

(論文)

# HIP法によるよう素固定化処理技術

## Synthetic Rock Technique using HIP for Immobilizing Iodine



加藤 修\*<sup>1</sup>  
Osamu KATOU



増田 薫\*<sup>2</sup> (工博)  
Dr. Kaoru MASUDA

Iodine filters expended after nuclear fuel reprocessing contain radioactive iodine (I-129), almost all of which exists as silver iodide (AgI). The synthetic rock technique is a solidification treatment using a hot isostatic press (HIP), in which the alumina adsorbent base material is synthesized to form a dense solidified material (synthetic rock). The I-129 is physically confined in the alumina matrix in the form of AgI. Thus, it is necessary to understand the matrix and AgI dissolution behavior in order to evaluate the iodine release behavior. We therefore derived the empirical equations for the rate of dissolution of the matrix as a function of the temperature and pH, and of AgI as a function of the concentration of HS-, and these equations were used to evaluate the behavior of iodine release from the synthetic rock. On the basis of these results, the synthetic rock technique was recognized to have a sufficient capacity for iodine retention as a method of iodine solidification.

ま え が き = 使用済み核燃料の再処理工程において発生する放射性よう素 (I-129) は銀吸着材で捕集される。よう素を吸着した廃銀吸着材は地層処分される予定であることから、その処理に当たっては放射性よう素の放出を長期的に抑制することが求められる。こうした背景からよう素固定化技術の開発が行われており<sup>1)</sup>、地層処分後の被ばく線量ピークを1桁以上低減するため、固化体からのよう素放出期間を10万年以上とすることを目標として進められている。

よう素吸着材は、非晶質成分を含むアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を基材に硝酸銀 (AgNO<sub>3</sub>) が添着されており、廃銀吸着材におけるよう素はよう化銀 (AgI) およびよう素酸銀 (AgIO<sub>3</sub>) の化学形で基材に吸着されている<sup>1)</sup>。

岩石固化技術は、廃銀吸着材の基材がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることに着目し、高温高压条件での処理方法であるHIP (Hot Isostatic Pressing : 熱間等方圧加圧) 法を用いて吸着しているよう素を基材から脱離せずに処理するものである。基材であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、HIP処理によって結晶性の高いα-アルミナとなり、化学的に優れた安定性を示す。よう素は、この安定なα-アルミナのマトリックス中に物理的に閉じ込められ、長期的な放出抑制を期待することができる。その形態が岩石中に閉じ込められている様子と類似していることから、岩石固化体と呼ばれている。また、廃銀吸着材からよう素を脱離せずにそのまま固化して基材をマトリックスとするため、よう素回収時における2次廃棄物の発生もない。さらに、添加物による廃棄物の増量も抑えることができる。

当社は、岩石固化技術を用いた固化体作製のための処理条件を決定し、作製した固化体の性状および構造の評

価を行った。さらに、よう素の放出抑制性能を確認するために、固化体を構成するマトリックスおよびAgIの溶解挙動を把握するとともに、長期浸漬試験によって固化体からのよう素放出挙動を確認した。

### 1. 固化体処理条件の検討

HIP法を用いた廃銀吸着材の処理では、シリカゲルを基材とした吸着材が適用可能であることが確認されている<sup>2)</sup>。本章では、この吸着材を用いて最適処理条件の検討を行った。

岩石固化体の作製は、加熱処理工程、カプセルへの充填・密封工程、HIP処理工程の3つの工程からなるシンプルなプロセスとなっている (図1)。

よう素は、廃銀吸着材に下記の反応により吸着するとされる<sup>1)</sup>。したがって、廃銀吸着材は主に非晶質を含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、AgI、AgIO<sub>3</sub>および未利用であったAgNO<sub>3</sub>からなると考えられる。



AgNO<sub>3</sub>およびAgIO<sub>3</sub>が熱分解した際に放出されるNO<sub>x</sub>および酸素は、HIP処理において固化体の割れや大きな空隙の原因となる。このため、あらかじめ450℃程度で加熱処理を行い、AgNO<sub>3</sub>およびAgIO<sub>3</sub>はAg若しくはAgIとする。次のカプセルへの充填・密封工程では、加熱処理した廃銀吸着材をステンレス製のカプセルに充填し、溶接により密封する。最後にHIP処理工程にてHIP処理を行い岩石固化体とする。HIP処理条件を表1に示す<sup>3)</sup>。

