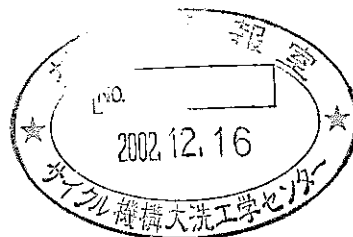


# 分離・変換技術開発におけるLLFP化合物の選定

—文献調査に基づくヨウ素化合物の選定—

(調査報告書)



2002年3月

核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

本資料は核燃料サイクル開発機構の研究成果として作成されたものです。  
本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2002

分離・変換技術開発における LLFP 化合物の選定  
—文献調査に基づくヨウ素化合物の選定—  
(調査報告書)

堂野前 貴子<sup>1)</sup>、井上 利彦<sup>1)</sup>、小野瀬 庄二<sup>1)</sup>、宮川 俊一<sup>1)</sup>、中村 保雄<sup>1)</sup>

要旨

高レベル放射性廃棄物に含まれる放射性核種の分離変換技術の研究が、各国で進められている。本技術は、その放射性核種について、半減期や利用目的に応じて分離すると共に、長寿命核種を短寿命核種あるいは非放射性核種に変換するものである。

この「長寿命核種の分離変換技術」の研究開発に関し、核燃料サイクル開発機構では、「高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究」(以下、FS と呼ぶ)の一環として、基礎・基盤研究と連携を取って進めることとしている<sup>1)</sup>。

その主眼とするところは、使用済み燃料中の長寿命核種を分離・変換し、短寿命ないし安定核種に変換する技術の開発である。変換手段としては高速炉を想定する。環境負荷低減と核不拡散の観点から、技術成立性と経済性を考慮して実施することとしている。核変換の対象はマイナーアクチニド(MA)と長寿命核分裂生成物(LLFP)である。

この研究の一環として、LLFPの核変換のための照射試験要素の開発を進めている。FSでは、I、Cs、Tc、Srの4核種に対する検討を実施した。LLFPの化合物種類、減速材比率、スミア密度等をパラメータとして核変換量、核変換率を検討して得られたこれまでの結果によれば、核変換として成立する可能性のあるのは、<sup>129</sup>Iと<sup>99</sup>Tcである。これらは、ブランケット領域での装荷でも有意な核変換が期待でき、減速材の利用を行えばより効率化が可能であるとの見通しである。一方、<sup>135</sup>Csは有意な核変換が期待できない上に減速材の利用も効果的でない。<sup>90</sup>Srについては、中性子核反応による効果的な核変換処理が不可能であることが過去の検討結果から明らかであるために除外する。そこで<sup>129</sup>Iを取り上げ、文献調査に基づいて核変換に適した化合物の選定を行った。地層処分の観点からもセメント系材料をはじめとする人工バリアや天然バリアへのヨウ素吸着は非常に低い上に、半減期が長く被ばく上大きな影響を与えると考えられたため、選定したものである。

国内外の文献調査を、核的特性、熱的相変化、化学的安定性、製造性、リサイクル性の5つの観点から実施した結果、32種類のヨウ素化合物からMgI<sub>2</sub>、KI、NiI<sub>2</sub>、CuI、RbI、YI<sub>3</sub>、MoI<sub>2</sub>、BaI<sub>2</sub>の8種類を選定した。

1) 核燃料サイクル開発機構大洗工学センター照射施設運転管理センター燃料材料試験部照射材料試験室(MMS)

## First Selection of the LLFP Iodine compound by the literature on this subject

Takako Donomae<sup>1)</sup>, Toshihiko Inoue<sup>1)</sup>, Shouji Onose<sup>1)</sup>,Shunichi Miyakawa<sup>1)</sup>, Yasuo Nakamura<sup>1)</sup>

## Abstract

The Partitioning and Transmutation (P&T) for radionuclides included in high level has been researched in many countries. This technology for the radionuclides consists of partitioning them to several groups according to their half-lives and purposes of utilization and transmutating minor actinides (MA) and long lived fission products (LLFP) to short lived or stable nuclides.

Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) made a plan to develop this technology in the Feasibility Study for Fast Reactors and Related Fuel Cycle (FS), in cooperation with basic research groups.

The main objective of JNC is to transmute MA and LLFP in fast reactor. And this research was planned to carry out, taking into account not only reduction of environmental burden and nuclear non-proliferation but also technical realization and economics.

As a part of the research, the development of the elements for irradiation tests has just started. According to the gained results of FS. The LLFPs, which have a possibility to realize the transmutation from the view point of nuclear physics, are <sup>129</sup>I and <sup>99</sup>Tc. Therefore, it was tried to select iodine chemical compounds fitted for transmutation by means of literature survey, because the half-life of <sup>129</sup>I is long and the effect of radiation is comparatively hard.

The literature survey was performed from the viewpoint of five properties, that is, nuclear physics, thermal phase change, chemical stability, fabrication, applicability to cycle use. As a result, 8 chemical compounds, namely, MgI<sub>2</sub>, KI, NiI<sub>2</sub>, CuI, RbI, YI<sub>3</sub>, MoI<sub>2</sub>, BaI<sub>2</sub> were selected as target materials from 32 candidates.

