HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	過酷事故で発生した放射性汚染水からのSr除去
Author(s)	高畠, 容子
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第13222号
Issue Date	2018-03-22
DOI	10.14943/doctoral.k13222
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/69916
Type	theses (doctoral)
File Information	Yoko_Takahatake.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

過酷事故で発生した放射性汚染水からの Sr 除去

2018 年 3 月

北海道大学大学院工学院

環境循環システム専攻

環境地質学研究室

高畠　容子

目次

第一章　序論 1
第二章　放射性汚染水の処理方法と事故廃棄物の放射能インベントリ評価方法 3
2.1.　国内外の放射性汚染水の処理方法 3
2.2.　過酷事故時に発生した放射性汚染水の処理と廃棄物処分方法 3
2.3.　福島第一原子力発電所で発生している放射性汚染水の特徴と処理方法の変遷 4
2.4.　自然水を含む放射性汚染水からの Sr-90 除去方法と水処理二次廃棄物中の Sr-90 含有量の推定 6
第三章　READ-Sr による事故汚染水からの Sr 除去 8
3.1.　はじめに 8
3.2.　実験 8
3.3.　結果と考察 9
3.4.　まとめ 12
第四章　自然水を含む放射性汚染水からの Sr 除去 18
4.1.　はじめに 18
4.2.　検討対象の Sr 吸着剤 18
4.3.　実験 19
4.4.　結果と考察 21
4.5.　まとめ 24
第五章　使用済み SrTreat の変成による放射能インベントリ評価への影響 38
5.1.　はじめに 38
5.2.　物質 39
5.3.　実験 40
5.4.　結果と考察 42
5.5.　まとめ 47
第六章　結論 62
参考文献
謝辞

第一章　序論

福島第一原子力発電所では事故により放射性物質が環境中へ飛散するとともに、原子炉格納容器が破損し、また核燃料が溶融することで、冷却水が核燃料に直接触れた放射性汚染水が発生しており、その対策として 3 つの基本方針、(1) 汚染源を取り除く、(2) 汚染源に水を近づけない、(3) 放射性汚染水を漏らさない、を定めて対策を講じている[1]。事故の収束、廃炉活動は東京電力が実施しており、国内外の研究機関や大学にて廃炉のための研究開発活動が行われている[2]。放射性汚染水の総発生量は、建屋内への地下水の流入により、増加しており、その発生量の抑制のために、新設した山側からの地下水をくみ上げて海洋放出するバイパスや、原子炉建屋の周りを囲う凍土方式による遮水壁の設置を東京電力は行っている。事故発生当初より、発生した放射性汚染水からの放射性物質の除去は複数の水処理設備によりなされており、放射性物質除去処理後の水の一部は、原子炉冷却に利用されているが、残りの処理後水は敷地内に増設されたタンクに貯蔵されている。また放射性汚染水の処理に伴い、幾種類もの水処理二次廃棄物が発生している。放射性汚染水の処理で発生した水処理二次廃棄物は、一時的に屋外に保管され、減容処理または安定化処理後に屋内保管処分され[3]、その後、埋設処分される見通しである[4]。

日本において放射性廃棄物は、発生段階にて物理的性状により分類され、セメント固化などの処理が行われ、発生源や放射能レベルに応じて分類される。発生源として原子力発電所や使用済み核燃料再処理施設、MOX 燃料加工施設、ウラン濃縮･燃料加工施設、医療機関、研究機関があり、放射能レベルによる区分は、α 放射性核種濃度と $\beta\gamma$ 放射性核種濃度により決められる[5]。福島第一原子力発電所で発生した事故廃棄物もその性状に合わせて規制により処理･処分されることが望まれる。事故廃棄物の適正な処分方法を決定するためには、事故廃棄物の物理的性状と、それらの放射能レベルを把握することが必要である。しかし、福島第一原子力発電所で発生している放射性汚染水は制御されない状況で発生しており、自然水や燃料成分、原子炉建屋等構造材成分を含んでいる。それら成分の濃度は不明であり、また発生初期から現在の間まで変動している。そのため、その処理により発生した水処理二次廃棄物の性状の把握は難しい。

福島第一原子力発電所で発生した放射性汚染水にて事故発生初期に検出された放射性核種は Sr-89、Sr-90、I-131、Cs-134、Cs-137、Ba-140、La-140 であった[6]。比較的長半減期の Sr-90 と Cs-137 は水処理二次廃棄物に残存する量が多いため、水処理二次廃棄物の放射能インベントリ量を評価する際の重要核種となる。

過酷事故にて発生した放射性汚染水を処理した実績はスリーマイル島 2 号機（TMI-II）にてある[7]ものの、自然水を含む放射性汚染水を処理した実績は福島第一原子力発電所の事故までなく、そのため、自然水の成分が放射性汚染水の処理工程に与える影響を見積もることは事故発生当初にはなされていなかった。Cs-137 に関する自然水の放射性汚染水処理工程への影響評価は各機関で速やかになされた[8]が、Sr-90 に関する検討は遅れていた。Cs-137 は γ 線放出核種であることから、その分析が容易であるため、先行して放射能インベン

トリ評価の研究が進められている。一方Sr-90はβ線放出核種であり、分離等の操作のため、その分析には少なくとも2週間はかかる[9]。そのため、分析点数がCs-137と比べて少なく、水処理二次廃棄物の放射能インベントリ評価に関する検討は遅れていた。

本研究は、福島第一原子力発電所において事故により発生した放射性汚染水の Sr-90 の除去に関して、放射性汚染水の処理状況に沿って実施してきた研究の成果であり、自然水を含む放射性汚染水からのSr除去方法の検討と、Sr除去で発生した水処理二次廃棄物のインベントリ評価のためにSr除去能以外に想定しておくべき事項の検討をまとめた。

第二章　放射性汚染水の処理方法と事故廃棄物の放射能インベントリ評価方法

2.1.　国内外の放射性汚染水の処理方法

原子力発電所にて放射性汚染水は、復水脱塩装置や復水ろ過脱塩装置、原子炉水浄化装置、廃液処理装置などから発生し、その処理にはイオン交換樹脂が利用されている[10]。処理後の水は、原子力発電所内で再利用されるか、放射能濃度を測定し、規制値未満であることを確認したのちに環境中へ放出される。核燃料と直接接触する水は限定されるため、日本国内で発生する放射性汚染水は 1989 年から 2008 年の間では、1 年あたり 10^7 Bq 程度であった[10]。湿式法による使用済み核燃料の再処理工程では、使用済み核燃料から U や Pu を回収する過程で放射性汚染水が発生する。マイナーアクチノイド（MA）を含む高レベル放射性廃液は、ガラスによる固化を行い、中間貯蔵されている。極低レベル放射性廃液は、環境放出が可能な放射能濃度であることを確認し、環境中に放出している。低レベル放射性廃液は沈殿法やイオン交換法により、より高いレベルの放射性廃棄物とより低いレベルの放射性廃液に分ける減容処理が行われる。

日本で再処理を行っていた日本原子力研究開発機構　東海再処理工場では、低放射性廃棄物処理技術開発施設（LWTF）にて低レベル放射性廃液の処理を行おうとしている。LWTF での低レベル放射性廃液の処理工程は次の通りである[11, 12]。東海再処理工場で発生した低レベル放射性廃液は硝酸ナトリウム溶液であり、Na_2SO_4 と $AgNO_3$ による沈殿法による I の回収ののち、脱炭酸と NaOH、$Fe(NO_3)_3$ の添加により U 及びα放射性核種を凝集沈殿させ、限界濾過により回収する。その後、高い溶解度を持つ Cs と Sr をイオン交換法により除去する。Cs 除去にはフェロシアン化カリウムコバルト樹脂を、Sr 除去にはチタン酸ナトリウム樹脂を用いる。I や U 及びα放射性核種、Cs、Sr が除去された低レベル放射性廃液は、蒸発濃縮処理ののち、セメントにより安定化し、貯蔵施設に保管される。

アメリカではハンフォードにて軍事で発生した酸性の高レベル放射性廃棄物の処理で発生した Cs-137 と Sr-90、核分裂生成物（FP）、アクチノイドを有意に含む硝酸ナトリウムケーキの処理にチタン酸ナトリウムが検討された[13]。フランスのラ・アーグ再処理工場では硫酸バリウムによる共沈法にて Sr は放射性汚染水から除去されている[14]。

2.2.　過酷事故時に発生した放射性汚染水の処理と廃棄物処分方法

原子力施設で発生した過酷事故には、1957 年イギリス ウィンズケール 1 号炉での原子炉火災や 1978 年アメリカ　スリーマイル島 2 号機における冷却材喪失及び炉心損傷、1980 年フランス サンローラン 2 号機における燃料溶融、1986 年ソビエト連邦　チェルノブイリ 4 号機での反応度事故、そして 2011 年日本　東京電力福島第一原子力発電所における燃料溶融などの事象がある[7]。そのうち放射性汚染水を処理した過酷事故としてスリーマイル島 2 号機（TMI-II）における事故がある。TMI-II では 2 種のイオン交換樹脂とゼオライトを用いて発生した放射性汚染水の処理を行い、処理水は河川へ放出または蒸発により大気へ放出された。水処理二次廃棄物の一部はガラス固化されたが、残りは使用した際に入れられて

いた容器のままオーバーパックに入れられ、地中に保管されている。

2.3.　福島第一原子力発電所で発生している放射性汚染水の特徴と処理方法の変遷

2.3.1.　福島第一原子力発電所における放射性汚染水の発生

2011 年 3 月 11 日に三陸沖で発生した平成 23 年東北地方太平洋沖地震とそれに伴う津波による被害を受けた東京電力福島第一原子力発電所では、すべての交流電源が失われ、最終的に原子炉と使用済燃料プールの全冷却機能が喪失した[15]。核燃料を冷却するために 1−4 号機の原子炉及び燃料プールに海水が注入もしくは放水され、海水成分と放射性物質を多く含む放射性汚染水が建屋に滞留水として大量に生じた[16]。それは 2011 年 5 月 31 日時点で 105,100 m^3、7.2×10^{17} Bq と概算された[17]。東京電力は放射性汚染水を原子炉の注入水として利用し、結果滞留水量を抑制する循環注水冷却を行うこととし、同年 6 月 14 日より溜まり水処理設備（発表当時の名称）の運転を開始した[18]。東京電力によると、循環注水冷却は①原子炉建屋に隣接するタービン建屋に浸入した滞留水を集中廃棄物処理建屋に移送･保管する、②集中廃棄物処理建屋からポンプで水を取り出し、油分分離装置、セシウム吸着装置、除染装置により除染を行う、③淡水化装置により塩分濃度を低下させ、タンクに保管する、④タンクに溜めた水を原子炉への注入水に利用する、であった[19]。事故初期の放射性汚染水からは I-131、Cs-134、Cs-137、Ba-140、La-140、Sr-89、Sr-90 が検出されており[6]、半減期が比較的長い Cs-137、Sr-90 が主に除去が必要な核種であった。

2.3.2.　福島第一原子力発電所で発生している放射性汚染水処理方法の変遷

2011 年には上記に示した油分分離装置、セシウム吸着装置、除染装置により放射性汚染水の除染を行っていたが、除染装置は配管閉塞などのトラブルが多発したため、同年 9 月に稼働を中断している[20]。また、2011 年に導入された蒸発濃縮装置も同年 12 月から稼働していない[21]。そのため、2012 年ごろから現在までの福島第一原子力発電所における放射性汚染水処理の流れは図 2-1 のようになる。放射性汚染水は、1 から 4 号機原子炉建屋及びタービン建屋から集中廃棄物処理建屋（プロセス主建屋、高温焼却炉建屋）へと移送される。放射性汚染水は集中廃棄物処理建屋からセシウム吸着装置または第二セシウム吸着装置に移送され、Cs が除去される。その後 RO 方式の淡水化装置にて処理され、RO 処理水は原子炉冷却に利用され、濃縮水は貯蔵タンクに一時保管される。この濃縮水は多核種除去設備にてトリチウム以外の 62 種の放射性核種がほとんど取り除かれ、貯蔵タンクに保管される。多核種除去設備は 2017 年 10 月では、3 系統設置されており、多核種除去設備を改良した増設多核種除去設備が 3 系統、また構成の異なる高性能多核種除去設備も 1 系統設置されている。多核種除去設備及び高性能多核種除去設備で用いられる吸着剤は順次変更されている。また第二セシウム吸着装置でも吸着剤の変更があり、2018 年 2 月現在は Cs と Sr を同時に吸着しているため、第二セシウム吸着装置より下流の処理水では Sr 濃度が低下している[23]。

セシウム吸着装置は、アメリカ KURION 社により導入された。油分と Tc-99 を除去する吸着塔 1 塔の後にゼオライトが充填された吸着塔が 4 塔連続して接続され、そのあとに I を除去する吸着塔が 1 塔接続された装置であり、同じ系列が 4 系統並列して設置され、同時に運転を行えるようになっている[24]。使用済みゼオライトは、吸着塔に充填されたまま、屋外の使用済みセシウム吸着塔一時保管施設に貯蔵されている[3]。

第二セシウム吸着装置にもゼオライトが用いられており、4 塔のゼオライトが充填された吸着塔の後に、メディアフィルタが接続されている。

除染装置は、フランス Areva 社の提供により導入された。フランス ラ・アーグサイト(Areva)やマルクールサイト(CEA)にて実績のある装置である。高速凝集沈殿装置（マルチフロー）と超高速凝集沈殿装置（アクチフロー）を連続して運用するシステムとなっており、フェロシアン化ニッケル(ppFeNi)により Cs を吸着し、$FeOH_3$ と $BaSO_4$ による共沈操作によりそのほかの放射性物質を除去することを想定している。沈殿の回収はポリマーにより実施しており、マイクロサンドを沈殿回収工程に追加することにより、沈殿速度を速めている。マイクロサンドは遠心分離により回収され、再利用される[25]。回収された沈殿はスラッジ状であり、水素ガスの蓄積を防ぐために、空気でバブリングされながら、プロセス主建屋地下にある造粒固化体貯槽（貯槽 D）に保管されている[4]が、スラッジのインベントリ量は最高で 1×10^{16} Bq と概算されており、津波による流出や貯槽 D からの漏えいのリスクを低減するための対策が求められている[26]。

淡水化装置は原子炉に注入する処理水を淡水化することで機器の腐食を抑制するため[27]に導入された。2 種の装置が設置されており、逆浸透膜により淡水を生成する装置は 4 基で、淡水と濃縮水の生成割合は約 4:6 であり、濃縮水は発電所敷地内に設置されたタンクに貯蔵される。貯蔵された濃縮水は、RO 濃縮塩水とも呼ばれており、順次除染され、2015 年 5 月 27 日までにその処理が終了した[28]。濃縮水の一部はもう 1 種の淡水化装置である蒸発濃縮方式淡水化装置により処理されていた。蒸発濃縮方式では、濃縮水を加熱蒸発させ、凝縮水（淡水）と濃縮廃液に分離し、その生成割合は約 3:7 と約 7:3 の 2 種の機器があり、8 基が並列運転できるようになっている。濃縮廃液スラリーは屋外タンクである濃縮廃液貯槽に貯蔵されている[4]。

多核種除去設備は前処理設備と吸着塔で構成されている。前処理設備は鉄共沈処理設備、炭酸塩沈殿処理設備で成り立っており、吸着塔は 14 塔、その後に 2 塔の処理カラムが接続されている。鉄共沈処理設備にて α 放射性核種を、炭酸塩沈殿処理設備にて吸着塔における Sr 吸着の阻害となる Mg と Ca を放射性汚染水から取り除いている[29]。前処理設備で発生したスラリーや吸着塔から発生した使用済み吸着剤は種類ごとに、高性能容器（HIC）に移されて使用済みセシウム吸着塔一時保管施設に保管されている。最後段の処理カラムにおける使用済み吸着剤は、処理カラムのまま使用済みセシウム吸着塔一時保管施設に保管されている。多核種除去設備には 3 つの課題がある[30]。1 つ目は、発生する水処理二次廃棄物の 95%が前処理設備におけるスラリーであること、2 つ目は耐食性が十分ではなく、すき

間腐食が発生したこと、3 つ目は Co-60 及び Ru-106（Rh-106）、Sb-125（Te-125m）、I-129 が微量ながら検出されることである。高性能多核種除去設備は、これらの課題を低減するために開発された。高性能多核種除去設備の基本的な構成は多核種除去設備から大きく変更しておらず、高性能の吸着剤の導入や、吸着剤の順序や段数の変更が主な改良点である。

2.3.3. セシウム吸着塔における放射能インベントリ評価

加藤ら[31]は、セシウム吸着装置が、装置へ入る放射性汚染水と装置から排出される処理水の分析が可能な構成であることを利用し、吸着塔内の Cs-137 の放射能インベントリ評価を、放射性汚染水の Cs-137 濃度分析の結果を用いて行った。試行の結果、セシウム吸着装置の運転開始から 2014 年 8 月までに発生した 514 本のセシウム 吸着塔のそれぞれに含まれる Cs-137 の放射能量 [Bq]を、東京電力が毎週発表する放射性汚染水の Cs-137 濃度から推定し、初期には、Cs を高濃度に含む使用済み吸着塔が多数発生したことを示した。

2.4. 自然水を含む放射性汚染水からの Sr-90 除去方法と水処理二次廃棄物中の Sr-90 含有量の推定

原子力施設にて実績のある放射性汚染水の Sr-90 除去方法は、上述したように幾種かあり、過酷事故にて発生した放射性汚染水からの Sr-90 除去へもそれらの方法を適用できるかを議論することが、過酷事故発生直後において適切な手順であると思われた。自然水には数十種類にも及ぶ物質が含まれているため、それら成分が、それぞれの Sr-90 除去手法による放射性汚染水からの Sr-90 除去性能へ与える影響を見積もることで、初めてそれぞれの手法による放射性汚染水処理性能の高さを比較することが可能となる。

実質的には、原子力施設で行われている水処理や過去の過酷事故による放射性汚染水の処理方法を参考に、福島第一原子力発電所で発生した事故汚染水の処理フローは段階的に形成されてきた。しかし、処理フロー選択の過程では、水処理二次廃棄物の処理· 処分方法の議論がなされていないため、前項に示した Cs-137 の除去で発生した水処理二次廃棄物の放射能インベントリ評価のような不確実性が小さい手法にて、Sr-90 の除去で発生した水処理二次廃棄物の放射能インベントリ評価を行う必要がある。

本研究は、福島第一原子力発電所における事故の発生直後から、廃炉作業の進捗状況に合わせて行ってきた放射性汚染水の処理方法の検討のうち、効果的であった検討事項を時系列にてまとめている。これにより、同様の放射性汚染水が発生した際に、Sr-90 除去方法の検討が速やかに実施できると期待される。

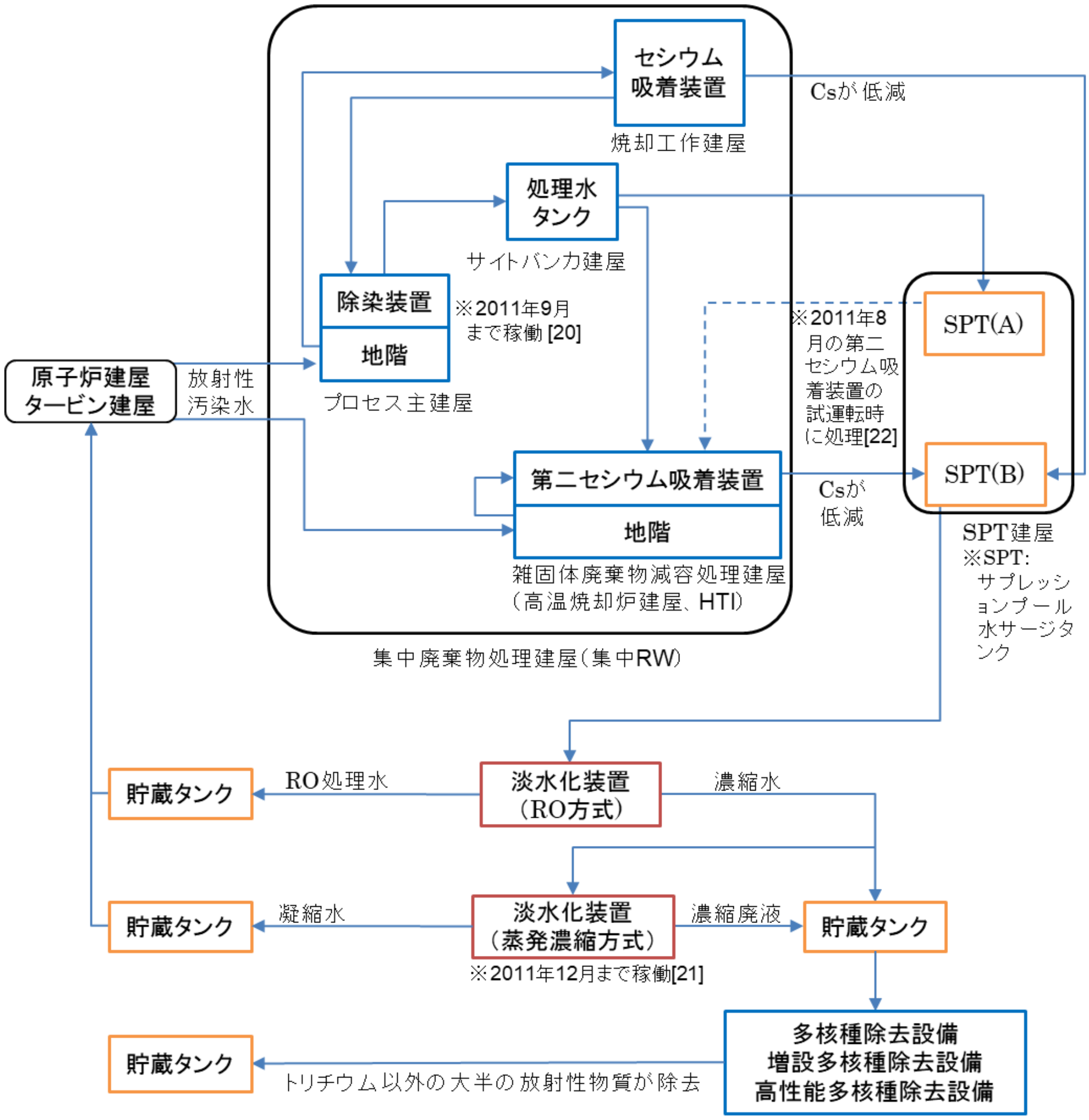


図 2-1 福島第一原子力発電所における過酷事故後に発生した放射性汚染水の処理の流れ
（2015 年度までの状況を表すよう東京電力の資料を参考に作成）

第三章　READ-Sr による事故汚染水からの Sr 除去

3.1.　はじめに

2011 年 9 月時点では、放射性汚染水の処理は Cs の除去を中心に行われており、処理された水は、タンクに貯蔵されるのみであった。貯蔵された放射性汚染水から Sr-90 を除去する必要性があり、そのための検討を実施した。

日本原子力研究開発機構　東海再処理工場　低放射性廃棄物処理技術開発施設（LWTF）では使用済み核燃料の再処理に伴い発生した低レベル放射性廃液からの Sr 除去をチタン酸吸着剤 READ-Sr で実施する予定である。READ-Sr は、硝酸溶液を対象としたものであり、海水が混入した放射性汚染水への適用性は不明であった。READ-Sr を開発、利用する LWTF は、使用済み核燃料再処理により発生する低レベル放射性廃棄物の安全で経済的な処理を行う施設であり、低レベル廃液は、共沈や限外ろ過等の工程を経て高放射性廃液と極低レベル放射性廃液に分けられ、処理される。Sr は低レベル廃液への溶解度が高いために、共沈法や限外ろ過法では除去効率が低くなるため、チタン酸ナトリウム樹脂によるイオン交換法を用い、式(3.1)のように低レベル放射性廃液から除去されている[11]。

$$[TiO(CO_3)\cdot TiO(ONa)_2] + Sr^{2+} \rightarrow [TiO(CO_3)\cdot TiO(O_2Sr)] + 2Na^{+} \qquad (3.1)$$

