



ヨウ素吸着剤の銅マトリックス固化技術の開発

神崎 学 福本 雅弘

東海事業所 環境技術開発部

資料番号：106-4

Development of Solidification Technique of Waste Iodine Adsorbent into Copper Matrix

Manabu KANZAKI Masahiro FUKUMOTO
Waste Technology Development Division, Tokai Works

再処理工場から発生するI-129を含む使用済みヨウ素吸着剤を対象に、地層の処分環境でヨウ素を閉じ込める能力に優れた固化体を作製する技術開発として、銅をマトリックスとした固化試験を行った。模擬使用済みヨウ素吸着剤を銅粉末と混合し、HIP(熱間静水圧加圧)法により固化体を作製した結果、吸着剤が銅マトリックス中に独立に分散した固化体を得ることができた。また、固化体中のヨウ素は固化処理後も吸着剤に保持されており、固化体のアルカリ低溶存酸素環境での耐食性及び耐ヨウ素拡散性は純銅と同等であることがわかった。これによって、処分環境でヨウ素の放出を抑制する固化技術の可能性が確認された。

Solidification of waste iodine adsorbent into copper matrix has been studied. Waste iodine adsorbent contains I-129 generated from the nuclear fuel reprocessing plant. This solidification method is expected to retain iodine in the product for a long time in disposal condition of deep underground. Simulated waste iodine adsorbents were mixed with copper powders and solidified by HIP (hot isostatic pressing). Adsorbents were individually dispersed in the product. Thus it was found that iodine was retained in the adsorbents after solidification and the solidified product had almost the same properties about corrosion resistance in alkali and low dissolved oxygen condition and resistance to iodine diffusion of pure copper. This solidification method is expected to control the release of iodine under disposal conditions.

キーワード

放射性廃棄物、廃棄物処理、I-129、ヨウ素吸着剤、銅、HIP、固化、耐食性、耐拡散性
Radioactive Waste, Waste Treatment, I-129, Iodine Adsorbent, Copper, Hot Isostatic Pressing, Solidification, Corrosion Resistance, Diffusion Resistance

1. はじめに

核分裂生成物のうち放射性ヨウ素 (I-129等) は、再処理工場の使用済み燃料のせん断・溶解工程で燃料から放出される。東海再処理工場では、そのほとんどをアルカリ洗浄により、一部をオフガス処理によるヨウ素吸着剤で回収¹⁾した後、現在アルカリ洗浄廃液はアスファルト固化され、使用済みヨウ素吸着剤は密閉容器に保管されている。アルカリ洗浄法は実績のある方法で、洗浄廃液を処理後海洋へ放出する場合は安価であるが、有機ヨウ素を除去することはできない²⁾。一方、六ヶ所再処理工場では、銀系吸着剤によるヨウ素の回収はコストがかかるものの、無機及び有機ヨ

ウ素ともに高い効率で除去可能で、安定なヨウ化銀 (AgI) の形態で保持することができる²⁾ことより、I-129はそのほとんどをヨウ素吸着剤によって回収する予定とされている。

回収されたI-129は、半減期が 1.6×10^7 yの長半減期核種であり、還元性環境では可溶性のヨウ化物イオン (I⁻) が安定³⁾となる。これを地層に処分した場合、岩盤等の天然バリア (例えば花崗岩、玄武岩など、核種の移行を遅らせたり妨げたりする機能を持つもの) への分配係数が小さく、地下水を經由して移行しやすいことから、処分システムの性能評価上重要な核種とされている⁴⁾。このため、地層の処分環境でヨウ素を閉じ込める能力に優れた固

化体の開発が望まれており、現在ガラスや特殊セメント等による固化法の開発が行われている⁵⁾。

本報告では、再処理工場から発生する使用済みヨウ素吸着剤を対象に、地層の還元性環境で高耐食性が期待できる、銅をマトリックス材（ヨウ素を分散させてその地を埋める材料）とした固化法について検討し、固化体の試作及び固化体の基礎的特性を調べた結果について報告する。

