガスが発生し、適宜ガスが抜けるような吸着床の構造とするか、加圧して強制的に通液し、 H_2 ガスを液と共に流し出す方法をとる必要がある。また処分法についても検討する必要があるが今回は使用しないこととした。原研再処理試験廃液に限定して考えれば既に充分減衰しており、無機イオン交換体カラム通過後の廃液においても ^{106}Ru の放射能濃度は残留する ^{137}Cs と同程度の濃度である。

無機イオン交換体カラムで処理した後の放射能濃度と最大許容水中濃度との関係は表4のようである。原研再処理廃液をこの方法で処理すれば最大許容水中濃度の10倍程度にまで放射能濃度を低下することができる。

この方法を群分離試験から生ずる廃液に適用する場合には冷却期間が短いため ^{106}Ru の含有量が大きいと予想されるので ^{106}Ru を除去するための処理が必要であろう。

3. チタン酸吸着体の性質

ゼオライト吸着体の焼結条件については菅野らの研究により、粒子表面がわずかに熔融状態となる約1100°CがCsの揮発を防ぎ、浸出率の低い固化体にするのに適していることが報告されている⁹⁾。共同研究ではその焼結条件で焼結したゼオライトの間隙に熔融鉛を充填する金属固化法を開発した³⁾。チタン酸についても焼結後は同様の処理法が可能と考えられる。本年度は焼結条件の基礎的検討として種々の酸性度の溶液から Sr^{2+} を吸着したチタン酸について、X線回折と熱分析により物質の同定を行った。

3.1 実験

(a) チタン酸への Sr^{2+} の吸着

チタン酸の吸着性は酸性領域では低下するが、Pu, Am等の多価金属イオンも合せて吸着するためには、水酸化物沈殿となるのを防ぐため、酸性の溶液から吸着するのが有利である。そこで、 Sr^{2+} 吸着量を変えたチタン酸吸着体の調製を兼ねて、酸濃度と Sr^{2+} の吸着量との関係を調べた。

チタン酸吸着体 1 g を HNO_3 および $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の濃度を変えた溶液 20 ml 中に入れ 24 時間以上放置した後、上澄液の Sr^{2+} 濃度及び酸性度をそれぞれ原子吸光分析器および pH メータで測定した。

この実験結果に基づき、 0.05 mol/l $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を含む種々の濃度の硝酸溶液 4 l にチタン酸吸着体 200 g を投入し 24 時間放置して Sr^{2+} 吸着量の異なった 4 種類の Sr 吸着チタン酸を調製した。得られた試料は 70°C で 3 日間乾燥したのち重量を測定した。

(b) 物質の同定

X 線回折および示差熱分析により物質の同定を行った。それぞれ理学電機製 Rotaflex RU-200 型 X 線回折装置および理学電機製高温 D-1 型示差熱天科装置を使用した。

また細孔分布の測定には C.E. Strumentazione 製 POROS IMETER-1500 型を、比表面積の測定には Quantachrome 製 QUANTA, FORB をそれぞれ使用した。

3.2 結果

$0.1 \sim 0.005 \text{ mol/l}$ の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液にチタン酸を加え吸着させた後の酸性度と分配係数 (Kd) との関係を図 6 に示す。Sr の濃度によって直線の傾きは変化するが、平衡前の硝酸濃度に変化しても、平衡後の pH と $\log Kd$ との間には直線関係が認められた。傾きは Sr^{2+} 濃度が 0.01 mol/l より低い所では約 1.3 となり、Kd が 100 以上になるのは pH 5 以上であることがわかった。

試験試料調製時のチタン酸吸着体投入前の HNO_3 濃度、吸着後の平衡酸性度および Sr^{2+} 吸着量等を表 5 に示す。使用したチタン酸の量は 200 g であったにもかかわらず、得られた試料の量は少なく、特に酸性度が pH 3.8 以下の溶液からの量は約 32% も減少することがわかった。

得られた試料の X 線回折の結果を図 7 に示す。試料 No. A は No. B と同様にピークは全く認められないが、溶液の pH が 3.8 以下の溶液から得られた試料 No. C と D には Anataze 型の酸化チタンの存在が認められた。

これらの試料および吸着材であるオルトチタン酸についての示差熱分析の結果を図 8, 9, 10 に示す。オルトチタン酸 ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) から試料 No. A, B, C, D となるにつれて、脱水による吸熱ピーク温度が 106°C から 83°C と低下しており除々にメタチタン酸 ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) の成分が増加していることがわかる。 900°C における重量減少の割合から判断して、試料 No. D はほとんどがメタチタン酸であると考えられる。 581°C から 504°C にかけて発熱ピークがみられるのは吸着した Sr が SrTiO_3 に変化することによると考えられ、このピークは試料 No. D を除く No. A,

B, Cに認められた。試料No.Dにピークが認められないのは表5で明らかなように溶液のpHが1.96ではSrの吸着がほとんど認められないことと一致する。

なお本実験に使用した吸着材であるオルトチタン酸について求めた比表面積は $302 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均細孔半径は 79 \AA , 全細孔容積は $0.369 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

4. ま と め

群分離から発生する二次廃液を処理する方法として、無機イオン交換体カラムに単に廃液を通過させることでほとんどの放射能が吸着できるかどうかを、カラムを製作し、原研再処理廃液10ℓを用いて試験した。その結果、 ^{90}Sr 及び ^{137}Cs はいずれも 10^5 以上の除染係数で吸着できることがわかった。

また、Srの吸着材としてのオルトチタン酸の吸着性能およびSrを吸着したチタン酸のX線回折および示差熱分析を行い、Srが $0.01 \text{ mol}/\ell$ 以下の濃度では溶液の酸性度がpH 5以上でSrの分配係数が100以上となること、溶液の酸性度が低くなるとメタチタン酸の割合が増し、Srの吸着が低くなること、吸着したSrは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で SrTiO_3 に変化することなどを明らかにした。

文 献

- 1) M.Kubota, H.Nakamura, S.Tachimori, T.Abe, H.Amano: "Removal of Transuranium Elements from High-Level Waste", IAEA-SM 246/24 (1981).
- 2) 本木, 本石, 出雲, 小野間, 川上, 井口, 鈴木, 中村, 佐藤, 宮崎: " ^{99}Mo 製造廃液の処理 - II (中レベル廃液処理法開発基礎実験)", 未公刊資料 (1980).
- 3) 中村, 久保田, 四方, 阿部, 宮崎, 水野, 佐藤: "群分離法の開発: セシウムを吸着した焼成ゼオライトの耐浸出性試験と鉛充填技術の開発", 未公刊資料 (1980).
- 4) R.E.Brooksbank, W.J.Armento: "Post-Accident Cleanup of Radioactivity at the Three Mile Island Nuclear Power Station", ORNL/TM-7081 (1980).
- 5) A.Hultgren, C.Thegerstrom, S.Forberg, T.Westermark, L.Falt: "The Pilo Process: Zeorites and Titanates in the Treatment of Spent Ion Exchange Resins", STUDEVIK/NW-81/113 (1981).
- 6) 久保田, 山口, 中村, 天野: "原研核燃料再処理廃液に含まれる放射性および非放射性物質の検出と定量", 未公刊資料 (1974).
- 7) 山口, 中村, 久保田, 館盛, 佐藤, 青山: "群分離法の開発 - 群分離試験用ケーブと装置の製作", JAERI-M 9049 (1980).
- 8) 中村, 川上, 本木, 本石, 宮崎, 佐藤: "放射性ルテニウムを含む廃液の処理法", 特許出願公開昭 57-50698 (1982).
- 9) 三村, 菅野: "CsおよびSr型合成モルデナイトの高温での再結晶ならびに再結晶相からのCsおよびSrの浸出性", 日本原子力学会誌, 24, 228 (1982).

