

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	アパタイトセラミックスを用いた発熱性放射性核種固定化プロセスの開発
Title(English)	
著者(和文)	金川俊
Author(English)	Shun Kanagawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11517号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹下 健二,大貫 敏彦,加藤 之貴,鷹尾 康一郎,塚原 剛彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11517号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

## 論文要約

本論文は、「アパタイトセラミックスを用いた発熱性放射性核種固定化プロセスの開発 (Development of Immobilization Process of Radioactive Nuclides in Apatites containing REE, Al and Fe)」と題し、東京電力福島第一原子力発電所 (1F : Fukushima daiichi nuclear power plant) 事故により発生した放射性廃棄物に含有する発熱性核種であるセシウム (Cs) およびストロンチウム (Sr) の安定固定化を目指したアパタイトセラミックスの合成・評価ならびに発熱性核種の固定化プロセスの開発を行った。本論文は、以下の7章で構成されている。

第1章では、1F事故の経緯に関して記述し、本研究において処理・処分対象とする廃棄物および発熱性核種についてまとめた。現在検討されている放射性廃棄物の減容化および処理方法について整理した。放射性核種の固定化方法の中でも、焼成固化法はガラス固化等に比べ低温で固化体が作製可能であることに加え、セメントやジオポリマーで問題となる放射線分解による水素発生が抑えられるなどの利点を有する。加えて、無機物質であるアパタイトはCsなどの種々の陽イオンを構造内に組み込むことが可能であり、アパタイト焼成固化体は発熱性放射性核種に対する安定・固定化体としての可能性を述べた。以上に加え、本研究の目的を論じた。

第2章では、アパタイトに関する物性や本研究で重要となる放射線耐性や溶解性などの性質、様々なアパタイトの合成方法について述べるとともに、本研究で目的物質としたアパタイトセラミックス組成と分析・評価に用いた機器についてまとめた。

第3章では、希土類元素であるランタン (La)、ネオジウム (Nd) を用いたCs含有ストロンチウム (Sr) アパタイトの合成および評価を行った。既往研究における固相反応によるアパタイトの合成は、1000°Cを超える高温が必要であった。しかし、本研究ではまず、出発物質を溶液中で混合・乾燥させて得られた乾燥前駆体を作製した。得られた前駆体に対して熱重量分析 (TGA) を実施した結果、いずれの試料においても550°Cから650°C付近において急激に質量が減少するとともにそれ以降安定する傾向が示された。この結果を踏まえ、乾燥前駆体を700°Cでの焼成を行った。得られた焼成物をX線回折 (XRD) およびリートベルト解析による構造分析を実施した結果、高純度でアパタイト結晶構造を有していることを確認した。加えて、電子走査型顕微鏡による試料表面の観察を行った結果、アパタイトの特徴的な柱状の結晶が確認されるとともにエネルギー分散型X線分析 (EDS) の結果、Csをはじめとするアパタイトの構成元素の含有を確認した。さらに合成したアパタイトを酸により全溶解させた溶液を元素分析した結果、化学量論比の理論値と比較してもほぼ同程度の元素含有を確認した。したがって、希土類元素を用いたCs含有Srアパタイトの合成を確認した。

第4章において、前章で使用した希土類元素の代わりとして、より安価なアルミニウム (Al) および鉄 (Fe) を用いた Cs 含有ストロンチウム (Sr) アパタイトの合成および評価を行った。前章と同様の手法で乾燥前駆体を合成し、TGA を実施した。その結果、Al および Fe どちらの試料においても前章よりも低い 500°C から 600°C 付近で質量減少が確認されその後安定傾向となった。その結果を踏まえ、Al を用いた乾燥前駆体を 300°C から 1100°C において前駆体の焼成を行ったところ、500°C においてアパタイト由来のピークが確認された。また、700°C 以上の焼成物については、リン酸化合物由来のピークが確認され、昇温によりアパタイト構造が崩れた可能性が示唆された。同様の結果は Fe を用いた場合にも確認された。電子走査型顕微鏡による試料表面の観察を行った結果でも、Al、Fe 両試料ともアパタイトの特徴的な球状の結晶が確認されるとともにエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) の結果、Cs をはじめとするアパタイトの構成元素の含有が確認された。また、合成したアパタイトを酸により全溶解させた溶液を元素分析した結果、化学量論比と比較してもほぼ同程度の元素含有を確認した。したがって、Al および Fe を用いて、500°C というこれまでよりも温和な条件による Cs 含有 Sr アパタイトの合成を確認した。

第5章では、合成したアパタイトおよび得られた分析結果を用いた実用性評価として、放射線照射による合成試料への構造影響評価、廃棄体作製時の放射能・発熱量評価ならびに浸出試験を実施した。放射線照射による合成試料への構造影響評価では、Co-60 による  $\gamma$  線照射を 0.1 から 1MGy まで行い、その都度 XRD により構造の変化を確認した。その結果、合成した全てのアパタイトは照射前と比較して、放射線照射による不純物のピークは確認されなかった。次に、廃棄体を想定した際の放射能・発熱量評価を実施した。本研究ではピット処分における Cs137 および Sr90 の上限濃度をそれぞれ 100TBq/ton、10TBq/ton とした。その値を元にアパタイト内へ含有できる各放射性元素量を算出し、単位棄体あたりの放射能および発熱量を計算した。その結果、濃度上限値を考慮した発熱性核種の投入量を確認でき、発熱の影響も十分に無視できるものであることが分かった。浸出試験では、初めにホットプレスによる成型体作製条件検討を実施した。次にその結果を元に ANS16-1 に準拠し浸出試験を実施した。評価に用いた浸出指数 L 値は、値が 6 以上であると低レベル放射性廃棄物の固定化体として有効とされている。その結果、浸出試験を経て成型体形状を維持できた試料において、Sr の L 値が 9.5 という基準を上回る結果が得られた。しかし、Cs に対する L 値は 6 を上回ることができなかったため、浸出原因の解明および耐浸出性向上が今後の課題であることが明らかとなった。

第 6 章では、これまでに得られた結果を元に発熱性放射性元素の安定固定化プロセスを提示、ならびにプロセス導入による汚染土壌の減容率を評価した。まず、処理対象としたスラリー廃棄物内の放射性 Sr 量、汚染土壌中の放射性 Cs および非放射性 Cs の同位体比から総量を算出した。その後、既往研究において示されている放射性廃棄物からの放射性元素回収効率等を用いて、提示した固定化プロセスにより発生するアパタイト固化体を算出した。そして、その値と処理対象とした汚染土壌量を比較した結果、最大で約二十万分の一に減容化が期待できることが示された。

第7章において、結論として、本研究で得られた結果をまとめるとともに、本研究を今後より発展させるための課題や検討案についてまとめた。