

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
(委託研究)

—令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—
Development of Stable Solidification Technique of ALPS Sediment Wastes
by Apatite Ceramics
(Contract Research)
- FY2021 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project -

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター
東京工業大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Tokyo Institute of Technology

March 2023

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課
〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

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
(委託研究)

—令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター

東京工業大学

(2022年12月2日受理)

日本原子力研究開発機構 (JAEA) 廃炉環境国際共同研究センター (CLADS) では、令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 (以下、「本事業」という) を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所 (1F) の廃炉等を始めた原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和元年度に採択された「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」の令和元年度から令和3年度の研究成果について取りまとめたものである。本課題は令和3年度が最終年度となるため3年度分の成果を取りまとめた。

本研究は、1Fにおいて大量に発生している水処理2次廃棄物のうち、長期的な安定化措置が求められている多核種除去設備 (ALPS) 沈殿系廃棄物中の放射性物質をアパタイトセラミックスに安定固定化する技術の確立を目的としている。大規模なアパタイト固化体製造が可能な方法として沈殿法を選び、模擬 ALPS 沈殿系廃棄物から作製したアパタイト及びリン酸塩化合物の合成物や成型体の組成、構造、浸出性能等を調べ、ゼオライト処理したリン酸塩化合物固化体が安定化処理に適していること、また、Cs、Sr、Eu、U等の模擬 FP 元素が沈殿法の条件で安定固定化できることを確認した。さらに、アパタイト固化体製造プロセスの確立のため、小規模及び工学規模のアパタイト固化体の製造試験を行い、合成・洗浄・加熱・固化の各工程での最適条件及び物質収支を明らかにし、耐浸出性の高い固化体作製が可能な炭酸塩スラリーと鉄共沈スラリーの同時固化プロセスを開発した。以上の成果に基づき、実規模製造プロセスの基本設計における課題抽出及び製造装置・安全対策装置の設計条件をまとめるとともに、固化体からの水素発生試験を行い、セメント固化体よりも水素発生が大幅に抑制されることを確認した。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東京工業大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Development of Stable Solidification Technique of ALPS Sediment Wastes by Apatite Ceramics
(Contract Research)
— FY2021 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Tokyo Institute of Technology

(Received December 2, 2022)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2021.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (1F), Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2019, this report summarizes the research results of the “Development of stable solidification technique of ALPS sediment wastes by apatite ceramics” conducted from FY2019 to FY2021. Since the final year of this proposal was FY2021, the results for three fiscal years were summarized.

The present study aims to establish an apatite solidification process of radioactive sediment wastes, which were generated from the ALPS process manipulating the large amount of contaminated water from 1F. We selected the precipitation method and post stabilization for engineering-scale process. Investigation on composition, structure and elution properties of apatite and related phosphate waste forms fabricated from the simulated ALPS sediment wastes were implemented. Addition of zeolite was effective for Cs stabilization, and high stability of Sr, Eu and U were confirmed as well. Furthermore, small-scale and engineering-scale fabrication tests of apatite and phosphate waste form were implemented, and the mass balance of the process including synthesis, washing, sintering, and solidification were obtained, and the development of solidification process of both iron precipitation slurry and carbonate slurry simultaneously was successful. Based on these results, the issues of basic design, and design conditions of facility and safety apparatus were summarized for full-scale process. Hydrogen generation from the fabricated phosphate waste was less than that of cement waste. The priority of the apatite and phosphate waste forms were confirmed.

Keywords: Apatite, Phosphate, ALPS Sediment Waste, Mass Balance, Basic Process Design, Hydrogen

This work was performed by Tokyo Institute of Technology under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2. 平成 30 年度 採択課題	2
3. 令和元年度 採択課題	5
4. 令和 2 年度 採択課題	8
5. 令和 3 年度 採択課題	10
付録 成果報告書	13

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
Appendix Result Report	13

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究センター(以下、「CLADS」という。現：廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。)に係る研究開発を進めている。

また、平成29年4月にCLADSの中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後はCLADSを中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

- 共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
- 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
- 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
- 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (~R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1~)	産業技術総合 研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペダスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立GE ニュークリ ア・エナジー
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	竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (~R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1~)

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とティアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (~R2. 3. 31) 竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）
令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英共同研究）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

令和2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍 (～R4. 7. 31) 村上 健太 (R4. 8. 1～)	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料 研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
β 、 γ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

5. 令和3年度 採択課題

令和3年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和3年3月16日～令和3年5月17日（課題解決型）
 令和3年4月13日～令和3年7月1日（国際協力型 日英共同研究）
 令和3年7月12日～令和3年8月18日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）、2 課題（日露）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英・日露共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太郎	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学研究機構
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	中瀬 正彦	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	浅間 一	東京大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和元年度から令和 3 年度の研究成果について取りまとめたものである。本課題は令和 3 年度が最終年度となるため 3 年度分の成果を取りまとめた。

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
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	竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録
成果報告書

This is a blank page.

