

放射性廃棄物の環境中での物理・化学形態変化に与える因子に関する研究（III）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書）

本資料は 01 年 10 月 14 日付で登録区分、
変更する。

[技術情報室]

1993年3月

埼玉大学工学部応用化学科



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大字村松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)

1 緒言

1.1 従来の研究について

多孔質体における気固反応を伴うガス吸着は、排ガス中の環境汚染物質の除去に広く利用されている。被吸着物質は多孔質体における拡散や反応などの複数の移動過程を経て固定化される。多孔質体の細孔構造は吸着速度にもっとも大きな影響を与える因子の一つであり、細孔構造の制御は吸着性能の向上にとって重要である。本研究は、気固反応を伴う多孔質吸着体のガス吸着について、細孔構造のガス吸着性能への影響を評価することを目的としている。

ここでは、多孔質体のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体（SDB）に硝酸銀を添着した疎水性銀添吸着剤を用いヨウ素、有機ヨウ素の吸着を例として研究を行なった。

ヨウ素の除去は初期の段階から重要視され、数々の除去プロセスが検討されてきた。ヨウ素除去プロセスには吸収液を用いる湿式法と吸着剤を用いる乾式法とに大別できる。DOG（溶解オフガス）中にはヨウ素ばかりではなく有機ヨウ素も含まれている為、有機ヨウ素も同時に除去することが必要になる。しかし従来の湿式法では有機ヨウ素の除去は不可能である。そこで乾式法の開発が行われるようになり、銀ゼオライト吸着剤（ゼオライトに銀イオンをイオン交換したもの）が開発された。この吸着剤はヨウ素、有機ヨウ素を効率的に除去できるが、オフガス環境化では銀の利用率が30%と低い値であることに問題点が残った。

70年代になると、多孔質の非結晶シリカに硝酸銀を添着した銀添シリカ

ゲル吸着剤が開発された。この吸着剤は、オフガス環境下においても銀利用率90%以上の優れた特性を示し、有機ヨウ素もヨウ素とほぼ同様の性能で除去できるようになった。しかしこの吸着剤は担体が親水性であるために長期間にわたりオフガス中の水蒸気にさらされた場合には、水蒸気の凝縮等によって吸着性能の低下が懸念されている。

そこでオフガス中に含まれるNO_xや水蒸気によって影響を受けない吸着剤として疎水性のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体(SDB)を担体とした吸着剤が用いられるようになった。このスチレン-ジビニルベンゼン共重合体(SDB)に銀を添着した疎水性銀添着剤により、耐水性ばかりでなくオフガス環境でのヨウ素の吸着性能の低下もほぼ妨げられるようになった。

2 硝酸銀の添着方法

○ジオキサン法

硝酸銀の50%水溶液と、ジオキサンを体積比（1:4, 1:9, 3:7等）で混合した溶液に、SDB担体を浸漬させ、ジオキサンでSDB担体を膨潤させながら硝酸銀を添着し、乾燥窒素を通し乾かした後、70℃で真空乾燥する。

○硝酸化法

硝酸銀とブチルアミンをmol比で（1:4～1:25）までの混合溶液3、4点を作り、溶液にSDB担体を浸漬させると粒子は膨潤し、同時に混合溶液中に作られた銀アミン錯体を含浸させる。その後、粒子を取りだし乾燥窒素に通しながら180℃の温度で錯体を還元させ、粒子内に一様に金属銀を添着させる。冷却後、粒子を充分に蒸留水で洗い、真空乾燥機で乾燥させる。上記の方法で作った銀添着粒子をカラムに充填し、水蒸気とNOの混合ガスで（温度25～130℃）に設定しNO_x化する。NOは空气中で酸化され、NO₂になり、粒子の表面についていたH₂Oと反応して硝酸となり、これが銀を硝酸化し、硝酸銀吸着剤を作る。なお、キャリアーガスには乾燥空気を用い、NO濃度は、1vol%とした。