B, Cに認められた。試料No.Dにピークが認められないのは表5で明らかのように溶液のpHが1.96ではSrの吸着がほとんど認められないことと一致する。

なお本実験に使用した吸着材であるオルトチタン酸について求めた比表面積は $302 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均細孔半径は 79 \AA , 全細孔容積は $0.369 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

4. ま と め

群分離から発生する二次廃液を処理する方法として、無機イオン交換体カラムに単に廃液を通過させることでほとんどの放射能が吸着できるかどうかを、カラムを製作し、原研再処理廃液10ℓを用いて試験した。その結果、 ^{90}Sr 及び ^{137}Cs はいずれも 10^5 以上の除染係数で吸着できることがわかった。

また、Srの吸着材としてのオルトチタン酸の吸着性能およびSrを吸着したチタン酸のX線回折および示差熱分析を行い、Srが $0.01 \text{ mol}/\ell$ 以下の濃度では溶液の酸性度がpH5以上でSrの分配係数が100以上となること、溶液の酸性度が低くなるとメタチタン酸の割合が増し、Srの吸着が低くなること、吸着したSrは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で SrTiO_3 に変化することなどを明らかにした。

文 献

- 1) M.Kubota, H.Nakamura, S.Tachimori, T.Abe, H.Amano: "Removal of Transuranium Elements from High-Level Waste", IAEA-SM 246/24 (1981).
- 2) 本木, 本石, 出雲, 小野間, 川上, 井口, 鈴木, 中村, 佐藤, 宮崎: " ^{99}Mo 製造廃液の処理 - II (中レベル廃液処理法開発基礎実験)", 未公刊資料 (1980).
- 3) 中村, 久保田, 四方, 阿部, 宮崎, 水野, 佐藤: "群分離法の開発: セシウムを吸着した焼成ゼオライトの耐浸出性試験と鉛充填技術の開発", 未公刊資料 (1980).
- 4) R.E.Brooksbank, W.J.Armento: "Post-Accident Cleanup of Radioactivity at the Three Mile Island Nuclear Power Station", ORNL/TM-7081 (1980).
- 5) A.Hultgren, C.Thegerstrom, S.Forberg, T.Westermark, L.Falt: "The Pilo Process: Zeorites and Titanates in the Treatment of Spent Ion Exchange Resins", STUDEVIK/NW-81/113 (1981).
- 6) 久保田, 山口, 中村, 天野: "原研核燃料再処理廃液に含まれる放射性および非放射性物質の検出と定量", 未公刊資料 (1974).
- 7) 山口, 中村, 久保田, 館盛, 佐藤, 青山: "群分離法の開発 - 群分離試験用ケープと装置の製作", JAERI-M 9049 (1980).
- 8) 中村, 川上, 本木, 本石, 宮崎, 佐藤: "放射性ルテニウムを含む廃液の処理法", 特許出願公開昭 57-50698 (1982).
- 9) 三村, 菅野: "CsおよびSr型合成モルデナイトの高温での再結晶ならびに再結晶相からのCsおよびSrの浸出性", 日本原子力学会誌, 24, 228 (1982).

B, Cに認められた。試料No.Dにピークが認められないのは表5で明らかなように溶液のpHが1.96ではSrの吸着がほとんど認められないことと一致する。

なお本実験に使用した吸着材であるオルトチタン酸について求めた比表面積は $302 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均細孔半径は 79 \AA , 全細孔容積は $0.369 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

4. ま と め

群分離から発生する二次廃液を処理する方法として、無機イオン交換体カラムに単に廃液を通過させることでほとんどの放射能が吸着できるかどうかを、カラムを製作し、原研再処理廃液10ℓを用いて試験した。その結果、 ^{90}Sr 及び ^{137}Cs はいずれも 10^5 以上の除染係数で吸着できることがわかった。

また、Srの吸着材としてのオルトチタン酸の吸着性能およびSrを吸着したチタン酸のX線回折および示差熱分析を行い、Srが $0.01 \text{ mol}/\ell$ 以下の濃度では溶液の酸性度がpH 5以上でSrの分配係数が100以上となること、溶液の酸性度が低くなるとメタチタン酸の割合が増し、Srの吸着が低くなること、吸着したSrは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で SrTiO_3 に変化することなどを明らかにした。

文 献

- 1) M.Kubota, H.Nakamura, S.Tachimori, T.Abe, H.Amano: "Removal of Transuranium Elements from High-Level Waste", IAEA-SM 246/24 (1981).
- 2) 本木, 本石, 出雲, 小野間, 川上, 井口, 鈴木, 中村, 佐藤, 宮崎: " ^{99}Mo 製造廃液の処理 - II (中レベル廃液処理法開発基礎実験)", 未公刊資料 (1980).
- 3) 中村, 久保田, 四方, 阿部, 宮崎, 水野, 佐藤: "群分離法の開発: セシウムを吸着した焼成ゼオライトの耐浸出性試験と鉛充填技術の開発", 未公刊資料 (1980).
- 4) R.E.Brooksbank, W.J.Armento: "Post-Accident Cleanup of Radioactivity at the Three Mile Island Nuclear Power Station", ORNL/TM-7081 (1980).
- 5) A.Hultgren, C.Thegerstrom, S.Forberg, T.Westermark, L.Falt: "The Pilo Process: Zeorites and Titanates in the Treatment of Spent Ion Exchange Resins", STUDEVIK/NW-81/113 (1981).
- 6) 久保田, 山口, 中村, 天野: "原研核燃料再処理廃液に含まれる放射性および非放射性物質の検出と定量", 未公刊資料 (1974).
- 7) 山口, 中村, 久保田, 館盛, 佐藤, 青山: "群分離法の開発 - 群分離試験用ケーブと装置の製作", JAERI-M 9049 (1980).
- 8) 中村, 川上, 本木, 本石, 宮崎, 佐藤: "放射性ルテニウムを含む廃液の処理法", 特許出願公開昭 57-50698 (1982).
- 9) 三村, 菅野: "CsおよびSr型合成モルデナイトの高温での再結晶ならびに再結晶相からのCsおよびSrの浸出性", 日本原子力学会誌, 24, 228 (1982).