2. 銅マトリックス固化の方法

2.1 金属マトリックス固化の特徴

これまで使用済みヨウ素吸着剤の安定固化に関する研究としては、セメント固化⁶⁾や水熱固化⁷⁾に関する研究が行われている。しかし、いずれの固化体も多孔性で、地層の還元性地下水と接触したAgIが可溶性のI⁻となることを考慮すると、ヨウ素の閉じ込め性はあまり期待できない。そこで、本研究では地下水に対する耐食性に優れた構造的に安定な金属を用いて、ヨウ素をそのマトリックス材中に分散させ、金属のバリアにより物理的に閉じ込める固化方法について検討を行った。

金属マトリックスによる固化方法は、現在行われているガラスあるいは特殊セメントによる固化方法と比較して、固化体に対して長期的な構造安定性、緻密性、及び機械的性質などに優れた特性を期待することができる。

2.2 処分環境と材料選択

ヨウ素の閉じ込め性に優れた金属材料の選定にあたって、地層の処分環境は以下のように推定されている。

温泉などを除いた地下水のpH（水素イオン指数）は5～10の中性付近⁸⁾であるが、処分場の構造物にセメントを用いることが想定されており、その影響によって高アルカリ性となる。Neallの報告⁹⁾によれば、セメント間隙水のpHは、初期はNaOH及びKOHの溶解により13.5程度を示すが、これらは比較的早期に消費され12.5まで減少する。その後、C-S-Hゲル（カルシウムケイ酸塩水和物）の溶解により、12.5から11程度まで長期間かけて徐々に減少し、C-S-Hゲルが消費された時点でpHは再び急激に減少し、中性となる。

一方、Eh（酸化還元電位）は、地下数百メートル以深では上層における有機物の腐敗等により溶存酸素が消費されて極低溶存酸素となり、さらに地層中の鉄または硫黄を含む鉱物が還元剤として作用するため、還元性（実測例：-300mV_{SHE}）であると考えられている⁸⁾。

温度については、地表の温度を20℃、深度方向の温度勾配を3℃/100m⁸⁾と仮定して、深度1,000m付近における温度を約50℃と想定した。

耐アルカリ腐食性の候補材料としては、一般にステンレス、チタン、ニッケル等があげられる。これらの耐食性は、その素地よりも表面に形成される不動態皮膜の安定性に依存しているため、局所的な腐食の可能性があり長期的な耐食性の評価においては不確定な要因が生じやすい。それに対して酸化還元電位が水素発生電位よりも高い貴な金属（銅、水銀、銀、白金、金）は、還元性環境の下ではほとんど腐食が起らず、局所的な腐食も起こり難い。この中で、マトリックス材としては銅が最も実用性が高く、有望であると考えた。

2.3 銅の特徴

銅のアルカリ環境における耐食性については、一般にpHが中性から12程度の弱アルカリで酸化膜による耐食性を有することが知られている¹⁰⁾。セメント中での銅の腐食速度の測定例としては、相対湿度100%のモルタル中の銅について、分極抵抗法により腐食電流密度を求めた結果によると、約 10^{-4} A/m²¹¹⁾という報告がある。この値を銅が2価の酸化反応をすると仮定して腐食速度に換算すると約 1×10^{-7} m/yとなる。

銅の腐食速度が非常に遅い場合には、ヨウ素が銅マトリックスを拡散する過程がその放出率を律速する。銅中におけるヨウ化物イオンは、そのイオン半径（206pm）が銅の金属結合半径（128pm）よりも大きいと、置換型固溶体を形成しながら格子間を拡散する。銅表面に吸着させたI⁻の銅内部への拡散実験によると、拡散速度は銅表面に吸着するI⁻の濃度勾配に依存し、銅表面における銅の1原子当たりの吸着I⁻の数が2.5（ヨウ素含有固化体中の場合ヨウ素は銅中に分散されているため実際にはより小さくなるものの、ここでは文献値の中で最も小さい値を選択した）の時の拡散係数は 6×10^{-17} m²/s(50℃)で、活性化エネルギーは30.2kJ/molである¹²⁾。

