

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[†]

藤原啓司¹ 齋藤典之¹ 和田隆太郎² 西村 務² 今北 毅³ 藤原優行³ 杉村 泰³ 栗本宜孝³

本研究では、長期的な健全性が期待できる放射性ヨウ素の新しい固定化技術として HIP (Hot Isostatic Pressing : 熱間等方圧加圧処理)法による開発を行った。

HIP 法は高温・高圧処理のため放射性ヨウ素を揮発させることなく、廃銀吸着材の主成分である非晶質シリカ (SiO_2) を緻密で高強度、かつ、長期健全性に優れる無機化合物マトリックスへ変質させることができることが特徴である。更に、固化処理中は内向きの等方加圧のため、得られた固化体には外向きの残留応力が発生し難く、長期間にわたり固化体の割れ、クラックを低減出来ることが特徴である。

HIP 法は、廃銀吸着材からヨウ素を分離する必要はなく、そのまま固化処理が可能である。大別して、(i) 前処理：粉碎(均質性確保)と予備加熱、(ii) カプセルへの充填・密封、および、(iii) 固化処理からなる簡易なシステムで構成される。

各種固化処理条件下で固化体を作製し、性状とヨウ素保持性能を評価したところ、廃銀吸着材のみを固化処理した均質な固化体のヨウ素保持モデルとして、浸出率モデルを適用出来る見通しを得ている。

Keywords: HIP 処理, 固化, ヨウ素, I-129, 廃銀吸着材

In this study, we have developed a new solidification technique for silver impregnated adsorbents (including cold Iodine) using HIP (Hot Isostatic Pressing). HIP is also a method by which a workpiece is processed under the simultaneous application of high-pressure and high-temperature, therefore it is possible to transmute a porous silica gel (SiO_2), which is a basic material of silver impregnated adsorbents, into a uniform microstructure.

Furthermore, because of its isostatic pressing, the solidificate has less residual stress. So it is possible to keep high mechanical properties of solidificates for a long time.

As for HIP treatment system, it is possible to treat in a simple and "closed" system. This system is divided into only four main processes ((1) grinding to keep homogeneity of a solidificate, (2) pre-heating, (3) packing into a capsule, (4) HIP treatment). And secondary wastes have hardly occurred.

Keywords: hot isostatic pressing, solidificate, iodine, I-129, silver impregnated adsorbents

1 はじめに

HIP 法は高温、高圧を利用する固化処理法である。加圧方向は一軸方向ではなく内向きの等方圧であるため、処理品に外向きの残留応力が小さく長期的にも割れが生じにくい。そのような特徴から、一般産業界では、高強度材料、精密部品を作製できる方法として知られており、高強度切削工具等の製造に活用されている。また、地球科学の研究分野においては、高温、高圧環境である地下深部での珪酸塩鉱物等の変成、続成作用の研究に活用されている。

銀系吸着材の主成分であるシリカゲルの構造は多孔質で非晶質である。非晶質シリカは高温・高圧環境下では、機械的特性に優れ、熱力学的にも安定な結晶質に転移することが知られている[1]。

結晶化した鉱物或いは物質の化学的特性としては、非晶質物質よりも溶液中へのシリカの溶解度は低くなる傾向にあり[2]、浸出速度は抑制されるという報告が行われている[1]。廃銀吸着材の処理方法として、HIP 法を用

いることにより上述のような特徴を有する固化体を作製出来る可能性がある。

本研究では、システム構成が簡易な HIP 法により、長期間健全性に優れた固化体の作製を行ったので報告する。

2 HIP 固化処理工程

本研究では、Fig.1 に示す工程により固化体を作製し性能を評価した。試験には神戸製鋼所製の汎用の HIP 装置を用いた。

1) 前処理(1) : 廃銀吸着材の粉碎

廃銀吸着材粒 (粒径: 2 mm) 中に放射性ヨウ素は必ずしも均質に吸着されている訳ではない。固化体の長期安定性をモデル評価するためには均質性が高い方が望ましい。そこで、本工程では、振動ミルを用いて廃銀吸着材の粉碎を行った。

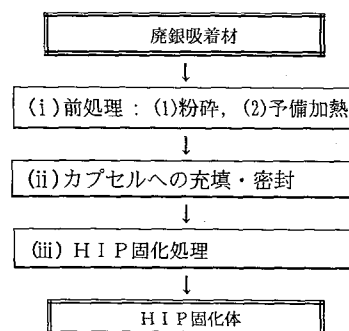


Fig. 1. Flow of HIP solidification treatment process

[†] Radioactive Iodine Waste (3) Fixation of radioactive iodine by hot isostatic pressing, by Hiroshi Fujihara (h0578666@mail.tepco.co.jp), Noriyuki Saito, Ryutaro Wada, Tsutomu Nishimura, Tsuyoshi Imakita, Masayuki Fujiwara, Yasushi Sugimura and Yoshitaka Kurimoto.

