研究

論文

643. ゼオライトによる放射性廃液の処理, (II)

ゼオライト焼成固化体からの Cs および Sr の浸出性

菅野卓治*, 三村 均*

(1976年 1月21日 受理)

(1976年 8月5日 再受理)

*Processing of Radioactive Waste Solution with Zeolites, (II)**Leachabilities of Cs and Sr from Calcined Zeolites*

By Takuji KANNO and Hitoshi MIMURA

The leachability of Cs from the calcined zeolites A and X saturated with Cs (CsA and CsX) decreased extremely between 900 and 1,000°C by recrystallization of Pollucite.

The leachability of Sr from the calcined zeolites A and X saturated with Sr (SrA and SrX) decreased extremely above 1,000°C by recrystallization of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Leaching rates of Cs and Sr from the calcined zeolites were 10^{-8} g/cm²·day in distilled water, 10^{-7} ~ 10^{-9} g/cm²·day in artificial sea water for Cs and 10^{-9} ~ 10^{-10} g/cm²·day in distilled water, 10^{-8} ~ 10^{-9} g/cm²·day in artificial sea water for Sr, respectively. These values were two orders lower than that of other solidified forms.

These leaching rates decreased extremely day by day and after a few days leaching rates of Cs and Sr reach to 10^{-9} and 10^{-10} g/cm²·day, respectively.

The average leaching rates of Cs and Sr for 30 days were 10^{-9} ~ 10^{-10} and 10^{-10} ~ 10^{-11} g/cm²·day, respectively.

Cation exchange capacity for Cs and Sr was determined by the radioisotopic method. Synthetic zeolite A, X, Y, synthetic mordenite (Zeolon) and natural mordenite were used and their values were 178, 185, 185, 196 meq./100 g·zeolites for Cs and 510, 470, 290, 218 meq./100 g·zeolites for Sr, respectively.

KEYWORDS: radioactive waste processing, radioactive waste solution, leachability, zeolites, recrystallization, pollucite, leaching, inorganic ion exchanger, strontium, cesium, ion exchange

I. 緒 言

わが国における高レベル廃液処理技術は、目下、開発の段階であり、原子力開発利用長期計画に見られる廃棄物処分の方針でも⁽¹⁾、高レベルのものは当面、慎重な配慮のもとにタンクに保管しておくことが決定されている。また、原子力委員会放射性廃棄物対策技術専門部会では、高レベル廃液のカ焼法、ガラス化法、セラミック固化法などの固化法の開発のほか、工学的貯蔵についても検討がなされている。

処理技術の開発の中心は、現在、固化技術に向けら

れており、この方法の利点として、核種の不動性および不溶性が挙げられている。各国においても、この技術の開発があらゆる角度から検討されている。

わが国では、原研を中心にしてさまざまな固化法が検討されているが、なかでもガラス化法が浸出率および熱伝導性の面では良い結果を得ている⁽²⁾。しかしガラス化法は、高温処理のために Cs および Ru の揮発、溶融炉材の耐久性およびコストの面で難点があり、改

* 東北大学選鉱製錬研究所 (Res. Inst. of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku Univ.)

善すべき点が多い。

浸出性が改善されたとしても、ガラス化法では浸出率としては 10^{-7} g/cm²・day 程度であり、“as low as practicable”の原則からみて、安全評価の最大の目安としての浸出性はさらに低減すべきであろう。この浸出性を極めて低くし得る方法としては、テルミット法⁽³⁾および東欧におけるセラミック固化⁽⁴⁾が開発されている。しかし2,000°C程度の高温に耐え得るルツボ材の問題があり、コスト高となっている。

著者らは、このような極めて低い浸出性を持つセラミック固化に注目し、この方法が揮発および溶融炉材の面で改善され得るならば、非常に安全性の高い固化体を作り得ると考え、ゼオライトの焼成固化処理について検討してきた。

前報⁽⁵⁾においては、Cs型ゼオライトのうちCsA, CsXおよびCsYを高温焼成すると、ポルサイト(CsAlSi₂O₆)に、Sr型ゼオライトのうちSrA, SrXおよびSrYはアルミノケイ酸ストロンチウム(SrAl₂Si₂O₈, Triclinic)に結晶化(欽物化)すること等について報告した。

本報では、前報の結果をもとに、まずCsおよびSrの交換容量の結果について考察したのち、ゼオライト焼成固化体からの浸出性についてさまざまな角度から検討し、興味ある結果を得た。

