

ヨウ素酸イオンを収着させたエトリンサイトおよび ヨウ素酸型合成エトリンサイトからのヨウ素酸の脱離

長崎晋也*¹ 岡本賢一郎*¹ 田中知*² 春口佳子*³ 金子昌章*⁴

エトリンサイトによるヨウ素酸固定機構に関する知見を得るために、 IO_3^- を収着させたエトリンサイトならびに合成時に SO_4^{2-} の代わりに IO_3^- を用いて作成したエトリンサイト様水和物からの IO_3^- の脱離挙動を検討した。 KOH (pH10.6) 溶液、20 mM- $\text{K}_2\text{SO}_4+\text{KOH}$ (pH10.6) 溶液、20 mM- $\text{K}_2\text{SO}_3+\text{KOH}$ (pH10.6) 溶液、エトリンサイト平衡水による IO_3^- の脱離では、エトリンサイト構造は保持され、脱離割合は約 1~7%であった。 $0.4\text{ M}-\text{K}_2\text{SO}_4+\text{KOH}$ (pH10.6) 溶液による収着型エトリンサイトからの IO_3^- の脱離(脱離期間 1 日)において格子定数を評価した結果、格子定数の変化と IO_3^- 脱離量の間には良い相関が見られた。

Keywords: IO_3^- , エトリンサイト, 脱離

In order to understand the fixation mechanism of IO_3^- in ettringite, we studied the desorption behavior of IO_3^- from the IO_3^- sorbed ettringite and the IO_3^- type synthesized ettringite which was prepared by using IO_3^- instead of SO_4^{2-} . Desorption behavior of IO_3^- was discussed by using distilled water, KOH (pH10.6) solution, 20 mM- $\text{K}_2\text{SO}_4+\text{KOH}$ (pH10.6) solution, 20 mM- $\text{K}_2\text{SO}_3+\text{KOH}$ (pH10.6) solution, and ettringite equilibrium solution, and it was found that the ettringite-like structure was preserved during the desorption reactions and that desorption fractionation of IO_3^- was about 1 to 7 % of total amounts of IO_3^- sorbed in ettringite. Change in the lattice constants of ettringite-like structure was evaluated for the IO_3^- sorbed ettringite when IO_3^- was desorbed by 0.4 M- $\text{K}_2\text{SO}_4+\text{KOH}$ (pH10.6) solution for one day, and the good correlation between the lattice constant change and the desorption amount of IO_3^- was observed.

Keywords: IO_3^- , ettringite, desorption

1 はじめに

TRU 廃棄物中に含まれる ^{129}I は、その長半減期(1600 万年)と甲状腺への影響により長期的な被ばく線量を支配する核種の 1 つであると考えられ、ヨウ素固定化に関する研究[1-6]が行われてきている。そこでは、HIP 法のほか銅マトリックスや低温ガラス、ゼオライト、ソーダライトなどによる固定化技術が提案されている。その中でも安価で均質な固定体製作が可能であり、原子力分野だけではなく一般工業分野でも広く使用されているセメント系材料によるヨウ素の固定化、とくにカルシウムアルミネート系水和物であるエトリンサイトが陰イオンを取り込みやすいことが知られていることから、エトリンサイトによるヨウ素の固定化への期待は大きい。

これまでに報告されている研究[7-10]では、エトリンサイト合成時に SO_4^{2-} イオンの一部を異種の陰イオン(CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, AsO_4^{3-} , VO_4^- , OH^- , CO_3^{2-})に置き換えても、エトリンサイトと同様な構造を有する水和物が合成されることが報告されている。そして、 CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} はエトリンサイト中の SO_4^{2-} と完全に置き換えて合成すること

が可能であり、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, AsO_4^{3-} , VO_4^- , OH^- , CO_3^{2-} , は部分的に置き換えることができるとされている。

著者ら[11]は、 IO_3^- に対するエトリンサイトの固定化に着目して、 KIO_3 を初期添加したエトリンサイト様水和物の合成実験と IO_3^- のエトリンサイトへの収着実験を行ってきた。その中では、 KIO_3 初期添加量による格子定数の変化や FTIR 分光分析などから、 IO_3^- はエトリンサイトに固定化されるが、その固定化量には限界があることや、合成した純粋なエトリンサイトに IO_3^- を収着させたときの格子定数と収着量との関係は、 KIO_3 を初期添加したエトリンサイトの格子定数と添加量との関係と一致することなど、構造的な特徴を明らかにするとともに、 IO_3^- 収着量の時間変化や収着平衡時の収着量の評価も行ってきた。さらには、エトリンサイトは I^- を収着しないことや初期添加によって合成することもできないこと、カルシウムアルミネート系水和物の一つであるモノサルフェートは I^- と IO_3^- の両方を収着することなども明らかにしてきた[12-13]。