令和 3 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

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

(契約番号 R03I026)

成果報告書

令和 4 年 3 月

国立大学法人東京工業大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人東京工業大学が実施した「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」の令和元年度から令和 3 年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略	xiii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 実施体制	2-3
3. 実施内容及び成果	3. 1-1
3.1 アパタイトの合成手法確立と構造解析	3. 1-1
3.1.1 模擬FP元素のアパタイトセラミックスへの安定固定化に関する研究	3. 1-1
3.1.2 アパタイトの組成・構造解析に関する研究	3. 1-7
3.2 アパタイト固化体の成型体作製と金属溶出挙動	3. 2-1
3.2.1 アパタイト成型体の作製に関する研究	3. 2-1
3.2.2 アパタイト固化体の成型温度・圧力に関する研究 (再委託先：電力中央研究所)	3. 2-8
3.3 アパタイト合成小規模プロセスフロー試験 (再委託先：電力中央研究所)	3. 3-1
3.3.1 令和2年度の研究概要	3. 3-1
3.3.2 リン酸塩化合物の固化体製造プロセスの改良 (令和3年度)	3. 3-1
3.3.3 まとめ	3. 3-98
3.4 アパタイト工学規模製造試験 (再委託先：電力中央研究所)	3. 4-1
3.4.1 令和元年度の研究概要	3. 4-1
3.4.2 令和2年度の研究概要	3. 4-1
3.4.3 令和3年度のアパタイト工学規模製造試験	3. 4-1
3.4.4 まとめ	3. 4-23
3.5 アパタイト固化体の水素発生試験 (連携先：原子力機構)	3. 5-1
3.5.1 目的	3. 5-1
3.5.2 令和3年度の実施内容	3. 5-1
3.5.3 試験方法と試験条件等	3. 5-1
3.5.4 結果と考察	3. 5-5
3.5.5 まとめ	3. 5-7
3.6 アパタイト実規模製造装置の基本設計	3. 6-1
3.6.1 令和2年度までの実施内容及び成果 (概要)	3. 6-1
3.6.2 令和3年度実施内容及び成果	3. 6-2
3.6.3 まとめ	3. 6-15
3.7 研究推進	3. 7-1
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

事業代表者

国立大学法人東京工業大学

教授

塚原 剛彦

教授

竹下 健二

助教

中瀬 正彦

特任専門員

内海 和夫

委託先

一般財団法人電力中央研究所

副研究参事

土方 孝敏

主任研究員

金川 俊

連携先

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

ディビジョン長

駒 義和

主査

加藤 潤

技術副主幹

大杉 武史

課長

曾根 智之

グループリーダー

黒木 亮一郎

表一覧

表 1	1F の水処理二次廃棄物.....	x iii
表 1-1	1F の水処理二次廃棄物.....	1-1
表 3. 1-1	Ca、Mg、Fe のリン酸塩固化条件と得られたリン酸塩化合物.....	3. 1-3
表 3. 1-2	各条件で合成したリン酸塩固化体と同定物.....	3. 1-14
表 3. 2-1	浸出試験に用いたリン酸塩セラミックスの化学量論比.....	3. 2-4
表 3. 2-2	模擬炭酸塩スラリーからリン酸塩セラミックスへの Sr 及び Cs 沈降率.....	3. 2-4
表 3. 2-3	各元素の浸出係数.....	3. 2-4
表 3. 2-4	各元素の浸出率.....	3. 2-4
表 3. 2-5	各元素の規格化浸出率.....	3. 2-4
表 3. 2-6	Ca、Mg、Fe 系リン酸塩化合物での浸出試験結果.....	3. 2-5
表 3. 2-7	浸出試験の分類.....	3. 2-8
表 3. 2-8	小規模プロセスフロー試験により作製した固化体試料のサイズと重量.....	3. 2-11
表 3. 2-9	小規模プロセスフロー試験により作製した浸出試験用固化体試料に含まれる 元素量.....	3. 2-11
表 3. 2-10	小規模プロセスフロー試験により作製した固化体試料の浸出試験の積算時間 と浸出液量.....	3. 2-11
表 3. 2-11	ゼオライト処理なし及びゼオライト処理ありの固化体の各元素の <i>L</i> 値.....	3. 2-14
表 3. 3-1	模擬炭酸塩スラリー溶解試験の試験条件.....	3. 3-2
表 3. 3-2	FeOOH 溶解試験の試験条件.....	3. 3-3
表 3. 3-3	溶解温度による FeOOH の溶解試験の試験条件.....	3. 3-5
表 3. 3-4	模擬炭酸塩スラリーを出発物質としたリン酸塩化合物合成プロセスの最適化 試験の条件（合成）.....	3. 3-14
表 3. 3-5	模擬炭酸塩スラリーを出発物質としたリン酸塩化合物合成プロセスの最適化 試験の条件（洗浄）.....	3. 3-14
表 3. 3-6	模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験の試験条件 （加熱）.....	3. 3-15
表 3. 3-7	所定の C/P でのリン酸塩化合物の XRD パターンと赤外線吸収スペクトル （IR）の結果.....	3. 3-17
表 3. 3-8	模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱物の XRD パターン と赤外線吸収スペクトル（IR）の結果.....	3. 3-24
表 3. 3-9	模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物合成のプロセス試験の条件.....	3. 3-31
表 3. 3-10	模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物合成の洗浄プロセスにおける 重量変化.....	3. 3-31
表 3. 3-11	模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物の洗浄物の乾燥による重量変化 ..	3. 3-32
表 3. 3-12	模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の各温度での加熱前後の重量.....	3. 3-32
表 3. 3-13	Ca/Fe に対するリン酸塩化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル （IR）の結果.....	3. 3-34
表 3. 3-14	各 Ca/Fe の実験で得られたリン酸塩化合物の加熱物の粉末 XRD パターンと 赤外線吸収スペクトル（IR）の結果.....	3. 3-41

