

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23656588

研究課題名（和文）

メカノケミカル処理とドライゲルコンバージョンを併用した放射性ヨウ素の人工鉱物化

研究課題名（英文）

Artificial mineralization of radioactive iodine using both mechanochemical and dry-gel conversion hydrothermal routes

研究代表者

平林 大介 (HIRABAYASHI DAISUKE)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：00402397

研究成果の概要（和文）：本研究では放射性ヨウ素のソーダライト人工鉱物への工学的な固定化方法を実現するため、メカノケミカルと水熱を併用した新しい転換方法を開発した。上記の二つの過程での結晶相の粉末X線回折に基づき、ゼオライト結晶に対するメカノケミカル効果として、ヨウ素の低温固定化機構を示した。

研究成果の概要（英文）：In this study, a new conversion method via both mechanochemical and hydrothermal routes has been developed in order to realize a technological fixation of radioactive iodine into an artificial sodalite mineral. Based on the powder X-ray diffractions of crystal phases during above two processes, the low-temperature fixation mechanisms of iodine as a mechanochemical effect towards zeolite crystals were indicated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：原子力学

科研費の分科・細目：バックエンド

キーワード：放射性ヨウ素，銀系ゼオライト吸着材，ソーダライト固化，メカノケミカル法，遊星ボールミル，水熱合成，浸出試験

1. 研究開始当初の背景

原子力発電所で発生する使用済み燃料の再処理工場で発生するオフガス中のヨウ素129は、銀系吸着材を用いて、ヨウ化銀として回収されている。ヨウ素129は半減期が1,570万年と長く、長期にわたる環境影響が懸念される。このため、使用済み吸着材の地層処分に先立って、ヨウ化銀の付着した吸着材を、処分環境において安定な化学形態の廃棄体に転換する技術が求められている。現在のところ有効な技術がないため、放置状態にあり、すなわち使用済み吸着材の貯蔵量は増加の一途をたどっている。

現在提案されているヨウ素固定化技術の一つに、固有のかご状の結晶（図1）にヨウ素

を閉じ込めるソーダライト化技術がある。ソーダライトは地層中の還元的環境においても溶解度が小さいため、ソーダライト化は固定化

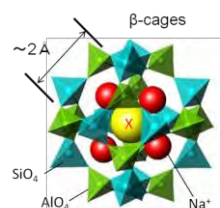


図1 ソーダライトの基本構造

技術として有望視されている。さらに、ソーダライト化によるヨウ素固定化技術は、銀系

吸着材の基材であるゼオライトを原料にできることから、転換の際、新たな薬剤を投与しないため廃棄物が増量せず合理的であると考えられる。一方で、これまで検討されているソーダライトの合成手法は、ヨウ化銀の付着した使用済み吸着材を、少なくとも750°Cで熱変性させる熱化学的手法によるため、558°C以上で融解するヨウ化銀の蒸気圧の増加により、合成過程での放射性ヨウ素の再離散が問題となる。このため、熱化学手法によらない低温合成法の探索が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、従来の廃銀吸着材の熱変性による従来の合成手法を抜本的に見直し、メカノケミカル処理を経由し、得られたドライゲルの水熱的処理を行うという二段の処理を経由することにより、廃銀吸着材からソーダライトの低温合成を図る方法を提案した。この方法は、機械的粉碎により、ゼオライトを非晶質化するとともに、得られた非晶質のドライゲルに、少量の水と塩基を加え、湿り粉のまま密閉容器の中で加熱・加圧して結晶化を図り、ソーダライトを得るものである。

