

LiCl-KCl 熔融塩中のヨウ素、臭素の A 型ゼオライトによる吸着挙動の分子動力学計算による検証

○魚住 浩一^{1,2}、河村 雄行³、杉原 圭²、小山 正史¹、寺井 隆幸²

¹ 電力中央研究所 (〒201-8511 東京都狛江市岩戸北 2-11-1)

² 東京大学工学系大学院 原子力国際専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

³ 岡山大学大学院 環境生命科学 環境科学専攻 (〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)

【緒言】 金属燃料の乾式再処理では、溶媒である熔融 LiCl-KCl 共晶塩中に蓄積した核分裂生成物 (FP) を A 型ゼオライトに選択的に吸着させることで、熔融塩を浄化することが検討されている。A 型ゼオライトの組成は、Na が吸着している場合には $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$ のように表され、Al、Si、O からなるカゴ状の骨格構造 (ゼオライトケージと称する) を有し、その内部に熔融塩中の陰イオンが吸着されることが分かっている^[1]。そこで、ヨウ素 (I)、臭素 (Br) などの熔融塩中で陰イオンとして存在する FP 元素の A 型ゼオライトへの吸着挙動を調べたところ、I はゼオライト中での $I/(I+Cl)$ 比が熔融塩中での値に比べて大きくなり、いわば、I がゼオライト中で濃縮される現象が見られた^[2]。一方で、I と同じハロゲン族である Br では、このような選択的吸着性はほとんど見られなかった。そこで、この I の選択的吸着性を計算科学的手法により考察することを目的として、分子動力学 (MD) 計算による検証を行った。

【方法】 本研究では式 (1) に示す原子間ポテンシャルモデル^[3]を用いた。

$$u_{ij} = \frac{z_i \cdot z_j \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}} - \frac{c_i \cdot c_j}{r_{ij}^6} + f_0 \cdot (b_i + b_j) \cdot \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) + D_{1ij} \cdot \exp(-\beta_{1ij} \cdot r_{ij}) + D_{2ij} \cdot \exp(-\beta_{2ij} \cdot r_{ij}) \quad (1)$$

ここで、式 (1) 右辺の 4、5 項目は共有結合項であり、共有結合が無視できないゼオライト骨格の Al-O 間および Si-O 間のみを用いた。

本 MD 計算では、系内の各原子間ポテンシャルの積分値が、各原子がバラバラに存在する場合に対するエンタルピー変化に相当することを利用し、以下の 2 つのステップにより検証を行った。なお、MD 計算には MXDORTO^[4]を用いた。

1. ハロゲン元素およびアルカリ元素のパラメータの決定

A 型ゼオライトに吸着されるハロゲン元素は、電荷を均衡させるため、常にアルカリ元素などの陽イオンを伴う。そこで、ゼオライト内に吸着されるハロゲン元素 (Cl, Br, I) およびアルカリ元素 (Li, Na, K) の元素パラメータ (式 (1) 中の a, b, c) を、これらの元素からなるアルカリハロゲン化物の密度を超高圧下でのものも含めて文献値^[5]と比較することで、フィッティングにより決定した。また、これらの元素からなるアルカリハロゲン化物の格子定数および生成エンタルピーの温度依存性を文献値^[5,6]と比較することで、選択したパラメータの妥当性を確認した。

2. アルカリハロゲン化物を含む A 型ゼオライトのエンタルピー計算

次に、A 型ゼオライト中にこれらのアルカリハロゲン化物が一定量存在する場合の MD 計算を行い、塩化物-臭化物の混合系と塩化物-ヨウ化物の混合系とでの生成エンタルピーの違いから、I と Br の吸着性の違いを説明できるかを調べた。なお、ゼオライト骨格を構成する Al、Si、O のパラメータには、粘土鉱物であるバイデライトでの挙動評価のために選定したもの^[3]を、骨格内の Al と Si の比率の違いに対応して修正したものを用いた。なお、これらのパラメータの妥当性は、ゼオライトの格子定数を文献値と比較することで確認した。

