

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—[†]藤原啓司¹ 齋藤典之¹ 金子昌章² 豊原尚実² 三塚哲正³ 富田文夫⁴ 池永信之⁴

廃銀吸着材中の放射性ヨウ素の固定化方法として、ヨウ素収着性に優れたセメント固化プロセスを開発した。

陰イオンの収着性が高いカルシウムアルミネート系水和物を多く生成できるセメント材料は、アルミナセメントに硫酸カルシウムを添加することにより得られることがわかった。このセメント材料は、従来のポルトランド系セメントと比較して、ヨウ素の収着性を大幅に改善できることがわかった。固化プロセスは、廃銀吸着材から還元反応によりヨウ素を脱離し、その後酸化処理により IO_3^- に転換、これをセメント固化する方法を選定した。この固化プロセスによる固化体のヨウ素閉じ込め性能は、海水系地下水条件下でも約 900 ml/g の分配係数が得られることを確認した。

Keywords: セメント固化, 放射性ヨウ素, ^{129}I , エトリンサイト, モノサルフェート, IO_3^- , 分配係数

A cement solidification technique for immobilization of spent iodine absorbents from nuclear facilities was developed in order to produce waste form with high iodine sorption. Cement material with good absorption of anion species was found to produce by mixing alumina cement with calcium compounds such as calcium sulfate and calcium hydroxide. Hardened products of the mixture had high iodine sorption in comparison to that of conventional Portland cements. The chemical form of iodine immobilized into this material was IO_3^- in order to resist the dissolution of iodine into water with high chlorine ion. Hence the selected technique consisted of the processes for dissolution of iodine from spent absorbent using reducing reagent and for conversion iodide produced by dissolution into IO_3^- by oxidization. The distribution ratio for the product was found to 900 ml/g in brackish water, which was expected as groundwater of radioactive waste disposal site.

Keywords: cement solidification, radioiodine, ^{129}I , ettringite, monosulfate, IO_3^- , distribution ratio

1 緒言

放射性ヨウ素の回収に使われた銀吸着材（廃銀吸着材）にはヨウ素 129 (I-129) が含まれている。ヨウ素は一般のセメントや岩等への収着性が小さく、処分した場合の安全性検討では I-129 について被ばくへの寄与が大きいとされている。したがってこの核種を廃棄体中に固定化することは、被ばくの低減に有効と考えられる。

我々は、ポルトランドセメントに含まれるカルシウムアルミネート系水和物が陰イオンを取り込みやすいことに着目し、これら水和物の含有量を増大させることでヨウ素イオンの収着性を高めたセメント系固化材料を開発している[1-4]。この材料は、従来のセメントに比べヨウ素の分配係数を約 2 桁程度増大させたことに特長がある。本報では、本技術の特徴、今までに得られた性能、さらに課題をまとめた。

2 固化技術の概要

2.1 固化材料の選定とヨウ素の収着性能

着目した水和物はエトリンサイトとモノサルフェートである。前者は断面が六角形の主に針状結晶で、 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で示される。 SO_4^{2-} の代わりに OH^- や CO_3^{2-} 等の陰イオンが入ることが知られている。後者は薄板状結晶で六方対称であり、[] で表される層全体が正に帯電し、この層が硫酸イオンと水分子をはさんで積み重なっており、硫酸イオンは種々の陰イオンと交換できる[5]。放射性廃棄物の固化等に使われるポルトランドセメントには、これら水和物の生成源であるカルシウムアルミネート相の含有量が少ない。このため水和物は大量に生成せず、陰イオンの取り込み能力が小さい問題があった。またこれらの水和物を合成して固化することもある。しかし合成工程が複雑で[6]、放射性廃棄物の固化への適用は困難であった。

我々は汎用材料の中でカルシウムアルミネート相からなるアルミナセメントに着目し、これにカルシウム化合物（硫酸カルシウムや水酸化カルシウム）を混合してこれら水和物を生成させ、収着性の向上を試みた。