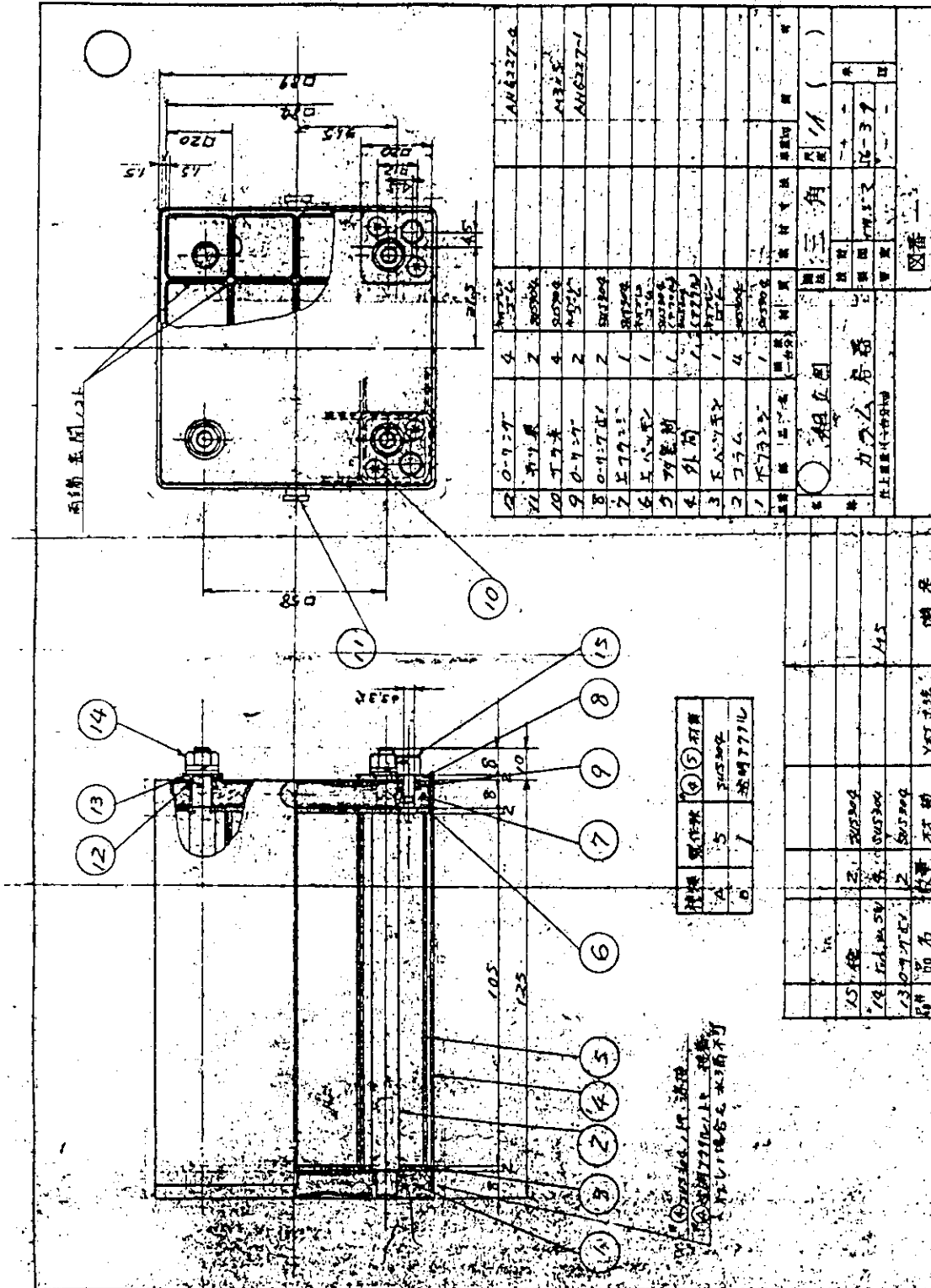


図1 無機イオン交換体カラムの製作図

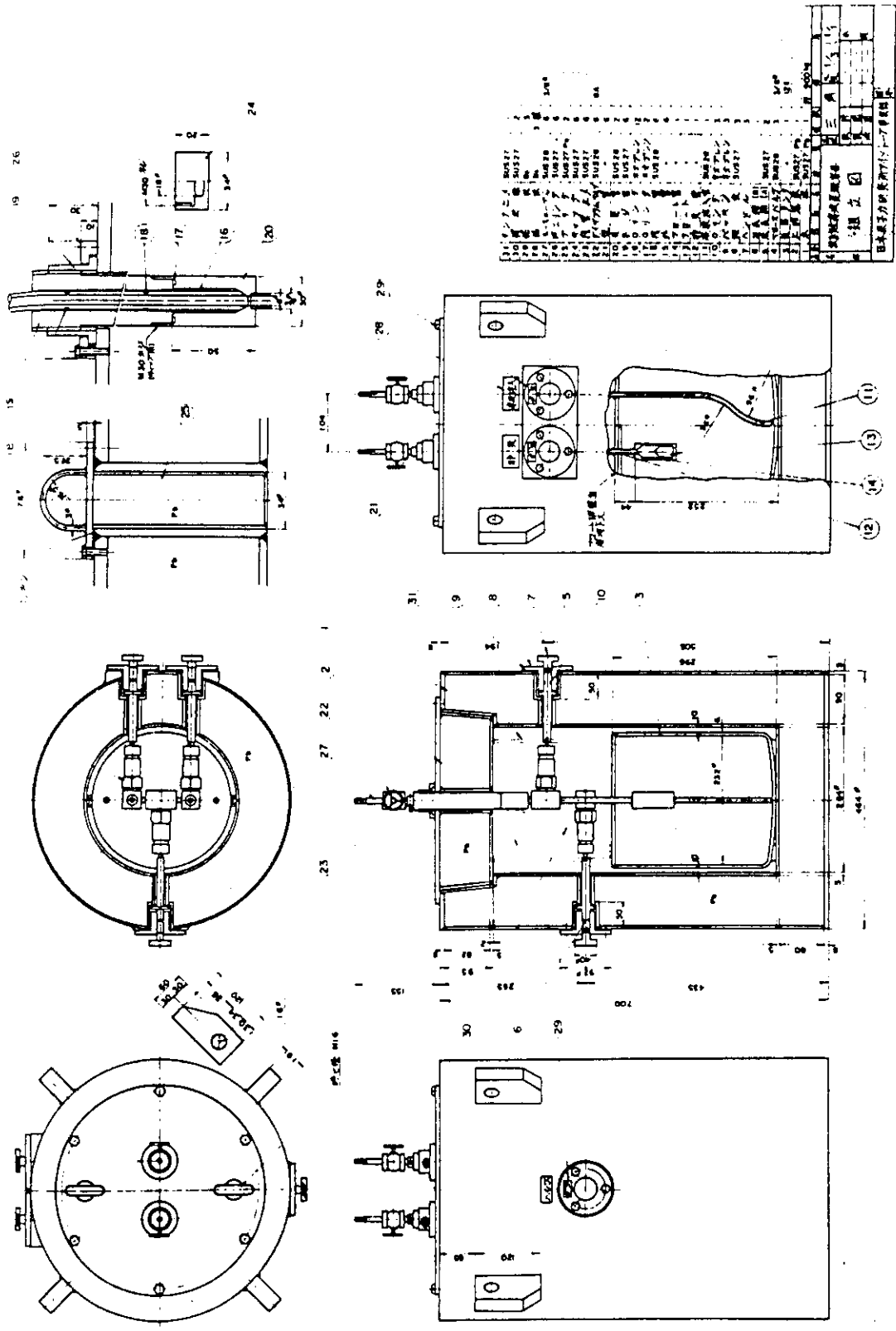


図2 放射性廃液輸送容器の製作図