セメント系材料によるヨウ素の固定化技術の信頼性を向上させるためには、 IO_3^- のエトリンサイトへの固定化機構について、より詳細な知見を取得する必要がある。本研究では、 IO_3^- を収着させたエトリンサイト(以降本論文では収着型エトリンサイトと呼ぶ)と、エトリンサイト合成段階において SO_4^{2-} イオンの一部を IO_3^- に置き換えて合成したエトリンサイト様水和物(以降本論文では合成型エトリンサイトと呼ぶ)から IO_3^- を脱離させ、 IO_3^- の脱離量の評価や脱離後の固相の構造分析を行うことで、 IO_3^- の固定化機構に関する知見を脱離挙動という観点から取得することを目的とした。なお、本研究では、powder-XRD 測定や ICP-AES 測定、イオンクロマトグラフ測定などの機器分析以外、すべて窒素雰囲気下 (N_2 純度 > 99.99%) で室温条件 (25 ± 2) において実施した。

Desorption of IO_3^- from IO_3^- sorbed ettringite and IO_3^- type synthesized ettringite by Shinya Nagasaki (nagasaki@k.u-tokyo.ac.jp), Kenichiro Okamoto, Satoru Tanaka, Yoshiko Haruguchi, Masaaki Kaneko

* 1 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻 Institute of Environmental Studies, The University of Tokyo
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

* 2 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻 Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

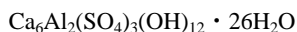
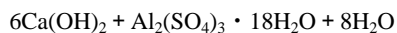
* 3 株式会社東芝電力・社会システム社電力・社会システム技術開発センター Power & Industrial Systems Research & Development Center, Toshiba Corporation
〒210-0862 神奈川県川崎市川崎区浮島町 4-1

* 4 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター Power & Industrial Radioactive Waste Management Funding and Research Center
〒105-0001 東京都港区虎ノ門 2-8-10

2 実験方法

2.1 エトリンガイトの作成

(1) 純粋なエトリンガイトと収着型エトリンガイトの作成
エトリンガイトは以下の化学反応式に基づいて合成される。



$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (和光純薬：特級) と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (関東化学：特級) をモル比で 6:1 の量になるよう秤量し、純水 (日本ミリポア：Milli Q Water) 200 ml に溶解させてエトリンガイトを合成した。3 日後、生成した沈殿物を孔径 0.45 μm のフィルターユニット (日本ミリポア) でろ過し、2 日間真空乾燥させることで粉末試料を得た。合成した試料について、powder-XRD 測定によりエトリンガイトであることを確認した。

このように作成した純粋なエトリンガイトを 20 mM KIO_3 溶液に 6 週間浸漬 (液固比 100ml/g) させ、固液分離後、固相を真空乾燥させることで IO_3^- を収着させた収着型エトリンガイトを得た。なお、6 週間が収着平衡に達するのに十分な期間であることは既存の研究で確認済みである [11-12]。

(2) 合成型エトリンガイトの作成

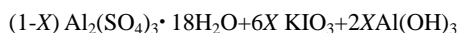
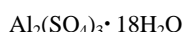
様々な陰イオンをチャンネル内に取り込んだエトリンガイト様水和物を作成するためには、主に 2 つの方法が用いられている [9-10]。

1) Paste reaction 法： 水溶液中で酸化カルシウムもしくは水酸化カルシウムを、アルミニウム塩および陰イオンを含む塩と混合し試料を作成する方法。

2) Saccharat 法： アルミニウム塩および陰イオンを含む塩を可溶性のカルシウム錯塩と共に 10% の sucrose 溶液中で混合し試料を作成する方法。

この中で、Saccharat 法では固相中に sucrose が残存する可能性があるため、本研究では Paste reaction 法を用いることとした。

IO_3^- を初期添加した合成型エトリンガイトを作成するにあたり、エトリンガイト合成の化学反応式中の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ を X mol 減少させたことによる SO_4^{2-} の電荷減少と Al の質量減少を補うため、 $6X$ mol の KIO_3 (和光純薬：試薬特級) と $2X$ mol の $\text{Al}(\text{OH})_3$ (和光純薬：試薬) を添加した。



事前の検討から、収着型エトリンガイト 1mol には、 IO_3^- が 1.23 mol 含まれることがわかったことから、合成型エトリンガイトにおいても、1mol のエトリンガイト中に IO_3^- が 1.23mol ($X = 0.205$) 含まれるように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、

$18\text{H}_2\text{O}$ 、 KIO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ をそれぞれ秤量し、純水中に 3 日間浸漬させた。3 日後、生成した沈殿物を孔径 0.45 μm のフィルターユニットでろ過し、2 日間真空乾燥させることで粉末試料を得た。この試料について、powder-XRD 測定を行い、エトリンガイト様水和物が合成されていること、未反応物が残っていないことや他の水和物などが合成されていないことを確認した。

2.2 収着型エトリンガイトおよび合成型エトリンガイトからの脱離

本研究では、脱離溶液として以下の 4 種類の溶液を設定した。但し、本研究では、Milli Q Water を純水として使用した。

- (1) KOH (pH10.6) 溶液 (以降本論文では、 KOH 溶液と表す。)
- (2) 20 mM- K_2SO_4 + KOH (pH10.6) 溶液 (以降本論文では、20mM K_2SO_4 溶液と表す。)
- (3) 20mM- K_2SO_3 + KOH (pH10.6) 溶液 (以降本論文では、20mM K_2SO_3 溶液と表す。)
- (4) 純粋なエトリンガイトに純水を接触させ、エトリンガイト溶解平衡に達したときのエトリンガイト平衡水。固液分離には、孔径 0.45 μm のフィルターユニットを用いた。

