

高気圧マイクロ波放電法によるヨウ素捕集技術の研究*

砂川 武義^{*1}, Glenn HARVEL^{*2}, 山本 香帆^{*1}

Study of Iodine Collection by Atmospheric Pressure Microwave Discharge Technique

Takeyoshi SUNAGAWA¹, Glenn HARVEL^{*2}, Kaho YAMAMOTO^{*1}

^{*1} Department of Applied Nuclear Technology

^{*2} University of Ontario Institute of Technology Faculty of Energy Systems and Nuclear Science

In the event of a nuclear plant accident where the nuclear fuel has been damaged, radioactive iodine gaseous species can be released into the nuclear plant environment. However, extracting the iodine in a controlled manner to recover it and remediate the environment would require a more rigorous process. In this work, a microwave generated plasma is generated the iodine molecules (I_2) from iodine compounds (CsI, KI etc.). An Argon gas based microwave generated plasma is used as the ionization chamber. The characteristics of the plasma and the iodine species is observed. Different forms of iodine (gas, liquid, solid) are released from the plasma zone downstream of the microwave chamber. The released gaseous species are capture in a filter system and the characteristics of the iodine species are identified. The results indicate that I_2 , I^- , and I_3^- species are observed. The technique works well at ionizing the iodine species at relatively low powers and allowing them to be captured by a standard cotton filter. These results suggest that a microwave based technique may be useful for environmental cleanup activities of radioactive species such as iodine. The technique can be used to address contaminated material as well as treat the gas phase environment.

Key Words : Microwave Generated Plasma, Iodine, Nuclear Plant Accident

1. 緒 言

ヨウ素は核分裂生成物中に存在する放射性同位体として重要な核種である。1950年代の大気圏内核実験や1986年4月に起きたチェルノブイリ原子力発電所事故でも健康への影響を占める割合は大きい。また、2011年3月に起きた東日本大震災に伴う東京電力福島第一原子力発電所事故でも、CsIとして放射性ヨウ素 ^{131}I ($t_{1/2} = 8.04$ 日)の放出が確認されており、第一週目における汚染原因の大部分を占めている⁽¹⁾。現在福島第一原子力発電所の廃炉の際に排出される放射性廃棄物の中の重要核種とされる38核種の中に、半減期が約1570万年と長いヨウ素129が選定され、化学分析が進められている。しかし、廃棄物に含まれる核種の化学分析は、分離捕集工程が複雑であり、複数の工程を要する⁽²⁾。ヨウ素の単離および分析方法に関しては、一般的にはJIS(工場排水試験方法)⁽³⁾により規定されているが、様々な薬品や複数の工程を必要とし、廃液等余分な放射性廃棄物を生むため、作業者の被ばく等に注意を払わなければならない⁽⁴⁾。

本研究は、大気圧マイクロ波放電法により生成したArプラズマを用いて、放射線物質を含む試料を単段階で、微量のヨウ素化合物からのヨウ素の単離、捕集する手法の確立を目的とした。

* 原稿受付 2016年2月29日

^{*1} 原子力技術応用工学科

^{*2} オンタリオ工科大学 (2000 Simcoe Street North Oshawa, Ontario, Canada L1H 7K4)

E-mail: sunagawa@fukui-ut.ac.jp

2. 原理

2.1 ヨウ素について

I₂は無極性分子であるため、ほとんどH₂Oには溶解しないがKI水溶液にはよく溶ける。KIの水溶液に溶解すると褐色になり、CHCl₃やCCl₄等の有機溶媒に溶けると赤色を示す。水中ではヨウ化物イオン(I⁻)、三ヨウ化物イオン(I₃⁻)、次亜ヨウ素酸イオン(IO⁻)、その他など多様な形態で溶存する⁽¹⁾。ヨウ素は人や動物にとって必須元素であり、甲状腺の機能にとって重要な役割を果たしている。コンブなどの海藻類に生物濃縮され、NaIやKIの形で微量含まれている。一般的なI₂単体の製造方法にはかん水原料からのイオン交換樹脂法・その他や、海藻からの灰代法など多様に存在する。

