

放射性ヨウ素を含む廃棄物 (5) 低溶解度無機材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—[†]

柳澤一郎¹ 泉 順², 岡 伸樹² 朝長成之² 北尾秀夫³ 根山敦史⁴ 桂井清道⁵

I-129の固化手法として、多層分散型廃棄体の概念を提案し、その構成要素であるヨウ素保持材の選定を行った。ここで提案する多層分散型廃棄体はヨウ素保持材の微小粒子を、非常に溶解度の無機材（アパタイト等）で成形するもので、長期間（数十年以上）にわたり、I-129の放出率を低い値に抑えることを目標としている。スクリーニングテストの結果から、ヨウ素保持材としてCa-Ag-A（Ag交換率20 mol%）ゼオライトを選定した。

Keywords: I-129 廃棄体, 多層分散型, ゼオライト, アパタイト, 低溶解度

A multi-layered distributed waste-form concept for I-129 fixation has been proposed and experiments have been carried out in order to select iodine-bearing adsorbents. The goal of this waste-form development is to realize a very low releasing rate of I-129 for a long period of more than hundred thousands years. The waste-form consists of iodine-bearing zeolite particles and extremely low solubility matrix such as apatite. With a screening test of inorganic iodine adsorbents, Ca-Ag-A type zeolite (Ag exchange rate: 20%) was selected as a suitable iodine-bearing adsorbent.

Keywords: I-129 waste-form, multi-layered, zeolite, apatite, low solubility

1 はじめに

I-129による被ばく線量への寄与を低減させるためには、廃棄体からのI-129の浸出を長期間（例えば10万年以上の期間）にわたりある一定以下の値に抑えることが要求される。このような背景から、ヨウ素保持材（吸着材）の微小粒子（粒子サイズ～0.1 μm）に低溶解度の無機材のコーティングを行い、更にそれを別の低溶解度の無機材で成形することにより長期間にわたり、ある一定値以下のヨウ素浸出率を維持できる廃棄体（多層分散型廃棄体）の開発を進めている。本稿では、我々の提案する廃棄体概念と、これまでの開発成果のうち、ヨウ素保持材選定とコーティング手法の開発について報告する。

2 多層分散型廃棄体の概念

多層分散型廃棄体の概念をFig.1に示す。多層分散型廃棄体の基本的考え方は、I-129の閉じ込めに、ヨウ素保持能力の高い材料と地下環境において低浸出率となる異なる機能の材料を組み合わせることにより、性能評価上要求さ

れる長期間にわたりI-129の低い浸出率を実現しようとするものである。ヨウ素保持能力の高い材料ではあっても地下環境で長期間（百万年のオーダー）の安定性を求めることは困難であること、また、I-129の長い半減期を考えると、「減衰するまでの閉じ込め」でなく「制御された放出」を目指す方が実証性としても容易である等から、ヨウ素保持能力の高い材料とフローラアパタイトのように著しく低い溶解度の鉱物[1]との機能分担による多層分散型の廃棄体を提案することとした。Fig.1は、低溶解度鉱物（アパタイト等）の成形マトリクス中にシリカコーティングされたゼオライトのパーティクルを一樣に分散させた廃棄体の構成を示している。（以下、コーティングされたヨウ素保持材を「パーティクル」と呼ぶ）。

ヨウ素保持材は、マトリクス中の分布の一樣性を保証できるような微小粒子の構造をとるものとする。コーティング層は、マトリクス中に分散されたヨウ素保持材同士が直接接触することによる浸出パスの形成を防止することが目的であるためコーティング層自身も低浸出率の材料を用いることが望ましい。また、後述するが、コーティング層はマトリクス成形時のヨウ素放出を防止するという二次的な役割も期待する。

[†] Radioactive Iodine Waste (5) I-129 fixation by silica-coated zeolite distributed in extremely low solubility non-organic matrix - multi-layered distributed waste-form for I-129-, by Ichiro Yanagisawa (ichiro_yanagisawa@kind.kobe.mhi.co.jp), Jun Izumi, Nobuki Oka, Nariyuki Tomonaga, Hideo Kitao, Atsushi Neyama and Kiyomichi Katurai. 本稿は、日本原子力学会バックエンド部会第15回夏期セミナーにおける講演内容に加筆したものである。