(2) については純粋なエトリンガイトのチャンネル内陰イオンは SO_4^{2-} であることを考慮し、また(3)については SO_3^{2-} が IO_3^- と同じイオン構造を有しイオン内での電荷の偏りを持つことを考慮して設定した。また、エトリンガイト平衡水の pH が pH = 10.60 であったため、20mM K_2SO_4 溶液、20 mM K_2SO_3 溶液、 KOH 溶液の 3 種類の脱離溶液についても、 KOH 溶液を用いて pH = 10.60 に調整した。ここで、 K_2SO_4 溶液と K_2SO_3 溶液の濃度を 20 mM に設定した理由は、収着型エトリンガイトを作成するときの KIO_3 溶液濃度を 20 mM としたことによる。

収着型エトリンガイトあるいは合成型エトリンガイト 0.0900g を秤量し、各脱離溶液 9ml (液固比 100ml/g) に浸漬させた。脱離期間は 1 時間、1 日、7 日、21 日、42 日、90 日 (ただし、エトリンガイト平衡水の実験は 42 日まで) とした。再現性を確認するために各実験条件ごとに 3 本の試料を準備した。各脱離期間後、遠心分離 (4000rpm, 10min) により固液分離を行い、上澄み溶液の pH を測定した。その後、各上澄み溶液中のヨウ素濃度を ICP-AES により測定した。

また、脱離期間が 42 日の試料については、イオンクロマトグラフ分析装置 (島津製作所：LC-VP) を用いて、脱離されたヨウ素のイオン形態が IO_3^- であるのかどうかの確認を行った。

固相については、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、アセトンで洗浄後、真空乾燥させ、粉末試料を得た。得られた試料に対して、powder-XRD 測定を行った。

2.3 高濃度の K_2SO_4 溶液と K_2SO_3 溶液を用いた脱離

IO_3^- の脱離を促進するために、脱離溶液として 0.4 M- K_2SO_4 +KOH (pH10.6) 溶液 (以降本論文では、0.4 M K_2SO_4 溶液と表す) と 0.4 M- K_2SO_3 +KOH (pH10.6) 溶液 (以降本論文では、0.4 M K_2SO_3 溶液と表す) を用いた実験を行った。本研究では、後述するように、20 mM K_2SO_3 溶液による脱離率が約 7%であったことから、濃度を 0.4 M (100% / 7% = 14; 20 mM × 14 = 0.28 M に余裕を持たせて設定) とした。収着型エトリンサイトあるいは合成型エトリンサイト 0.0900g を秤量し、0.4 M K_2SO_4 脱離溶液または 0.4 M K_2SO_3 脱離溶液 9ml に浸漬させた。脱離期間は収着型エトリンサイトでは 1 日と 42 日、合成型エトリンサイトでは 42 日とし、各実験条件ごとにそれぞれ 2 本の試料を準備した。各脱離期間後、遠心分離 (4000rpm, 10min) により固液分離を行い、上澄み溶液の pH を測定した。その後、各上澄み溶液中のヨウ素濃度を ICP-AES により測定した。

固相については、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、アセトンで洗浄後、真空乾燥させ、粉末試料を得た。得られた試料に対して、powder-XRD 測定を行った。本論文では、0.4 M K_2SO_4 溶液と 0.4 M K_2SO_3 溶液を用いた脱離実験を高濃度脱離実験と呼ぶこととする。

3 結果と考察

3.1 収着型エトリンサイトからの脱離

Fig.1 に、収着型エトリンサイトからの脱離実験 (脱離期間 42 日) における上澄み溶液中の陰イオンのクロマトグラフを示す。I は SO_4^{2-} のピークよりも後ろに現れるが、本研究ではピークは見られず、脱離されるヨウ素のイオン形態は IO_3^- であることがわかった。なお、KOH 溶液でのクロマトグラフの結果で、 SO_4^{2-} のピークの後ろに大きなピークが現れているように見えるが、これは使用した移動相が不安定であったことに起因するものであり、また I のピーク位置はこの部分よりもさらに後ろであることから、上述の結果に影響を与えるものではない。

Fig.2 は、上澄み溶液中へ脱離した IO_3^- の濃度の時間変化を脱離割合として示す。ここで脱離割合とは、収着型エトリンサイトに最初に収着させた IO_3^- の量を基準とし、どれだけの IO_3^- が脱離したかの割合として定義した。脱離溶液として KOH 溶液、及びエトリンサイト平衡液を用いた場合よりも、 K_2SO_4 溶液を用いた方が脱離割合が大きいことから、エトリンサイトに収着した IO_3^- が SO_4^{2-} と再び置換することで、 IO_3^- の脱離が純水やエトリンサイト平衡液に比べて促進されたと考えられた。また、 K_2SO_3 溶液を用いた場合の脱離割合が、 K_2SO_4 溶液を用いた場合も含めて 4 種類の脱離溶液を用いた結果の中で最も大きいことから、エ