II. 実験方法

1. CsおよびSrのイオン交換容量の測定方法

NaA, NaX, NaY, NaSM*, NaSA*はおのおの1g精秤して、1昼夜以上蒸留水に浸漬し、ゼオライト中の空気を十分に抜いたものを使用した。カラムに充填し、¹³⁷Csでラベルした1M CsCl溶液を、流出液が一定放射能を示して平衡に達するまで流す。その後、蒸留水100 mlおよびエタノール100 mlで洗浄し、ゼオライトを取り出してその中の¹³⁷Csの放射能を測定した。なお、計算の際には、熱重量分析(TGA)での減量率を用いて、理想水和型のイオン交換容量に補正した。

Srの交換容量も上記と同様の方法で行なったが、トレーサーとしては、東北大学理学部原子核理学研究施設のLINACを用いて作った⁸⁶Srを用いた。

2. 焼成温度による浸出量の測定

CsA, CsX, CsSA および SrA, SrX, SrSA をおのおの800, 900, 1,000と1,100°Cで3 hr 焼成したものを試料とした。これらの30メッシュ程度のものを1g精秤し、三角フラスコ中で10 mlの蒸留水と25°Cで24 hr接触させ、水中に浸出したCsまたはSrを原子吸光法により測定してその相対的な変化を見た。

3. 浸出率の測定

CsA, CsX, CsY, CsSMおよびSrA, SrX, SrY, SrSMを1,100°Cで3 hr 焼成したものを、メノウ乳鉢で粉碎して65~100メッシュとしたものを試料とした。実験に先立ち、その表面積は、ソーブトメータ(Perkin-Elmer Shell Model 212-D型)を用いてN₂ガス吸着法により測定した。CsA, CsX, CsYとCsSM焼成体の表面積の測定値はそれぞれ 1.8×10^3 , 1.5×10^3 , 5.7×10^3 および 6.5×10^3 (cm²/g)で、SrA, SrX, SrYおよびSrSM焼成体の表面積はそれぞれ 3.9×10^3 , 3.8×10^3 , 4.0×10^3 および 1.0×10^3 (cm²/g)であった。また、ゼオライト焼成体ではゼオライト特有の孔路および空洞は完全につぶれており、焼成体粒子内にガスが浸入することは考えられない。

各焼成体を1g精秤し、共栓付試験管中で蒸留水および海水中へCsおよびSrを浸出させる。その後、焼成体粉末と浸出液を遠心分離して浸出液の濃度を原子吸光法により測定した。なお、海水としては、Table 1のように調製した人工海水を用い、浸出温度および時間はすべて25°C, 24 hrとした。

Table 1 Composition of artificial sea water

Component	Concentration (%)
NaCl	27.312
MgCl ₂	3.807
MgSO ₄	1.658
CaSO ₄	1.260
K ₂ SO ₄	0.863
CaCO ₃	0.123
MgBr ₂	0.076

4. 浸出率の経日変化の試験方法

IAEAの「固化体からの放射性核種の浸出性検定試験法についての暫定指針」⁽⁶⁾は、次のようなサンプリング頻度を規定している。

- (1) 最初の1週間は毎日
- (2) 次の8週間は1週間に1回
- (3) 次の6ヵ月は月1回
- (4) その後必要な期間は年2回

これに準じて試験を行なった。浸出液の交換はサンプリング時に行なった。浸出液の交換時には、交換用の浸出液(蒸留水)は前もって25°Cに保持したものをを用い、焼成物に及ぼす温度変化の影響を少なくした。その他の実験方法は前節の場合と同様である。

* SM, SAはそれぞれ合成および天然モルデナイト。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. Cs および Sr のイオン交換容量

イオン交換容量は、イオン交換体としてのゼオライトの利用価値を評価する際の重要な項目とされている。ゼオライトのイオン交換速度は、有機質イオン交換体に比較して非常に遅いとされているが、交換容量は無機イオン交換体の中では大きい値を示す。

本実験では、 ^{137}Cs および ^{85}Sr をトレーサーとして交換容量を測定し、その測定結果を Table 2 に示した。

Table 2 Cation exchange capacity for Cs and Sr

Zeolite	Cs		Sr	
	E_{Cs}^{12} (meq./100g)	$E_{\text{Cs}}/E_{\text{Na}}^{13}$	E_{Sr}^{14} (meq./100g)	$E_{\text{Sr}}/E_{\text{Na}}^{13}$
A	178	1/3	510	9/10
X	185	2/5	470	1
Y	185	1/2	290	4/5
S.M. ¹¹	196	6/7	218	9/10

