



# 軟 X 線 XAFS 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

中瀬正彦<sup>1</sup>, 針貝美樹<sup>1</sup>, 森貴宏<sup>2</sup>

1 東京工業大学, 2 日立 GE ニュークリア・エナジー株式会社

キーワード：軟 X 線 XAFS, XPS, リン酸塩固化体, 福島第一原子力発電所事故

## 1. 測定実施日

2021 年 7 月 26 日	BL1N2	(2 シフト)
2021 年 7 月 27 日	BL1N2	(2 シフト)
2021 年 9 月 28 日	BL1N2	(2 シフト)
2022 年 2 月 24 日	BL6N1	(2 シフト)

## 2. 概要

福島第一原子力発電所事故により発生した放射性廃棄物のうち、特に汚染水浄化工程で発生しているスラッジ系廃棄物のリン酸塩固化に関する XAFS 並びに XPS 測定を実施した。スラッジの元素組成や特性を活用し、幾つかの有利な点を有するリン酸塩固化を検討している。主成分の Mg、Ca、Fe のリン酸塩について、Cs、Sr、希土類元素をドープしたものについて、リン酸塩沈殿の焼成体、一軸圧縮焼成体の物性と各元素の電子状態や局所構造との相関を明らかにし、最終的には工学適用を目指している。

## 3. 背景と研究目的

福島第一原子力発電所 (1F) では高放射核種を含む汚染水が様々な方法で処理されている。この水処理 2 次廃棄物の大部分を占める ALPS 沈殿系廃棄物 (炭酸塩スラリー( $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ ), 鉄共沈スラリー( $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )) には、大量の  $^{90}\text{Sr}$  の他、 $^{137}\text{Cs}$  や  $^{54}\text{Mn}$ 、 $^{60}\text{Co}$  も含まれる。廃棄物固化が必要であるが、脱水固化、セメント固化、ジオポリマー固化は残存した水分の放射線分解による水素発生が避けられない。ガラス固化は  $1000^\circ\text{C}$  以上の高温処理のため Cs の揮発が避けられない。そこで、低温固化可能なアパタイトといったリン酸塩化合物により ALPS 沈殿系廃棄物の主成分の Ca、Mg、Fe、微量の Cs、Sr、Eu (発熱性元素の Am の模擬)、4 価の Ce (Pu の模擬)、U の固化・安定化実験を行ってきた[1]。更に産学連携により、最終的には実規模リン酸塩固化体製造プロセス構築を目指している。このためにはリン酸塩固化体の骨格を形成する元素、またドープされた元素の状態、水などと接触した際の変化、といった特性を理解することが必要となる。本課題では未取得であった Mg、更に Al 系リン酸塩固化体等の XAFS、XPS 測定を行った。XPS では成型体化した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体を純粋に浸して浸出処理後の試料について、深さ分解 XPS での結合エネルギーの評価を実施した。

## 4. 実験内容

XAFS 測定は全電子収量法並びに蛍光法により、Al、Mg の K 吸収端を用いて測定した。全電子収量法では吸収スペクトルに顕著なチャージアップの影響が見られたため、表面にピンセットで浅く傷をつけた In 箔に微量のリン酸塩試料をスパチュラですり込み、これをカーボンテープで金属製サンプルホルダーに貼って測定した。XPS では模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体と、その沈殿乾燥体を  $700^\circ\text{C}$  で 6 時間焼成したものを一軸圧縮により成型体化し、一晚純水と接触させて浸出処理後に再度乾燥させて測定した。入射光は  $3000\text{eV}$  に固定し、試料ホルダーの角度変調により P1s、O1s、Ca2p、Ca2s、Fe2p、Mg 1s 等の軌道の深さ方向の情報を得た。なお、今回の測定では中和銃は用いなかった。

## 5. 結果および考察

Fig.1 に多様な条件で合成した ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の固化体の Mg-XAFS スペクトルを示した。Fig.1(1)では Ca、Mg、P をモル比で 2 : 3 : 3 で作成したリン酸塩固化体、ALPS 沈殿系廃棄物である炭酸

塩沈殿の模擬体( $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の混合物)、市販の  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を比較した。リン酸塩、炭酸塩スラリー、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  では XANES 領域が大きく異なることが分かる。Fig. 1(2)に示すようにリン酸塩の割合を増やすと、EXAFS 領域は大きく変化せず、ホワイトラインは  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  に近い形状となった。このことから、おそらく共存する  $\text{Ca}^{2+}$  はリン酸濃度の上昇とともに安定なリン酸塩化合物を形成するが、これに伴い  $\text{Mg}$  についてはリン酸塩化合物に加えて、水酸化物の形成も促進されたと考えられる。一方で、Fig.1(3)のようにリン酸塩濃度が低い模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体では、焼成処理しても XAFS スペクトルは大きくは変化しなかった。一方で粉末 XRD 回折では同条件の試料では回折パターンの変化がみられる。たがって、 $\text{Mg}$  成分はリン酸塩を添加した段階で構造変化し、その後焼成による安定化処理により別の構成元素に由来する構造変化は見られても、安定な  $\text{Mg}$  のリン酸塩の局所構造は大きく変化しないことが示唆される。

