

機関番号：33302

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760541

研究課題名 (和文) 無機複合緻密体による放射性ヨウ素固定化システムの開発

研究課題名 (英文) Development of immobilization method for radioactive iodine using an inorganic composite sintered body

研究代表者

渡辺 雄二郎 (WATANABE YUJIRO)

金沢工業大学・高度材料科学研究開発センター・研究員

研究者番号：60410297

研究成果の概要 (和文)：本課題では、無機複合緻密体 (ゼオライト/アパタイト複合体) を用いた放射性ヨウ素固定化方法の開発に関する研究を行った。得られたゼオライト/アパタイト複合体のヨウ素保持率は 5 wt% 以上であり、水溶液中でのヨウ素保持率は 99 % 以上であった。また常圧焼結法により作製された緻密焼結体は良く緻密化していることが明らかになった。本材料はガラス固化に替わる次世代の安全で安心な放射性ヨウ素固定化材料として期待できる。

研究成果の概要 (英文)： In this study, the immobilization method for radioactive iodine using an inorganic nanocomposite sintered body (zeolite/apatite nanocomposite) have been developed. The iodine content in the nanocomposite was more than 5 wt%. The iodine retention rate in distilled water was more than 99 %. The nanocomposite sintered body fabricated by pressureless sintering method was well densified. This inorganic composite sintered body is a promising alternative to the common vitrification process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：環境材料科学、無機材料科学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：セラミックス、廃棄物処理、複合材料・物性、構造・機能性材料、環境材料

## 1. 研究開始当初の背景

ヨウ素 129 は、原子力発電および使用済み核燃料の再処理の過程で発生する放射性気体廃棄物である。環境中に放出されると人体に吸収され、甲状腺に蓄積して喉頭癌を引き起こす。現在は銀系吸着剤でヨウ化銀として捕集・貯蔵されているが最終的には地層処分が不可避である。半減期が 1570 万年と極めて長いこと、従来技術であるガラス・セメン

ト固化では核種移行遅延効果が期待できず、各種のヨウ素化合物への閉じ込めも実用化には程遠い。現在のところ原子炉の増加に伴ってヨウ素 129 の発生量は増加しているが、フィルターとして使用されている銀系吸着剤による除去技術は向上しており、大気放出量は減少傾向にある。すなわち貯蔵量は年々増加の一途を辿っている。そのため、フィルターの多重防護バリアーの構築が強く望ま

れている。

## 2. 研究の目的

本課題ではヨウ素 129 の地層埋設処理のための長期固定化システムの確立を目的とする。ヨウ素担持材（フィルター）としてヨウ素を確実に細孔中にトラップ可能な多孔質構造を有するゼオライトを、それを防護するマトリックス材として構造安定性に優れたアパタイトを選定し、それらを複合化した多重防護バリアーに基づく放射性ヨウ素長期固定システムを確立する。さらにゼオライト表面をアパタイト被覆することで、ヨウ素保持安定性に優れ、複合焼結体の作製に適した担持材を開発する。

## 3. 研究の方法

本研究の技術開発に先立ち、①ゼオライト細孔中へのヨウ素吸着、②ゼオライト表面のアパタイト被覆、③パルス通電加圧焼結法による緻密固化体の作製、の一連のヨウ素固定化システムは確立している。しかしながら、実用化を目指すためには、①では、ヨウ素含有量の増加（安定な化学吸着）、②では、アパタイト被覆条件の制御によるヨウ素保持能の向上及びゼオライトとアパタイトマトリックスとの親和性の更なる向上、③では、焼結方法の低エネルギー化と簡易プロセス化が求められる。

本研究ではこれまでの研究成果を基とし、上記に挙げた諸問題を解決するため、各プロセスの最適化を行い、安全・安心な放射性ヨウ素固定化システムを構築する。そのため、以下の研究を推進する。

### (1) ゼオライト構造・組成の最適化

ヨウ素吸着量向上（化学吸着量増加）には Ca, Ag 型ゼオライトを用いることで対処し、ヨウ素を確実に細孔内に閉じ込めるため、従来用いていた LTA 型ゼオライトのほかに、細孔径の大きいゼオライトを用いたヨウ素吸着を検討し、ゼオライト中のヨウ素の安定性を高める。

### (2) アパタイト被覆条件の最適化

従来のイオン交換プロセスを用いた溶液法でのアパタイト被覆方法の最適化（反応温度、反応時間）に加えて、リン酸カルシウム飽和溶液を用いた方法と交互浸漬法によるアパタイト被覆を新規に検討し、ヨウ素固定に最適なアパタイト量、粒子径・形態を決定する。ヨウ素の確実な固定及び、ゼオライトとアパタイトマトリックスとの親和性を向上させる。

