

## ソーダライト乾式合成による有害物質の固定化制御の検討

三神智英\* 加藤尚武\* 上田真三\*\* 加藤博康\*\*

ゼオライトの一種であるソーダライトは、 $\text{SiO}_4$ 四面体と  $\text{AlO}_4$  四面体とが頂点を共有してつくる三次元網目状の構造をしており、その空孔にアルカリ、アルカリ土類金属およびハロゲン元素が入ることになる。また、ソーダライトは 1000 ℃以下の低温で合成することができる。これらの性質を利用して重金属類や放射性ヨウ素をソーダライトに固定化することを検討した。

有害物質の固定化性能はソーダライトの焼成温度パターンに大きく影響される。本研究ではソーダライトの有害物質固定化性能と焼成温度パターンの関係を実験的に検討した。温度制御には線形動作の PID 制御ではなく、非線形動作のスライディングモード制御を採用した。

**Keywords:** 固定化, ソーダライト, ヨウ素化, カドミウム, スライディングモード制御

Sodalite is characterized by an ordered aluminosilicate framework of  $\text{AlO}_4$  and  $\text{SiO}_4$  tetrahedra which involves  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions in cubo-octahedral cages.

And sodalite can be synthesized at temperature less than 1000 ℃. Considering those properties of sodalite, we examined experimentally fixation of iodine and cadmium as sodalite wastes.

Fixation performance of sodalite waste depends strongly upon reaction temperature pattern. In this study, we examined relation between fixation performance and reaction temperature pattern. We employed not PID control algorithm with linear action but sliding mode control algorithm with nonlinear action for reaction temperature control.

**Keywords :** fixation, sodalite, iodine, cadmium, sliding mode control

### 1はじめに

放射性廃棄物にせよ、一般の有害廃棄物にせよ最終的には環境への拡散を防ぐために安定化、固定化する必要がある。廃棄物の種類によって安定化、固定化の方法が異なるが、本研究では放射性廃棄物としてヨウ素を、一般の廃棄物としては重金属のカドミウムを対象として共通に安定化、固定化できる、より一般性のある技術を探査した。またその固定化技術の定量的評価を的確におこなうためには、これらの元素の固定化機構が明らかであることが重要である。

本研究では、固定化メカニズムの明らかな技術としてカドミウムの塩化物やヨウ素を Al と Si のかご型構造で閉じ込めるソーダライト固化体技術[1]をとりあげた。次の合成反応式を採用した[2]。



$\text{NaI}$  以外に  $\text{AgI}$ 、そして  $\text{CdCl}_2$  を用いた。ただし、 $\text{CdCl}_2$  の場合は量論係数は 1 である。固化体を生成するときの温度操作条件と固化性能の関係を検討した。温度操作は昇温、熟成、冷却という非線形な温度変化からなり、温度制御が重要な役割をする。本研究では、温度制御法として広く用いられている PID 制御ではなく、非線形な制御動作を特長とするスライディングモード制御を採用した。

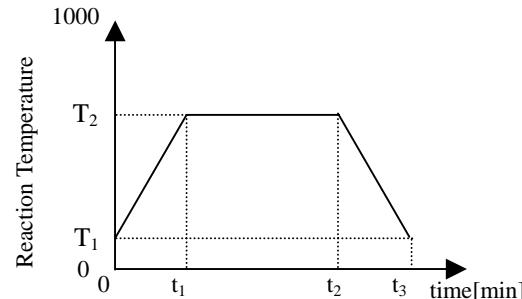


Fig.1 Reaction temperature pattern

### 2制御理論

ソーダライト乾式合成は Fig.1 のような反応温度パターンにより行なわれるものとする。

$[0, t_1]$  の昇温時間、 $T_2$  の熟成温度と  $[t_1, t_2]$  の熟成時間、そして  $[t_2, t_3]$  の冷却時間が乾式合成物の性能を決めるので温度制御は重要である。そして反応温度パターンはなめらかではないので、線形動作の PID 制御では理想的な反応温度を実現することは期待できない。そこで以下に示すようなスライディングモード制御を導入する[3]。

反応温度を  $x_1$  として、ソーダライト乾式合成モデルを次のように設定する。

$$\dot{x}_1 = -ax_1 + bu + dg(x_1) \quad (2)$$

$$\dot{x}_2 = x_1 \quad (3)$$

$$u = -k_1 x_1 - k_2 x_2 - N(x_1) \quad (4)$$

ただし、 $x_2$  は  $x_1$  の積分値で制御において定常偏差をなくすために導入した。 $a, b, d$  は定数、 $g(x_1)$  は反応についての非線形項である[2]。スライディングモード制御特有の