2.2 高気圧マイクロ波放電法について

プラズマを生成する手法には、電子ビーム法やレーザー法、直流放電法、マイクロ波放電法等の手法が知られている。⁵⁾ 本研究は将来の実用化を考え、装置の大きさや生成したプラズマの密度等を考慮し、比較的装置が小型で、高いプラズマ密度が得られ、プラズマ温度の制御が容易であるマイクロ波を用いたプラズマ生成手法を選定した。マイクロ波発生装置により気体を放電させプラズマを発生させるためには、気体中に存在する電子が電界によって加速され中性粒子との衝突により電離増殖し、ついには気体がプラズマ化して放電が持続されるようになる。放電を維持させるためには、放電管内に高速電子を長く保持して衝突電離の機会を増やす必要がある。マイクロ波電界では、電子が電極あるいは器壁等の端部に達する以前に電界の極性が逆転するので電子は空間に捕捉されるようになり、電離衝突の確率は高くなる⁽⁶⁾。

プラズマ生成において、ガス圧力が低い場合、容易に生成するが、大気圧においては非常に困難である。本研究においては、空洞共振器を組み込んだ小型でプラズマの発生に適した高気圧マイクロ波放電装置を用いることで、試料にピンポイントで高い電力のマイクロ波を照射できる。また、マイクロ波を非常に吸収しやすく、かつ融点が高い炭素繊維等をプラズマ生成の種として使用した。この使用により大気圧条件下で非常に低電力なマイクロ波電力によるプラズマ生成を可能としている。ただし炭素繊維は試料部のプラズマ密度が不均一であるため、今回は細かい炭素の粒子で、試料部におけるプラズマ密度を均一にすることが可能な活性炭を用いた。

3. 実験方法

3.1 使用機器

S-band 高気圧マイクロ波放電装置 (マイクロ電子社(株), 製最大出力電力 1.3 kW, 空洞共振器 共振モード TE₁₁₃, 共振周波数 2.45 GHz, Q > 6000), 小型分光器 (StellarNet 社製 BLACKComet-SR 型), 光吸収測定装置 (StellarNet 社製 SL5 小型重水素ハロゲン光源, F600-UV-VIS-SR 光ファイバー, CUV1 キュベットホルダー) 石英管, 石英ウール, シリコンチューブ

3.2 使用薬品

Ar ガス (宇野酸素(株), 99.999 %), 活性炭 (関東化学(株), 粉末), KI (ナカライテック(株), 99.5%), I₂ (ナカライテック(株), 99.8 %), CCl₄ (和光純薬工業(株), 99.5 %), CHCl₃ (ナカライテック(株), 99 %)

3.3 S-band 高気圧マイクロ波放電装置

Fig. 1 に研究で使用した S-band 高気圧マイクロ波放電装置の写真, および Fig. 2 に回路図を示す。装置は, (a)マイクロ波発生部 (マグネトロン), (b)単向器, (c)モニター, (d)チューナー, (e)プラズマセル(空洞共振器)から構成されている。