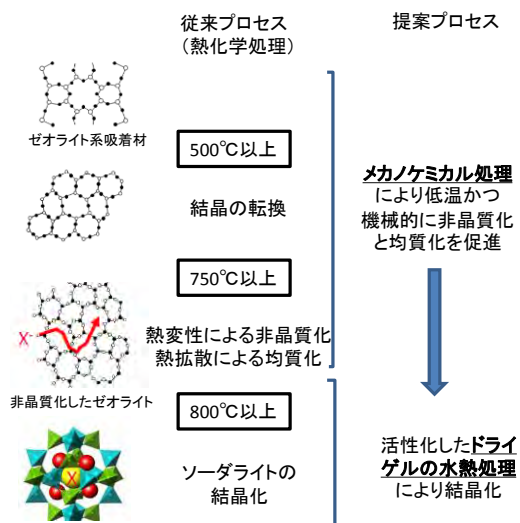


図2 メカノケミカル処理とドライゲルコンバージョンを併用したソーダライト化プロセス

研究を開始するに当たり、この方法による合成条件は明確ではなく、合成過程でどのようにソーダライトが形成されるのか、また遊星ボールミルによるメカノケミカル処理とドライゲルの水熱処理における操作条件と、ソーダライト形成の相関は不明である。また、本研究では、以上の不明点を明確化することに加え、低温、高温合成それぞれのソーダライトについて、合成過程におけるヨウ素の挙動

を明らかにするとともに、浸出試験によりヨウ素浸出量の評価を行った。

3. 研究の方法

本研究は平成23年から24年までの2年計画で遂行し、平成23年度は主として、ソーダライトの低温合成条件を、ボールミル処理とドライゲルの水熱処理の過程ごとに明確化した。ここで、ソーダライト合成に用いるボールミル処理には、高エネルギー機械粉碎が可能な遊星ボールミル（平成23年度に本研究助成金により購入）（図3）およびタングステンカーバイド製粉碎容器を用いた。



図3 遊星ボールミル装置；(b) (FRITSHE製 Puluerisette P-6) および粉碎容器；(a), 遊星回転台；(c)。

次いで平成24年度は、本研究により低温合成されたソーダライトについて、高温合成したものと合成過程におけるヨウ素の挙動を比較することにより、提案した方法論の妥当性について実証するとともに、実際に、地層処分環境を模した浸出試験を行うことで、提案技術の実用性について検討した。

なお、本研究では放射性ヨウ素を用いず安定核種を用いたコールド試験による実験評価を行った。廃吸着材を模した模擬試料には、ヨウ化銀（粉末状、和光純薬製試薬）とゼオライトペレット（Molecular sieve 13X, 和光純薬製試薬）を、それぞれ0.042g, 1.332g秤量し、物理混合したものをを用いた。

4. 研究成果

4-1. 合成条件の検討 (平成23年度)

(a) メカノケミカル処理

メカノケミカル処理における合成条件を検討するため、模擬試料にメカノケミカル処理による粉碎を行い、粉碎時間を3, 6, 24, 48時間と変化させて処理した試料について、XRDパターンを取得した。ゼオライト (Faujasite) とヨウ化銀 (Silver iodide) について、それぞれ最強線の時間毎の変化をまとめ

たものを図4に示す。図4に示すように、メカノケミカル処理の深度が大きくなるにつれて、ゼオライト、ヨウ化銀とも回折パターンがブロード化し減衰している様子が見てとれる。メカノケミカル処理による機械的摩擦に伴う温度上昇は、もっとも長時間処理の48時間においても40°C程度までの上昇にとどまった。このように、メカノケミカル処理を用いると、ゼオライトやヨウ化銀の熱変性温度までの加熱によらなくても、室温付近で、ゼオライト、ヨウ化銀それぞれを非晶質化し活性化可能であることがわかった。

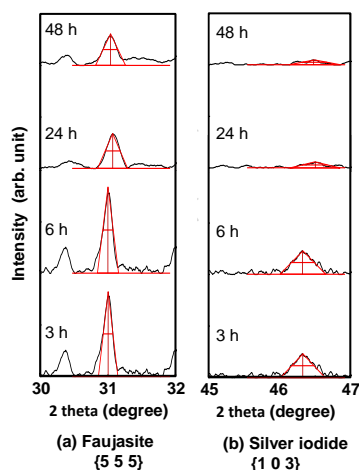


図4 メカノケミカル処理による結晶パターンのブロード化の様子。

図4の非晶質化の効果を定量的に把握するため、結晶のグレインサイズおよび結晶格子のひずみを結晶パターンから最強線の回折角度、半値幅を読みとり、シェラーの式および格子ひずみの算出式を適用した。結果を図5と図6に示す。図から、メカノケミカル処理による非晶質化によるグレインサイズの減少ならびに結晶のひずみの効果は、検出された2相のうちヨウ化銀と比較して、基材のゼオライト(Faujasite)に対して顕著なことを確認した。破碎の進行によるゼオライトのグレインサイズの減少は、おおよそ24時間で、100 nmに達し飽和することを確認した。