Fig.1 は、アルミナセメントに硫酸カルシウムと水酸化カルシウムを添加し、水で固めた固体について、ヨウ素イオンの分配係数をバッチ式収着試験で測定した結果である。固体中のカルシウム、アルミニウムはモノサルフェートの化学量論値 (Ca/Al モル比 2) に調整し SO_4/Ca モル比の影響を調べたものである。図から、 SO_4/Ca モル比を 0.12 に調整すると分配係数が約 1,000 ml/g になることがわかる。ポルトランドセメントについて同様の収着試

[†] Radioactive Iodine Waste (7) Cementation fixation technique of radioiodine by cement, by Hiroshi Fujihara (t0578666@pmail.tepco.co.jp), Noriyuki Saito, Masaaki Kaneko, Masumitsu Toyohara, Norimasa Mituzuka, Fumio Tomita, Noriyuki Ikenaga.

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 東京電力(株) 原子力事業部 Nuclear Power Engineering Department, Tokyo Electric Power Company 〒100-0011 千代田区内幸町 1-1-3

2 (株) 東芝 原子力技術研究所 Nuclear Engineering Laboratory, Toshiba Corporation 〒210-0862 川崎市川崎区浮島町 4-1

3 (株) 東芝 原子力開発設計部 Nuclear Engineering Laboratory, Advanced Energy Design and Engineering Department, Toshiba Corporation 〒235-8523 横浜市磯子区新杉田町 8 番地

4 東芝エンジニアリング(株) 原子力事業部 Nuclear Energy Division, Toshiba Engineering Corporation 〒235-8523 横浜市磯子区新杉田町 8 番地

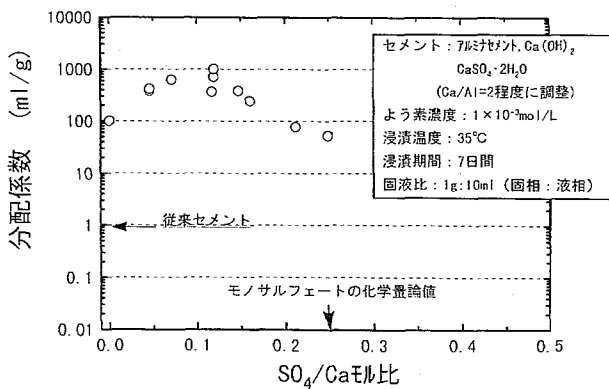


Fig.1 Relation between distribution ratio and SO_4/Ca ratio in solid produced by mixing of alumina cement, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

験条件で比較すると、分配係数として約3桁程度改善できることを確認した。なお試験後の固相観察から、モノサルフェート形状のカルシウムアルミネート系水和物がほぼ100%生成しており、この水和物中にヨウ素が取り込まれていることを確認した。また固化体へのヨウ素の収着はヨウ素イオンの化学形態に依存するが、モノサルフェートやエトリンガイト中の陰イオン (OH^- , SO_4^{2-}) との交換であると推定している[4]。このため、核種移行評価には分配平衡モデルを適用できるものと考えられる。

尚、セメント固化体の一軸圧縮強度 20 MPa 以上を担保できるカルシウムアルミネート系水和物の増容セメント材料としては、アルミナセメントに硫酸カルシウムのみを添加したものが良いことを確認した。

2.2 固化プロセスの検討

廃銀吸着材中のヨウ素形態は、 AgI と AgIO_3 が混在している報告がある[7]。このため、処分後には地下水中で I^- あるいは IO_3^- で存在することが考えられる。一方地下水には同族の塩素も含まれる可能性があり、ヨウ素をセメントに収着する際の影響は十分に考慮する必要がある。このため I^- , IO_3^- , Cl^- について化学試薬から合成したモノサルフェート、エトリンガイトに対する収着性をバッチ式収着試験により評価した。

Fig.2 にその結果を分配係数で示した。 IO_3^- については両方の水和物について高い分配係数が得られ、その値は I^- や Cl^- に比べ約1桁～2桁高い (約1,000 ml/g) ことを確認した。このため廃銀吸着材中のヨウ素を IO_3^- の形態でモノサルフェート、エトリンガイトに固定化すれば、例えば海水系地下水条件のような高濃度の塩素を含む地下水中でもヨウ素閉じ込め性能を維持できるものと推定した。