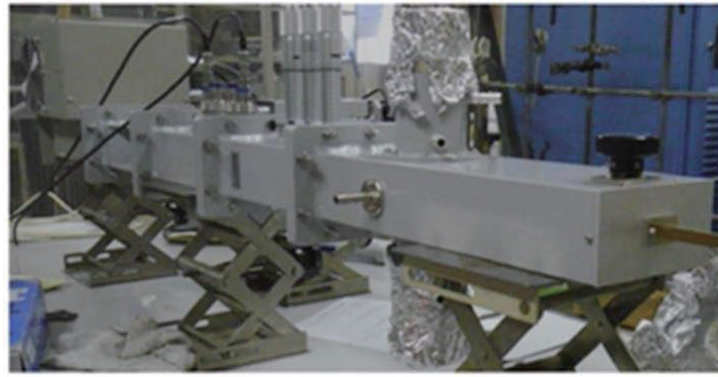


Fig. 1 Photograph of S-band high pressure microwave generating equipment

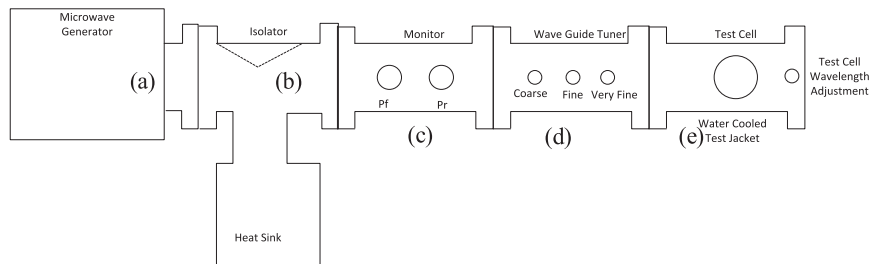


Fig. 2 Scheme of the microwave apparatus

3.4 プラズマ生成反応容器

Fig. 3 に反応容器の概略図を示す。プラズマ生成種である炭素繊維を固定する為に、融点が高くマイクロ波の吸収が少ない石英管 (外径 10 mm, 内径 8.5 mm, 外径 6.5 mm, 内径 5 mm) を二重にして使用した。尚、炭素繊維は、石英ウールで包まれている。Ar ガスのボンベと反応容器は、シリコンチューブ (内径 7 mm) で接続されている。反応容器中のプラズマ生成種は、Fig. 2 のプラズマセル(e)中の電場強度が最も高い場所に位置する。

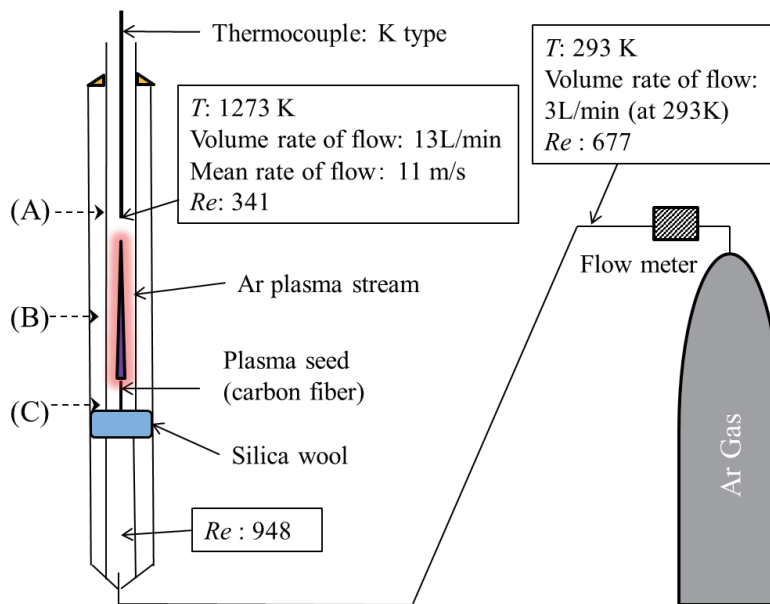


Fig. 3 Plasma production reaction container

4. 結果と考察

4.1 ガス温度の測定

反応容器の内の Ar の流れ検討する為に、管の内径、体積流量、Ar の粘度、ガス温度を基に、レイノルズ数 (Re) を求めた。実験条件において、ガス温度 1273 K の場合、 Re は 341 であった。ここで、平均流速は 11 m/s である。この結果 Ar の流れは、層流であると考えられる。流速分布や流体境界膜を考慮すると、管内中心軸が最も高温となる。そのため石英管の融点は約 1100 °C~1400 °C であるにも関わらず、内壁へのダメージはあまり見られなかった。次に、Fig. 3 に示すように、K タイプ熱電対を石英管の上部から挿入し、管内の中心軸のガス温度測定を行った。熱電対の位置は、位置(A)と位置(C)の距離を 393 mm に固定した。熱電対の位置は、位置(A)と位置(C)の距離を 393 mm に固定した。Fig. 4 にマイクロ波入力電力変化に伴うガス温度の測定結果を示す。