Fixation control of toxic materials on sodalite waste form, by Tomohide Mikami, Naotake Katoh(katoh@cc.kogakuin.ac.jp), Naotake Katoh, Shinzo Ueda, Hiroyasu Kato

\* 工学院大学 工学部 Department of Engineering, Kogakuin University  
〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1

\*\* 三菱マテリアル 環境エネルギー研究所 Energy & Ecosystem Laboratories, Mitsubishi Material

切り換え線を

$$s = cx_1 + x_2 \quad (5)$$

と設定すると、リアブノフ関数の時間微分を常に負とする、すなわち  $x_1 > 0, x_2 > 0$  となる条件として次式を得る。

$$x_1 = \begin{cases} \alpha_1 > 0 & \text{if } sx_1 > 0 \\ \alpha_1 > 0 & \text{if } sx_1 > 0 \end{cases} \quad (6)$$

$$x_2 = \begin{cases} 1 > \frac{1}{b}(c - a) & \text{if } sx_2 > 0 \\ 2 < \frac{1}{b}(c - a) & \text{if } sx_2 < 0 \end{cases} \quad (7)$$

$$N = \begin{cases} 1 > dg / b & \text{if } s > 0 \\ 2 < dg / b & \text{if } s < 0 \end{cases} \quad (8)$$

$a, b, d, g(x_1)$  の形と数値は物質収支、熱収支より決まるが、ある程度試行錯誤的に調整することになる。 $x_1, x_2$  も同様である。

実際の制御では

$$a = hA/M = 9.85, b = 1/M = 5.0, d = (-H)k_0/M = 32.5$$

$$g(x) = m_0(\exp(-E/RT^*) - \exp(-E/RT)) \text{ ととり}$$

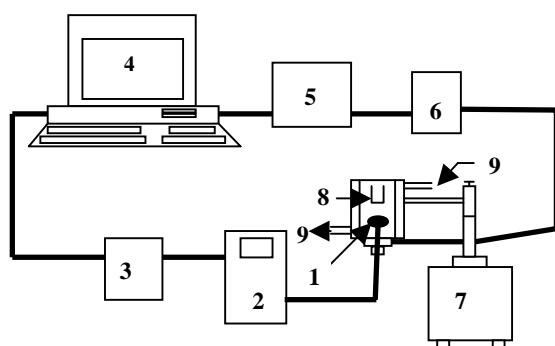
$$c = 1.0, \quad x_1 = 1, \quad x_2 = -1$$

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{b}(c - a) + 1, & x_2 &= \frac{1}{b}(c - a) - 1 \\ x_2 &= \frac{dg}{b} - 1, & x_1 &= \frac{dg}{b} + 1 \end{aligned}$$

とおくことにより、後述するように良好な温度制御が実現できた。

### 3 実験装置および方法

実験装置の概略図を Fig.2 に示す。1 の熱電対は R/S 型を、7 の炉は真空理工（株）製 RHL-E45P を用いた。スライディングモード制御アルゴリズムの演算は 4 のパソコンで行なっている。8 のサンプルは Fig.3 のような手順で



- |                  |                           |
|------------------|---------------------------|
| 1. Thermocouple  | 6. Thyristor              |
| 2. Amplifier     | 7. Infrared image furnace |
| 3. A/D converter | 8. Sample                 |
| 4. Computer      | 9. Cooling water          |
| 5. D/A converter |                           |

Fig.2 Experimental apparatus

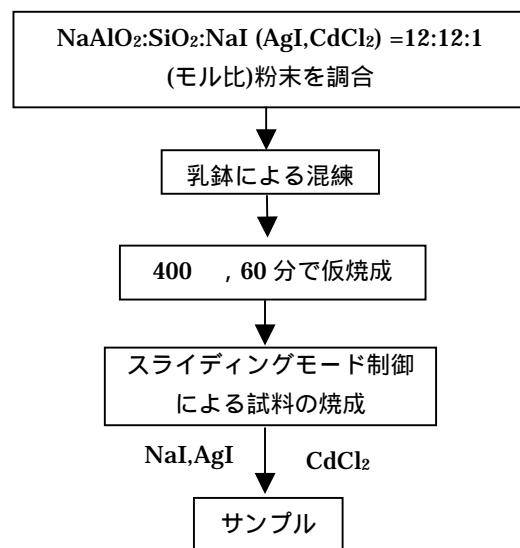


Fig. 3 Flowchart of fixation process

作成しソーダライト化される。理想的には量論比は 3 : 3 : 1 であるが、確実に固定化を行うために、 $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  の量を過剰にして 12 : 12 : 1 とした。サンプルは  $\text{NaI}$  の場合平均 2.66g,  $\text{AgI}$  の場合平均 4.523g,  $\text{CdCl}_2$  の場合平均 1.50 g であり平均 2.35g の石英管に充填して乾式合成を行なった。 $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  の重量は量論比から決定した。石英管は溶封せず開放とした。