- 1 三菱重工業（株）神戸造船所 Kobe Shipyard & Machinery Works, Mitsubishi Heavy Industries Ltd. 〒652-8585 神戸市兵庫区和田崎町1-1-1
- 2 三菱重工業（株）長崎研究所 Nagasaki Research & Development Center, Mitsubishi Heavy Industries Ltd. 〒851-0392 長崎市深堀 5-717-1
- 3 ニュークリア・デベロップメント（株）Omiya Research & Development Department, Nuclear Development Corporation 〒330-0835 大宮市北袋町1-297
- 4 コンピュータソフト開発（株）Computer Software Development Co., Ltd. 〒162-0067 新宿区富久町15-1
- 5 三菱重工業（株）原子力技術センター Nuclear Energy Systems Engineering Center, Mitsubishi Heavy Industries Ltd. 〒224-8401 横浜市西区みなとみらい 3-3-1

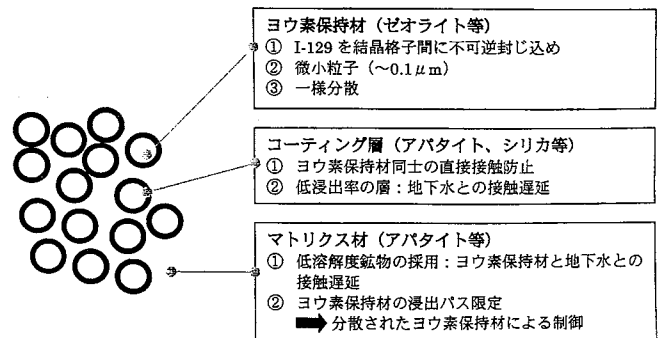


Fig.1 Concept of multi-layered distributed waste-form

マトリクス材には、これが先に浸出し、パーティクルだけが残ってしまうことを避けなければならないことから、多層分散型廃棄体の構成要素の中で最も低浸出率の材料が選ばれるべきである。

Fig.2 に本廃棄体の浸出シナリオを示す。地下水侵入“1～3”は、時間の変遷を示しており、“1”から順に時間の経過に伴ない廃棄体内での地下水と各障壁要素の接触を示している。地下水侵入1は、地下水と低溶解度マトリクス材との接触を示しており、地下水がコーティング層に到達するまでの低溶解度による遅延効果を期待している。次に、地下水侵入2は、地下水とコーティング層の接触を示しており、地下水がヨウ素保持材に到達するまでの低浸出率による遅延効果を期待している。さらに時間が経過して地下水侵入3になると、ヨウ素保持材からヨウ素の低い浸出が開始され、パーティクルからヨウ素が人工バリアへ放出される。

ここで、本廃棄体におけるヨウ素浸出率について簡単な考察を示す。

最も保守的な仮定として、すべてのパーティクルが接触しており、浸出はマトリクスを介さず、パーティクルの浸出の連鎖により引き起こされると仮定する。その場合、地下水侵入3に示すパーティクルの寿命をt年とした場合、地下水侵入3のプロセスがN回（廃棄体の幾何形状やヨウ素保持材の充填率に依存する）繰り返されると、ヨウ素は(t×N)年間かけて徐々に放出される。例えば、直径0.1(μm)のパーティクルであれば10(cm)厚の廃棄体の厚さ方向に100万パーティクル存在することになり、前記のNが100万となる。

パーティクルの寿命を仮に1年とすると、廃棄体中のヨウ素は100万年かけて徐々に放出されることになり、I-129の浸出率10⁻⁶1/年が達成される。ここで試算した浸出率は、最も低溶解度のマトリクス材による遅延を考慮していないため、実際の浸出率はさらに低くなるものと期待される。