【結果】 選定した元素パラメータを用いて算出された室温付近でのアルカリハロゲン化物の密度は、文献値との差が 0.6% 以下となった。また、これらのアルカリハロゲン化物は NaCl 型の立方晶となるが、計算された各軸 (a, b, c 軸) の格子定数の差は 0.05% 以下と、ほぼ等しくなった。更に、500K までの熱膨張による格子定数の変化および 800K までの生成エンタルピー変化は、それぞれ文献値との差が 0.9% 以下および 0.5kJ/mol 以下となった。よって、選定した各元素のパラメータが妥当であることが確認された。

次に、系内のアルカリ元素が全て Li あるいは全て K で、A 型ゼオライトのケージ当たり 9 個の LiCl あるいは KCl が存在している系において、これらの Cl を Br あるいは I で置き換えていった場合のエンタルピー変化 (即ち、ハロゲンが全て Cl の場合と、全て Br あるいは I である場合との内挿値との差) を求めた。この結果を図 1 に示す。Cl-I 混合系では系の生成エンタルピーが有意に減少しており、系内の I/(Cl+I)比が小さい側では塩中に比べてゼオライト中の I/(Cl+I)比が増加すること、即ち I が選択的に吸着されることが裏付けられた。一方で Cl-Br 混合系では系の生成エンタルピーがほとんど減少せず、Br の選択的吸着性が見られないことと一致した。なお、これらの傾向はカチオンが Li の場合の方が K の場合よりも顕著であり、この差は両イオンの大きさの違いに起因するものと思われる。

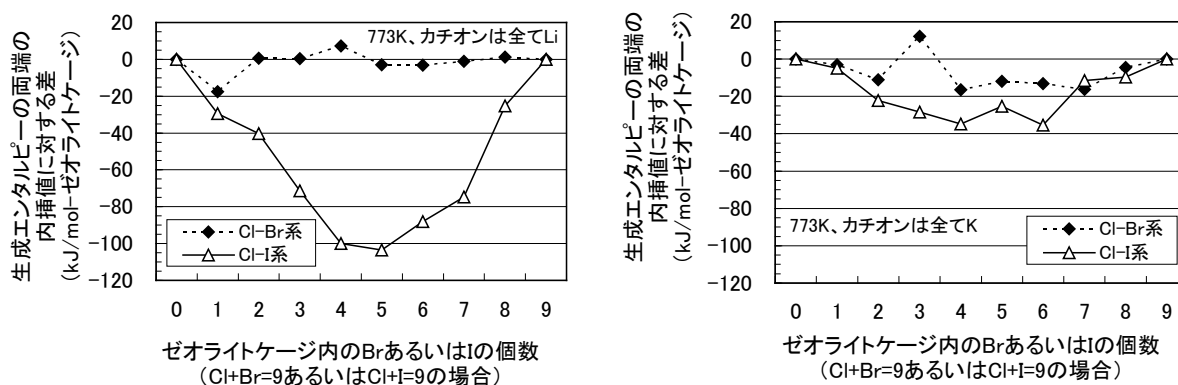


図 1 アルカリハロゲン化物をケージ内に含む A 型ゼオライトの生成エンタルピーのハロゲン組成の違いによる変化 (左: カチオンは全て Li、右: カチオンは全て K)

【参考文献】

- [1] T. Tsukada and K. Takahashi, *Nucl. Technol.*, **162**, 229 (2008).
- [2] K. Uozumi, et al., *J. Nucl. Mater.*, **447**, 233 (2014).
- [3] M. Nakano, et al., *Applied Clay Science*, **23**, 15 (2003).
- [4] 河村雄行, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange, #029 (1996).
- [5] K. Herausgeber et al., eds., *Landolt-Börnstein*, Springer-Verlag (1974).
- [6] MALT for Windows, 科学技術社 (2004).