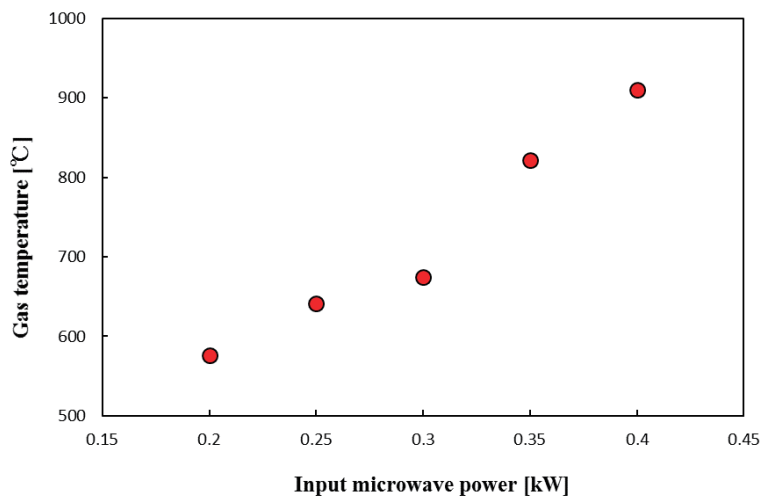


Fig. 4 Gas temperature in an input microwave power

入力マイクロ波電力の増大と共に、ガス温度が増大した。これは、マイクロ波入力電力の増大と共に、Fig. 3 示す、Ar プラズマストリームの長さが長くなり、Ar プラズマストリームに近いほど、位置(A)でのガス温度が高いことを示唆している。

4.2 プラズマ温度の測定

Ar プラズマ中の温度は 1000°C 以上であるため、熱電対による温度の測定が困難である。一般に、プラズマ中の温度を測定するために、プラズマから放射される光の強度 I を測定し式(1)の Saha の式⁽⁷⁾ からプラズマ温度 T を求める。

$$\ln\left(\frac{I_{ij}}{g_k \times A_{ki} \times \nu}\right) = C - \frac{E_k}{kT} \quad (1)$$

ここで、 I_{ij} : 放射される光の強度、 g_k : 準位 k の統計的重み、 A_{ki} : 準位 k から i への遷移確率、 E_k : 準位 k の励起エネルギー、 k : ボルツマン定数、 ν : 放射される光の振動数、 C : 定数である。Fig. 5 に Fig. 3 位置(B)において StellarNet 社製小型分光器を用いて波長 300 nm~1078 nm の領域測定した Ar プラズマの発光強度 I の結果を示す。

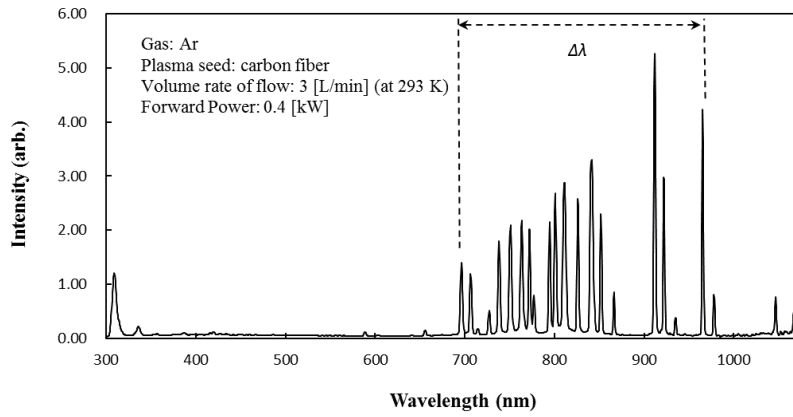


Fig. 5 The emission spectrum of Ar plasma

ここで、Ar ガスの体積流量は、3 L/min (at 293 K)、入力電力は 0.4~0.7 kW である。Fig. 5 の $\Delta\lambda$ の領域で得られた各波長における I を式 (1) の Saha の式に代入し、Saha の式の左辺と E_k をプロットした。ここで、 g_k, A_{ki}, E_k は、NIST Atomic Spectra Database⁽⁷⁾ のデータを使用した。Fig. 6 にプロットした結果を示す。

