

# ヨウ素の化学状態に基づく廃炉及び DOE サイトの修復に向けた廃棄物安定化 処理法の開発

(受託者) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
(研究代表者) 大貫敏彦 原子力科学研究部門先端基礎研究センター  
(再委託先) 国立大学法人東京工業大学、国立大学法人九州大学  
(米国側共同研究機関) Texas A&M University  
(研究期間) 平成 28 年度～ 31 年度

## 1. 研究の背景とねらい

放射性ヨウ素は、原子力施設の事故、廃棄物の処分などで発生する数多くの放射性核種の中で環境へのリスクの高い核種である。環境中において陰イオン化学状態で存在するヨウ素は、水溶液の酸化還元電位、有機物の存在により、ヨウ化物イオン( $I^-$ )、ヨウ素酸イオン( $IO_3^-$ )、有機態 I などの多様な化学状態をとる。化学状態の多様性が、 $^{129}, ^{131}I$  による被ばく線量の評価を困難にしているばかりでなく、回収も困難にしている。

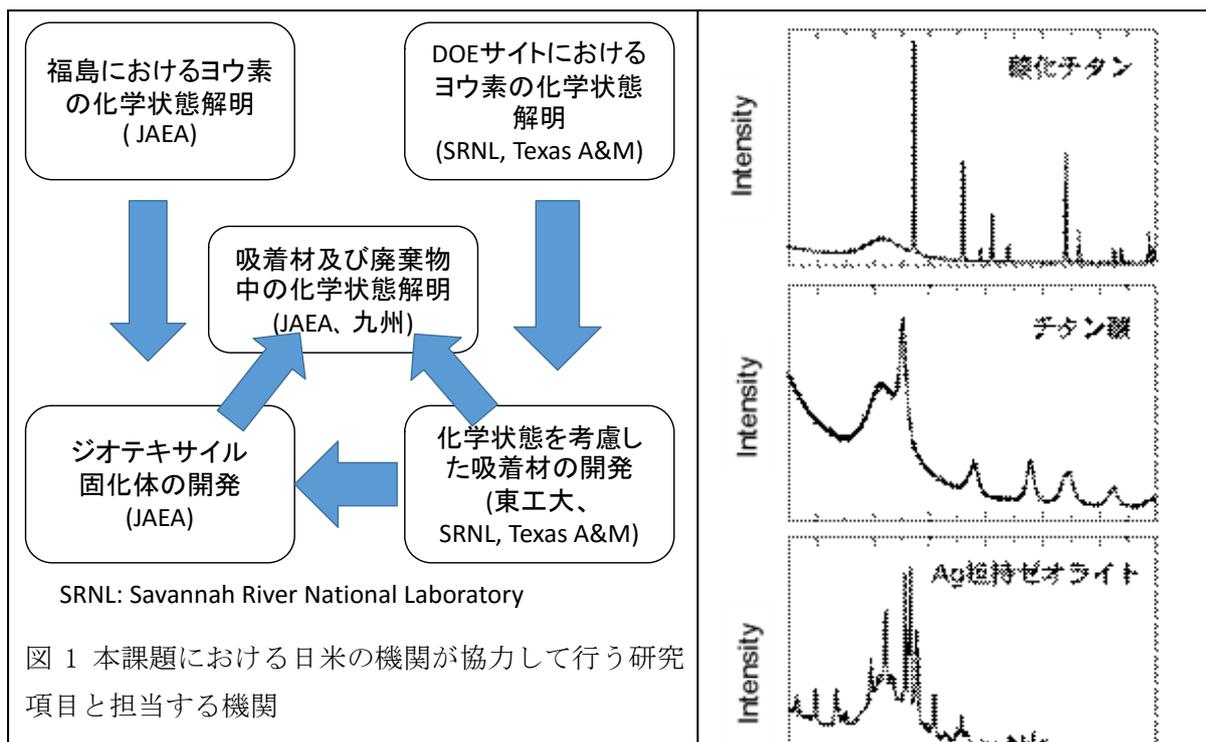
現在、核燃料の冷却過程で生じるいわゆる汚染水の処理では、ほとんどのヨウ素は  $AgI$  の形態で回収されていると考えられる。しかしながら、福島第一発電所において事故後、タービン建屋内の汚染水中のヨウ素の化学状態を調査した結果、ヨウ素は、 $I^-$ 、 $IO_3^-$ 、及び有機態 I として存在していた。さらに、ALPS では多段階の処理を行うため、それぞれの化学状態に応じて異なる処理段階で回収されていると考えられる。このことは、ヨウ素は回収過程で様々な形態の廃棄物に分散して存在することを示している。

