

平成28年度－平成31年度
国家課題対応型研究開発推進事業
－ 原子力基礎基盤戦略研究プログラム －
廃炉加速化研究プログラム 日米原子力共同研究

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

令和3年3月1日(月)

代表機関
東京工業大学
日本側事業参加機関
日本原子力研究開発機構
九州大学

米国側事業参加機関
Texas A&M University, Savannah River National Laboratory

日本側の問題点

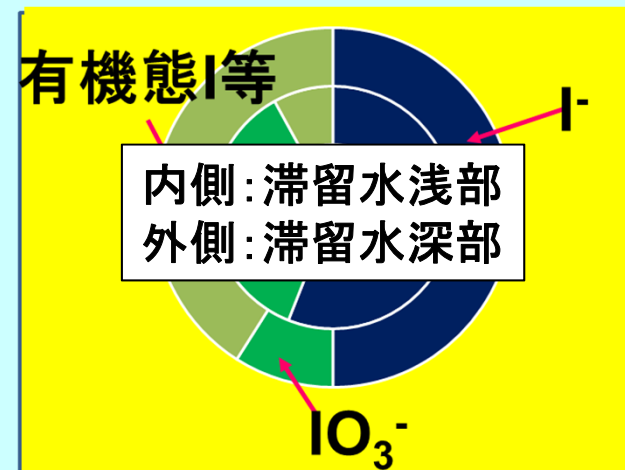
ヨウ素の化学状態と回収廃棄体の関係

汚染水の処理と除去核種

		主な成分	主な除去対象核種
前処理	鉄共沈処理	水酸化鉄	有機物、 α 核種、Co、Mn
	炭酸塩沈殿処理	炭酸塩	Sr, Mg, Ca
吸着材交換式	吸着材1	活性炭	コロイド
	吸着材2	チタン酸塩	Sr
	吸着材3	フェロシアン化合物	Cs
	吸着材4	Ag添着活性炭	I
	吸着材5	酸化チタン	Sb
	吸着材6	キレート樹脂	Co
カラム式	吸着材7	樹脂系吸着材	Ru等負電荷コロイド

ヨウ素はAg添着活性炭で回収され则认为られている。

集中廃棄物処理施設内滞留水中ヨウ素-131の化学状態(2011年6月測定)



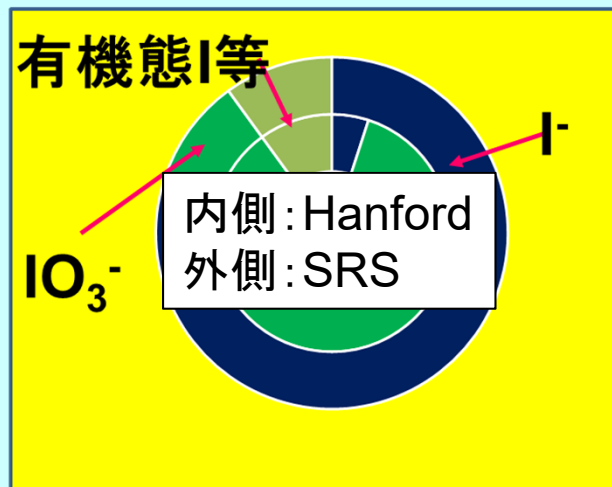
I-だけでなく IO_3^- などの化学状態
 IO_3^- は炭酸塩と共沈する可能性

ヨウ素がどの過程でどのような化学状態で回収されるかは安定な処分システム構築に重要。

米国側の問題点

ヨウ素の化学状態と回収吸着材の関係

汚染土壌水中の ヨウ素-131の化学状態



環境修復に向けた回収材の開発

SRSサイトの汚染地下水へのAgClの投与



AgIによる回収を期待

ヨウ素の回収は40%以下

I⁻ (40%)、IO₃⁻ (30%)、有機体I (30%)

サイトの条件により様々な化学状態

回収はヨウ素の化学状態に大きく依存する

SRS: サバンナリバーサイト

ヨウ素の化学状態を考慮した吸着材料の開発
が必要。

目的

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、テキサス工科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。