作製した岩石固化体の外観、元素分布、ミクロ組織および物性の分析結果をそれぞれ、図2～図4および表2

\*<sup>1</sup> エンジニアリング事業部門 原子力・CWD本部 原子力プロジェクト部 \*<sup>2</sup> (株)コベルコ科研 応用化学事業部 技術部

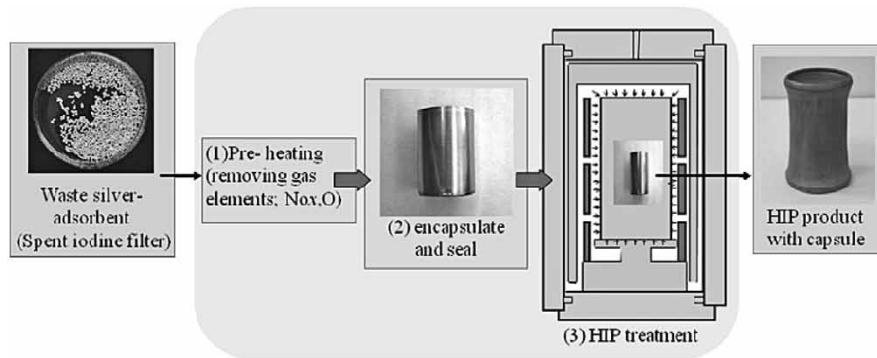


図1 岩石固化体作製フロー  
Fig. 1 Treatment flow of synthetic rock technique

表1 HIP固化処理試験条件  
Table 1 Test condition of synthetic rock

Item		Decided parameter
Pre-treatment	Evaporation (°C)	450
	Temperature (°C)	1,200
Treatment (Solidification)	Pressure (MPa)	175
	Time (h)	3

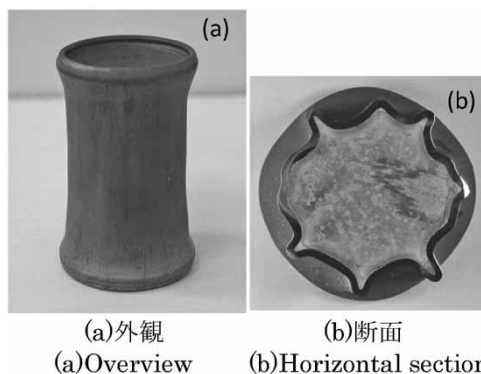


図2 岩石固化体 (直径φ50mm)  
Fig. 2 HIP capsule after HIP treatment (Diameter: 50mm)

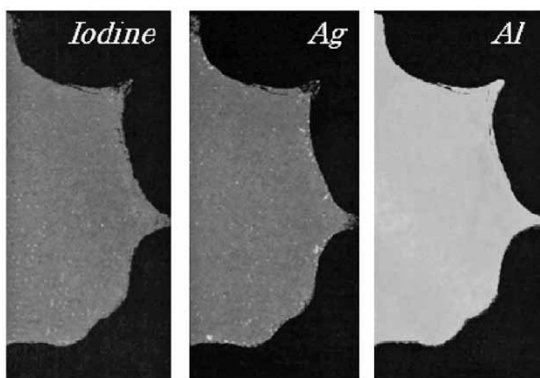


図3 固化体断面のEPMAマッピング  
Fig. 3 EPMA mapping of horizontal section of synthetic rock

に示す。岩石固化体は割れや大きな空隙がなく、よう素はマトリックス中に均一に分布していることが分かる。また、固化体の組成は主に $\alpha$ -アルミナ(コランダム： $\text{Al}_2\text{O}_3$ )とAgIおよび銀(Ag)からなっており、よう素は $\alpha$ -アルミナ結晶の粒間に偏在することなく分布している。さらに、固化体の強度は地層処分環境で想定され

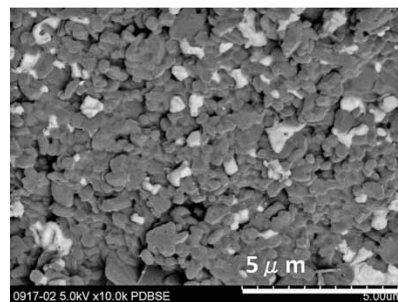


図4 固化体断面のSEM観察結果  
(黒色： $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (コランダム)、白色：AgIもしくはAg)  
Fig. 4 SEM observation result of cross section of synthetic rock  
(Black:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Corundum), White: AgI or Ag)

