## PWR における C-14 の存在形態についての検討 (2)イオン交換樹脂の加熱・照射による変質挙動

Investigation of the existence form of C-14 in PWR

(2) Alternation of ion-exchange resin by heating and irradiation

\*中田 弘太郎 ʰ, 広永 道彦 ʰ, 湊 大輔 ʰ, 木野 健一郎 ², 坂下 章 ³, 鷹尾 康一朗 ⁴, 榊原 哲郎 ⁵ <sup>1</sup>電中研,<sup>2</sup>NDC,<sup>3</sup>三菱重工,<sup>4</sup>東工大,<sup>5</sup>四国電力

PWR 内で存在が確認されている酸やアルカリに溶解しにくい「難溶性 C-14」の生成メカニズムについて 検討するため、樹脂を加熱・照射する試験を実施した。加熱・照射により樹脂は最終的にアモルファスカ ーボン的な構造になることがわかり、樹脂が難溶性Cの起源となりうることが示された。

キーワード: 放射性廃棄物, 埋設処分, C-14, イオン交換樹脂, 加熱・照射試験

1. 緒言:既往の研究において、PWR のクラッドには多量の炭素が存在し、これに含まれる C-14 が酸やア ルカリに対してほとんど溶解しない「難溶性 C-14」であることが示されている。低レベル放射性廃棄物処 分の安全評価を合理的に実施するためには、難溶性 C-14 の生成メカニズム、化学形態を知ることが重要で ある。本研究では、難溶性 C の起源である可能性が指摘されているイオン交換樹脂について、炉内を模擬 した環境で加熱・照射した場合に、どのような変化を生じるかを調べ、この可能性を検討した。

2. 試験手順:樹脂(カチオン樹脂)を加熱および照射することで生じる変化を明らかにするため、(1)加熱 試験、(2)加熱・照射試験を実施した。(1)加熱試験では、炉内イオン濃度を模擬した水溶液に水素ガスを含 む Ar ガスをバブリングして酸素濃度を下げ、密封容器内で樹脂を 300℃に加熱した。加熱後の樹脂や溶液、 ガスを取り出して、種々の分析に供した。一方、(2)の加熱・照射試験では、照射の影響が観察しやすいよ うに、加熱試験後の樹脂を微粉砕し、Co-60 線源のγ線を照射した(総照射線量は 318kGy である)。

## 3. 結果と考察:

(1)加熱試験:陽イオン交換樹脂を300℃で加熱し、経 時的な変化を調べた結果、樹脂は加熱時間の増加に伴 って以下のような変化をしていることが分かった。つ まり、①交換基(SO3 基)の脱離→②ポリスチレン状構 造の形成→③アルキル基からの水素の脱離→④二重 結合/縮合重合反応→⑤アモルファスカーボン状の構 造形成、である。これらの過程を推察した根拠の一部 として、加熱前後の樹脂における<sup>13</sup>C MAS NMR スペ クトルスペクトル (図-1)、TG スペクトル (図-2) ラ マンスペクトル (図-3) を示した。

(2)照射試験:加熱後γ線を照射した樹脂では、FT-IR スペクトルにおける OH・COOH に対応するピークの 発現(図-4)、ゼータ電位の絶対値増加、TG スペクト ルの形状変化(低温から重量減少、重量減少がブロー ドになる)から、表面に OH や COOH 基が生じる可 能性が示唆された。

## 4. 結論

炉内の環境を模擬して樹脂の加熱・照射試験を実施 した結果、以下のような知見が得られた。

・加熱による樹脂の変化:樹脂を水溶液中において 300℃で加熱すると加熱時間によって、ポリスチレン 状の構造やアモルファスカーボン状の構造をとるこ とがわかった。

・照射の影響:照射によって樹脂の表面には OH や COOH が生じることが分かった。上記加熱試験と併せ てこれらの官能基が縮合重合に関与し、アモルファス カーボン状の構造形成に関係している可能性がある。 ・難溶性 C の生成:上述の反応により、炉内に侵入 した樹脂は最終的にアモルファスカーボンに変化す ることから、樹脂が難溶性カーボンの起源となりうる 可能性が示唆された。



図-1:加熱前後の樹脂におけ る<sup>13</sup>C MAS NMR スペクトル 24 時間加熱では SO<sub>3</sub> 基の変 質が、96時間加熱ではアルキ ル基の変質が示唆された

図<u>-2</u>:加熱前後の樹脂にお ける TG スペクトル 24 時間後はポリスチレ ン、96時間後はグラファ イトに近い

ポリスチレン (参考)

96時間加熱

24時間加熱

500 600



図-3:樹脂の加熱時間とラ /スペクトルの関係 加熱時間の増加と共にアモ ルファスカーボンに対応す るピークが増大した



図-4:照射前後の樹脂にお ける FT-IR スペクトル 照射によりOHやCOOHに 対応するピークが観察され るようになった

\*Kotaro Nakatao<sup>1</sup>, Michihiko Hironaga<sup>1</sup>, Daisuke Minato<sup>1</sup>, Kenichiro Kino<sup>2</sup>, Akira Sakashita<sup>3</sup>, Koichiro Takao<sup>4</sup> and Tetsuro Sakakihara<sup>4</sup> <sup>1</sup>CRIEPI, <sup>2</sup>NDC, <sup>3</sup>MHI, <sup>4</sup>Tokyo Tech and <sup>5</sup>SHIKOKU Electric Power Co.