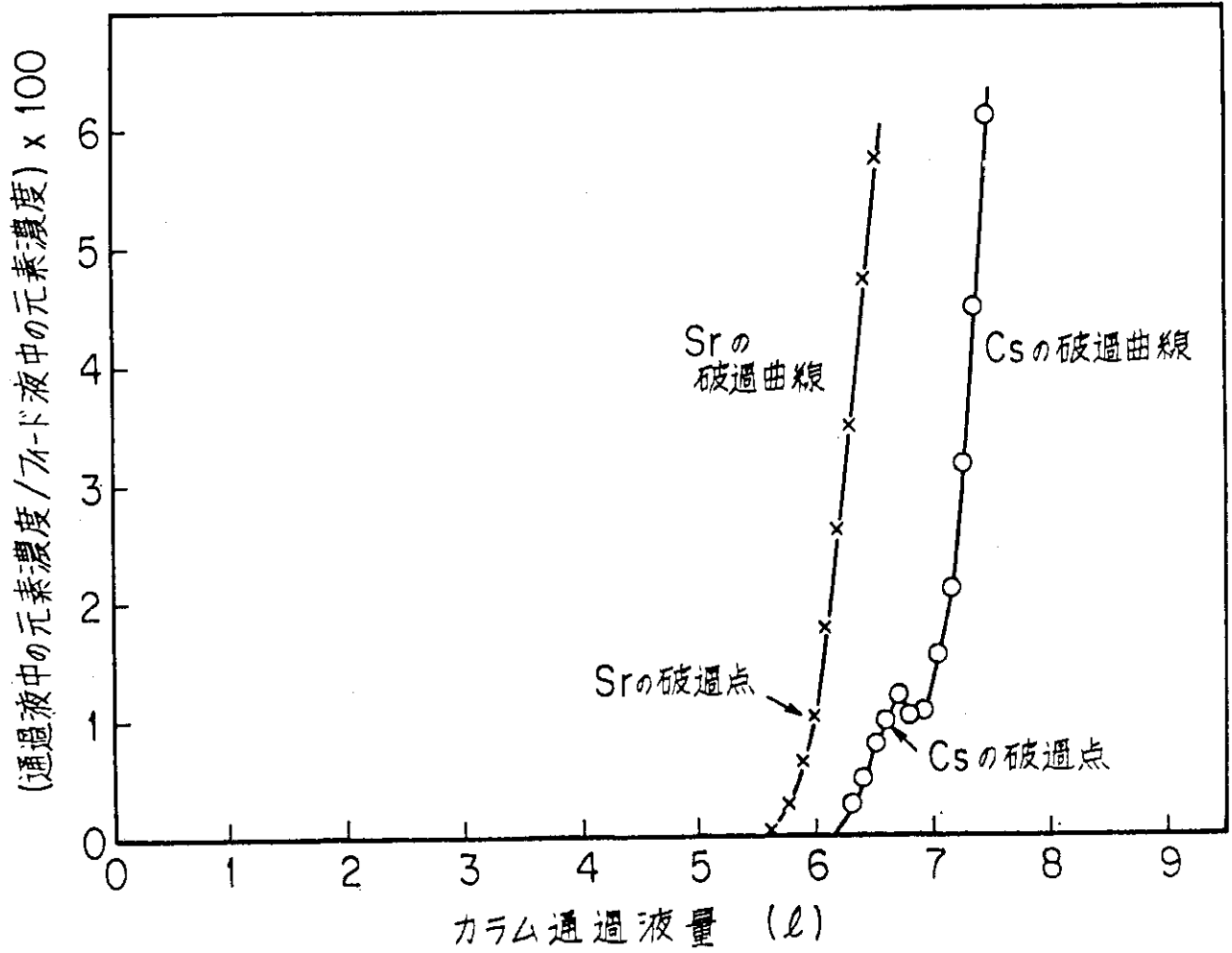


図3 Sr および Cs の破過曲線

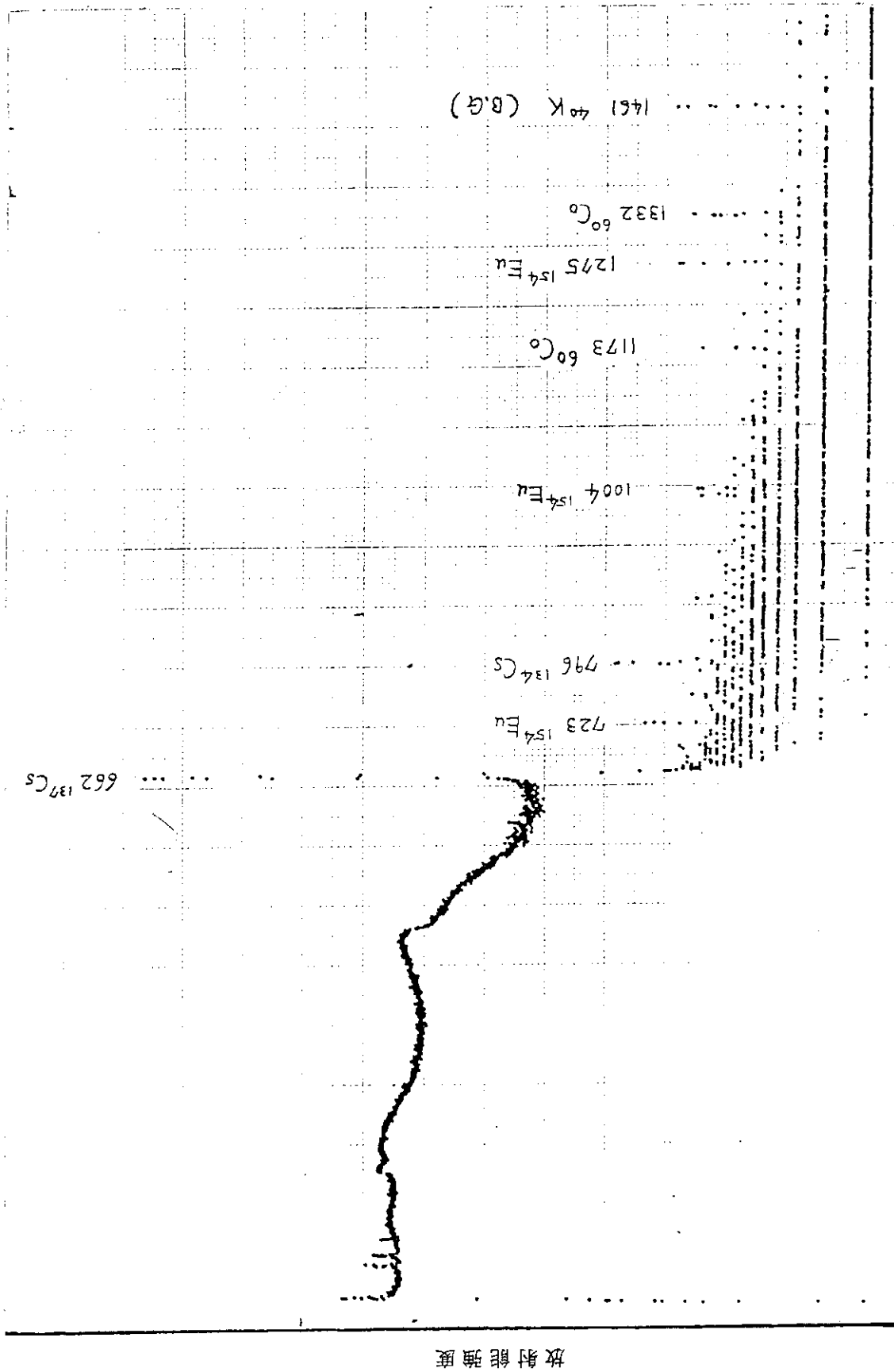


図4 原研再処理廃液のγ線スペクトル

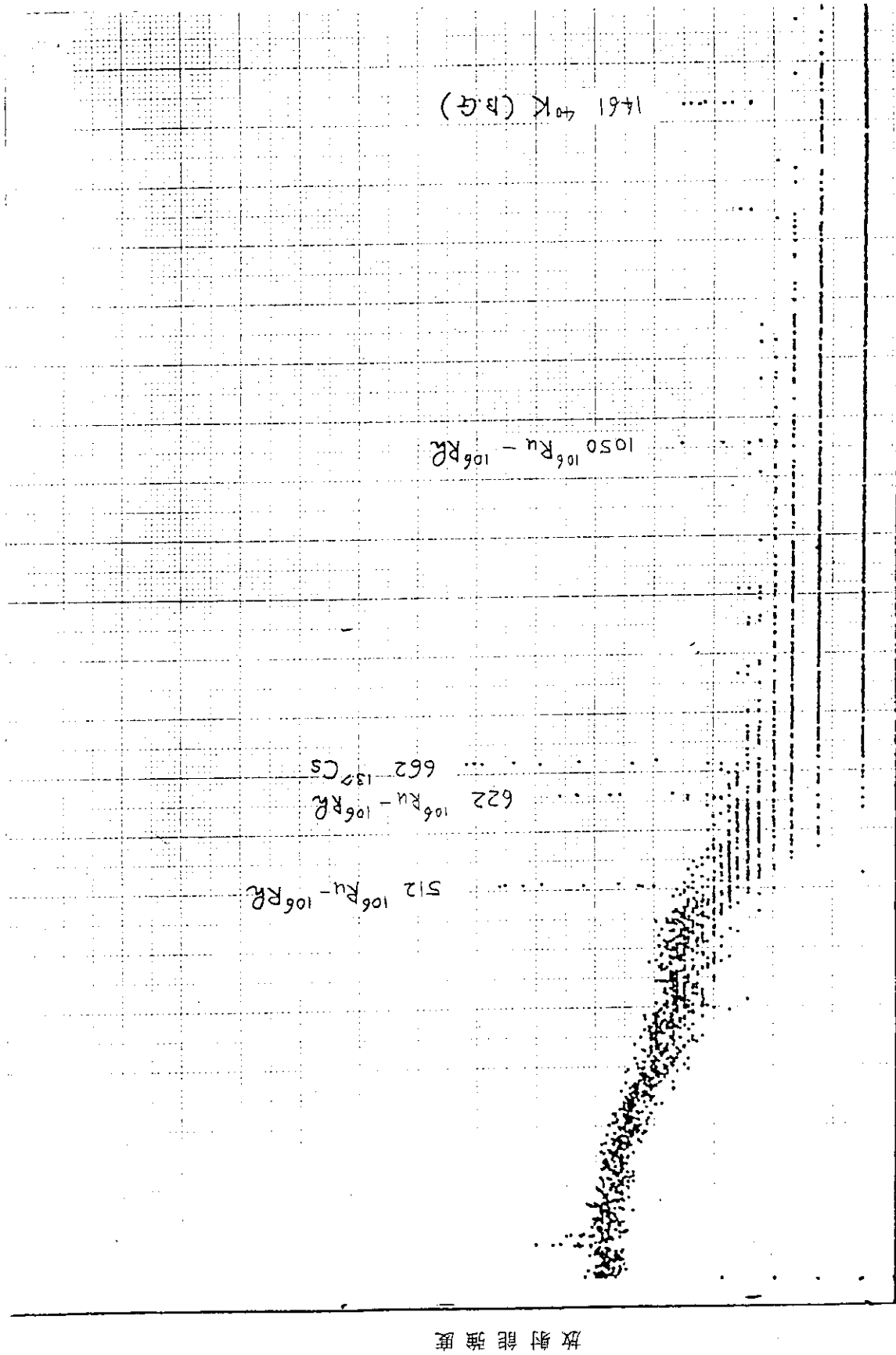


