

第10回あいちシンクロトロン光センター事業成果発表会

軟X線 XAFS 並びに光電子分光法による ALPS 沈殿系廃棄物のリン酸塩固化体構成元素の 電子状態解析

東京工業大学科学技術創成研究院・中瀬正彦

日立GE・森貴宏

研究背景

- 福島第一原子力発電所の汚染水処理プロセスから沈殿廃棄物(スラッ ジ)が発生しており、高性能容器は寿命を迎えようとしている
- ALPS (Advanced Liquid Processing System)の構成図





増設ALPS炭酸塩スラリーに含まれる放射性核種(JAEA)

福島第一原子力発電所汚染水処理で発生する廃棄物

沈殿廃棄物は、水処理二次廃棄物の中でもリスクが高い。ALPSで発生する鉄共沈スラリーと炭酸 塩スラリーは発生量が多い。ALPS稼働中であり、沈殿廃棄物は今後も増加する。

発生元	内容物、主要成分	代表核種の濃 度	発生量*	貯蔵形態·保管場所
除染装置 (AREVA)	硫酸バリウム(66%) フェロシアン化物	⁹⁰ Sr: 2×10 ⁷ Bq∕g	597m ³ (上澄み水含)	プロセス主建屋-造粒固化 体貯蔵槽D(標高10m)
(既設)多核種 除去設備 (既設ALPS)	鉄共沈スラリー: FeO(OH)・H ₂ O(75%)	⁹⁰ Sr: 1 × 106Bq∕cm ³	HIC366基 955m ³	高性能容器(HIC)・ セシウム吸着塔一時保管施 設(第二施設 第三施設)(標
	炭酸塩スラリー: CaCo ₃ 、Mg(OH) ₂ (比は原水成分に依存)	⁹⁰ Sr: 4×10 ⁷ Bq∕cm ³	HIC931基 2,493m ³	高>30m)
増設多核種 除去設備 (増設ALPS)	炭酸塩スラリー: CaCo ₃ 、Mg(OH) ₂ (比は原水成分に依存)	⁹⁰ Sr: 4 × 10 ⁷ Bq/cm ³	HIC957基 2,430m ³	
【参考】 蒸発濃縮装置	炭酸カルシウムスラ リー	⁹⁰ Sr: 1 × 10 ⁷ Bq∕cm ³	68m ³	横置きタンク(完成型)・ H2西(標高>30m)

※:2017/7/5集約の発生数・量。ALPSスラリー量はHICの容量2.61m3/基で換算。

廃棄体化手法の候補

固化技術	廃棄物の配合	比	一軸圧縮強度	741	水への浸出率		水素発生量	
セメント	40wt%で 固化可能	0	OPC : 4.5MPa BB : 4.8MPa (配合比 : 40wt%)	0	OPC : Co 0.28%、Ni, Eu <0.14% BB : Co, Ni, Eu <0.14% (配合比 : 40wt%)	0	OPC : 0.20 BB : 0.16 (配合比 : 40wt%)	Δ
			OPC : 15.5MPa BB : 14.0MPa (配合比 : 30wt%)	0	OPC : Co 0.38%、Ni, Eu <0.19% BB : Co, Ni, Eu <0.19% (配合比 : 30wt%)	0	-	_
ジオポリマー	40wt%で 固化可能	0	16.9MPa (配合比:40wt%)	0	Co, Ni <0.01% Eu <0.02% (配合比 : 40wt%)	0	0.12 (配合比 : 40wt%)	Δ
ガラス	35wt%で 固化可能	Δ	- (※2)	l	Cs, Sr, Eu, N, Co <0.2% (配合比:35wt%)	0	- (※4)	0
溶融	溶融不可(配合比 100wt%)	×	_	I	_	_	-	-
焼結	50wt%で 固化可能	0	- (※2)		Co 0.003%, Ni 0.01%, Eu 0.001% (配合比 : 50wt%)	0	- (※4)	0
ペレット成型	80wt%で 固化可能	0	- (※2)		- (**3)		- (※4)	Ø
適用可能性	廃棄物をより多く配合で ことが良く、40wt%を超え 合を優、40wt%を良、40w 満を可の目安とする。	きる .る場 vt%未	固化体自体の強度が高いこ 良く、3MPa以上を優、1.47M 上を良の目安とする。	ことが IPa以	浸出率が小さいことが良く、0.1%以 優、1.0%以下を良の目安とする。	してを	G値が小さいことが良く を用いない場合を優、 下を良、0.1を超える場 可の目安とする。	、水 0.1以 合を

リン酸塩固化体の適用性について検討

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業、

①アパタイトセラミックスによるALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発(R1-R3) → 日立GEと連携 ②福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価(R3-R5) 4 アパタイト・リン酸塩固化体による放射性核種固定化