---

1) Materials Monitoring Section, Fuels and Materials Division, Irradiation Center, O-arai Engineering Center

目次

1. はじめに .....	1
2. ヨウ素化合物の検討 .....	3
2.1 前提条件の検討 .....	3
2.2 ヨウ素化合物相手元素選定調査項目 .....	3
3. 国内外の調査結果 .....	4
3.1 フランス .....	4
3.2 オランダ .....	4
3.3 日本 .....	5
4. 検討 .....	6
4.1 核的特性 .....	6
4.2 熱的相変化 .....	6
4.3 被覆管との化学的安定性 .....	6
4.4 製造方法 .....	6
4.5 リサイクル特性 .....	7
4.6 今後の課題 .....	7
5. まとめ .....	8
6. 謝辞 .....	9
7. 参考文献 .....	10

## 表目次

表 2.1.1	ヨウ素化合物照射に伴う条件 .....	11
表 4.1.1	ヨウ素化合物の検討 .....	12~13
表 4.5.1	1次選定ヨウ素化合物 .....	14

## 1. はじめに

わが国における「長寿命核種の分離変換技術」については、早くからその研究開発の必要性が原子力長計においても説かれてきた。本格的な研究開発は、1988年に取りまとめられた「群分離・消滅処理技術研究開発長期計画」（「オメガ計画」）に基づいて開始された。その後、1998年から原子力バックエンド対策専門部会によりそのチェックアンドレビューが行われ、国内外の調査等を踏まえて「長寿命核種の分離変換技術に関する研究開発の現状と今後の進め方」が2000年3月にまとめられた。

これをうけて、サイクル機構においても「長寿命核種の分離変換技術の研究開発」として研究開発計画が策定され、“高速炉・燃料サイクル課題評価委員会”の事前評価によって、長期的研究開発課題として取り組むにふさわしい研究開発課題として位置付けられた<sup>1)</sup>。

「長寿命核種の分離変換技術の研究開発」はPuを含まないTRUおよびLLFPの分離変換技術から構成されている。内容的には「高速増殖炉サイクルの実用化戦略研究」（以下、FSと呼ぶ）または基礎・基盤研究に位置付けられる項目に分けることができる。

FSの位置付けは、FBRサイクルの5つの研究開発目標（安全性の確保、経済性の向上、資源の有効活用、環境負荷の低減、核拡散抵抗性の確保）から2000年度にPhase-IとしてFBRサイクル実用化候補の選出を行い、2005年までのPhase-IIでFBRサイクル実用化候補（複数）の絞り込みを実施し、5年ごとにチェックアンドレビューを行いながら、2015年頃にFBRサイクルシステムを絞り込み、社会に提案することである。ここでの分離変換の基本的な考え方としては、環境負荷低減と核不拡散の観点から、技術成立性、経済性を考慮して、元素分離の範囲内で対応できる元素を対象として絞り込むこととしている<sup>2)</sup>。

FS Phase-Iでは、半減期の長さ、生成量、発熱量、処分後の地中移行性等の観点から、長寿命核分裂生成物（LLFP）核種としてヨウ素（ $^{129}\text{I}$ ：半減期  $1.57 \times 10^7$ 年）、セシウム（ $^{135}\text{Cs}$ ：半減期  $2.30 \times 10^6$ 年）、テクネチウム（ $^{99}\text{Tc}$ ：半減期  $2.11 \times 10^5$ 年）、ストロンチウム（ $^{90}\text{Sr}$ ：半減期 28.78年）を含む4元素が分離・核変換の対象としてあげ、これらの特性を把握することとしている。なお、4核種のうちSrは熱中性子領域に対する吸収断面積（ $10^{-3} \sim 10^{-4}$ barns）が他の核種（ $1 \sim 10$ barns）に比べ3~4桁小さいことに起因して有意な核変換は困難と考えられ、分離のみとすることとなっている。分離後の取扱いは、Srが発熱体元素であるため、冷却貯蔵期間の短縮、処分面積の低減の観点から、分離保管と一括廃棄処分との経済比較がFS Phase-IIで実施予定である。

使用済み燃料の再処理段階になると環境に放出されるヨウ素は、大部分が再処理工場のオフガス処理系に設置されている銀系吸着材（ゼオライト、アルミナなどを母材とするもの）に吸着され、現在は処分方策が未定の廃棄物として区分されている。また、ヨウ素廃棄物を地層処分することを想定した場合、セメント系材料をはじめとす

る人工バリアへのヨウ素吸着は非常に低く、環境へ放出された場合に被曝評価上大きな影響を与える核種と考えられる。

そこで、調査対象としてヨウ素を取り上げ、検討を行うこととした。

ヨウ素を低減する有力な方法として、原子炉での中性子照射により核変換して短寿命化を行うことがあげられる。ヨウ素単体の揮発性を考慮すると、核変換を効率的に行うためには、原子炉に装荷する際の化合物形態の選定や、ターゲットを構成する被覆材料、ターゲットの幾何学的形状等の最適化が重要である。またそれにより、副次的な反応による放射化生成物量の抑制、安全な核変換が達成されるものと考えられる。

FS における Phase- I の核特性の結果から、ヨウ素化合物の照射時形態として、NaI, CeI, NiI<sub>2</sub>, AgI, MgI<sub>2</sub>, CuI が想定されている。

ここでは国内外の文献調査により、核特性のみではなく、熱的相変化、化学的安定性、製造性、リサイクル性の観点から検討を行った。検討に先立ち、ヨウ素の相手元素（全元素を対象）の照射環境温度での化学的安定性調査を実施した。このスクリーニングにより、32 元素を相手元素とし、32 種類の化合物からヨウ素化合物の選定を開始した。



## 2. ヨウ素化合物の検討

気体ヨウ素は取扱いが困難であることから、Phase-I では固体化したヨウ素化合物をターゲットとして原子炉内で照射することを想定している。ヨウ素化合物を想定したとき、ヨウ素と化合物を構成するペアを相手元素と呼ぶ。ここでは、前提条件となるヨウ素の同位体組成と照射環境温度条件について調査する。さらにヨウ素核変換に関して最適と考えられるヨウ素化合物を絞り込む。

### 2.1 前提条件の検討

ヨウ素 ( $Z=53$ ) の同位体 ( $^{108}\text{I}\sim^{140}\text{I}$ ) のうち、天然に存在する安定核種は  $^{127}\text{I}$  のみである。一方、核分裂によって生成するヨウ素には、 $^{127}\text{I}$  のほかに放射性核種である  $^{128}\text{I}\sim^{131}\text{I}$  等が含まれる。 $^{129}\text{I}$  以外の核種は、半減期が短いために崩壊によって速やかに失われる。その結果、使用済み燃料中に FP として存在するヨウ素は、 $^{127}\text{I}$  と長寿命半減期の  $^{129}\text{I}$  ( $1.57\times 10^7$ 年) である。