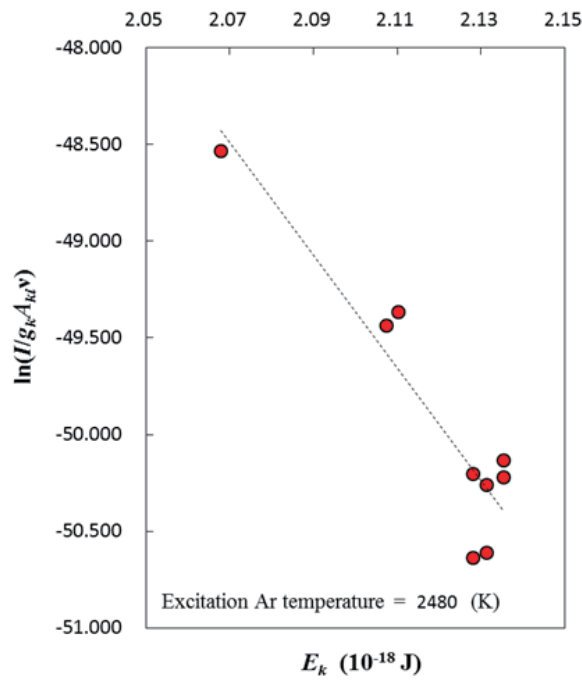


Fig. 6 Saha Plot in input microwave power 0.4 kW

Fig. 6 のプロットの傾きから、グラフと傾きから入力電力 0.4 kW におけるプラズマ温度 2480 K を得た。Table 1 に、Fig. 3 の位置(B)、位置(C)において測定したプラズマ温度を示す。

Table 1 Plasma temperature in an input microwave power

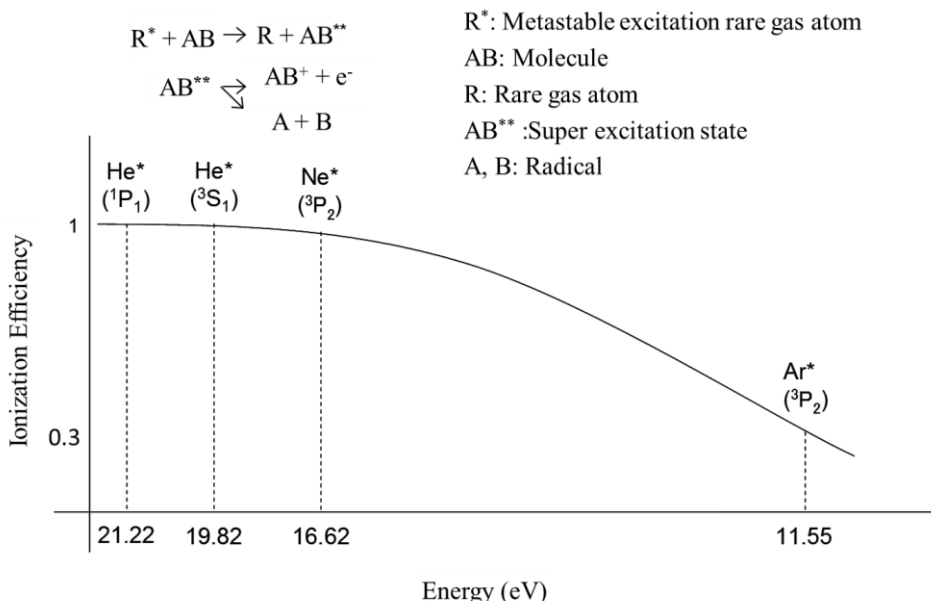
Input microwave power [kW]	0.4	0.5	0.6	0.7
Position(B): Plasma temperature [K]	2480	2045	1812	1774
Position(C): Plasma temperature [K]	2073	1823	1797	1804

Table 1 より, プラズマ生成種に近い位置(C)に比べプラズマストリームの位置(B)の方が, プラズマ温度が高いことが分かった. さらに, マイクロ波入力電力に対してプラズマ温度は, ほとんど依存しない傾向が得られた.