項目	年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度	平成31年度
(1) 保管廃棄物中の放射性ヨウ素の化学状態の解明					
① 回収材によるヨウ素の回収及び化学状態の明確化		IO ₃ ⁻ の回収・評価	I ⁻ 及び有機態Iの回収・評価	混合化学形Iの回収・評価	ヨウ素化学変化機構のモデル構築
② 吸着材料へのヨウ素の吸着能の明確化（東工大）		IO ₃ ⁻ の吸着試験	I ⁻ 及び有機態Iの吸着試験	混合化学形Iの吸着試験	混合化学形Iの吸着モデル構築
(2) 化学状態を考慮したヨウ素の固化法の開発		IO ₃ ⁻ の固化試験	I ⁻ 及び有機態Iの固化試験	混合化学形Iの固化試験	混合化学形Iの固化・浸出モデル構築
(3) 最先端分析法による化学状態分析					
① 固相中ヨウ素の化学状態の明確化		IO ₃ ⁻ の化学状態分析	I ⁻ 及び有機態Iの化学状態分析	吸着材中の混合化学形Iの化学状態分析	固化材中の混合化学形Iの化学状態分析
② 電子顕微鏡分析によるヨウ素の存在位置及び存在形態の明確化（九州大学）		IO ₃ ⁻ の顕微分析	I ⁻ 及び有機態Iの顕微分析	吸着材中の混合化学形Iの顕微分析	固化材中の混合化学形Iの顕微分析
(4) 研究推進		委員会の開催	委員会の開催・成果公表	委員会の開催・成果公表	委員会の開催・成果公表
		まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価

研究開発項目と役割

SRNL: サバンナリバー国立研究所
TAMU: テキサスA&M大学

1) 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

I⁻、IO₃⁻及び有機態Iに調整したヨウ素をALPSの処理法により固液分離を行い、回収材に回収されたヨウ素及び溶液中に残ったヨウ素の化学状態を解明する。

3) 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

I⁻、IO₃⁻及び有機態Iに調整したヨウ素を用いて閉じ込め能の高いジオテキサイル固化体を作製する。
固化体からのヨウ素の浸出挙動を調べ、閉じ込め能の高い固化条件を選択する。

福島におけるヨウ素の化学状態解明
(JAEA)

DOEサイトにおけるヨウ素の化学状態解明
(SRNL, TAMU)

吸着材及び廃棄物中の化学状態解明
(JAEA, 九州)

ジオテキサイル固化体の開発
(JAEA)

化学状態を考慮した吸着材の開発
(SRNL, TAMU)

4) 吸着材及び固化体中のヨウ素の化学状態の解明

放射光を用いたXAFS解析により吸着材や固化材中に取り込まれたヨウ素について化学状態を解明する。(JAEA)

最先端の電子顕微鏡を用いて吸着材及び固化材中のヨウ素の視的領域における存在場所及び化学状態を解明する。(九州大学)

達成目標

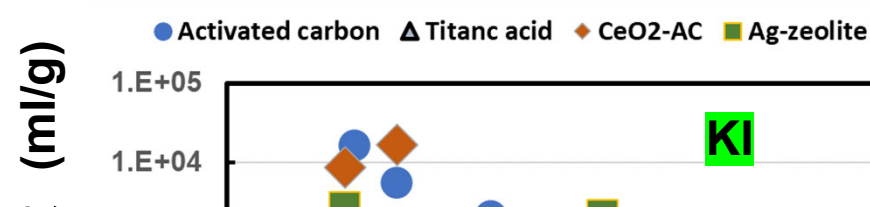
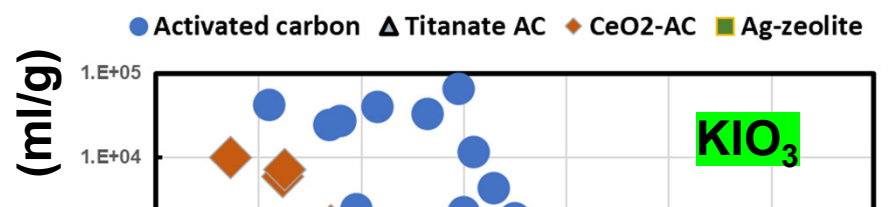
(1) 放射性ヨウ素の化学状態の解明	(2) 放射性ヨウ素の吸着材料の開発	(3) 放射性ヨウ素の閉込め能の高い固化法の開発	(4) 吸着材及び固化体中のヨウ素の化学状態の解明
28年度 ➤ IO_3^-の回収材中の化学状態 ➤ 腐食セメント中ヨウ素の化学状態	吸着材のプレスクリーニング	IO_3^- を固化する固化材、溶出挙動の解明	IO_3^- を濃集した吸着材、固化材中の化学状態
29年度 ➤ I^-、有機態Iの回収材中の化学状態 ➤ タンク廃棄物中ヨウ素の化学状態	吸着への共存イオンの影響及び吸着材からの溶出挙動の解明 ライシメーター移行試験	I^- 、有機態 I を固化する固化材、溶出挙動の解明	I^- 、有機態 I を濃集した吸着材、固化材中の化学状態
30年度～31年度9月まで ➤ IO_3^-、I^-、有機態I混合物の回収材中の化学状態 ➤ 環境中でのヨウ素の化学状態変化機構モデルの構築	ライシメーター移行試験解析	IO_3^- 、 I^- 、有機態 I 混合物を固化する固化材、溶出挙動の解明	IO_3^- 、 I^- 、有機態 I 混合物を濃集した吸着材、固化材中の化学状態