¹¹ S.M.: Synthetic mordenite (Zeolon)

¹² E_{Cs} : Cation exchange capacity for Cs

¹³ E_{Na} : Cation exchange capacity for Na

¹⁴ E_{Sr} : Cation exchange capacity for Sr

Cs に対する交換容量は、実験を行なった種類の中では A 型が最も低い値を示し、合成モルデナイト (SM) が最も高い交換容量を持つことがわかった。なお、天然モルデナイト (SA) は、粘土鉱物および石英等の不純物が混入しているため補正計算ができなかった。なお、Na に対する交換容量との比を併せて示した。

A 型では、NaA の単位セル (化学式: $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12} \cdot (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$) 中の 12 個の Na のうち約 $\frac{1}{3}$ の 4 個が Cs と交換していることがわかる。Howell¹²⁾ は、A 型の結晶構造の精密測定の結果から、8 個の Na は 6 員環の近くにあり、残りの 4 個は 8 員環の近くにあると報告している。また、Cs はイオン半径が 1.66 Å と大きいので、最大孔路として 6 員環の孔路しか持たないアナルサイトには全く交換されないことが報告されている¹³⁾。これらのことから考察すれば、A 型の単位セル中の Na のうち、8 員環に近接して存在する 4 個の Na だけが Cs と交換するものと考えられ、そのために、Cs の見掛け上の交換容量は Na の交換容量の $\frac{1}{3}$ になるものと考えられる。

また、モルデナイトの場合は、単位セル (化学式: $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8 \cdot (\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) 中の 8 個の Na のう

ち、4 個は 8 員環によって形成される側空孔 (side channel) に存在し、残りが 12 員環の最大空孔路に存在しているといわれており¹⁴⁾、本実験で得られたほとんどすべての Na が Cs と交換される結果を説明することができる。

Na の交換容量よりも Cs の交換容量が一般的に小さいのは、A 型の場合のように“イオンふるい”の性質が影響しているため、半径の大きなイオンは完全には交換できないためと考えられる。

Sr の場合は、Cs とは逆に A 型が最も高い値を示し、合成モルデナイトが最も低い交換容量を持つ。これは Na の交換容量の順序と同様である。なお、X 型はすべての Na と交換し、A 型および合成モルデナイトは 90% 以上、Y 型も 80% がイオン交換された。このように Sr の場合は、Cs で見られたような“イオンふるい”の現象はほとんど起らない。

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、1, 100°C に焼成したものの比放射能はそれぞれ 21 および 33 (Ci/g・ゼオライト) となる。

2. 焼成温度と浸出性

固化体の浸出性は、その中に含まれている放射性核種の環境への移行をどれだけ遅らせるかという意味で非常に重要である。また、核種によってもそれぞれ固有の性質に基づいて種々の浸出性を示す。Cs は Sr より浸出しやすく、両方とも Ce より非常に高い浸出性を有するとされている¹⁵⁾。このように、安全評価の直接的情報となる浸出性について検討することは有意義と思われる。

前報において、ゼオライトを焼成することにより高温で鉱物化したことを報告したが、本実験ではこれを基にして、焼成温度を上げることにより浸出性がどの程度低下してゆくかを検討した。その結果を、Fig. 1 (a), (b) および Fig. 2 に示した。

まず Fig. 1(a) は、焼成温度と蒸留水への Cs の浸出性との関係を示したものであるが、焼成温度を高温にするに従って浸出性が低下した。特に CsA および CsX は、900 から 1, 000°C にかけて、Cs の原料鉱物であるポルサイト (Pollucite, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) とカスミ石 (Nepheleline, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) に再結晶して鉱物化するので浸出性が急減し、1, 100°C で焼成したものは、Cs の浸出量が原子吸光分析の検出限界以下であった。これに対して、CsSA は再結晶を起さないで、1, 100°C 焼成でも他のものに比べて浸出量が数倍高い結果が得られた。

Fig. 1(b) は、同様にして酸 (HCl と H_2SO_4 , pH = 3.0) への Cs の浸出性を CsA 焼成物を用いて実験した

Fig. 1 Variation of leachability of Cs with calcining temperature (Calcining time: 3 hr)