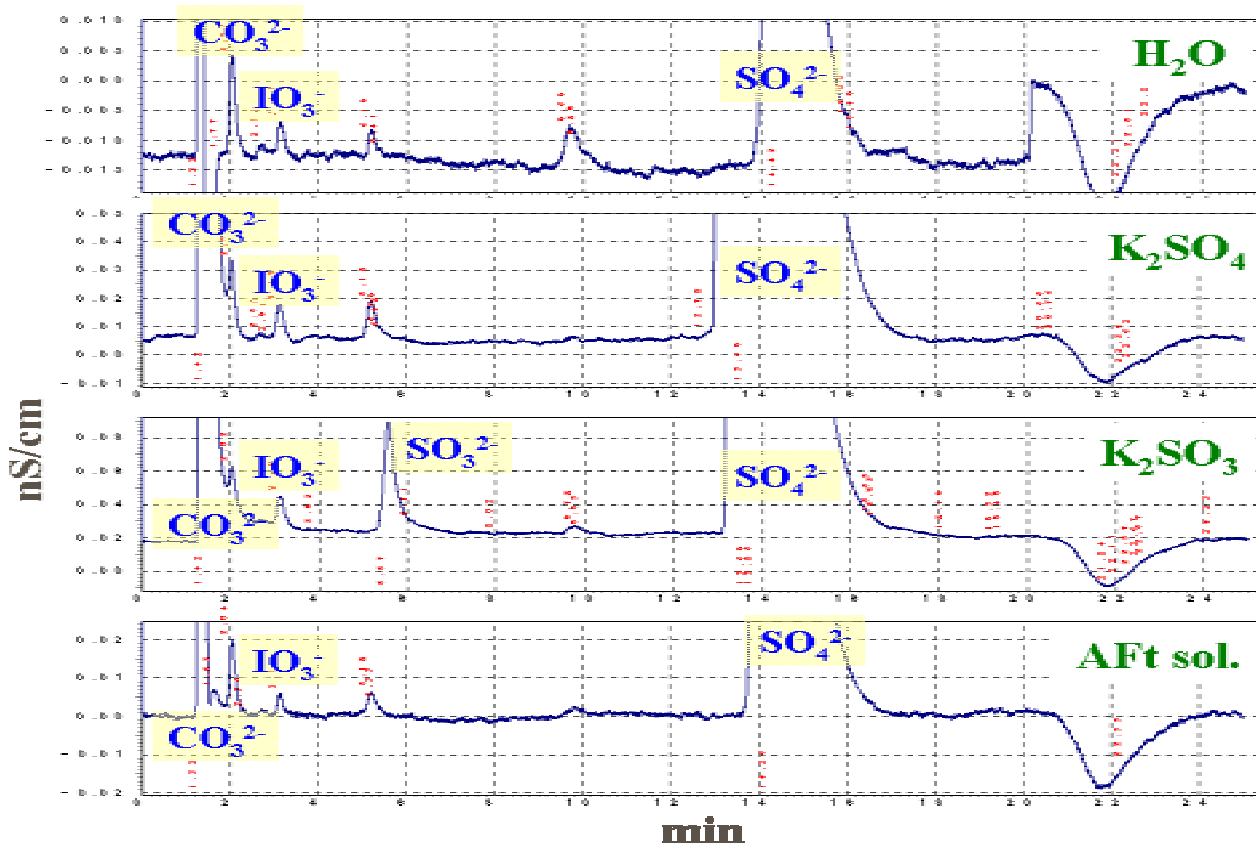


Fig.1 Ion chromatography of supernatants in IO_3^- sorbed ettringite. H₂O: KOH (pH10.6) solution. AFt solution: ettringite equilibrium solution.

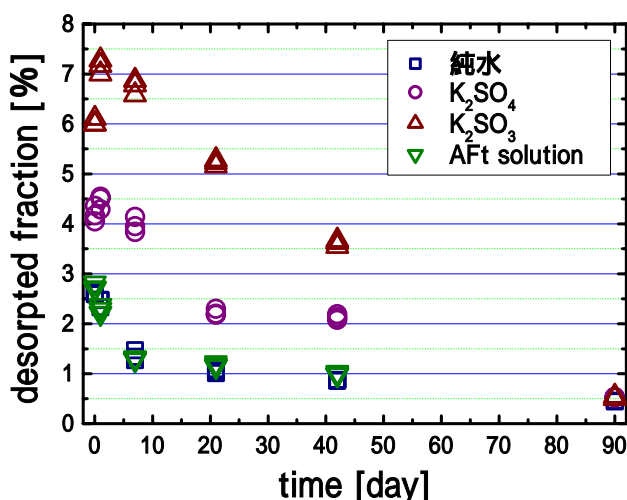


Fig.2 Variation of IO_3^- fractionation desorbed from IO_3^- sorbed ettringite with time. 純水: KOH (pH10.6) solution. AFt solution: ettringite equilibrium solution.