達成目標:

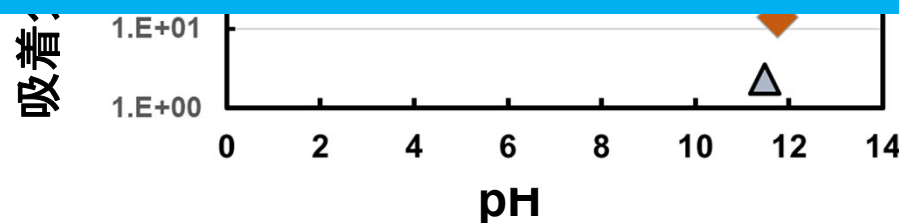
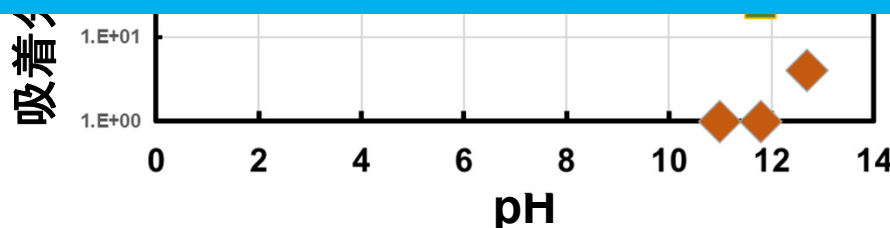
・複数の化学状態で存在する放射性ヨウ素を対象核種として、米国テキサスA&M大学などと協力して、福島における処理済み廃棄物の放射性ヨウ素の化学状態を明らかにするとともに、ヨウ素の化学状態を考慮して高度な吸着材及び固化体を開発する。

廃棄体(吸着材)中の化学状態の解明

吸着材へのヨウ素の吸着

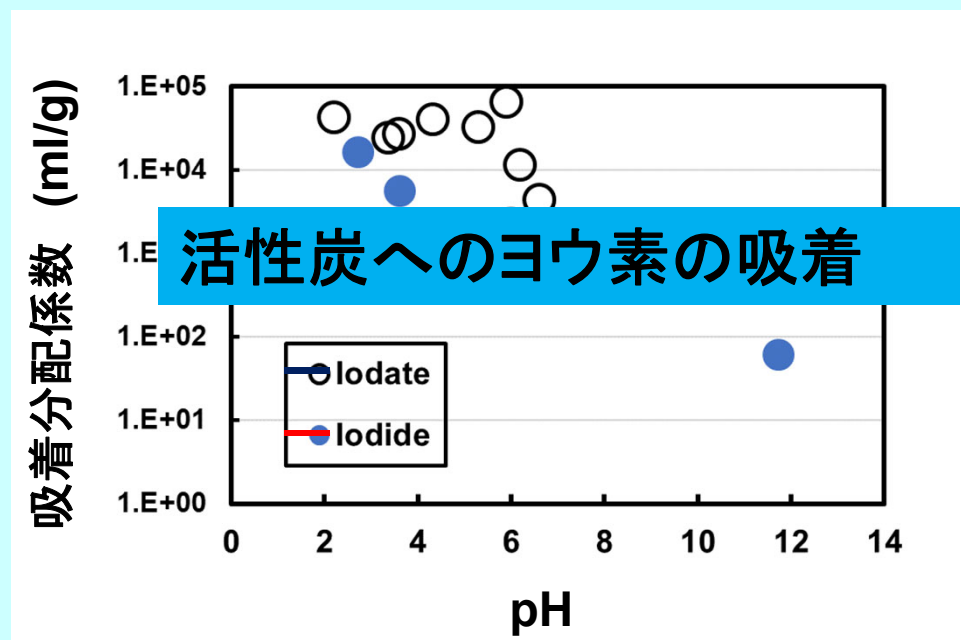


材料の選択:東京電力のスタッフとの情報交換により既存の材料が有力で、新規材料は用いる可能性は低いことから、活性炭、セリア担持活性炭、チタン酸、銀担持ゼオライト、Mg酸化物、Mg含有鉱物（ハイドロタルサイト）を用いて吸着試験を行った。