表 3.3-15	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの混合モル及び組成	3.3-47
表 3.3-16	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成 プロセスの試験条件	3.3-48
表 3.3-17	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の 洗浄プロセスにおける重量変化	3.3-50
表 3.3-18	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の 洗浄物の乾燥による重量変化	3.3-51
表 3.3-19	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の 加熱プロセスにおける重量変化	3.3-51
表 3.3-20	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の 固化試験の条件	3.3-53
表 3.3-21	ろ液または溶解液からの吸着剤を用いた Cs 吸着試験溶液の組成	3.3-54
表 3.3-22	ろ液または溶解液からの吸着剤を用いた Cs 吸着試験条件	3.3-55
表 3.3-23	C/P に対するリン酸塩化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果	3.3-58
表 3.3-24	各 C/P でのリン酸塩化合物の加熱物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収 スペクトル (IR) の結果 (1/2)	3.3-65
表 3.3-25	各 C/P でのリン酸塩化合物の加熱物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収 スペクトル (IR) の結果 (2/2)	3.3-66
表 3.3-26	リン酸塩化合物の合成方法	3.3-75
表 3.3-27	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの添加量及び組成	3.3-77
表 3.3-28	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) の洗浄条件	3.3-77
表 3.3-29	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) の加熱条件	3.3-78
表 3.3-30	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) の固化試験条件	3.3-79
表 3.3-31	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) における各工程の重量変化と 重量の物質収支	3.3-83
表 3.3-32	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) における各工程の元素の 物質収支	3.3-84
表 3.3-33	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの混合モル及び組成	3.3-85
表 3.3-34	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理あり) の洗浄条件	3.3-86
表 3.3-35	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理あり) の加熱試験の条件	3.3-87
表 3.3-36	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理あり) の固化試験の条件	3.3-87
表 3.3-37	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理あり) 試験の各工程の重量変化と 重量の物質収支	3.3-92
表 3.3-38	小規模プロセスフロー試験 (ゼオライト処理あり) の各工程別の元素の 物質収支	3.3-93
表 3.4-1	令和 2 年度の工学規模製造試験のアパタイト固化体の浸出試験に用いた 試料の寸法	3.4-2
表 3.4-2	令和 2 年度の工学規模製造試験で作製したアパタイト固化体中の各元素量	3.4-3
表 3.4-3	令和 2 年度の工学規模製造試験で作製したアパタイト固化体の浸出試験に おける浸出液交換の積算時間と浸出溶液量	3.4-3