トリンガイトからの脱離にイオンの構造的な電荷の偏りが関係している可能性も考えられた。しかし、この原因は現時点では明らかではない。

脱離溶液として KOH 溶液を用いた実験結果は、収着型エトリンガイトの溶解に伴って放出された IO_3^- に相当しており、この結果と K_2SO_4 溶液や K_2SO_3 溶液による結果との差が SO_4^{2-} や SO_3^{2-} との交換反応などで脱離された結果であると考えられる。純粋なエトリンガイトは調和溶解すると考えられるが [14]、 IO_3^- 収着型のエトリンガイトは調和溶解をせず、また純水への溶解量は純粋なエトリンガイトに比べ抑制される傾向があることがわかっている [15-16]。本研究でも、4 種類の脱離溶液による脱離実験において非調和溶解性が確認された（具体的なデータは示していない）ことから、今後は、Ca イオンや Al イオンなどの非調和溶解挙動にも留意しながら、エトリンガイトのカラム構造内における電荷分布や、チャネル内での SO_3^{2-} や SO_4^{2-} 、 IO_3^- の配向とその配向での熱力学的な安定性、チャネル内へあるいはチャネル内からの拡散挙動などを検討していく必要がある。

なお、Fig.2 から、エトリンガイトに収着した IO_3^- は、全ての脱離溶液によって約 1~7% しか脱離しないことがわかった。また、脱離溶液として純水とエトリンガイト平衡液を用いた場合は 1 時間後に、脱離溶液として K_2SO_4 溶液と K_2SO_3 溶液を用いた場合は 1 日後に、 IO_3^- の脱離割合はそれぞれ最も大きく、以後脱離割合は時間とともに減少したことから、脱離した IO_3^- が固相へ再収着した可能性が示唆された。

脱離実験前および各脱離溶液を用いた実験後の収着型エトリンガイト試料の powder-XRD 分析結果の中で、20 mM K_2SO_3 溶液を用いた場合の結果について、Fig.3 に示す。Fig.3 において、 $2\theta = 14.418^\circ$ のピークは内部標準試料として用いた MoS_2 のピークを、縦線はエトリンガイトの ICDD 文献値をそれぞれ示している。90 日間の脱離期間において、

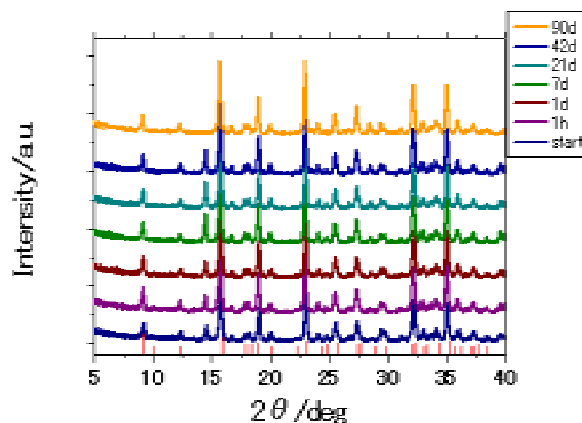


Fig.3 XRD patterns for IO_3^- sorbed ettringite before and after desorption experiments with K_2SO_3 .

エトリンガイトの X 線回折ピークが確認され、かつそれらが変化しなかったことにより、エトリンガイトの構造は保たれたまま、 IO_3^- は脱離したことが確認された。他の脱離溶液を用いた場合の XRD 分析結果においても、同様にエトリンガイトのピークが確認され、それらの変化は観測されなかった。

3.2 合成型エトリンガイトからの脱離

イオンクロマトグラフの結果（図示はしていない）から、合成型エトリンガイトから脱離したヨウ素のイオン形態（脱離期間 42 日）は、脱離溶液の種類に関わらず IO_3^- であることが確認された。

Fig.4 に、上澄み溶液中へ脱離した IO_3^- の濃度の時間変化を脱離割合として示す。Fig.4 から、収着型エトリンガイトの場合と同様に、どの脱離溶液によっても初期の IO_3^- 量の約 1~7% しか脱離しないことがわかった。また、脱離溶液として K_2SO_4 溶液と K_2SO_3 溶液を用いた場合、(i) 1~7 日後に、 IO_3^- の脱離割合はそれぞれ最も大きく、以後時間とともに減少すること、(ii) 脱離溶液として純水、及びエトリンガイト平衡液を用いた場合よりも、 K_2SO_4 溶液

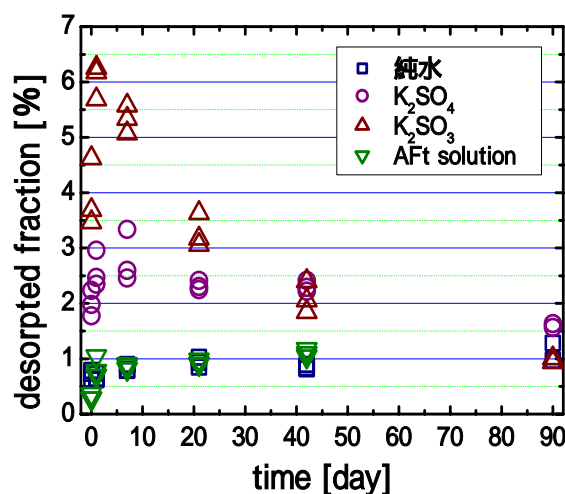


Fig.4 Variation of IO_3^- fractionation desorbed from IO_3^- type synthesized ettringite with time. 純水: KOH (pH10.6) solution. AFt solution: ettringite equilibrium solution.