日本原子力研究所の調査<sup>3) 7)</sup>によれば、使用済み FBR-MOX 燃料からのヨウ素同位体組成は、 $^{129}\text{I}$  が 73wt% という結果になった。軽水炉からの燃料処理の例を高速炉に適用し、また数%程度の変動を考慮したうえで、ここで前提とする  $^{129}\text{I}$  組成は 80wt% とした。

次にヨウ素核変換ターゲットを、炉心あるいはブランケット領域に装荷するものと想定する。ターゲット装荷位置および炉型は現在関係部署にて検討中であり決定されていないため、高速炉冷却材出口温度は  $500^{\circ}\text{C}$  と仮定する。核変換用ターゲットとしてのヨウ素化合物が安定であるためには、その融点が冷却材炉心出口温度以上である必要がある。後述する絞り込み選定のために温度条件は、異常時の温度上昇を数  $10^{\circ}\text{C}$  程度と見込み、さらに設計上の余裕を考慮して、高速炉では融点または分解温度  $600^{\circ}\text{C}$  以上とすることにした (表 2.1.1)。なお、今後の検討は全て高速炉に対して実施するものである。

### 2.2 ヨウ素化合物相手元素選定調査項目

ヨウ素化合物選定を行うに先立ち、照射環境温度での相手元素の化学的安定性を調査した。調査項目は、以下の4点を基準とした。

- ① 常温で気体の元素、ハロゲン族、安定同位体の無い元素 (Tc, Pm, Po, Fr, Ra、アクチノイド) を除く
- ② 選定温度条件において単体でガス化しない元素
- ③ 沸点、分解点、昇華点が  $600^{\circ}\text{C}$  以上である元素
- ④ 単体で Fe と  $600^{\circ}\text{C}$  以下で熔融しない元素

これらを前提に全元素を対象とした相手元素のスクリーニングを行い、その結果 32 種類の元素を得た。これらに対する文献調査結果を基に、ヨウ素化合物の検討および絞り込みを行った。

### 3. 国内外の調査結果

LLFP に関しては、海外でも研究が行われている。そのなかで、ヨウ素化合物に関する幾つかの例を次に示す。各国で用いられているのは各種のヨウ化物、ヨウ素酸塩、および他の組成物（アスファルト、セメント、ガラス、セラミックス）などである。これらの化合物と組成物のヨウ素浸出、酸化および加水分解に対する安定性に関する調査が行われている<sup>5)</sup>。

#### 3.1 フランス

フランスでは、高レベル廃棄物に局在化して存在する長半減期 FP の分離および核変換による放射性毒性の低減を目的として、キャプセルを使用した2つの Phenix 炉照射試験が計画されていた。この研究対象核種のなかで、主要 LLFP の1つとしてヨウ素が選定されている（その他は Tc と Cs）。

<sup>129</sup>I については、<sup>127</sup>I を対象としたフランス原子力庁（The French Atomic Energy Commission; CEA）およびオランダの原子力研究所（The Nuclear Research & consultancy Group; NRG）との試験契約により EFTRA-T1 実験が 1992 年から 1994 年にかけてオランダ NRG にて Petten の照射炉 HFR を用いて実施された。この EFTRA-T1 実験においては、3つの金属ヨウ素 NaI、PbI<sub>2</sub>、CeI<sub>3</sub> が HFR で照射され、この結果では NaI が最も有望であった。

#### 3.2 オランダ

NRG では、Petten の照射炉 HFR を用いて、ヨウ素核変換照射試験を実施している<sup>8)9)</sup>。

オランダがヨウ素に着目した理由は、<sup>129</sup>I が長期間にわたる使用済み燃料の放射線リスクにおいて主要な寄与を示すためである。

EFTRA-T1 実験では NaI が最も有望であったが、さらに化学的安定性、高い核変換率、ヨウ素密度の観点から特性を評価するために炉外試験を実施した。対象金属ヨウ素として、MgI<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、CuI、NiI<sub>2</sub> と NaI を用いた結果、被覆材料との両立性の良い材料 4 試料（MgI<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、CuI、NaI）を選定し、Project I 照射計画が立案・実施された（フルパワー出力で 271.23 日：1999/12/9～2000/11/20）。なお、ここでは <sup>129</sup>I の核変換（<sup>129</sup>I → <sup>130</sup>I；12.36h → <sup>130</sup>Xe；stable）は <sup>127</sup>I の核変換過程（<sup>127</sup>I → <sup>128</sup>I；24.99m → <sup>128</sup>Xe；stable）と類似しているため、試験には <sup>127</sup>I を含有する材料だけを採用している。

Project I では、照射期間中の温度をモニターすると共に、照射後にはペレット寸法変化測定および非破壊試験による金属ヨウ素とスチールエンドプラグの両立性検討が実施されている。その結果、CuI は核変換に対してあまり適当ではないことが示唆された。さらに CuI を除く、MgI<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、NaI の化合物から最も有望な候補材を選定するためには、Project I で実施された PIE 結果だけではデータが不十分であることが明らかとなった。即ち、前述の結果のみでは、どのような照射環境で使用されるかに依存して候補材は変わりうるということが示唆された。

### 3.3 日本

国内では日本原子力研究所にて、 $^{129}\text{I}$  の核変換ターゲットに対して、ヨウ素およびヨウ素酸化物の化学形に着目した検討が実施されている<sup>3)-7)、10)、11)</sup>。検討方法は、炉外試験および文献調査である。

照射条件下での振舞を検討する上では、融点（または分解温度）および核的特性に着目した化学的安定性を評価している。製造性確認試験には非潮解性を示し、大気中で安定な  $\text{CuI}$  と  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  のみを取り上げ、パウダーを用いた場合とペレット成形した場合の検討を行っている。ターゲット製造性の試験では、パウダーを  $\phi 11\text{mm} \times 2.5\text{mm}$  に圧縮成型したディスク型の試験片を採用しており、成型後に数時間  $\text{Ar}$  雰囲気中で熱処理を実施している。 $\text{CuI}$  は  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  よりも昇温過程において反応しやすいとの報告も示されている。原子力研究所ではこれら2試料以外は取扱性の難しさ（吸湿性、潮解性）から、文献検討のみとしている。