READ-Sr は、平均粒径 0.6～0.8 mm のチタン酸ナトリウム樹脂で、真比重 1.30 以上、見かけ密度 0.85 以上が吸着剤製造時の目標値である[32]。MSDS[33]によると、チタン酸($TiO_2\cdot nH_2O$)とポリアクリロニトリル共重合体(PAN)によりできており、封入液として 40 wt%硝酸ナトリウム水溶液を使用している。封入液は乾燥やイオン交換基にある Na の溶出による READ-Sr の元素収着性能の低下を防いでいる。10^6 Gy までの照射試験の結果、分解や性能低下は見られず、十分な耐放射線性を持つこと、さらにアルカリ土類金属である Ca や Mg も収着することが分かっており、実用化に際しては収着力の強い Ca を予め除去した後に Sr を Mg とともに収着除去することとしている[32]。

日本国内で放射性汚染水からの Sr 除染に利用される予定である READ-Sr について、福島第一原子力発電所で発生している建屋内放射性汚染水からの Sr 除染の適用可能性を検討した。当該汚染水の特徴である海水の READ-Sr への収着影響評価、Sr と海水に含まれる金属元素との分離性の議論を行った。また福島第一原子力発電所で 2011 年に発生した建屋内放射性汚染水を想定した放射性汚染水において、READ-Sr による Sr の除去性能や海水成分と Sr との分離性を検討した。

3.2.　実験

3.2.1.　海水混合条件における Sr 収着実験

海水による READ-Sr の Sr 収着への影響の評価と READ-Sr における Sr に対して最も影響する海水の主要陽イオンを判別するために、海水混合率を変えた水溶液にて Sr 収着実験を

行った。供試液の海水混合率は 25、50、100%とし、海水とイオン交換水を混合したのち、海水の Sr 濃度 0.090 mmol/L[34]に合わせるために、海水混合率が 25%と 50%の供試液には、イオン交換水で調製した硝酸ストロンチウム水溶液を添加することで Sr 濃度を調整した。硝酸ストロンチウムはキシダ化学株式会社製 特級である。海水は茨城県阿字ヶ浦海岸（北緯 36 度 37 分東経 140 度 62 分）にてバケツ採取し、採取後 24 時間以内に孔径 0.45 µm ミリポアフィルターにて吸引ろ過を行い、1 週間以内に実験に供した。供試液 250 mL に対し、20 cm^3 の READ-Sr を封入液とともに加えた。撹拌はマグネチックスターラー（Thermo SCIENTIFIC、SUPER NUOVA SP133834）により行い、撹拌開始後 0、15、30、60、90 分に 5 mL ずつ溶液を分取し、分取液の Na、Mg、K、Ca 及び Sr 濃度を ICP-OES 法（島津製作所、ICPS-7500 特形）により、pH を平沼産業製 COM-1500(電極：GRT-603B)により、Cl 濃度を吸光光度法（HANNA、HI-96753）により測定した。

3.2.2.　海水が混入した放射性溶液における READ-Sr の Sr 除去実験

放射性 Cs を主要な放射性物質として含む、海水が混入した放射性溶液に対する READ-Sr の Sr 収着性能を検討するため、Sr 除去実験を行った。除染装置による Cs 除染と並行して READ-Sr による Sr 除去を行うと想定して、図 3-1 の手順にて実験を実施した。フェロシアン化ニッケルカリウムは Kawamura らの報告[35]に従い、フェロシアン化カリウム（和光純薬、試薬特級）水溶液と $Ni(NO_3)_2$（和光純薬、99.9%）水溶液を混合して調製した。フェロシアン化ニッケルカリウムの投入量はラ・アーグ再処理工場での運転条件[14]を、$FeCl_3$ 濃度とポリマー濃度は下水道局による技術調査等[36, 37]をもとにそれぞれ決定した。$FeCl_3$ は ALDORICH-APL（99.99%、Powder）、ポリマーはダイヤニトリックス(株)のダイヤフロック AP410PWS を使用した。Cs-137 を含む放射性溶液を混合して 36 mL とし、実験開始前に、そこから 3 mL を分析のために採取し、残りを実験に供した。供試液に添加する試薬はあらかじめイオン交換水に分散または溶解し、フェロシアン化ニッケルカリウム分散液は 30 g/L に、塩化鉄溶液は 20 mg/L、ポリマー溶液は 10 mg/L とした。供試液 33 mL をマグネチックスターラー（Thermo SCIENTIFIC、SUPER NUOVA SP131824）で撹拌しながら、図 3-1 の手順に従い試薬を添加した。READ-Sr の添加後から 0、15、30、60 分に 3 mL ずつ上澄み液を採取した。固液分離後にも上澄み液を採取した。採取した供試液及び上澄み液に対し pH 測定、ICP-OES 分析 (Na、Mg、Ca、K、Sr)、γ 線スペクトロメトリーの測定を行った。pH 測定は pH Spear（Eutech 製）、ICP 分析は ICPS-7500 特形（島津製作所）、γ 線スペクトロメトリー測定は、高純度 Ge 半導体検出器 GEM-10175 （EG&G ORTEC）並びに波高分析装置 7700-010 型（セイコー・イージーアンドジー）でそれぞれ行った。

3.3.　結果と考察

3.3.1.　海水混合による READ-Sr の元素収着

READ-Sr における各金属元素の収着割合を式(3.2)により求めた。

$$各金属元素の収着割合\ [\%] = \frac{(C_0 - C_S)}{C_0} \times 100 \quad \ldots (3.2)$$

C_0：供試液の各金属元素濃度 [mg/L]　C_S：試料の各金属元素濃度 [mg/L]

図 3-2 に海水混合率 100%における各金属元素の READ-Sr への収着割合の時間依存性を示す。Na は READ-Sr の封入液の溶質であるため、READ-Sr 投入後に撹拌液中濃度が増加し、収着割合は減少した。Mg、K 及び Ca では、撹拌開始 15 分には収着反応は平衡に達しており、Sr の平衡は撹拌開始 30 分であった。収着割合は Sr が最も高く、60%を超えた。Sr と同程度に Ca の収着割合は高く、Mg の収着割合は 20%程度、K の収着割合は 10%程度であった。

図 3-3 に海水混合率による READ-Sr の Sr 収着割合の時間依存性を示す。いずれの海水混合率でも Sr 収着割合は撹拌開始 30 分には平衡となり、READ-Sr による Sr 収着にかかる時間への海水の影響は低かった。Sr 収着割合は特に撹拌時間が短い場合に、海水混合率の増加に伴って減少した。表 3-1 に供試液の組成を示す。海水混合率が高くなるほど READ-Sr に収着する Mg や K、Ca の濃度が増加する。これら 3 元素の濃度が増加することで、Sr の収着を妨害する効果が高くなるため、Sr の収着割合が海水混合率の増加により減少したと思われた。

READ-Sr による除去対象元素である Sr とそのほかの金属元素との分離性を議論するために、各金属元素の分配係数を用いて、各金属元素の Sr からの分離係数を求めた。分配係数は式(3.3)により、Sr からの分離係数は式(3.4)により算出した。

$$K_d = \frac{(C_0 - C_S)}{C_S} \times \frac{V}{W} \quad \ldots (3.3)$$

K_d：分配係数 [mL/cm^3]　V：試料採取時の溶液量 [mL]　W：READ-Sr 体積 [cm^3]

$$SF_{Sr/d1} = \frac{K_{Sr}}{K_{d1}} \quad \ldots (3.4)$$

$SF_{Sr/d1}$：Sr からの分離係数 [-]　K_{Sr}：Sr の分配係数 [mL/cm^3]
K_{d1}：比較対象元素の分配係数 [mL/cm^3]

図 3-4 に海水混合率毎の READ-Sr における Mg、K、Ca の Sr からの分離係数を示す。$SF_{Sr/Mg}$ が海水混合率 50%と 100%では最も高く、Sr との分離性が高かった。$SF_{Sr/K}$ は海水混合率

100%で最も低く、Mg や Ca と異なる挙動を示した。図 3-5 に示す通り、READ-Sr における海水割合における変動が、K 収着割合では Sr と比べ低く、これが $SF_{Sr/K}$ が海水混合率による依存性を持たない理由であると思われる。水溶液中では K は 1 価の陽イオンとして存在する。K は 2 価の陽イオンとして存在する Mg や Ca とは異なる機構で READ-Sr に収着する可能性が高いため、$SF_{Sr/K}$ は $SF_{Sr/Mg}$ や $SF_{Sr/Ca}$ とは異なる挙動を示した。また、海水混合率の増加に伴う $SF_{Sr/K}$ の低下は、図 3-3 のように、海水混合率が増加すると READ-Sr への Sr の収着割合は低下するためである。以上より、海水を含む汚染水からの READ-Sr による Sr 除去について Sr と K との分離性を考慮する必要は低いとわかった。

$SF_{Sr/Ca}$ の海水混合率による挙動は $SF_{Sr/Mg}$ と同様だが、その値は 1 前後であり、READ-Sr による Sr からの Ca の分離性は低い。海水を含む放射性汚染水から Sr を除染する際に、放射性 Sr 以外の核種を READ-Sr が収着することは、放射性汚染水処理により発生する放射性廃棄物量が必要以上に増加する要因となる。表 3-1 に示すように Ca は海水 100%では 8.7 mmol/L の高濃度で含まれる元素であるため、水処理二次廃棄物の増加を防ぐためには、Sr と Ca の分離処理を READ-Sr で放射性汚染水を除染する前に行う必要がある。

3.3.2.　海水が混入した放射性溶液における Sr の除染性能

放射性溶液に対する Sr 除去実験における供試液と上澄み液の pH と放射性 Cs の濃度変化を表 3-2 に示す。pH は READ-Sr 添加後にやや高くなった。Cs-134 は READ-Sr 添加前にフェロシアン化ニッケルカリウムにより定量下限値未満となった。Cs-137 もフェロシアン化ニッケルカリウムによりそのほとんどが除染された。福島第一原子力発電所に設置された除染装置の出口で採取された処理水を詳細分析したデータでは、Cs-134 及び Cs-137 の放射能濃度は 10^4 Bq/L 程度であることが多く[38]、除染装置による Cs 除染後の水をよく模擬できた条件にて READ-Sr による Sr 除染を実施できたといえる。図 3-6 に供試液の各元素濃度と READ-Sr 添加後の濃度変化を示す。Cs-137 濃度は READ-Sr 添加後も大きく濃度が変化せず、READ-Sr による Cs の収着は起こらないと推測された。Na 濃度は Sr 収着実験時と同様に供試液から READ-Sr 添加時に増加しており、Na 濃度の増加は READ-Sr の封入液によるものと考える。K は供試液から実験終了後に採取した上澄み液まで濃度の変化がなく、フェロシアン化ニッケルカリウムによる Cs 除染にも、READ-Sr による Sr 除染にも影響しない成分であることが明確となった。Mg、Ca 及び Sr 濃度は READ-Sr 添加後に減少しており、READ-Sr への収着があったと考えられた。READ-Sr 添加後の Sr からの Mg と Ca の分離係数の変化を図 3-7 に示す。$SF_{Sr/Ca}$ に比べ、$SF_{Sr/Mg}$ が高く、Sr 収着実験と同程度の値となった。$SF_{Sr/Ca}$ は 1 前後となり、除染実験でも Sr と Ca の分離が READ-Sr では難しいことが示された。

式(3.5)にて算出した Sr と Cs に関する除染係数を表 3-3 に示す。

$$\mathrm{DF} = \frac{C_0}{C_S} \quad \dots (3.5)$$

DF：除染係数 [-]

Sr の DF は撹拌中に増加するものの、最大で 13 と低い値となった。除染実験では各元素の READ-Sr 添加後の挙動を各種係数から推察できるように、ICP-OES の定量下限値に合わせて READ-Sr の添加量を決定したため、Sr の除染係数は小さくなった。READ-Sr の添加量を増やすことで Sr の除染係数の向上が期待できる。なお Cs-134 及び Cs-137 の DF は同程度であり、フェロシアン化ニッケルカリウムによる除染に際して同位体効果がないことが確認できた。

3.4. まとめ

日本国内で放射性汚染水からの Sr 除染に利用される予定である READ-Sr について、福島第一原子力発電所で発生している放射性汚染水からの Sr 除去への適用可能性を検討した。100％海水における READ-Sr への元素収着割合は Sr と Ca が高く、その次に、Mg、K の順となった。READ-Sr の Sr 収着割合は、海水混合率の増加に伴い減少した。Na、Mg、K、Ca のうち、READ-Sr において Sr との分離が最も難しい元素は Ca であった。

福島第一原子力発電所で 2011 年に発生した放射性汚染水を想定した放射性溶液にて実施した Sr 除去実験では、Mg、Ca 及び Sr 濃度が READ-Sr 添加後に減少しており、READ-Sr へ収着されたと考えられた。ここでも Ca と Sr の分離性は低かった。

以上の検討より、READ-Sr は海水を含む放射性汚染水の Sr 除去に適用できると思われた。しかし、実使用には海水の混入による Sr 収着量の低下や、Ca と Sr の分離性の低さを考慮に入れる必要があることが明確になった。

福島第一原子力発電所で発生している放射性汚染水には、海水のみならず、地下水や雨水が混入しているため、放射性汚染水中の海水濃度が低下したとしても、Mg や Ca が放射性 Sr に対して高濃度で含まれている。Sr と Mg, Ca の分離性が悪ければ、水処理二次廃棄物量が増大するため、水処理二次廃棄物の処分費用が増大する。そのため、海水などの自然水を含む放射性汚染水からの Sr 除去には、Sr と Mg,Ca の分離性の議論が必須となる。本検討により、福島第一原子力発電所に以後、設置される Sr 除去設備では、Sr と Mg,Ca の分離性が重要な調査項目であると事故発生直後に示すことができた。

表 3-1　READ-Sr における Sr 収着実験に用いた供試液の組成

	Na [mmol/L]	Mg [mmol/L]	K [mmol/L]	Ca [mmol/L]	Sr [mmol/L]	Cl [mmol/L]
海水 100%	700	45	9.0	8.7	0.082	560
海水 50%	570	22	4.6	4.0	0.089	280
海水 25%	360	12	2.4	2.3	0.070	140

表 3-2　放射性溶液に対する Sr 除去実験における供試液と上澄み液の pH と放射性 Cs 濃度

		pH	Cs-134　[Bq/L]	Cs-137　[Bq/L]
供試液		7.21	1.7×10^{7}	1.8×10^{7}
READ-Sr 添加後	0 分	7.71	$<3.7\times10^{4}$	4.2×10^{4}
	15 分	8.20	$<3.7\times10^{4}$	3.7×10^{4}
	30 分	8.14	$<3.7\times10^{4}$	3.8×10^{4}
	60 分	8.09	$<3.7\times10^{4}$	$<3.7\times10^{4}$
攪拌終了時（71 分）		8.16	$<3.7\times10^{4}$	$<3.7\times10^{4}$

表 3-3　放射性溶液における Sr 除去実験における
Sr と Cs の READ-Sr 添加後の除染係数 DF

		Sr	Cs-134	Cs-137
READ-Sr 添加後	0 分	1.0	>460	430
	15 分	6.8	>460	490
	30 分	8.4	>460	470
	60 分	11	>460	>490
攪拌終了時		13	>460	>490