表2 岩石固化体の物理的な性状  
Table 2 Physical properties of synthetic rock

Item	Properties
Real density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4.31±0.12
Unconfined compression strength ( $\text{N}/\text{cm}^2$ )	(1.1±0.5)×10 <sup>5</sup>
Porosity (%)	10~15

る地圧 ( $1.15 \times 10^4 \text{N}/\text{cm}^2$ )<sup>4)</sup> に対しても十分大きな値となっていることから、地圧によって割れなどが発生する可能性は低いと考えられる。

これらの結果から、岩石固化体はよう素固定化固化体として目標とするよう素保持性能を達成できると考えられる。

## 2. 固化体からのよう素放出挙動の評価

よう素固定化固化体である岩石固化体は10万年以上の寿命が要求されている。このため、岩石固化体のよう素閉じ込め性能の評価を行った。

よう素は、AgIの化学形でマトリックスである $\alpha$ -アルミナ中に閉じ込められている。そこで、岩石固化体からのよう素放出の素過程として考えられるマトリックス溶解およびAgI溶解挙動の評価を行った。

### 2.1 マトリックスの溶解挙動

マトリックス成分であるコランダムの溶解は、pHおよび温度の関数となる<sup>5)</sup>。そこで、これらをパラメータとしてマトリックスの溶解試験を行った。

試験は、岩石固化体の粉砕物を粒径で分級し、処分環境で想定される高pH水溶液中に浸漬し、溶液中のAl濃

度変化をICP発光分析法にて分析した。溶解試験の試験条件を表3に示す。なお、pH調整には水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) を用いた。

各pHにおけるAl濃度の経時変化の結果を図5に示す。溶液中Al濃度の時間変化は初期に大きく、すなわち溶解速度が速く、10日程度を過ぎると変化が小さくなり溶解速度が遅くなる。初期の溶解速度(グラフの傾き)は、pHが高く温度が高いほど大きくなり、到達濃度も高くなること分かった。

岩石固化体のマトリックス溶解速度は、その溶解挙動から一次の溶解則を仮定して下式で表すことができると考えられる。

$$dC_{Al}/dt = k \cdot A \cdot (1 - C_{Al}/C_M)$$

ここで、 $C_{Al}$ : 溶液中Al濃度 (mol/dm<sup>3</sup>),  $dC_{Al}/dt$ : 溶解速度 (mol/dm<sup>3</sup>/d),  $k$ : 速度定数 (mol/cm<sup>2</sup>/d),  $A$ : 面積 (cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup>),  $C_M$ : Al飽和溶解度 (mol/dm<sup>3</sup>)。

速度定数 $k$ は右辺の( )内が1のとき、すなわちAl濃度の飽和度が小さい初期における溶解速度から求めることができる。そこで、図5に示した試験結果からそれぞれの条件における $k$ を求め、水素イオン濃度 (pH) と温度の関数として、数式化した<sup>6)</sup>。

つぎに、速度式中の $C_M$ を決めるためにマトリックスの飽和溶解度を測定した。試験は、速度定数を求めた試験と同様に行い、Al濃度が変化しなくなる濃度から飽和溶解度を決定した。試験結果を図6に示す。

岩石固化体のマトリックスの溶解度は、コランダムの溶解度<sup>7)</sup>と同様、中性付近で低く高pH領域で高くなる傾向を示した。図6には、PHREEQC<sup>8)</sup>によるコランダ

表3 マトリックス溶解試験条件

Table 3 Test conditions for matrix solubility

Material	Ground product of synthetic rock
Particle size (mm)	1.18~2.00, 0.6~0.3, 0.3~0.15
Solid/Liquid ratio (g/dm <sup>3</sup> )	10 (2.5 g/0.25 dm <sup>3</sup> )
pH (-)	10~12.5 (adjusted by Ca(OH) <sub>2</sub> )
Atmosphere	N <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> concentration<1ppm)
Temperature (°C)	35~70
Period (day)	30