以上の結果から選定した固化プロセスを Fig.3 に示す。廃銀吸着材からヨウ素を還元反応により脱離させた後、固相と溶液を分離する。次に酸化反応により溶液中の I^-

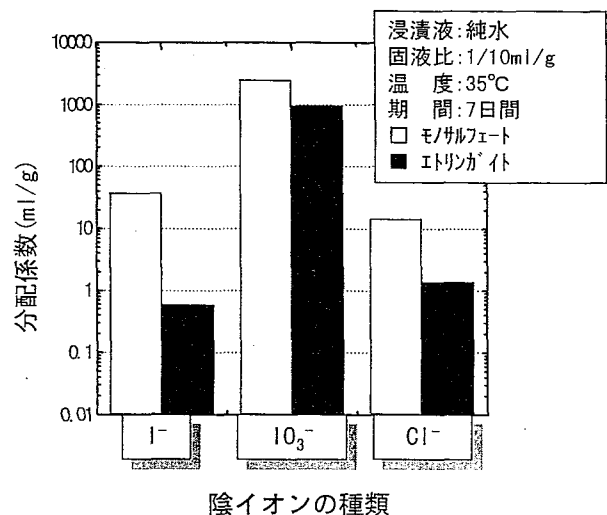


Fig.2 Graph of distribution ratio and anions

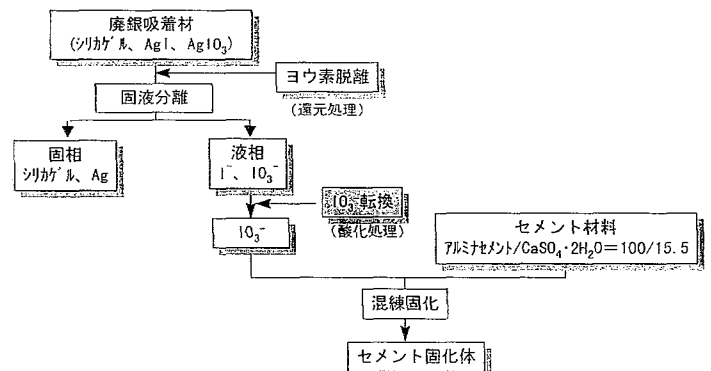


Fig.3 Fixation process of iodine

を IO_3^- に転換する。転換後の固化工程ではこの IO_3^- 溶液をセメント固化する。廃銀吸着材からのヨウ素の分離手法や分離したヨウ素の酸化手法については基礎的な検討を行っており、操作条件を整備している[8]。

3 固化体の特性

セメント固化特性を Table 1 にまとめる。表から汎用セメントと同等の値であることを確認した。また、20 L 規模の固化体を作製した。固化体の外観写真を Fig.4 に示す。固化体にはひび割れ、ブリージングは見られず、問題無く固化できることを確認した。

選定したプロセスによる固化体のヨウ素閉じ込め性能について、深地層処分環境において海水系地下水を想定した条件で評価した。 IO_3^- を含む溶液をセメント固化した後に粉碎し、還元性雰囲気下で維持したグローブボックス中で模擬地下水に長期浸漬した。液相のヨウ素濃度を測定し、分配係数で評価した。なお、海水系地下水の組成は高レベル廃棄物の処分で検討されているものを参考にした[9]。

Table 1 Physical characteristics of waste form made of new cement

測定項目		測定結果
混練特性	フロー値(cm)	29.2, 27.8
	フロー時間(sec)	12.2, 12.7
	粘性(dpa·s)	16, 12
硬化特性	凝結時間	凝結開始: 45min, 凝結終了: 120min
	ブリージング率	3時間後: 0%, 20時間以上: 0%
	膨張率	0.35%
固化体特性 (*)	一軸圧縮強度 (kg/cm ²)	30日後: 222
	密度(g/cm ³)	1.74
	外観	亀裂なし、良好