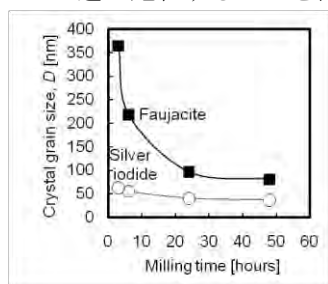


図5 メカノケミカル処理後の結晶のグレインサイズ。

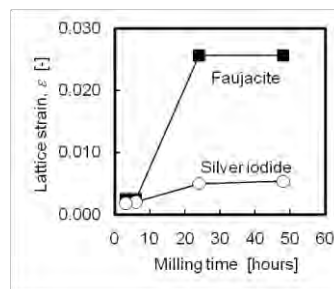


図6 メカノケミカル処理後の結晶ひずみ。

(b) ドライゲルの水熱処理

メカノケミカル処理より得られた試料は褐色の乾燥粉である。これに少量のアルカリ水溶液 (6N NaOH 0.555g) を加えると、粘質のゲル状となる。このゲルを図7に示す密閉型の高圧反応容器 (外筒 ステンレス製, 内容器 PTFE 製, 容量 25 ml) に封入し, 水熱条件で 150°C に加熱し, 24 時間保持することにより結晶を成長させた。通常の水熱合成では, 液量過剰に仕込むことにより液相中で結晶を生成させるが, この実験条件で行うと, 固形分は乾き (ドライ) 状態を保ち結晶は気相成長することが知られる。また, 使用液や薬剤を最少とすることで, 湿式法で問題となる廃液の発生を抑制することが出来る。

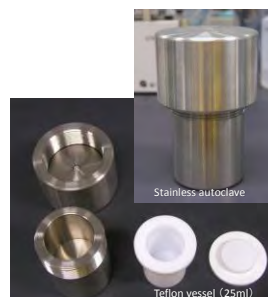


図7 非晶質ゲルの水熱処理に用いた反応容器。

図8に非晶質ゲルの水熱処理後に生成した乾粉について、XRDによる回折パターンを示す。メカノケミカル処理を行った場合、3時間から48時間まで変化させた際、粉碎時間によらず、ソーダライト(Sodalite)相の生成が明確に確認できた。なお、副成物としてゼオライトの一種であるアナルサイム(Analcime-O)および、銀(Silver)の生成が確認できた。この銀はヨウ化銀の分解に由来すると考えられる。なお、粉碎の処理時間の短い3時間から12時間までの試料については処理対象のヨウ化銀の結晶相への残留が認められたが、図5, 6においてゼオライト結晶のグレインサイズが最小、また、ひずみが

最大に達した 24 時間以降は、結晶相にヨウ化銀の残留は確認できなかった。当初、模擬吸着剤の基材として仕込んだゼオライトについては、残留ピークは認められなかった。水熱処理を通じて得られた粉末は水分を含んだ粘質のゲルではなく、乾粉として得られた。余剰の水分は、生成したアルミノシリケート中の結晶水または結合水として、生成した固体に取り込まれると考えられる。