原研が実際に非照射材による実験を行った  $\text{CuI}$  と  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  以外に、文献検討によりいくつかの候補材の検討が行われている。例えば、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{RbI}$  などである。しかし、 $^{129}\text{I}$  の融点 ( $386.8\text{K}=113.8^\circ\text{C}$ )、および沸点 ( $457.7\text{K}=184.7^\circ\text{C}$ ) から分かるように、熱的に不安定かつ腐食しやすい。 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$  の融点は  $127^\circ\text{C}$  より低温であり、冷却材温度  $450^\circ\text{C}$  よりも低い値であるため、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{RbI}$  をターゲットとして利用した場合には原子炉運転中に高蒸気圧下で液相が形成される。これを始めとし、被覆材との両立性、照射挙動、 $\text{Xe}$  ガス放出挙動などの検討に基づく問題点の抽出により、 $\text{MoI}_2$  が比較的良い特性を示すものとして挙げられているものの、現在の検討の範囲で  $^{129}\text{I}$  核変換ターゲットの候補を選ぶのは難しいと結論付けている。

## 4. 検討

第2章の前提条件による32の化合物に対して、諸外国の検討結果をもとに、絞り込みを行った(表4.1.1)。絞り込みは、核的特性、熱的相変化、化学的安定性、製造方法、リサイクル方法の順に行った。

なお、ここでは分離されたヨウ素を固体化合物として取り扱うものとし、それ以前の銀吸着剤からの分離は可能であるとの前提に基づいて検討を行った。

### 4.1 核的特性

核的特性は、RI低減指標 $=N^{129}\sigma^{129}_{total}-N^{58}\sigma^{58}_{(n,\gamma)}-N^{62}\sigma^{62}_{(n,\gamma)}$ (単位:個/cm)を評価基準とした。低減指標に中性子束をかけると実質的なRIの低減率(単位:個/cc/sec)を表す。上式の第1項にて $^{129}\text{I}$ の核変換率は示され、化合物中のヨウ素数密度および断面積が大きいほど $^{129}\text{I}$ 核変換率は大きくなる。しかし $^{129}\text{I}$ を核変換する一方で、ターゲット材から核変換により放射化生成物が生じると実質的な放射能低減は望めない。そこで、 $^{129}\text{I}$ の核変換率から放射化生成物( $\text{Ni}^{59}$ 、 $\text{Ni}^{63}$ )の生成率を差し引き、実質的な値とした。なお、添字の58は $\text{Ni}^{58}$ 、62は $\text{Ni}^{62}$ を示す。また $\text{Ni}^{59}$ は $\text{Ni}^{58}$ の、さらに $\text{Ni}^{63}$ は $\text{Ni}^{62}$ の(n,  $\gamma$ )反応から生成する。中性子の吸収により $^{129}\text{I}$ から安定な $^{130}\text{Xe}$ へ転換されれば、廃棄物の放射線リスクは低減される。

この観点から、RI低減指数が負の値を示す4化合物、 $\text{AgI}$ 、 $\text{CsI}$ 、 $\text{EuI}_2$ 、 $\text{EuI}_3$ を除外し、対象化合物を28とした。

### 4.2 熱的相変化

照射環境温度は、既に表2.1.1に示したように、今回 $600^\circ\text{C}$ を想定している。ヨウ素の形状を固体化したヨウ素化合物と仮定しているため、融点が $600^\circ\text{C}$ 未満のものを対象外とした。これにより、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{FeI}_2$ 、 $\text{CdI}_2$ 、 $\text{InI}$ 、 $\text{PbI}_2$ を除外し、対象化合物を22とした。

### 4.3 被覆管との化学的安定性

ヨウ素元素それ自身は非常に不安定(揮発しやすい)であり、腐食性の高い化合物であるため、ステンレス鋼製の被覆管とは両立性が悪い。したがってヨウ素を効率よく核変換するためには、安定した化合物形が望ましい。

被覆管候補材料をステンレス鋼とした際に候補化合物と $600^\circ\text{C}$ 以下で反応して被覆管を破損させる原因になりうる化合物としては、 $\text{NaI}$ および $\text{ZrI}_3$ があげられる。この2化合物を除外し、対象化合物を20とした。

### 4.4 製造方法

分離変換サイクルを実現するためには、製造時にガスが発生すると、密封性、回収性の観点から製造施設に対する制限が厳しくなる。したがって製造時に気体発生しな

いほうが望ましい。沈殿により回収が可能ならば、溶液中の反応のみとなるため比較的簡単に製造が可能となる。濃縮脱水等の操作によって製造することも可能であるが、濃縮器および凝縮器(=濃縮器を導入することによって必要となる溶液回収のための装置)など、設備は増加することになる。

そこで①製造時にヨウ素やヨウ化水素などの気体発生するもの、②製造方法不明のもの、の合計11化合物( $\text{VI}_2$ 、 $\text{CrI}_2$ 、 $\text{CrI}_3$ 、 $\text{MnI}_2$ 、 $\text{LaI}_3$ 、 $\text{CeI}_3$ 、 $\text{PrI}_3$ 、 $\text{NdI}_3$ 、 $\text{SmI}_3$ 、 $\text{GdI}_3$ 、 $\text{TbI}_3$ )を除外し、対象化合物を9とした。

#### 4.5 リサイクル特性

リサイクル時の課題には、再回収方法、保管方法の問題が考えられる。想定させる課題として、再回収の際の異物混入、保管時の潮解性、吸湿性、加水分解、光分解、発煙およびヨウ素析出が考えられる。

残る9種類の対象化合物の中で、 $\text{CaI}_2$ の想定リサイクル方法は溶解後濃縮および脱水であり、課題としてCaの溶解により水酸化物が混入する可能性があることと、雰囲気管理が必要なことがあげられる。したがって、再回収および保管が困難である $\text{CaI}_2$ を除外し、対象化合物を8とする。