銅中におけるヨウ素の拡散による放出率と、銅の腐食によるヨウ素の放出率について、予備的な比較を行った。腐食により固化体からヨウ素が放出される割合は、固化体表面が均質に腐食されて体積が減少していくと仮定し、式(1)を用いて評価した。ここで腐食速度の値は 1×10^{-6} m/y¹³⁾（ナチュラルアナログにおける銅の推定腐食速度）を用いた。また、ここでは腐食は均一に起こるものとし、腐食生成物がヨウ素の閉じ込め性に及ぼす

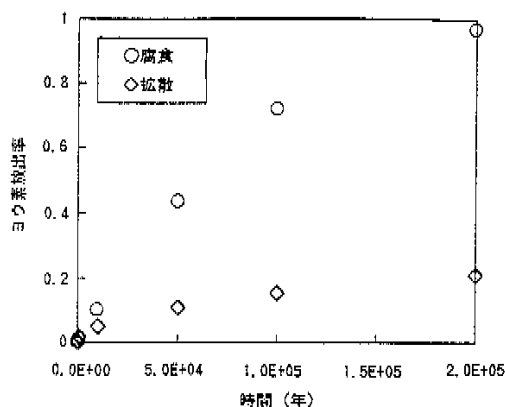


図1 腐食及び拡散によるヨウ素の放出率

影響については考慮していない。一方、拡散については、前記の拡散係数の値を用い、式(2)により評価した¹⁴⁾。その他、固化体の形状は一辺0.58mの立方体(200ℓドラム缶と同体積)を想定し、ヨウ素は固化体中に均一に分散していると仮定した。

$$\text{放出率(腐食)} = 1 - \frac{(L - 2Rt)^3}{L^3} \quad \dots(1)$$

$$\text{放出率(拡散)} = 1 - \left[\frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \times \exp\left\{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{L^2} Dt\right\} \right] \quad \dots(2)$$

R : 腐食速度(m/y)

t : 時間(y)

L : 固化体(立方体)一辺の長さ(m)

D : 拡散係数(m²/y)

計算結果を図1に示す。図1によると、設定した条件での予備的な比較から銅マトリックス固化体におけるヨウ素の放出率は、銅の腐食によるものが支配的であるといえる。

2.4 HIP(熱間静水圧加圧)処理法の特徴

使用済ヨウ素吸着剤の固化処理では、ヨウ素が揮発性(20℃における I_2 の飽和蒸気圧: 27Pa)であることから、処理温度を高く設定できない。ヨウ素吸着剤からのヨウ素の放出特性については、AgX(銀ゼオライト)では物理吸着した I_2 が比較的低い温度で揮発し、AgS(硝酸銀添着シリカゲル)ではヨウ素はAgIの形態となっているものの、500℃を越えるとほぼ全量が放出されることが知られている¹⁵⁾。

マトリックス材として金属(銅)を用いた固化処理では、処理温度を低く設定することは困難と考え、HIP処理により固化対象物をカプセル中に充填、密封した後に加熱加圧処理を行い、固化処理時におけるヨウ素の外部へ放出を抑制する方法を用いた。本法は、銅粉末をヨウ素吸着剤と混合後カプセル充填を行うことで、ヨウ素吸着剤の分散固化が比較的容易に行える上、ガス圧による等方加圧処理であるため、一軸加圧時のような応力の異方性がないという利点を持ち、緻密で均質な固化体が期待できる。