図5 無機イオン交換体カラム通過液のγ線スペクトル

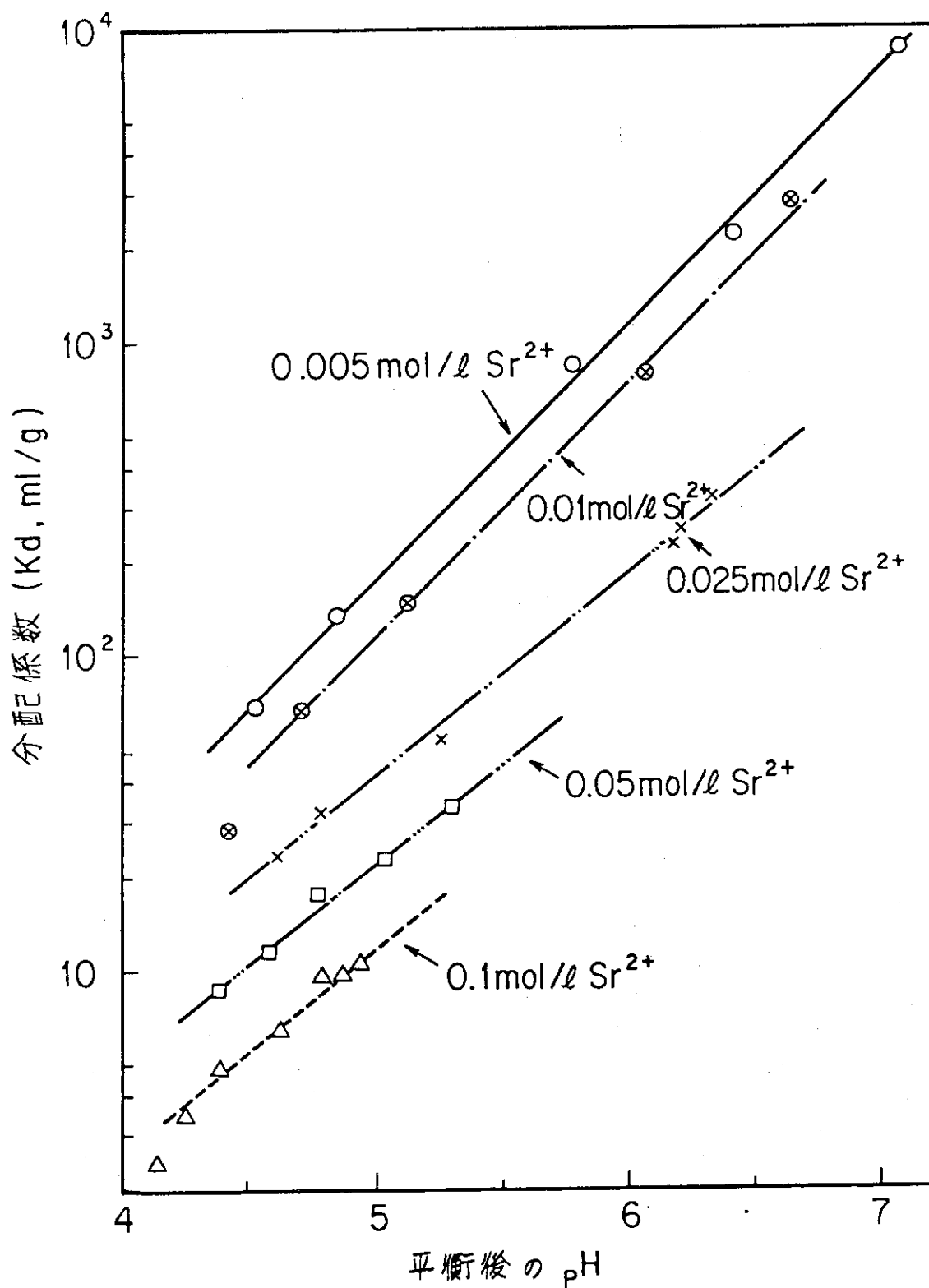


図6 平衡後の pH と Sr の分配係数

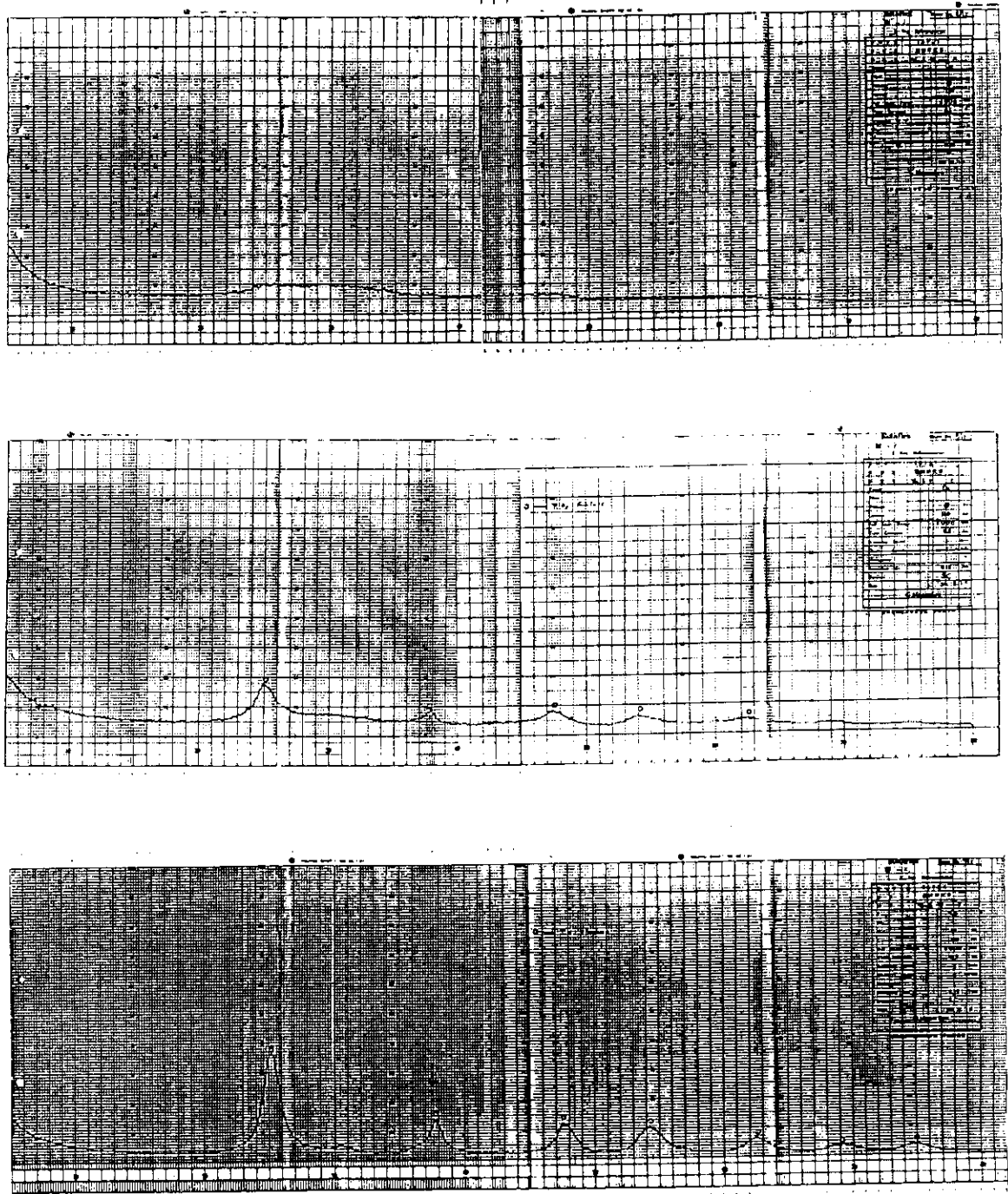