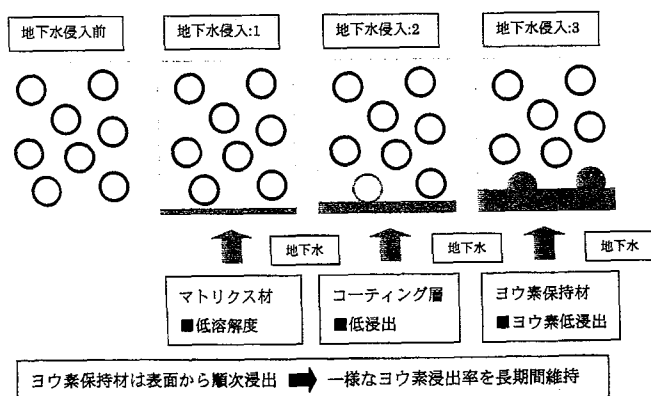


Fig.2 Leaching Scenario of multi-layered distributed waste-form

上記シナリオの中で、マトリクス材は浸出パスを廃棄体の外側から内側のみに限定する役割を果たしている。

上記仮定が成立するための前提条件は下記の通りである。

- ・ 各構成要素の浸出率の関係
ヨウ素保持材>コーティング層≧マトリクス材
 - ・ マトリクス材の稠密性
 - ・ パーティクルとマトリクス材の界面の健全性
- 上記の条件が成立する場合に、本廃棄体の浸出率を実証する最も容易な方法は、パーティクルの寿命を評価することである。このように、現実的な時間で評価可能と思われるパーティクル寿命から全体の浸出率を実証できることが、提案する多層分散型廃棄体のメリットの一つである。

3 ヨウ素保持材の選定

ヨウ素保持材は I-129 を閉じ込めマトリクス材中に分散させるため機能を持つものである。それ自身に長期間の安定性はかならずしも要求しないが、処分や処理プロセスの効率を考えた場合に下記条件が要求される。

- 1)ヨウ素保持量が大きいこと
- 2)不可逆な化学吸着が大きく、物理吸着が少ないこと
- 3)ヨウ素保持材のコーティングが容易なこと

ここで、1)は処分効率にかかわる要求である。ヨウ素保持量が大きければ処分時の容積を低減できる。2), 3)は処理プロセスの効率に係わる要求である。

(1)ヨウ素吸着性能からの選定

上記条件の観点から最適なヨウ素保持材を選定するため、ゼオライト等の7種の材料から15種類の保持材候補を対象とし、ヨウ素吸着量を測定した。ヨウ素吸着量は下記方法で計測した。対象とする材料をカラムに充填して1,000 ppmのヨウ素分子を含有するヘリウムを200 mlN/分で供給してヨウ素を飽和吸着させて全吸着量を計測した後、ヨウ素を含有しないヘリウムで向流にパージしてヨウ素分圧に可逆な成分を除去して不可逆なヨウ素吸着量、全吸着量と不可逆吸着量の差分として可逆な吸着量を求めた。

Fig.3 に実験結果を示す。本図は温度25℃、ヨウ素分子濃度1,000 ppmにおける各候補材の化学吸着量と物理吸着量を示したものであり、一般的傾向として下記が結論できる。

- ・ Na-X, Ca-A, ALPO, SAPO, Ag-X は物理吸着量が多い
- ・ ALPO, SAPO はそれほど大きなヨウ素吸着量を示さないが成分の殆どが物理吸着量である
- ・ アパタイトは吸着量が少ない
- ・ Ag-A はイオン交換率20%以上で物理吸着量が少ない

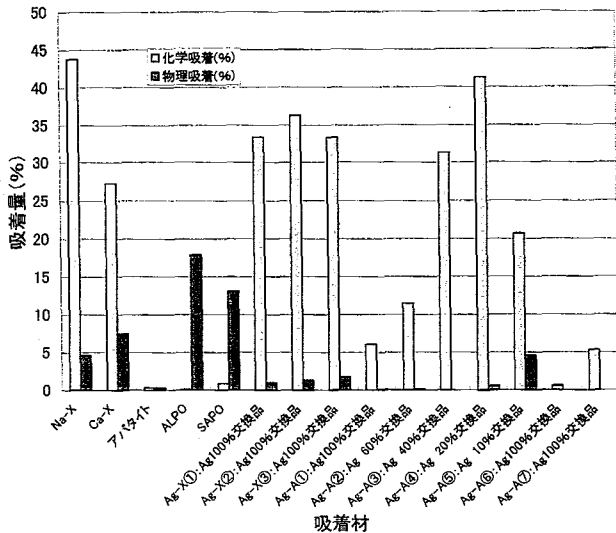


Fig.3 Result of iodine absorbing performance of candidate iodine bearing material

