

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[†]

中澤俊之¹ 加藤博康¹ 高瀬敏郎² 上田真三¹

天然に産する鉱物であるソーダライト $[\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2]$ が、塩素を結晶構造中に固定化していることに着目し、同族のハロゲン元素であるヨウ素をソーダライト化 $[\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{I}_2]$ することにより固定化する技術開発を行った。ヨウ化ソーダライトを人工的に合成し、その溶解特性を調査した。またソーダライト廃棄体を処分した際のヨウ素の放出挙動を評価した。

Keywords: 処分, ヨウ素, ソーダライト, ヨウ化ソーダライト, 固定化, 溶解度

Sodalite $[\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2]$, a naturally occurring mineral, immobilizes chlorine in a crystalline structure. The immobilization of iodine as a type of halogen by Iodide sodalite $[\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{I}_2]$ has been studied. Iodide sodalite was synthesized and investigated the dissolution property. In addition the release behavior of iodine from the iodide sodalite waste form was estimated for the geological disposal.

Keywords: geological disposal, iodine, sodalite, iodide sodalite, immobilization, solubility

1 はじめに

廃銀吸着材中に含まれる放射性ヨウ素 (I-129) は、TRU 廃棄物処分の評価上、高い線量を与える核種の一つと考えられている。特徴として半減期が約 1600 万年と長く、またベントナイトや岩盤等への吸着による移行遅延がほとんど期待できないことが挙げられる。本研究では、ヨウ素を効果的に閉じこめる廃棄体として天然に産する鉱物で結晶構造の中にハロゲン元素を有するソーダライトに着目し、ヨウ素をソーダライト化することにより固定する技術の開発を行っている[1,2]。ソーダライトとはアルミノケイ酸塩鉱物の一種であり、天然物は $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ で表され、Fig.1 に示すように結晶格子内の Cl を Al と Si のかご型構造で閉じこめている。ソーダライトを廃棄体として用いた場合に期待される長所として、溶解度の酸化還元環境への依存性が小さく、かつ長期性能評価において溶解度モデルが適用できる可能性があること等が挙げられる。

本報ではヨウ化ソーダライトの合成、溶解度測定試験、性能評価を行い、ソーダライトのヨウ素廃棄体として可能性を検討した。

2 ヨウ化ソーダライトの合成

原料としてアルミン酸ナトリウム、二酸化ケイ素、ヨウ化ナトリウムを用い、ヨウ化ソーダライトの合成を行っ

た。合成反応式は $6\text{NaAlO}_2 + 6\text{SiO}_2 + 2\text{NaI} \rightarrow \text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{I}_2$ である。原料をペレット状に圧密、成形し電気炉中で大気雰囲気下、800 °C、2 時間加熱を行った。合成物の X 線回折結果を Fig.2 に示す。本試験条件によりヨウ化ソーダライトの合成が可能であることを確認した。

3 ヨウ素の溶解度

ソーダライトの溶解度を取得するため地球化学計算コード PHREEQE を用いた熱力学計算および合成したヨウ化ソーダライトを用いた溶解度測定を行った。

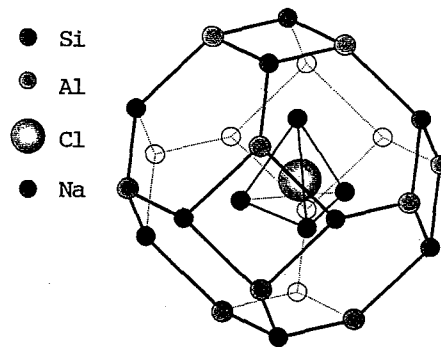


Fig.1 Crystalline structure of sodalite

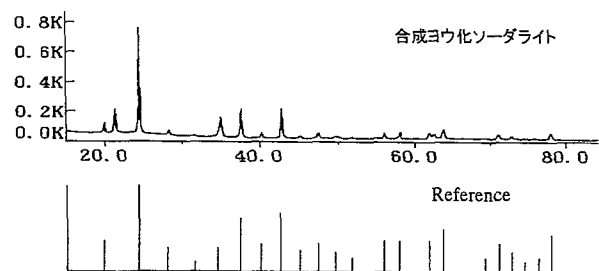


Fig.2 X-ray diffraction pattern of synthesized Iodide sodalite

[†] Radioactive Iodine Waste (6) Immobilization of iodine by sodalite waste form, by Toshiyuki Nakazawa (tnakazaw@mmc.co.jp), Hiroyasu Kato, Toshio Takase and Shinzo Ueta.