3. 固化処理試験

3.1 ヨウ素吸着剤

ヨウ素吸着剤は、銀系吸着剤のうちゼオライト系{AgX、AgZ(銀モルデナイト)}及び硝酸銀添着系{AgS、AgA(硝酸銀添着アルミナ)}の中から各々1種類ずつAgX、AgSを選択して用いた。これら市販の吸着剤に、密閉容器内で100℃(AgX)、または150℃(AgS)でヨウ素吸着処理を行い、これを模擬使用済みヨウ素吸着剤とした。吸着ヨウ素量は0.15g/gAgX、0.07g/gAgSである。ここで吸着剤に対して、含まれている水分がHIP処理時に銅の緻密化を妨げるおそれと考えられたため、あらかじめ加熱脱水処理を行っている。

3.2 HIP処理試験

模擬使用済みヨウ素吸着剤を銅粉末(100~200 mesh、Cu≧99.85wt%)と体積比1:1で混合し、銅カプセル{JIS C1220相当材、円筒状(内径45mm、内部高さ100mm、肉厚3mm)}に充填後、内部を真空脱気し、密封した後HIP処理を行った。混合及び充填処理では、あらかじめ脱水したヨウ素吸着剤に水分が吸着するのをさけるため不活性ガス雰囲気で行っている。一連の処理工程を以下に示す。

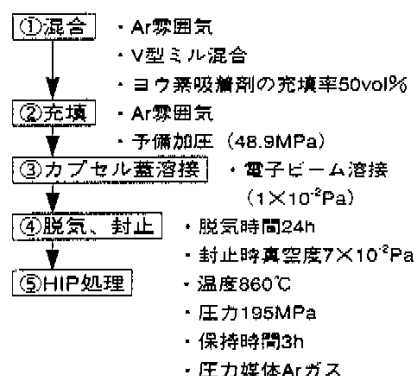




写真1 銅HIP固化体 (AgX-50vol%) の断面

得られた固化体の断面を写真1に示す。外側形状は、あらかじめ約50MPaで予備圧縮を行っているため大きな収縮を起こさず、側面がわずかに収縮している程度であった。目視による断面の外観観察から、ヨウ素吸着剤は固化体全体に独立して分散されており、連続してつながっていないことが確認された。

4. 固化体特性評価試験

4.1 ヨウ素分布の観察

HIP処理後の固化体中のヨウ素分布を吸着剤近傍及び固化体全体について調べた。

(1) ミクロな観察

EPMA (電子線マイクロアナライザー) により吸着剤近傍のヨウ素分布を調べた結果、ヨウ素はほとんどが吸着剤にとどまっていた (写真2)。ただし、TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析) により吸着剤と銅の界面近傍のヨウ素分布を詳細に観察した結果、ヨウ素は銅マトリックス部