### (3) 焼結法の改善

上記 1.2 の確実なヨウ素固定化プロセスにより、高温領域までのヨウ素安定化が見込まれる。そのため、ヨウ素の放出を防ぐ低温（980℃）で迅速（30 分）な焼結法であるパル

ス通電加圧焼結法に加え、低エネルギー・簡易プロセスである常圧焼結法での固化体の作製法を検討する。本研究では常圧焼結法を用いたゼオライト/アパタイト緻密体および固化体の作製条件を検討し、得られた緻密体のヨウ素浸出挙動を明らかにする。

以上の検討により、ヨウ素保持率 5 wt% 以上、相対密度 96 % 以上の割れのない緻密焼結体を作製し、水溶液中でのヨウ素保持率 99 % 以上を実現し、安心・安全なヨウ素固定化システムの実用化技術の開発を行う。

## 4. 研究成果

(1) Ca 型の各種ゼオライトのヨウ素吸着の結果では FAU 型と LTA 型ゼオライトが他のゼオライトと比較して高い吸着能を有することが明らかになった。これらの吸着量は FAU 型では 1.32 mmol/g (16.8 wt%)、LTA 型では 0.54 mmol/g (6.9 wt%) であった。100℃で LTA 型ゼオライトに吸着させた従来法のヨウ素吸着率 (3.5 wt%) と比較して大幅に向上していることが明らかになった。目標値であるヨウ素保持率 5 wt% を達成している。しかし他のゼオライトではヨウ素吸着率が低いことが明らかになった。

Ag 型 (20% 交換) の各種ゼオライトのヨウ素吸着量は Ca 型と比較して細孔径の大きい FAU 型ゼオライトではヨウ素吸着量の大幅な向上が見られた。しかし他のゼオライト種ではわずかに増加するゼオライト (RHO 型, CLI 型, SOD 型) も見られたが大きな変化が見られなかった。これらの差異は FAU 型がヨウ素直径 (約 0.4 nm) より大きな細孔径 (0.74 nm) を有すること、LTA 型 (0.5 nm) や RHO 型 (0.5 nm) ゼオライトはヨウ素直径に近い細孔径を持つことに起因すると考えられる。イオン直径の大きい  $Ag^+$  が  $Ca^{2+}$  と一部置換することにより、いずれのゼオライトにおいても口径が小さくなり、近い細孔径を持つ LTA 型および RHO 型では吸着能が低下したと考えられる。また細孔径の大きいゼオライトにおいても 2 次元細孔を持つゼオライト (MOR 型, CLI 型) ではヨウ素吸着能をほとんど示さないことが明らかになった。SEM 観察の結果から、FAU 型ゼオライトおよびその他のゼオライトにおいて、Ag はゼオライト細孔中だけでなく表面にも析出することが分かり、水酸アパタイトとの複合化には適さないことが示唆された。したがって、比較的吸着能が高く脱着量も少ない Ca 型 LTA ゼオライトを選定し、このゼオライトを中心に後の検討を行った。

(2) 1N リン酸アンモニウム水溶液と接触後の 6 種のゼオライトの SEM 像 (反応条件 80℃ 8 時間) から、各ゼオライトの表面に水酸アパタイト結晶が生成していることが明らかになった。またこれらの試料の EDX 分析の結果

から HA 生成量はゼオライト中の陽イオン交換容量(CEC)に依存することが示唆された。さらに LTA 型ゼオライトに対して水酸アパタイト生成における温度依存実験を行った結果、80°Cの温度条件がゼオライト表面上への水酸アパタイト被覆に適していることが明らかになった。またこの条件では、ヨウ素を保持したままゼオライト表面を均一に水酸アパタイトの針状結晶や板状結晶で被覆できることが明らかになった。図 1 にその複合体の SEM 像を示す。

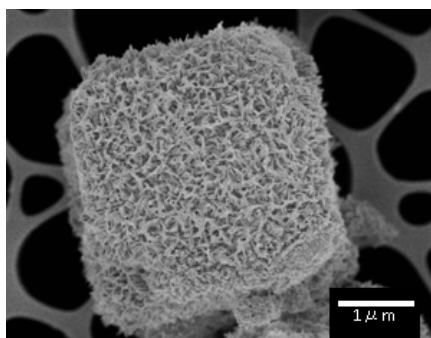


図 1. LTA 型ゼオライト/水酸アパタイト複合体の SEM 像

HA 被覆後のヨウ素吸着 LTA 型ゼオライトの熱安定性試験では 950°C までヨウ素をゼオライト中に保持でき、一部のヨウ素に関しては 1200°C 付近まで保持できることが明らかになった。この高温領域までのヨウ素の安定保持は 200°C 付近でのゼオライトのアモルファス化現象に起因することが示唆された。