本稿は、日本原子力学会バックエンド部会第 15 回夏期セミナーの講演内容に加筆したものである。

1 東京電力 (株) 原子力技術部 Nuclear Power Engineering Department, Tokyo Electric Power Company 〒100-0011 千代田区幸町 1-1-3

2 (株) 神戸製鋼所 エンジニアリングカンパニー エネルギー・原子力センター Engineering Company Energy & Nuclear System Center, Kobe Steel Ltd. 〒550-0002 大阪市西区江戸堀 1-6-14

3 (株) コベルコ科研 Kobelco Research Institute Inc. 〒651-2271 神戸市西区高塚台 1-5-5

2) 前処理 (2): 予備加熱

本工程では、ヨウ素が揮発せず、 AgNO_3 を Ag と NO_x ガスに分解し、また、 AgIO_3 を AgI と O_2 ガスに分解する温度で加熱前処理を行った。

3) カプセルへの充填・密封

セラミック粉末を対象とした HIP 法では加圧アルゴンガスの等方加圧力を処理品に有効に伝達するために被処理物は金属カプセルに収納し、溶接密封後に HIP 処理を行う (カプセル法)。

同様に廃銀吸着材の場合もカプセルへの充填と溶接密封を行う。今回の試験に主に用いたカプセルの仕様を以下に示す。

- 材質: SUS304
- 形状: $\phi 50 \times H 60 \text{ mm}$ (t 1mm)

4) HIP 固化処理

HIP 法では、高圧によるヨウ化銀 (AgI) の揮発抑制効果およびカプセルの密封効果により、放射性ヨウ素のオフガス系への移行はない。そのため、二次廃棄物の発生量を極力低減させることができる。

今回の試験では、以下に示す条件で HIP 固化処理を実施した。

- (a) 温度: 450 °C, 600 °C, 750 °C, 1050 °C
- (b) 圧力: 1,000 kgf/cm^2 , 2,000 kgf/cm^2
- (c) 保持時間: 3 時間
- (d) 圧力媒体: Ar ガス

3 結果と考察

3.1 HIP 固化体の性状

1) 粉砕による効果

前処理工程での粉砕による固化体の均質性向上効果を調べるために、廃銀吸着材を $<40 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m}$ に粉砕し、HIP 固化処理を行った。また、比較のために粉砕しないものについても実施した。固化処理条件としては、温度: 750°C, 圧力: 1,000 kgf/cm^2 , 保持時間 3 時間で実施した。

固化体断面をビデオマイクロスコープにより観察したところ、粉砕の有無に関わらず、いずれの固化体にも割れ・クラックは認められなかった。

EPMA により固化体断面のヨウ素分布を分析した。その結果を Fig.2 に示す。粉砕を施した 2 水準はともに均質にヨウ素が分布し、一方、粉砕しない場合は、ヨウ素に不均質分布が認められた。これは、供試した銀系吸着材にヨウ素が不均一に吸着していることによると考えられる。

以上より、今回の処理条件で HIP 固化処理を行った場合、 $<250 \mu\text{m}$ に廃銀吸着材を粉砕することにより固化体の均質性は確保できるといえる。

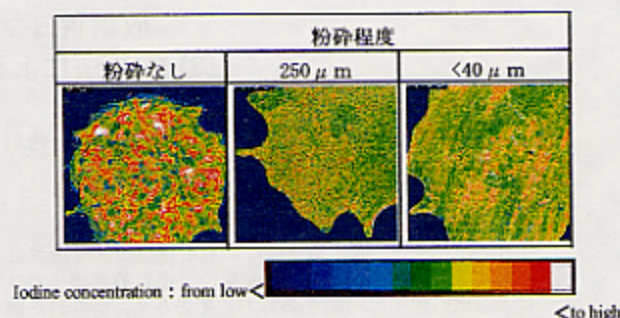


Fig.2 Effect of grinding; iodine concentration distribution by EPMA mapping at the cross section view

2) 固化処理温度の効果

固化処理温度の固化体性状への効果を調べるために、固化処理温度: 450 °C, 600 °C, 750 °C および 1050 °C で HIP 固化処理を行った。圧力は 1,000 kgf/cm^2 , 保持時間は 3 時間で実施した。

作製した固化体について、体積収縮率、断面観察 (ビデオマイクロスコープ, SEM), 断面内ヨウ素分布 (EPMA) およびマトリックス構造 (XRD) の分析を行った。