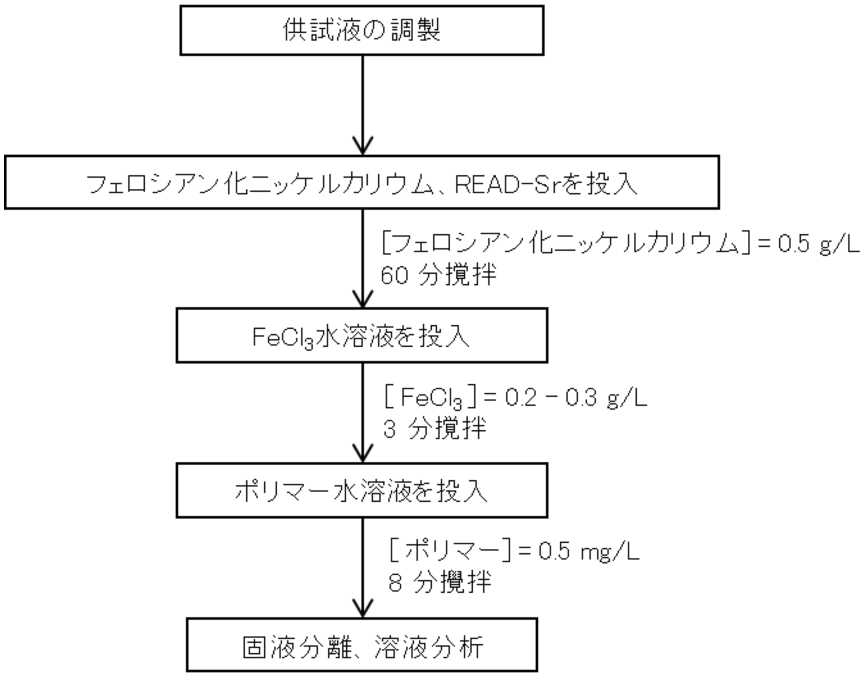


図 3-1 放射性溶液における Sr 除去実験手順

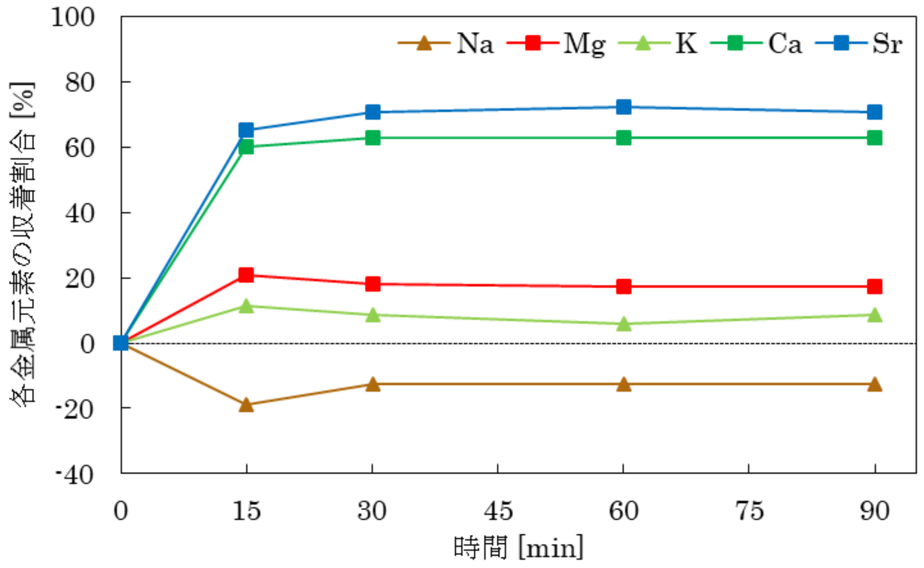


図 3-2　海水混合率 100%における READ-Sr の各金属元素収着割合の時間依存性

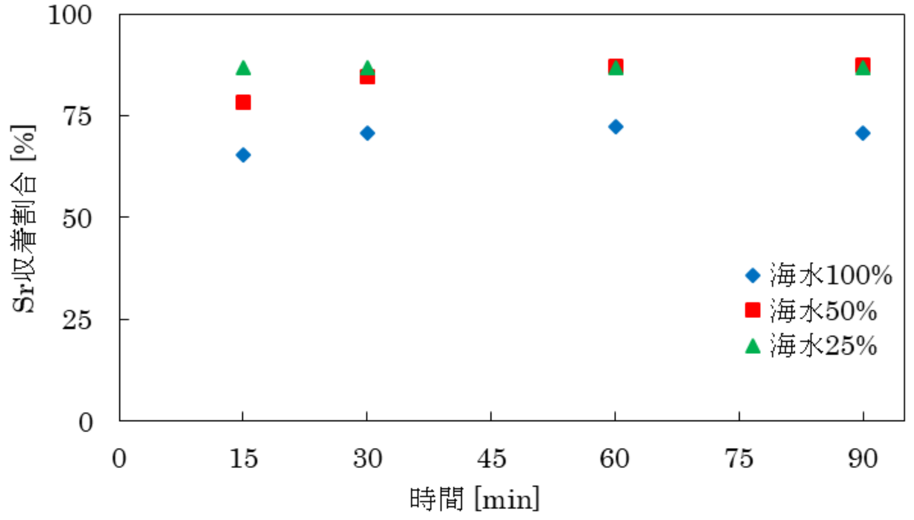


図 3-3　海水混合率による READ-Sr の Sr 収着割合の時間依存性

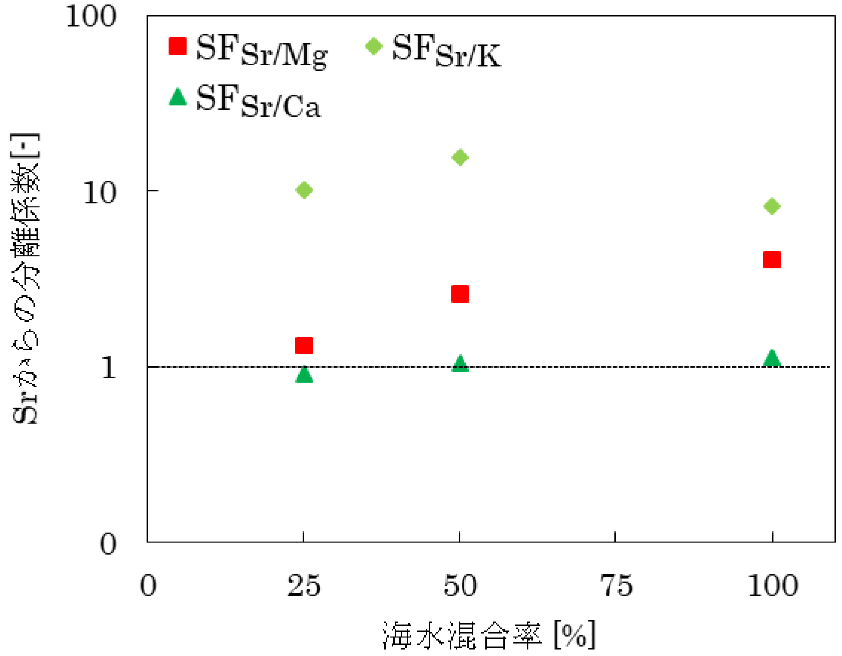


図 3-4　READ-Sr における海水混合率による Mg、K 及び Ca の Sr からの分離係数の撹拌時間 90 分における違い

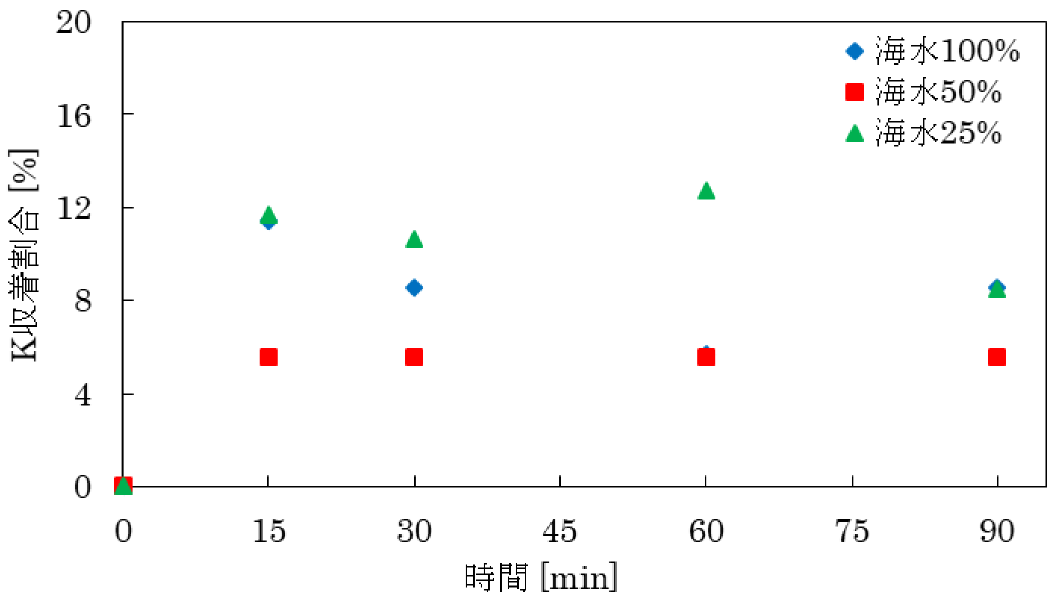


図 3-5　海水混合率による READ-Sr の K 収着割合の時間依存性

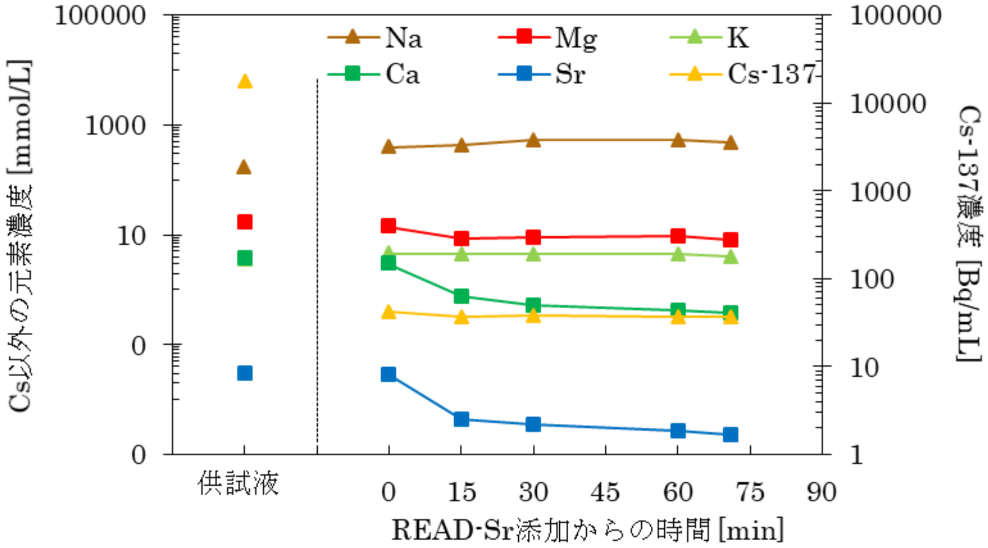


図 3-6　放射性溶液における Sr 除去実験における供試液の各元素濃度と
READ-Sr 添加後の各元素濃度の時間による変化

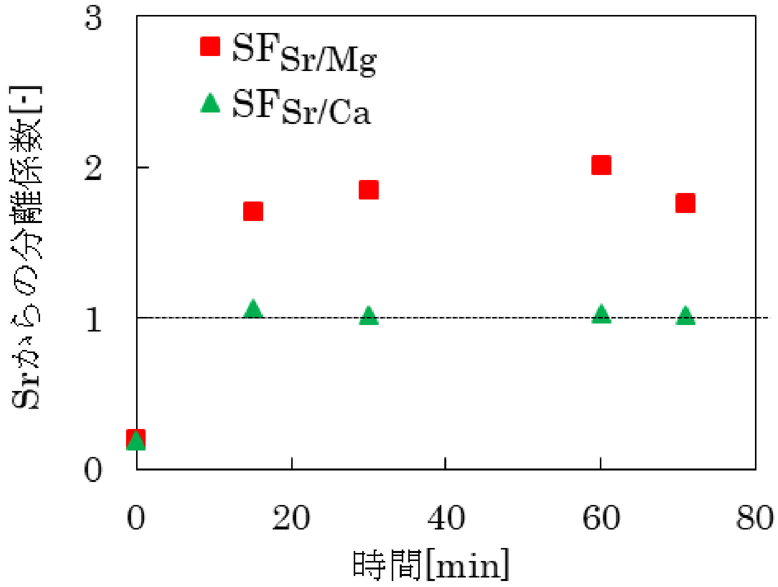


図 3-7　放射性溶液に対する Sr 除去実験における
READ-Sr 添加後の Sr からの Mg と Ca の分離係数の変化

第四章　自然水を含む放射性汚染水からの Sr 除去

4.1.　はじめに

第三章にて示したように、日本原子力研究開発機構　東海再処理工場で発生する低レベル放射性汚染水から Sr を除去する READ-Sr では、自然水に多く含まれる Ca や Mg が放射性 Sr の除去の妨害成分となるため、妨害元素の影響を最小限とした水処理の実施が望まれる。一方で、自然水を含む放射性汚染水からの Sr 除去に関しての処理フローは 2011 年末にも確立されていなかった。そのため、過酷事故で発生した自然水を含む放射性汚染水からの Sr-90 の除去方法を検討した。

福島第一原子力発電所で発生した放射性汚染水の組成より、沈殿法による放射性 Sr の除去は、沈殿させたスラリーの放射線量が高くなることから、発生した水処理二次廃棄物であるスラリーの取り扱いが難しく、避けるべきである。そのため、Sr 吸着剤を充填したカラムによる Sr 除去方法が本放射性汚染水について適した手法であると考えられた。使用中の核燃料から冷却水に移行し、半減期の長さから、優先して除染されるべき放射性核種は、第一に Cs であり、次いで Sr であることが、放射性汚染水の核種分析により明確となっていた。そこで、Cs 除去後に Sr の除去を行う処理フローを想定して、日本国内にて入手可能ないくつかの Sr 吸着剤の適用性の評価を行った。

使用済み吸着剤は、放射性固体廃棄物として処理･処分されるため、本評価では、水処理に求められる Sr 除去能や工学規模での安定した運用性のほかに、放射能インベントリ量の推算に寄与する事項も検討項目に加えた。

4.2.　検討対象の Sr 吸着剤

市場調査によって、福島第一原子力発電所で発生した使用済み核燃料成分が接触したような線量率の高い放射性汚染水に適用可能である Sr 吸着剤は 4 種あることが分かり、それらに対して検討を実施した。本報では検討した 4 種の Sr 吸着剤のうち 3 種の結果を述べる。

4.2.1.　Sr 吸着剤の知見と検討で着目する観点

SW-KAZLS は株式会社 化研にて開発された Sr 吸着剤であり、ゼオライト表面をアルギン酸カルシウム膜で覆うことにより[39]、Ca や Mg のゼオライトへの吸着を防ぎ、Sr や Ba のみを選択的に吸着させている[40]。適用先は未定だが、Sr 分析への適用を検討しているようであった[39]。SW-KAZLS は塩化カルシウム溶液に保管されており、乾燥により、吸着剤の性能が低下する可能性があるとのことであった。アルギン酸カルシウム膜の耐放射線性に課題があったものの、吸着剤の担体であるゼオライトは放射線に対する耐性は高いこと、Sr と Ca との分離性が高いと示されていたこと[40]から検討に加えた。

含水チタン酸吸着剤は、日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所において高レベル放射性廃液の群分離プロセスで行う Sr-Cs 群の分離を目的として開発された[41]。吸着剤全体が酸化チタンであることから、耐放射線性に課題はなく、また開発時に機械的強度を高めた

ことから強度に課題はないと考えられ、検討時に着目する観点は Sr とそのほかの元素との分離性であった。

SrTreat は非晶質または半晶質型のチタン酸ナトリウムの造粒物であり、チタン酸ナトリウムの加水分解により Na が放出され、Na が放出されたサイトに Sr が吸着する[42]。様々な原子力関連施設にて実際に使用されてきたことから[43]、工学規模での使用に際しての課題は少ないものと思われたが、機械的強度が弱く、かつ Ba の影響により Sr 収着量が低下するとの報告があり[44]、機械的強度や Sr とそのほかの元素との分離性に関して検討が必要であると思われた。

4.2.2.　Sr 吸着剤の比表面積と見かけのかさ密度

それぞれの Sr 吸着剤に対して BET 法による比表面積の測定を行った。70˚C で 12 時間減圧脱気した Sr 吸着剤を分析に供した。測定条件は、窒素ガス吸着、77 K（196˚C、液体窒素温度）であり、等温での吸着過程を仮定した。表 4-1 に得られた比表面積を示す。

3 種の Sr 吸着剤の見かけのかさ密度を液量計と電子天秤（エーアンドディ、GR-60）にて求めた。各吸着剤について 3 回測定を行い、平均値を各吸着剤の見かけのかさ密度とした。なお、SW-KAZLS は保管液である $CaCl_2$ 溶液も含めて測定し、溶液の密度は 1.0 g/cm^3 と仮定した。測定結果を表 4-2 に示す。

4.3.　実験

4.3.1.　金属元素収着実験

各 Sr 吸着剤に対し、混合時間、金属濃度をパラメータとした収着バッチ実験と、Mg 及び Ca 濃度をパラメータとした Sr 収着バッチ実験を実施し、各 Sr 吸着剤の元素収着能と、Sr 選択性の評価を行った。

過酷事故により発生した放射性汚染水には、津波や原子炉緊急冷却に使用した海水、また核燃料物質や建屋の構造物を起源とした金属元素が含まれており、各 Sr 吸着剤によるそれら元素の収着は、使用済み吸着剤廃棄物量の推定及び廃棄方法の議論に重要である。廃棄物量推定の観点から重要となる Mg 及び Ca、α 及び $\beta\cdot\gamma$ 放射能濃度による廃棄方法の議論に必要と思われる Sr 以外の数種の元素に対して、Sr と同様に収着平衡時間の測定及び、分配係数及び飽和吸着量の測定を行った。試験対象元素は Mg、Ca、Cs、Co、Nd、Eu である。Co は放射性遷移金属の代表元素、Nd と Eu はランタノイドとアクチノイドの模擬元素である。

Sr 吸着剤をそれぞれ液量計により量り取り、振とう用ポリボトルに入れ、各水溶液をホールピペットにて、Sr 吸着剤に加えた。恒温振とう水槽（TAITEC、PERSONAL-11）にて所定時間混合し、混合液の上澄み液をシリンジフィルター(ADVANTEC、DISMIC-13HP（孔径 0.45 μm、PTFE)）にて加圧ろ過を行った。水溶液とろ液の金属濃度を原子吸光光度法または ICP-OES 法、ICP-MS にて求めた。各収着実験の条件を表 4-3 から 4-6 に示す。

4.3.2. 吸着塔における使用性と使用済み Sr 吸着剤の保管時の安定性

過酷事故時に発生した放射性汚染水の処理は、その発生量の多さから工学規模で実施され、処理水は環境放出が想定されること、使用済み吸着剤は特段の処置がなされずに一定期間保管されることが考えられたため、吸着剤には、安定して使用し続けられる強度を持つこと、使用中に有害物が吸着剤から溶出しないこと、安定して保管できることが求められると考えた。本項に記す実験では、上述の実使用時に最低限満足すべき課題を評価した。

福島第一原子力発電所の事故のような過酷事故で発生する放射性汚染水の総量は膨大であり、Sr 吸着剤の工学規模での使用は、吸着塔によるものと想定されたため、吸着塔における使用性を評価するために、2 つの指標にて強度を検討した。一つは Sr 吸着剤粒子の圧縮強度で、物理的耐久性を数値で表すことにより Sr 吸着剤強度の比較を客観的に行えるようにした。二つ目の指標は、ビーカースケールのカラム実験にて一定時間の通液を行って得られたカラム内圧力である。実際に使用する条件にて圧力変化を追うことで、吸着塔内圧力の上昇程度及び圧力上昇に伴う Sr 吸着剤の変化を把握し、吸着塔において吸着剤が安定的に使用できるかを評価した。また処理水を環境中に放出することを予想し、カラム内圧力測定実験の際には Sr 吸着剤からの有害成分の溶出に関しても評価した。安定した保管に関する議論は、吸着剤取り出し時の作業者への負担が高くなるであろう、収着成分の溶出に関して検討した。これは Sr 収着により第一に懸念される保管容器内の温度上昇や保管容器表面の線量率の程度が、使用済み Sr 吸着剤の Sr 含有量や保管容器の仕様に依存するため、実際に Sr 吸着剤が使用される条件にて評価することが望ましいと考えられたためである。そのため、どのような使用方法や保管条件でも共通する事象として考えられる、Sr 吸着剤の自重による固化と収着した Sr の漏出のうち、作業者へのリスクがより高い事象である収着成分の残留液への溶出を選択した。検討対象とした Sr 吸着剤は、すべてイオン交換により Sr を収着すると考えられたため、残留液に Sr が溶出しやすいこと、残留液の漏えいというリスクを低減するために、残留液の除去を実際の保管時には実施する可能性が高いと想定したことが、選択の理由である。

上下方向の強度を比較するために、材料試験機または微小圧縮機により各 Sr 吸着剤の圧縮強度を測定し、得られた数値にて各 Sr 吸着剤の機械的強度を比較した。

通液によるカラム内圧力測定実験では、テフロンフィルター（日本精密科学、NGC-20F）を設置した φ20 mm のガラスカラムに充填高さ 11 cm にてそれぞれの Sr 吸着剤を充填し、0.1 mol/LNaCl 水溶液を、通液速度 20 BV/h にて、5 時間連続して通液した。通液中のカラム内圧力変化をリミッター付き圧力計（日本精密科学株式会社、NPG-50L）にて測定した。カラムからの吐出液及び実験後にカラム内に残留した溶液を回収し、分析することで Sr 吸着剤からの溶出成分の評価を行った。SW-KAZLS では植物毒性が疑われている Al、そのほかの Sr 吸着剤では Ti を分析対象元素とした。Ti 分析試料は 30 mL ねじ口瓶に分取し、Al 分析試料は 20 mL ポリボトルに分取し、濃硝酸を添加して pH を 2 以上とし、ICP-OES 法によ

る元素濃度分析を行った。また、カラムからの吐出液の pH は pH メーター (東亜 DKK、HM-30R (ガラス電極：GST-2729C)）にて測定した。

Sr 吸着剤保管時の Sr の溶出評価については、Sr 収着バッチ実験と同様の条件で Sr を収着させた Sr 吸着剤をイオン交換水、塩化カルシウム水溶液、塩化マグネシウム水溶液に表 4-7 の条件にて室温にて 34 日間浸漬した。浸漬期間終了後、メンブレンフィルター（メルクミリポア、デュラポアメンブレン（親水性 PTFE、孔径 0.1 µm)）を利用した吸引ろ過により固液分離を行い、ろ液を分析試料として回収した。Sr 水溶液及び Sr 収着後ろ液は原子吸光光度計にて Sr 濃度分析を実施した。浸漬液及び浸漬後ろ液の Sr と Mg または Ca 濃度は ICP-OES 法により分析した。

4.4. 結果と考察

4.4.1. Sr 収着量

式(3.2)にて Sr 吸着剤への Sr 収着割合を求めた。Sr 吸着剤の混合時間による Sr 収着割合の変化を図 4-1 に示す。SW-KAZLS 及び含水チタン酸吸着剤では、混合時間 180 分にて Sr 収着反応は概ね平衡に達した。SrTreat についてはバラつきが大きいが、混合時間 240 分ごろには収着反応は平衡に達していると判断した。

図 4-2 に Sr 吸着剤への Sr の収着割合と平衡 Sr 濃度の関係を示す。SrTreat は、平衡濃度が 0.001 から 10 mmol/L までプロットがないため、傾向を把握することは難しかった。平衡 Sr 濃度に依らず Sr 収着割合は SW-KAZLS よりも含水チタン酸吸着剤で高かった。平衡 Sr 濃度が低い 0.001 mmol/L 以下の領域においても SrTreat は Sr を収着していることから、低 Sr 濃度の放射性汚染水においても SrTreat は適用可能である。

4.4.2. Mg 及び Ca と模擬放射性元素収着量

式(3.2)にて各吸着剤への 6 種の金属元素の収着割合を求めた。図 4-3 に混合時間による各吸着剤への 6 種の金属元素の収着割合を示した。SW-KAZLS では Ca を収着しないことを確認した。また Mg の吸着平衡時間は 60 分、Cs 及び Co、Nd、Eu は 120 分であった。いずれの元素も Sr より早く収着反応が平衡に達しており、それらの収着機構は Sr の収着と異なると考えられた。これはゼオライト担体を覆うアルギン酸カルシウム膜の効果と思われた。

含水チタン酸吸着剤では、Mg と Ca については混合時間 180 分にて収着平衡が確認できなかった。Cs と Co は混合時間 30 分で収着反応は平衡となった。Nd 及び Eu との収着反応は 120 分にて平衡となった。Nd と Eu 収着割合の時間変化が同じであるので、ランタノイドとアクチノイドは同じように含水チタン酸吸着剤に回収されると想定された。

SrTreat においては、Mg が 180 分にてほぼ収着反応が平衡となったように思われるが、Ca は平衡には達しなかった。チタン酸塩を粒状に加工しただけの含水チタン酸吸着剤と SrTreat において、Mg 及び Sr と Ca 収着割合の時間あたりの変化量が異なっていた。チタン酸塩の Mg 及び Sr の収着反応と Ca の収着反応では、収着反応に関する何らかの因子が異

なることが判明した。使用済み吸着剤に含まれる放射性物質量は正確に求められることが望ましいため、実際の使用においては、本検討にて収着が確認された放射性核種や類似の化学的性質を示す放射性核種の使用済み吸着剤における含有量を求める必要がある。

図 4-4 に式(3.4)にて求めた各吸着剤における Sr からの Mg と Sr の分離係数（$SF_{Sr/Mg}$ または $SF_{Sr/Ca}$）を示す。アルカリ土類金属濃度が同率の条件において、SW-KAZLS の分離係数は、他の 2 吸着剤との違いが認められないが、これは SW-KAZLS の Sr 分配係数が低いために生じた事象であり、各元素の収着割合から評価すると、Ca の収着はなく、Mg についてもほぼ収着がなかった。そのため SW-KAZLS は、アルカリ土類金属濃度が同率条件において高い Sr からの分離性であったといえる。含水チタン酸吸着剤の Sr からの Mg と Ca の分離性は、両条件において SF>1 と良好であった。SrTreat の同率条件における $SF_{Sr/Mg}$ は他の吸着剤よりも高い値を示した。しかし Sr の Ca に対する分離係数はどちらの条件でも 1 以下であった。同率条件では Sr = Ca > Mg であった吸着量が、海水比率条件では Ca = Mg > Sr となっており、SrTreat では含水チタン酸吸着剤と異なり、Ca だけではなく Mg も Sr の収着に影響することが分かった。そのため SrTreat については、処理液の Mg 濃度と Sr 濃度の比率についても考慮に入れる必要がある。以上より、Sr を除くアルカリ土類金属をほとんど収着しない SW-KAZLS が、廃棄物量低減の観点においてもっとも優れた吸着剤であると言えた。

4.4.3.　実使用に関する吸着剤の評価

Sr 吸着剤の圧縮強度測定結果を表 4-8 に示す。見かけの破壊強度は含水チタン酸吸着剤 >> SrTreat>SW-KAZLS となった。測定時に含水チタン酸吸着剤と SrTreat は粉化したが、SW-KAZLS では偏平に変形したのみであった。

各 Sr 吸着剤におけるカラム圧力測定実験の結果を表 4-9 に示す。いずれの吸着剤でも圧密充填の際に差圧が 0.12 から 0.28 MPa となった。実験中には含水チタン酸吸着剤及び SrTreat においては差圧が微増したが、流速の変動は小さく、実験終了まで問題なく通液が行えた。SW-KAZLS は実験開始後 160 分まで目立った変化もなく通液していたが、160 分から 220 分において吐出液量が微減していた。実験開始後 225 分後における吸着剤充填高さは 10.8 cm と実験開始時より 2 mm 減少しており、実験開始後 240 分に 15 MPa としていた圧力計のリミッターが吹鳴した。リミッター吹鳴時の吸着剤充填高さは 8.5 cm であり、SW-KAZLS は偏平に変形していた。10 分程度の短時間で、カラム閉塞が発生したことから、SW-KAZLS の耐圧にはしきい値があり、それをカラム内圧力が超えたところで加速度的に圧縮が進んだと考えられる。SW-KAZLS の保管液にはアルギン酸カルシウム膜と思われる物質浮遊しており、それがカラム閉塞の原因となったと推測される。なお、偏平となった吸着剤粒子は、通水を止めると元の形に戻るため、吸着剤取り出しは容易に行えた。

表 4-10 に回収した溶液試料の元素及び pH 分析結果を示す。すべての吸着剤において圧密時には吸着剤成分の Al または Ti の流出が確認された。圧密時の吐出液は透明で、微粒子

は目視では確認されなかった。含水チタン酸吸着剤及び SrTreat では通液中に Ti の流出は確認されなかったが、差圧の微増が確認されたことから、テフロンフィルターには少なからず吸着剤粒子が捕捉されていることが推察される。

SW-KAZLS では圧密時に 3.4 mg/L にて Al が排出された。Ti と異なり Al は、「アルミニウム及びその化合物は水質汚濁防止法第二条において公共用水域に多量に排出されることにより人の健康や生活環境に被害を生ずるおそれがある物質」として指定物質とされており、第十四条の二（事故時の措置）に事故時に応急の措置と届出を義務付けられているが、その濃度や量に関する記載はなく、届けの判断は事業者に委ねられている。水道法に基づく水道水質基準はアルミニウム及びその化合物として 0.1 mgAl/ L 以下 であり、またその暫定耐容摂取量は 2 mg/kg 体重/週 である。50 kg 体重を仮定すると、圧密時の排出液を週に 29 L を摂取することで、耐容摂取量となる。これより圧密時の排出液の Al 濃度は水質汚濁防止法の観点から十分に低い濃度と考える。カラム閉塞時に排出された溶液の Al 濃度も 3.6 mg/ L であり、これが継続して多量に排出され続ければ、対策を検討する必要があると思われるが、カラム閉塞という限定された状況で排出されるので、特段の議論を必要としない。圧縮後のカラム内残液の Al 濃度が定量下限値未満であることから、圧縮時の高圧力により、アルギン酸カルシウム膜が瞬間的に溶解し、カラム外に吐出された可能性がある。

回収溶液試料の pH は、SW-KAZLS の吐出液では中性付近で一定の値を、含水チタン酸吸着剤では 144~288 分の分画がはずれ値となるが概ね pH8 程度の値をとり、SrTreat の吐出液は通液初期ではアルカリ性を示し、徐々に減少した。SrTreat では吸着塔内にて放射性汚染水に含まれる物質が処理液の液性がアルカリになることで析出する。析出物は吸着塔閉塞の原因となるため、あらかじめ処理液をアルカリ性にする工程を追加し、吸着塔内での処理液含有物の析出を抑制する必要がある。

SW-KAZLS ではカラム閉塞時にはカラム内圧力が増加し、吸着剤粒子が偏平に変形した。しかし通水停止後には元の形に戻り、吸着剤取り出しへのカラム閉塞の影響はなかった。見かけの破壊強度の測定時には SW-KAZLS はカラム閉塞時と同様に偏平に変形した。見かけの破壊強度の測定時に含水チタン酸吸着剤と SrTreat は粉化した。そのため、カラム閉塞時には含水チタン酸吸着剤と SrTreat は粉化すると推察される。粉化し、圧力がかかった吸着剤は吸着塔下部で固まり、取り出しが難しくなる可能性がある。放射性物質を収着し、線量率が高くなった吸着剤の取り出しに手間取ることは作業者の被ばく管理上好ましくなく、圧力がかかった際に粉化する吸着剤については取り出し方法を検討しておく必要がある。

Sr 収着済み吸着剤からの収着した成分の溶出に関する実験結果を表 4-11 と表 4-12 に示す。Sr 吸着剤の Sr の収着量は表 4-11 である。Sr 収着済み吸着剤の浸漬時の室温は平均 27°C であった。表 4-12 が浸漬後の浸漬液の各元素濃度であるが、すべての吸着剤において Mg または Ca の収着が確認された。混合時間 240 分では、完全に収着平衡に達していないため、浸漬液に存在するこれらの元素が収着されたと思われる。含水チタン酸吸着剤においては、Sr 収着済み吸着剤からの Sr の溶出が認められた。式(4.1)により各条件での Sr 溶出割合を求

めた。

$$\mathrm{Sr}\,溶出割合[‰] = \frac{C_e/V_e}{(C_0 - C_S)/V_S} \times 1000 \quad ...(4.1)$$