ヨウ素吸着 LTA 型ゼオライトとリン酸アンモニウム、リン酸カリウムおよびリン酸ナトリウム水溶液で処理したヨウ素吸着 LTA 型ゼオライトの SEM 像から、処理前のヨウ素吸着 LTA 型ゼオライトは立方体でその表面は平滑であった。それに対してリン酸アンモニウム溶液による処理では、ゼオライト表面を長径約 300 nm の HA 針状結晶が均一に被覆されていた。リン酸カリウム溶液による処理では、ゼオライト表面に約 500 nm の HA 球状結晶が均一に被覆されていた。これらの形状の違いは、HA の形成に必要なゼオライト中のカルシウムイオンの供給速度の影響がひとつの要因として考えられる。一方、リン酸ナトリウム溶液による処理では、ゼオライト表面に約 300 nm のリン片状 HA 結晶が観察されたが、均一な被覆は見られなかった。以上の結果からリン酸アンモニウムおよびリン酸カリウム溶液による処理が、ゼオライト表面の被覆に有効であることが明らかになった。なお、ゼオライト量およびリン酸アンモニウム溶液量(充填率)を変化させた実験では、形状および水酸アパタイト生成量に大きな差は見られなかった。

Ca 型の LTA 型ゼオライト 0.1g とリン酸カルシウム飽和溶液とを 25°C で 8 時間および 168 時間接触後の SEM 像の結果からは、8 時間ではゼオライト表面に析出物は見られなかったが、168 時間ではゼオライト立方体結晶表面上の水酸アパタイト粒状結晶による均一な被覆が観察された。これらの結果は反応速度の改善は必要ではあるが、カルシウムイオンを含有していないゼオライトに対しても水酸アパタイトの被覆が可能であることを示唆し、一つの有力な水酸アパタイト被覆方法として考えられる。また交互浸漬法(3 回接触)においてはゼオライト表面上への水酸アパタイトの被覆量を増加させることに成功した。本方法は水酸アパタイトの形成量の制御も可能であるため安定なヨウ素の固定化方法としての利用が期待できる。

(3) 処理前のヨウ素吸着 LTA 型ゼオライトとリン酸アンモニウム、リン酸カリウム溶液およびリン酸ナトリウム溶液処理によって得られた複合体の 400°C 焼成後の XRD パターンから、リン酸カリウム溶液とリン酸ナトリウム溶液による処理ではゼオライト A の回折線が明確に確認されたが、リン酸アンモニウム溶液による処理では、ゼオライト A の回折線強度は大幅に減少した。また得られた粉末の色は、ナトリウム型では白色を示したのに対してアンモニウム型およびカリウム型では赤褐色を示した。これらの結果から、HA の均一な被覆が見られなかったナトリウム型ゼオライトではヨウ素を放出するのに対して、カリウム型およびアンモニウム型ではゼオライト表面の均一な HA 被覆およびアモルファス化がゼオライト細孔を塞ぐ因子として働き、ヨウ素を安定保持できることが示唆された。

各試料の TG-DTA の結果から、ナトリウム型では 900°C 以上において重量減少が見られなかったのに対して、カリウム型およびアンモニウム型では 900°C ~ 1300°C にかけてヨウ素の放出に起因する吸熱反応とともに、約 3 ~ 4 wt% の重量減少が見られた。

以上の結果からリン酸アンモニウムおよびリン酸カリウム溶液による処理が、固化時の複合体中でのヨウ素の熱安定保持に有効であることが明らかになった。

ヨウ素の放出量が少ない LTA 型ゼオライトの HA 被覆(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)前後の粉末の反応時間 24 時間までヨウ素浸出率の結果を図 2 に示す。LTA 型ゼオライトでは多くのヨウ素の浸出が見られた。それに対して HA 被覆ゼオライトは 0.8% 以下の浸出であり、焼成体中のヨウ素を 99% 以上保持できることが示唆された。