〇 ハイドロアパタイト Ca₅(PO₄)₃(OH)₁
・脊椎動物の歯や骨の主要成分 ・多分野で利用 ・研究事例が豊富
・低溶解性 ・高熱耐久性 ・高放射線耐性 ・多様な元素を取り込める
・低温合成可能 ・安価 ・構造水を含まない ・インドラム式プロセス
・処理対象の沈殿系廃棄物組成とリン酸塩の相性が良い
・Mgが含まれるとウィットロッカイトなど多様なリン酸塩が形成される
・Feが含まれるとアモルファス状の化合物が得られやすい

○ 典型的なアパタイトの組成式
M1₄ M2₆(ZO₄)₆X₂



S. Pratheep Kumar et al., 2012

Natalie J. Flora etaal., 2010





アパタイト・リン酸塩固化体化のアプローチ



・骨格の主要構成元素の状態;組成や安定化処理、浸出処理後の変化
・ドーパントがどのように固定化されているのか、どの程度安定か
・(最終的には)工学適用性、プロセス概念設計

これまでにSPring-8、Photon factoryでのXAFS測定を実施 <u>主要骨格元素のMgのXAFSは未取得</u>

Mg,Ca, Fe系リン酸塩固化体の典型的な合成スキーム



	Ca	Mg	Fe	Р
	5	0	0	- 3-10
Ca Carbonate	4	1		
waste	3	2		
	2	3		
	1	4		
	5	0	1	
Iron hydroxide	4	1		
waste	3	2		
	2	3		
	1	4		

	Temp [°C]	Pressure [MPa]	Time [h]	
	300		3, 6	
Cintoring	500	0		
Sintering	700	0		
	1000			
		10		
Cold Sintering	200	20	1 0	
Press	500	30	1,3	
		40		

ドーパント; Cs, Sr, Eu, Ce(3+ or 4+), U(4+ or 6+), Th

XAFS;

Cs, Sr, Eu, Ce SPring-8 BL22 or PF BL27B(透過法、蛍光法) Ca, P PF BL27A(全電子収量法) Mg; Aichi-SR BL1N2(蛍光法、全電子収量法)

7

合成の様子







- ・Ca/Mg系リン酸塩は白色
- Ca/Mg/Fe系リン酸塩は橙色
- ・多様な条件で合成し、XRDによる 同定完了
- →Caが多いとアパタイト過疎の前 駆体、Mgが含まれるとストルバイ トやウィットロッカイト、Feが入る と非晶質化しやすい
- ・成型体は良好なものが得られた が粒が見られた。





アメリカ原子力学 会の手法による 動的浸出試験な ど

*含有物はSPring-8で測定













U4+;硝酸ウラニル水溶液を ヒドラジン添加条件で電解還元



BL1N2 軟エックス線XAFS



Mg-XAFS



・チャージアップ対策により蛍光法と全電子収量法のスペクトルは概ね一致
・ホワイトライン形状、XAFS振動が若干異なるようにも見える
・最表面とバルクのMgの状態の違いが反映されている可能性がある



BL6N1 光電子分光





- ・チャージアップ対応、中和銃の効き具合を確 認→今回は使用しないこととした
- ・ペレットはCa:Mg:Fe:P=2:3:1:5を700℃ 焼成してウィットロッカイト化したものを 蒸留水で浸出処理し、表面の微結晶をふき 取り、オーブンで乾燥させたものを測定。 角度変調でXPSスペクトルを取得。

Aichi SR BL6N1

- •Photon Factory BL27Aでの既往測定に合わせて入射光は3000 eVとした。
- ・入射光に対して直面した向きを0°とし、0、30、60℃に角度変調してスペクトルを取得した

XPS



まとめと今後の予定

・福島第一原理職発電所で発生する汚染水二次廃棄物であるALPS沈殿系廃棄物について、リン酸塩固化体化の検討を進めている。初めてMg-XAFSを取得した
チャージアップ対策により、全電子収量法と蛍光法の微妙なスペクトルの違いから、最表面とバルクでのMgの状態の変化がみられる可能性が示唆された

 水への浸出処理によって表面が変化した模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩固化体の 成型体について、目論見通り角度変調XPSによりスペクトルが変化することが確認された。

・知見を反映させて浸出挙動との相関、長期安定性について議論する

・廃棄体の<u>長期安定性</u>や<u>耐放射線性</u>などに関するさらなる詳細を理解し、工学適用性 検討、処分場設計に反映させる

・あいちシンクロトロン光センターの施設にて、良好なデータが取得できることが確認された。加えて、造詣の深いビームライン担当者との議論が大変有益だった。

Q & A

・本発表は文科省英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業、課題解決型廃炉研究プログラム(代表;東工大竹下健二、分担;電中研、原子力機構、再委託;日立GE、R1-R3)、「アパタイトセラミックスによるALPS沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発」の成果を含む。

・同プログラム(代表;東工大中瀬正彦、分担;原環センター、岡山理科大、東北大、 原子力機構、R3-R5)、「福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブ リッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価」で推進される。