使用済み疎水性銀添吸着剤の減容処理

九石 正美*, 竹下 健二*, 熊谷 幹郎*,
高島 洋一*, 小松 久人**, 伊波 慎一**

(1993年 9月22日 受理)

Volume Reduction of Spent Silver-Impregnated Hydrophobic Adsorbents

By Masami SAZARASHI, Kenji TAKESHITA,
Mikio KUMAGAI, Yoichi TAKASHIMA,
Hisato KOMATSU and Shin-ichi INAMI

KEYWORDS: volume reduction, spent solid adsorbent, hydrophobic adsorbent, adsorption, radioactive iodine, iodine 129, iodine removal, off-gas treatment, waste disposal, interim storage, silver iodide, silver iodates, temperature dependence

再処理工場で発生する放射性ヨウ素は主に¹²⁹Iである。この核種は半減期が1,720万年と長く、大気環境中に放出されれば半永久的な汚染源となる⁽¹⁾⁽³⁾。オフガスに移行した放射性ヨウ素を除去するために、多孔質担体(シリカゲル、アルミナ、スチレン-ジビニルベンゼン等)にAgあるいはAgNO₃を添着した固体吸着剤が開発されている^{(1)~(4)}。ヨウ素は銀との化学反応によって銀-ヨウ素化合物(AgIあるいはAgIO₃)として吸着剤中に固定化される。しかしながら、ヨウ素捕集後の使用済み吸着剤は現在のところ最終処分法が明確ではないために、再処理施設にそのまま貯蔵されている。

著者らは、多孔質のSDB(スチレン-ジビニルベンゼン共重合体)に硝酸銀あるいは金属銀を添着した疎水性吸着剤を開発している⁽⁴⁾。本報では、疎水性吸着剤に捕集されたヨウ素を中間貯蔵あるいは最終処分するための基礎技術として、加熱圧縮による使用済み疎水性吸着剤の減容処理法について検討した。

1. 疎水性銀添吸着剤の合成とヨウ素吸着

SDB担体は懸濁重合法によって合成し、ジオキサン法およびアミン錯体法によってAgと

AgNO₃を添着した⁽⁴⁾。SDB担体の架橋度は20%、細孔容量および平均細孔径はそれぞれ $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 $5.0 \times 10^{-8} \text{ m}$ であった。AgNO₃およびAgの添着率(吸着剤に対する添着物の重量比)はそれぞれ0.42 kg-AgNO₃/kg-ads., 0.25 kg-Ag/kg-ads.であった。ヨウ素吸着にはカラム試験装置を用いた⁽⁴⁾。カラムへのヨウ素供給濃度は $8.17 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ とし、キャリアガス(N₂)流速は2.3 cm/sとした。カラム温度は130°C一定とした。ヨウ素吸着は、カラムからの流出ガスに含まれるヨウ素濃度が供給濃度と一致する(破過終了)まで行なった。破過曲線から求めたヨウ素吸着容量より計算した銀利用率(添着銀に対する反応に利用された銀のモル比)は、金属銀と硝酸銀吸着剤に対してそれぞれ90%と82%であった。

2. 疎水性銀添吸着剤のTGA, DSC試験

吸着剤の熱分解特性を熱重量分析(TGA)および示差走査熱量分析(DSC)により測定した。粉末試料(10 mg)を窒素雰囲気中5°C/minで500°Cまで昇温した。

Fig. 1(a), (b)には、金属銀吸着剤に対するTGAとDSC曲線を示す。(a)はヨウ素吸着前、(b)はヨウ素吸着後の結果である。TGA曲線に300°C付近からSDB担体の熱分解による重量減少が測定された。500°Cにおける吸着剤の残存率(重量比)はヨウ素吸着前後の吸着剤に対してそれぞれ0.26, 0.37であり、これらの値は、Ag添着率[0.25 kg-Ag/kg-ads.]およびヨウ素吸着後のAgI + Agの存在割合[0.41 kg-(AgI + Ag)/kg-ads.]とほぼ一致した。このことから、500°Cまで加熱することによってSDBはほぼ全量分解され、AgまたはAgIが残留すると考えられる。

DSC曲線における300°Cからの吸熱はSDBポリマーの分解によるものである。使用済み吸着剤に見られる150°C付近の小さな吸熱(-9.8 J/g)はAgIの相転移($\beta \rightarrow \alpha$ at 146°C)によるものである。

* (勸産業創造研究所 原子力化学工学センター (Inst. of Res. Innovation))

** 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所再処理工場 (Tokai Reprocess. Plant, Power Reactor & Nucl. Fuel Develop. Corp.)