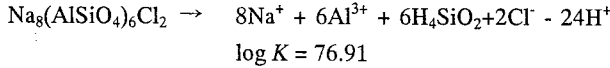
本稿は、日本原子力学会バックエンド部会第 15 回夏期セミナーにおける講演内容に加筆したものである。

- 1 三菱マテリアル (株) 環境・エネルギー研究所 環境システムグループ Energy & Ecosystem Laboratories, Ecosystem Group, Mitsubishi Materials Corporation 〒311-0102 那珂郡那珂町向山 1002-14
- 2 三菱マテリアル (株) 原燃サイクル事業センター 原子力環境部 Mitsubishi Materials Corporation, Nuclear Fuel Cycle Technology Center, Radioactive Wastes Management Dept. 〒112-0002 文京区小石川 1-3-25 小石川大國ビル

3.1 計算条件および試験方法

(1) 熱力学計算

PHREEQE を用いてソーダライトの溶解度を求めた。計算に使用した熱力学データを Table 1 に示す。ヨウ化ソーダライトに関する熱力学データは文献では報告されておらず、このため、ここでは天然ソーダライト (Na₈(AlSiO₄)₆Cl₂) に関して検討を行った。計算に際し溶解反応は以下のように仮定し、溶解による自由エネルギーの変化から平衡定数を導出した。



(2) 溶解度試験

前述の合成したヨウ化ソーダライトを用いて溶解度試験を行った。ヨウ化ソーダライトを細かく粉砕し、イオン交換水と液固比 200 ml/g で接触させ、軽い振とうを加えた。試験は大気雰囲気、室温 (~25 °C) で行った。試験期間経過後、液相を分取し、分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルターで固液分離を行い、ろ液中のソーダライト構成元素 (Na, Al, Si, I) を分析した。試験期間は最大 50 日とした。

3.2 結果

ヨウ化ソーダライトの溶解度試験結果と PHREEQE による計算結果を併せて Fig.3 に示す。ソーダライトの溶解度は溶解液中の塩素およびヨウ素の濃度で示した。実験では約 2 週間程度で飽和に達し、飽和時の溶解液中のヨ

ウ素濃度は 1.7×10^{-4} mol/l であった。また計算より得られた天然ソーダライトの溶解度は 5.9×10^{-4} mol/l であった。

4 性能評価

ソーダライトの溶解度をパラメータとしてソーダライト固化体を処分した際の性能評価計算を行った。計算条件を Table 2 に示す。計算より得られた固化体の溶解度とヨウ素の放出期間の関係を Fig.4 に示す。今回取得された溶解度では、ソーダライト化によりヨウ素は数万年~数 10 万年にわたって放出が制御される。また固化体の溶解度と最大被ばく線量の関係を Fig.5 に示す。ヨウ素の放出をソーダライトの溶解度で制限することにより何ら制限がない場合に比べてソーダライトは最大被ばく線量を 1 ~2 桁下げる効果が見出された。

Table 2 Calculation conditions for iodine release from sodalite waste form

人工バリア条件	
セメント系材料	なし
地下水	降水系高 pH 型地下水
廃棄体真密度	$2.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
空隙率	0.35
ソーダライト溶解度	パラメータ
天然バリア条件	
堆積岩系岩盤	多孔質媒体として取り扱う
透水係数	1E-8 m/s
動水勾配	0.01
空隙率	0.2
分配係数	1E-4 m ³ /kg
生物圏条件	
河川水利用シナリオを想定	
希釈水量	1E+8 m ³ /y
線量換算係数	7.5E-16 Sv/Bq