以上により、候補化合物を $\text{MgI}_2$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{NiI}_2$ 、 $\text{CuI}$ 、 $\text{RbI}$ 、 $\text{YI}_3$ 、 $\text{MoI}_2$ 、 $\text{BaI}_2$ の8種類とする(表4.5.1)。

なお、国内外の文献データによれば、 $\text{NaI}$ が有望(フランス)、 $\text{CuI}$ は不適當(オランダ)、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{RbI}$ は問題点があるが $\text{MoI}_2$ は比較的特性が良好(原研)と報告しており、上記選定結果とは異なる見解も含まれている。

しかし上記いずれのケースにおいても、検討開始時の化合物数が不明であり、必ずしも、十分な検討結果が得られているとは言いがたい。したがって、ここでは可能性のある化合物すべてについて検討するためにも、範囲を広げた選定を実施した。また、この選定結果については、今後さらに詳細な照射仕様が決定されれば、より具体的な検討が可能になると考えられる。

#### 4.6 今後の課題

表4.1.1からも分かるように、これらの化合物に対してはほとんど熱的物性値が取得されていない。文献調査<sup>2)-13)</sup>の結果、ヨウ素化合物の熱伝導率データは、 $\text{CuI}$ 、 $\text{CsI}$ 、 $\text{AgI}$ 以外は得られていないことが分かる。

今後は、温度上昇による広範囲での物性(相および熱伝導率)変化の検討および測定データの充実、さらに製造性確認試験の実施を図る必要がある。

また、ヨウ素化合物を覆う被覆材との共存性についても調査検討を行う必要がある。

## 5 まとめ

$^{129}\text{I}$  核変換に用いるヨウ素化合物（ヨウ素とペアを組む相手元素を化学的安定性の観点からスクリーニングし、32種類を選定。それぞれの2元系合金を出発ヨウ素化合物とし、32種類を選定）を対象に文献調査を行い、化合物の絞り込みを行った。

前提条件として、ヨウ素の形態を固体化したヨウ素化合物とし、照射用ヨウ素同位体組成は軽水炉のケースを参考に80wt%とした。照射環境温度は最高600°Cとし、製造時にガスが発生しないことを条件とした。

核的特性、熱的相変化、化学的安定性、製造性、リサイクル性という5つの観点から検討を行うことにより、第1次候補化合物として、 $\text{CuI}$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{NiI}_2$ 、 $\text{RbI}$ 、 $\text{YI}_3$ 、 $\text{MoI}_2$ 、 $\text{BaI}_2$ の8種類への絞り込みを行った。

## 6. 謝辞

本検討を進めるにあたりご協力いただきました、検査開発株式会社 井上孝行氏、原子力技術株式会社 益子真一氏にこの場を借りて御礼を申し上げます。

## 7. 参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構 研究開発課題評価委員会（高速炉・燃料サイクル課題評価委員会）、JNC TN1440 2000-007、平成 12 年度研究開発課題評価（事前評価）報告書 評価課題「長寿命核種の分離変換技術の研究開発」、(2000)
- 2) Naoyuki Takaki, Shigeo Ohki, “Feasibility and challenges of LLFP transmutation in fast reactor”, GLOBAL2001, PROCEEDINGS(2001)
- 3) JAERI Nuclear Data Center home page  
( <http://wwwnds.tokai.jaeri.go.jp/NuC/ElmI.html> )
- 4) 須山氏他、「JENDL-3.2 に基づく ORIGEN2 用ライブラリ：ORLIBJ32」 JAERI-Data/Code 99-003、日本原子力研究所、(1999)
- 5) 安藤良平、高野秀機、「使用済軽水炉燃料の核種組成評価」 JAERI-Reserch 99-004、日本原子力研究所、(1999)
- 6) “Thermal conductivity-Nonmetallic Solid-(Thermophysical properties of matter VOL.2)”、1 F1 PLENUM、New York-Washington、(1970)
- 7) (株)東芝受託：東京電力殿受託研究「MOX 振動充填燃料の特性評価研究」平成 8 年度報告書
- 8) R. I. M. Konings, “Transmutation of Iodine: Results of the EFTRA-T1 Irradiation Test”, J. Nucl. Mater., 244, 15(1997)
- 9) D. W. Wootan, D. P. Jordheim and W. Y. Matumoto, “Irradiation Test of <sup>99</sup>Tc and <sup>129</sup>I Transmutation in the Fast Flux Test Facility”, Trans. Am. Nucl. Soc., 64, 125(1991)
- 10) Kazuo Minato, Yoshiro Shirasu, Kenji Nishihara, Japan Atomic Energy Research Institute, “Fundamental Properties of Targets for Transmutation of Technetium-99 and Iodine-129”, GLOBAL2001
- 11) R. P. C. Schram, K. Bakker, R. Conrad, E. Ichimura, M. Toshizoe, NRG, JRC-IAM, TEPCO, Mitsubishi Co., “Irradiation Experiment of Metal Iodide Targets for Iodine Transmutation Studies”, GLOBAL2001
- 12) “Binary alloy phase diagrams”, American Society for Metals, OHIO, (1986)
- 13) K. Nishihara, H. Takano, K. Minato and H. Oigawa, “Transmutation of minor actinide, iodine-129 and technetium-99 using accelerator-driven system”, GLOBAL2001, PROCEEDINGS(2001)



表 2.1.1 ヨウ素化合物照射に伴う条件

項目	前提条件
ヨウ素の形状	固体化したヨウ素化合物
使用場所	原子炉内
照射用ヨウ素同位体組成	$^{129}\text{I}$ :80wt%
照射環境温度	600°C
化学的安定性	照射環境温度でガス化せず、被覆管との共存性が良い