を用いた方が脱離割合が大きいこと、(iii) K_2SO_3 溶液を用いた場合の脱離割合が、 K_2SO_4 溶液を用いた場合も含めて 4 種類の脱離溶液を用いた場合の結果の中で最も大きいこと、に関して、収着型エトリンサイトからの脱離挙動と同じ結果が得られた。

一方、収着型エトリンサイトからの脱離挙動と比較して、合成型エトリンサイトからの脱離挙動では、脱離溶液として純水とエトリンサイト平衡液を用いた場合、脱離期間に対して脱離割合が徐々に増加した。また、脱離割合の最大値を比較したとき、4 種類の脱離溶液に対して、収着型エトリンサイトからの脱離割合の方が大きいことがわかった。この違いに関しては現時点では不明であるが、1 つの可能性としては、以下のことが原因になっているのではないかと考えられる。すなわち、収着型エトリンサイトでは、純粋なエトリンサイトを合成した後に IO_3^- を収着させたため、チャンネルの入口近傍に収着した IO_3^- が集中しているのに対し、合成型エトリンサイトでは、エトリンサイト合成段階において IO_3^- を添加させたことで、チャンネル内で IO_3^- は均一に分布していると考えられる。したがって、このエトリンサイト内における IO_3^- の分布の違いが影響しているのではないかとということである。しかし、脱離割合が収着型エトリンサイトの方が大きくなることは定性的に説明できるが、合成型エトリンサイトで純水とエトリンサイト平衡液を用いた場合に脱離割合が時間とともに増加することは、必ずしも説明できない。また、上述した収着型エトリンサイトの非調和溶解性と同様に、合成型エトリンサイトも非調和溶解性を示したことから（具体的なデータは示していない）、非調和溶解挙動や一旦脱離した IO_3^- の再収着挙動などを理解しながら、 IO_3^- の脱離挙動を解明していくことが、今後の研究課題である。

純粋なエトリンサイト、脱離実験前の合成型エトリンサイト、および各脱離溶液を用いた実験後の合成型エトリンサイト試料の powder-XRD 分析結果について、 K_2SO_3 溶液

を用いた場合を Fig.5 に示す。Fig.5 において、縦線は、エトリンサイトの ICDD 文献値を示している。本研究で使った 4 種類の脱離溶液を用いた全ての実験条件において、その脱離期間中、エトリンサイトの X 線回折ピークが確認され、かつそのピークが変化しなかったことにより、エトリンサイトの構造は保たれたまま、 IO_3^- は脱離したことが確認された。

3.3 高濃度脱離実験

0.4 M K_2SO_4 溶液と 0.4 M K_2SO_3 溶液を脱離溶液として用いた高濃度脱離実験における IO_3^- の脱離割合を Fig.6 に示す。20 mM の脱離溶液を用いた場合に比べて IO_3^- の脱離割合は大きく、収着型エトリンサイトと合成型エトリンサイトのどちらにおいても、 K_2SO_4 溶液を用いた場合には約 10 % の IO_3^- が脱離したのに対し、 K_2SO_3 溶液を用いて 42 日間脱離させた試料では 90 % 以上の IO_3^- が脱離した。

Fig.7 に、高濃度脱離実験における各試料の powder-XRD 測定結果を示す。 K_2SO_3 溶液を用いて 42 日間脱離させた試料では、エトリンサイトの回折ピークが消失し、新たな相が生成されたことが確認された。このことから、42 日間の脱離期間中にエトリンサイトの構造が壊れることで、 IO_3^- は脱離したと考えられた。新たな相については、帰属不明のピークとともに今後同定を行っていく必要がある。

高濃度脱離実験における脱離期間 1 日の収着型エトリンサイトについて格子定数を求め、a 軸を横軸に、c 軸を縦軸にプロットした結果を、Fig.8 に示す。Fig.8 には同時に純粋なエトリンサイトと本研究で用いた収着型エトリンサイトの XRD 測定結果より評価した格子定数もプロットしている。純粋なエトリンサイトに IO_3^- が収着することで、a 軸は伸び c 軸は縮む。一方、 K_2SO_4 溶液や K_2SO_3 溶液を用いて IO_3^- を脱離させたところ、純粋なエトリンサイトの格子定数の値へと向かって、a 軸は縮み c 軸は伸びることが示された。a 軸と c 軸の変化について、純粋なエトリンサイトと収着型エトリンサイトとの格子定数の変化量を

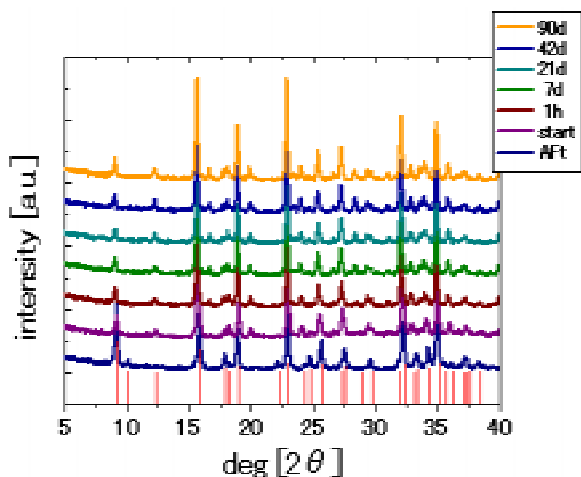


Fig.5 XRD patterns for IO_3^- type synthesized ettringite before and after desorption experiments with K_2SO_3 . Aft: ettringite.