Table 1 Thermodynamic data for calculation

化学種	生成自由エネルギー $\Delta_f G_0$ (kJ/mol)	出典
Sodalite Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ Cl ₂	-12703.740	[3]
Na ⁺	-261.905	[4]
Cl ⁻	-131.228	[4]
Al ³⁺	-489.530	[4]
H ₄ SiO ₄	-1308.000	[4]
H ⁺	0.000	[4]

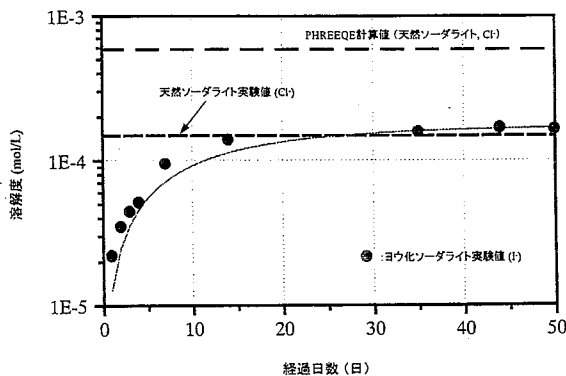


Fig.3 Measured and calculated solubility of sodalite

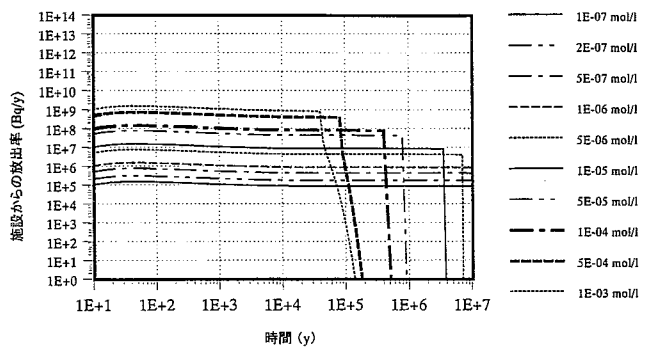


Fig.4 Iodine release rates from nearfield as a function of sodalite solubility

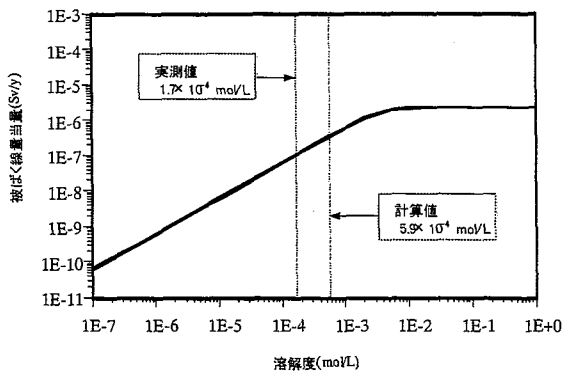


Fig.5 Relation between the maximum dose equivalent and sodalite solubility

5 まとめ

ヨウ素固定化の材料としてソーダライトに着目し、基礎的データを取得し、そのデータを用いてヨウ素廃棄体としての可能性の検討を行った。その結果を以下にまとめる。

(1) ヨウ化ソーダライトの合成を行い、合成が可能であることを確認した。

(2) ソーダライト中のハロゲン元素の溶解度を評価した。

・ ヨウ化ソーダライト実験値 : 1.7×10^{-4} mol/l

・ PHREEQE 計算値 : 5.9×10^{-4} mol/l

(3) 仮想的な廃棄物埋設条件におけるヨウ素の放出挙動を評価した。

本研究より効果的なヨウ素廃棄体としてのソーダライト固化体の可能性が見出された。

参考文献

- [1] 上田真三 他：ソーダライト廃棄体によるヨウ素の固定化 (I). 日本原子力学会1998年秋の大会, 福井, 9月28~30日, M4 (1998).
- [2] 上田真三 他：ソーダライト廃棄体によるヨウ素の固定化 (II). 日本原子力学会1999年春の年会, 広島, 3月22~24日, N13 (1999).
- [3] Komada, N. et al.: Thermodynamic properties of sodalite at temperature from 15K to 1000K, *J. Chem. Thermodynamics* **27**, 1119-1132 (1995).
- [4] NUREG: Thermodynamic table for nuclear waste isolation, NUREG/CR-4864 (1988).