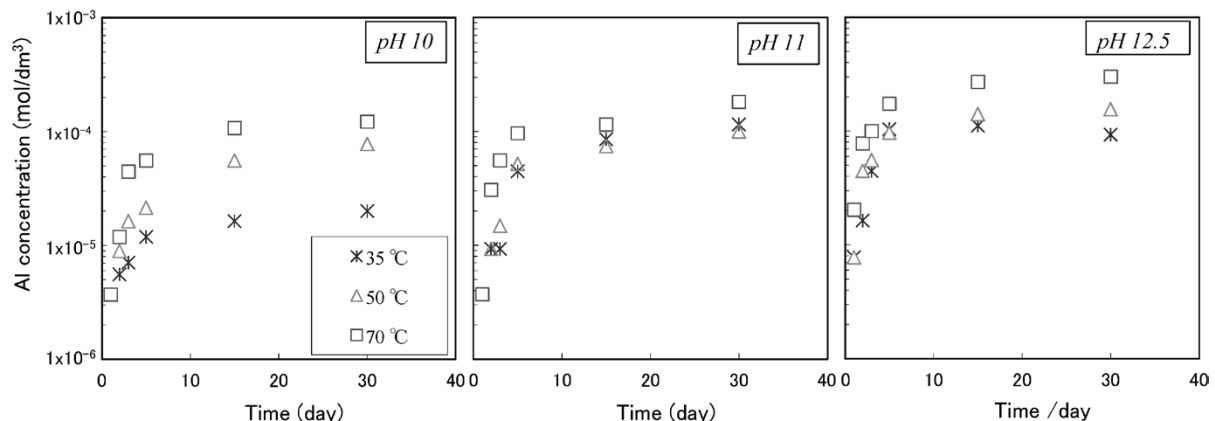


図5 マトリックス溶解試験結果

Fig. 5 Results of matrix solubility tests

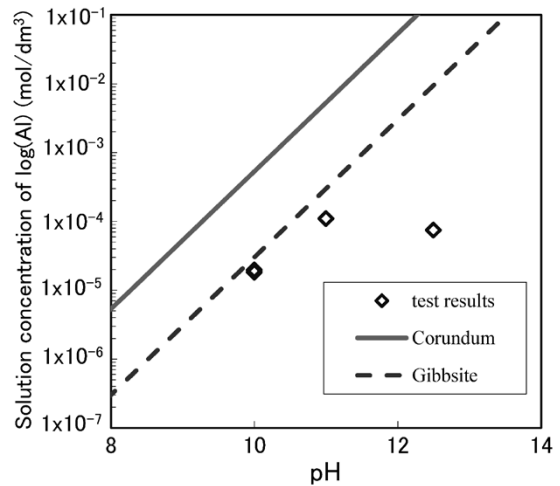
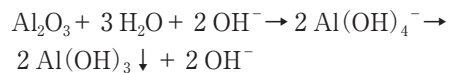


図6 岩石固化体の溶解度 (直線は熱力学平衡計算結果を示す)

Fig. 6 Concentration of Al (experimental values) and solubilities (thermodynamic calculation values)

ムおよびギブサイト (Al(OH)<sub>3</sub>) の化学平衡計算結果を併せて示した。この結果、求められた溶解度はギブサイトに近く、マトリックスの溶解においてギブサイトが制限固相となっていると考えられた。また、溶液中に存在するAlの化学形態は、<sup>27</sup>Al-NMRによる分析において、Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>であることが分かった。

このことから、岩石固化体のマトリックス溶解、析出反応は下式によると考えられる。



## 2.2 AgIの溶解挙動

物理化学的反應機構の十分な理解とともに、実際の処分環境を考慮した定量的な評価を行うため、AgIの溶解挙動を検討した。単純な熱力学平衡計算および酸化還元ポテンシャル計算では、還元性の処分環境においてAgIは以下の反応により還元され (Ag<sup>+</sup>のAg(s)への還元)、I<sup>-</sup>が溶出する可能性が考えられる。



しかし、実際の反応は還元種の種類や濃度、AgI粒子表面付近での物質移動過程などにも依存する複雑な反応であり、熱力学平衡に基づく評価に加え、その反応機構を考慮した速度論的な評価が必要である。そこで、処分環

境で想定される還元種として、硫黄 ( $\text{HS}^-$ ) 濃度をパラメータとする溶解試験を行った。その結果、AgIは硫黄 ( $\text{HS}^-$ ) 濃度に応じて溶解速度が決まることが分かり、以下の反応速度式が導出された<sup>1)</sup>。

$$R_{\text{AgI}} = k_{\text{HS}^-} \cdot C_{\text{HS}^-}, \quad k_{\text{HS}^-} = 1.0 \times 10^{-2} (\text{dm}^3/\text{cm}^2/\text{d}) \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