ジオキサン法 (従来法)

SDB担体

硝酸銀
ジオキサン

25°C、24hr 含浸

乾燥

硝酸化法

SDB担体

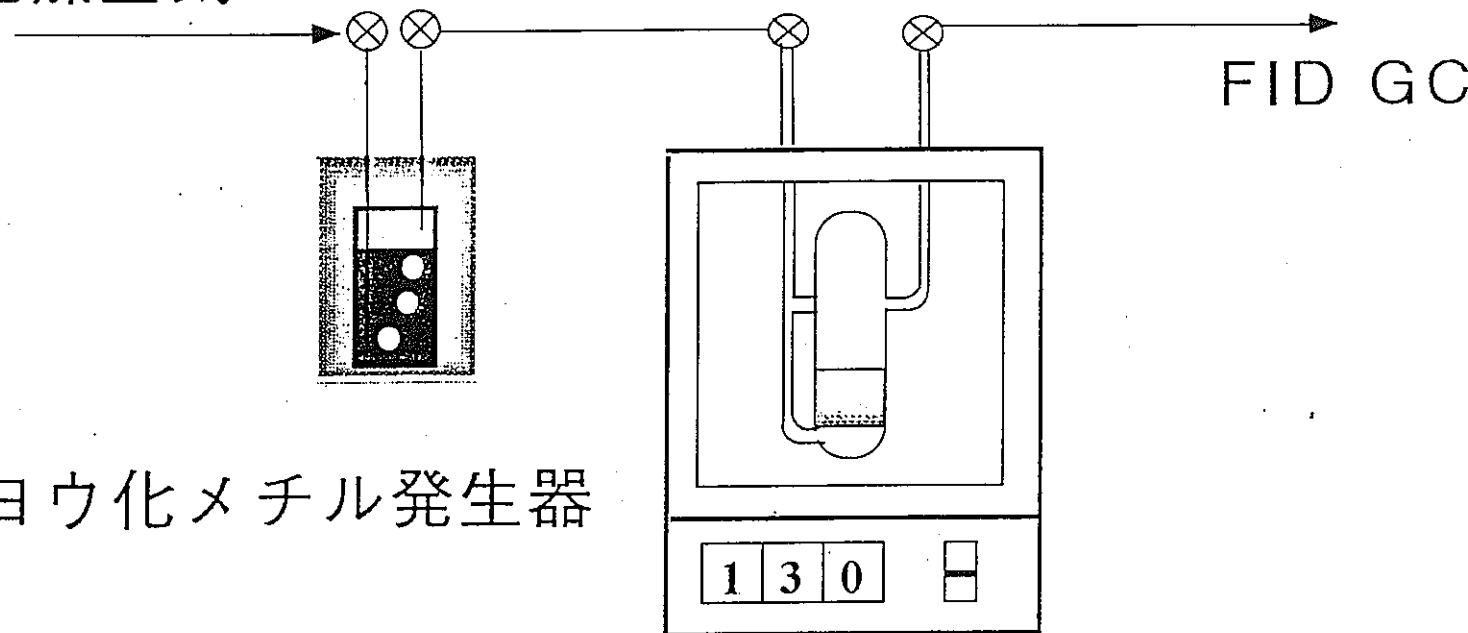
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
ブチルアミン

N₂雰囲気下、180°C

洗浄、乾燥

25°C、5hr H₂O+NO_x

乾燥空気



恒温装置

カラム実験装置図



4 吸着剤の硝酸銀分散による影響

4-1 ジオキサン法について

ジオキサン法で作った吸着剤の有機ヨウ素破過におけるの添着率の違いによる特性をFig.4-1-1に示す。添着率は6.4、24、41% [g-Ag/g-SDB]のものを使って行った。Fig.4-1-1を見れば分かるように、添着率の増加に伴って有機ヨウ素吸着量が増加しているのが分かる。しかし、図積分によりこれらの銀利用率（硝酸銀のヨウ化銀への転化率）を求めると、下の図に示したように銀添着率の増加にしたがって銀利用率は低下しているのが分かる。