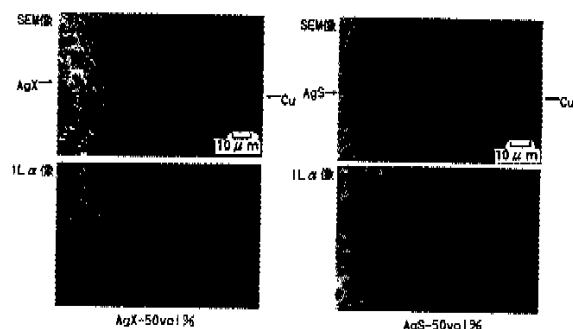


写真2 吸着剤-銅マトリックス界面のEPMA写真

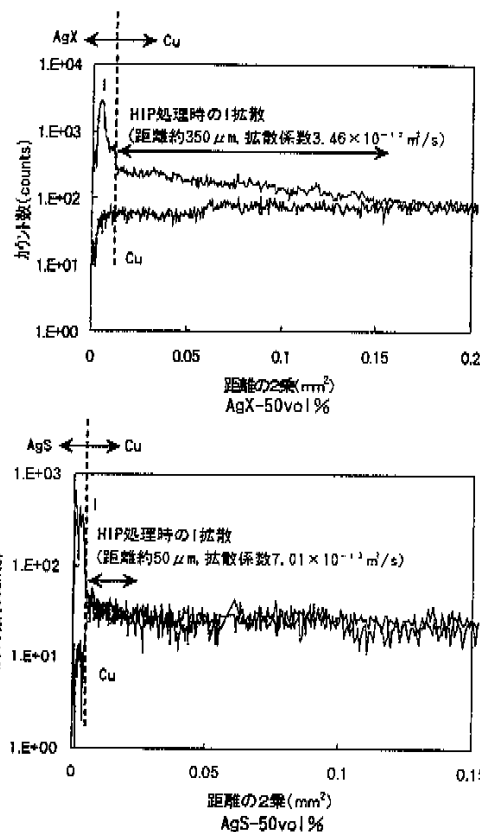


図2 吸着剤-銅マトリックス界面のTOF-SIMS測定

へわずかに拡散していたものの、その程度は界面から高々数百μmまでで、銅マトリックス部全体には影響を及ぼさない程度であった (図2)。

(2) マクロな観察

固化体の中心及び外周の上中下よりサンプリングした計6点の試料を溶解し、液中のヨウ素をICP-AES (高周波誘導結合プラズマ原子発光分光分析法) で定量して、固化体中のヨウ素分布を調べた。その結果、図3に示すように、吸着剤の分布 (主要な成分元素のSi分布で示した) と一致し

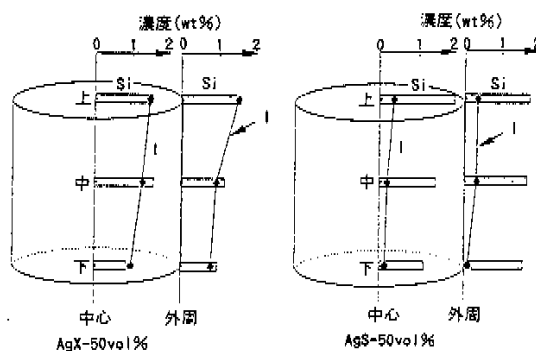


図3 固化体中のヨウ素分布

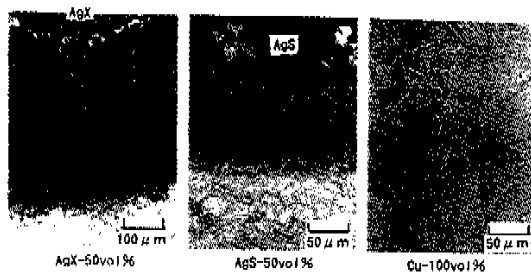


写真3 固化体のエッチング組織

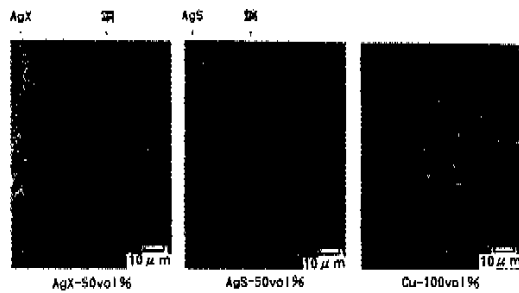


写真4 固化体のSEM写真

たヨウ素分布の傾向がみられ、局部的にヨウ素が濃縮されている箇所はみられなかった。

4.2 組織観察及び密度測定

HIP処理後の固化体の緻密性を調べるため、断面の空孔観察及び密度測定を行った。

固化体断面を鏡面研磨、エッチングした後、光学顕微鏡にて観察した(写真3)。また、吸着剤と銅マトリックス界面近傍を鏡面研磨後SEM(走査型電子顕微鏡)で観察したところ(写真4)、粒界及び粒内に数μm程度の空孔が観察されたものの、ヨウ素の揮発など吸着剤の影響によるものは認められなかった。