表 3. 4-4	令和 2 年度の工学規模製造試験の各種固化体試料の <i>L</i> 値	3. 4-5
表 3. 4-5	工学規模製造試験で作製したリン酸塩化合物固化体の浸出試験で用いた試料	3. 4-13
表 3. 4-6	工学規模製造試験で作製したリン酸塩化合物固化体中の各元素量	3. 4-13
表 3. 4-7	工学規模製造試験で作製したリン酸塩化合物固化体の浸出試験における浸出液交換の積算時間と浸出溶液量	3. 4-13
表 3. 4-8	工学規模製造試験と小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理なし）の固体試料の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル（IR）の結果	3. 4-14
表 3. 4-9	令和 3 年度の工学規模製造試験のリン酸塩化合物固化体の元素の物質収支	3. 4-18
表 3. 4-10	令和 3 年度の工学規模製造試験のリン酸塩化合物固化体の <i>L</i> 値	3. 4-20
表 3. 4-11	ガラス固化体とリン酸塩化合物固化体の廃棄物量の比較	3. 4-22
表 3. 4-12	ガラス固化体とリン酸塩化合物固化体の組成	3. 4-22
表 3. 5-1	照射試料	3. 5-1
表 3. 5-2	照射試料の合成プロセス	3. 5-2
表 3. 6-1	アパタイト固化体保管容器及び廃液タンクの線源強度	3. 6-7
表 3. 6-2	廃棄物受け入れ設備の各装置要求機能及び概要	3. 6-11
表 3. 6-3	混練設備の各装置要求機能及び概要	3. 6-12
表 3. 6-4	乾燥・プレス設備の各装置要求機能及び概要	3. 6-13
表 3. 6-5	廃棄物受け入れ設備において懸念される事象の一例	3. 6-13
表 3. 6-6	混練設備において懸念される事象の一例	3. 6-14
表 3. 6-7	乾燥・プレス設備において懸念される事象の一例	3. 6-14

図一覧

図 1-1	NDF による 1F のリスクマップ	1-1
図 2-1	本業務の全体計画図	2-2
図 2-2	本業務の実施体制図	2-3
図 3. 1-1	ソリッド法で合成した FeSrCs-HAP	3. 1-1
図 3. 1-2	典型的な沈殿法を用いたリン酸塩固化体合成スキーム	3. 1-2
図 3. 1-3	令和 2 年度に構築した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体の合成スキーム	3. 1-4
図 3. 1-4	ウランの電解還元の様子	3. 1-4
図 3. 1-5	6 価の UO_2^{2+} と U^{4+} の UV-Vis-NIR スペクトル	3. 1-5
図 3. 1-6	ドーパントを導入したリン酸塩固化体合成のスキーム	3. 1-5
図 3. 1-7	ウラン含有リン酸塩固化体合成時の様子	3. 1-6
図 3. 1-8	主要なウラン含有リン酸塩固化体の XRD パターン	3. 1-8
図 3. 1-9	ウラン含有リン酸塩固化体の SEM 画像	3. 1-9
図 3. 1-10	ウラン含有リン酸塩固化体 (U^{4+} ドープ) の SEM-EDX 画像	3. 1-9
図 3. 1-11	元素分析結果 (図 3. 1-10 の P の赤枠の組成)	3. 1-9
図 3. 1-12	重水素化したリン酸塩固化体粉末の合成例	3. 1-10
図 3. 1-13	重水素化したリン酸塩固化体粉末の中性子回折実験用試料ホルダーへの 据え付け	3. 1-10
図 3. 1-14	ウィットロックタイトの中性子回折パターン	3. 1-11
図 3. 1-15	安定化処理が Ca-XAFS スペクトルに及ぼす影響	3. 1-12
図 3. 1-16	浸出処理前後の Ca-XAFS スペクトル	3. 1-12
図 3. 1-17	Mg の K 吸収端を用いた XAFS スペクトル (リファレンスとの比較)	3. 1-13
図 3. 1-18	Mg の K 吸収端を用いた XAFS スペクトル (安定化処理による影響)	3. 1-14
図 3. 1-19	多様な条件で合成した CaMgFe 系リン酸塩の Fe-XAFS スペクトル	3. 1-15
図 3. 1-20	多様な条件で合成した CaMgFe 系リン酸塩の P-XAFS スペクトル	3. 1-15
図 3. 1-21	CaMgFe リン酸塩にドープした Eu とリファレンスの Eu-XAFS スペクトル	3. 1-16
図 3. 1-22	Ce-XAFS スペクトル	3. 1-17
図 3. 1-23	各合成条件における Cs-XAFS スペクトル	3. 1-18
図 3. 1-24	各条件での安定化処理後の Cs-XAFS スペクトル	3. 1-18
図 3. 1-25	各合成条件、焼成条件、浸出処理後の Sr-XAFS スペクトル	3. 1-19
図 3. 1-26	4 価のウランをドープしたリン酸塩並びに安定化処理後の U- L_3 XAFS スペクトル	3. 1-20
図 3. 1-27	4 価、6 価のウランをドープしたリン酸塩並びに安定化処理後の U- L_3 XAFS スペクトル	3. 1-20
図 3. 1-28	Ca : Mg : Fe : P = 2 : 3 : 1 : 5 のリン酸塩固化体の XPS スペクトルの比較	3. 1-21
図 3. 2-1	新しい超硬材料を用いた成型体作製の様子	3. 2-1
図 3. 2-2	$Fe_2Sr_6Cs_2(PO_4)(OH)_2$ アパタイト粉末の浸出試験の様子	3. 2-2
図 3. 2-3	浸出試験前の試験体サンプル	3. 2-3
図 3. 2-4	浸出試験に用いた模擬炭酸塩スラリーから作製した成型体の粉末原料の XRD パターン	3. 2-3