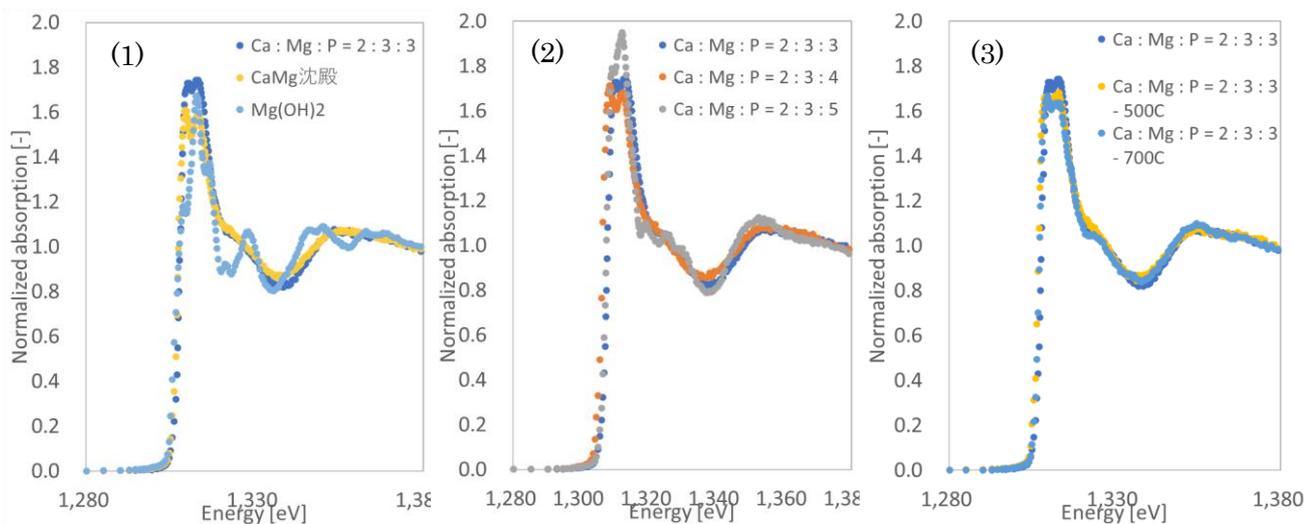


Fig.1 各条件で合成したリン酸塩固化体中の  $\text{Mg}$ -XANES スペクトル

次に  $\text{Ca} : \text{Mg} : \text{Fe} : \text{P} = 2 : 3 : 1 : 5$  に調整して合成したリン酸塩固化体を  $700^\circ\text{C}$  で 6 時間焼成した試料を蒸留水を用いて浸出処理した試料について、入射光の角度を  $0^\circ$ 、 $30^\circ$  とした際の XPS スペクトルを Fig.2 に示す。入射角度が  $30^\circ$  による表面付近の浅い位置よりも、入射角度が  $0^\circ$  によるより深い位置での各軌道の運動エネルギーの方が高く、表面付近では結合エネルギーが低い化合物が存在する可能性が示唆された。表面では溶解した構成成分の皮膜形成、溶出成分が水酸化物の形で付着している可能性が示唆される。チャージアップ具合が角度により変化する可能性も考えられるため、試料の薄膜化や適切な材料での導電処理といった工夫と更なる検証も望まれる。

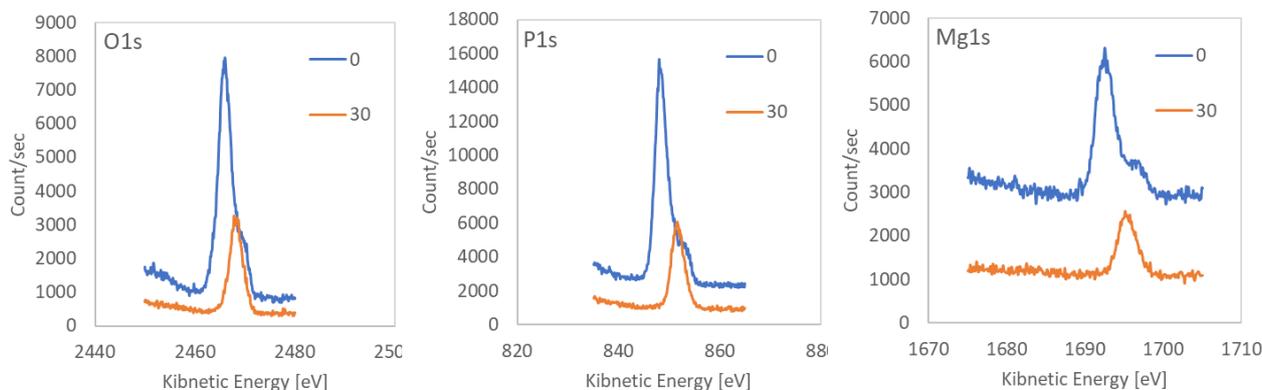


Fig.2 リン酸塩固化体の角度変調測定による XPS スペクトル

## 6. 今後の課題

1F で発生した廃棄物のリン酸塩固化体を始めとした安定固化体探索とその物性評価、メカニズム解明

のため、更に系統的な構造、電子状態評価を放射光 XAFS やラボ機でのデータ取得を継続し、浸出試験結果と、深さ分解の XPS 実験データから、浸出モデルの構築と安全評価まで展開する。最終的には工学プロセス化とその実機適用を目指して研究開発を継続する。

## 7. 参考文献

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業、令和3年度成果報告書、R03I041「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」、JAEA CLADS