銀添着率 [%]	6.4	24	41
銀利用率 [%]	91	85	73

これらの吸着剤を水銀圧入法で細孔分布を調べた結果をFig.4-1-2に示す。細孔分布は約60~10000Aの範囲で測定されているのが分かる。Fig.4-1-2の横軸は細孔直径縦軸は積分細孔容量を示している。つまり60Aの細孔容量は吸着剤の全細孔容量を表している。細孔容量は銀添着率の増加にしたがって減少しているのが分かる。銀添着率が0%、6.4%のグラフを見ると60Aで積分細孔容積が増え続けるのが分かる。これは、この粒子に微細孔が残っていることを示している。しかし他の銀添着粒子のものを見るとどちらも一定の値に到達している。

つまり、低添着率では微細孔が失われ添着率の増加にしたがってマクロ細孔も失われていってるのが分かる。これらの結果から添着率の増加にともなう細孔容量の低下は硝酸銀による細孔の閉鎖によるものと考えられる。また、Fig. 4-1-1による銀利用率の低下は細孔の閉鎖によって有機ヨウ素の吸着剤内部への拡散が妨げられたこと、また有機ヨウ素を吸着するべき硝酸銀の表面積が低下したことが考えられる。

4-2 ジオキサン法と硝酸化法の比較

Fig. 4-2-1 には、銀添着率24および41% [g-Ag/g-SDB] の各添着法で合成した硝酸銀吸着剤について有機ヨウ素破過実験を行った結果を示す。硝酸化法で作った吸着剤はジオキサン法のものと比べて破過開始までの時間が長くなっているのが分かる。また図積分により銀利用率を算出したところジオキサン法で合成した吸着剤より銀利用率は増加していた。この傾向は銀添着率が大きいほど顕著に現われ銀添着率41%の吸着剤では、ジオキサン法では73%であった銀利用率が硝酸化法のものでは92%まで増加していた。

Fig.4-2-2には、水銀圧入法による硝酸化法での細孔分布を示す。これと先に示したFig.4-1-2の銀添着率の近いもの同志を見比べると全細孔容量は明らかに硝酸化法により作られた吸着剤のほうがジオキサン法のものより大きい。

Fig.4-2-3には、硝酸化法とジオキサン法で作った硝酸銀吸着剤のグレイン径をXRDにより求めて比較したものである。硝酸化法で作られた吸着剤のほうがジオキサン法のものよりグレイン径が減少しているのが分かる。例えば銀添着率41%の吸着剤では、ジオキサン法では560Aのものが硝酸化法では350Aであり、グレイン径は約60%に減少している。

これらの結果をまとめると硝酸化法により硝酸銀の分散性が向上し、その結果、細孔の閉鎖が起こりにくくなり、吸着剤内部への有機ヨウ素の拡散が促進される。また、高分散により、反応する硝酸銀の表面積も増加するため銀利用率が増加したと考えられる。