熟成条件は、 $\text{NaI}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{CdCl}_2$  とともに、熟成温度を 600 ~ 1000°C、熟成時間を 60 ~ 300 分の範囲とした。

ソーダライト固化体の固定化性能を評価する方法としては、産業廃棄物の埋め立て処分について国により定められた廃棄物の溶出試験に基づいた判定基準を採用した[4]。すなわち、0.5 ~ 5mm の粒径にした試料を、重量比で 10 倍の蒸留水に入れ、塩酸を用いて pH 5.8 ~ 6.3 に調整した上、常温で 6 時間振とうする。溶出液をろ過後、金属等の濃度を分析すると決められている。 $\text{NaI}$ ,  $\text{AgI}$  の場合の手順を Fig.4 に示す。本実験では、イオンメータによる分析用に溶媒量を確保するため、溶媒は試料に対する重量比で 100 倍の超純水を用い、振とう時間は 24 時間とした。 $\text{CdCl}_2$

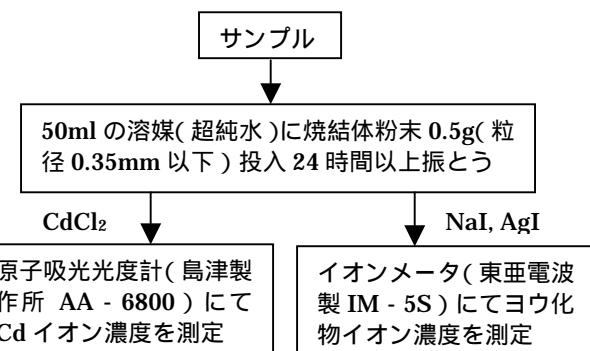


Fig. 4 Flowchart of leaching test

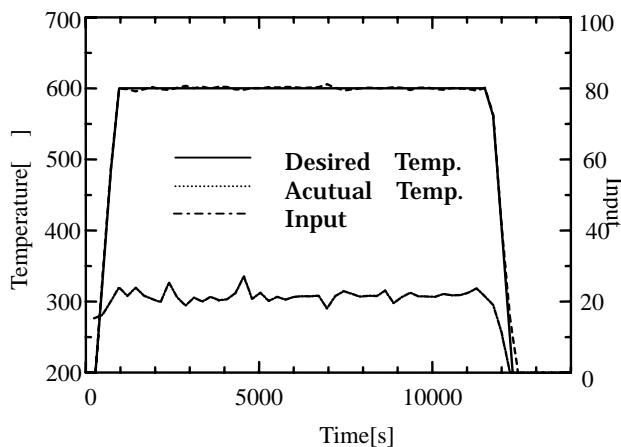


Fig.5 Temperature vs. Time (600 °C)

の場合も同じ条件であるが、分析は原子吸光光度計を用いた。

#### 4 実験結果および考察

##### 4.1 温度制御

本研究のねらいの1つは、昇温速度、熟成温度・時間、冷却速度がソーダライト固化体の有害物質の固定化性能にどのような影響を与えるかを検討することである。反応温度パターンに対するスライディングモード制御結果の1例をFig.5に示す。図中 Inputはコンピュータ出力を示し、サイリスタを経てヒータを駆動する。昇温 熟成 冷却という3段階の急激な目標変化に対して全くオーバーシュートなしで理想的な追従制御が実現できている。固定化性能が熟成温度に強く依存するので、オーバーシュートや振動のない制御は重要な意味をもつ。このような制御は連続動作のPID制御では期待できない。

Table 1 AgI leaching test results(1)

( $t_1=15\text{min}$ ,  $t_2 - t_1 = 180\text{min}$ ,  $t_3 - t_2 = 60\text{min}$ )

$T_2$ [°C]	Concentration of $\Gamma^1$ [mg/L]
600	120
700	73
800	0.18

Table 2 AgI leaching test results(2)

( $T_2=800$  °C,  $t_2 - t_1 = 180\text{min}$ )

$t_1$ [min]	$t_3 - t_2$ [min]	Concentration of $\Gamma^1$ [mg/L]
15	15	1.2
15	60	0.2
60	15	0.8
60	60	0.9
10	120	0.035