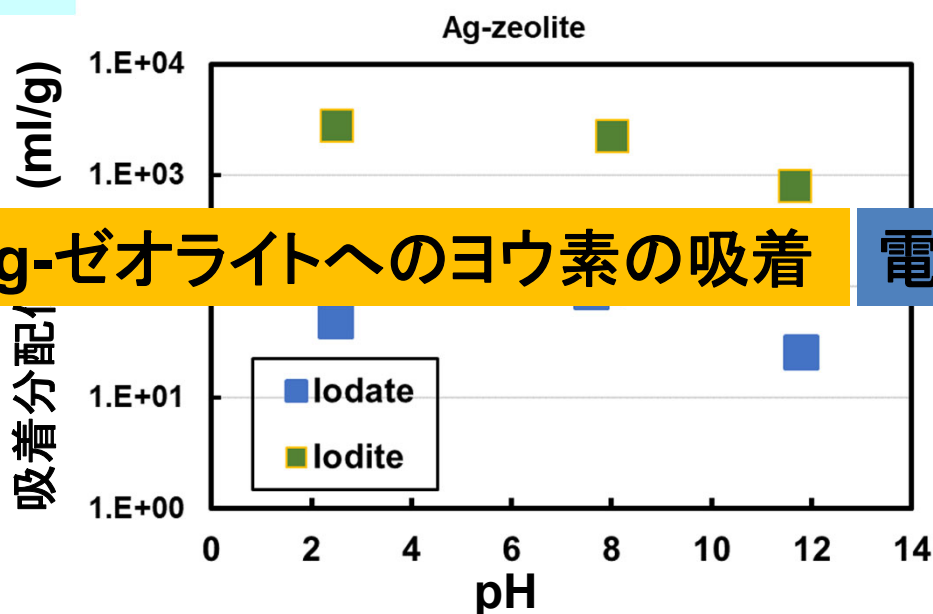
- pHが低い溶液からの吸着能が高いことから、活性炭表面の+に帯電した領域への吸着が支配的である。
- 活性炭及びチタン酸担持活性炭では、ヨウ素酸のKdがヨウ化物イオンに比べて大きく、Ag担持ゼオライト、セリア担持活性炭ではヨウ化物イオンの方が高かった。
- 多くの吸着材においてXANES解析により、化学状態の変化はなかったことから、吸着過程においての化学状態の変化はないものと判断できた。。

廃棄体(吸着材)中の化学状態の解明

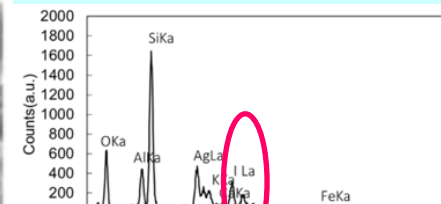
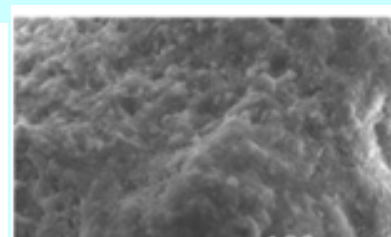


- 活性炭への吸着はヨウ素酸イオンがヨウ化物イオンよりも高い吸着性を示した。pHが低い溶液からの吸着能が高いことから、活性炭表面の+に帯電した領域への吸着が支配的である。
- XANES解析により、化学状態の変化はなかったことから、吸着過程においての化学状態の変化はないものと判断できた。。

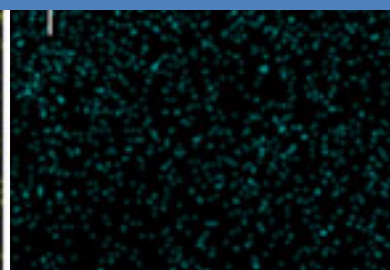
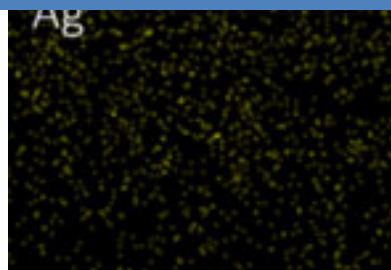
廃棄体(吸着材)中の化学状態の解明