マルチボリューム密度計を用いて、定容積膨張法により見かけ密度を測定した結果、Cu-100vol%(銅のみをHIP処理した固化体)の見かけ密度は8.83g/cm³で、相対密度(真密度に対する見かけ密度の比)にして0.99であった。これは、HIP処理で閉気孔のない緻密な固化体ができていることを示している。なおAgX-50vol%、AgS-50vol%の見かけ密度はいずれも7.99g/cm³であった。

4.3 熱的挙動

TG-MS(熱重量-質量分析)により、HIP固化体からのヨウ素揮発挙動について調べた(図4)。それによると、固化体中のヨウ素の化学形態は、

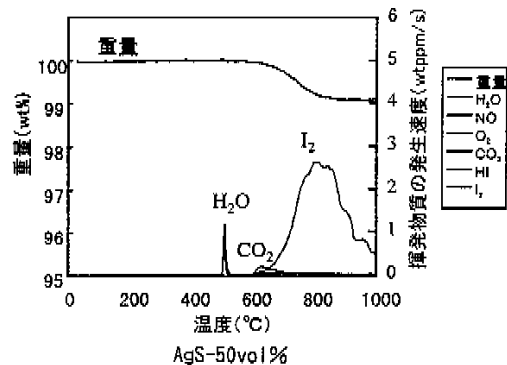
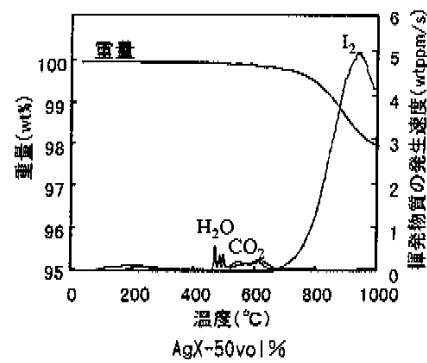


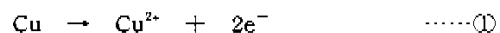
図4 固化体のTG-MS結果

AgSに吸着しているヨウ素のほとんどがAgIの形態であるため、AgS-50vol%の800°C近傍での揮発はAgIの分解により生成したI₂であると推定される。同様にAgX-50vol%の800°C近傍におけるヨウ素の揮発もAgIの分解によるものと考えられる。

4.4 腐食挙動

処分環境における固化体の腐食挙動を調べるため、低溶存酸素のセメント飽和水環境を想定した、脱気飽和水酸化カルシウム溶液における固化体の分極測定を行った。その結果を図5に示す。ヨウ素を含まない固化体では純銅と等しい分極挙動を示した。これに対して、ヨウ素を含む固化体では、腐食電位は-200mV_{SCE}(+41mV_{SHE})で純銅とほぼ等しい値となったが、アノード反応は純銅に比べ明確な不動態を示さず、カソード反応では高い電流密度を示した。

腐食電位近傍でのアノード及びカソード反応を考察すると(図6)、アノード反応は銅の溶解反応



が起こり、カソード反応は、ヨウ素を含まない固化体では、残存する微量の酸素(溶存酸素濃度<

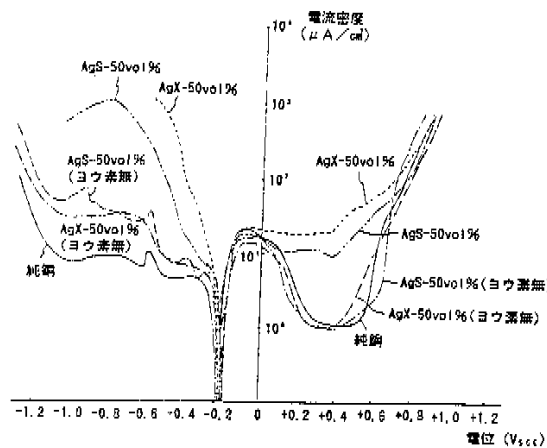
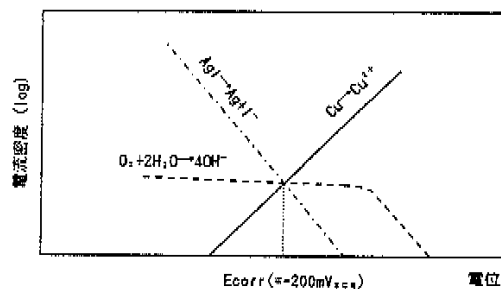
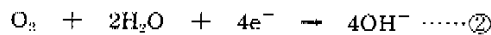
図5 固化体の分極挙動¹⁶⁾