※ ヨウ素発生起源は再処理工場より発生するAgIまたはAgIO<sub>3</sub>とする。

表4.1.1 ヨウ素化合物の検討

原子番号	ヨウ化物	除外理由	国内外研究機関選定化合物	核的特性 (RI低減指標: 種/cm)	半減期 [放射化生成物は半減期1年以上を対象]	融点(°C)	沸点(°C)	昇華点(°C)	分解点(°C)	熱伝導率 <sup>(1),(2)</sup> W/m·K	潮解性 & 吸湿性	化学的 安定性	製造性	作製方法	リサイクル性	想定リサイクル方法/ リサイクル時の課題(ターゲットへの混入物、雰囲気管理等)	備考
3	LiI	m.p.		0.0037	<sup>7</sup> Li(12.3y), β, (n,α)	468	1100				有り	照射条件下で溶解する	△	炭酸塩とヨウ化水素酸から得られたものを乾燥する。	△	溶解後濃縮+脱水/Liは溶解により水酸化物混入	
11	NaI	化学的 安定性	FS Phase-1 NRG	0.0041	<sup>23</sup> Na(2.6y), β + γ, (n,2n)	651	1300				有り	照射条件下で溶解する	△	ヨウ素を水酸化ナトリウム反応させる。	△	Na酸化後溶解+濃縮+脱水/水酸化物混入	
12	MgI <sub>2</sub>		FS Phase-1 NRG,東電	0.0052	-	650			700		有り	照射条件下で溶解しない	△	水酸化マグネシウムをヨウ化水素酸に溶解し加熱濃縮後脱水	△	溶解後濃縮+脱水/Mgは不溶だが分解防止策必要(ヨウ素析出有り:空気)	空气中で分解, Niとは溶解
19	KI			0.0028	<sup>39</sup> K(1.28×10 <sup>8</sup> y), β, γ, EC, (n,γ) <sup>40</sup> K(1.28×10 <sup>10</sup> y), β, γ, EC, (n,γ)	681	1330 <sup>(3)</sup>				有り	照射条件下で溶解しない	△	ヨウ化水素酸+KHCO <sub>3</sub> (水素気流中)	△	K空气中酸化後, 溶解+濃縮+脱水/水酸化物混入	
20	CaI <sub>2</sub>	リサイクル	NRG	0.0044	<sup>40</sup> Ca(1×10 <sup>10</sup> y), EC, (n,γ) <sup>41</sup> Ca(1.28×10 <sup>8</sup> y), β, γ, EC, (n,γ)	740	1100				高	照射条件下で溶解しない	△	CaCO <sub>3</sub> をヨウ化水素酸に溶解後蒸発(40°C以下), 乾固後脱水。	×	溶解後濃縮+脱水/Caは溶解により水酸化物混入, 雰囲気管理要(ヨウ素析出有り:CO <sub>2</sub> )	僅かに感光性有り
20	Ca(OH) <sub>2</sub>	m.p.	原研		上記参照	550(dcm)						空气中で安定かつ軽い					
23	VI <sub>2</sub>	ガス発生		0.0055	なし	800		750	1000		有り	照射条件下で溶解しない	×	Vとヨウ素を加熱し反応	○	溶解後濃縮+脱水/Vは不溶のため問題なし	
24	CrI <sub>2</sub>	ガス発生		0.0054	なし	868					有り	照射条件下で溶解しない	×	Cr粉末とヨウ素を真空加熱(500°C, Cr <sub>2</sub> 作製)後, 真空熱分解。	△	Cr還元後tを溶液に回収してH <sub>2</sub> とし, 新たにCrと反応させる/反応に不確実性有り	
24	CrI <sub>3</sub>	ガス発生		0.0058	なし	600						照射条件下で溶解しない	×	金属クロム粉末とヨウ素を真空中500°Cで生成	△	Cr還元後tを溶液に回収してH <sub>2</sub> とし, 高濃縮後新たにCrと反応させる/H <sub>2</sub> 高濃縮方法が課題(ヨウ素析出有り:200°C以上)	
25	MnI <sub>2</sub>	ガス発生		0.0055	なし	613					有り 空气中で分解	照射条件下で溶解しない	×	微粉マンガンをエーテルで覆い, ヨウ素を反応させる。	△	Na酸化後溶解, 濃縮+脱水/水酸化物混入	
28	FeI <sub>2</sub>	m.p.		0.0058	<sup>55</sup> Fe(2.7y), EC, (n,γ)	587	-				高 水と反応後分解	照射条件下で溶解する	×	鉄とヨウ素を混合して加熱。	○	溶解後濃縮+脱水/Feは不溶で問題なし	
28	NiI <sub>2</sub>		FS Phase-1 東電	0.0081	<sup>59</sup> Ni(7.5×10 <sup>5</sup> y), EC, (n,γ) <sup>60</sup> Ni(100y), β, (n,γ)	797					有り 封管中のみ	照射条件下で溶解しない	△	ニッケル粉末にヨウ素蒸気を通じるか, 炭酸塩もしくは水酸化物をヨウ化水素酸に溶解後蒸発乾固。	○	溶解後濃縮+脱水/Niは不溶で問題なし	ステンレスと共存性良好
29	CuI		FS Phase-1 NRG,東電,原研	0.005	<sup>63</sup> Cu(100y), β, (n,γ) <sup>65</sup> Zn: 244.26d	605	1290			1.7		照射条件下で溶解しない 空气中で安定かつ軽い	○	CuSO <sub>4</sub> にSO <sub>2</sub> ガスを通気し, KI溶液で沈殿(Ksp: 1.1×10 <sup>-12</sup> )沈殿回収可能	○	Cu還元後tを溶液回収したのちにCuI再沈殿/問題なし	ステンレスと共存性良好 温度変化させた熱伝導率のデータは存在しない, 均一の単結晶として扱った。
37	RbI			0.0028	なし	659					類推(NaI)	照射条件下で溶解しない	△	炭酸塩とヨウ化水素酸から得られたものを乾燥する。	△	Rb酸化後溶解+濃縮+脱水/水酸化物混入	
39	YI <sub>3</sub>			-	なし	997					有り						