図7 試料No. A (上段), C (中段), D (下段)のX線回折像

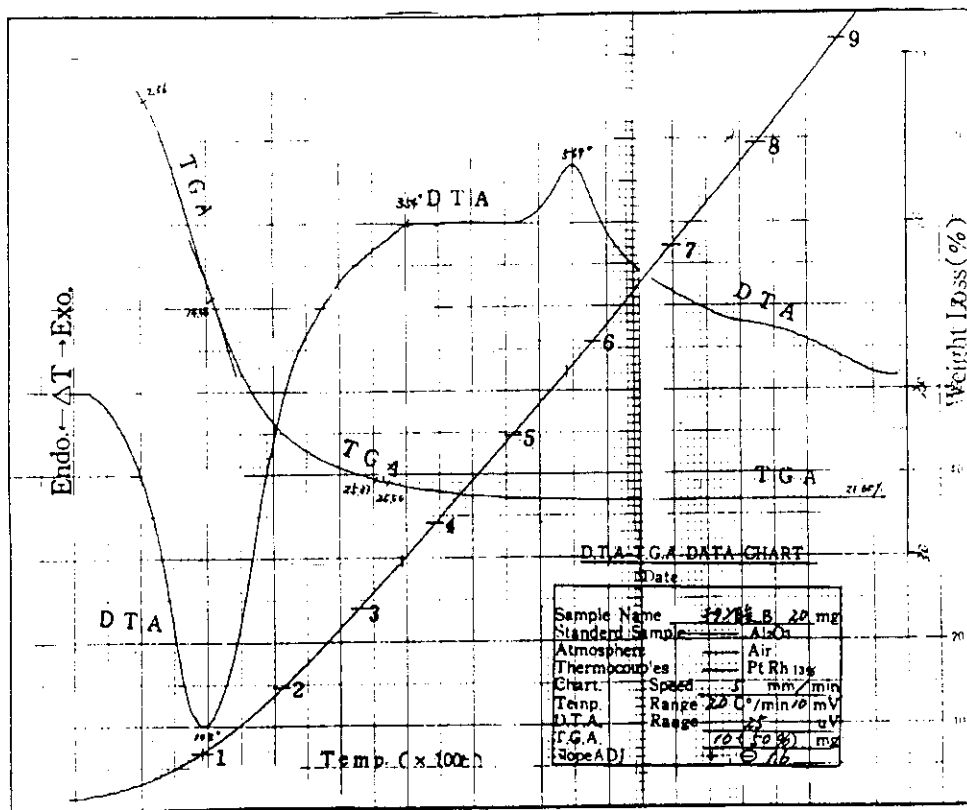
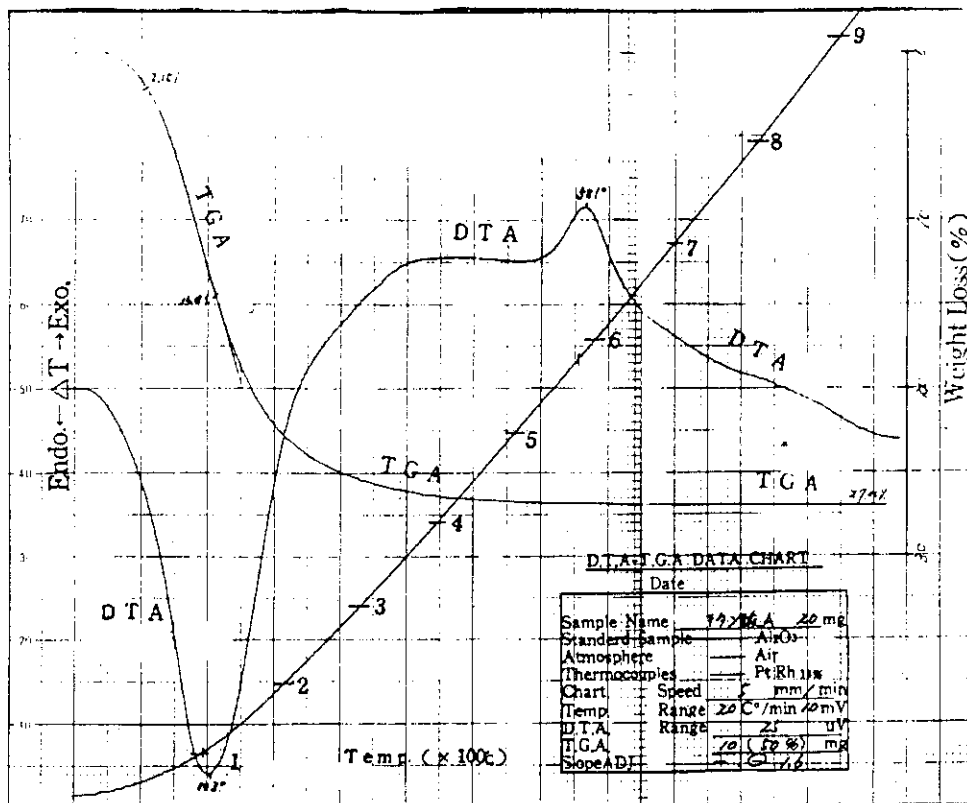