C_0：供試液の Sr 濃度 [mmol/L]　C_s：Sr 収着後溶液の Sr 濃度[mmol/L]
C_e：Sr 収着済み吸着剤の浸漬後溶液の Sr 濃度 [mmol/L]
V_s：供試液の液量 [mL]　V_e：浸漬液の液量 [mL]

図 4-5 に示した通り、Sr 溶出割合は含水チタン酸吸着剤では Mg 溶液にて最も高く、次いで、Ca 溶液であり、純水では Sr の溶出は認められなかった。含水チタン酸吸着剤の元素収着能は図 4-1 と図 4-3 より Sr が最も高く、Ca、Mg の順である。収着平衡が最も移動しやすい純水の条件にて最も Sr が溶出すると考えられたが、浸漬液が Mg や Ca の時でより Sr が溶出しており、また収着する元素の選択性との関係も見受けられないことから、より試行を重ねる必要がある。しかし、いくつかの吸着剤においても収着した Sr が溶出しなかったことは、保管時に Sr が残留液に溶出しないことを強く示しており、使用済み吸着剤の処理時に作業員の想定外や無用の被ばくを防止できると分かった。

4.5.　まとめ

Sr 収着平衡時間は吸着剤間で大きな差がなかった。一方で平衡 Sr 濃度が低い条件にて、各吸着剤で明確な差が見られた。SrTreat は低 Sr 濃度領域にて最も収着量が大きく、Sr 吸着剤として最も優れた性能であった。

廃棄物量の低減及び廃棄方法の議論に向けて Sr 以外の金属元素の収着性能を収着バッチ試験により調べた。Sr と同族の Mg と Ca は廃棄物量低減の観点で収着されないことが望ましく、その他金属（Cs、Co、Nd、Eu）は、廃棄物の放射能にて処分区分を選択する上で必要な情報である。SW-KAZLS 以外の吸着剤はいずれも Mg もしくは Ca を Sr と同等かそれ以上に収着した。また SrTreat は溶液の pH をアルカリ性側に大きく変化させるため、Co, Nd, Eu では沈殿が生じ、流路閉塞の可能性を提示した。実験結果より、SW-KAZLS が廃棄物の低減に有用な Sr 吸着剤であった。

吸着塔内において吸着剤が破砕、流路閉塞することによって内圧が上昇する可能性があることから、材料試験機または微小圧縮機により Sr 吸着剤の圧縮強度を測定した。見かけの破壊強度は、含水チタン酸吸着剤が最も高く、次に SrTreat、SW-KAZLS の順となった。また、ガラスカラムに充填した吸着剤へ NaCl 水溶液を 5 時間連続して通液したところ、SW-KAZLS ではカラムが閉塞した。SrTreat を充填したカラムからの吐出液はアルカリ性となり、液性がアルカリ側に変化したときに沈殿する成分を含む処理液を SrTreat にて処理する場合は、カラム閉塞を防ぐための前処理が必須であることが分かった。使用済み吸着剤が

残留液に接することを想定した Sr 溶出実験では、含水チタン酸吸着剤の一部の条件で浸漬液への Sr 溶出が認められた。Sr 溶出実験において Sr が溶出し難かったことは、使用済み吸着剤を処理する作業員の想定外や無用の被ばくを防ぐことができるため、有用な結果であった。

本検討により、各吸着剤を表 4-13 の通りに評価した。SrTreat が、処理液の前処理を実施すれば装置流路の閉塞の可能性が低く、また低濃度まで Sr を除去でき、Sr 収着割合の大きさで Ca との競合分を補えるため、自然水を含む放射性汚染水に対する最も適した Sr 吸着剤であると思われた。

本検討にて、SrTreat との接触により処理水の pH がアルカリ性側に変化するため、カラムでの使用において、pH の変化により沈殿を形成する元素を含む場合には、それら元素を除去する前処理が必要となることを明示できたため、次章で扱う多核種除去設備に附帯する前処理設備の必要性を支持する知見を示すことができた。

表 4-1　Sr 吸着剤の比表面積

	BET 法比表面積 [m^2/g]
SW-KAZLS	1.9
含水チタン酸吸着剤	360
SrTreat	1.9

表 4-2　Sr 吸着剤の見かけのかさ密度

			SW-KAZLS	含水チタン酸吸着剤	SrTreat
Sr 吸着剤重量	1 回目	g	1.2745	0.6354	0.8868
	2 回目		1.2801	0.6405	0.8853
	3 回目		1.2740	0.6334	0.9087
Sr 吸着剤重量平均		g	1.276	0.6364	0.8936
標準偏差（STD）		g	0.0034	0.0037	0.0131
相対標準偏差（RSD）		%	0.15	0.58	1.5
見かけのかさ密度		g/cm^3	1.28	0.64	0.89

表 4-3　Sr 収着平衡時間測定実験　条件

収着液	溶質	塩化ストロンチウム
	溶媒	イオン交換水
	pH	7.8
Sr 濃度		SW-KAZLS～20 mmol/L 含水チタン酸吸着剤～20 mmol/L SrTreat～50 mmol/L
固液比		Sr 吸着剤：水溶液＝1.0 cm^3：20 mL
温度		30 ℃
混合時間		5、10、20、30、60、120、180、240、300、360 min

表 4-4　Sr 濃度を変数とした飽和収着実験　条件

<table>
<tr><td rowspan="3">収着液</td><td>溶質</td><td>塩化ストロンチウム</td></tr>
<tr><td>溶媒</td><td>イオン交換水</td></tr>
<tr><td>pH</td><td>7.8</td></tr>
<tr><td colspan="2">Sr 濃度</td><td>0.49 ～ 1500 mmol/L</td></tr>
<tr><td colspan="2">固液比</td><td>Sr 吸着剤：水溶液＝1.0 cm^3：20 mL</td></tr>
<tr><td colspan="2">温度</td><td>30 ℃</td></tr>
<tr><td colspan="2">混合時間</td><td>180、240 min</td></tr>
</table>

表 4-5　各種元素収着平衡時間測定実験　条件

<table>
<tr><td colspan="2">収着対象金属元素</td><td>Mg、Ca</td><td>Cs、Co、Nd、Eu</td></tr>
<tr><td rowspan="3">収着液</td><td>溶質</td><td colspan="2">各元素の塩化物試薬</td></tr>
<tr><td>溶媒</td><td colspan="2">イオン交換水</td></tr>
<tr><td>pH</td><td>Mg：7.8-7.9
Ca：7.8-7.9</td><td>Cs：7.8
Co：5.5
Nd：5.0
Eu：5.0</td></tr>
<tr><td colspan="2">金属元素濃度</td><td>SW-KAZLS～20 mmol/L
含水チタン酸吸着剤～20 mmol/L
SrTreat～50 mmol/L</td><td>SW-KAZLS～10 mmol/L
含水チタン酸吸着剤～10 mmol/L
SrTreat～10 mmol/L</td></tr>
<tr><td colspan="2">固液比</td><td>Sr 吸着剤：水溶液
＝1.0 cm^3：20 mL</td><td>Sr 吸着剤：水溶液
＝0.50 cm^3：10 mL</td></tr>
<tr><td colspan="2">温度</td><td colspan="2">30 ℃</td></tr>
<tr><td colspan="2">混合時間</td><td>5、10、20、30、60、120、180、240、300、360 min</td><td>10、30、60、120、180、240、300 min</td></tr>
</table>

表 4-6　アルカリ土類金属混合系における元素収着実験　条件

収着液	溶質	塩化ストロンチウム 塩化マグネシウム 塩化カルシウム
	溶媒	イオン交換水
	pH	7.7-7.9
金属元素濃度		（1）　同率条件［mmol/L］ [Sr]：[Mg]：[Ca] = 15：15：15 （2）　海水比率条件［mmol/L］ [Sr]：[Mg]：[Ca] = 0.18：100：20
固液比		Sr 吸着剤：水溶液＝1.0 cm^3：20 mL
温度		30℃
混合時間		180 min

表 4-7　Sr 収着済み吸着剤からの Sr 溶出量確認実験　条件

Sr 収着条件	収着液	溶質		塩化ストロンチウム
		溶媒		イオン交換水
		pH		調整及び測定せず
	Sr 濃度			SW-KAZLS～20 mmol/L 含水チタン酸吸着剤～20 mmol/L SrTreat～50 mmol/L
	固液比			Sr 吸着剤：水溶液＝3.0 cm^3：60 mL
	温度			30 ˚C
	混合時間			240 min
浸漬条件	浸漬液	純水	溶質	なし
			溶媒	イオン交換水
			溶質濃度	-
		Mg 溶液	溶質	塩化マグネシウム
			溶媒	イオン交換水
			溶質濃度	0.17 mmol/L
		Ca 溶液	溶質	塩化カルシウム
			溶媒	イオン交換水
			溶質濃度	0.20 mmol/L
	固液比			Sr 吸着剤：浸漬液＝3.0 cm^3：100 mL
	浸漬期間			34 日間 ※週に 1 回程度撹拌を実施した
	温度			室温 (環境ロガーにて 1 時間毎に記録)

表 4-8　Sr 吸着剤の見かけの破壊強度

	見かけの破壊強度 [MPa]	標準偏差
SW-KAZLS	0.041	0.024
含水チタン酸吸着剤	7.6	2.4
SrTreat	0.26	0.19

※SW-KAZLS については、試験片が破壊せずに潰れるのみであったため、粒子径に対して 10%変形した時の荷重を読み取り、10%変位時の強度として算出した結果である。

※吸着剤粒子を球形と仮定して見かけの破壊強度は算出しているため、確度の高い値ではないことに留意する必要がある。

表 4-9　通水によるカラム内圧力測定実験　実施結果

		SW-KAZLS	含水チタン酸吸着剤	SrTreat
Sr 吸着剤	充填高さ	11.0 cm	11.3 cm	11.1 cm
	充填体積	34.6 cm^3	35.5 cm^3	34.9 cm^3
通液条件	通液速度*	10.7 cm^3/min	11.0 cm^3/min	10.7 cm^3/min
	空間速度 SV	18.7 BV/hour	18.5 BV/hour	18.5 BV/hour
	通液時間	4.0 hour	5.0 hour	5.0 hour
	総通液量	6595 cm^3	8563 cm^3	8449 cm^3
供給液	溶質	塩化ナトリウム		
	溶媒	イオン交換水		
	溶質濃度	0.10 mol/ dm^3	0.10 mol/ dm^3	0.10 mol/ dm^3
差圧	開始	0.20 MPa	0.19 MPa	0.28 MPa
	終了	15 MPa**	0.20 MPa	0.30 MPa
平均液温/室温		12.0 ˚C /13.6 ˚C	12.7 ˚C /14.6 ˚C	11.1 ˚C /11.6 ˚C

* 回収した吐出液量から算出した。

**圧力計のリミッター設定値。

表 4-10　カラム内圧力測定実験にて回収した溶液試料の元素分析結果及び pH 測定結果

		SW-KAZLS		含水チタン酸吸着剤		SrTreat	
		Al 量 [μg]	pH	Ti 量 [μg]	pH	Ti 量 [μg]	pH
試料採取のタイミング	圧密時	510	7.0	90	7.8	240	11.4
	0~75 分 (含水チタン酸吸着剤：0~72 分)	<410	7.0	<78	7.9	<80	11.4
	75~150 分 (含水チタン酸吸着剤：72~144 分)	<410	6.8	<79	7.6	<80	11.3
	150~225 分 (含水チタン酸吸着剤：144~216 分)	<410	6.9	<79	6.9	<81	11.1
	225~300 分 (含水チタン酸吸着剤：216~288 分)	510	6.6	<78	7.9	<80	11.0
	- (含水チタン酸吸着剤：288~300 分)	-	-	<12	-	-	-
	カラム残液	<6.5	-	<0.6	-	<0.7	-

表 4-11　使用済み吸着剤からの Sr 溶出実験　Sr 収着操作結果

	浸漬液条件	Sr 濃度		収着量	
		供試液	混合後		
		mmol/L		$mmol/cm^3$	mmol
SW-KAZLS	純水	18	11	0.15	0.44
	Mg 溶液		11	0.15	0.44
	Ca 溶液		11	0.15	0.44
含水チタン酸吸着剤	純水		10	0.16	0.49
	Mg 溶液		11	0.15	0.46
	Ca 溶液		10	0.17	0.50
SrTreat	純水	50	13	0.73	2.2
	Mg 溶液		12	0.75	2.2
	Ca 溶液		14	0.72	2.2

表 4-12　使用済み吸着剤からの Sr 溶出実験　浸漬結果

	浸漬液	浸漬液溶質 収着量	Sr 溶出量	Sr 溶出割合
		mmol	mmol	‰
SW-KAZLS	純水	-	<0.0011	<2.6
	Mg 溶液	>0.013	<0.0011	<2.6
	Ca 溶液	0.010	<0.0011	<2.6
含水チタン酸吸着剤	純水	-	<0.0011	<2.3
	Mg 溶液	>0.013	0.0039	8.4
	Ca 溶液	>0.018	0.0035	7.0
SrTreat	純水	-	<0.0011	<0.52
	Mg 溶液	>0.013	<0.0011	<0.51
	Ca 溶液	>0.018	<0.0011	<0.53

表 4-13　Sr 吸着剤の評価結果

検討項目		SW-KAZLS	含水チタン酸吸着剤	SrTreat
Sr 収着能	Sr 収着平衡時間	○	○	○
	Sr 収着量	×	○	○
	低 Sr 濃度における Sr 収着	×	△	○
Sr と Mg, Ca の分離性		○	×	×
Sr と放射性核種との分離性	α 放射性核種	△	×	×
	β，γ 放射性核種	×	×	×
吸着塔における使用性		×	○	△
使用済み吸着剤の安定保管		○	△	○

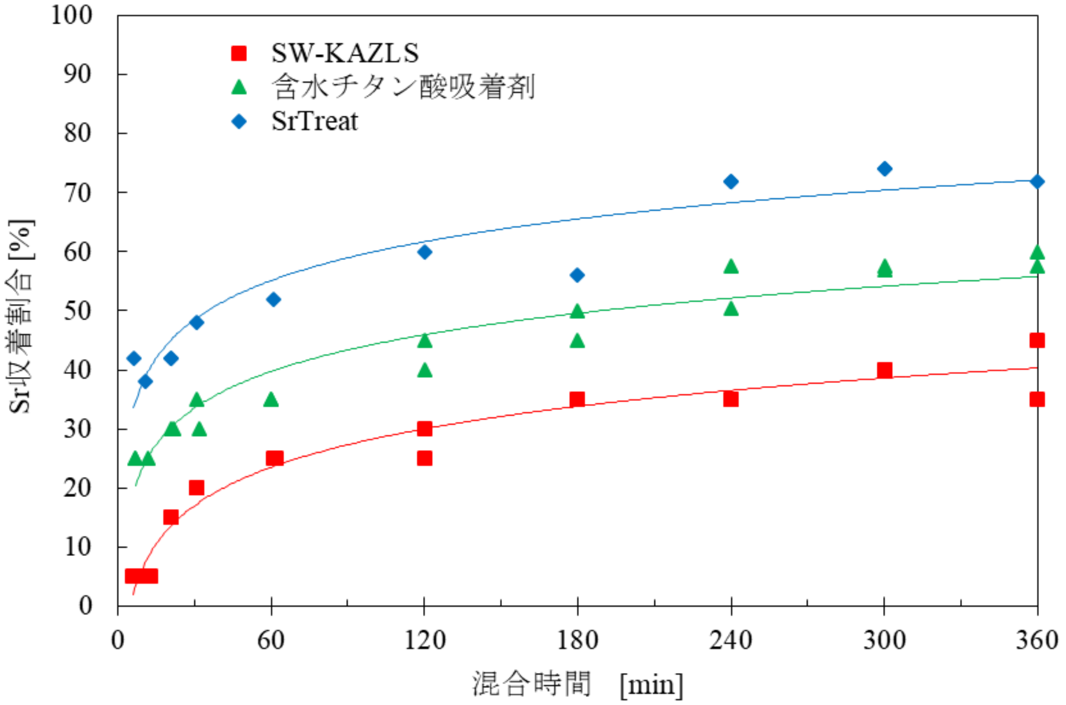


図 4-1　Sr 吸着剤における混合時間による Sr 収着割合の変化

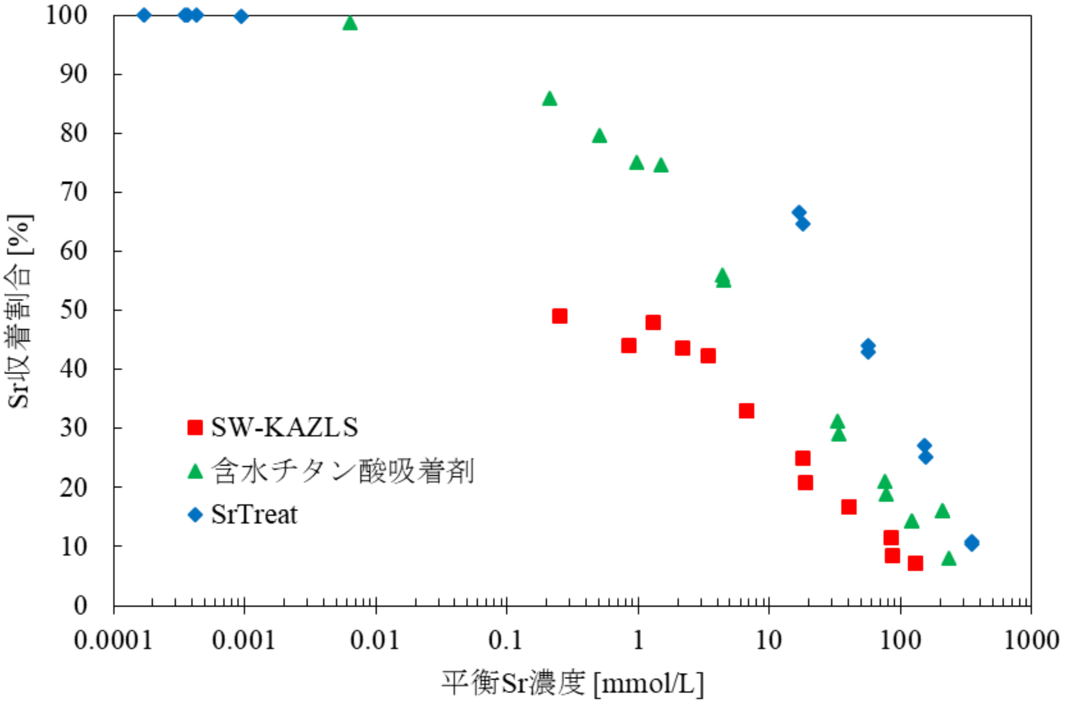
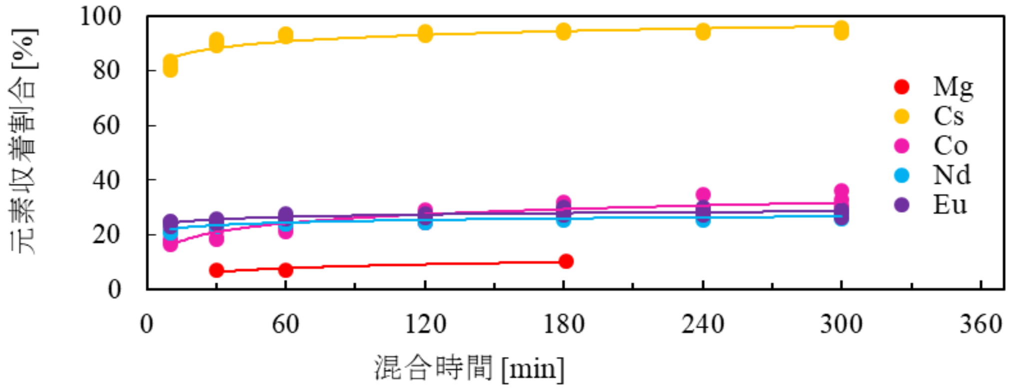