40	ZrI <sub>3</sub>	化学的 安定性		0.0054	<sup>90</sup> Zr(1.5×10 <sup>11</sup> y), β, (n,γ)	727		697				照射条件下で溶解する	×	Zr <sub>3</sub> を加熱して回収(なお, Zr <sub>3</sub> は, 酸化ジルコニウムと炭素の混合物をヨウ化水素酸中で熱して作製する)	×	希酸に溶解後脱水し, Zr <sub>3</sub> を得た後加熱/Zr <sub>3</sub> 回収時分解する可能性あり	
42	MoI <sub>2</sub>		原研		<sup>98</sup> Mo(4.0×10 <sup>5</sup> y), <sup>99</sup> Tc(2.11×10 <sup>5</sup> y)	1032			250		空气中で分解 [東電]						空气中で安定(原研)
47	AgI	RI低減 指標	FS Phase-1	-0.0003	<sup>108m</sup> Ag(127y), IT, γ, (n,γ)	552	1508					照射条件下で溶解する	○	AgNO <sub>3</sub> +KIで沈殿生成(ksp: 1.53×10 <sup>-16</sup> )沈殿回収可能	△	Ag還元後tを溶液回収したのちにAgI再沈殿/遮光必要(光分解:有り)	
48	CdI <sub>2</sub>	m.p.		0.0048	<sup>109</sup> Cd(1.24y), EC, γ, (n,γ) <sup>113m</sup> Cd(4.6y), β, γ, (n,γ)	388	787					照射条件下で溶解する	○	少量水中でCd粉末にヨウ素を作用させる。析出物回収可能。	○	溶解後濃縮+脱水/問題なし	
49	InI	m.p.		0.0037	なし	351	711					ステンレスと共存性悪い	×	ヨウ素を過剰のインジウムに反応させ得られ, 真空昇華法により生成。	△	真空昇華法により回収/湿度管理の必要有り(加水分解:水素発生)	
55	CsI	RI低減 指標	FS Phase-1	-0.0015	<sup>134</sup> Cs(2.06y), β, γ, (n,γ)	621	1280			0.95	有り	照射条件下で溶解しない	△	炭酸セシウムとヨウ化水素酸から得られる。	△	Cs酸化後溶解+濃縮+脱水/水酸化物混入	
56	BaI <sub>2</sub>		東電	0.0043	<sup>135</sup> Ba(10.74y), EC, γ, (n,γ)	740					有り 水和物のみ	照射条件下で溶解しない	△	炭酸塩もしくは水酸化物をヨウ化水素酸に溶解後, 2水塩を得て, その後500°Cで脱水。	△	溶解後濃縮+脱水/Baは溶解により水酸化物混入	Niと溶解
57	LaI <sub>3</sub>	ガス発生		0.0055	なし	768	1405				有り	照射条件下で溶解しない	×	炭化物をヨウ化水素酸中で反応させる。	△	溶解後濃縮+脱水/少量の水酸化物混入	
58	CeI <sub>3</sub>	ガス発生	FS Phase-1	0.0055	<sup>137</sup> La(6.29×10 <sup>4</sup> y)	768	1400				有り	ステンレスと共存性悪い	×	Ce(metal)にI <sub>2</sub> ガスを作用	△	溶解後濃縮+脱水/少量の水酸化物混入(加水分解:有り)	
59	PrI <sub>3</sub>	ガス発生		0.0055	なし	737	1380				有り	照射条件下で溶解しない	×	塩化プラセオジウムにヨウ化水素を作用させる。	△	溶解後濃縮+脱水/少量の水酸化物混入	
60	NdI <sub>3</sub>	ガス発生		0.0054	<sup>151</sup> Sm(87y), β, γ, (n,γ)ββ	784	1370					照射条件下で溶解しない	×	融点に近い程度加熱した塩化ネオジムにヨウ化水素を作用させる。	△	溶解後濃縮+脱水/少量の水酸化物混入	
62	SmI <sub>2</sub>	ガス発生		0.0049	<sup>147</sup> Sm(1y), EC, γ, (n,γ) <sup>151</sup> Sm(87y), β, γ, (n,γ) <sup>152</sup> Eu(4.98y), β, γ, (n,γ)β				850			照射条件下で溶解しない	×	塩化物の無水塩にヨウ化水素を作用させる。	△	溶解後濃縮+脱水/少量の水酸化物混入	
63	EuI <sub>2</sub>	RI低減 指標		-0.0182	<sup>152</sup> Eu(13.3y), EC, β, γ, (n,γ) <sup>154</sup> Eu(8.6y), EC, β, γ, (n,γ)	580	1577					照射条件下で溶解しない	×	EuI <sub>2</sub> の得た後, ヨウ化水素酸を通じながら加熱	△	溶解後濃縮+脱水/少量の水酸化物混入	
63	EuI <sub>3</sub>	RI低減 指標		-0.0124	<sup>152</sup> Eu(13.3y), EC, β, γ, (n,γ) <sup>154</sup> Eu(8.6y), EC, β, γ, (n,γ)	877						照射条件下で溶解しない	×	塩化物の無水塩にヨウ化水素を作用させると得られると考えられる。	△	溶解後濃縮+脱水/少量の水酸化物混入	
64	GdI <sub>3</sub>	ガス発生		0.0053	なし	925	1340					照射条件下で溶解しない	×	不明; 他の希土類と同様と推定	△	溶解後濃縮+脱水/少量の水酸化物混入	
65	TbI <sub>3</sub>	ガス発生		0.0053	なし	957	1330					照射条件下で溶解しない	×	不明; 他の希土類と同様と推定	△	溶解後濃縮+脱水/少量の水酸化物混入	
82	PbI <sub>2</sub>	m.p.		0.0045	<sup>205</sup> Pb(1.47×10 <sup>7</sup> y), (n,γ)	402	954				空气中光により 分解	照射条件下で溶解する	○	鉛の塩(II)+KIで沈殿生成(ksp: 7.1×10 <sup>-9</sup> )沈殿回収可能。	△	Pb還元後tを溶液回収したのちにPbI <sub>2</sub> 再沈殿/遮光必要(光分解:有り)	