図 8 試料 No. A (上段), B (下段) の示差熱分析曲線

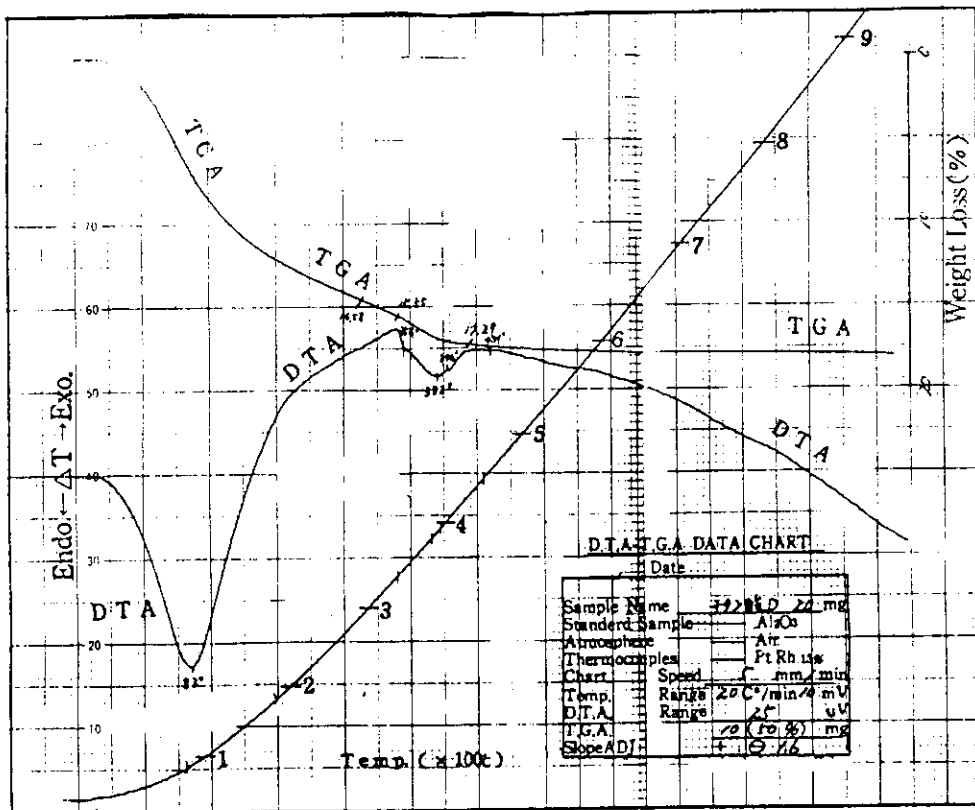
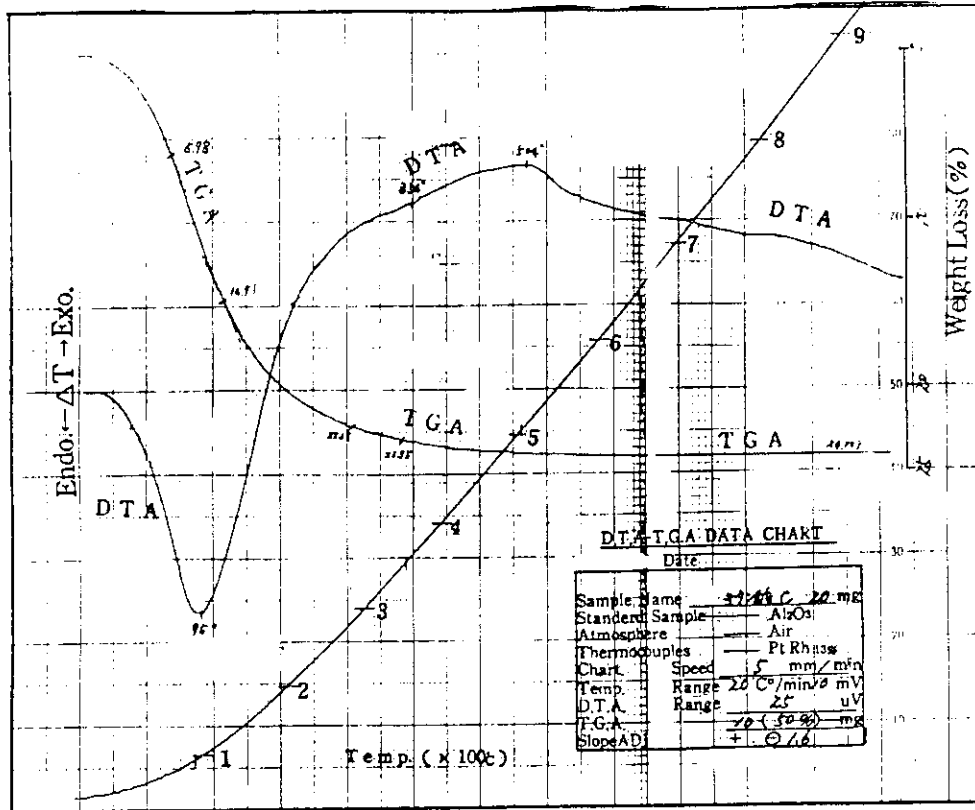