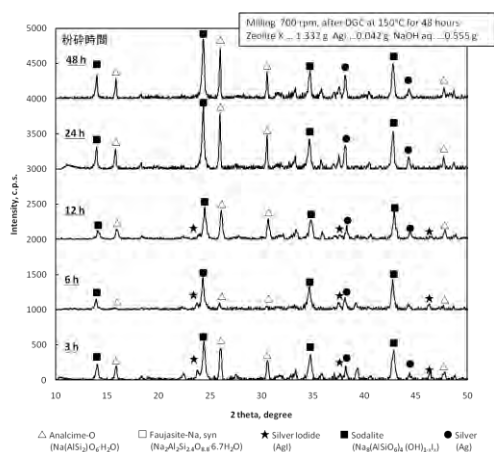


図8 非晶質ゲルの水熱処理後生成した結晶相。

ソーダライトは、かご状の結晶構造をもち、水酸基やハロゲンなどアニオン種を分子のかごの中にとりこみ固定する。水熱生成したソーダライトの結晶構造へのヨウ素の固定化を確認するため、ソーダライトの結晶パターンから回折角を読み取り、それらの数値からソーダライト（立方晶）の単体格子の格子定数をもとめた。水熱処理において溶液中に存在するアニオン種は、目的のヨウ素イオンのほか、水に由来する水酸化物イオンである。ヨウ素イオンのイオン半径は 2.20 \AA であり、水酸化物イオンのイオン半径は 1.35 \AA である。冒頭で記述したようにソーダライトの基本構造は、アルミノシリケートからなる分子のかご（ソーダライトケージ）のつらなりである。ソーダライトケージ内部に取り込まれるアニオン種の大きさによって、ソーダライトケージは、膨張または収縮する。従って、結晶格子の膨張を確認することで結晶構造へのヨウ素の取り込みを確認することができる。

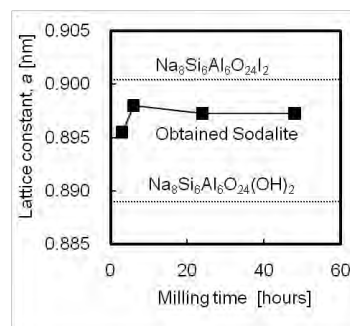


図9 ソーダライト相の格子定数

図 9 に示すように、本実験で得られたソーダライト相の格子定数は、全席が水酸化物イオンで占有された $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$ の理論値 ($a = 8.75 \text{ \AA}$) と、同じくヨウ化物イオンで占有された $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{I}_2$ の理論値 ($a = 9.01 \text{ \AA}$) の中間値 ($a = 8.88 \text{ \AA}$) を示した。このことから生成したソーダライト相は、水酸化物イオンとヨウ化物イオンが席の一部を互いに占有した $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{I}_{2-x}(\text{OH})_x$ であることが示唆された。ソーダライトの格子定数について、粉碎の深度の影響は少なく、破碎時間に関わらずほぼ一定となった。

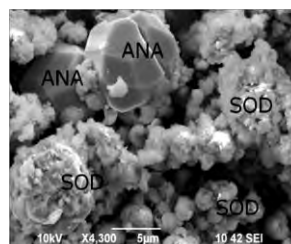


図10 水熱処理後の固体試料のSEM像（粉碎48時間、水熱150°C 24時間）

図 10 に水熱処理後の固体試料の SEM 像を示す。処理の副成物として生成したアナルサイム(図中 ANA)については直径数 μm に達する多面体晶として、一方、結晶成長しにくいとされるソーダライト(図中 SOD)については不定形粒子の凝集形として観察された。

4-2. ヨウ素の挙動と浸出試験（平成 24 年度）

(a) ヨウ素の熱的挙動

提案したソーダライトの合成法は、メカノケミカル処理とドライゲルの水熱処理による 2 段の過程からなり、従来の熱化学法と比べて低温で実現でき、ヨウ素の揮発損を減少化できるのが特徴である。ここでは、ヨウ素の熱的挙動について調べ従来法と比較することで、提案法の特徴を明確化した。

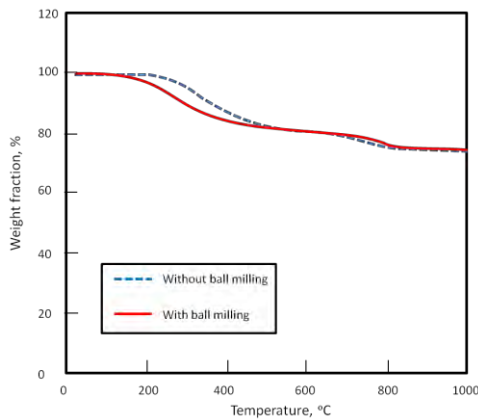


図11 定速昇温条件下のヨウ素の揮発挙動
(青線：ボールミル処理なし，赤線：処理あり)