4.3 Ar 中におけるヨウ素化合物の反応様式

Scheme1 に準安定励起希ガス原子 R* と分子 AB との衝突における脱励起反応と準安定励起希ガス原子のエネルギーとイオン化効率の関係の模式図を示す. ここで, AB** は AB のイオン化ポテンシャルより高いエネルギー状態にある超励起状態分子である.

Scheme 1 Deexcitation reaction of metastable excitation rare gas atom R* in the collision with R* and the molecule AB



プラズマ中において, 希ガスは励起され発光により速やかに基底状態にもどるが, 光学的禁制状態である準安定励起希ガス原子 R* は長い寿命を持つ. 希ガス中に分子が含まれる系において, R* は分子 AB と衝突し分子にエネルギーを与えて脱励起する. R* の持つエネルギーよりもイオン化ポテンシャルが低い分子が含まれる系において, エネルギーを与えられた分子は, 超励起状態 AB** を経由して, イオン化もしくは解離する⁽⁸⁾. このときの AB のイオン化反応は, ペニングイオン化反応として知られている. R* の脱励起反応の反応速度定数と AB のペニングイオン化速度定数の比として定義されるイオン化効率は, 準安定励起ヘリウムやネオン He*, Ne* の場合 100%~約 80% であるが, 準安定励起アルゴン Ar* の場合 約 30%ほどであることが知られている⁽⁹⁾. このことは, Ar プラズマ中では, He や Ne プラズマ中に比べて, 試料分子が高い割合で解離し, ラジカルを生成することを示唆している.

Scheme 2 に Scheme 1 の知見を基に Ar プラズマ中において生成した Ar* がヨウ素化合物 (KI) と衝突し, I₂ が生成する反応を示す.

Scheme 2 Reaction of the iodine formation in Ar plasma

$Ar \rightarrow Ar^{**} \rightarrow Ar^+ + e^-$	Ar^*	Ionization Excitation
$Ar^* + KI \rightarrow KI^{**} \rightarrow KI^+ + e^-$	$K + I$	Penning ionization Dissociation
$KI^+ + e^- \rightarrow K + I$		Recombination
$I + I \rightarrow I_2$		Radical reaction

マイクロ波電場中における Ar は超励起状態 Ar^{**} を経由して電離，励起する．励起 Ar は準安定励起状態 $Ar^*(^3P_2, 11.55\text{eV})$ として，気化した KI と衝突し，超励起状態 KI^{**} を経由して，ペニングイオン化及び解離過程へ導かれる．その後， KI^+ や I は，再結合，ラジカル反応を経て I_2 生成へ向かうと予想する．

4.4 ヨウ素の捕集方法

Ar プラズマ中での電子及び励起種と KI との反応により生成した生成物の捕集に関して Fig. 7 に記す，(a) 湿式タイプと(b) 乾式タイプの2種類の捕集法を考案し，Fig. 3 の石英製反応容器の Ar ガスの出口に Fig. 7 (a), (b) それぞれの捕集器をシリコンチューブで接続し，生成物の捕集を試みた．試料として，活性炭 0.05g に KI 0.05g, 0.20g それぞれを混合したものを作成し，反応容器内に石英ウールを用いて固定後，S-band 高気圧マイクロ波放電装置の空洞共振器の中心部（電場が最も強い位置）に設置した．Ar ガスは反応容器下部より体積流量 1 L/min で流し，入射マイクロ波電力は 初期に 0.8 kW に設定し Ar プラズマを発生させ，Ar プラズマを発生後 0.2 kW に再設定した．Fig. 7 (a), (b) の捕集器に捕集された生成物を $CHCl_3$ ，水 を用いて抽出し観察した．