一方、DOE サイトにおいて発生する低レベル、高レベル廃棄物の処分においても放射性ヨウ素は環境にもたすリスクの高い放射性核種であることから、早急に回収法や処理法を確立しなければならない放射性核種である。例えば、放射性核種で汚染されたサバンナリバーサイト (SRS) やハンフォードサイトでは、 $I^-$ 、 $IO_3^-$  及び有機態 I として存在することが報告されている。このような、複数の化学状態で存在する放射性ヨウ素を回収する捕集材あるいは捕集方法はいまだに確立されていない。加えて、処分のために必要となる長期間閉込め能が高い固化法も未確立のままである。これまで、SRS では  $AgI$  としての回収を試みたものの、 $I^-$  以外の化学状態で存在するヨウ素については有効な回収効果は得られなかった。

したがって、本研究の目標は、複数の化学状態で存在する放射性ヨウ素を対象核種として、福島における処理済み廃棄物や、米国における実際の汚染サイトである SRS のタンク廃棄物と砂岩中間隙水中の放射性ヨウ素の化学状態を確定し、それらについての吸着材及び固化法を開発することにより、処分に不可欠な長期的に安定な固化体を開発することである。

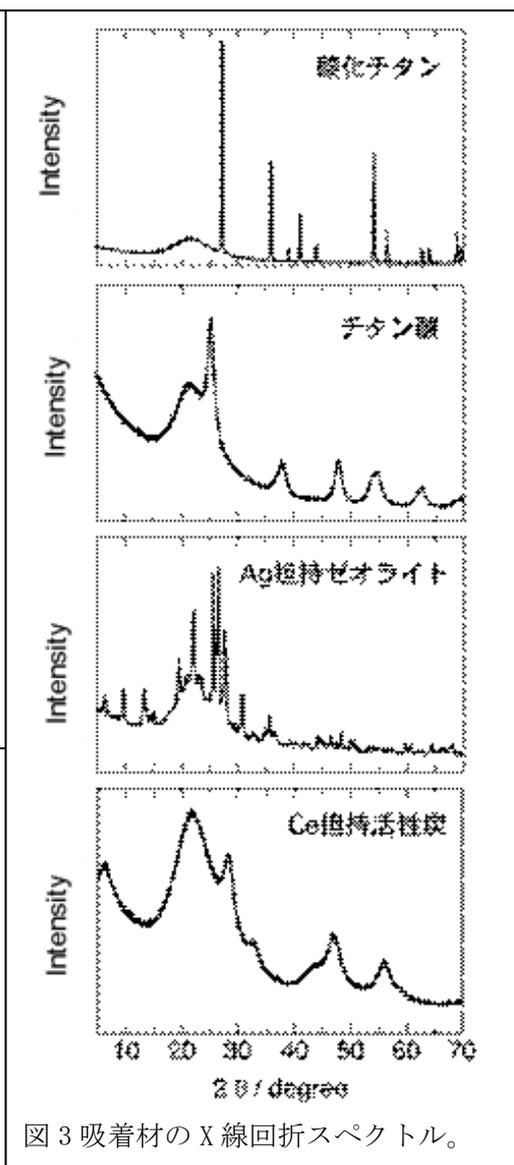
そのため、日本と米国テキサス A&M 大学等の研究者が協力し、複数の化学状態で存在する放射性ヨウ素を対象核種として、福島における処理済み廃棄物や、米国における実際の汚染サイトである SRS のタンク廃棄物と砂岩中間隙水中の放射性ヨウ素の化学状態を確定し、それらについての吸着材及び固化法を開発することにより、処分に不可欠な長期的に安定な固化体を開発する。

具体的には、日米の機関が協力して、ALPS などの保管廃棄物中の放射性ヨウ素の化学状態と吸着の関係を解明するため、ALPS を模擬した吸着回収材によるヨウ素の化学状態変化の明確化を図る。さらに、化学状態を考慮した放射性ヨウ素の閉込め能の高い固化法を開発を目指して、高度な固化法として、ジオポリマー固化体のヨウ素に対する固化能の明確化を図るとともに、ジオポ



リマーからのヨウ素の浸出挙動を評価する。また、吸着材及び固化体中のヨウ素の化学状態を解明するため、放射光を用いるヨウ素の化学状態の解明及び電子顕微鏡を用いる放射性ヨウ素の存在位置及び存在形態の解明を行う。

これら一連の研究・開発により複数の化学状態で存在する放射性ヨウ素を対象核種として、福島における処理済み廃棄物の放射性ヨウ素の化学状態を明らかにするとともに、ヨウ素の化学状態を考慮して高度な吸着材及び固化体を開発する。日米の機関が協力して行う研究項目と担当する機関を図 1 に示す。