Fig. 1 TGA and DSC curves of Ag-impregnated solid adsorbent

3. 加熱処理に伴うヨウ素の放出

Fig. 2 には、使用済み吸着剤の乾留試験装置を示す。使用済み吸着剤(5 g)をカラムに充填して加熱によってSDBを乾留分解させた。SDBの分解物はコールドトラップで捕集される。キャリアガス(N₂)中に分子状ヨウ素(I₂)が含まれていれば、過マンガン酸カリウム溶液に吸収される。この吸収量からヨウ素放出率を計算した。ただし、SDB分解物とヨウ素の反応による有機ヨウ素の発生は考慮されていない。キャリアガス流速は $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 、電気炉を10°C/minで所定温度まで昇温した。

Fig. 2 Experimental apparatus for measuring iodine release from spent adsorbents

Fig. 3 には、乾留温度とヨウ素放出率の関係を示す。乾留温度の増加に伴ってヨウ素放出率は増加する傾向を示したが、500°Cにおいても0.2%と微量であった。この結果は、水野らが熱天秤を用いて測定した使用済み銀添アルミナ(AgA)からのヨウ素放出挙動と一致する⁽⁶⁾。

金属銀吸着剤ではヨウ素の吸着によってAgIのみが形成されるが、硝酸銀吸着剤では

の反応によりAgIとAgIO₃が形成される⁽⁵⁾。AgIO₃の水への溶解度がAgIに比べて約10³倍大きいために、AgIO₃を含む固化体を地層処分した場合、地下水などの接触によるヨウ素の溶出が増大すると考えられる。カラムに硝酸銀結晶を充填してI₂を吸着させた後、N₂気流中で500°Cまで昇温した。XRD分析ではAgIの回折ピークが測定されたが、AgIO₃の存在は確認できなかった。

Fig. 3 Change with temperature in amount of released iodine. Ag⁰-impregnated adsorbents saturated with iodine were used in this experiments.

Fig. 4 には、加熱処理前後の硝酸銀結晶に対するFT-IR分析の結果を示す。ヨウ素吸着によって750 cm⁻¹付近にAgIO₃の吸収ピークが測定された。AgIO₃は非晶質の状態で存在するものと考えられる。500°Cで加熱後には吸収ピークは消失した。AgIO₃は400°C以上で2AgIO₃→2AgI+3O₂の反応に従ってAgIに分解することが知られており⁽⁵⁾、吸収ピークの消失は、AgIO₃がAgIに変化したためと推定される。

Fig. 4 IR spectra for spent adsorbents before and after heating at 500°C

4. 使用済み吸着剤の加熱圧縮試験

加熱圧縮試験装置を用いて使用済み吸着剤の加熱乾留と圧縮減容を行い、減容率を調べた。使用済み吸着剤15 gを下部金型(内径35.7 mm, 深さ40 mm)に入れ、バンドヒータで加熱後、上部金型を油圧シリンダで押し下げて1軸圧縮を行った。

Table 1 には、加熱温度、圧力、加圧時間と成形

Table 1 Results of thermal-compression experiments

Temp. (°C)	Pressure (MPa)	Pressurizing time (min)	Atmosphere	Volume-reduction ratio (reduced vol./initial vol.)
150	46.1	35	Air	0.72
200	46.1	35	Air	0.72
300	46.1	60	N ₂	0.72
500	46.1	15	N ₂	0.85

5. 結 論

- (1) 使用済み吸着剤を窒素雰囲気中で500°Cまで乾留加熱することによってSDB担体はほぼ完全に分解された。
- (2) 加熱乾留によるヨウ素放出量は500°C以下では微量(約0.2%)と推定される。
- (3) 乾留圧縮によって使用済み吸着剤は減容され、緻密なAgI成形体を得られた。500°C, 46.1 MPaの条件において体積減容

後の体積減容率の関係を示す。300°C以下でポリマーを熱分解せずに圧縮減容を行なった場合、吸着剤の体積減容率(=[減容された吸着剤体積]/[初期体積])は約72%であったが、500°CでSDBを完全に熱分解すると体積減容率は約85%まで増加した。Photo. 1 には、使用済み吸着剤とそれを加熱圧縮して得られた成形体を示す。成形体の細孔容量は $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ であり、使用済み吸着剤(AgNO_3 添着量=0.42 kg- $\text{AgNO}_3/\text{kg-ads.}$)の細孔容量($6.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$)の約1/60であった。

Photo. 1 Spent adsorbents before and after thermal compression experiments

The volume of spent adsorbents were reduced to about 15% of initial volume at 500°C and 46.1 MPa.

率は約85%であった。

— 参 考 文 献 —

- (1) HOLLADAY, D.W.: ORNL/TM-6350, (1979).
- (2) HATTORI, S., et al.: Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., p. 1343 (1984).
- (3) BURGER, L.L., et al.: PNL-4689, (1983).
- (4) 竹下健二, 他: 原子力誌, 34(12), 1161 (1992).
- (5) MIZUNO, T., et al.: Proc. of European Conf. Gaseous Effluent Treatment in Nuclear Installations, p. 14 (1985).