

氏 名	古 屋 仲 芳 男 こ や なか よし お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 302 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	フ ロ テ ー シ ョ ン 法 に よ る 放 射 性 廃 液 処 理 に 関 す る 基 礎 的 研 究

論文調査委員	(主 査) 教 授 向 井 滋 教 授 筒 井 天 尊 教 授 岩 井 重 久
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、原子力関係の諸施設から生じる多量の放射性廃液を経済的に処理する新しい方法を開発することを目的とし、従来有用鉱物の選鉱に用いられていたフロテーション法を放射性廃液の処理に応用することについて、詳細な研究を行なった研究の結果をまとめたもので、総説、総括的結論のほか2編12章からなっている。

総説では、従来の放射性廃液の処理法について述べ、問題点を指摘し、本研究の目的を明らかにしている。

第1編は、フロテーションによる放射性廃液中に含まれる放射性核種の除去についての基礎的研究の結果をまとめたものである。

第1章は、第1編の緒論で、放射性廃液の処理として、フロテーションを適用する場合、放射性核種の化学沈殿物による共沈および放射性核種を共沈した化学沈殿物の浮遊性について研究を行なう必要があることを述べている。

第2章では、放射性廃液中に含まれている放射性核種の共沈剤としてフェロシアン化金属塩を選び、フェロシアン化金属塩による放射性核種の共沈の過程を実験的に調べている。

すなわち、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{106}Ru 、 ^{95}Zr などの放射性核種はフェロシアン化金属塩の沈殿によって、きわめて急速に共沈するが、 ^{144}Ce は共沈しないことを確かめ、ついで ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{106}Ru および ^{95}Zr について、それぞれ共沈可能なpH領域を求め、アルカリ性側における共沈可能な限界pH値はフェロシアン化金属塩を構成する金属が水酸化物を生成するpH値と一致することを見出している。一方、これらの核種を共沈させるに必要な共沈剤の濃度は、著者の提唱するフロテーション法によれば、沈殿の沈降を必要としないので、凝集沈殿法における沈降剤の量よりも著しく少ないことを確かめ、本法の有利な点の一つを明らかにしている。

第3章では、金属水酸化物による核分裂生成物の共沈について検討した結果について述べている。

すなわち、 ^{90}Sr 、 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru および ^{95}Zr は金属水酸化物によりきわめて短時間に良く共沈することを確かめ、ついで共沈可能な pH 領域を検討し、さらに核分裂生成物の共沈量と平衡濃度との関係を pH を変化させて検討し、金属水酸化物による核分裂生成物の共沈の機構に二、三の考察を加えている。また、フェロシアン化金属塩を共沈剤として使用した場合と同様に、共沈に必要な金属水酸化物の量は、フロテーション法を使用する場合はきわめて少ないことを明らかにしている。

第4章では、長寿命核分裂生成物をきわめて高い共沈率で共沈する数種の化学沈殿物について、フロテーションにおける浮遊性を検討した結果について述べている。すなわち、まずこれらの沈殿物は、捕収剤としてオレイン酸ナトリウムあるいはオクタデシルアミンアセテートのきわめて低い添加濃度で、99%以上の浮遊率をもって浮遊除去することが可能であることを確かめるとともに、浮遊可能な pH 領域を検討し、臨界 pH 値を求め、この臨界 pH 値と捕収剤の濃度との間には一定の関係があることを見出し、この関係は、化学沈殿物の界面に対する捕収剤イオンと水素イオンあるいは水酸イオンとの競争吸着の結果に支配されることを考察している。

第5章では、純水中に放射性核種を溶存させ、化学沈殿物による共沈についてフロテーションを行なった時の放射性核種の浮遊除去についてを検討している。

すなわち、それぞれの核分裂生成物について、濃度 $10^{-3}\mu\text{Ci}/\text{ml}$ の水溶液を用いて実験を行ない、種々の共沈剤および捕収剤を使用した時の浮遊除去率を測定し、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru および ^{95}Zr に対しては95~98%のきわめて高い遊浮除去率が得られ、同位体担体イオンの共存下でも除去率はほとんど低下しないことを見出している。ついで、浮遊可能な pH 領域を求め、この pH 領域は第2章、第3章および第4章の基礎研究の結果から推定される pH 領域ときわめてよく一致することを確認している。

さらに、共沈剤の濃度は従来の凝集沈殿法に比して、15~40ppm 程度で少なく、減容比は100以上を示して著しく大であり、処理時間も数分以内であることを確かめ、従来法に比してフロテーション法がきわめて優れた特性を有していることを明らかにしている。