(1) 永沼氏: LLFP実験ターゲットの熱特性に関する検討, 平成12年度炉心・燃料設計WG 資料CF-4-3. (2) R.P.O.SCHRAM et al. "Irradiation experiment of metal iodide targets for iodine transmutation studies", Proc. of Int. Conf. of GLOBAL2001(2001/9) (3) 岩波理化学辞典第5版, 岩波書店, (2000)

※ RI低減指標: この値に中性子束をかけた実質的なRI低減率(種/cc/sec)となる。負の値は<sup>131</sup>Iの消滅率よりも放射化生成物の生成率が大いことをあらわす。

※ 製造性: ○ 沈殿生成回収のみで比較的容易, △ 溶液中での反応後濃縮脱水, 複数の操作伴う, × ガス発生を伴い製造が容易でない

※ リサイクル: ○ 回収率, 不純物について特に問題ないもの, △ 想定した簡便な方法で回収率もしくは不純物などに問題があるもの, × 想定した簡便な方法で回収率や不純物に問題があり, さらに製造時の制限があるもの

※ ksp: 溶解度積(難溶性物質の飽和水溶液の各イオンの濃度の積)

※ J/m<sup>2</sup>·K=W/m·K

※ (dcm): decomposition

表4.5.1 1次選定ヨウ素化合物

原子番号	ヨウ素化合物	国内外研究機関選定化合物	核的特性 (Ri低減指標:個/cm)	半減期 [放射化生成物は半減期1年以上を対象]	融点(°C)	沸点(°C)	昇華点(°C)	分解点(°C)	熱伝導率 <sup>(1)</sup> の W/m·K	溶解性 & 吸湿性	化学的 安定性	製造性	作製方法	リサイクル 性	想定リサイクル方法/ リサイクル時の課題(ターゲットへの 混入物、雰囲気管理等)	備考
12	Mg <sub>2</sub>	FS Phase-1 NRG,東電	0.0052	-	650			700		有り	照射条件下 で溶解しない	△	水酸化マグネシウムをヨウ化 水素酸に溶解し加熱濃縮後脱水	△	溶解後濃縮+脱水/Mgは不溶だが 分解防止策必要(ヨウ素析出 有り;空気)	空气中で分解、Niとは 溶解
19	KI		0.0028	<sup>39</sup> Ar(269y)、β、(n,p) <sup>40</sup> K(3×10 <sup>10</sup> y)、β、(n,α) <sup>41</sup> K(1.28×10 <sup>10</sup> y)、β、γ、EC、(n, γ)	681	1330 <sup>(2)</sup>				有り	照射条件下 で溶解しない	△	ヨウ化水素酸+KHCO <sub>3</sub> (水素 気流中)	△	K空气中酸化後、溶解+濃縮+ 脱水/水酸化物混入	
28	Ni <sub>2</sub>	FS Phase-1 東電	0.0081	<sup>58</sup> Ni(7.5×10 <sup>5</sup> y)、EC、(n,γ) <sup>60</sup> Ni(100y)、β、(n,γ)	797					有り 封管中 のみ	照射条件下 で溶解しない	△	ニッケル粉末にヨウ素蒸気を通 じると、炭酸塩もしくは水酸化 物をヨウ化水素酸に溶解後 蒸発乾燥。	○	溶解後濃縮+脱水/Niは不溶で 問題なし	ステンレスと共存性良 好
29	CuI	FS Phase-1 NRG,東電,原 研	0.005	<sup>63</sup> Ni(100y)、β、(n,p) ( <sup>65</sup> Zn: 244.26d)	605	1290			1.7		照射条件下 で溶解しない 空气中で安 定かつ軽い	○	CuSO <sub>4</sub> にSO <sub>2</sub> ガスを通気し、KI 溶液で沈殿(Ksp:1.1×10 <sup>-12</sup> ) 沈殿回収可能	○	Cu還元後を溶液回収したのちに CuI再沈殿/問題なし	ステンレスと共存性良 好 温度変化させた熱伝導 率のデータは存在しな い、均一の単結晶とし て扱った。
37	RbI		0.0028	なし	656					類推 (NaI)	照射条件下 で溶解しない	△	炭酸塩とヨウ化水素酸から得 られたものを乾燥する。	△	Rb酸化後溶解+濃縮+脱水/水 酸化物混入	
39	YI <sub>3</sub>		-	なし	997					有り			炭化イットリウムをヨウ素蒸気 で蒸餾。			
42	MoI <sub>2</sub>	原研		<sup>99</sup> Mo(4.0×10 <sup>3</sup> y)、 <sup>99</sup> Tc(2.11×10 <sup>5</sup> y)	1032			250		空気中で 分解						空气中で安定(原研)
56	BaI <sub>2</sub>	東電	0.0043	<sup>135</sup> Ba(10.74y)、EC、γ、(n,γ)	740					有り 水和物 のみ	照射条件下 で溶解しない	△	炭酸塩もしくは水酸化物をヨウ 化水素酸に溶解後、2水塩を 得て、その後500°Cで脱水。	△	溶解後濃縮+脱水/BaIは溶解 により水酸化物混入	Niと溶解

(1)永沼氏:LLFP変換ターゲットビンの熱特性に関する検討、平成12年度炉心・燃料設計WG 資料CF-4-3、(2)R.P.C.SCHRAM et al., "Irradiation experiment of metal iodide targets for iodine transmutation studies", Proc. of Intl. Conf. of GLOBAL2001(2001/9) (3) 岩波理  
化学辞典第5版、岩波書店、(2000)

※ Ri低減指標:この値に中性子束をかけると実質的なRi低減率(個/cc/sec)となる。負の値は<sup>129</sup>Iの消滅率よりも放射化生成物の生成率が大いことをあらわす。

※ 製造性:○ 沈殿生成回収のみで比較的容易、△ 溶液中での反応後濃縮脱水、複数の操作伴う、× ガス発生を伴い製造が容易でない

※ リサイクル:○ 回収率、不純物について特に問題ないもの、△ 想定した簡便な方法で回収率もしくは不純物などに問題があるもの、× 想定した簡便な方法で回収率や不純物に問題があり、さらに製造時の制限があるもの

※ksp:溶解度積(難溶性物質の飽和水溶液の各イオンの濃度の積)

※J/m·s·K=W/m·K

※(dcm):decomposition