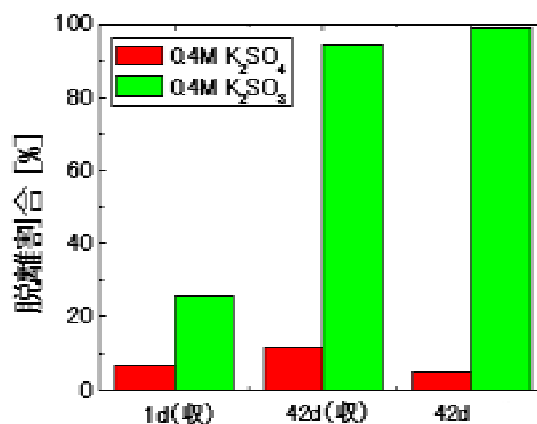


Fig.6 Desorption fractionation of IO_3^- sorbed ettringite (shown by “収”) and IO_3^- type synthesized ettringite. 1d: desorption period = 1 day; 42 d: desorption period = 42 days.

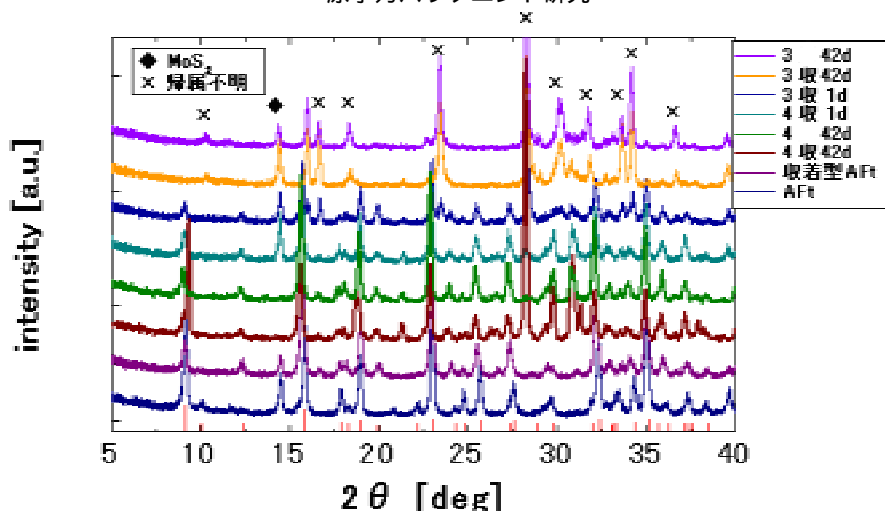


Fig.7 XRD patterns of IO_3^- sorbed ettringite (shown by “吸”) and IO_3^- type synthesized ettringite.

1d: desorption period = 1 day; 42 d: desorption period = 42 days.

3: K_2SO_3 desorption solution; 4: K_2SO_4 desorption solution.

AFt: ettringite; 吸着型 AFt: IO_3^- sorbed ettringite.

MoS_2 : internal standard material.

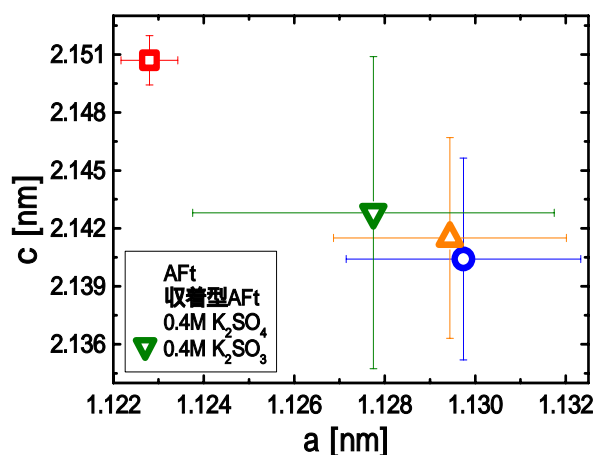


Fig.8 Lattice constant of pure ettringite (AFt), IO_3^- sorbed ettringite (吸着型 AFt), IO_3^- sorbed ettringite desorbed by 0.4 M K_2SO_4 for 1 day (0.4 M K_2SO_4) and IO_3^- sorbed ettringite desorbed by 0.4 M K_2SO_3 for 1 day (0.4 M K_2SO_3).

100 とし, K_2SO_4 溶液および K_2SO_3 溶液によって脱離 (脱離期間 1 日) された後の吸着型エトリンガイトと出発試料である吸着型エトリンガイトとの格子定数の変化量を評価したところ, K_2SO_4 溶液では約 8 であり, K_2SO_3 溶液では 27 であった. この値は, Fig.6 に示す脱離期間 1 日後の IO_3^- の脱離量と良い一致を示した. 但し, K_2SO_3 溶液を用いて 1 日の脱離期間で実施した実験結果では, XRD 分析結果でエトリンガイト相が確認されているが, 42 日間の脱離期間ではエトリンガイト相は消失しており, 42 日後もエトリンガイト相を維持する K_2SO_4 溶液を用いた場合の結果と互いに比較し, 格子定数の変化と脱離量の変化を議論することは必ずしも適切ではないとも考えられる. そして, 0.4 M K_2SO_4 溶液の場合, 1 日の脱離期間で約 10% の脱離があり, XRD 測定でも格子定数の変化が観測されたが, 20 mM K_2SO_3 溶液では 1 日の脱離期間で約 7% の脱離があっ

たにも関わらず XRD 測定ではピークに変化が観測されなかった. 今後, K_2SO_4 溶液と K_2SO_3 溶液ともに, 脱離時間や脱離溶液濃度の影響などを, より詳細に検討し, データの信頼性を向上させ, IO_3^- の脱離挙動をより正確に理解する必要がある.