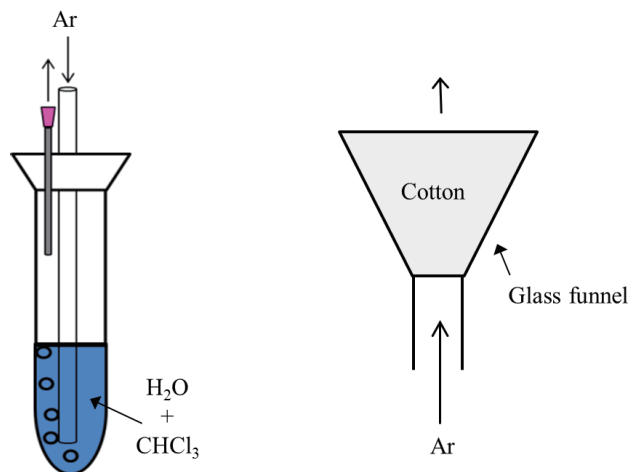


Fig. 7 The pattern diagrams of a trap: (a) wet type and (b) dry type

Fig. 7 (a) , (b) それぞれの捕集器を用いた結果を記す．Fig. 7 (a) の捕集器は，試験管内に水と $CHCl_3$ を入れ，生成物が含まれる Ar ガスを液体内に通すことにより，各液体に生成物を溶解させて捕集するものである．(a) の捕集器を用いて生成物の捕集を試みたが， $CHCl_3$ が蒸発してしまい，さらに，残された水の中に生成物を確認することはできなかった．次に，Fig. 7 (b) の捕集器は，ガラス製漏斗に綿をつめて作製したものである．試料 KI 0.20g を Ar プラズマ中に設置したとき，トラップ内の綿に，黄色い生成物が付着していることを目視で確認した． $CHCl_3$ を用いて，黄色い生成物の抽出を試みたところ， $CHCl_3$ 溶液が黄色く着色することを確認した．しかし，綿には，多量の黄色い生成物が残っており，水で抽出すると，完全に溶解した．次に，試料 KI 0.05 g を Ar プラズマに設置したとき，トラップ内の綿に，黄色い生成物の付着は確認できなかった．

4.5 生成物分析

生成物分析は紫外可視分光光度測定装置を使用し行った．最初に， $CHCl_3$ ， CCl_4 ，水を溶媒に KI， I_2 を溶質にした溶液を作製し，紫外可視分光光度測定装置により，各波長における吸光度(Abs)の測定を行った．測定結果を Fig. 8 に示す．