Table 1 に HIP 前後 (供試体 / 固化体) の体積収縮率を示した。固化処理温度が高い程収縮率は高くなり、減容性が高くなる傾向を示した。

ビデオマイクロスコープにより固化体断面のマクロ観察を行ったところ、450 °C, 600 °C および 750 °C で固化処理した固化体に割れ、クラックは認められなかったが、1,050 °C で固化処理した固化体にはクラックが認められた。

更に、SEM による詳細な断面観察の結果を Fig.3 に示した。1,050 °C で固化処理した固化体は割れが生じていたため、SEM 観察は行わなかった。

750 °C で固化処理した場合、緻密で、微細な組織の集合が観察された。450 °C および 600 °C で処理した場合には同様の構造であり、ともに明確な組織は認められなかった。また、緻密性は 750 °C で固化処理したものよりも劣る傾向にあった。

ヨウ素の濃度分布を調べるために固化体断面について EPMA 分析を行った結果を Fig.4 に示す。固化処理温度: 450°C, 600 °C および 750 °C では、ほぼ均一に分布して

Table 1 Effect of HIP treatment temperature -temperature vs. volume compaction rate

温度 (°C)	体積収縮率 (%)
450	20
600	25
750	48
1,050	54

おり、750℃以下の固化処理温度では、金属カプセル中でヨウ素の移行・揮発は発生しないといえる。

一方、固化処理温度：1,050℃では、同心円状にヨウ素の分布が見られた。Agについても同様な濃度分布を示した。このことから、固化処理温度：1,050℃ではヨウ素は揮発したのではなく、AgIの状態に融解し、固化体内を移行したものと考えられる。

固化体のマトリックス構造を調べるために XRD 分析を行った結果を Table 2 に示す。固化処理温度：450℃と 600℃では、非晶質の状態を維持し、750℃と 1,050℃では結晶質であった。このことより、750℃以上であれば、保持時間 3 時間という短時間であるにも関わらず、開発目標である結晶質をマトリックスとする固化体の作製が可能であることがわかった。

3) 固化処理圧力の効果

高温 1,050℃ (圧力：1,000 kgf/cm²) で HIP 固化処理を行った場合、上述結果のように固化体の稠密性に向上が認められた。しかしながら、固化体に割れ、ヨウ素の偏在が発生した。固化処理圧力を高くすることによりこれらの問題を解決出来る可能性がある。そこで、固化処理条件を温度：1,050℃、圧力：2,000 kgf/cm²、保持時間 3 時間として固化体を作製した。固化体断面のビデオマイクロスコープによるマクロ観察の結果では割れが確認され、EPMA 分析結果ではヨウ素の偏在程度は 1,000 kgf/cm² で

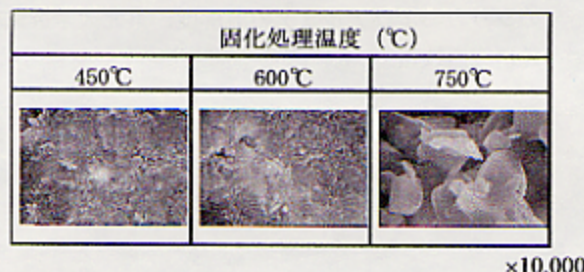


Fig.3 Effect of HIP treatment temperature by SEM observation

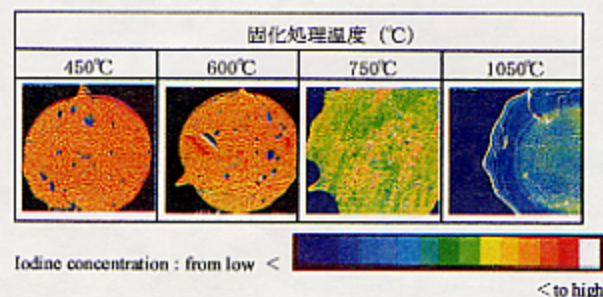


Fig.4 Effect of HIP treatment temperature by SEM observation: iodine concentration distribution by EPMA mapping at the cross section view

処理した場合と同様であった。従って、腐銀吸着材の固化体の性状向上には、圧力よりも温度の方がその影響が大きいと考えられる。

以上の結果より、均質性、稠密性等の性状に優れた固化体作製のための HIP 固化処理条件として、温度：750℃、圧力：1,000 kgf/cm²、保持時間：3 時間および粉砕粒度：<250 μm が最も適切であることを見いだした。