図 11 は，ボールミル処理を加えた模擬試料の熱重量変化を，ボールミル処理を加えなかった熱重量変化と比較したものである。なお，測定試料はいずれも水熱処理を加えていないものである。熱重量変化の測定は，従来法による加熱温度 800°C を含めて 1000°C まで行った。本図より，加熱処理の有無に関わらず 300°C 付近と 700°C 付近に 2 段の重量減少が観察された。ゼオライト中の結晶水および仕込みのヨウ化銀から見積もられる重量変化量から，300°C 付近の重量減少はゼオライトに含まれる結晶水の脱離，700°C 付近の脱離はヨウ化銀の揮発であることが確認できた。

また，本結果より，ボールミル処理により，結晶水の脱離は低温でいっそう促進された一方で，ヨウ化銀の揮発は抑制されることがわかった。メカノケミカル処理では，ゼオライト結晶が非晶質化し結晶水を閉じ込めている結晶が解砕される。このため脱離が促進されたと考えられる。一方，ヨウ化銀については，メカノケミカル処理を行うと，ヨウ素と非晶質体が化学結合を有するなどの理由により，ヨウ素の脱離ポテンシャルに差が生じ，揮発が抑制されたと考えられる。

提案法では，ドライゲルの水熱処理の段階にて密閉容器中で 150°C の加熱処理を行っている。この温度は燃料再処理プロセスにおけるヨウ素回収プロセスの操業温度（銀系吸着材の使用温度）と等しく，ヨウ化銀の融解温度 558°C よりも著しく低いことから，処理に伴うヨウ素揮損量の最少化が期待される。実際，図 11 の熱重量変化測定において，おおよそ 150°C 以下で有意な重量減少は，認められなかった。このため，提案法の温度条件においてヨウ素化合物等の揮発はないことが，実験的に確認された。

(b) 粉碎によるヨウ素の挙動

高温加熱を伴う従来法と異なり低温合成では，物質の熱拡散が期待できない。提案手法では，メカノケミカル処理の機械的混合による分散を行う。図 12 は微視的な分散効果の確認のため，ソーダライト生成後の粉体試料について，SEM/EDS による元素マッピングを行った結果である。本図はそれぞれ上段右から Na, Al, Si, 下段右から, Ag, I の元素マッピングと SEM 写真を表す。ここでは一例として粉碎を 24 時間行った結果を示している。I のマッピング結果より，いずれの元素についても偏在は認められず均散している様子が確認できた。

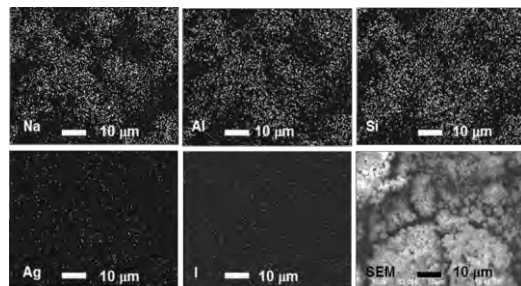


図12 水熱処理後のヨウ素ほか成分元素の均質化

以上より，ボールミル粉碎によるメカノケミカル処理より，ゼオライト結晶の解砕と非晶質化，非晶質中での元素の分散混合が進行することが示された。

そこで，ボールミル処理の生成物に与える影響を明確化するため，ボールミル処理を行わない水熱試料を作製，XRD による結晶パターンを取得した。結果を図 13 に示す。本図では，ボールミル処理のみを行い水熱処理を行わなかった試料（上段），ボールミル処理を行わず水熱処理のみを行った試料（中段），両処理をともに行った試料（下段）の結果を比較して示している。