図6 腐食電位付近における固化体のアノード、カソード反応

10ppb)の消費反応



が、ヨウ素を含む固化体ではAgIの還元反応



が起こっていると考えられる。ヨウ素を含む固化体では、カソード反応でAgIの還元反応が起こっているにもかかわらず、腐食電位が変化しないことから、低溶存酸素環境ではAgIの還元反応が銅の腐食へ及ぼす影響はほとんどないと推定される。

4.5 拡散挙動

HIP固化体中のヨウ素の拡散挙動について、Cu-100vol%固化体をNaI溶液に浸漬して表面にヨウ化物イオンを $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 付着後、100、200、300℃で熱処理し、SIMS(二次イオン質量分析)で固化体表面から深さ方向のヨウ素イオン強度分

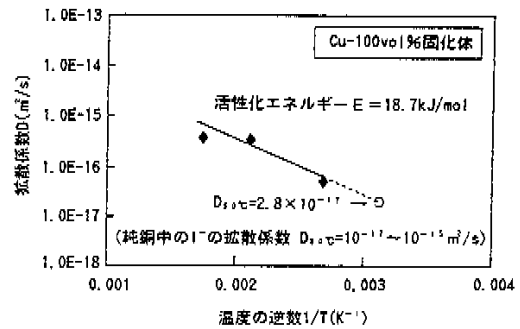


図7 拡散係数の温度依存性

布を調べた。ヨウ化物イオンの深さ方向プロファイルから、式(3)を用いた最小二乗近似により各温度における拡散係数を求め、さらに拡散係数の温度依存性(図7)から、式(4)を用いた最小二乗近似により活性化エネルギーを求めた。

$$C = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \cdots (3)$$

D : 拡散係数 (m^2/s)

t : 時間 (s)

x : 深さ (m)

C_0 : 表面のヨウ素イオン強度 (counts)

C : 時間 t 、深さ x におけるヨウ素イオン強度(counts)

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \cdots (4)$$

D_0 : 振動数項 (m^2/s)

E : 活性化エネルギー (J/mol)

R : 気体定数 ($8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

T : 温度 (K)

その結果、Cu-100vol%固化体中におけるヨウ化物イオンの拡散の活性化エネルギーは18.7 kJ/molであった。さらに外挿により50℃における拡散係数を見積ったところ $2.8 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、参考文献⁹⁾における純銅中のヨウ化物イオンの拡散係数($10^{-17} \sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$)と同程度であることがわかった。したがって、拡散によって固化体から放出されるヨウ素の速度は腐食により放出されるものよりも十分遅いことが明らかとなった。

5. おわりに

本研究より以下のことが分かった。

- ① ヨウ素吸着剤を銅粉末と混合し、HIP処理することにより、ヨウ素吸着剤が銅マトリックスに独立に分散した、開気孔を持たない緻密な固化体を得ることができた。
- ② HIP処理後の固化体中におけるヨウ素の銅マ

トリックス部への拡散はわずかであって、そのほとんどは吸着剤中に保持されていた。

- ③ 固化体中のヨウ素は I_2 の様な揮発しやすい形態とは異なり、 AgI の形態であると推定される。
- ④ アルカリ低溶存酸素環境における固化体の耐食性は、腐食電位が純銅と等しく、銅の腐食に及ぼす AgI の還元作用の影響はみられない。
- ⑤ 想定される処分温度において、固化体中の銅は、ヨウ化物イオンに対して純銅と同等の拡散係数を有する。