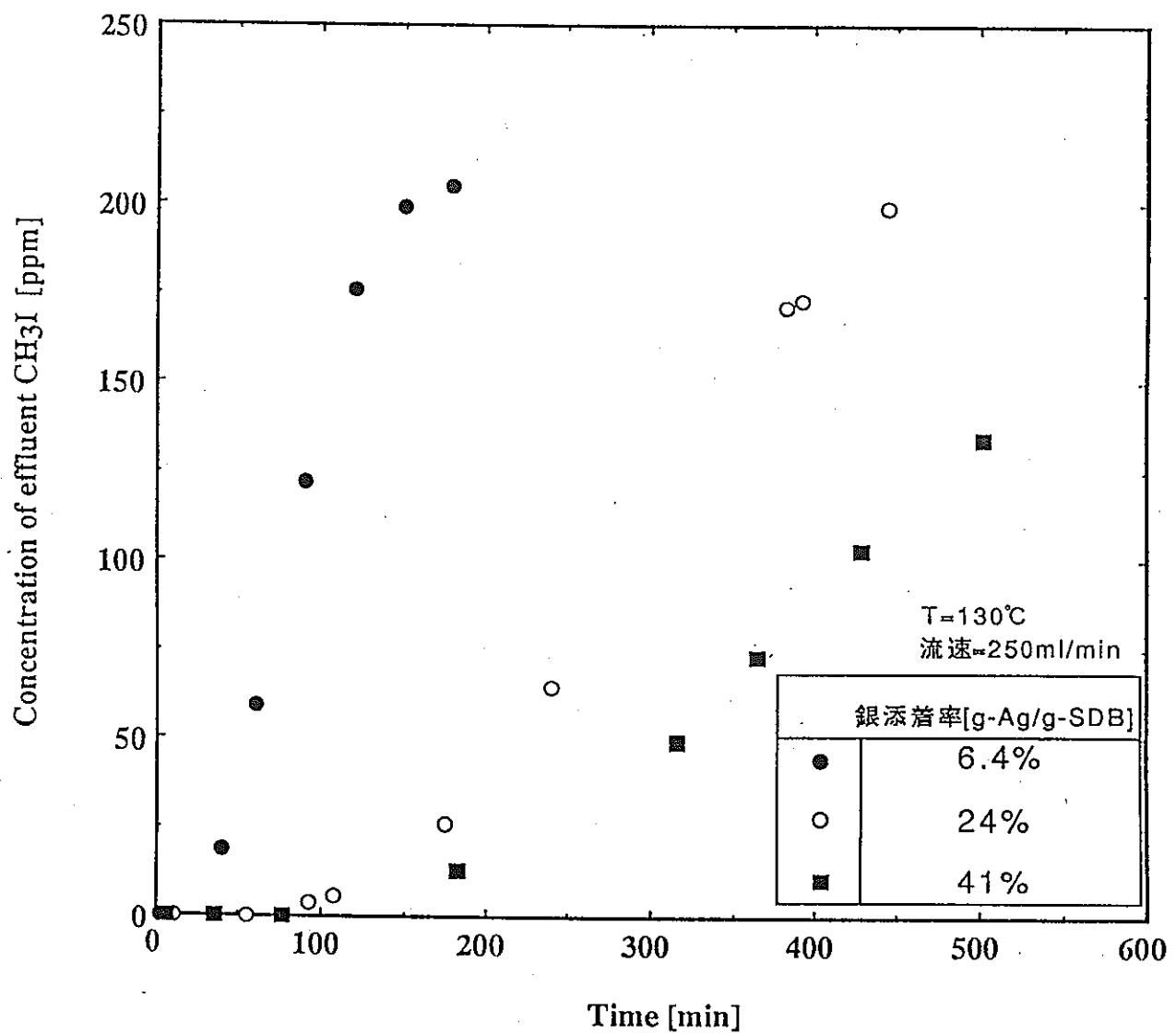


Fig.4-1-1 ジオキサン法添着量による影響

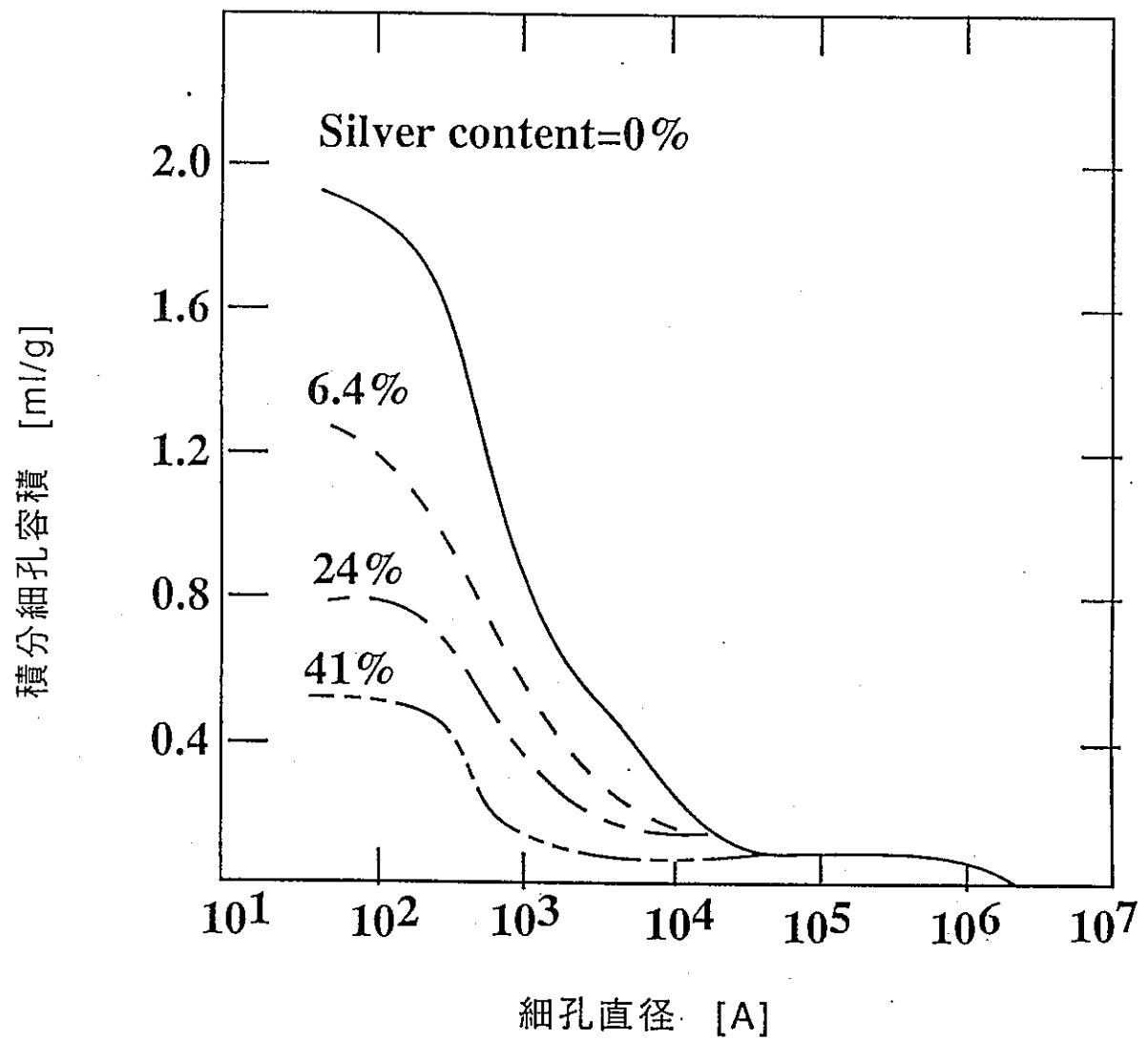


Fig.4-1-2 ジオキサン法による細孔分布