図中のボールミル処理を行わず水熱処理を施した試料（中段）に注目すると，ゼオライトに由来したアルミノケイ酸塩として，ソーダライト(SOD)のほか，アナルサイム(ANA)，カンクリナイト(CAN)の副成が確認された。また未反応物としてフォージャサイト（ゼオライト基材）とヨウ化銀(AgI)が残留していた。ここで同定されたソーダライト，アナルサイム，カンクリナイトはヒドロキシアルミノシリケートとして同定され，構造中にヨウ素を含まない形態であった。従って，ゼオライトがメカノケミカル効果によって解砕されない場合，ヨウ素は結晶構造に固定

されずヨウ化銀として残留することが確認された。

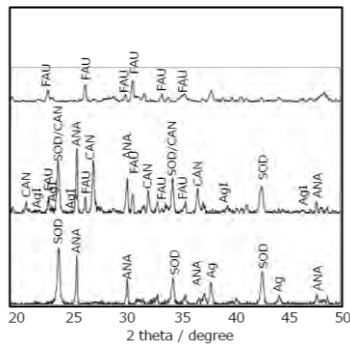


図13 ボールミル処理の有無の比較。(上)ボールミル処理のみを行った試料,(中)ボールミル処理なしで水熱処理を施した試料,(下)ボールミル処理と水熱処理をともに施した試料

(c) ヨウ素の浸出挙動—浸出試験

地層処分環境でのソーダライトの安定性を確認するため、提案法で作製したソーダライトについて浸出試験を行った。ここで浸出液としては、0.1Nのチオ硫酸ナトリウム水溶液と純水を用い、前者の場合、アルゴン置換したグローブボックス内で容器に粉体とともに導入した。チオ硫酸イオンは還元的条件下で土壌中の硫酸イオンより生成される。また、チオ硫酸イオンの化学的特性として銀イオンと錯形成することでヨウ化銀の溶解度を顕著に上昇させる作用を有する。その他の浸出条件は固液比1:10、温度は20℃として、振とう条件などはMCC-3法に準拠した。振とう操作は2週間連続して行い、回収した浸出液中に含まれるヨウ素はICP-MSにより定量した。

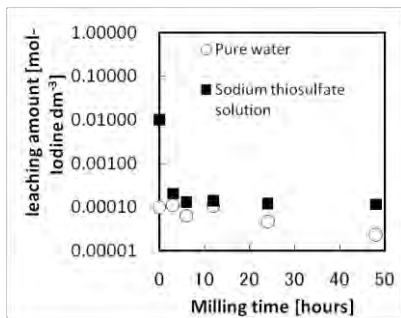


図15 ヨウ素の浸出試験の結果

図15に浸出試験結果を示す。本図より、ボールミル処理を行わなかった試料(図中0時間に相当)は、ボールミル処理を行った試料と比較して二桁ほど水溶液へのヨウ素の溶解量が増大している様子がわかる。これは

メカノケミカル処理を行った場合、ソーダライト中にヨウ素が固定されたためであり、対して処理を行わなかった場合、ヨウ化銀として残留したことに起因すると考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Daisuke Hirabayashi, Yusuke Tanada, Takahiko Sugiyama, Youichi Enokida, Kayo Sawada, “Low-temperature conversion of spent adsorbent to iodine sodalite by a mechanochemical route”: AICHE Journal vol. 58, Issue 8, pages 2441-2447, Aug. 2012. 査読有

[学会発表] (計2件)

- ① 平林大介, 澤田佳代, 杉山貴彦, 榎田洋一, “メカノケミカル法を用いて低温合成したソーダライトのヨウ素浸出性,” 日本原子力学会 2011年秋の大会, 北九州国際会議場, 北九州, 2011年9月19-22日, A17.
- ② 平林大介, 榎田洋一, “ヨウ素を固定した銀ゼオライトからのソーダライトの低温合成,” 日本原子力学会 2011年春の年会, 福井大学, 福井, 2011年3月28-30日 C15.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平林 大介 (HIRABAYASHI DAISUKE)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 00402397

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

榎田洋一 (ENOKIDA YOUICHI)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
澤田佳代 (SAWADA KAYO)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授
杉山貴彦 (SUGIYAMA TAKAHIKO)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授