Ag-ゼオライトへのヨウ素の吸着



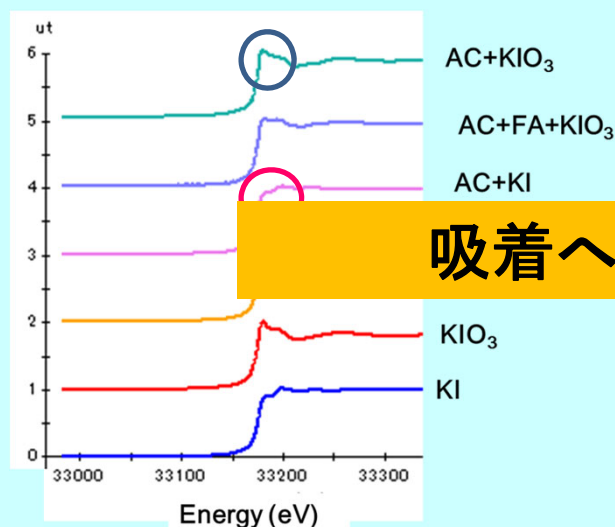
電子顕微鏡写真及び元素マップ



- Ag担持ゼオライトへのヨウ化物イオンの吸着はpHに依存しない。
- ヨウ化物イオンがヨウ素酸イオンよりも高い吸着性を示した。
- SEM-EDSの分析により、Iを検出した。ゼオライトの表面でAgIを生成した可能性が高い。
- 米国SRNLでは、ヨウ素AgIの形で回収し、セメント固化している。固化体中の化学状態分析を協力して行い、論文化した。

廃棄体(吸着材)中の化学状態の解明

吸着したヨウ素の
XANESスペクトル



放射光X線を用いたXANESによる化学状態分析結果

Initial I	活性炭	フルボ酸	IO_3^- %	I^- %
IO_3^-	○	×	88	12
IO_3^-	○	○	60	40
IO_3^-	○	○	19	81
I^-	×	○	29	71
I^-	○	×	12	88
I^-	○	○	14	86

吸着へのフルボ酸の影響

フルボ酸が存在することにより、活性炭に吸着したヨウ素の化学状態を解析した結果、ヨウ素化学状態が変化する可能性があることを明らかにした。

廃棄体(吸着材)中の化学状態の解明

純水にフルボ酸を20ppmとなるように溶解した水溶液及びフルボ酸無添加の水溶液中でMgO500A、MgO2000A、MgO-M及びMgO-MA及びハイドロタルサイトへ吸着したIとIO₃⁻の割合

	フルボ酸無し			フルボ酸 20ppm			
	I-の固相への吸着 / %	IO ₃ -の固相への吸着 / %	pH	I-の固相への吸着 / %	IO ₃ -の固相への吸着 / %	フルボ酸の固相への吸着 / %	pH
MgO 500A	11 ± 1	4.0 ± 0.6	11.10 ± 0.02	3.4 ± 0.2	5.4 ± 0.1	91 ± 1	11.00 ± 0.04
MgO2000A	5.1 ± 0.5	1.0 ± 0.2	11.11 ± 0.01	6.8 ± 2.9	1.7 ± 0.3	92 ± 1	11.09 ± 0.03
MgO-M	0.0 ± 0.0	1.8 ± 0.2	11.11 ± 0.01	6.8 ± 2.9	1.7 ± 0.3	92 ± 1	11.09 ± 0.03
MgO-MA	5.0 ± 8.7	0.0 ± 0.0	11.25 ± 0.01	4.4 ± 0.9	7.3 ± 1.0	86 ± 1	11.24 ± 0.03
ハイドロタルサイト	35 ± 1	84 ± 1	10.22 ± 0.02	30 ± 2	80 ± 7	94 ± 1	10.00 ± 0.06