##### 4.2 固化性能評価

###### 4.2.1 ヨウ素の場合

昇温速度、熟成速度・時間、冷却速度を種々組み合わせて  $\text{NaAlO}_2 \text{ SiO}_2 \text{ AgI}$  を用いて乾式合成実験を行なった。乾式合成実験で調整した固化体の溶出試験の結果を Tables1, 2 に示す。これらの表より、熟成温度は 600, 700 では充分な合成は行なわれないが、800 でほとんどソーダライトが形成されていることが予想される。固定化性能は昇温速度、冷却速度に依存しており、熟成温度は 800 以上とし、昇温を迅速に、冷却をゆっくりと行なうと最良の固定化性能が得られることがわかる。すなわち温度制御が重要な意味をもつことがわかる。

サンプルは  $\text{AgI}$  の場合、熟成前は石英管（平均 2.35g）を含んで平均 6.873g、熟成後は平均 6.850g であった。重量減少が誤差の範囲内か、あるいは  $\text{AgI}$  の蒸発によるものかは現在のところわかっていない。もし熟成前後の重量減少がヨウ素の蒸発によるものとすれば、試料中の  $\text{AgI}$  の占める割合が約 36wt%であることから、 $\text{AgI}$  の重量減少は元の  $\text{AgI}$  の 1.4%程度と見積もられる。 $\text{NaI}$  についても全く同様の結果が得られた。結果については省略する。

###### 4.2.2 Cd の場合

(1)式の反応において  $\text{NaI}$  の代わりに  $\text{CdCl}_2$  を用いてソーダライトを熟成させ、得られた固化体の溶出実験を行なった。試験結果を Tables3, 4 に示す。Table3 より焼成温度は 700 ~ 900 の間で良好な固定化が行なわれていることがわかる。1000 では固定化性能は悪くなっている。Table4 より、ヨウ素の場合と同様、固定化性能は昇温速度、冷却速度に依存し、この場合も昇温を迅速に、冷却をゆっくりと行うことにより固定化性能は向上していることがわかる。冷却をゆっくりと行うことは、生成したと考えられるソーダライト構造にできるだけ乱れを生じさせない

Table 3  $\text{CdCl}_2$  leaching test results(1)

( $t_1=60\text{min}$ ,  $t_2 - t_1 = 60\text{min}$ ,  $t_3 - t_2 = 60\text{min}$ )

$T_2$ [°C]	Concentration of $\text{Cd}^{2+}$ [mg/L]
700	0.0665
800	0.0242
900	0.0363
1000	3.953

Table 4  $\text{CdCl}_2$  leaching test results(2)

( $T_2=800$  °C,  $t_2 - t_1 = 180\text{min}$ )

$t_1$ [min]	$t_3 - t_2$ [min]	Concentration of $\text{Cd}^{2+}$ [mg/L]
20	60	0.0428
60	60	0.0782
180	60	0.1496
60	20	0.1218
60	180	0.0192

ということで説明がつきそうであるが、昇温を迅速に行うことについては現段階ではわからない。

## 5 おわりに

原料に  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  を用いて,  $\text{AgI}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{CdCl}_2$ , それぞのソーダライトの合成を行なった。国により定められた溶出実験の結果, 次の知見を得た。

- (1) ヨウ素については,  $\text{AgI}$ ,  $\text{NaI}$  ともに 800 の焼成温度, 180 分程度の焼成時間で良好な固定化性能が得られた。
- (2) カドミウムについては, 700 ~ 900 の焼成温度, 60 ~ 180 分程度の焼成時間で良好な固定化性能が得られた。
- (3) ヨウ素, カドミウムとともに昇温時間を短く 10 ~ 20 分程度, 冷却時間を長く 120 ~ 180 分程度にとることにより固定化性能が向上した。
- (4) 升温, 熟成, 冷却の非線形な温度変化を実現する上でスライディングモード制御が有効であった。

本研究では, 長期にわたる溶出実験, ソーダライト形成を検証するための XRD や XRF による分析を行っていないので, これらは今後の課題とする。

## 参考文献

- [ 1 ] 中澤俊之, 加藤博康, 高瀬敏郎, 上田真三: 放射性ヨウ素を含む廃棄物 - ソーダライト廃棄体によるヨウ素固定化技術の開発 . 原子力バックエンド研究 6, 71-73(1999) .
- [ 2 ] 吉田拓真, 小山正史: 乾式再処理における塩廃棄物固化体の開発 - ソーダライトの乾式直接合成法の検討 - . 電力中央研究所報告 : 研究報告 · T93032(1994) .
- [ 3 ] 加藤尚武, 山本重彦, 林安彦: リアブノフ関数構成法にもとづくスライディングモード制御系の設計とその応用 . 化学工学論文集 5, 1055-1061(1996) .
- [ 4 ] 久保田宏, 松田智: 廃棄物工学 , 培風館, 東京 , 61(1996) .