

— 廃棄物のセメント固化法と固化体中における核種の形態について —

京大, 工 正 員 岩井重久, 井上顕輝, 青島 泰

学生 栗 青山勉 ○野口田夫

序言 原子力利用開発の進展にともない、生成した放射性廃棄物の量は、近い将来には飛躍的に増大するものと予測されるが、特に核燃料再処理にともなう廃棄物の処理、処分が、その量、質から見て最も重要な問題となる。中でも、高レベル放射性廃棄物の最終処分は、現在のところ諸難題にさうざうと乏しいが、わが国の場合、原子力施設が沿岸に設置され、しかも近海に高深度の海溝が存在するといった立地、地理的条件から、深海投棄処分がなされて有効な永久隔離貯蔵処分となるという可能性があり、その検討が緊急に要望されている。我々は海洋投棄処分に関する一連の問題として、廃棄物固化法、投棄容器の開発、投棄体からの放射性成分の溶出抑止法、溶出放射性成分の消滅における輸送現象や海洋生物による摂取の問題などにせりあげ、安全性、経済性の面から総合的に検討を進めており、生物による摂取の機構、再処理廃棄物のセメントによる固化法、再処理廃棄物セメント固化体からの ^{90}Sr 、 ^{137}Cs の溶出などの問題に関する検討の結果はすでに前年度本講演会、関西支部講演会においても報告した。今回はセメント固化法を対象に、セメント固化体中での放射性核種の固定性や形態について、その担体イオン交換体添加による固定性の改良効果について研究結果を報告する。

実験方法 (1) セメントによる放射性核種の吸着・除去；トレーサーレベルの ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn 、 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru 、 $^{106}\text{RuNO}_3$ 、F.P.を含む溶液100mlにポルトランドセメント0.1~8gを添加し、除去率を測定。その濃度 10^{-3}M の担体を含む場合の除去率を、セメント量8g/100mlの条件下で測定。(2) 塩の存在、PHが放射性核種の形態、吸着性及び行う影響；核種としてCu、Al、Fe、Naの硝酸塩のいずれかを、 $0.2\sim 0.062\text{M}$ の濃度で含む溶液50mlにセメント2gを添加して除去率を測定。また、核種を含むセメント飽和溶液(200g/lのセメント溶液を、東洋31 NO.5B 13号)のPHをHClで調整しつつ、各PHにおける核種のPHによる除去率を測定。(3) 担体イオン交換体によるセメント溶液中核種のイオン交換吸着；核種を含むセメント飽和溶液50mlに、再処理のグリーンサレド、バーミキュライト、ベントナイトのいずれかを5gを添加し、除去率、分配係数を測定した。また、 ^{137}Cs を含む永道水50mlに、セメント4g、H、Na、Mg型のグリーンサレド、バーミキュライトのいずれかを0~8gを添加し、除去率、分配係数を測定。(4) 塩、担体共存下での担体イオン交換体のイオン交換特性；共存イオン4、1、0.2、0.05 meq/l、担体(Cs あるいは Sr) 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5}M 、H-レベル、の各濃度の組合せを含む溶液50mlに、共存イオンがCaである場合にはCa型担体イオン交換体、Naである場合にはNa型のものを5gを添加し、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr をトレーサーとして各条件下での除去率を測定し、Ca- Cs 、Ca- Sr 、Na- Cs 交換に関する分配係数、選取係数、質量作用定数を求めた。グリーンサレド、バーミキュライト、ベントナイトの交換容量は、それぞれ0.22、1.23、0.47 meq/g。

実験結果と考察 実験(1) アルカリ金属である ^{137}Cs は、広いPH領域でイオンとして存在し、セメント水化物に対する交換・吸着性は全くない。 ^{90}Sr はセメント水化物結晶生成の段階でCaと同形置換の形で一部除去されている。 ^{60}Co 、 ^{144}Ce 、 ^{65}Zn は水酸化コロイドを形成し、セメント水化物により99.5%以上除去される。F.P.は ^{144}Ce 含有量が大なりにもかかわらず除去率は80%前後と比較的高

い。 ^{106}Ru はセメント濃度による除去率変動が大きいであるが、高濃度では高い除去率が得られる。 $[\text{}^{106}\text{RuNO}_3]$ も、高いセメント濃度のもとでは除去率の増大が期待できる。いづれも水酸化物コロイド形成後の変化をふまえてと推定される。D) ^{60}Co 、 ^{65}Zn 、 ^{106}Ru