第6章は第1編の総括である。

第2編は、実際の放射性廃液に対するフロテーション法の適用に関する研究の結果をまとめたものである。

第1章は第2編の緒言である。

第2章では、実際の放射性廃液として、京都大学原子炉実験所のホットラボラトリーから生じた放射能濃度 $5.3 \times 10^{-6}\mu\text{Ci}/\text{ml}$ の低いレベル放射性廃液を、フロテーション法によって処理した結果について述べている。まず、この低レベル放射性廃液に対する共沈剤を検討し、各種の水酸化物およびリン酸カルシウムが有効であることを確かめるとともに、捕収剤としてオレイン酸ナトリウムあるいはナフテン酸ナトリウムを使用してフロテーションを行なった結果、95~99%の放射能除去率が得られることを確かめ、フロテーション法は各種の共存イオンを含む実際の低レベル放射性廃液処理法としても十分な性能をもつものであることを確認している。なお、フロテーション処理による減容比は100前後の高い値であり、得られるスラッジ量は凝集沈殿法に比較して著しく少ないことを確かめている。

また、共沈剤として水酸化第二鉄を使用する場合は硝酸マンガンを、リン酸カルシウムを使用する場合

はシュウ酸カリウムを活性剤として使用することにより、高 pH 溶液中に懸濁する水酸化第二鉄あるいはリン酸カルシウムの浮遊性が著しく向上するとともに減容比も増大することを見出している。

現在、原子力関係の諸施設から生じる中レベル放射性廃液のほとんどは蒸発濃縮法によって処理されており、これに匹敵する放射性除去率を持つ中レベル放射性廃液の処理法はまだ見出されていない。

第3章では、フロテーションを多段に使用することにより、中レベル放射性廃液の放射能を蒸発濃縮法による程度にまで除去することが可能か否かを実際の中レベル廃液を想定して、京都大学原子炉実験所ホットラボラトリーから生じる低レベル廃液に、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru あるいは ^{95}Zr を添加して、放射能濃度 $0.1\mu\text{Ci}/\text{ml}$ としたものを使用して検討している。その結果総括除染係数は、 ^{137}Cs では4段フロテーションで 4.0×10^4 、濾過操作を併用すれば 2.0×10^6 、 ^{90}Sr では4段フロテーションで 8×10^5 以上、 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru および ^{95}Zr では3段フロテーションで 10^3 以上、 ^{106}Re では4段フロテーションで 10^5 以上の値が得られることを確認し、多段フロテーション法は、中レベル放射性廃液の処理に対してきわめて有効な方法であることが期待されることを示している。

第4章では、核燃料廃液に対する選択フロテーション法の実施について検討している。

すなわち、現在もっとも一般的な核燃料再処理法である Purex 法の廃液の組成をもつ水溶液をつくり、これに ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru および ^{95}Zr を加え、 $0.1\mu\text{Ci}/\text{ml}$ の中レベル放射性模擬廃液を試料として用い、はじめに、共沈剤として水酸化第二鉄を、捕収剤としてオレイン酸ナトリウムを使用し、pH 6.0~8.0でフロテーションを行なうことにより、 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru および ^{95}Zr が一括採収除去され、つぎに残液に共沈剤としてリン酸カルシウムを、活性剤としてシュウ酸カリウムを、捕収剤としてナフテン酸ナトリウムを用い、pH 10.5~11.0で第2段のフロテーションを行ない、 ^{90}Sr を採収除去し、さらに、残液に共沈剤としてフェロシアン化銅、捕収剤としてオクタデシルアミンアセテートを用い、pH 4.0~5.0で第3段のフロテーションを行ない ^{137}Cs を採収除去することに成功し、それぞれの核種の浮遊除去率はいずれも99%に達することを確認している。

以上の選択フロテーション法は、各種の核分裂生成物を含む放射性廃液からそれぞれの核種を別々に採収除去することを可能にするもので、放射性廃液処理に大きな貢献を与えることが期待される。

第5章では、共沈剤と捕収剤との組み合わせを種々変化して、フロテーションによって得られるスラッジ量、減容比、スラッジの含水率などについて検討し、捕収剤濃度を増加すれば減容比は急激に上昇し、共沈剤の添加濃度30ppmの場合、捕収剤の濃度20~40ppmで減容比100~140の値を得ること、スラッジの含水率は、適切な捕収剤を用いことにより、90~97%になることを見出している。さらに、フロテーションによって得られるスラッジの凍結処理についても検討し、 -25°C に凍結することにより、90~97%の含水率のものが70~97%に低下し、スラッジは $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{4}$ に減容することを確認している。