すなわち、HIP法により作製した固化体は、ヨウ素を保持した吸着剤が銅マトリックスに独立に分散され、アルカリ低溶存酸素環境における耐食性と、耐ヨウ素拡散性は純銅と同等であることが示された。これによってヨウ素の放出を抑制する固化技術の可能性が確認された。

今後は地層の還元性環境を模擬した条件で固化体の浸出特性に関するデータを取得して、ヨウ素浸出の律速過程を確認していく予定である。律速過程についてはpHやEhの他にも、処分環境中の硫化物や塩化物等が銅の腐食に及ぼす影響についても考慮する必要があるが、Ehへの依存性が高く、Ehが銅の酸化還元電位より低くて銅が腐食しない環境では拡散が律速となると考えられる。また、Ehが銅の酸化還元電位より高く腐食電位以下の環境では銅の腐食が律速となり、その速度は低溶存酸素での純銅と同程度で、固化体表面に存在する AgI の還元反応に律速されると考えられる。

参考文献

- 1) IAEA, "Treatment, Conditioning and Disposal of Iodine-129", IAEA Technical Reports Series No.276 (1987).
- 2) 桜井勉, 高橋昭; "再処理プロセス中のヨウ素の挙動—研究と調査—", JAERI-Review 97-002 (1997).
- 3) Y. Jau, H. R. von Gunten; "Migration Chemistry and Behaviour of Iodine Relevant to Geological Disposal of Radioactive Wastes A Literature Review with a Compilation of Sorption Data", PSI-Bericht No.16 (1988).
- 4) M. Atkins, F. P. Glasser; "Encapsulation of Radioiodine in Cementitious Waste Forms", Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.178, p15-22 (1990).
- 5) 村瀬拓也, 藤原啓司, 他; "放射性ヨウ素の固定化技術の開発", 日本原子力学会「1997秋の大会」, p652-657 (1997).
- 6) 加川昭夫, 森繁, 他; "低レベル固体放射性廃棄物のセメント固化処理試験", 日本原子力学会「1992春の年会」, p131 (1992).
- 7) 庄司賢二; "再処理低放射性固体廃棄物の水熱固化試験", 動燃技報 No.65, p111-114 (1988).
- 8) 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 (1992).
- 9) F. B. Neall; "Modelling the Long-Term Chemical Evolution of Cement-Groundwater Systems", Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 412, p483-490 (1996).
- 10) 伊藤佐郎, 腐食科学と腐食技術, コロナ社, p290 (1972).
- 11) F. Huete, J. J. Royuela; "Study of Metallic Corrosion of Tubing in Buildings. Evaluation by A.C. and D.C. Techniques", International Congress on Metallic Corrosion 10th 1987, Vol.2, p1507-1519 (1987).
- 12) E. A. Daniels, P. G. Reddi; "Volume Diffusion of I- Anions in Near Surface Region of Copper", J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol.133 No.1, p37-46 (1991).
- 13) 動力炉・核燃料開発事業団; "地層処分研究開発報告会(第3回)予稿集", PNC TN1410 95-093, p30 (1995).
- 14) 渡邊寿雄, 寺井良平, 他; "金属マトリックスによる高レベル放射性廃棄物の固化", 近畿大学理工学部研究報告 No.24, p241-248 (1988).
- 15) T. Mizuno, R. Ito, et al.; "Stability Study of Iodine Adsorbed on Silver Impregnated Adsorbents for Interim Storage", Gaseous Effluent Treatment in Nuclear Installation (Proc. Conf. Luxembourg 1985), EUR 10580, CEC, Brussels, p707-716 (1986).
- 16) 神崎学, 神谷茂, 他; "廃ヨウ素吸着剤の銅マトリックス固化(II)", 日本原子力学会「1997秋の大会」, p785 (1997).