4 結論

KOH 溶液, K_2SO_4 溶液, K_2SO_3 溶液, エトリンガイト平衡水を脱離溶液として用い, 吸着型エトリンガイトおよび合成型エトリンガイトからの IO_3^- の脱離挙動について検討した結果, 以下の結論を得ることができた.

KOH 溶液, 20 mM K_2SO_4 溶液, 20 mM K_2SO_3 溶液, エトリンガイト平衡水による IO_3^- の脱離では, 脱離割合は吸着型エトリンガイトと合成型エトリンガイトともに約 1 ~ 7% 程度と小さいことがわかった.

固相の構造については, KOH 溶液, 20 mM K_2SO_4 溶液, 20 mM K_2SO_3 溶液, エトリンガイト平衡水の場合, 吸着型エトリンガイトと合成型エトリンガイトともにエトリンガイト構造を保持した状態で IO_3^- が脱離することが示唆された. また吸着型エトリンガイトについて, 0.4 M K_2SO_4 溶液を用いて脱離させた場合, 脱離後もエトリンガイト構造を保持する条件のもとでの格子定数の変化は, IO_3^- の吸着・脱離に伴い, 可逆的に変化することが示唆された. 一方, 0.4 M K_2SO_3 溶液を用いて脱離させた場合, エトリンガイトの構造は保持されず, IO_3^- はほぼ全量脱離されることがわかった.

K_2SO_4 溶液と K_2SO_3 溶液による脱離割合の比較から, K_2SO_3 溶液による IO_3^- の脱離割合が大きく, エトリンガイトと陰イオンの相互作用には, イオンの構造的な電荷の偏りが関係している可能性が示唆された.

謝辞

本研究は経済産業省の委託研究「ヨウ素固定化技術調査」の成果を一部含むものである。

- [15] 岩井田武志: 水溶液中イオンのセメント水和物への収着挙動. 東京大学博士論文 (2001).
[16] 屋野和樹: エトリンサイトへのヨウ素酸の吸着挙動. 東京大学卒業論文 (1999).

参考文献

- [1] 福本雅弘: 放射性ヨウ素を含む廃棄物 (2) 廃ヨウ素吸着剤の銅マトリックス固化体に関する研究. 原子力バックエンド研究 **6**, 55-58 (1999).
[2] 藤原啓司 他: 放射性ヨウ素を含む廃棄物 (3) HIP 法によるヨウ素固定化技術. 原子力バックエンド研究 **6**, 59-62 (1999).
[3] 笹平朗 他: 放射性ヨウ素を含む廃棄物 (4) 低温ガラスによる放射性ヨウ素固定化技術. 原子力バックエンド研究 **6**, 63-65 (1999).
[4] 柳澤一郎 他: 放射性ヨウ素を含む廃棄物 (5) 低溶解度無機マトリクス中でのゼオライト固化による I-129 の固定化 - 多層分散型廃棄体 -. 原子力バックエンド研究 **6**, 67-69 (1999).
[5] 中澤俊之 他: 放射性ヨウ素を含む廃棄物 (6) 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).
[6] 藤原啓司 他: 放射性ヨウ素を含む廃棄物 (7) セメント固化 - セメント系材料による放射性ヨウ素の固化技術. 原子力バックエンド研究 **6**, 75-78 (1999).
[7] Hassett, D.J. et al.: Synthesis and characterization of selenate and sulfate-selenate ettringite structure phases. *Mat. Res. Bull.* **25**, 1347-1354 (1990).
[8] Myneni, S.C.B. et al.: Oxyanion behavior in alkaline environments: Sorption and desorption of arsenate in ettringite. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1761-1768 (1997).
[9] Poellmann, H. et al.: Solid-solution of ettringite. 2. Incorporation of $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and CrO_4^{2-} in $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *Cem. Concr. Res.* **23**, 422-430 (1993).
[10] Poellmann, H. et al.: Solid-solution of ettringite. 1. Incorporation of OH^- and CO_3^{2-} in $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *Cem. Concr. Res.* **20**, 941-947 (1993).
[11] Iwaida, T. et al.: Synthesis and characterization of sulfate-iodate ettringite: and their potential role in immobilization of ^{129}I . *J. Nucl. Fuel Cycl. Environ.* **7**, 57-63 (2001).
[12] 財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター: 平成 14 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査ヨウ素固定化技術調査報告書. 4-237-247 (2002).
[13] 村尾洋輔: ヨウ素のエトリンサイトとモノサルフェートへの収着挙動. 東京大学修士論文 (2003).
[14] Atkins, M., et al.: Thermodynamic Model for Blended Cements. DOE Report Nr. DOE/HMIP/RR/92/005 (1992).