第6章は、第2編の結論である。

総括的結論では第1編および第2編の研究の結果を総括して述べている。

論文審査の結果の要旨

原子力関係の諸施設からは今後ますます多量に中レベルおよび低レベルの放射性廃液が生じることが考

えられる。これまでに実用化されている放射性廃液処理法として、凝集沈殿法、イオン交換法、蒸発濃縮法などの方法があるが、これらの処理法は処理に要する時間、装置の建設費、処理に要する費用などの経済性の面から見て必ずしも十分とはいえず新しい有効な処理法の開発が望まれている。この研究は、フロテーション法が水溶液中に含まれる微量物質を泡沫に付着させることにより、きわめて短時間に採取、分離することが可能であることに着目し、中レベルおよび低レベル放射性廃液中に含まれる各種の放射性核種の除去をフロテーション法によって行なうことを試みたものである。

放射性廃液の処理としてフロテーション法を応用する場合、化学沈殿物により放射性核種を共沈させることが必要であると考え、まず、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru および ^{95}Zr に対する各種の共沈剤を検討するとともに、共沈の機構についても検討し、有効な共沈が行なわれる諸条件を見出している。ついで、共沈剤として用いられる化学沈殿物はオレイン酸ナトリウムあるいはオクタデシルアミンアセテートなどの捕収剤によって99%以上の高い浮遊率をもって浮遊することを確かめるとともに、高い浮遊率の得られるフロテーションの諸条件を明らかにし、さらに共沈とフロテーションとを連続して行なった場合、適切な試薬条件のもとでは、95~98%の浮遊除去率が得られることを確認している。

このことは、これまでに試みられた界面活性剤のみを用いる泡沫法がきわめて不十分な成果しか挙げ得なかったことに対して、高い除去率を得ることができる新しい方法を見出したもので、大きな意義のあるものである。さらに著者の提唱するフロテーション法によれば、沈殿物の沈降を必要としないので、共沈剤の必要量はきわめて少なく、しかもきわめて短時間かつ高能率に放射性核種の除去が行なわれることを確認し、フロテーション法の有利な点を明らかにしている。

ついで、実際の放射性廃液に対するフロテーション法の適用についても検討している。まず、京都大学原子炉実験所のホットラボラトリーから生じる放射性廃液の処理にフロテーション法を適用し、きわめて少量のスラッジ量で、95~99%の放射能除去率が得られ、処理に要する時間も著しく短いことを確かめ、低レベル放射性廃液に対して、単段フロテーション法はきわめて有効な方法であることを確認している。

現在、中レベル放射性廃液のほとんどは蒸発濃縮法によって処理されており、これに匹敵する放射能除去率を持つ中レベル放射性廃液の処理法はまだ見出されていない。著者はレベル放射性廃液について、フロテーション法を多段に適することを考え、中レベル放射性廃液についても、フロテーションを3~4段に使うことにより、蒸発濃縮法に匹敵する放射能除染係数および減容比が得られることを見出している。さらに、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru および ^{95}Zr を含む $0.1\mu\text{Ci/ml}$ の中レベル模擬廃液をつくり、選択的に放射性核種を採取除去する方法について、詳細な研究を行ない、3段のフロテーション法によって、はじめに ^{144}Ce 、 ^{106}Ru 、 ^{95}Zr を一括採取除去し、つぎに ^{90}Sr を、最後に ^{137}Cs を選択的に採取除去することが可能なことを見出している。この選択フロテーションは、核分裂生成物を含む放射性廃液から、比較的容易に核を別々に採取、除去することを可能にするものである。また、フロテーション法によって得られる放射性スラッジの性状および減容比についても検討し、フロテーション法によって得られるスラッジは凝集沈殿法の場合よりも含水率がかなり低く、脱水率も良好であり、凍結処理によって著しく減容されることを確かめ、低レベルおよび中レベル放射性廃液の処理法としてフロテーション法はきわめてすぐれた特性を有していることを明らかにしている。

以上のように、この論文は、放射性廃液の処理として、はじめて共沈を伴うフロテーション法の適用を検討し、すぐれた特性を有していることを見出すとともに、きわめて短時間に多量の廃液の処理を可能にすることを明らかにし、放射性廃液の新しい処理法の開発を可能にしたもので、学術上、工業上貢献するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。