図9 試料No. C (上段), D (下段)の示差熱分析曲線

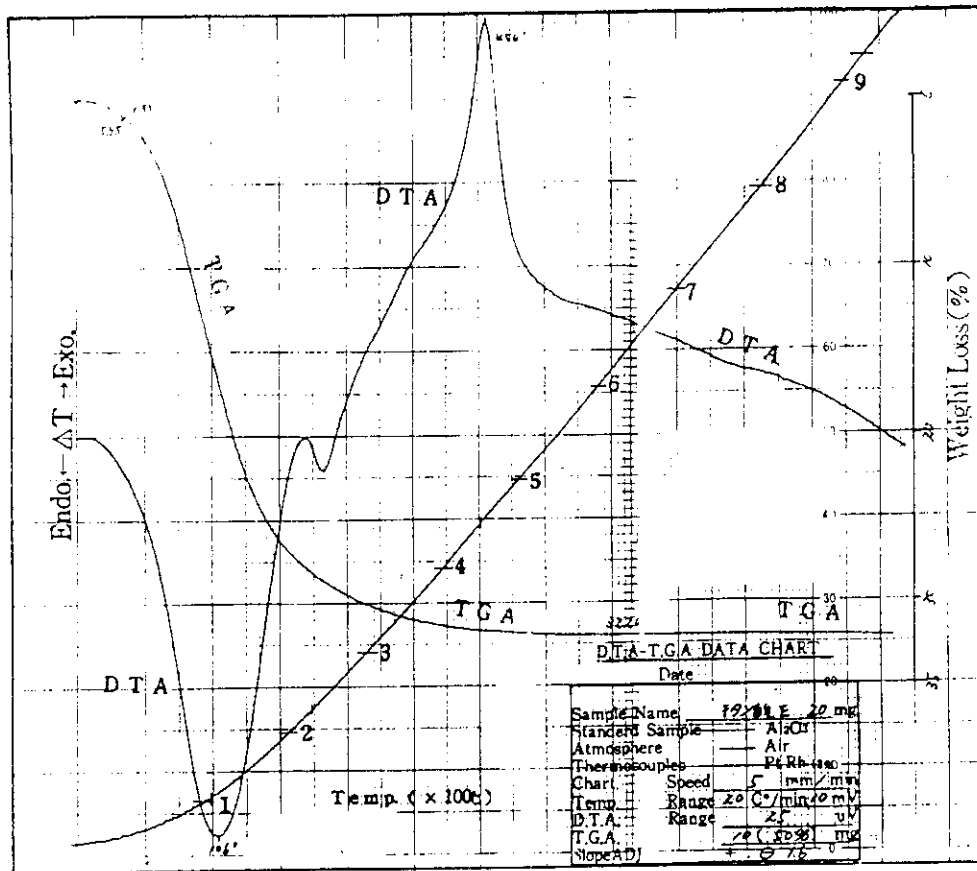


図 10 吸着材オルトチタン酸の示差熱分析曲線

表1 Sr²⁺ および Cs⁺ の破過曲線測定に
使用した合成廃液の組成

元 素	元 素 濃 度	試 薬
Sr	$4.10 \times 10^{-3} \text{M}$	Sr (NO ₃) ₂
Ba	$5.25 \times 10^{-3} \text{M}$	Ba (NO ₃) ₂
Fe	$1.00 \times 10^{-2} \text{M}$	Fe (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O
Cr	$2.50 \times 10^{-3} \text{M}$	Cr (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O
Ni	$1.50 \times 10^{-3} \text{M}$	Ni (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O
Cs	$9.28 \times 10^{-3} \text{M}$	Cs (NO ₃)

表2 原研再処理試験施設で発生した高レベル廃液
の放射能濃度および元素濃度

放射性同位体 又は元素	半 減 期	濃 度 (1973年2月20日現在)
⁹⁰ Sr - ⁹⁰ Y	22.7 y	$7.01 \times 10^{-2} \text{mCi/ml}$
¹⁰⁶ Ru - ¹⁰⁶ Rh	368 d	$4.96 \times 10^{-3} \text{mCi/ml}$
¹²⁵ Sb	2.71 y	$2.17 \times 10^{-3} \text{mCi/ml}$
¹³⁴ Cs	2.046 y	$6.67 \times 10^{-4} \text{mCi/ml}$
¹³⁷ Cs	30.0 y	$6.70 \times 10^{-2} \text{mCi/ml}$
¹⁴⁴ Ce - ¹⁴⁴ Pr	284 d	$1.36 \times 10^{-2} \text{mCi/ml}$
¹⁴⁷ Pm	2.62 y	$6.70 \times 10^{-2} \text{mCi/ml}$
¹⁵¹ Sm	87 y	$1.96 \times 10^{-3} \text{mCi/ml}$
¹⁵⁴ Eu	16 y	$2.72 \times 10^{-4} \text{mCi/ml}$
¹⁵⁵ Eu	1.811 y	$1.22 \times 10^{-3} \text{mCi/ml}$
²⁴¹ Am	458 y	$2.46 \times 10^{-6} \text{mCi/ml}$
²³⁸ Pu	86.4 y	$3.71 \times 10^{-7} \text{mCi/ml}$
²³⁹ Pu	24390 y	$2.16 \times 10^{-5} \text{mCi/ml}$
²⁴² Cm	162.5 d	$3.35 \times 10^{-8} \text{mCi/ml}$
Na		$3.79 \times 10^{-2} \text{mol/l}$
Al		$3.15 \times 10^{-3} \text{mol/l}$
Fe		$3.40 \times 10^{-3} \text{mol/l}$
U		$7.26 \times 10^{-3} \text{mol/l}$

表3 無機イオン交換体処理プロセスの各段階での放射能量

	原液	中和・濾過液	カラム通過液
^{137}Cs	1.82×10^{10} dps	1.47×10^{10} dps	$< 7.66 \times 10^4$ dps (2.44 μCi)
^{90}Sr	5.27×10^{11} cpm	1.95×10^{11} cpm	$< 4.21 \times 10^5$ cpm
^{106}Ru - ^{106}Rh	(128 μCi)		$< 4.42 \mu\text{Ci}$

表4 無機イオン交換体カラムで処理した後の溶液中の放射能濃度と核種の最大許容水中濃度

核種	放射能濃度	最大許容水中濃度
^{137}Cs	$< 2.5 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{ml}$	$2 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{ml}$
^{90}Sr	$< 4.8 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{ml}$	$4 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{ml}$
^{106}Ru	$< 4.7 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{ml}$	$1 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{ml}$

表5 Srを吸着したチタン酸の調製

試料No.	HNO_3 濃度 (M)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 濃度 (M)	平衡後の pH	Srを吸着したチタン酸量 (g)	平衡後の Sr濃度 (M)	吸着した Sr量 mmol/gチタン酸
A	0	5.00×10^{-2}	5.59	160.1	2.06×10^{-2}	0.735
B	0.01	"	4.70	151.2	2.56×10^{-2}	0.646
C	0.05	"	3.81	137.1	4.20×10^{-2}	0.233
D	0.1	"	1.96	137.6	5.0×10^{-2}	0.0