ここで、 $R_{\text{AgI}}$ : AgI溶解速度 ( $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{d}$ )、 $k_{\text{HS}^-}$ : 速度定数、 $C_{\text{HS}^-}$ :  $\text{HS}^-$ 濃度 ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )。

### 3. 岩石固化体からのよう素放出挙動評価

岩石固化体からのよう素およびマトリックス成分であるAlの経時的な浸出挙動の把握を目的として、長期浸漬試験を実施した。試験条件として、マトリックス溶解に影響するpHをパラメータとして行った。

試験方法は、浸漬前処理として、作製した試験片をグローブボックス内に搬入し、固化体表面のAgI溶出処理として  $3 \times 10^{-3} \text{mol}/\text{dm}^3$  の硫化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) 溶液で超音波洗浄 (20分) を5回行い、浸漬試験片表面に露出したAgIを洗浄した。その後、ポリプロピレン (PP) 製試験容器に浸漬試験片をつり下げ、密栓して室温下で保持した。なお、マトリックスの溶解に伴って反応により  $\text{OH}^-$  が消費され、pHが低下することが予測される。このため、サンプリングごとにpHを測定し、低下がみられた場合には、pH調整剤を添加することで所定のpHを保つこととした。ここで、pH8の試験においては、 $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液を作成するとpH11程度となるため、HClを用いてpH調整を行った。また、pH12.5においてはpH調整剤としてNaOHを用いた。

AlおよびIの濃度変化の結果を図7に示す。Al濃度およびI濃度は一定の値に漸近していることが分かる。また、Al濃度もI濃度もpHに影響を受けていることが分かる。先に示したように、マトリックス溶解速度はpHの関数であり、AgI溶解は $\text{HS}^-$ 濃度の関数となることが分かっている。これらの結果から、岩石固化体からのよう素の放出は、マトリックスの溶解により起こっていると考えられた。

ここで、図8のような状況を想定して固化体 (サイズ  $\phi 0.24 \times 0.26\text{m}$ ) 寿命を評価した。固化体の周囲は地下水によって置換される。通常は地下水中のAl濃度は飽和していると想定される<sup>4)</sup>が、ここでは保守的に濃度ゼロの水が浸入してくると考える。このとき、固化体周囲のどこまでの水を考慮するかは、拡散距離の考え方に基いて決定した。すなわち、地下水が固化体の長さを通り過ぎる時間  $t$  は、地下水流速を  $F(\text{m}/\text{s})$  とすると、 $t = 0.26/F$  となる。この間に、Alイオンが固化体表面から拡散する距離は、拡散係数を  $D(\text{m}^2/\text{s})$  とすると、 $L = \sqrt{Dt}$  になる。地下水流速  $F = 10^{-8} \text{m}/\text{s}$ <sup>4)</sup> とし、固化体周囲のベントナイト層中の拡散係数を  $10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ <sup>4)</sup> とすると、上記の関係から  $L = 0.16\text{m}$  が得られる。そこで、図8に示した固化体周囲の考慮する水の領域は、固化体周囲から距離0.16mを加えた範囲と考える。この断面積  $A$  を計算すると  $2.0 \times 10^{-1} (= \pi \times (0.12 + 0.16)^2 - \pi \times 0.12^2) \text{m}^2$  となる。この考慮すべき領域の断面積  $A$  から、地下水がこの断面を通過する流量を計算することができ