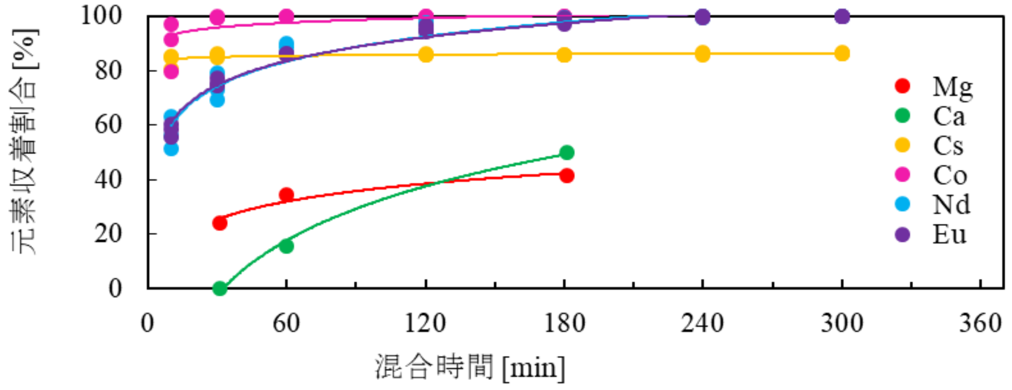
図 4-2　Sr 吸着剤における平衡 Sr 濃度による Sr 収着割合の変化

SW-KAZLS

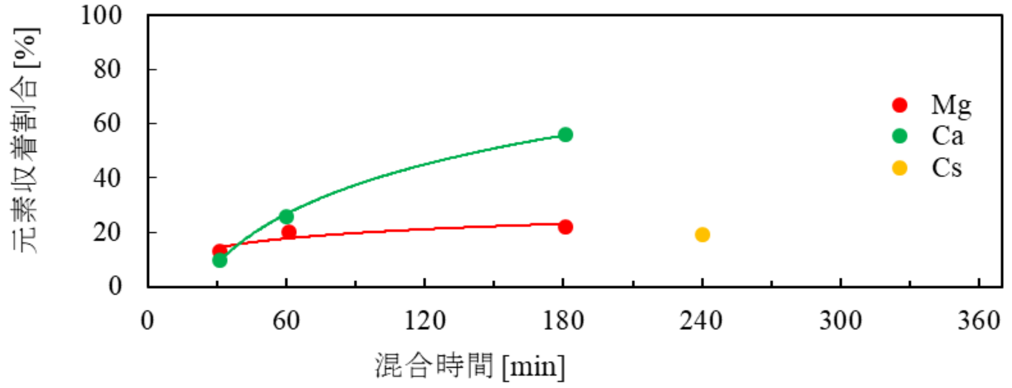


※SW-KAZLS において Ca の収着は確認されなかったため、図示していない。

含水チタン酸吸着剤

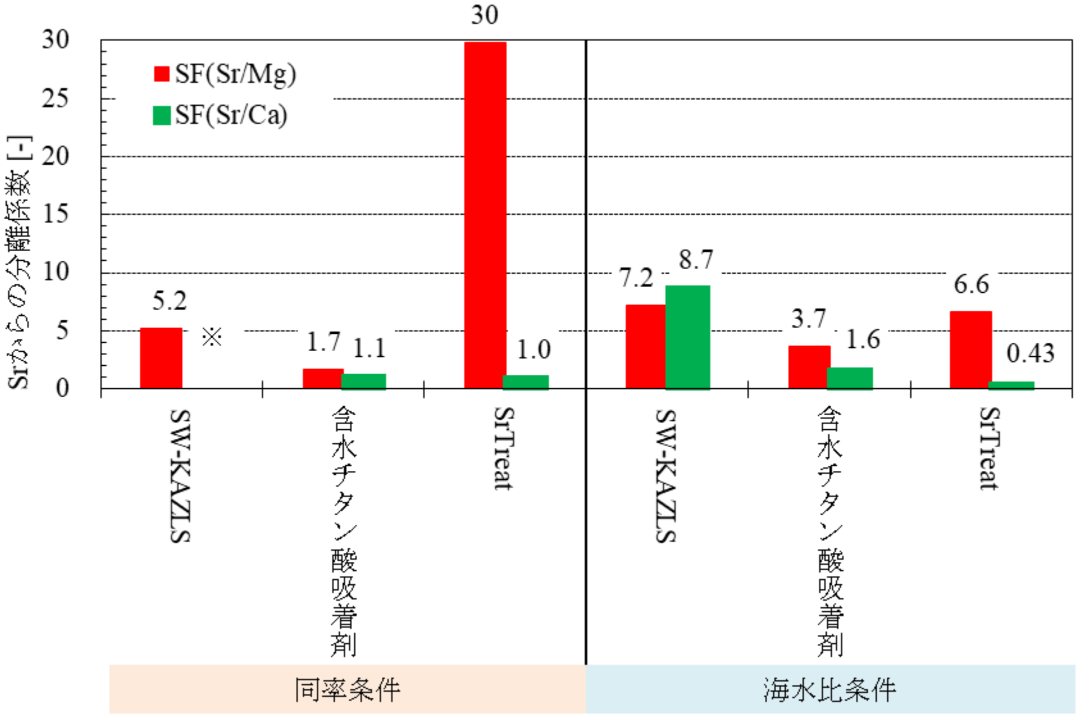


SrTreat



※SrTreat において、Nd、Co、Eu では沈殿が生じたため、図示していない。

図 4-3　　混合時間による Sr 吸着剤における 6 元素の収着割合



※　SW-KAZLS では、同率条件において、Ca の平衡濃度が初期濃度より高かったため、分離係数は表示していない。

図 4-4　アルカリ土類金属混合系での収着バッチ実験における
Sr 吸着剤ごとの Sr からの Mg と Ca の分離係数

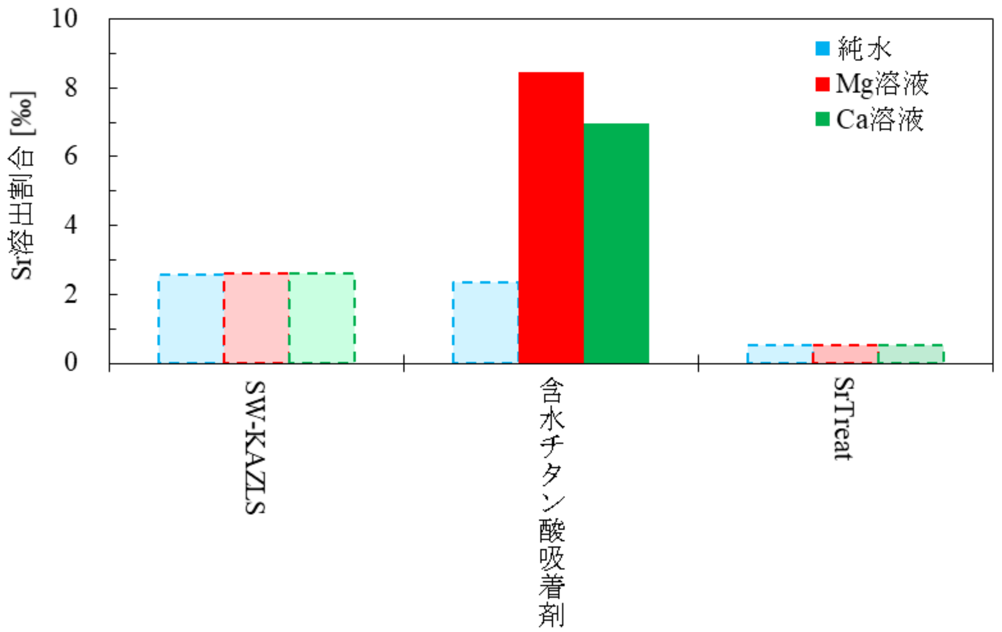


図 4-5　浸漬液による Sr 溶出割合の違い

※点線は定量下限値を利用して算出した数値。

第五章　使用済み SrTreat の変成による放射能インベントリ評価への影響

5.1.　はじめに

前章において、過酷事故時に発生した自然水を含む放射性汚染水からの Sr 除去には、SrTreat が最も有用であると示された。福島第一原子力発電所に設置された多核種除去設備にも Sr 除去のために SrTreat が採用されている[45]。SrTreat を含めた吸着剤は放射性汚染水の除去に利用されたのち、水処理二廃棄物として一時保管がなされており、将来は安定化後に処分される予定である。すべての水処理二次廃棄物に共通し、処理･処分方策の議論には、水処理二次廃棄物の物性や化学組成に関する情報が必要であり、特に処分の観点では除染時に収着した放射性核種の種類や量の把握が必要となる。

2.3.3 項に記述したように、セシウム吸着装置では、入口水と出口水の Cs 濃度分析値を用いて、ゼオライト吸着塔の放射能インベントリ評価を行えた。多核種除去設備においては装置全体への入口水及び出口水の核種濃度の分析は行っているが、構成している個々の装置の入口水及び出口水の分析は 1 系統にて 1 度ずつ実施されたのみである。そのため、個々の装置にて回収された物質の放射能インベントリ量を 2.3.3 項と同様の方法で求めることは難しい。また、水処理二次廃棄物を分析することで、その廃棄物が含む放射性核種とその量を求めることは、それ自体の線量率が高いことが、サンプリングや分析において障害となること、加えて、処理する水量が地下水の流入により増大する一方のため、水処理二次廃棄物の量も増大し続け、全量分析により水処理二次廃棄物の性状評価を実施することは現実的ではないため、多核種除去設備にて発生した水処理二次廃棄物の放射能インベントリ量は、個々の装置の放射性核種の除去性能から推察することが最も望ましい。

多核種除去設備にて SrTreat は 14 塔で構成された吸着塔の第 3 塔目から第 5 塔目までで使用されており[46]、前処理施設の炭酸沈殿処理設備にておよそ pH12 に調整された処理液[47]が、活性炭吸着塔、銀添着活性炭にてコロイドを除去したのちに SrTreat へ供給されている[46]。多核種除去設備の通水速度や流路等の詳細な運転条件は不明なことが多く、公開資料等から類推することしかできないが、東京電力により公開された通水試験に関する資料から、すべての吸着塔は直列で通水され[46]、複数の塔で同一の吸着剤を使用している箇所ではメリーゴウラウンド運用（先頭の 1 塔を交換したら、流路を切り替え、2 塔目を先頭に、3 塔目を 2 塔目に、新しい吸着塔を 3 塔目とする手法）[48]がなされていると思われた。また吸着剤の交換周期は最も長いもので 121 日[49]であることから、SrTreat は最長で 4 か月間は放射性汚染水にさらされていると考える。2 塔目までに SrTreat による Sr の収着が主に行われると推定されるため、3 投目に導入された SrTreat は、供用の初期には収着する物質をほとんど含まない処理水を通水されることとなる。この長時間にわたって水と接触している間に、SrTreat の Sr 収着サイトの構造が変化することが想定された。構造変化により SrTreat の Sr 収着能が変化した場合、使用済み SrTreat が発生した時点での放射能インベントリ量が今後行われるであろう推算と異なることになり、一時保管後の処理・処分の評価や実施において許容されない誤差が生まれる可能性がある。

そこで SrTreat を充填したカラムに模擬処理水を通水し、その前後における SrTreat の Sr 収着能変化の検討を、(1) SrTreat の表面構造の分析、(2) SrTreat の反応性の測定、(3) Sr 収着バッチ実験により行った。これに加え、非晶質チタン酸ナトリウムを調製し、SrTreat と同様及び追加の検討を行い、SrTreat の実験結果を補完した。SrTreat の表面構造の分析は、SEM–EDX 分析及び XRD 分析、XPS 分析にて行い、SrTreat の反応性の測定は、表面酸/塩基滴定により行った。Sr 収着バッチ実験では pH を変化させた等温線を取得した。

3 塔目の SrTreat は処理水の通水により、加水分解を起こし、$Na_xTi_yO_z$ から $H_xTi_yO_z$ に組成が変化していると考えられた。そのため、本検討では非晶質チタン酸ナトリウムと同様の方法で Na 付加を行わないチタン酸塩（非晶質酸化チタン）を調製し、チタン酸塩の末端基に付加された Na の Sr 吸着能への影響を考察した。

5.2. 物質

5.2.1. チタン酸化合物

SrTreat はフィンランド　フォルタム社の販売商品である。その形は粒状であり、0.3 から 0.85 mm の大きさである[50]。フォルタム社は式(5.1)のような加水分解を 0.1 mol/L NaOH 水溶液を最終工程に用いることにより防いでいる[51]。

$$Na_xTi_yO_z + xH_2O \rightarrow H_xTi_yO_z + xNa^+ + xOH^- \quad ・・・ (5.1)$$

硝酸金属塩水溶液を用いたバッチ式収着実験により、SrTreat の元素収着は $H^+ > Ca^{2+} > Sr^{2+} >> Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Li^+$ の順でなされることが分かっている[51]。

チタン酸ナトリウムと酸化チタンは富士産業株式会社が作製した。吸着塔にて処理水が通水されている最中に、加水分解により SrTreat が $Na_xTi_yO_z$ から $H_xTi_yO_z$ に変化すると予測したことから、多核種除去設備に供される SrTreat の収着挙動の変動を明らかにするために購入した。チタン酸ナトリウムと酸化チタンの Sr 収着挙動に関する分析と実験の結果を比較することで、SrTreat における Sr 収着に Na が与える影響について明らかにできると予想した。チタン酸ナトリウムは脱水トルエンで希釈した $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ (tetraisopropyl orthotitanate)と NaOH 水溶液により合成し、破砕により粒子径を 0.30 から 0.85 mm に調整した。酸化チタンはチタン酸ナトリウムの製造工程からチタン酸化合物の末端基に Na を修飾する工程を省略して合成した。

5.2.2. チタン酸化合物の X 線結晶構造解析

XRD に供するチタン酸化合物の分析試料は、メノウ乳鉢ですりつぶし、無反射試料板に充填した。チタン酸化合物の結晶構造はリガク RINT-2100 にて、2 - 70°(2θ)、CuKα にて分析した。

未使用のチタン酸化合物の XRD 分析結果を図 5-1(a)に示す。9°付近にブロードなピーク

と 18-19°、29°、34°に弱いピークが SrTreat の XRD スペクトルに見られた。このうち、9°付近と 29°のピークが特許 [50]の記載と一致した。チタン酸ナトリウムの XRD スペクトルには 19°に弱いピークがみられた。いずれのチタン酸化合物でも 45-49°に連続したピークが見られた。酸化チタンでは、加熱により結晶回折ピークが出現することがある[52]。アナターゼの XRD スペクトルを図 5-1(b)に示す[53]。45-49°の連続したピークはアナターゼの X 線回折ピークに関係するものと思われる。

3 種のチタン酸化合物は非晶質であるか、微細な結晶により成り立っていることが分かった。

5.2.3.　チタン酸化合物の化学組成

チタン酸化合物の化学組成の導出と不純物量を求めるために、EDX 分析をオックスフォード社 Swift ED 3000 にて 15 kV において行った。日新 EM 社製のアルミニウムベースのカーボンテープにてチタン酸化合物の粒を日新 EM 社製の試料台に固定し、それぞれのチタン酸化合物で 3 粒ずつ分析した。

EDX 分析で得たチタン酸化合物の元素割合を表 5-1 に示す。いずれのチタン酸化合物でも、Ti と Na のみが検出された元素である。酸化チタンでも Na が検出されたが、その割合は小さいため、酸化チタンとして検討を継続した。灰チタン石が $CaTiO_3$ であることから、Na と H は TiO_3 に対して 2 原子が合わせて結合されると想定し、チタン酸化合物の化学組成の導出は、$Na_xH_{(2-x)}TiO_3$ との仮定をおいて見積もった。表 5- 2 は見積もり結果である。

5.3.　実験

5.3.1.　チタン酸化合物の通水による変化

多核種除去設備の吸着塔における使用開始初期の SrTreat の反応を議論するために、SrTreat をアクリルカラム（内径 15 mm、長さ 300 mm）に充填し、模擬処理水を通水した。模擬処理水の組成は多核種除去設備の稼働を開始したころの放射性汚染水の組成とした。多核種除去設備が稼働を始めた 2013 年 3 月には津波や緊急冷却水を由来とする海水成分が放射性汚染中に残存していた。そのため、吸着塔の前段にある 2 種のセシウム吸着装置や炭酸塩沈殿工程、活性炭によるコロイド除去、SrTreat 吸着塔の 1 塔目、2 塔目では除去されない海水成分の Na^+と K^+、Cl^-を海水と同じ割合である 0.16、0.0034、0.15 mol/L[34]にて調整した水溶液を模擬処理水として SrTreat 充填カラムに通水した。なお模擬処理水の pH は前処理工程で調製される 12 とした。模擬処理水は NaCl（和光純薬社製、試薬特級）と KCl（和光純薬社製、試薬特級）をイオン交換水に溶解したのち、NaOH（和光純薬社製、試薬特級、粒状）で pH を調整して調製した。0.1 mol/L NaCl 水溶液で洗浄し、微粒子を取り除いた SrTreat を、0.1 mol/L NaCl 水溶液にてスラリー状にしてカラムへ充填した。SrTreat 充填カラムと模擬処理水の通水条件を表 5-3 に示した。模擬処理水とカラムからの吐出液の Na^+と K^+、Cl^-の濃度はイオンクロマトグラフィで、Ti 濃度は ICP-OES 法にて求め、pH は東亜 DKK

の HM-30R で測定した。

多核種除去設備を含む福島第一原子力発電所で発生した放射性汚染水の処理装置には SrTreat 以外にもチタン酸化合物が供用されている。通水による構造の変化が SrTreat 特有ののものか、そのほかのチタン酸化合物でも起こる可能性があるのか、また液性により変化が異なるかを推察するために、チタン酸ナトリウムでも同様の通水処理を行った。通水条件を表 5-3 に示す。模擬処理水の pH は、12 と 6 に調整した。

通水後のチタン酸化合物に対して 5.2.2 項と 5.2.3 項と同様の手法で XRD 分析と EDX 分析を行い、チタン酸化合物の X 線回折や化学組成の変化を検討した。分析に供した通水処理後のチタン酸化合物は、成分の変化を避けるために通水後に洗浄は行わず、また室温で乾燥した。

5.3.2. Sr 収着実験

異なる pH におけるチタン酸化合物の Sr 収着量を求めるために、チタン酸化合物を Sr 溶液に接触させる Sr 収着実験を行った。供給液の組成は、0.1-10 mmol/L $SrCl_2$、0.1 mol/L NaCl である。ポリプロピレン製ボトルに入れたチタン酸化合物 0.050 g に供試液 50 mL を加えた。振とう前に HCl（和光純薬社製、試薬特級）もしくは NaOH 溶液を混合液に添加し、混合液の pH を調整した。25˚C、5 時間の振とう後、孔径 0.45 µm の PTFE メンブレンにて固液分離を行った。液相の pH と Sr 濃度はガラス電極を用いた HM-30R とセイコー製の ICP-OES（SPS5000）にて測定した。液相の pH が 9 を超えるとき、CO_2 がない条件下で実験を行ったが、これは供試液中の Sr^{2+}が pH10 以上では $SrCO_3$ として沈殿する[54]からである。炭酸ガスを実験系から除去するために、供試液と pH 調整液には使用前の 30 分間に N_2 ガスを吹き込み、また供試液と pH 調整液を添加する操作と pH 測定は N_2 環境下のグローブバック内で行った。

5.3.3. 酸-アルカリ滴定曲線

各チタン酸化合物について陽イオンや陰イオンとの反応量を評価するために、酸-アルカリ滴定を行った。チタン酸化合物 0.075 g と 0.1 mol/L NaCl 溶液 75 mL で調製した懸濁液に、HCl 溶液または NaOH 溶液を滴定することで滴定曲線を取得した。ガラス容器に入れた懸濁液はチタン酸化合物の粒を潰さないように fish-clip®にてガラス容器底面に接触しないように保持した撹拌子にて撹拌するとともに、懸濁液中の CO_2 を除去するために湿潤させた N_2 ガスを吹き込んだ。懸濁液への酸とアルカリの添加は、Eppendorf 社の固定型マイクロピペットである Eppendorf Reference 2 にて行った。懸濁液の pH は、ガラス電極を用いた HM-30R にて測定した。pH の平衡は、30 分間の pH 変動が±0.1 の範囲となることで判断した。

5.3.4. XPS 分析

チタン酸化合物表面を構成する元素の結合状態を求めることで、チタン酸化合物による

Sr の収着機構に関する示唆を得るために、XPS 分析を行った。XPS 分析は ESCA 社の JPS-9200 により行った。XPS スペクトルは Mg Kα radiation ($h\nu$ = 1253.6 eV)にて測定した。分析チャンバーの圧力は大よそ 5×10^{-8} Pa とした。結合エネルギーのシフトは C 1s peak の 285.0 eV を内部標準とし、補正した。なおチタン酸化合物は室温にて乾燥後、分析に供した。

5.4. 結果と考察

5.4.1. 通水によるチタン酸化合物の反応と化学組成の変化

チタン酸化合物に通水した模擬処理水の組成と通水条件を表 5-4 に示す。SrTreat を充填したカラムに pH12 の模擬処理水を通水したとき、カラムからの吐出液の Na^+と Cl^-濃度は模擬処理水から変化しなかった。また吐出液分画の K^+濃度と pH は図 5-2 のように変化した。左軸はカラム吐出液の分画の K^+濃度[mol/L]（C）を模擬処理水の K^+濃度[mol/L]（C_0）で割って求めた。横軸はそれまでの吐出液量[mL]の総計 を SrTreat の体積[cm^3]で割った模擬処理水の通水量[mL/cm^3]である。初期の K^+の C/C_0 は、カラムから吐出した溶液の K^+濃度が 42BV まで定量下限値未満であったので、算出できなかったが、その後は C/C_0 は 1.0 となった。そのため、K^+は SrTreat に飽和量まで収着されたといえる。吐出液の pH は通水初期には模擬処理水より低く、その pH は 11.2 であった。H^+が SrTreat より放出されたため、初期の分画にて pH が減少したと思われる。吐出液分画の Ti 濃度は 0.58 μmol/L 以下であり、総排出 Ti 量は 7.5 mg と算出され、カラムに充填した SrTreat 量に対して無視できる量であった。通水後の SrTreat の EDX 分析結果は、Ti、Na、K が 69、27、1.6 mol%であり、$Na_xK_yH_{(2-x-y)}TiO_3$ と仮定したとき、通水後の SrTreat の化学組成は $Na_{0.39}K_{0.023}H_{1.6}TiO_3$ と算出された。多核種除去設備の吸着塔では SrTreat を使用開始したのち、数日間でその化学組成は、未使用のものより変化していることが示唆された。

チタン酸ナトリウムを充填したカラムに pH12 及び pH6 の模擬処理水を通水したときもカラムからの吐出液の Na^+と Cl^-濃度は模擬処理水から変化しなかった。この時の K^+濃度と pH の変化を図 5-3 と図 5-4 に示す。pH12 の模擬処理水を通水したとき、K^+濃度は 35BV まで定量下限値未満であり、その後 C/C0 が 1.0 まで増加した。225BV までに K^+が飽和量までチタン酸ナトリウムに収着されたことが分かった。SrTreat と同様にカラムからの吐出液の pH は模擬処理水より低く、チタン酸ナトリウムからの H^+の放出が推察された。しかし最低で pH11.5 と、SrTreat 充填カラムから初期に吐出した溶液の pH より高く、また、pH 増加の程度は SrTreat より遅く、H^+放出反応の進行は SrTreat より遅いことが推測された。チタン酸ナトリウムに pH6 の模擬処理水を通水したときも、カラムからの吐出液中の K^+濃度は通水初期に定量下限値未満となった。しかし 194BV まで定量下限値未満であり、チタン酸ナトリウムへの K^+の収着は接触液の pH が高い方が素早く進むことが想定された。カラムからの吐出液の pH は通水初期には 11.7 と、模擬処理水より高くなり、チタン酸ナトリウムより OH^-が接触液に放出されたことが示唆された。カラムからの吐出液の pH は微減を続け、624BV には pH10.4 となり、それ以降はほぼ一定の値となった。OH^-の放出は式(5.1)に示し

た加水分解が SrTreat と同様に起こったと解釈した。模擬処理水の液性により、K^+の収着速度や放出されるイオンが異なることが明らかとなった。

図 5-5 に通水後のチタン酸化合物に対する XRD 分析の結果を示す。チタン酸化合物を由来とするピークに大きな変化はなく、通水による X 線結晶構造回折への影響は少なかった。

pH12 の模擬処理水を通水したのちのチタン酸ナトリウムに対して EDX 分析を行ったところ、Ti、Na、K が 72、26、1.7 mol%でそれぞれ検出された。pH6 の模擬処理水の通水後には、72、26、2.1 mol%がそれぞれ検出された。$Na_xK_yH_{(2-x-y)}TiO_3$ と仮定したとき、通水後のチタン酸ナトリウムの化学組成は pH12 の模擬処理水では $Na_{0.37}K_{0.023}H_{1.6}TiO_3$ と、pH6 の模擬処理水では $Na_{0.36}K_{0.030}H_{1.6}TiO_3$ と算出された。K は pH が低い模擬処理水条件でよりチタン酸ナトリウムに収着されることが分かった。

5.4.2.　Sr 収着実験

チタン酸化合物における Sr の収着割合を式(3.2)より算出した。未使用のチタン酸化合物の Sr 収着割合の pH 依存性を図 5-6 に示す。SrTreat とチタン酸ナトリウムは pH2 から pH4 までの供給液では Sr を収着しなかった。SrTreat では、pH の上昇に伴って収着割合が増加した。それぞれの pH においてチタン酸ナトリウムは SrTreat と比較し、Sr を収着しなく、また pH7 以上で Sr 収着割合の pH 依存性が小さくなった。酸化チタンの Sr 収着割合は中性域では最も低いが、pH12 ではチタン酸ナトリウムよりも高い割合となった。pH12 では、チタン酸ナトリウムと酸化チタンでは、酸化チタンの方がいずれの平衡 Sr 濃度でも Sr 収着割合が高かった。平衡溶液の条件である pH12 では H が少ないため、金属収着が盛んとなり、金属イオンが酸化チタンの構造中に入りやすい条件である。平衡溶液の pH が 12 の条件では、Na が脱離して Sr が収着されるチタン酸ナトリウムより酸化チタンは少ない反応のステップ数で Sr を収着するため、Sr 収着割合がチタン酸ナトリウムよりも酸化チタンの方が大きくなったと考えられる。

図 5-7 に未使用と通水処理後の SrTreat の Sr 収着割合を示した。SrTreat への Sr 収着割合は平衡 Sr 濃度が 0.01~5 mmol/L の時に、通水処理後は減少していた。SrTreat 表面の Na の一部が通水処理後には H や K と交換していることが EDX 分析の結果から示唆されるが、この変化が SrTreat の Sr 収着割合の低下を引き起こしたと思われる。図 5-8 に未使用と通水処理後のチタン酸ナトリウムの Sr 収着割合を示した。pH12 の模擬処理水を通水した後のチタン酸ナトリウムの Sr 収着割合は未使用のものより低い傾向があり、pH6 の模擬処理水を通水した後のチタン酸ナトリウムの Sr 収着割合はそれらよりも低かった。チタン酸ナトリウム表面の Na の一部が通水処理後に H や K と交換していることが EDX 分析より確認されており、この変化がチタン酸ナトリウムによる Sr 収着能の低下の原因であると考える。また、通水した模擬処理水の pH が低いほど Sr 収着割合が低い要因として、式(5.1)に示した加水分解が SrTreat と同様にチタン酸ナトリウムでも起こり、チタン酸ナトリウムの構造がより変化したためと考える。

5.4.3. 酸-アルカリ滴定

図 5-9 に滴定曲線と理論ブランク滴定曲線を示した。H^+に対する緩衝能は未使用の SrTreat で最も大きく、通水後の SrTreat では低下した。酸化チタンの H^+に対する緩衝能は低く、チタン酸ナトリウムの緩衝能は酸化チタンよりも有意に高かった。酸化チタンの末端基に Na を修飾する操作を行うのみで、H^+に対する緩衝能が増加することを確認できた。OH^-に対する緩衝能はいずれのチタン酸化合物でも低かった。pH6 の模擬処理水を通水したチタン酸ナトリウムでは、加水分解が進み、構造中の Na が減少したため、H^+に対する緩衝能が低下したことで、Sr 収着割合が低下したと推察される。