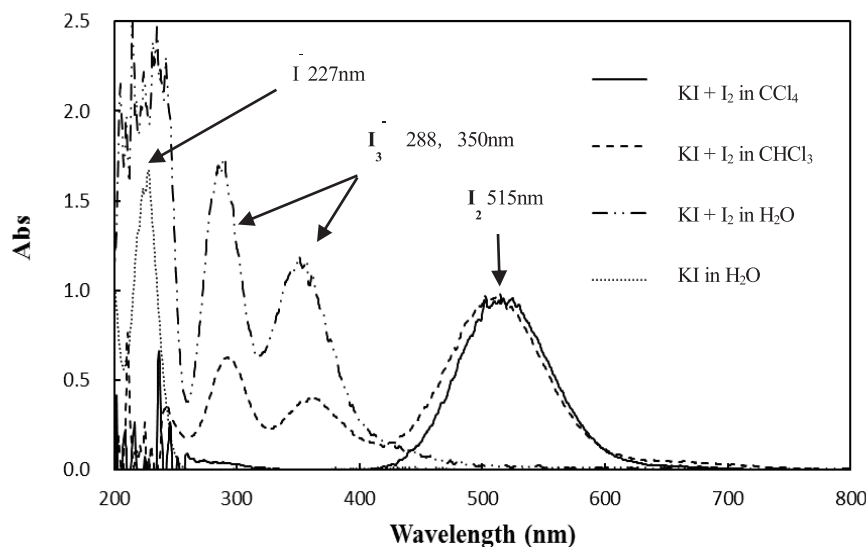


Fig. 8 The result of absorption spectrochemical analysis

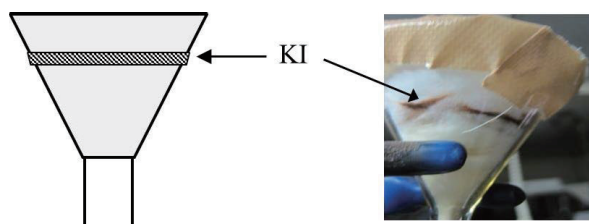
CHCl₃にKIとI₂を添加した系での測定において288 nm, 350 nm, 515 nmに極大がみられた。CCl₄にKIとI₂を添加した系においては, 515 nmのみに極大が見られた。水に, KIとI₂を添加した系において, 227 nm, 288 nm, 350 nmに極大が見られた。ここで, CHCl₃及びCCl₄において見られた515 nmの極大はI₂の吸収に相当することが知られている⁽³⁾。水を溶媒にした場合, 無極性であるI₂は水に溶解しないため, 515 nmに極大が観察されないと考える。KIは水には溶解するが, CHCl₃やCCl₄には溶解しないため, 水を溶媒にしたときのみ見られる227 nmの極大は, KIに起因すると考える。さらに, 水溶液中においては, KIとI₂は式(2)のようにI₃⁻生成を伴う化学平衡状態であることから, 288 nm, 350 nmの極大はI₃⁻の吸収に相当すると推測する。CHCl₃は僅かであるが極性を持つため, CHCl₃溶媒中でI₃⁻が溶解し288 nm, 350 nmに極大が観察されたと考える。



4.4(b)の実験において, 試料KI 0.20 gからの生成物を溶かしたCHCl₃溶液は, 288 nm, 350 nm, 515 nmに極大をしめすことが観察された。

4.6 I₂トラップの作製

4.4(b)の実験において, 試料KI 0.05 gからの生成物は見られず, KI 0.20 gにおいて見られた理由として, KI 0.05 gの場合, 高温のArプラズマ中で生成したI₂が気化した状態で綿に付着せず大気中へ拡散したと予想する。KI 0.20 gの場合, KI 0.05 gに比べArプラズマ中で気化したKIの量が多く, トラップ内の綿にKIが付着したことにより, 気化したI₂がKIに捕捉され, I₃⁻が生成し, 黄色い生成物が捕集されたと考える(2)式。そこで, Fig. 9に示すように, 10% KI水溶液を綿に吹き付け乾燥させたものを, トラップ内の綿で挟んだものを作製した。このトラップを使用し, KI 0.05 gの実験を行った。この時, トラップ内のKI層は, Arプラズマ生成後, 急速に赤紫色を呈した。トラップ内のKI層からCCl₄を用いた抽出によりI₂の捕集を確認した。

Fig. 9 The pattern diagrams and photograph of I₂ trap

5. 結 言

本研究は、Ar プラズマ中におけるヨウ素化合物の反応を明らかにし、KI を含むトラップによる微量のヨウ素を捕集する新たな手法を考案した。本研究成果により、ヨウ素を比較的容易に、尚且つ安全に単離捕集する手法を確立したと考える。

文 献

- (1) 斎藤勝裕 “東日本大震災後の放射性物質汚染対策” NTS (2014) pp. 161-1172.
- (2) 独立行政法人日本原子力研究開発機構 “平成 24 年度地層処分技術調査等事業高レベル放射性廃棄物処分関連先進的地層処分概念・性能評価技術 高度化開発 -原子力事故廃棄物の処理・処分に係る対応- 報告書 ” (2013 pp.2.1-1 -2.1-3).
- (3) JIS K 0102:2013 (工場排水試験方法) pp. 121-124.
- (4) 横山正孝 “ヨウ素化合物の機能と応用展開” シーエムシー出版 (2011) pp.15-27.
- (5) 藤田順治 プラズマ・核融合学会誌, 第 69 巻, 第 1 号 (1993) pp. 27-33.
- (6) 八坂保能, 板谷良平 プラズマ・核融合学会誌, 第 69 巻, 第 4 号 (1993) pp. 336-342.
- (7) NIST Atomic Spectra Database, (http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html), (参照日 2016 年 2 月 28 日).
- (8) R. L. Platzman, J. Phys. Radium., vol. 21 (1960) pp.853-858 .
- (9) 砂川武義 福井工業大学研究紀要. 第一部 第 36 巻 (2006) pp. 265-270.

(平成 28 年 3 月 31 日受理)