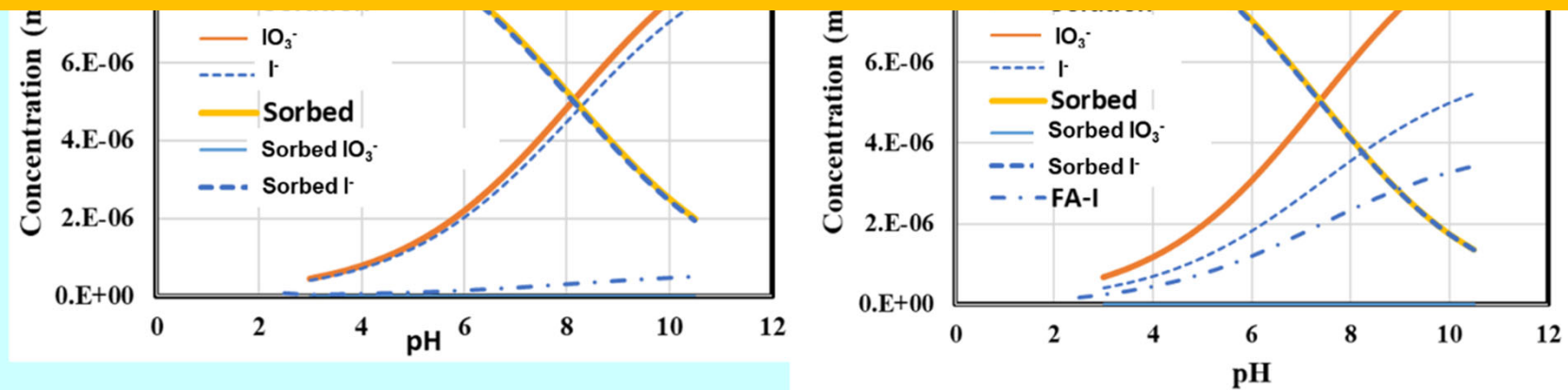
Mg含有吸着材へのヨウ素の吸着

Mg含有吸着材の中では、ハイドロタルサイトが高い吸着性を示した。

モデル化

地球化学コード用いたモデル化(化学状態を考慮したKdモデル)

フルボ酸が20ppm及び200ppm存在した場合の活性炭への吸着について、溶液のpHをパラメータとした場合の計算結果 (FA:フルボ酸)



フルボ酸濃度を200 ppmとした場合には、吸着したヨウ素の割合がフルボ酸20ppmの場合よりわずかであるが小さくなる。

日本の河川の腐植濃度が0.05から5mg/Lであることから地下水の混入によるヨウ素の化学状態の変化や吸着への影響は小さいものと推察される。

廃棄体(吸着材)中の化学状態の解明

有機物が存在しない場合、

ヨウ素酸イオン及びヨウ化物イオンの活性炭、Ce-活性炭、Ag-ゼオライト、チタン酸などへの吸着では化学状態の変化ない。

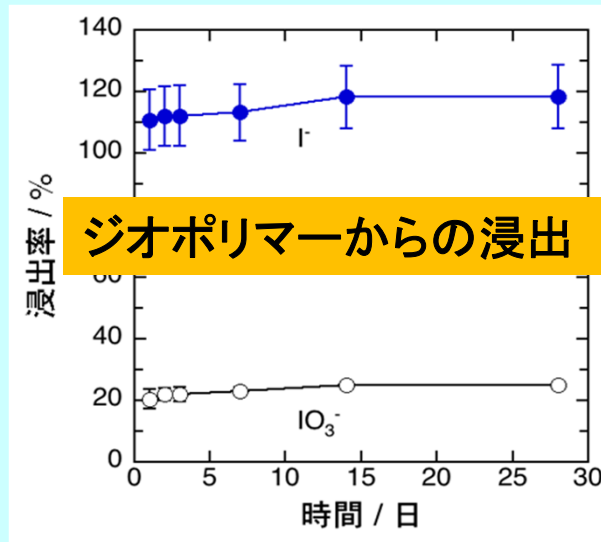
有機酸が存在する場合、

ヨウ素酸イオン及びヨウ化物イオンの一部(1%以下)が化学状態を変化させる可能性が示されたものの日本の河川などのフミン酸濃度からALPSで有機体Iを形成する可能性は低い。