図 3.2-5	4 価、6 価のウランをドープしたリン酸塩固化体粉末のウラン浸出試験結果...	3.2-6
図 3.2-6	ウランドープしたリン酸塩固化体の成型体からのウランの浸出挙動	3.2-7
図 3.2-7	浸出試験の方法	3.2-9
図 3.2-8	小規模プロセスフロー試験により作製した浸出試験用固化体試料の外観写真	3.2-10
図 3.2-9	小規模プロセスフロー試験により作製した固化体試料の各元素の α と (積算 時間) ^{1/2} の関係.....	3.2-12
図 3.2-10	ゼオライト処理なし及びゼオライト処理ありの固化体の各元素の L 値	3.2-13
図 3.3-1	模擬炭酸塩スラリーの溶解試験の手順	3.3-3
図 3.3-2	FeOOH の溶解試験の手順.....	3.3-4
図 3.3-3	溶解温度による FeOOH の溶解試験の手順	3.3-4
図 3.3-4	HCl での模擬炭酸塩スラリーの溶解試験の様子.....	3.3-5
図 3.3-5	H ₃ PO ₄ での模擬炭酸塩スラリーの溶解試験の様子.....	3.3-6
図 3.3-6	酸の添加モル数と模擬炭酸塩スラリーの溶解率 (D) の関係	3.3-7
図 3.3-7	(酸の価数×モル数) と (炭酸塩の金属の価数×モル数) の比 (E) と 模擬炭酸塩スラリーの溶解率 (D) の関係	3.3-8
図 3.3-8	複合酸の種類を変えて実施した FeOOH の溶解試験の様子	3.3-9
図 3.3-9	複合酸の種類に対する FeOOH の溶解率 (D) の関係	3.3-10
図 3.3-10	L-アスコルビン酸と FeOOH のモル比に対する FeOOH の溶解率 (D) の関係....	3.3-10
図 3.3-11	温度を変えた FeOOH の溶解試験の様子	3.3-11
図 3.3-12	温度に対する FeOOH の溶解率 (D) と溶解時間の関係	3.3-11
図 3.3-13	温度に対する $\ln(1-D/100)$ と溶解時間の関係.....	3.3-12
図 3.3-14	温度の逆数と FeOOH の溶解速度定数 (k) の関係	3.3-12
図 3.3-15	模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験の手順 (洗浄工程まで)	3.3-14
図 3.3-16	模擬炭酸塩スラリーからのリン酸塩化合物の合成プロセスの最適化試験 (合成) で生じたリン酸塩化合物の様子	3.3-15
図 3.3-17	模擬炭酸塩スラリーからのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験に おける中和後のリン酸塩化合物生成時の pH.....	3.3-16
図 3.3-18	模擬炭酸塩スラリーからのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験に おけるリン酸塩化合物の乾燥前後の重量	3.3-16
図 3.3-19	模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の粉末 XRD パターンと 赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-17
図 3.3-20	模擬炭酸スラリーからのリン酸塩化合物合成時の初期投入量に対する ろ液中の元素の残留割合	3.3-19
図 3.3-21	模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の洗浄液中の各元素の 投入量に対する割合	3.3-20
図 3.3-22	模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物中の各元素の比	3.3-21
図 3.3-23	模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物合成試験での各元素の 物質収支	3.3-21
図 3.3-24	模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱後の写真	3.3-22
図 3.3-25	模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の投入量に対する加熱後の 重量の割合	3.3-23