(*) 直径50mm、高さ100mmの固化体で評価



Fig.4 Waste form made of new cement with 20L volume

試験結果を Fig.5 に示す。試験中の液相電位を-300 mV 以下に保持した状態で1年間の浸漬期間中、約 900 ml/g の分配係数を維持していることを確認した。これは、 IO_3^- のモノサルフェートやエトリンガイトへの吸着性が Cl^- より高いため、海水系地下水でも影響を受けなかったものと考えている。なお還元性雰囲気において塩素イオンを含まない降水系地下水条件でも試験したが、2,000 ml/g の分配係数が得られることを確認している。

以上の結果から、開発したセメント材料によりヨウ素の閉じ込め性を向上させることが可能と考えられる。

4 結論及び今後の課題

廃銀吸着材中のヨウ素を長期間安定に固化する手法として、ヨウ素吸着性に優れたセメント固化プロセスを開発し、想定される地下処分環境下においても長期間安定にヨウ素を閉じ込めることが出来る可能性を見出した。以下にその結果をまとめる。

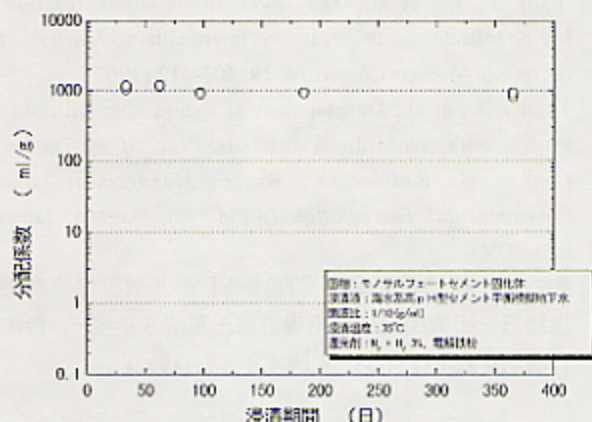


Fig.5 Graph of distribution ratio and period of immersion

- ① アルミナセメントに硫酸カルシウムを添加した材料は、従来のポルトランド系セメントと比較して、ヨウ素の吸着性を大幅に改善できる。
- ② 廃銀吸着材から還元反応によりヨウ素を脱離し、その後酸化処理により IO_3^- に転換、これをセメント固化することにより、海水系地下水条件下でも安定にヨウ素を固定化可能である。
- ③ 選定した固化プロセスによる固化体のヨウ素閉じ込め性能を確認した。海水系地下水中で約 900 ml/g の分配係数を得た。また塩素イオンを含まない降水系地下水では 2,000 ml/g であった。

今後の課題として以下があげられる。

- ① 固化体の長期評価および水和物の安定性の検討
- ② 地下環境下において水和物に固定化されているヨウ素の安定性検討
- ③ 固化システムの実証、特にヨウ素脱離と酸化工程の確認

本研究は電力共通研究による成果である。

参考文献

- [1] 金子昌章 他: セメントによる放射性ヨウ素の固定化. 日本原子力学会 1995 秋の大会, J23, p.681(1995).
- [2] 村瀬拓也 他: セメントによる放射性ヨウ素の固定化 (II). 日本原子力学会 1997 春の年会, L29, p.578 (1997).
- [3] 村瀬拓也 他: 放射性ヨウ素の固定化技術の開発 (6) セメントによる放射性ヨウ素の固定化. 日本原子力学会 1997 秋の大会, I15, p.657 (1997).
- [4] 豊原尚実: 平成 10 年度「放射性廃棄物管理専門研究会」報告書, 京都大学原子炉実験所, p71(1998).
- [5] 大門正機: セメントの科学, 内田老鶴園, 第 1 版, 86-87 (1989).
- [6] Atkins, M., et al.: Cement hydrate phases: solubility at 25°C. *Cem. Concr. Res.* 22, 241-246 (1992).

- [7] Patil, K. C., et al.: The silver nitrate-iodine reaction: Iodine nitrate as the reaction intermediate, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **29**, 407-412 (1967).
- [8] Tomita, F., et al.: Development of iodine immobilization process with cementitious materials, *Proc. of the 7th Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation* (ICEM '99), Nagoya, Japan (CD-ROM).
- [9] 動力炉・核燃料開発事業団：高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書－平成3年度－. PNC TN 1410 92-081, 4-35, 平成4年9月(1992).