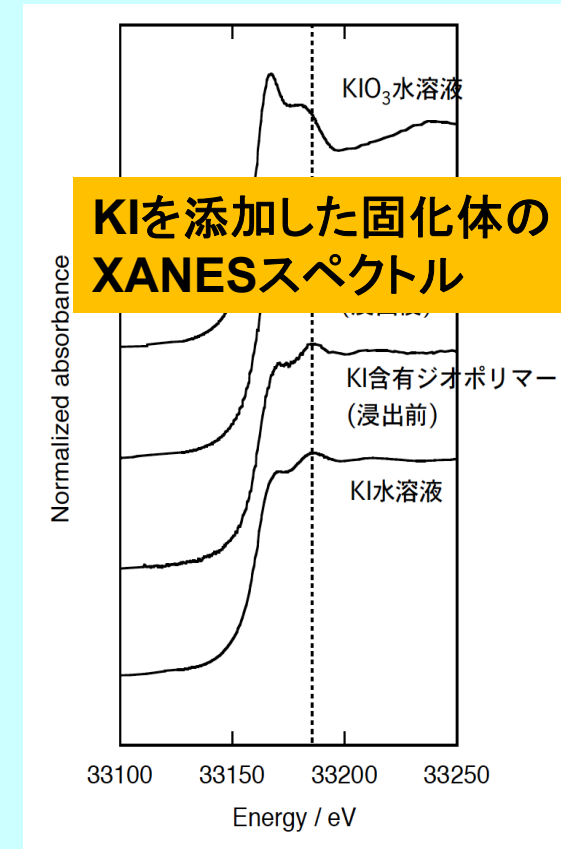
高度な吸着材としては、ヨウ化物イオンへの調整を行う必要があるもののAg担持ゼオライト、及びヨウ素酸イオン及びヨウ化物イオンの両者にハイドロタルサイトが候補である。

高度な固化体の開発

作製したジオポリマー

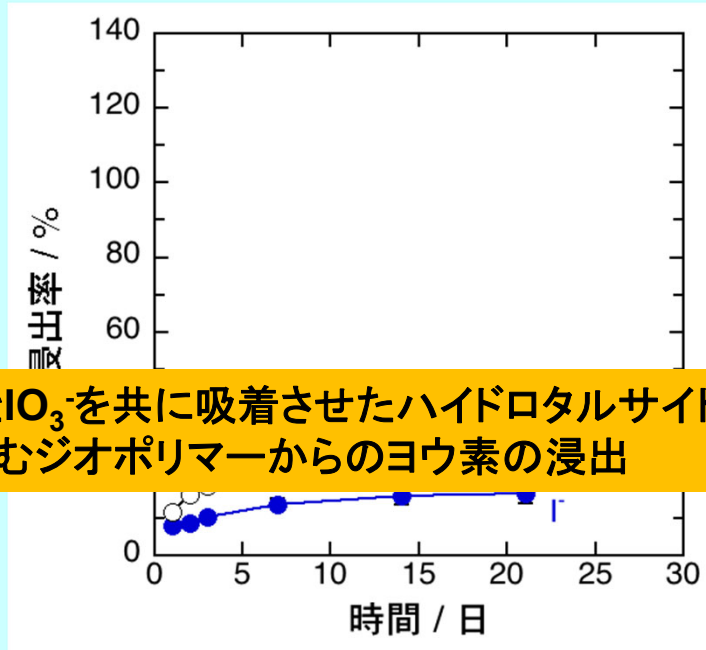


ヨウ素酸イオンとヨウ化物イオンの両方を固化したジオポリマーを作製した。

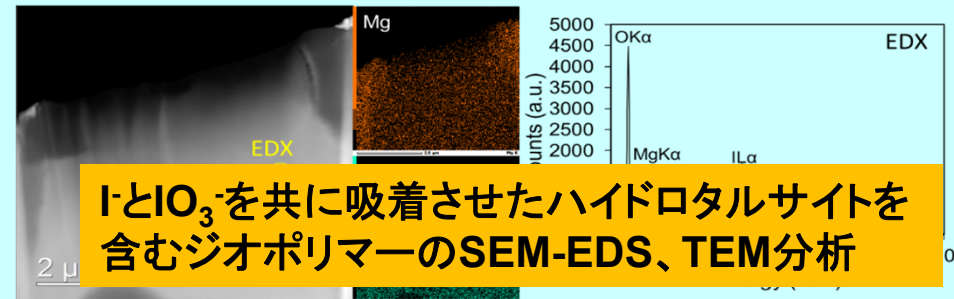


- ヨウ素の化学状態を調整してジオポリマーを作製することができた。
- ジオポリマーに取り込まれたヨウ素の化学状態、XANESではほとんど変化がなかったが、浸出試験からは一部のヨウ素酸イオンがヨウ化物イオンに変化する可能性を示した。