図 3.3-26	C/P=3.4 のリン酸塩化合物の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-25
図 3.3-27	C/P=2.5 のリン酸塩化合物の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-26
図 3.3-28	C/P=2.0 のリン酸塩化合物の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-27
図 3.3-29	C/P=1.7 のリン酸塩化合物の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-28
図 3.3-30	C/P=1.3 のリン酸塩化合物の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-29
図 3.3-31	模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成のプロセスの試験手順	3.3-31
図 3.3-32	模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの沈殿前後の様子	3.3-33
図 3.3-33	模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの中和後の pH の変化 ...	3.3-33
図 3.3-34	模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスのリン酸塩化合物の洗浄後の回収量及び 130 °C での乾燥重量.....	3.3-34
図 3.3-35	模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の粉末 XRD パターン及び赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-35
図 3.3-36	模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の初期投入量に対するろ液中の各元素の残留割合	3.3-36
図 3.3-37	模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の洗浄液中の各元素の投入量に対する割合	3.3-37
図 3.3-38	模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物中の元素の割合	3.3-38
図 3.3-39	模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物を合成した試験での各元素のろ液、洗浄液、リン酸塩化合物中の割合	3.3-38
図 3.3-40	模擬鉄共沈スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱後の写真	3.3-39
図 3.3-41	投入量に対する加熱後の重量の割合	3.3-40
図 3.3-42	Ca/Fe=0.01 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) ..	3.3-42
図 3.3-43	Ca/Fe=0.74 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) ..	3.3-43
図 3.3-44	Ca/Fe=1.48 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) ..	3.3-44
図 3.3-45	Ca/Fe=2.25 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) ..	3.3-45
図 3.3-46	Ca/Fe=4.46 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) ..	3.3-46
図 3.3-47	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成及び洗浄手順	3.3-49
図 3.3-48	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の固化手順	3.3-52
図 3.3-49	ろ液または溶解液からの吸着剤を用いた Cs 吸着試験	3.3-54
図 3.3-50	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の合成プロセスの沈殿前後の様子	3.3-56
図 3.3-51	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の合成プロセスの中和後の pH の変化	3.3-56

図 3.3-52	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の合成プロセスの乾燥前後のリン酸塩化合物の重量	3.3-57
図 3.3-53	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の粉末 XRD パターン	3.3-57
図 3.3-54	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-58
図 3.3-55	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の合成プロセスの初期投入量に対するろ液中の元素の残留割合	3.3-60
図 3.3-56	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の洗浄液中の各元素の投入量に対する割合	3.3-61
図 3.3-57	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の中の元素の割合	3.3-62
図 3.3-58	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーからリン酸塩化合物を合成した試験での各元素のろ液、洗浄液、リン酸塩化合物中の割合	3.3-62
図 3.3-59	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱後の写真	3.3-63
図 3.3-60	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の投入量に対する加熱後の重量の変化	3.3-64
図 3.3-61	C/P=9.07 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-67
図 3.3-62	C/P=4.55 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-67
図 3.3-63	C/P=2.34 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-68
図 3.3-64	C/P=1.93 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-68
図 3.3-65	C/P=1.74 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-69
図 3.3-66	C/P=1.37 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-69
図 3.3-67	C/P=1.14 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-70
図 3.3-68	C/P=1.01 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-70
図 3.3-69	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の固化体の外観	3.3-71
図 3.3-70	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の固化体の各元素の α と (積算時間) ^{1/2} との関係	3.3-72
図 3.3-71	加熱温度を変えた C/P に対する各元素の L 値の関係	3.3-72
図 3.3-72	ろ液及び溶解液からの Cs 分配係数の関係	3.3-73
図 3.3-73	ろ液及び溶解液からの各元素の相対濃度 (C/C ₀) の関係	3.3-74
図 3.3-74	アンモニア水添加、NaOH 添加、及び鉄共沈+炭酸塩混合処理によるリン酸化合物沈殿後のろ液中の元素の残留割合	3.3-76
図 3.3-75	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) の合成と洗浄の手順	3.3-77
図 3.3-76	リン酸塩化合物の加熱試験の実験装置図	3.3-78
図 3.3-77	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) の各工程での写真	3.3-80
図 3.3-78	リン酸塩化合物の加熱試験の温度の経時変化	3.3-80
図 3.3-79	小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) における各工程で得られた化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)	3.3-81