結果である。酸への浸出においては、蒸留水の場合よりも1桁程度浸出性が高く、 H_2SO_4 に対する浸出量がHClに対するよりも多少高い。なお、CsAは1,100°Cで3hr焼成したにもかかわらず、80($\mu\text{g/g}$ ゼオライト・day)程度の浸出量があり、ポルサイトが酸へ溶

出したためと思われる。

以上のCsの浸出性に比較して、Srの浸出性はFig. 2に示すように極めて低く、A, XおよびSAともに1,000°C以上の焼成で、浸出量は原子吸光分析の検出限界以下となった。SAは1,000°C以上で構造が破壊され、再結晶しないにもかかわらず、浸出量が検出できなかった。

3. 浸出率

浸出試験の結果の表示は、その試験の目的および手段の違いにより種々の方法が考えられているが、一般的に使用されているのがORNLで提唱された浸出率(単位: $\text{g/cm}^2 \cdot \text{day}$)である。表面積を考慮に入れることは、浸出性の評価に対して多くの利点があり、特に比較的短期間のうちに浸出の傾向をつかもうとする際には便利である。

本実験では、以上のことを基に浸出率表示法を採用した。蒸留水および海水へのCsおよびSrの浸出性を、各種ゼオライト焼成物について試験し、その浸出率の測定結果をTable 3に示した。

Csの場合は、蒸留水では $10^{-8}(\text{g/cm}^2 \cdot \text{day})$ 程度であるが、海水では $10^{-7} \sim 10^{-8}(\text{g/cm}^2 \cdot \text{day})$ であり、海水への浸出率が数倍高い。A, XおよびY型の焼成物は結晶化しており、特にY型が完全なポルサイトに結晶化しているので、蒸留水へのCsの浸出率が低い。合

Fig. 2 Variation of leachability of Sr with calcining temperature (Calcining time: 3 hr)

成モルデナイト(SM)は再結晶してないので、浸出率が他のものに比べて数倍高い結果が得られた。

Sr の場合は、Cs に比べて蒸留水および海水に対し

Table 3 Leaching rates of Cs and Sr from calcined zeolites ($\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{day}$, Calcining condition: $1,100^\circ\text{C}$, 3 hr)

Zeolite	Cs		Sr	
	Distilled water	Sea water	Distilled water	Sea water
A	2.5×10^{-8}	1.2×10^{-7}	$< 2.6 \times 10^{-10}$	1.8×10^{-8}
X	1.7×10^{-8}	6.0×10^{-8}	$< 2.6 \times 10^{-10}$	1.8×10^{-8}
Y	1.3×10^{-8}	1.1×10^{-7}	2.8×10^{-9}	9.7×10^{-9}
Mordenite	7.4×10^{-8}	8.5×10^{-8}	5.0×10^{-9}	1.6×10^{-8}

て1～2桁低い値を示し、特にAおよびX型は $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ に結晶化しているので、浸出率は極めて低く原子吸光分析の検出限界以下であり、蒸留水へのSrの浸出率は測定不能であった。全体的にみて、X型焼成物の浸出率がすべてにおいて低い値を示している。

なお、CsA を短時間焼成(5, 10, 18, 26 min, $1,100^\circ\text{C}$ 焼成, 30メッシュ)したものでも、Csの浸出量は極めて低く検出できなかった。

前報で述べたように、数minの焼成によりポルサイトとカスミ石が再結晶するので、5min以上であれば浸出性に対する焼成時間の影響はないといえる。

4. 浸出率の経日的変化

IAEAの暫定指針に基づいて試験をして、浸出率の経日的な変化を示したのが、Fig. 3(a), (b)である。

Fig. 3 Variation of leaching rates of Cs and Sr with time elapsed (Calcining condition: $1,100^\circ\text{C}$, 3 hr)

すべての焼成物は時間を経るに従って急激に浸出率が低下する。初期においては各焼成物により浸出性が多少異なるが、CsSM 焼成物以外は4～6日目から浸出液の濃度の検出が不可能となった。Fig. 3(a)では、特にCsA 焼成物は他の焼成物と異なり、非常に急激に、しかも直線的に減少しているのが認められる。