3.2 HIP 固化体の物理的特性

ここでは、上記で選定した固化処理条件に基づき作製した固化体の物理的特性を示す (Table 2)。

Table 2 から、HIP 固化体は圧縮強度が周囲の地圧よりも高いため、地下埋設後に割れが発生しにくいと考えられる。そのため、固化体表面積増加の抑制が可能である。また、不透水性も高く、均質性の確保も可能であることから、固化体評価上、浸出率モデルでの評価が比較的容易であると考えられる。

3.3 HIP 固化体のヨウ素保持性能

3.2 項で物理的特性を測定した HIP 固化体のヨウ素保持性能を評価するために静的浸漬試験を実施し、ヨウ素とケイ素 (マトリックスの主元素) の浸出量の経時変化を測定した。

1) 浸漬試験条件

今回の試験では、供試材は、固化体の中心部より切り出した立方体形状のものを使用した。以下に浸漬試験条件を示した。

- (a) 試験方法 : 静的浸漬試験 (MCC-1 に準ずる)
- (b) 装置 : ガス循環精製タイプ雰囲気制御グローブボックス
- (c) 試験雰囲気 : 酸素濃度 < 1 ppm
- (d) 浸漬溶液 : 模擬海水系セメント平衡水 (pH12.0)
- (e) 還元剤 : 電解鉄 (還元性維持のため溶液に 3% H₂-N₂ ガス吹き込み)
- (f) 浸漬温度 : 35℃
- (g) 固液比 : 0.1 cm⁻¹

2) 浸漬試験結果

(1) ヨウ素、ケイ素浸出率

試験期間 60 日時点での浸漬試験結果を Fig.5 に示した。

Table 2 Physical characteristics of HIP solidificate

項目	物理的特性
密度	>2.0 g/cm ³
一軸圧縮強度	>1,000 kgf/cm ²
透水係数	<10 ⁻⁸ cm/s

ヨウ素とケイ素の浸出量はともに浸漬期間約 10 日以降で安定し、一定速度で浸出する傾向が見られた。その時のヨウ素、ケイ素の規格化浸出率 ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{日}$) を Table 3 に示した。

ヨウ素とケイ素の規格化浸出率はともに 10^{-8} ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{日}$) のオーダーであり、浸出初期は調和的に溶解する傾向にあることを確認した。

(2) 固化体表面分析

60 日浸漬試験後の表面状態を SEM 観察により実施した。1,000 倍での観察結果、固化体最表面に内部とは性状の異なる表面層を確認した。その厚みは $9\ \mu\text{m}$ 程度のほぼ均一厚み層であった。

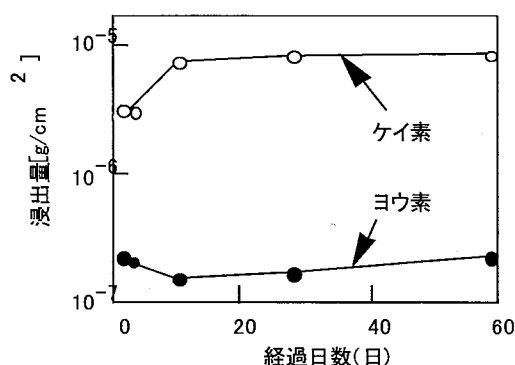


Fig.5 Leaching time dependence of I and Si concentration

Table 3 Leaching rate of I and Si

対象元素	ヨウ素	ケイ素 (固化体マトリックス)
規格化浸出率 ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{日}$)	1.7×10^{-8}	6.8×10^{-8}

4 まとめ

HIP 法は廃銀吸着材からヨウ素を分離しないで、そのまま固化処理できる簡易、かつ、二次廃棄物の少ない固化処理方法である。HIP 固化処理条件は、温度： $750\ ^\circ\text{C}$ 、圧力： $1,000\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 、保持時間：3 時間が適切な条件として確認できた。

上述の条件により作製した固化体は、割れ・クラック・偏析の発生がなく、AgI を固化体内でほぼ均質分布することを確認できた。また、固化体は非晶質シリカを石英に構造転移した長期健全性に期待出来る無機化合物をマトリックスとすることを確認できた。

固化体の 70 日間の静的浸漬試験ではヨウ素とマトリックス (Si の濃度を測定) の規格化浸出率がともに 10^{-8} ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{日}$) と低いオーダーで、浸出初期は調和的に浸出することを確認できた。

これら結果を総合的に評価し、廃銀吸着材のみを固化処理した均質な固化体のヨウ素保持モデルとして、浸出率モデルを適用出来る見通しを得た。

参考文献

- [1] Rimstidt, J. D., Barnes, H. L.: The kinetics of silica water-reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1683-1699 (1980).
- [2] 李正吉, 伊藤公久, 徳田正則: 高温高压水溶液中へのシリカおよびアルミナの溶解度. 東北大学選鉱精錬研究所技報.