図 3.3-80	小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）で作製した固化体の SEM 画像と 令和 2 年度模擬炭酸塩スラリーから合成したアパタイト固化体の SEM 画像	3.3-82
図 3.3-81	小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）で作製した固化体の EDX マッピング	3.3-83
図 3.3-82	小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）のゼオライト処理、 合成と洗浄の手順	3.3-86
図 3.3-83	小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の各工程での写真	3.3-88
図 3.3-84	小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の加熱工程の温度と 所定の時間区分当たりの凝縮液の回収量	3.3-89
図 3.3-85	小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の各工程での回収物の 粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル（IR）	3.3-90
図 3.3-86	小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の固化体の SEM 画像	3.3-91
図 3.3-87	小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の固化体の EDX マッピング	3.3-91
図 3.3-88	令和 2 年度の模擬炭酸塩スラリーからのアパタイト固化体製造プロセス （小規模プロセス）	3.3-95
図 3.3-89	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの同時処理によるリン酸塩 化合物の固化体製造プロセス	3.3-96
図 3.3-90	模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの同時処理・ゼオライト処理 併用リン酸塩化合物の固化体製造プロセス	3.3-97
図 3.4-1	令和 2 年度の工学規模製造試験のアパタイト固化体の浸出試験に用いた試料	3.4-2
図 3.4-2	令和 2 年度の工学規模製造試験で作製したアパタイト固化体の各元素の α と （積算時間） ^{1/2} との関係	3.4-4
図 3.4-3	圧縮缶でのホットプレス試験の手順	3.4-6
図 3.4-4	圧縮缶でのホットプレス試験の電気炉温度と缶表面温度の履歴	3.4-7
図 3.4-5	缶プレスの切断面	3.4-7
図 3.4-6	圧縮缶でのホットプレス試験の固化体の破碎試料	3.4-8
図 3.4-7	工学規模製造試験での固化体の密度	3.4-8
図 3.4-8	工学規模製造試験のプロセスフローシート	3.4-9
図 3.4-9	加熱工程での温度履歴と凝縮液の回収量	3.4-11
図 3.4-10	ホットプレスでの温度履歴と圧力の変化	3.4-12
図 3.4-11	固化体の切断面と切り出した浸出試験用サンプル	3.4-12
図 3.4-12	工学規模製造試験のリン酸塩化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収 スペクトル（IR）	3.4-14
図 3.4-13	工学規模製造試験の固化体の SEM 画像	3.4-16
図 3.4-14	工学規模製造試験の固化体の EDX マッピング	3.4-16
図 3.4-15	工学規模製造試験の固化体の各元素の α と（積算時間） ^{1/2} との関係	3.4-19
図 3.4-16	ゼオライトカラムを用いたリン酸塩化合物合成プロセス	3.4-21
図 3.5-1	照射セル試料ホルダーの改造	3.5-2
図 3.5-2	試料を装填した照射セル（密封前）	3.5-3
図 3.5-3	照射試料の TG-DTA 測定データ	3.5-4
図 3.5-4	γ 線照射による G 値	3.5-5

図 3.5-5	未照射試料の自由水率と G 値	3.5-6
図 3.5-6	未照射試料の結合水率と G 値	3.5-6
図 3.5-7	未照射試料の全水分率と G 値	3.5-6
図 3.5-8	照射前後に測定した XRD パターン	3.5-7
図 3.6-1	令和 2 年度検討におけるアパタイト実規模製造装置全体設備概念図	3.6-1
図 3.6-2	実規模製造装置全体に対する変更箇所	3.6-2
図 3.6-3	プロセス見直しに伴う混練設備の変更点	3.6-3
図 3.6-4	実規模アパタイト固化プロセスの物質収支（吸着材なし）	3.6-4
図 3.6-5	実規模アパタイト固化プロセスの物質収支（吸着材あり）	3.6-4
図 3.6-6	廃棄物容器昇降ケースにおける遮蔽区域区分案	3.6-5
図 3.6-7	スクリーフィーダ使用ケースにおける遮蔽区域区分案	3.6-6
図 3.6-8	地下階使用ケースにおける遮蔽区域区分案	3.6-6
図 3.6-9	アパタイト固化体保管容器及び廃液タンクの評価モデル	3.6-7
図 3.6-10	アパタイト固化体保管容器の遮蔽計算結果	3.6-8
図 3.6-11	廃液タンクの遮蔽計算結果	3.6-9
図 3.6-12	実規模製造フローにおける遠隔対応装置	3.6-10
図 3.6-13	廃棄物受け入れ設備のイメージ図	3.6-10
図 3.6-14	混練設備のイメージ図	3.6-11
図 3.6-15	乾燥・プレス設備のイメージ図	3.6-12

略語一覧

1F	: 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所
ALPS	: Advanced Liquid Processing System (多核種除去設備)
ANSI/ANS	: American National Standards Institute (米国国家規格協会) / American Nuclear Society (米国原子力学会)
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)
CSP	: Cold Sintering Press (低温一軸圧縮焼成)
CST	: Crystalline Silicotitanite (ケイチタン酸)
EDTA	: Ethylenediaminetetraacetic Acid (エチレンジアミン四酢酸)
EDX	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (エネルギー分散型 X 線分光分析)
EPMA	: Electron Probe Micro Analyzer (電子プローブマイクロアナライザー)
EXAFS	: Extended X-ray Absorption Fine Structure (広域 X 線吸収微細構造)
FP	: Fission Products (核分裂生成物)
HAP	: Hydroxyapatite (ハイドロキシアパタイト: 水酸化リン酸カルシウム)
HIC	: High Integrity Container (高性能容器)
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (誘導結合プラズマ発光分光分析)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (誘導結合プラズマ質量分析)
JRR-3	: Japan Research Reactor-3 (日本原子力研究開発機構 研究用原子炉)
L 値	: Leachability Index (浸出性能指数)
MCC-1	: Material Characterization Center-1
NDF	: Nuclear Damage Compensation and Decommissioning Facilitation Corporation (原子力損害賠償・廃炉等支援機構)
NRC	: Nuclear Regulatory Commission (米国原子力規制委員会)
OPC	: Ordinary Portland Cement (普通ポルトランドセメント)
PDF	: Pair Distribution Function (2 体相関分布関数)
PFA	: Perfluoroalkoxy (ペルフルオロアルコキシアルカン、フッ素樹脂の一種)
QST	: National Institute for Quantum Science and Technology (国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構)
SEM	: Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)
TG-DTA	: Thermogravimeter-Differential Thermal Analysis (熱重量・示差熱分析)
UV-Vis-NIR	: Ultraviolet-Visible-Near Infrared (紫外可視近赤外)
XAFS	: X-ray Absorption Fine Structure (X 線吸収微細構造)
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy (X 線光電子分光分析)
XRF	: X-ray Fluorescence (蛍光 X 線分析)
XRD	: X-ray Diffraction (X 線回折)