前報に示したような再結晶の有無が浸出性に影響していると考えられ、浸出率が非常に低いのは、ポルサイトおよびアルミノケイ酸ストロンチウムが極めて水

に浸され難いためであり、しかも数日以内に急激に低下するのは、溶出が焼成物のごく表面に限定されているからと思われる。

5. 1ヵ月の長期浸出試験による平均浸出率

焼成物を第II-3節と同様の方法で1ヵ月間蒸留水中で浸出試験を行い、その平均浸出率を求めた結果をTable 4に示す。浸出率が時間的に急減するので、24 hrで測定した浸出率に比べて1桁以上低い値が得られた。

Table 4 Average leaching rates from calcined zeolites for 30 days (Calcining condition: 1,100°C, 3 hr)

Calcined zeolite	Average leaching rate (g/cm ² ·day)	Calcined zeolite	Average leaching rate (g/cm ² ·day)
CsA	2.2×10^{-10}	SrA	$< 1.0 \times 10^{-11}$
CsX	1.1×10^{-9}	SrX	1.1×10^{-10}
CsY	7.4×10^{-10}	SrY	1.4×10^{-10}
CsSM	3.8×10^{-9}	SrSM	3.3×10^{-10}

6. 他の固化体との比較

Table 5 に、主な固化体の浸出率の比較を示す。本研究で得られた CsY 焼成物の浸出率は 1.3×10^{-8} (g/cm²·day) であり、ゼオライト焼成固化体が極めて低い値を示している。Sr の場合は報告が少なく比較できないが、Table 3 に示したように $10^{-9} \sim 10^{-10}$ (g/cm²·day) であり、この値も他と比べて極めて低い値と思われる。

Table 5 Comparison of leaching rates of various solidified forms (Calcined Y type zeolite, Calcining condition: 1,100°C, 3 hr)

Solidified form	Leaching rate (g/cm ² ·day)
Borosilicate glass	$10^{-5} \sim 10^{-7}$
Phosphate glass	$10^{-4} \sim 10^{-6}$
Cement block	$10^{-2} \sim 10^{-3}$
This work (Calcined CsY) [†]	1.3×10^{-8}

[†] Surface area was measured by N₂ gas adsorption method.

IV. 結 論

- (1) ゼオライト A, X, Y 型および合成モルデナイトの Cs, Sr のイオン交換容量を測定し、Cs ではそれぞれ 178, 185, 185, 196 (meq./100 g), Sr ではそれぞれ 510, 470, 290, 218 (meq./100 g) の値を得た。

- (2) 焼成温度を高めると浸出性は低下し、CsA および CsX 焼成物からの Cs の浸出性は 900~1,000 °C にかけてポルサイトが生成するため、急激に低下する。また、SrA および SrX 焼成物からの Sr の浸出性は、1,000°C 以上でアルミノケイ酸ストロンチウムが生成するので浸出が検出されない。SrSA は 1,000°C 以上で再結晶しないにもかかわらず、浸出は検出されない。
- (3) 焼成物からの Cs および Sr の浸出率を測定し、蒸留水および海水に対して極めて低い浸出率を持つことがわかった。
- (4) 浸出率は時間的に急減し、Cs の浸出率は、モルデナイト焼成物以外は数日以内に検出不能となり、Sr の浸出率は A および X 型焼成物からは第 1 日目から検出不能であった。
- (5) 日本に多くの埋蔵量を持ち、耐酸性の極めて強いモルデナイトは、A, X および Y 型焼成物に比較して浸出性が多少高いが、さらに高温に焼成して焼結したブロック状とすれば、浸出率を低減することが可能であり、充分利用することができる。

— 参考文献 —

- (1) 原子力委員会: “原子力開発利用長期計画”, (1972).
- (2) 田代晋吾: *JAERI-M* 5615, (1974).
- (3) SPECTOR, M.L., SURANI, E.: Thermite process for the fixation of high-level radioactive wastes, *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, **7**(1), 117 (1968).
- (4) SACHSE, G., et al.: Melting of radioactive substances in glass or ceramic substances, *BNWL-tr-75, Kernenergie*, **11**(1), 15 (1968).
- (5) 菅野卓治, 他: 本誌, **18**(8), 518 (1976).
- (6) IAEA, Technical Report Ser. No. 82, p.101 (1968).
- (7) HOWELL, P.A.: *Acta. Cryst.*, **13**, 737 (1960).
- (8) BARRER, R.M.: *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 99~112; *Chem. Ind.*, (London), **1962**, 1258.
- (9) MEISER, W.H.: *Z. Krist.*, **115**, 439 (1961).
- (10) ゼオライトとその利用編集委員会編: “ゼオライトとその利用”, **R62** (1967), 技報堂.