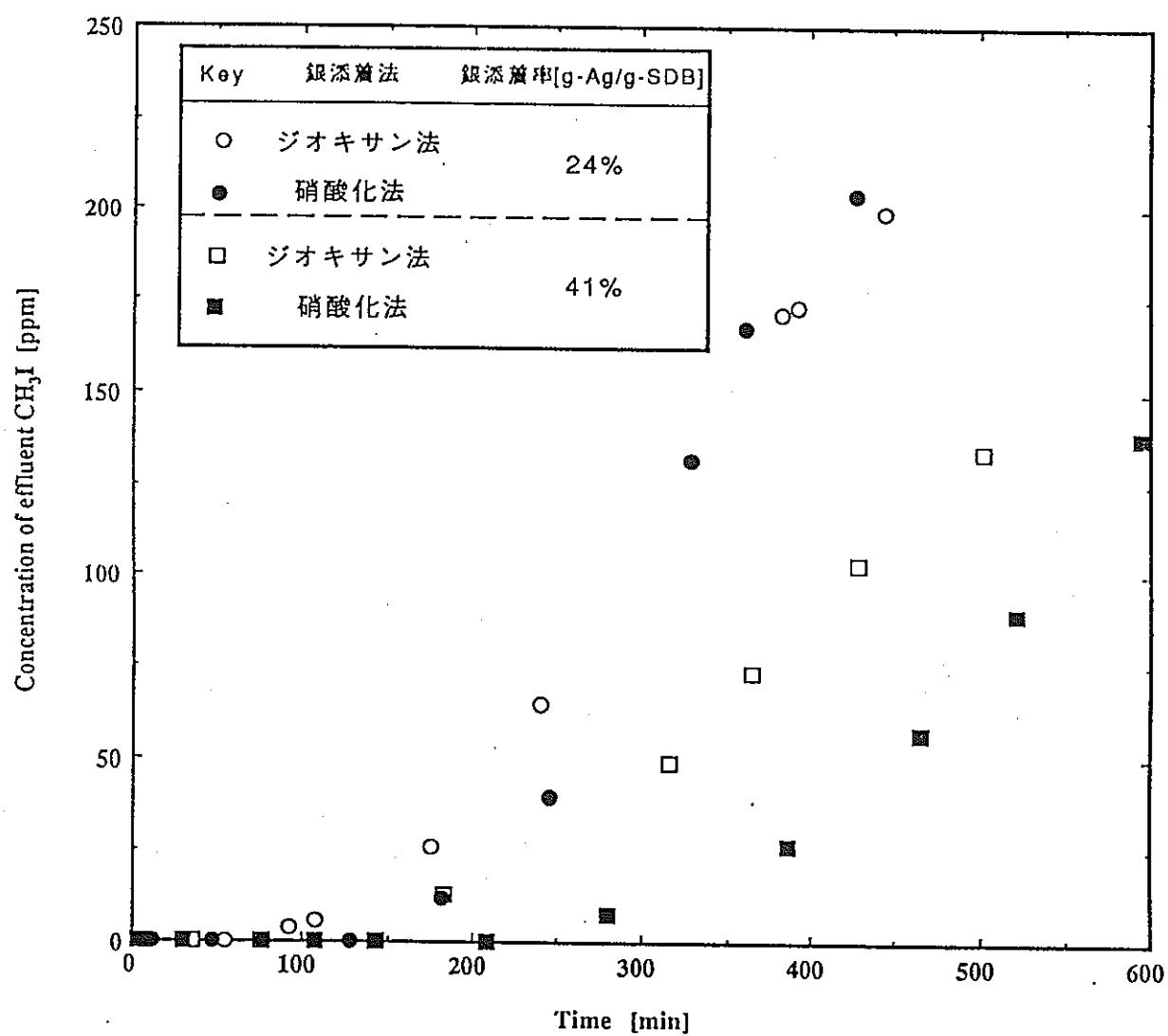


Fig.4-2-1 添着法による影響

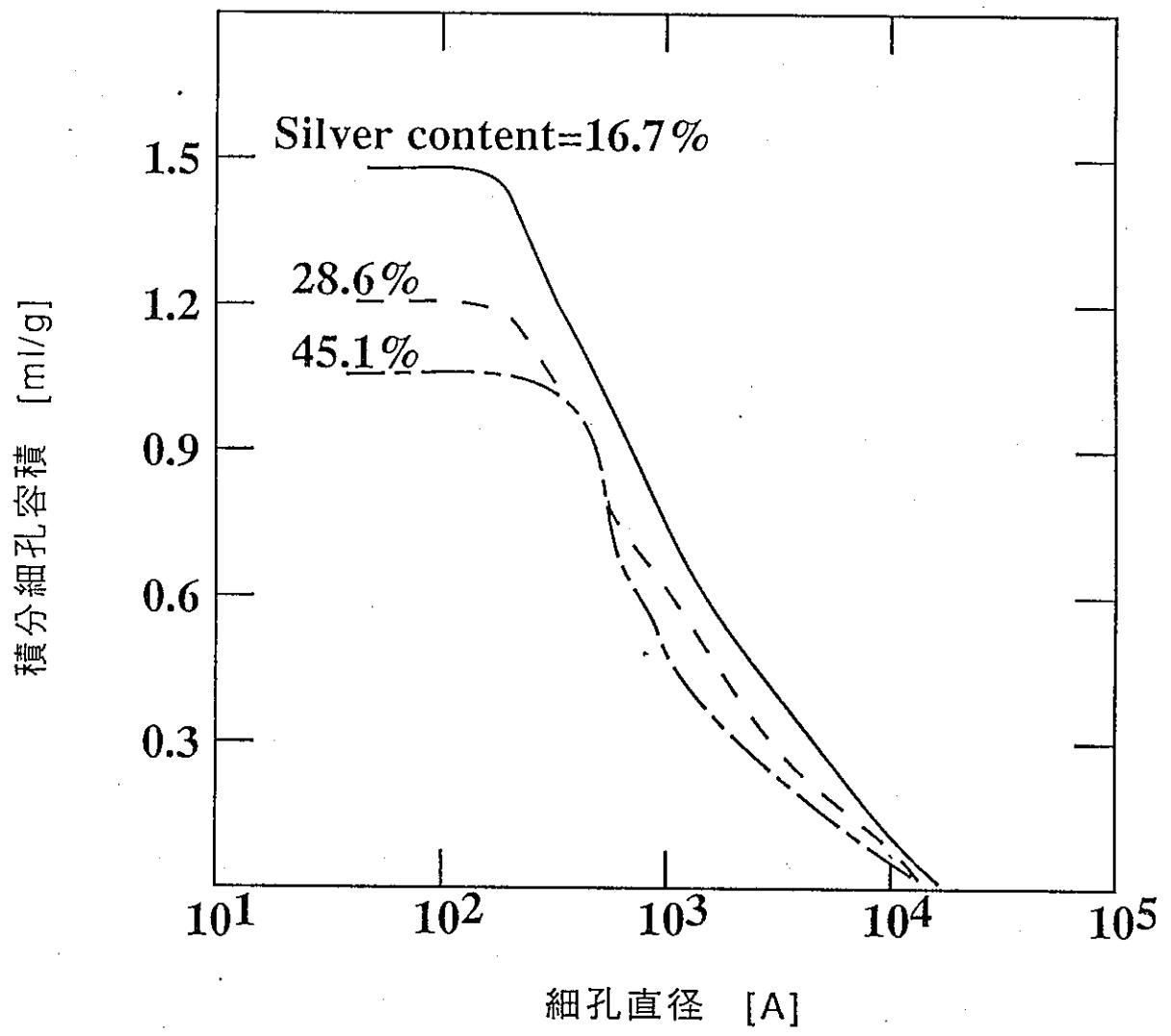


Fig.4-2-2 硝酸化法による細孔分布