## 2. これまでの研究成果

ALPS を模擬した吸着回収材によるヨウ素の化学状態変化の明確化を図るため、吸着材としてチタン酸、セリウム担持活性炭、Ag 担持ゼオライト及び活性炭を用いて  $\text{IO}_3^-$  の化学状態に調整したヨウ素のバッチ法による吸着試験を実施し、吸着材による  $\text{IO}_3^-$  化学状態のヨウ素の溶液中の濃度変化及び化学状態を評価した。図 2 には、試験に用いた吸着材の X 線回折スペクトルを示す。さらに、吸着材添加吸着塔による  $\text{IO}_3^-$  化学状態のヨウ素の化学状態変化の明確化を図るため、吸着材を充填したカラムを作製し、 $\text{IO}_3^-$  の化学状態のヨウ素溶液の流入試験を実施し、吸着材カラム透過によるヨウ素の濃度減少効果を評価するとともに、流出液中のヨウ素の化学状態を評価した。その結果、バッチ法試験においては酸性溶液中で活性炭、チタン酸担持活性炭、セリウム担持活性炭が高い吸着能を示した。カラム試験においては、活性炭を充填したカラムではほとんどが吸着すること、及び他の吸着材では、ヨウ素の一部がカラム外に流出することを明らかにした。カラムから流出したヨウ素の化学状態は  $\text{IO}_3^-$  であることを明らかにした。

複数の化学状態で存在するヨウ素の吸着材開発を効率的に進めるため、5種類の酸化マグネシウム材料等について吸着試験を実施し、酸化マグネシウム材料等の  $\text{IO}_3^-$  化学状態のヨウ素に対する吸着能を評価した。その結果、亜セレン酸を吸着する5種類の酸化マグネシウム材料等、すなわち MgO-2000A、MgO-500A、MgO-高比表面積及び MgO-MA について、 $\text{IO}_3^-$  化学状態のヨウ素をアルカリ溶液から吸着することを明らかにした。吸着の分配係数は、MgO-500A が 200ml/g 以上であり最も高い値を示し、MgO-2000A が最も小さい値 (80ml/g) であることを明らかにした。さらに、MgO-500A への吸着の経時変化から、 $\text{IO}_3^-$  化学状態のヨウ素に接触後2時間以内に定常状態に達することを明らかにした。

高度な固化法として、ジオポリマー固化体の  $\text{IO}_3^-$  化学状態のヨウ素に対する固化能の明確化を図るため、 $\text{IO}_3^-$  化学状態に調整したヨウ素のジオポリマーによる固化試験を実施し、ヨウ素の回収能を評価した。さらに、ジオポリマーからのヨウ素の浸出挙動を評価した。図4に、作製したジオポリマーの成形後の写真を示す。その結果、ジオポリマーにより  $\text{IO}_3^-$  化学状態に調整したヨウ素のほとんどが回収できた。さらに、ジオポリマーからのヨウ素の浸出試験からヨウ素の一部が溶出することを明らかにした。



図3 作製したジオポリマー。

吸着材及び固化材中のヨウ素の化学状態の明確化を図るため、取り込んだ吸着回収材及び固化体中のヨウ素を放射光施設における X線吸収微細構造分析などにより解析した。その結果、 $\text{IO}_3^-$  (ヨウ素酸) を含む固体試料  $\text{KIO}_3$  とは異なり、ヨウ素酸イオンと同じようなスペクトルであった。この結果から、吸着材あるいは固化体に取り込まれたのではなく、静電的に吸着していることを明らかにした。

吸着材及び固化材中のヨウ素の存在位置及び存在形態の明確化を図るため、ヨウ素を取り込んだ吸着回収材及び固化体を電子顕微鏡により観察するとともに、電子顕微鏡付属の元素分析装置により元素組成を分析した。活性炭やチタン酸試料、改良型ジオポリマー及び5種類の MgO 試料について走査型電子顕微鏡観察を行った。その結果、活性炭では吸着量が他の吸着材よりも多かったため、試料全体的にヨウ素が検出されたが、ヨウ素の偏在が検出されたことから、活性炭に含まれる不純物成分の影響ではないかと考えられる。一方、0.1mM ヨウ素酸を pH2 で吸着させたチタン酸試料ではヨウ素はほとんど検出できなかった。Mg 酸化物試料では、全体的に 1-5  $\mu\text{m}$  の粒子が見られ、それらは微量元素として Ca、S、Si などを含んでいた。しかし、ヨウ素は検出されなかった。MgO-500A については部分的に Ca が特に濃集している部分が見られた。この部分だけは他では見られなかった Cl や Na といった元素が検出された。MgO-2000A では 0.5  $\mu\text{m}$  ほどの針状粒子や 150  $\mu\text{m}$  ほどの大きな粒子も見られた。また、ヨウ素酸を添加した改良型ジオポリマーでは、ヨウ素が不均一含まれていることがわかった。