SrTreat とチタン酸ナトリウムは分散した段階で約 pH10 となった。Ludwig らは TiO_2（アナターゼ）の反応式を式(5.2)-(5.4)としており、0.1 mol/L KNO_3 溶液中では pH5 以下では $(TiOH)(TiOH_2)^+$が、pH5-8 では$(TiOH)_2$が、pH8-11 では$(TiOH)(TiO)^-$が、pH12 以上では$(TiO)^-_2$が優位な表面形であることを求めた[55]。

$$(TiOH)_2 + H^+ \rightleftarrows (TiOH)(TiOH_2)^+ \quad \cdots (5.2)$$

$$(TiOH)_2 \rightleftarrows (TiOH)(TiO)^- + H^+ \quad \cdots (5.3)$$

$$(TiOH)_2 \rightleftarrows (TiO)^-_2 + 2H^+ \quad \cdots (5.4)$$

本研究で使用した SrTreat とチタン酸ナトリウムもその組成は EDX 分析により Ludwig らの TiO_2 に Na が修飾されたのみであると分かるため、酸-アルカリ滴定時の化学反応は式(5.5)-(5.7)と想定される。

$$(TiOX)_2 + H^+ \rightleftarrows (TiOX)(TiOXH)^+ \quad \cdots (5.5)$$

$$(TiOX)_2 \rightleftarrows (TiOX)(TiO)^- + X^+ \quad \cdots (5.6)$$

$$(TiOX)_2 \rightleftarrows (TiO)^-_2 + 2X^+ \quad \cdots (5.7)$$

ここでチタン酸化合物を構成する H と Na を X とする。SrTreat またはチタン酸ナトリウムの懸濁液の pH が 10 であることから、SrTreat またはチタン酸ナトリウムの優位な化学形は$(TiOX)(TiO)^-$となり、アルカリ滴定では式(5.7)の右への反応が起こり、$(TiO)^-_2$ となり、酸滴定では$(TiOX)(TiO)^-$に H^+が順に付加され、$(TiOX)(TiOH)$を経て、pH5 以下では$(TiOX)(TiOH_2)^+$が優位な化学形となったと考える。チタン酸ナトリウムよりも SrTreat との H^+の反応量は多く、式(5.5)の右への反応と式(5.6)の左への反応が SrTreat ではより多く生じたと思われる。

酸化チタンは、EDX 分析結果より、Ludwig らの TiO_2 と同じ構成元素であるとみなせるため、pH による化学形の割合や反応式は式(5.2)-(5.4)と考える。酸化チタンで調製した懸濁液では、約 pH7 のため、優位な化学形は$(TiOH)_2$であると想定され、化学形はアルカリ滴定で

は、(TiOH)(TiO)$^-$ののち、(TiO)$^-_2$となり、酸滴定では(TiOH)(TiOH$_2$)$^+$と変化した。

5.4.4.　チタン酸化合物表面構造と Sr 収着能の関係

通水処理や Sr 収着による SrTreat の元素結合状態の変化を議論するために、未使用の SrTreat、pH12 の模擬処理水通水後の SrTreat、及び平衡 pH が 12 の時の Sr 収着後の SrTreat に対して XPS 分析を行った。Ti、O、Na、K、Sr に当たる結合エネルギー範囲を、図 5-10 に示す。図 5-10(a)では、456 eV と 462 eV のピークを Ti 2p$_{3/2}$ と Ti 2p$_{1/2}$ [56]と帰属した。また図 5-10(b)O1s の 527.5 eV と 531.5 eV の結合エネルギーのピークは、格子酸素と OH 結合を表す[57]。格子酸素のピークを O$_L$、OH 結合のピークを O$_H$ と呼ぶ。格子酸素は金属原子と酸素の結合を表す。

図 5-10(a)に示した Ti の 2p 軌道と帰属された二つのピーク強度は未使用の SrTreat から pH12 の模擬処理水を通水した SrTreat で低くなり、それらよりも平衡 pH が 12 での Sr 収着後の SrTreat で低くなった。また Ti2p$_{3/2}$ のピーク位置は未使用の SrTreat から低エネルギー側に模擬処理水通水後、Sr 収着後は移動している。2 つのピークが低エネルギー側へ移行することは Ti^{3+}が増加し Ti^{4+}が減少することを意味している[56, 58]。そのため、図 5-10(a)からは、pH12 の水溶液との接触により、SrTreat 表面では Ti^{3+}が増加することが示唆された。図 5-10(b)に示した結合エネルギー範囲のスペクトル形状は 3 つの SrTreat で異なった。pH12 の模擬処理水を通水したものや平衡 pH が 12 で Sr を収着させたものでは O$_L$ の強度が低くなり、O$_H$ の強度が高くなった。3 つの SrTreat における O$_L$ と O$_H$ のピーク位置と O$_L$/O$_H$ 比を表 5-5 に示す。O$_H$ に対する O$_L$ の強度が pH12 の水溶液との接触により明らかに低下したこと、Sr 収着操作では、通水操作よりも O$_L$/O$_H$ 比を低下させることが明らかとなった。Ti 2p 軌道と O 1s 軌道の XPS スペクトルより、SrTreat の Ti と O の化学結合状態は水溶液の接触により変化することが明確になった。

図 5-10(c)~(e)には示した SrTreat に付随する元素の結合エネルギー範囲を示した。未使用と模擬処理水を通水した SrTreat の Na 1s のピーク位置は 1069.5 eV 付近となり、NaCl の Na のピーク位置 1072 .1 eV [59]と異なり、含水チタン酸ナトリウムに含まれる Na に特有のピーク位置であると思われた。一方、Sr を収着させた SrTreat では 1071.8 eV と、検出された Na1s 軌道のピークは NaCl に帰属されると推察され、Sr を収着させた SrTreat に含まれる Na は SrTreat に結合しているものではないと考えられた。図 5-10(d)に示した通水処理後の K2p$_{3/2}$ の結合エネルギー範囲に見られたピークは 284.7 eV と 289.3 eV であり、K や KCl の 294-295 eV や 292.9 eV [59]と異なり、SrTreat と結合した K の結合エネルギーが観察されたと思われた。図 5-10(e)では 136.1 eV にピークが観察された。Sr のピーク位置は 134.5 eV であり、SrO のピーク位置は 135.4 eV である[59]。観察されたピークはどちらの化学状態とも異なるピークであると思われる。Sr 3d$_{5/2}$ のピーク位置は、Sr を含む金属酸化物において、同伴する元素や Sr と同伴元素の混合比により異なる[60]ため、Sr とも SrO とも異なるピーク位置は SrTreat に収着された Sr は SrTreat と確実に結合していることを示唆している。以

上より、未使用の SrTreat にて検出された Na、模擬液通水後の SrTreat で検出された K、平衡 pH が 12 の Sr 収着バッチ実験で得られた SrTreat で検出された Sr は SrTreat の構造と化学結合していることが確認された。

SrTreat とチタン酸ナトリウムは構成元素が大きく違わないが、Sr 収着挙動や酸-アルカリ滴定曲線が異なった。また SrTreat では通水後に Sr 収着能が低下した。以上の 2 点の疑問に対する示唆を得るためにいくつかのチタン酸化合物について行った XPS 分析の結果を議論した。図 5-11 に未使用のチタン酸化合物の Ti、O、Na に当たる結合エネルギー範囲を、表 5-6 に確認したピークの位置と強度比を示した。

チタン酸ナトリウムと酸化チタンの Ti 2p の 2 つのピーク位置は 0.2-0.7 eV の範囲でそれぞれ異なっていた。材料中の Ti の含有量が少ないと、Ti の 2 つのピーク位置が高エネルギー側に移動する現象が確認されており[61]、かつ 2 つのピークが高エネルギー側へ移行することは Ti^{3+}が減少し Ti^{4+}が増加することを意味している[56, 58]。酸化チタンの末端基への Na の修飾により、Ti^{4+}の割合が増加したと確認された。O_L/O_H 比はチタン酸ナトリウムで酸化チタンより高く、修飾した Na が O_L ピークの強度増加の要因となったと考えられる。

SrTreat とチタン酸ナトリウムの Ti $2p_{3/2}$ と Ti $2p_{1/2}$ の強度比は SrTreat で高くなり、Ti のピーク位置が SrTreat ではチタン酸ナトリウムより低エネルギー側にあった。これより、両チタン酸ナトリウムの Ti^{4+}の 2p 軌道のエネルギー順位には差があり、SrTreat の方がチタン酸ナトリウムより Ti^{3+}の割合がわずかに多いことが明らかになった。また SrTreat の O_L/O_H 比はチタン酸ナトリウムよりも高く、かつ図 5-11(c)に示したように Na のピーク強度は SrTreat の方が高い。チタン酸ナトリウムと酸化チタンで得られた考察より、末端基の Na が多いために O_L/O_H 比が高くなったと考える。以上より、SrTreat とチタン酸ナトリウムでは表面構造に差異があり、それらのいずれかもしくは全てが Sr 収着能を決めていると思われる。

図 5-10 で示したように、模擬処理水を通水した SrTreat では Ti と O の結合状態が変化していた。すなわち模擬処理水を通水した SrTreat では、O_L ピークのピーク位置が低エネルギー側にシフトし、O_L/O_H 比は小さくなっていた。それと同時に Na 1s のピーク強度は小さくなった。チタン酸ナトリウムと酸化チタンに対する XPS 分析の結果と、カラムへの模擬処理水の通水時に排出された Ti はカラムに充填した SrTreat と比べ無視できる量であることから、O_L/O_H 比の減少は SrTreat の骨格である Ti-O 結合の減少と考えるよりも、末端に修飾された Na の減少が原因であると考えられる。模擬処理水を通水した後の SrTreat の表面の化学結合状態は明らかに変化したことが確認でき、これらの変化が通水後の SrTreat にて Sr 収着割合が低下したことと関連があると思われる。

通水前後の SrTreat 表面の XPS 分析と Sr 収着実験の結果から、多核種除去設備に供された SrTreat は使用を開始した初期段階で未使用のものから表面構造が変化し、Sr 収着量も未使用の SrTreat の性能で求めた Sr 量よりも少ないと推定する。そのため未使用の SrTreat における Sr 収着能を利用して求めた使用済み SrTreat の Sr 含有量は、実際よりも過大量とな

ると想定する。Sr 含有量を過大評価することは処理設備への過大な遮蔽構造の要求や、処分方法の決定に必要な議論の増加また過度な処分上の措置を招くこととなり、使用済みSrTreat の処理・処分に係る費用の増大につながる。

5.5. まとめ

福島第一原子力発電所で発生している放射性汚染水を除染する多核種除去設備に供用されている SrTreat は、供用の初期には収着する物質をほとんど含まない処理水を通水されることとなる。この長時間にわたって水と接触している間に、SrTreat の Sr 収着サイトの構造が変化することが想定された。構造変化により SrTreat の Sr 収着能が変化した場合、使用済み SrTreat が発生した時点での放射能インベントリ量が今後行われるであろう推算と異なることになり、一時保管後の処理・処分の評価や実施において許容されない誤差が生まれる可能性が考えられた。そこで、模擬処理水を通水した SrTreat に対して Sr 収着バッチ実験、酸-アルカリ滴定、XPS 分析を行い、SrTreat の Sr 収着能の変化と変化の要因を検討した。また通水液の液性による Sr 収着能の変化の程度の違いの検討を行うとともに、SrTreat における通水時の変化は加水分解による変化が主であると想定し、SrTreat が完全に加水分解した状態の酸化チタンを調製し、Sr 収着バッチ実験を実施した。

pH12 の模擬処理水を通水した SrTreat の X 線結晶回折に大きな変化はなかったが、その化学組成は $Na_{0.69}H_{1.3}TiO_3$ から $Na_{0.39}K_{0.023}H_{1.6}TiO_3$ に変化した。SrTreat への Sr 収着割合は平衡 Sr 濃度が 0.01~5 mmol/L の時に、通水処理後は減少しており、EDX 分析から算出された化学組成の変化が SrTreat の Sr 収着割合の低下を引き起こしたと思われた。酸滴定により表わされた H^+に対する緩衝能は未使用の SrTreat で最も大きく、通水後の SrTreat では低下した。Ti 2p 軌道と O 1s 軌道の XPS スペクトルより、SrTreat の Ti と O の化学結合状態は水溶液の接触により変化することが明確になった。また XPS 分析にて未使用の SrTreat で検出された Na、模擬処理水を通水した後の SrTreat で検出された K、平衡 pH が 12 の Sr 収着バッチ実験で得られた SrTreat で検出された Sr は SrTreat の構造と化学結合していることが確認された。模擬処理水を通水した後の SrTreat の表面の化学結合状態は明らかに変化したことを確認でき、これらの変化が通水後の SrTreat にて Sr 収着割合が低下したことと関連があると思われた。

SrTreat の議論を補完するために用いたチタン酸ナトリウムでは、pH12 の模擬処理水または pH6 の模擬処理水を通水したとき、前者では通水中には H^+が放出され、後者では加水分解により OH^-の放出が確認された。どちらの模擬処理水の条件でも通水後のチタン酸ナトリウムの X 線結晶回折に大きく変化はなく、その化学組成はそれぞれ $Na_{0.37}K_{0.023}H_{1.6}TiO_3$ と $Na_{0.36}K_{0.030}H_{1.6}TiO_3$ になった。pH12 の模擬処理水を通水した後のチタン酸ナトリウムの Sr 収着割合は未使用のものより低い傾向があり、pH6 の模擬処理水を通水した後のチタン酸ナトリウムの Sr 収着割合はそれらよりも低かった。pH6 の模擬処理水の通水時には加水分解が継続的に生じていたため、よりチタン酸ナトリウムの構造が変化し、Sr 収着割合の低

下を引き起こしたと推察した。酸滴定により測定された酸化チタンの H^+に対する緩衝能は低く、チタン酸ナトリウムの緩衝能は酸化チタンよりも有意に高かった。酸化チタンの末端基に Na を修飾する操作を行うのみで、H^+に対する緩衝能が増加することを確認できた。また pH6 の模擬処理水を通水したチタン酸ナトリウムでは、加水分解が進み、構造中の Na が減少したため、H^+に対する緩衝能が低下したことで、Sr 収着割合が低下したと推察された。

多核種除去設備に供された SrTreat は使用を開始した初期段階で未使用のものから表面構造が変化し、Sr 収着量も未使用の SrTreat の性能で求めた Sr 量よりも少ないと推定する。また処理水の pH が低い場合には SrTreat に加水分解が起こり、Sr 収着量の低下がより大きくなることが想定された。多核種除去設備の稼働により発生する使用済み SrTreat の Sr 含有量は、未使用の SrTreat における Sr 収着能を利用して求めた Sr 含有量よりも少ないと考えられる。Sr 含有量を過大評価することは処理設備への過大な遮蔽構造の要求や、処分方法の決定に必要な議論の増加また過度な処分上の措置を招くこととなり、使用済み SrTreat の処理･処分に係る費用の増大につながるため、より正確な Sr 含有量を求めることが重要である。

本検討にて、供用中の SrTreat の Sr 収着能の低下量が示されたことから、福島第一原子力発電所で発生している使用済み SrTreat の放射能インベントリの推算値をより不確実性の小さい値にて、算出可能とした。

表 5-1　チタン酸化合物の EDX 分析で得た元素割合

	[mol%]*		合計
	Ti	Na	
SrTreat	66	34	100
チタン酸ナトリウム	70	30	100
酸化チタン	96	3.7	100

* 3 分析点の平均

表 5-2　元素割合から見積もったチタン酸化合物の化学組成

	化学組成
SrTreat	$Na_{0.64}H_{1.5}TiO_3$
チタン酸ナトリウム	$Na_{0.43}H_{1.6}TiO_3$
酸化チタン	$Na_{0.039}H_{2.0}TiO_3$

表 5-3　チタン酸化合物充填カラムと模擬処理水の通水条件

		SrTreat	チタン酸ナトリウム	
	模擬処理水の pH	12.0	12.0	5.8
カラム	直径 [mm]	15	15	15
	体積 [cm^3]	38.0	35.2	35.0
	重量 [g]*	34	36.2	33.2
通水状況	平均流速 [mL/min]	5.8	5.9	5.7
	平均空間速度 [h^{-1}]	9.1	10.1	8.8
	時間 [h]	99	52	98
	通水量 [L]**	34	18	30

*校正値を持つ液量計により 3 回測定して求めたかさ密度 0.89 g/cm^3 にて体積から換算した。

**カラムから吐出液量の総計。

表 5-4　イオンクロマトグラフィ分析により得た模擬処理水の各元素濃度

		SrTreat	チタン酸ナトリウム		参考
pH 条件		12.0	12.0	5.8	：海水濃度[34]
模擬処理水中の元素濃度 [mol/L]	Na^+	0.16	0.17	0.15	0.468
	K^+	0.0034	0.0034	0.0030	0.0102
	Cl^-	0.15	0.17	0.15	0.546

表 5-5　未使用の SrTreat と処理操作後の SrTreat における O_L/O_H 比

	ピーク位置		ピーク強度比
	O_L	O_H	O_L/O_H
未使用の SrTreat	527.8	531.2	3.0
模擬処理水(pH12)通水後の SrTreat	527.2	531.8	0.52
Sr 収着操作後の SrTreat	526.4	532.1	0.21

表 5-6　チタン酸化合物の XPS 分析で得られたピーク強度の比

(a) Ti

	ピーク位置		ピーク強度比
	Ti $2p_{3/2}$	Ti $2p_{1/2}$	Ti $2p_{3/2}$ / Ti $2p_{1/2}$
未使用の SrTreat	456.2	461.4	3.6
チタン酸ナトリウム	456.4	462.1	3.1
酸化チタン	456.2	461.9	3.6

(b) O

	ピーク位置		ピーク強度比
	O_L	O_H	O_L/O_H
未使用の SrTreat	527.8	531.2	2.9
チタン酸ナトリウム	528.0	531.8	1.7
酸化チタン	527.7	531.8	0.85

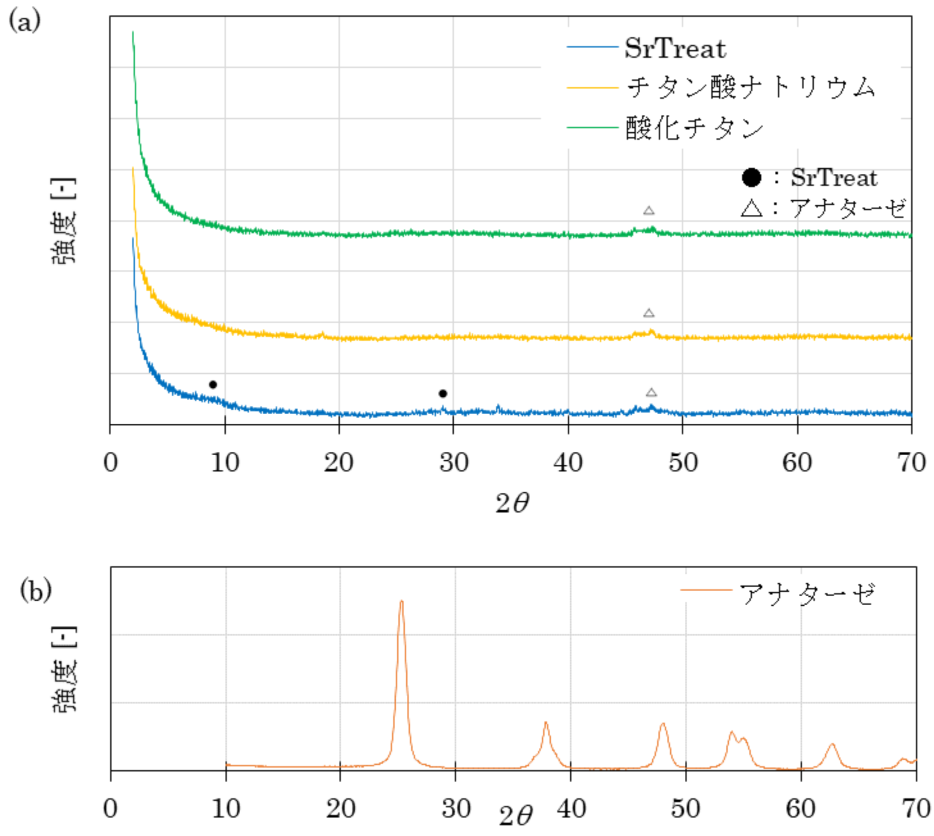


図 5-1　未使用のチタン酸化合物の XRD スペクトルとアナターゼの XRD スペクトル[53]