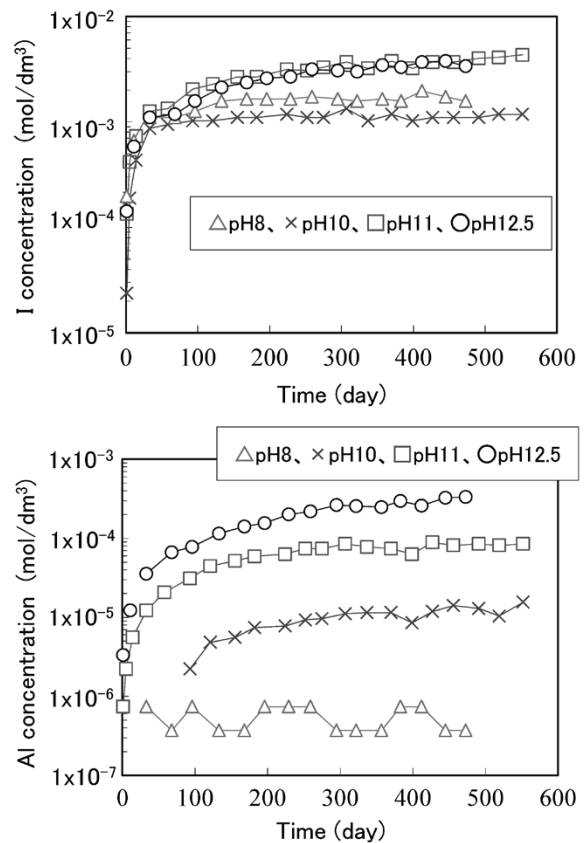


図7 浸漬試験結果  
Fig. 7 Results of immersion tests

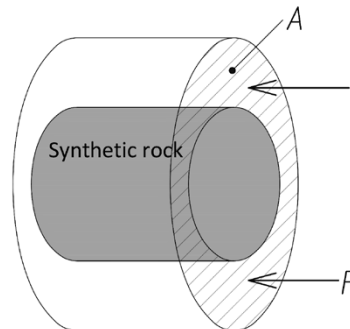


図8 固化体寿命評価概念図  
Fig. 8 Conceptual diagram for lifetime evaluation of synthetic rock

る。さらに、流入時には濃度ゼロであったものが、最大のケースでは、固化体から溶けたAlによって飽和濃度となった水が出て行くことになる。すなわち、次の関係が成り立つ。

$$\Delta W = F \times A \times C_M \times t$$

固化体内のAl量は、 $\phi 0.24 \times 0.26\text{m}$ の固化体の場合、密度  $4.2 \times 10^2 \text{kg}/\text{m}^3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有率78wt%とすると  $7.6 \times 10^2 \text{mol}$ となる。また、図6に示したようにAl飽和濃度  $0.1 \text{mol}/\text{m}^3$ となるので、上記の式から、 $\Delta W$ が固化体内全量のAl量となる時間 (すなわち固化体寿命) は、 $1 \times 10^7$ 年程度と見積もられる。

### 4. まとめ

廃銀吸着材をHIP処理することにより、アルミナマトリックス内によるよう素をAgIの化学形で物理的に閉じ込めることのできる固化体を作成することができた。

処分環境を想定した高pHの還元環境下での浸漬試験により、ヨウ素は固化体マトリックス内に閉じ込められ、マトリックスの溶解により徐々に放出されると考えられることが分かった。

また、マトリックス溶解速度およびよう化銀溶解速度を取得することができ、長期的なよう素保持性能の評価が可能となると考えられた。ここで、想定される処分環境でのマトリックス溶解速度による評価では、岩石固化体は目標とする10万年以上の寿命を持つと考えられた。

**むすび**=よう素固定化固化体は、10万年を超える期間の性能評価が必要となる。このような超長期にわたる評価においては、単純な構造の固化体が望ましく、岩石固化体は有望と考えられる。現在、より緻密な固化体とすることにより、よう素の閉じ込め性を確実にするよう開発を行っている。

なお、本技術開発は、経済産業省の委託による「ヨウ素固定化処理技術開発」の研究成果<sup>1)</sup>の一部である。

## 参考文献

- 1) 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成24年度地層処分技術調査等事業 TRU廃棄物処分技術ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第1分冊)―ヨウ素固定化処理技術開発―. 平成25年3月.
- 2) 和田隆太郎ほか. R&D神戸製鋼技報. 2003, Vol.53, No.3, p.47-55.
- 3) 山口憲治ほか. ヨウ素固定化技術開発(9)―岩石固化体の処理条件と物性の相関―. 日本原子力学会「2008年秋の大会」(L16).
- 4) 核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会. TRU廃棄物処分技術検討書. JNC-TY1400 2005-013, FEPC TRU TR2-2005-2, 2005.
- 5) F. J. Peryea et al. Clays and Clay Minerals. Washington State University, US, 1988, Vol.61, No.5, p.391-396.
- 6) Y. Miyakawa, et al. Development of the Synthetic Rock Technique for the Immobilization of Iodine: Kinetics of the Alumina Matrix Dissolution under High Alkaline Conditions, 2012 MRS Fall Meeting.
- 7) C. A. J. Appelo et al. "Geochemistry, Groundwater And Pollution", 2nd edition, Taylor & Francis, 2005.
- 8) D. L. Parkhurst et al. User's guide to PHREEQC (Version 2)―A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 310 (1999).