これら一連の試験と解析から、 $\text{IO}_3^-$  の化学状態に調整したヨウ素を用いた吸着実験の手法及び化学状態を分析する手法を確立することができた。さらに、ヨウ素酸の吸着に関して、溶液の pH が酸性の場合の吸着材 (活性炭など) とアルカリ性の場合の吸着材 (Mg 酸化物) を見出した。したがって、次年度以降ヨウ素の化学状態を I<sup>-</sup> 及び有機体ヨウ素に変えた試験を実施して、吸着材や固化体中のヨウ素の化学状態を明らかにできるとともに吸着材と化学状態の関係を明らかにできる目処が立った。

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため委員会を1回開催した。委員会では活発な議論が行われ、ジオポリマーの作製方法とヨウ素の吸着実験手法について業務参加者全員で確認した。

### 3. 今後の研究

2年目は、1年目に確立した吸着試験法、ジオポリマー固化法及び解析手法により、ヨウ素の化学状態を変えて吸着試験及び、固化試験を行う。さらに、それぞれの過程におけるヨウ素の化学状態を明らかにする。具体的には、放射性ヨウ素の化学状態の解明として、ALPSなどの保管廃棄物中の放射性ヨウ素の化学状態の解明を図る試験では、吸着材としてチタン酸、セリア担持活性炭、Ag担持ゼオライト及び活性炭を用いてI<sup>-</sup>及び有機態Iの化学状態に調整したヨウ素のバッチ法による吸着試験を実施し、吸着材によるI<sup>-</sup>及び有機態I化学状態のヨウ素の溶液中の濃度変化及び化学状態を評価する。さらに、吸着材添加吸着塔によるI<sup>-</sup>及び有機態I化学状態のヨウ素の化学状態変化の明確化を図る。そのため、吸着材を充填したカラムを作製し、I<sup>-</sup>及び有機態Iの化学状態のヨウ素溶液の流入試験を実施し、吸着材カラム透過によるヨウ素の濃度減少効果を評価するとともに、流出液中のヨウ素の化学状態を評価する。吸着材料へのヨウ素の吸着能の明確化のため、I<sup>-</sup>及び有機態Iの化学状態に調整したヨウ素に関して、4種類の酸化マグネシウム材料等について吸着試験を実施し、酸化マグネシウム材料等のI<sup>-</sup>及び有機態I化学状態のヨウ素に対する吸着能を評価する。また、化学状態を考慮した放射性ヨウ素の閉込め能の高い固化法の開発では、I<sup>-</sup>及び有機態I化学状態に調整したヨウ素のジオポリマーによる固化試験を実施し、ヨウ素の回収能を評価する。さらに、ジオポリマーからのヨウ素の浸出挙動を評価する。吸着材及び固化体中のヨウ素の化学状態の解明のため、放射光を用いるヨウ素の化学状態の解明として、ヨウ素を取り込んだ吸着回収材及び固化体中のヨウ素を放射光施設におけるX線吸収微細構造分析などにより解析する。さらに、電子顕微鏡を用いる放射性ヨウ素の存在位置及び存在形態の解明として、ヨウ素を取り込んだ吸着回収材及び固化体を電子顕微鏡により観察するとともに、電子顕微鏡付属の元素分析装置により元素組成を分析する。

以上の結果から、最終的には、複数の化学状態で存在する放射性ヨウ素を対象核種として、米国テキサスA&M大学などと協力して、福島における処理済み廃棄物の放射性ヨウ素の化学状態を明らかにするとともに、ヨウ素の化学状態を考慮して高度な吸着材及び固化体を開発する。

### 4. 参考文献

- (1) M. Seki, Oikawa J., Taguchi T., Ohnuki T., Muramatsu Y., Sakamoto K., Amachi S., Laccase-catalyzed oxidation of iodide and formation of organically bound iodine in soils, *Environmental Science & Technology*, 47, 390-397 (2013).
- (2) N. Kozai, T. Ohnuki, T. Iwatsuki, Characterization of saline groundwater at Horonobe, Hokkaido, Japan by SEC-UV-ICP-MS: Speciation of uranium and iodine, *Water Research*, 47, (2013) 1570-1584.