ここで、Ca-Ag-A (Ag 交換率 20 mol%)のヨウ素吸着量は 47 w%に達し、この大部分は長期にわたるヘリウムバージでも離脱しなかった。Ca を Ag で 100 mol%交換するとヨウ素の吸着量は大幅に減少した。これは窓部の Ag イオンによる分子ふるい効果で窓径が縮小しこれよりも大きな分子径を持つヨウ素の吸着が阻害されたためと思われる。

この結果より、Ag-A 型ゼオライトのイオン交換 20 % (Ca の 20 %を Ag で交換したもの) のものをヨウ素保持材として選定した。これはヨウ素保持能力として、気相 I₂、濃度 1,000 ppm において、約 40 w%以上の大きな不可逆吸着をしめすものである。

(2)コーティングに関する試験

選定された 20 %イオン交換の Ag-A 型ゼオライトを対象に、シリカコーティングを試みそのコーティング効果を確認した。コーティングは次の通りである。ヨウ素の不可逆な成分のみを吸着した Ca-Ag-A に温度 100℃の雰囲気中で ① TMOS (Tetra Methoxy Ortho Silicate 0.5 vol%) の結晶表面への吸着と ② アンモニア (1vol%) を含有する水蒸気 (2 vol%) による加水分解を繰り返し、結晶の表面をシリカでコートした後 350 °C で完全なシリカ重縮合を完了した。

Fig.4 に 350 °C での熱処理後のヨウ素含有量 (吸着材との重量比) とシリカコート処理回数との関係を示す。この結果より 6 回以上の TMOS によるシリカコートで 350 °C の最終熱処理時のヨウ素の脱着は完全に抑止されたことが確認された。

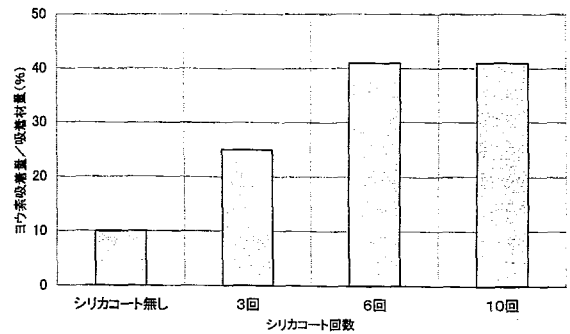


Fig.4 Result of silica coating for Ag-A zeolite

4 まとめ

本稿では、I-129 による被ばく線量を低減するための廃棄体として多層分散型廃棄体の概念を提案した。多層分散型廃棄体の開発には、I-129 保持材ならびにマトリクス材の選定が重要である。

これまでの研究により、ヨウ素保持材としては、化学吸着量の大きい 20 %イオン交換 Ag-A 型ゼオライトを選定し、さらに処理工程におけるヨウ素の放出を抑え、かつパーティクルの短期間の健全性を保証するためのシリカコーティングによる封じ込めが確認できた。

一方、マトリクス材については、低溶解度鉱物であるアバタイトを第一候補としており、ヨウ素保持材であるゼオライトの変質を防ぐため、低温 (750 °C 以下) での成形方式を検討中である。

今後の課題としては、模擬地下環境における浸出試験による基礎データの取得および性能確認、成形方式の確認、工学設計 (充填率、コーティング層厚、パーティクル寸法などの最適化)、コスト評価等が必要であり、順次実施予定である。現在、ヨウ素保持材ならびにパーティクルに対する模擬地下水中での浸出試験を実施中であり、まもなく結果が得られる見込みである。

本報告は、核燃料サイクル開発機構殿からの委託により行われた研究成果の一部である。

参考文献

[1] Bethke, C.M.: *Geochemical Reaction Modeling*. Oxford University Press, New York, p.397 (1996).