1200°C で焼成した水酸アパタイト焼結体の相対密度は 96.2% であった。相対密度 96% 以上の焼結体を作製できることが考えられ、

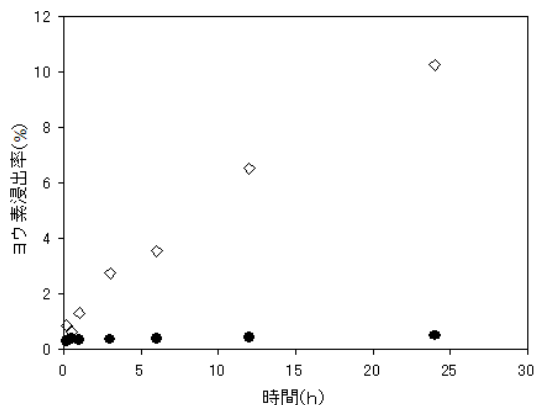


図2. 水酸アパタイト被覆前後のLTA型ゼオライトのヨウ素浸出率  
被覆前：◇、被覆後：●

研究目標を達成できたといえる。また複合体と混合したものにおいても良く焼結している様子が観察された。80 wt%複合体を含む水酸アパタイト焼結体に関しても一定の強度を有するものが作製できた。さらにNH<sub>4</sub>型では白色を示し、ほとんどのヨウ素が放出してしまったことに対してK型では一部ヨウ素を示す茶褐色が見られヨウ素の残留を示唆した。

これらの結果から1200℃での常圧焼結によるゼオライト中のヨウ素の完全な保持は達成できなかったが、一部のヨウ素の保持は可能であることが示唆された。

本研究により無機ナノ複合体(ゼオライト/アパタイト複合体)を用いた一連の放射性ヨウ素固定化システムに関する一定の成果を挙げることが出来た。当初のヨウ素保持率5 wt%以上、相対密度96%以上の割れない緻密焼結体を作製でき、水溶液中でのヨウ素保持率99%以上の目標はそれぞれ達成できた。しかし焼結体中での達成には課題が残った。また本研究過程で担持材中のヨウ素の不安定性と複合焼結体中からのヨウ素浸出の新たな2つの課題が明らかになった。今後も引き続き各プロセスの最適化を行い、現在提案されているガラス固化に替わる次世代の安全で安心な放射性ヨウ素固定化システムの構築を目指す。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① 渡辺雄二郎 “ゼオライト-アパタイト複合緻密体による放射性ヨウ素129の長期固定化” J. Soc. Inorg. Mater. Japan, accepted (2011). 査読有
- ② Y. Watanabe, Y. Miwa, T. Ikoma, H. Yamada, Y. Suetsugu, J. Tanaka, Y. Moriyoshi, Y. Komatsu “Long-term immobilization of strontium ions using zeolite A / calcium phosphate

nanocomposites” J. Ceram. Soc. Jpn., 118[11] 1044-1049 (2010). 査読有

- ③ 渡辺雄二郎、旅直之、藤永薫、大嶋俊一、山田裕久、生駒俊之、田中順三、守吉佑介、小松優 “アルカリ水熱処理による石炭飛灰からのNaP1型ゼオライトの合成とその環境浄化材料としての応用” J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 17 108-116 (2010). 査読有
- ④ Y. Watanabe, T. Ikoma, H. Yamada, Y. Suetsugu, Y. Komatsu, Y. Moriyoshi, G. W. Stevens, J. Tanaka “Novel long-term immobilization method for radioactive iodine-129 using zeolite/apatite composite sintered body” ACS Appl. Mater. Inter. 1[7] 1579-1584 (2009). 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① Y. Watanabe “Preparation of Nano-hydroxyapatite Crystals on Natural Clinoptilolite” 5th International Conference on Ion Exchange (ICIE 2010), 18-21, July, 2010, Melbourne, Australia.
- ② 渡辺雄二郎 “安全・安心な生活環境を目指して～環境浄化材料としての新規無機複合体の合成～” 第5回グリーンサステイナブル・ケミストリーセミナー、2010年7月9日 東京(法政大学)
- ③ 渡辺雄二郎 “各種リン酸塩溶液によるヨウ素含有ゼオライトAへのアパタイト被覆とアパタイト系複合焼結体内での熱安定性評価” 第120回無機マテリアル学会、2010年6月3日 東京(日本大学)
- ④ Y. Watanabe “Zeolite/Apatite Composites: Novel Long Term Assurance Materials for the Immobilization of Radioactive Iodine-129” Joint Conference of NIMS International Workshop on Photocatalysis and Environmental Remediation Materials 2010 & 3rd Japan-China Symposium on Advanced Photocatalytic Materials 21-24 Feb. 2010 茨城(物質・材料研究機構).
- ⑤ 渡辺雄二郎 “ゼオライト/アパタイト複合体による新規放射性ヨウ素固定化法の開発” 第25回日本イオン交換研究発表会、2009年10月9日 秋田(秋田大学).

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 雄二郎 (WATANABE YUJIRO)  
金沢工業大学・高度材料科学研究開発センター・研究員

研究者番号：60410297