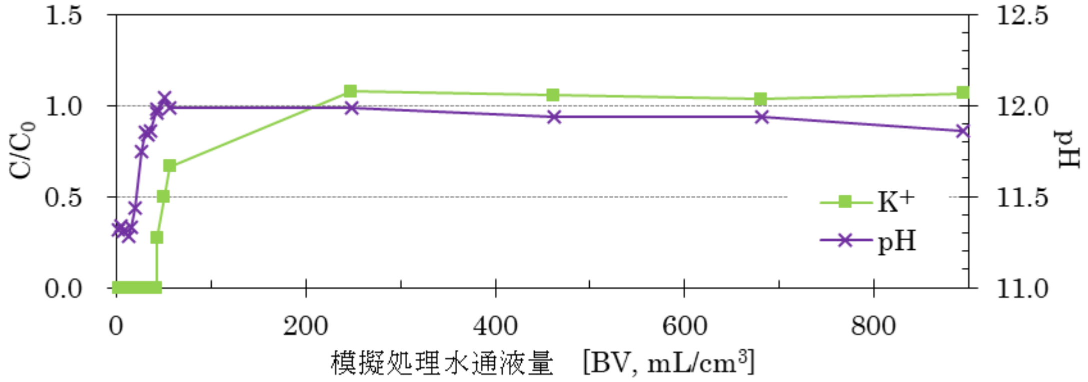


図 5-2　SrTreat に模擬処理水(pH12)を通水した際の吐出液の K^+濃度と pH の変動

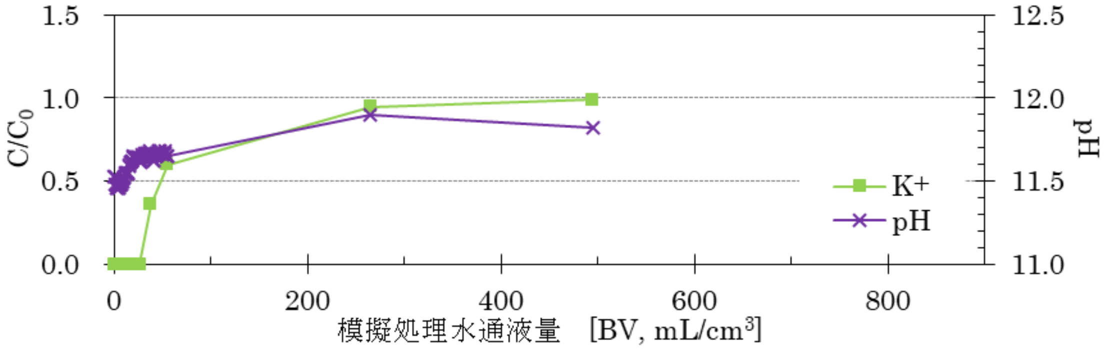


図 5-3　チタン酸ナトリウムに模擬処理水(pH12)を通水した際の
吐出液の K^+濃度と pH の変動

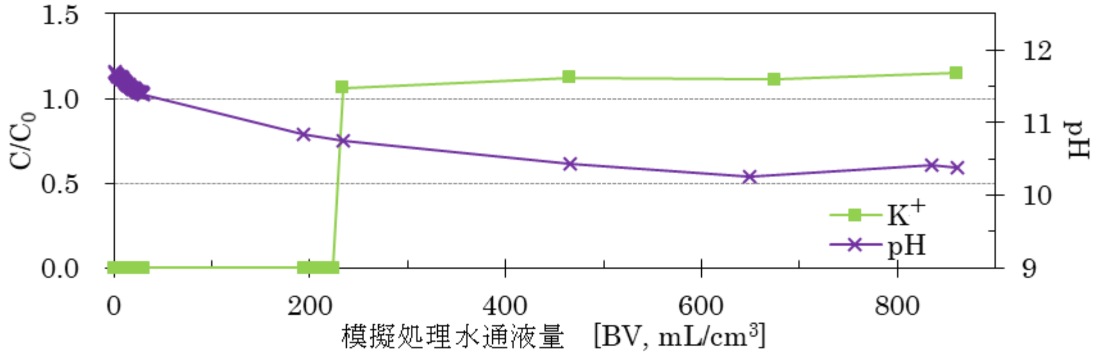


図 5-4　チタン酸ナトリウムに模擬処理水(pH6)を通水した際の
吐出液の K^+濃度と pH の変動

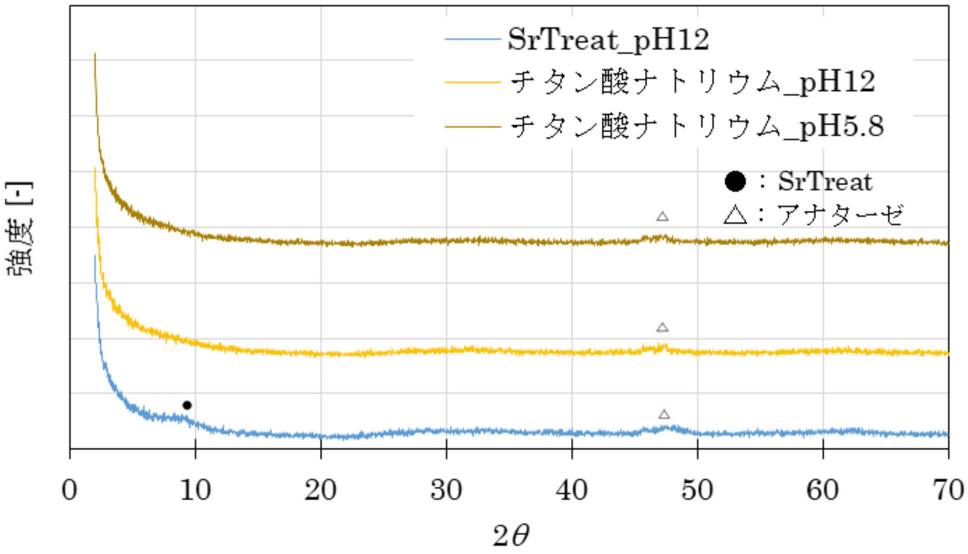


図 5-5　模擬処理水を通水した後のチタン酸化合物の XRD スペクトル

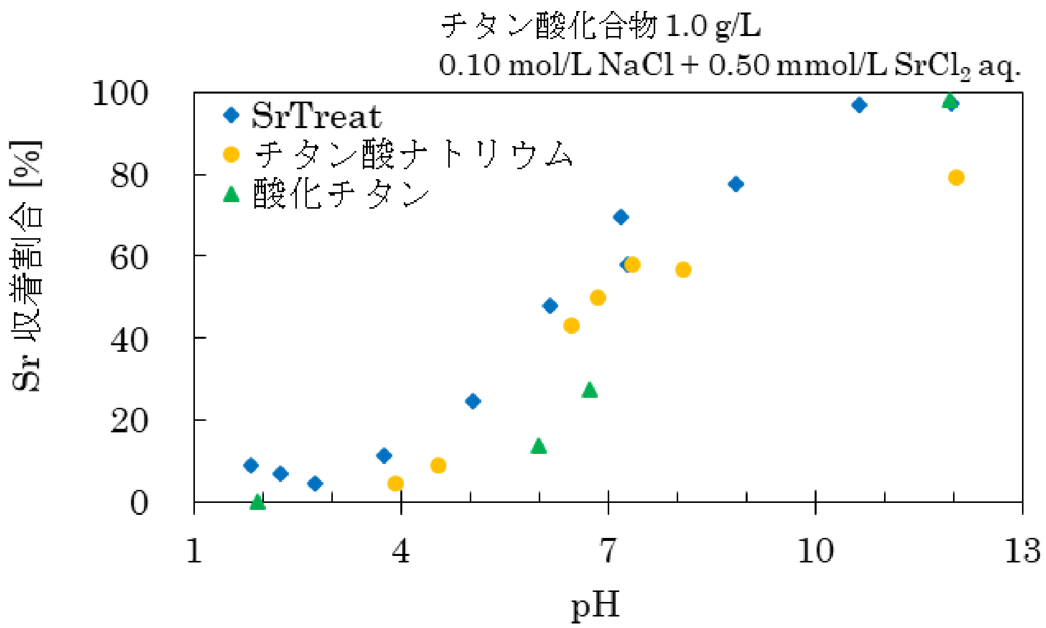


図 5-6　未使用のチタン酸化合物における pH による Sr 収着割合の変化

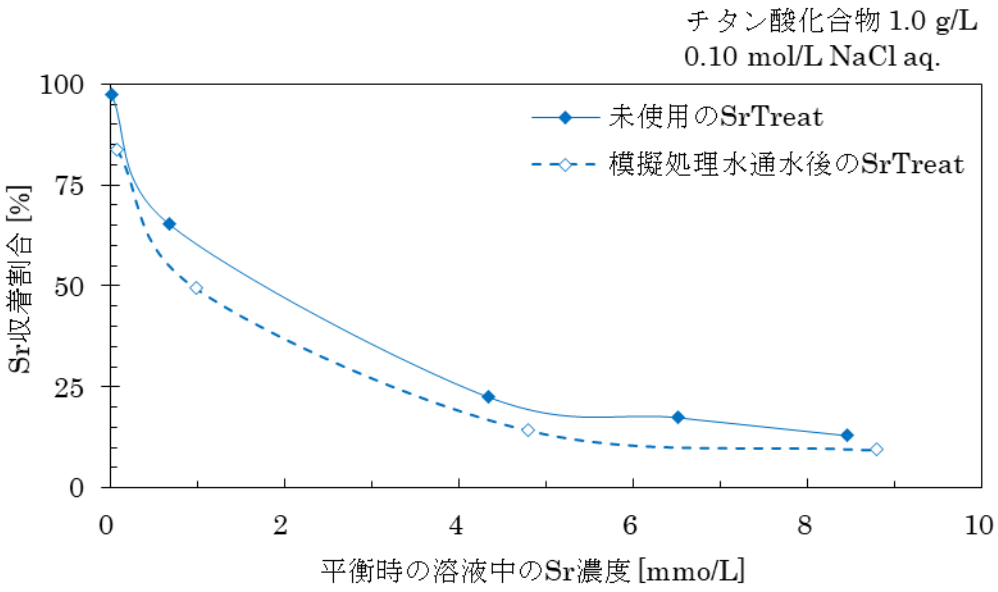


図 5-7　pH12 の時の未使用と通水処理後の SrTreat の Sr 収着割合

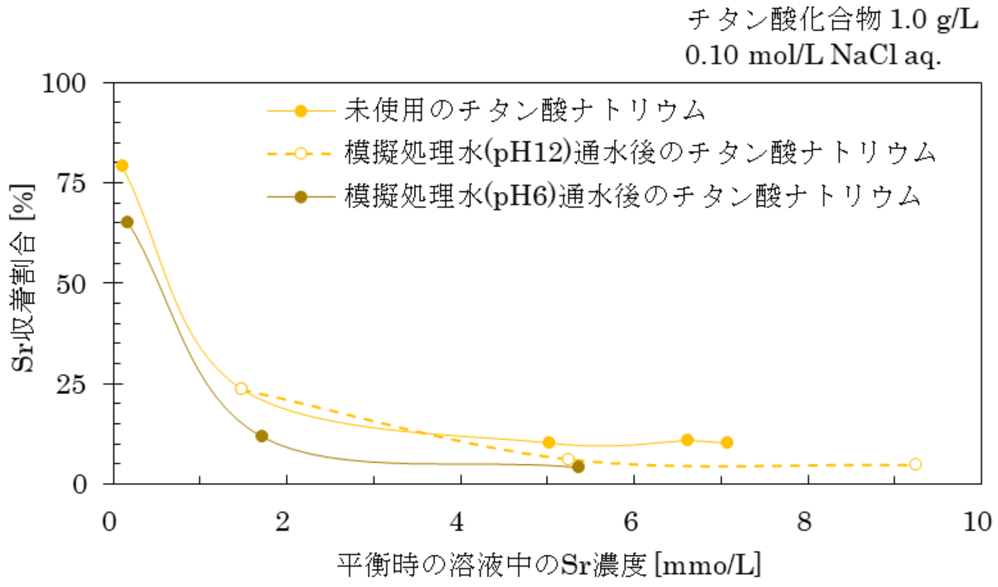


図 5-8　pH12 の時の未使用と通水処理後のチタン酸ナトリウムの Sr 収着割合

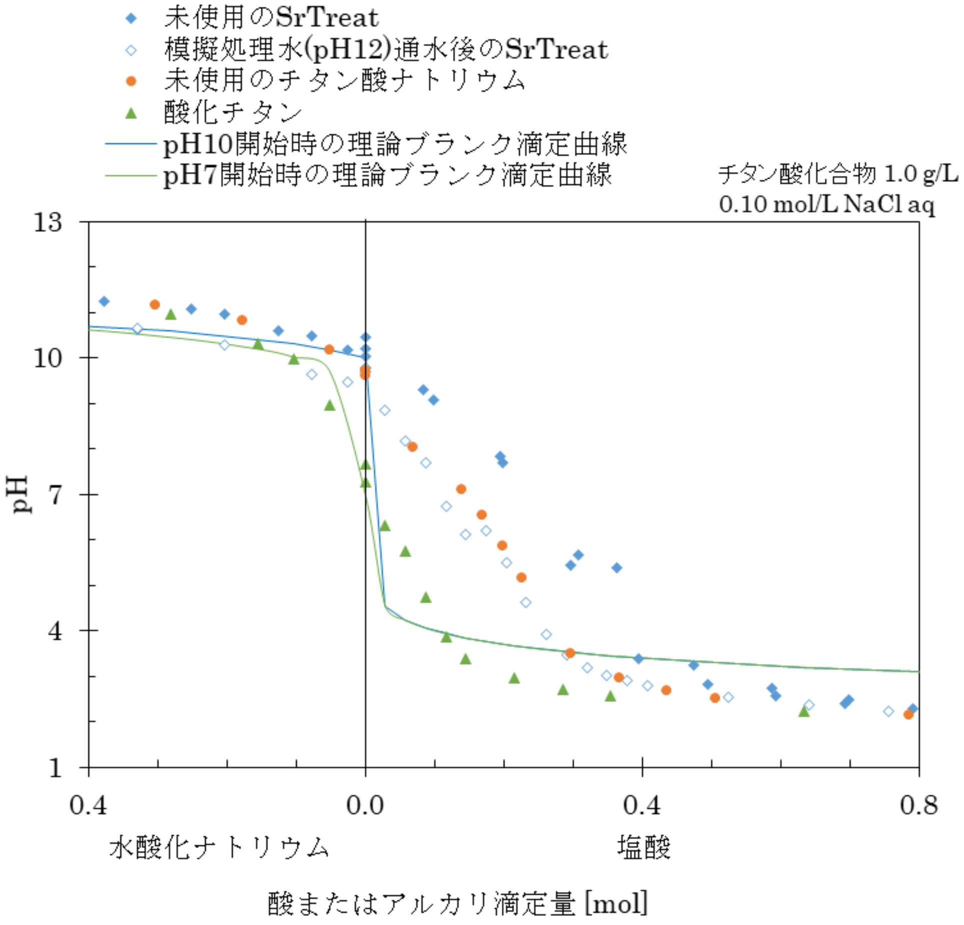
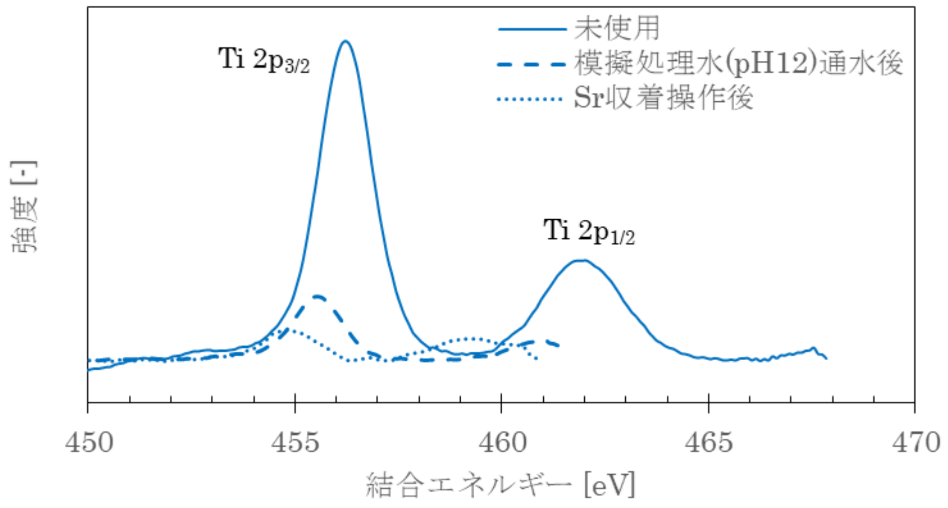


図 5-9　0.1 mol/L NaCl 溶液における未使用のチタン酸化合物と通水後の SrTreat の滴定曲線

(a) Ti2p1/2, Ti2p3/2



(b) O 1s

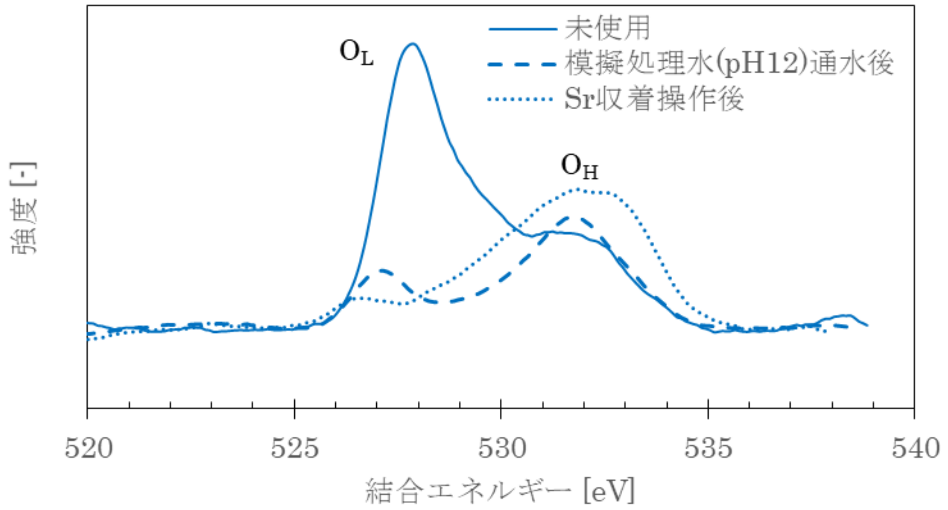
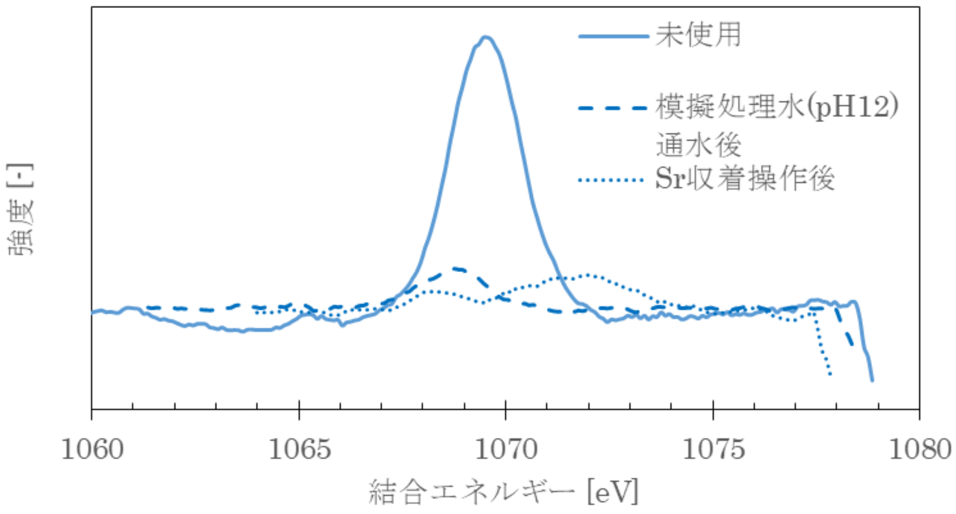


図 5-10　未使用の SrTreat と処理操作後の SrTreat の XPS スペクトル（1/3）

(c) Na 1s



(d) K2p3/2

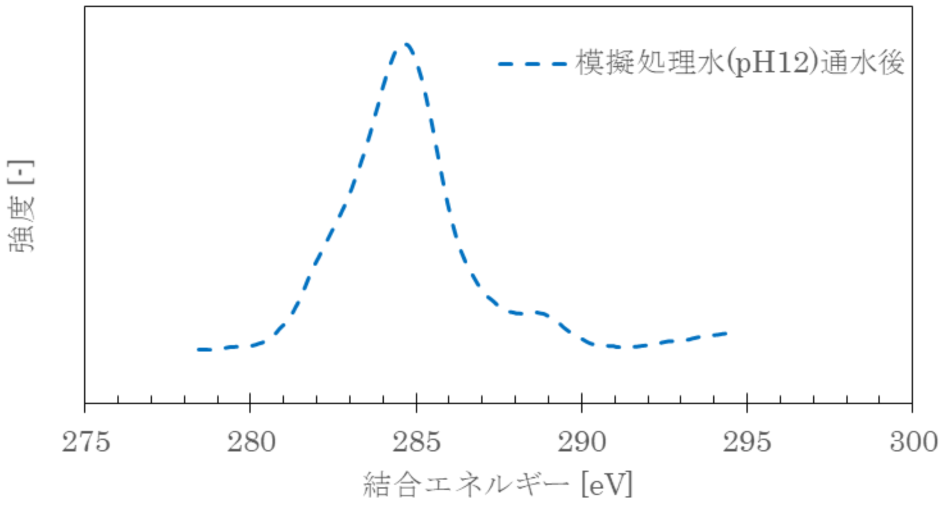


図 5-10　未使用の SrTreat と処理操作後の SrTreat の XPS スペクトル（2/3）

(e) Sr3d5/2

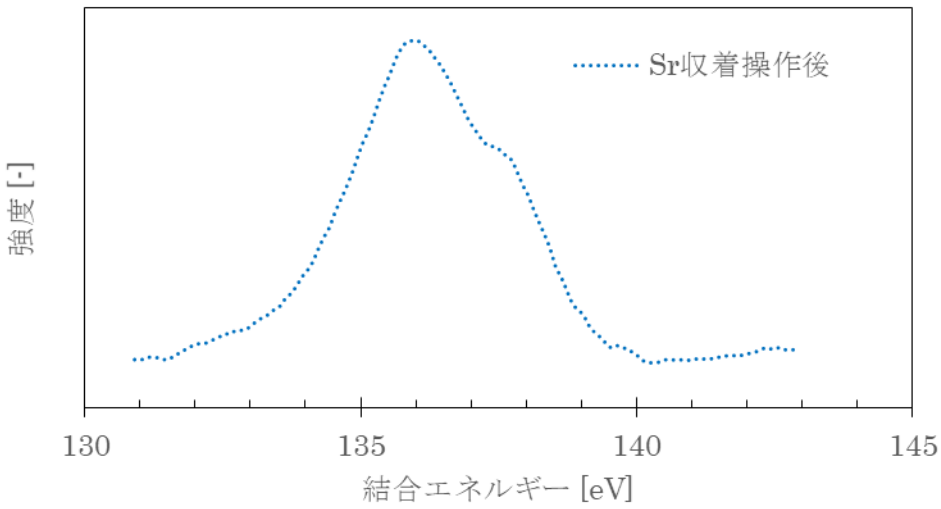
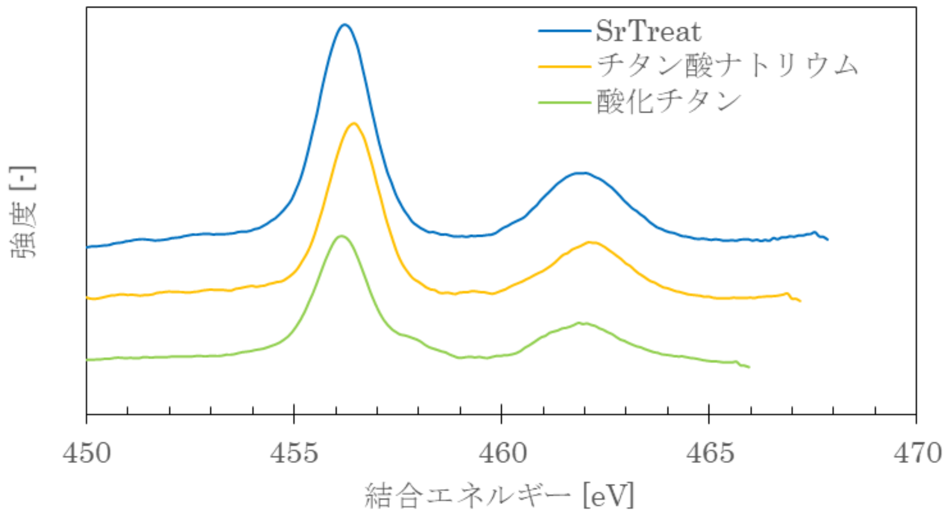


図 5-10　未使用の SrTreat と処理操作後の SrTreat の XPS スペクトル（3/3）

(a) Ti2p1, Ti2p3/2



(b) O1s

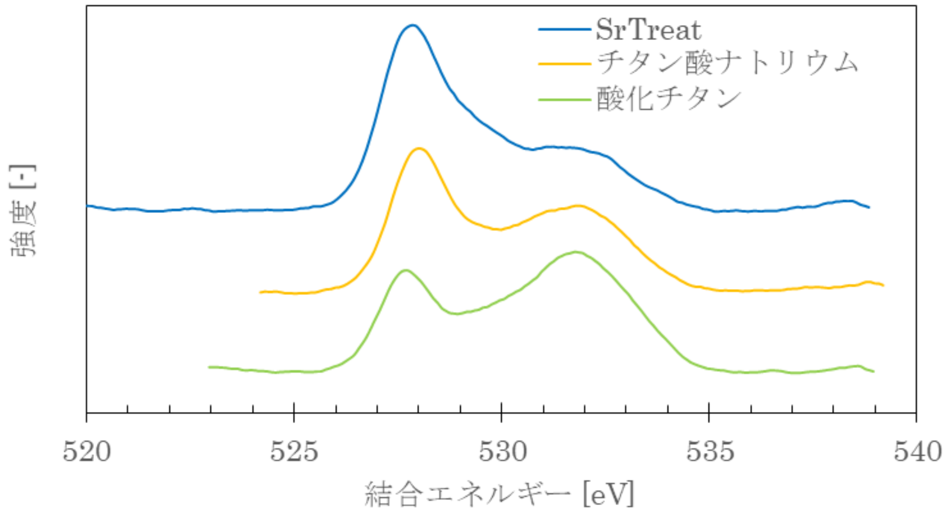


図 5-11　未使用のチタン酸化合物の XPS スペクトル、（a）Ti 2p の結合エネルギー範囲、（b）O 1s の結合エネルギー範囲、（c）Na 1s の結合エネルギー範囲（1/2）