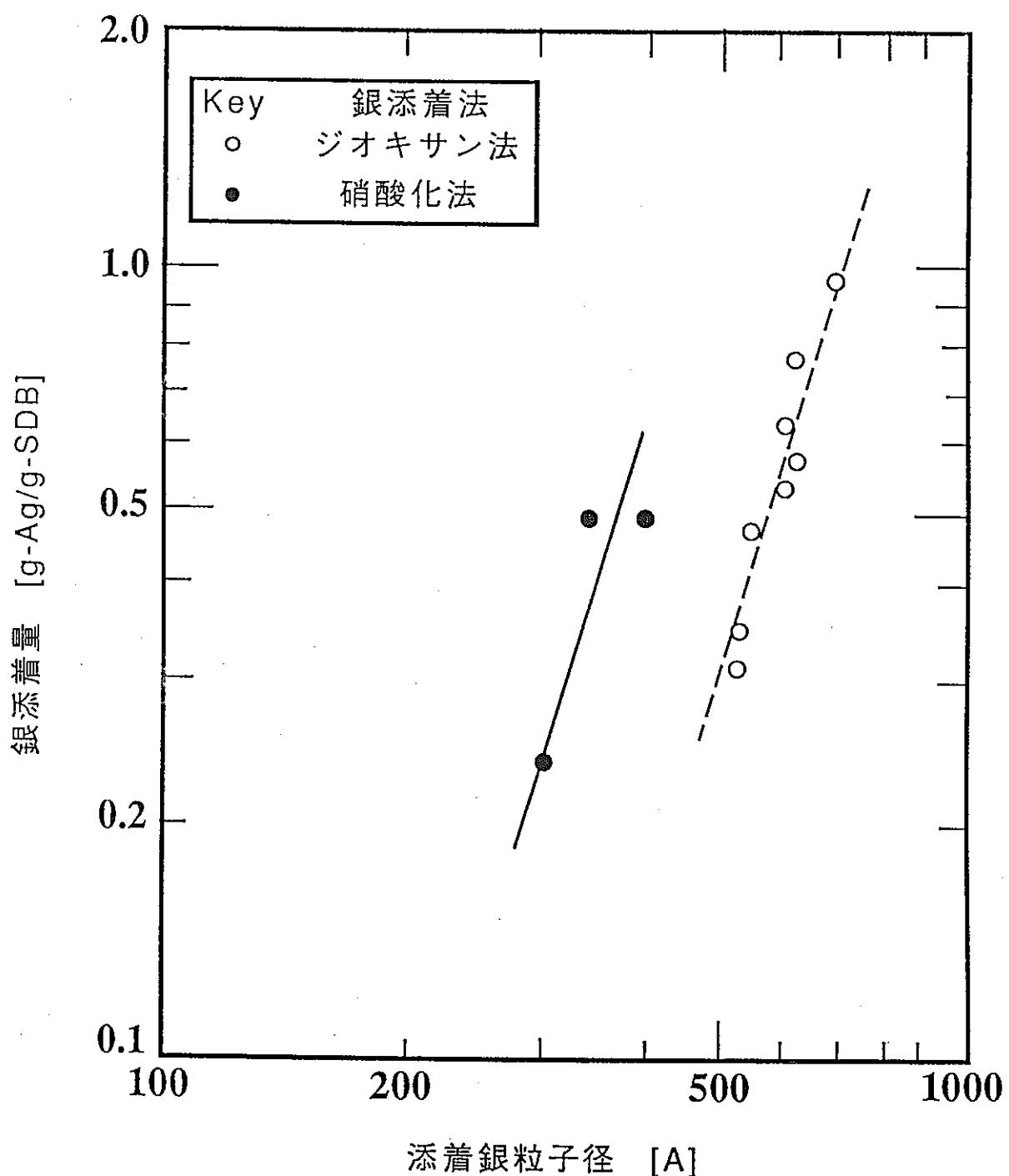


Fig.4-2-3 添着銀粒子径と銀添着量の関係

結論

- (1) 硝酸化法を用いることによって、硝酸銀の微粒子化ができた。40% [g-Ag/g-SDB] の銀添着率に対して添着された硝酸銀の結晶径は従来法（ジオキサン法）に比べて約60%減少した。
- (2) 硝酸化法では高温で添着するほど AgNO_2 が形成された。しかし、ヨウ素およびヨウ化メチルの吸着においてこの影響はなかった。
- (3) ヨウ素およびヨウ化メチルの吸着において吸着性能を向上させるには、添着物（硝酸銀）の微粒子化が重要である。破過曲線から求めた銀利用率は、銀添着量41%の吸着剤におけるヨウ化メチル吸着においてジオキサン法では73%であったものが、硝酸化法では92%に増加した。