^{137}Cs については、 10^3 mg/l 濃度の担体が存在すると、いづれも水酸化物生成による変換効果のみの除去率が増大する。 ^{90}Sr の除去性は、同位体希釈のため幾分低下する。実験(2) 1) NaNO_3 、 $\text{Ca(NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe(NO}_3)_3$ 、 $\text{Al(NO}_3)_3$ のいずれが存在してもセメント溶液中で高PH (11~12.3) が維持されるならば、実験(1)の結果と同様なことがいえる。2) 1) か、粒径の吸着性はPH 8より支配され、 ^{137}Cs はPH 8以上で吸着性の高い水酸化物コロイド状で、あるいは他種結晶粒子に吸着して存在する。

F.P.も ^{137}Cs と同様高PH領域で安定な除去率が得られる。 ^{106}Ru 、 ^{60}Co などは、PHの減少とともに、吸着性を減らす。PH 低下は、放射性核種の水酸化物コロイド形成や、コロイド粒子の凝集の物動などに微妙に影響するものと思われる。実験(3) 1) 少量のCaイオンのほか、多数のイオンを含むセメント飽和溶液中において、イオン状で存在する核種に対しては、無機イオン交換体の交換吸着性は顕著される。

とくに、 ^{137}Cs の除去効果が大で、 $10^3/100\text{-ml}$ のベントナイト濃度で除去率は97%になる。グリーンカレド、バーミキュライトの交換性は幾分低い。 ^{90}Sr に対してはベントナイトの効果が最大で、82%の除去率が得られる。 ^{106}Ru 、F.P. などは、コロイド状で存在するもの、吸着表面積の大きなベントナイトの場合を除いて、実験(1)におけるように除去率は低い。D) セメント溶液中における ^{137}Cs のイオン交換性に対する、グリーンカレド、バーミキュライトの前処理の影響は本質的ではない。グリーンカレドのH型、Na型のものに差はないが、バーミキュライトの場合は、H、Mg、Na型に若干の差がみられる。H型の交換体は、セメント溶液中において Ca(OH)_2 などの1価の中和反応を及ぼし、それによってCa型になるため、選択 Cs イオンとの交換可能性のみかけの順位は、 $\text{H} > \text{Mg} > \text{Na}$ となっている。

実験(4) 1) Caイオン存在下での無機イオン交換体と Cs イオンとの交換平衡; 分配係数はベントナイトの場合に最大で、交換Caイオン濃度が $0.05 \sim 4 \text{ me/ml}$ 、 Cs イオン全濃度が $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ me/ml}$ の範囲で、 $2 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3 (\text{倍})$ の値になる。グリーンカレドの場合は $10 \sim 3 \times 10^2 (\text{倍})$ となる。分配係数は交換イオン濃度により大きく変化するが、被交換イオンの全濃度が小さい場合は、これによる変化は少ない。質量作用の定律を適用しイオン交換平衡理論で説明されるような傾向をみられるが、必ずしも一般性はない。

実験(4) 2) 質量作用定数、またはCa-Sr、Na-Cs交換平衡に関する分配係数のほか諸係数については、補遺時定表の予定である。

質量作用定数、またはCa-Sr、Na-Cs交換平衡に関する分配係数のほか諸係数については、補遺時定表の予定である。

図-1 セメントによるRの除去率

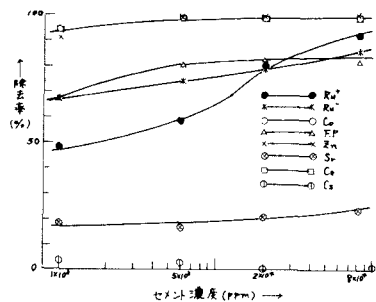


表-1. 無機イオン交換体添加による核種除去

核種	除去率 (%)		
	ベントナイト	グリーンカレド	バーミキュライト
^{137}Cs	97.2	87.7	65.2
^{90}Sr	82.1	39.3	41.5
^{106}Ru	98.8	60.8	66.5
F.P.	95.7	39.5	71.3

図-2 Ca濃度依存性-交換体によるCsの分配係数