(c) Na1s

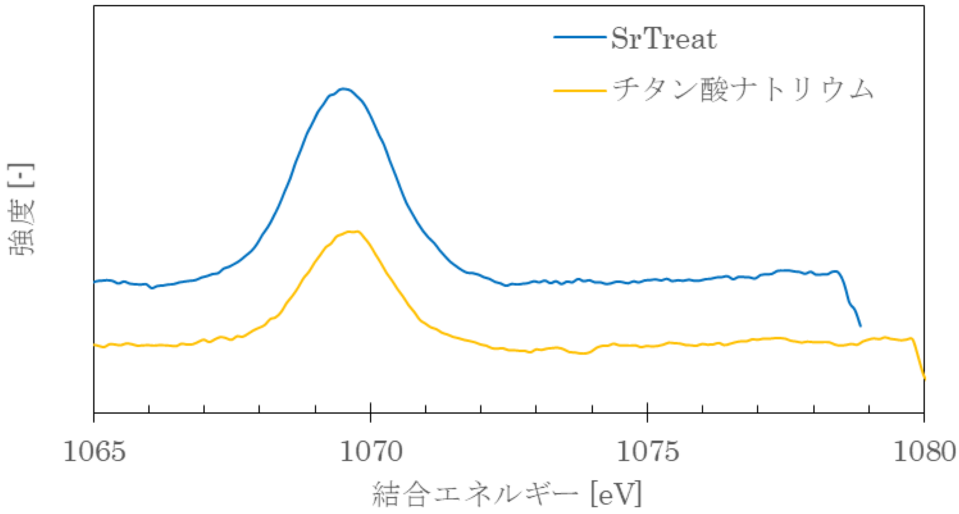


図 5-11　未使用のチタン酸化合物の XPS スペクトル、（a）Ti 2p の結合エネルギー範囲、（b）O 1s の結合エネルギー範囲、（c）Na 1s の結合エネルギー範囲（2/2）

第六章　結論

2011 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災により、福島第一原子力発電所では、原子炉格納容器が破損し、核燃料が溶融することで、核燃料に触れた放射性汚染水が発生している。過去の過酷事故においても核燃料と接触した放射性汚染水の処理を行ったことがあるが、福島第一原子力発電所で発生した放射性汚染水は、津波や燃料の緊急燃料冷却への海水の利用、地下水の建屋内への流入や雨水の侵入により、自然水を含むという特徴があり、また、地下水の流入により発生量が増大し続けるという特徴もある。このような特徴を持つ放射性汚染水を処理し、処理により発生した水処理二次廃棄物を処分したことはなく、水処理の手法や処分のための放射能インベントリの算出方法の検討結果は、福島第一原子力発電所のデコミッショニングだけではなく、今後同様の過酷事故が発生した際にも適用できるため、有用である。そこで福島第一原子力発電所で発生している放射性汚染水の組成や処理手法の課題の検討を通して、過酷事故で発生する自然水を含む放射性汚染水の処理方法と、Sr 除去で発生した水処理二次廃棄物の放射能インベントリ評価のために想定しておくべき事項を検討した。検討は Cs-137 とともに核燃料から高い濃度で溶解し、かつ比較的長半減期のため、水処理二次廃棄物に多く残存すると思われるが、水処理性能の評価やインベントリ評価を分析により行うことが難しい Sr-90 に関して実施した。

事故発生直後に、日本で放射性汚染水からの Sr-90 の除去に利用される予定である READ-Sr に関して、海水が混入した放射性汚染水への適用性を検討した。海水からの READ-Sr の元素収着割合は Sr と Ca が高く、その次に、Mg、K の順となった。READ-Sr の Sr 収着割合は海水混合率の増加に伴い減少した。Na、Mg、K、Ca のうち、READ-Sr において Sr との分離が最も難しい元素は Ca であった。福島第一原子力発電所の放射性汚染水を想定した放射性溶液にて実施した除染実験では、Mg、Ca 及び Sr 濃度が READ-Sr 添加後に減少しており、READ-Sr へ収着されたと考えられた。ここでも Ca と Sr の分離性は低かった。これらの検討より、READ-Sr は海水を含む放射性汚染水からの Sr 除去に適用できると思われたが、実使用には海水の混入による Sr 収着量の低下や、Ca と Sr の分離性の低さを考慮に入れる必要があることが明確になった。本検討により、Sr 除去設備では、Sr と Mg 及び Ca との分離性が重要な調査項目であることを事故発生後早期に示した。

READ-Sr にて、Sr と Mg や Ca との分離性が低く、Sr 収着量が海水により低下することが確認されたため、市販されている Sr 吸着剤の中で、自然水を含む放射性汚染水からの Sr 除去に最も適した吸着剤を探索した。検討の項目は、Sr 除去能に関するものではなく、福島第一原子力発電所の事故のような過酷事故にて想定される多量の放射性汚染水の処理手法で効果的に実施を行えるカラム法に適するかと、水処理二次廃棄物を安定して保管できるかに関しても検討の項目に加え、Sr 吸着剤を評価した。検討した Sr 吸着剤のうち、SW-KAZLS と含水チタン酸吸着剤、SrTreat の結果を示した。SW-KAZLS は海水を含む自然水に放射性 Sr よりも高い濃度で含まれる Ca を収着しなく、また Sr よりも Mg に対する選択性が他の吸着剤と比較し高いため、水処理二次廃棄物発生量の低減に有用な Sr 吸着剤であっ

た。しかし、ガラスカラムに充填した吸着剤へ NaCl 水溶液を 5 時間連続して通液した際に、カラムが閉塞したことから、現在の仕様では工学規模のカラム使用には耐えられないと思われた。含水チタン酸吸着剤は、見かけの破壊強度が高く、工学規模のカラム使用に適した物理的性状を有していたが、Sr 以外の放射性核種（Cs、Co、ランタノイド、アクチノイド）に対して高い収着能を持つことから、水処理二次廃棄物の放射能インベントリ評価を複雑にする可能性があると思われた。SrTreat は低 Sr 濃度領域にて収着量が大きく、Sr 吸着剤として最も優れた性能であった。また、カラム法にて使用するために十分な物理的性状を有していた。溶液の pH をアルカリ性側に大きく変化させるため、アルカリ性側で沈殿を生じる元素により流路閉塞の可能性があるため、前処理によりそれら元素を取り除く必要がある。総合的に評価したところ、SrTreat が、福島第一原子力発電所の事故のような過酷事故で発生する自然水を含む放射性汚染水からの Sr 除去に最も適した Sr 吸着剤であると思われた。

多量の放射性汚染水が発生する過酷事故では、大型の水処理装置が導入されると考えられ、その結果、水処理により発生する二次廃棄物量も大量となる。処分すべき廃棄物量が膨大なことから、この時、放射能インベントリ評価結果が実際と異なると、処分費用に大きな影響を与える。そのため、福島第一原子力発電所に設置された多核種除去設備にて Sr 除去により発生する水処理二次廃棄物において、放射能インベントリ評価を不確かにする要素を検討することとした。多核種除去設備における Sr 除去は SrTreat によりなされており、放射能インベントリ評価の不確かさに関わる要素として真っ先に検討されるべき、共存元素の Sr 除去能への影響評価は、前項に係り既に実施していたため、実使用中に生じる可能性のある要素に関する検討を実施した。多核種除去設備において SrTreat を充填した吸着塔は、3 塔連続で使用され、メリーゴウランド運用がなされている。最後段の SrTreat 吸着塔では供用の初期には収着する物質をほとんど含まない処理水を通水されることとなる。この長時間にわたって水と接触している間に、SrTreat の Sr 収着サイトの構造が変化することが想定された。構造変化により SrTreat の Sr 収着能が変化した場合、使用済み SrTreat が発生した時点での放射能インベントリ量が今後行われるであろう推算と異なることになり、一時保管後の処理･処分の評価や実施において許容されない誤差が生まれる可能性が考えられた。そこで SrTreat を充填したカラムに模擬処理水を通水し、その前後における SrTreat の Sr 収着能変化の検討を行った。pH12 の模擬処理水を通水した SrTreat の X 線結晶回折に大きな変化はなかったが、その化学組成は $Na_{0.69}H_{1.3}TiO_3$ から $Na_{0.39}K_{0.023}H_{1.6}TiO_3$ に変化した。Ti 2p 軌道と O 1s 軌道の XPS スペクトルより、SrTreat の Ti と O の化学結合状態は水溶液の接触により変化することが明確になった。模擬処理水を通水した後の SrTreat の表面の化学結合状態は明らかに変化したことを確認できた。SrTreat への Sr 収着割合は、通水処理後は減少しており、また酸滴定により表わされた H^+に対する緩衝能も通水後の SrTreat では低下した。SrTreat 表面での変化が、通水後の SrTreat にて Sr 収着割合が低下したことと関連があると思われた。多核種除去設備に供された SrTreat は使用を開始した初期段階で未使用のものから表面構造が変化し、Sr 収着量も未使用の SrTreat の性能で求めた Sr 量よりも少ない

と推定した。そのため、多核種除去設備の稼働により発生する使用済み SrTreat の Sr 含有量は、未使用の SrTreat における Sr 収着能を利用して求めた Sr 含有量よりも少ないと考えられた。使用済み吸着剤の放射性物質含有量を過大評価することは、使用済み吸着剤の処理·処分に係る費用の増大につながるため、より正確な放射性物質含有量を求めることが重要となる。

過酷事故により発生する放射性汚染水からの Sr 除去方法の検討を水処理により発生する二次廃棄物の放射能インベントリ評価を見据え実施した結果を、過酷事故発生直後から、廃止措置の進展に合わせてまとめることにより、過酷事故で発生する水処理二次廃棄物の放射能インベントリ推算に関して、事故発生後早期に検討すべき事項や検討の優先順位を示すことができた。

参考文献

1 廃炉· 汚染水対策関係閣僚等会議. 東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ(案). 2017 年 9 月 26 日, 廃炉· 汚染水対策関係閣僚等会議, 第 3 回, 資料 2, 2017 年 9 月 26 日. http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/roadmap/2017/images2/t170926_04-j.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)

2 原子力損害賠償·廃炉等支援機構 東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン 2017. 2017 年 8 月 31 日.

3 東京電力. 福島第一原子力発電所 固体廃棄物の保管管理計画 2017 年度改訂について. 特定原子力施設放射性廃棄物規制検討会, 第 6 回, 資料 1, 2017 年 7 月 25 日. http://www.nsr.go.jp/data/000197253.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)

4 東京電力. 廃棄物の分類について, 特定原子力施設放射性廃棄物規制検討会, 第 2 回, 資料 3-2, 2016 年 2 月 12 日. http://www.nsr.go.jp/data/000139615.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)

5 長﨑晋也; 中山真一. 放射性廃棄物の工学. オーム社. 2011, p.6-9, ISBN978-4-274-20969-7.

6 東京電力. タービン建屋溜まり水分析結果（JAEA）H23.5.22. 2011 年 5 月 22 日. http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_110522_04-j.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)

7 栃山修. 放射性廃棄物処分の原則と基礎. ERC 出版. 2016, p.172, ISBN978-4-900622-59-3

8 山岸功. 汚染水処理処分の課題. 2011 年原子力学会秋の大会. http://www.aesj.or.jp/information/20110919yamagishi.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)

9 文部科学省. 放射性ストロンチウム分析法. 平成 15 年改訂. 日本分析センター. 2003.

10 長﨑晋也; 中山真一. 放射性廃棄物の工学. オーム社. 2011, p.20-21, ISBN978-4-274-20969-7.

11 Horiguchi, K.; Sugaya, A.; Saito, Y; Tanaka, K.; Akutsu, S.; and Hirata, T. Development of New Treatment Process for Low Level Radioactive Waste at Tokai Reprocessing Plant. Proceedings of ICAPP 2009, Tokyo, Japan, 10-14 May 2009, Paper 9411.

12 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 核燃料工学研究所 再処理技術開発センター. 低放射性廃棄物処理技術開発施設. (パンフレット)

13 Dosch, R.G. The Use of Titanates in Decontamination of Defense Waste. SAND78-0710, 1978.

14 ANDRA SGN. Waste Treatment at the La Hague and Marcoule Sites. ES/WM-49, 1995.

15 東京電力. 東日本大震災における原子力発電所の影響と現在の状況について. 2011 年 9 月 8 日. http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/f1/images/f12np-gaiyou_1.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)

16 日本学術会議 東日本大震災対策委員会. 東京電力福島第一原子発所事故に関する日本学術会議から 海外アカデミーへの現状報告 平成 23 年（2011）5 月 2 日, 2011 年 9 月 8 日. http://www.scj.go.jp/ja/info/kohyo/pdf/kohyo-21-h-1.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
17 東京電力. 福島第一原子力発電所における高濃度の放射性物質を含む水の保管・処理に関する計画について 平成 23 年 6 月 2 日. 2011 年 9 月 8 日. http://www.tepco.co.jp/cc/press/betu11_j/images/110603a.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
18 東京電力. 平成 23 年 3 月 11 日～7 月 31 日の実績. 2011 年 9 月 8 日. http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/past-progress/images/past_110731-j.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
19 東京電力. 3. 事故の収束に向けた道筋 （平成 23 年 8 月 29 日掲載）. 2011 年 9 月 8 日. http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/f1/images/f12np-gaiyou_3.pdf (2017 年 10 月 30 日現在)
20 東京電力. AREVA 除染装置の廃止計画について. 東京電力ホールディングス. 2014 年 8 月 11 日. http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/handouts/2014/images/handouts_140811_07-j.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
21 東京電力. タンクリプレースに伴う H2 エリアブルータンクの撤去および継続使用について. 原子力規制委員会. 2015 年 4 月 6 日. https://www.nsr.go.jp/data/000104322.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
22 東京電力. 滞留水処理分析結果シート. 東京電力ホールディングス. 2011 年 8 月 18 日. http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_110818_01-j.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
23 技術研究組合国際廃炉研究開発機構/日本原子力研究開発機構. 廃棄物試料の分析結果（滞留水、水処理設備処理水等）. 廃炉· 汚染水対策チーム会合/事務局会議, 第 44 回, 2017 年 7 月 27 日. http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2017/07/3-04-03.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
24 東京電力. 福島第一原子力発電所放射性滞留水の回収· 処理の仕組み～水処理（放射能除去）の仕組み～. 2011 年 10 月 29 日. http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_111029_02-j.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
25 Prevost, T;. Blasé, M.; Paillard,H.; Mizuno, H. Areva’s ActifloTM-Rad Water Treatment System for the Fukushima Nuclear Power Plant. International Journal for Nuclear Power 2012, atm57, 308-313.

26 東京電力. 除染装置スラッジ保管のリスク低減の方針. 廃炉·汚染水対策チーム会合/事務局会議, 第 45 回, 2017 年 8 月 31 日. http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2017/08/3-04-03.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
27 東京電力. 福島第一原子力発電所放射性滞留水の回収· 処理の仕組み〜水処理（淡水化）の仕組み〜, 2011 年 11 月 5 日. http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_111105_01-j.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
28 東京電力. RO 濃縮水処理完了について. 廃炉·汚染水対策チーム会合/事務局会議, 第 18 回, 2015 年 5 月 28 日. http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2015/pdf/150528_01_3_02_07.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
29 東京電力. 多核種除去設備について 2014 年 4 月 9 日. https://www.pref.fukushima.lg.jp/uploaded/attachment/58212.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
30 東京電力; 日立 GE ニュークリア· エナジー; 東芝. 第 1 回高性能多核種除去設備タスクフォース 高性能多核種除去設備整備実証事業の概要. 高性能多核種除去設備タスクフォース, 第 1 回, 資料 2, 2013 年 11 月 29 日. http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/131129/131129_03d.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)
31 Kato, J.; Meguro,Y. Inventory estimation of ^{137}Cs in radioactive wastes generated from contaminated water treatment system in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station. E-Journal of Advanced Maintenance 2015, 7, 2, 138-144.
32 旭化成エンジニアリング株式会社 プラント事業部 環境エンジ部. LWTF 吸着剤（READ-Sr＆READ-Cs）各種要領書. 2006 年 3 月 31 日, 2006.
33 旭化成エンジニアリング株式会社 プラント事業部 環境エンジ部. 製品安全データシート（吸着剤）READ-Sr、READ-Cs. 2006 年 3 月 31 日, 2006.
34 Millero, F.J. Chemical Oceanography. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, America, 2005, p.62, ISBN -13: 978-0849322808.
35 Kawamura, S.; Shibata, S.; Kurotaki, K. Adsorption Characteristics of Radionuclides on Nickel Hexacyanoferrate(II). Analyitica Chimica Acta 1976, 81(1), 91-97.
36 岸勘治; 杉山佳孝; 山田信夫. 5—1 ポンプ所における越流負荷の効率的除去技術の開発（その３）. 平成 12 年度 東京都下水道局技術調査年報 2003, 225-235.
37 福岡寛; 白木渡; 井面仁志; 重本直也. 土壌の砒素汚染対策に関する実験的研究. 土木学会年次学術講演会講演概要集 2004, 59, 07, 513-514.

38 浅見誠; 高畠容子; 明道栄人; 飛田剛志; 小林究; 早川美彩; 薄井由香; 綿引博美; 柴田淳広; 野村和則; 駒義和. 東京電力福島第一原子力発電所において採取された汚染水および瓦礫等の分析データ集. JAEA-Data/Code 2017-001. 日本原子力研究開発機構. 2017, 10.11484/jaea-data-code-2017-001.

39 株式会社化研. 海水や海水塩成分を含む水溶液中で使用されるストロンチウム選択吸着剤及びその製法. 特開 2013-173094. 2013 年 9 月 5 日.

40 株式会社化研. No coexistence influence of Ca & Mg Strontium Selective Adsorbent. 2014 年 11 月 5 日.
http://www.kakenlabo.co.jp/06fukushima/kazls-e.pdf (2015 年 9 月 30 日現在)

41 藤原武. Sr の回収に使用する無機イオン交換体としての含水チタン酸の調製方法. JAEA-Testing2012-004. 日本原子力研究開発機構. 2012, 10.11484/jaea-testing-2012-004

42 レト，ジュカ; レイノネン，ヘイキ; アルジュラ，リスト. 粒状チタネートイオン交換体と、その製造法. 特表 2000-502595. 2000 年 3 月 7 日.

43 Tusa, E.; Harjula, R.; Yarnell, P. Fifteen Years of Operation with Inorganic Highly Selective Ion Exchange Materials. Proceedings of WM’07 Conference, Tucson, America, 25 February–1 March 2007.

44 山岸功; 山口五十夫; 久保田益充. 吸着及び触媒酸化法による群分離試験廃液からの放射性核種の除去. JAERI-Research 2000-038. 日本原子力研究所. 2000.

45 Tusa, E. Efficiency of Fortum's CsTreat® And SrTreat® In Cesium And Strontium Removal In Fukushima Daiichi NPP. Proceedings of the European Nuclear Conference 2014, Marseille, France, 11–14 May 2014.

46 東京電力. 多核種除去設備（ALPS）確証試験、設置工事の状況及び廃棄物の性状について. 政府·東京電力中長期対策会議運営会議, 第 7 回, 2014 年 6 月 25 日.
http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/120625/120625_02j.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)

47 Fukuda, Y.; Arai, Y.; Hinai, H.; Ichikawa, M.; Takahashi, R.; Hirayama, F.; Obata, M.; Akagi, M.; Fukumatsu, T.; Shibata, A.; Nomura, K., Characterization of carbonate slurry generated from Multiple Radio-nuclides removal system in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station. Proceedings of ICAPP 2017, Fukui and Kyoto, Japan, 24–28 April 2017.

48 東京電力. 増設多核種設備の実施計画に係る補足説明資料. 原子力規制委員会. 平成 28 年 12 月 7 日. https://www.nsr.go.jp/data/000173924.pdf (2018 年 2 月 12 日現在)

49 東京電力. 福島第一原子力発電所　多核種除去設備（ALPS）の概要等. 東京電力ホールディングス. 平成 25 年 4 月 3 日.
http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/handouts/2013/images/handouts_130329_01-j.pdf
(2018 年 2 月 12 日現在)

50 Lehto, J.; Leinonen, H.; Harjula, R. Granular titnate ion exchangers and method for preparation thereof. International patent, WO 97/23290, 1997-07-03.

51 Lehto, J.; Brodkin, L.; Harjula, R. SrTreat-A Highly Effective Ion Exchanger for the Removal of Radioactive Strontium from Nuclear Waste Solutions. Proceedings of Radioactive Waste Management and Environmental Remediation – ASME1997, 245–248.

52 Grover, I. S.; Singh, S.; Pal, B. The preparation, surface structure, zeta potential, surface charge density and photocatalytic activity of TiO_2 nanostructures of different shapes. Applied surface science 2013, 28, 366-372, 10.1016/j.apsusc.2013.04.163.

53 PDF-4+ 2016 (Database). edited by Dr. Soorya Kabekkodu. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, PDF 00-064-0863. (ICDD, 2016)

54 Carroll, S.A.; Roberts, S.K.; Criscenti, L.J.; O'Day, P.A. Surface complexation model for strontium sorption to amorphous silica and goethite. Geochemical Transactions 2008, 9, 2, 10.1186/1467-4866-9-2.

55 Ludwig, C.; Schindler, P.W. Surface Complexation on TiO_2: I. Adsorption of H^+ and Cu_2^+ Ions onto TiO_2 (Anatase). Journal of colloid and interface science 1995, 169, 284–290, 10.1006/jcis.1995.1035.

56 Kumar, D.; Chen, M.S.; Goodman, D.W. Characterization of ultra-thin TiO_2 films grown on Mo (112). Thin Solid Films 2006, 515, 1475–1479, 10.1016/j.tsf.2006.04.014.

57 Zhao, Y.; Li, C.; Liu, X.; Gu, F.; Du, H.L.; Shi, L. Zn-doped TiO_2 nanoparticles with high photocatalytic activity synthesized by hydrogen-oxygen diffusion flame. Applied Catalysis B: Environmental 2008, 79, 208–215, 10.1016/j.apcatb.2007.09.044.

58 Chen, M.S.; Wallace, W.T.; Kumar, D.; Yan, Z.; Gath, K.K.; Cai, Y.; Kuroda, Y.; Goodman, D.W. Synthesis of well-ordered ultra-thin titanium oxide films on Mo(1 1 2). Surface Science 2005, 581, 115–121, 10.1016/j.susc.2005.02.039.

59 Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben,K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer. 1992, ISBN0-9627026-2-5.

60 Iwanowski, R.J.; Heinonen, M.H.; Pracka, I.; Kachniarz, J. XPS characterization of single crystalline SrLaGa3O7:Nd. Applied Surface Science 2013, 283, 168-174.

61 Francisco, M.S.P.; Mastelaro, V.R.; Nascente, P. A. P.; Florentino, A.O. Activity and characterization by XPS, HR-TEM, Raman spectroscopy, and BET surface area of CuO/CeO_2-TiO_2 catalysts. The Journal of Physical Chemistry B 2001, 105, 43, 10515-10522, 10.1021/jp0109675

謝辞

本検討は経済産業省資源エネルギー庁からの受託事業「平成 25 年度発電用原子炉等廃炉 · 安全技術基盤整備事業」により実施された。本研究の一部は北海道大学　光電子分光分析研究室において文部科学省　ナノテクノロジープラットホーム事業を通じた技術的支援を受けて実施された。

本研究に際し、快く READ-Sr を提供くださった日本原子力研究開発機構 齋藤恭央氏、伊藤義之氏、含水チタン酸吸着剤やチタン酸ナトリウム、酸化チタンの作製に協力を頂いた富士産業株式会社 金子正史氏、久保要氏、橋本淳氏には深く感謝をしております。また SW-KAZLS や SrTreat を供給いただいた株式会社化研、Fortum 社にお礼申し上げます。

本研究に関してご指導をいただきました北海道大学大学院工学研究科 佐藤努教授には、心より感謝を申し上げます。また、北海道大学大学院工学研究科 環境地質学研究室に所属する学生からは多くの貴重な支援をいただきました。特に長谷東子氏には博士後期課程受験時から実験や分析への協力だけではなく、事務手続きまでお手伝いいいただきました。また野澤笑子氏には、本研究にて重要なデータとなった酸-アルカリ滴定の手法を丁寧にご指導いただきました。ここにお礼を申し上げます。日本原子力研究開発機構　中島靖雄氏、野村和則氏、駒義和氏、小泉健治氏、柴田淳広氏には多くの御助力を頂きましたことに、改めてお礼を申し上げます。今後とも精進を重ねていく所存です。