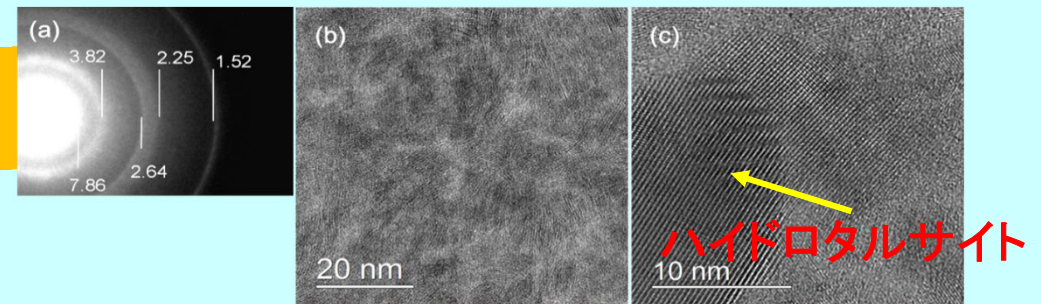
高度な固化体の開発



IとIO₃⁻を共に吸着させたハイドロタルサイトを
含むジオポリマーからのヨウ素の浸出



IとIO₃⁻を共に吸着させたハイドロタルサイトを
含むジオポリマーのSEM-EDS、TEM分析



- ヨウ素の化学状態を調整してジオポリマーを作製することができた。
- ハイドロタルサイトを添加したジオポリマーでは、Iを吸着したハイドロタルサイトの添加により浸出割合が減少し、IO₃⁻の場合にはハイドロタルサイトへの吸着による変化はほとんどなかった。
- SEM-EDSによる分析から、ヨウ素はハイドロタルサイトに取り込まれていることが分かった。

まとめ

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、テキサス工科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。

廃棄体(吸着材)に吸着したヨウ素の化学形を明らかにした。ALPSなどの吸着課程においてはヨウ素の化学状態変化はほとんどないと考えられるが、地下水中のフルボ酸の混入により、ヨウ素酸イオンが還元される可能性がある。

吸着材として、活性炭、Ag担持ゼオライト及びハイドロタルサイトが候補であることを明らかにした。

固化材料としてジオポリマーの有効性を示した。さらに、ハイドロタルサイトへの吸着を組み合わせたジオポリマー固化体を開発した。

吸着材への吸着、固化体からの浸出をモデル化して、吸着量及び浸出量の予測が可能となった。さらに、モデル計算から日本の平均的腐植酸濃度から、地下水の混入によるヨウ素の化学状態の変化や吸着への影響は小さいものと推察された。

国際協力の成果

国際会議

- NFC.L27 (Id: 585) SORPTION AND SOLIDIFICATION OF IODATE

T. Ohnuki, N. Kozai, S. Utsunomiya, K. Tanaka, K. Tokunaga, D. I. Kaplan, P. H. Santschi, Czech Chem. Soc. Symp. Ser. 16, 49-268 (2018)

Goldschmidt会議での発表

- Radioiodine Speciation in Cementitious Environments

Kaplan D, Xu C, Lin P, Li D, Schwehr K, Tanaka K, Ohnuki T & Santschi P

- Alkaline-Activated Metakaolin Solidification of Iodine Sorbed by Layered Double Hydroxides

Ohnuki T, Kozai N, Tanaka K, Tokunaga K, Utsunomiya S, Ikehara R, Komiya T, Takeda A, Kaplan D & Santschi P

- Radioiodine Speciation Impact on Ag-Activated Carbon Immobilization in Cementitious Environments

Kaplan D, Price K, Seaman

共著論文の公表



Iodine speciation in a silver-amended cementitious system

Daniel I. Kaplan^{a,*}, Kimberly A. Price^b, Chen Xu^c, Dien Li^a, Peng Lin^c, Wei Xing^c, Ralph Nichols^a, Kathleen Schwehr^c, John C. Seaman^b, Toshihiko Ohnuki^d, Ning Chen^e, Peter H. Santschi^c

^a Savannah River National Laboratory, Aiken, SC 29808, United States

^b Savannah River Ecology Laboratory, University of Georgia, Aiken, SC 29802, United States

^c Department of Marine Science, Texas A & M University at Galveston, Galveston, TX 77553, United States

^d Laboratory for Advanced Nuclear Energy, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan

^e Canadian Light Source, Saskatoon, SK S7N 0X4, Canada