概略

東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、1F と略記。）では、高放射能核種を含む汚染水が様々な処理装置で処理されているため、表 1 のような多様な水処理二次廃棄物が大量に発生している[1]。その水処理二次廃棄物は、原子力損害賠償・廃炉等支援機構（Nuclear Damage Compensation and Decommissioning Facilitation Corporation：以下、NDF と略記。）のリスク評価では、分類Ⅲ（より安定な状態に向けて措置すべきリスク源）にリストアップされており、長期にわたる安定化措置が必要とされている[2]。

表 1 1F の水処理二次廃棄物[1]

発生元（別称）	内容物、主要成分	代表的な核種濃度	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： 約 3×10 ⁸ Bq/cm ³	37 m ³	プロセス主建屋造粒固化 体貯槽 D（標高 8.5 m）
既設多核種除去装置 (既設 ALPS)	鉄共沈スラリー： Fe(OH)・H ₂ O(75%)	⁹⁰ Sr： 約 1×10 ⁶ Bq/cm ³	HIC386 基 1,008 m 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）（標高>30 m）
	炭酸塩スラリー： CaCO ₃ 、Mg(OH) ₂	⁹⁰ Sr： 約 4×10 ⁷ Bq/cm ³	HIC971 基 2,535 m ³	
増設多核種除去装置 (増設 ALPS)			HIC1,121 基 2,926 m ³	
蒸発濃縮装置 (エバポ)	炭酸塩スラリー CaMg(CO ₃) ₂	⁹⁰ Sr： 約 1×10 ⁷ Bq/cm ³	68 m ³	横置きタンク（完成型） H2 西（標高>30 m）

※：2018.5.2 時点の発生数・量。ALPS スラリー量は HIC の容量 2.61 m³/基で換算。
(東京電力ホールディングス株式会社より許諾を得て転載)

東京電力ホールディングス株式会社においても、水処理二次廃棄物のリスクは認識されており、水処理廃棄物の脱水までは計画に反映されているが、安定な固化体への移行は今後の課題とされている。これまでに、水処理廃棄物の脱水やセメント固化は研究されているが、リスクが高いとされる表 1 の多核種除去設備（Advanced Liquid Processing System：以下、ALPS と略記。）沈殿系廃棄物のような水処理二次廃棄物は、放射性 Cs や Sr を多く含むアルカリ土類（Ca や Mg）の炭酸塩・水酸化物や鉄水酸化物が主成分である。こうした廃棄物は水和水を含むため、セメントで固化すると放射線分解による水素発生が問題になる。また、ガラス固化すると Ca や Mg を大量に含有できないことからガラスへの廃棄物含有量を高くできないことや、900 °C 以上の高温処理のために放射性 Cs の揮発という問題が避けられない。

こうした固化体製造に伴う問題を解決するために、我々はアパタイト：M₅(PO₄)₃R（M=Ca or Mg、R=OH or ハロゲン）とその類縁体、及びその焼結体であるアパタイトセラミックスに注目している。それは以下のような多くの利点が挙げられるためである。

- ① アパタイトの主要成分が炭酸塩スラリーの主成分の Ca、Mg などのアルカリ土類元素である。
- ② 放射性 Sr もアルカリ土類金属であり、アパタイトの骨格構造に固定できる。
- ③ セメント固化体やジオポリマーのような水和物を含んだ化合物ではないため、水の放射線分解に伴う水素発生が起きない。
- ④ 水への溶解度が極めて低く水に溶解しない。
- ⑤ 放射性物質がアパタイトの骨格構造に取り込まれるため、水に溶出されにくい。
- ⑥ 電荷バランスを考慮すれば、1 価の Cs⁺、3 価の Am³⁺や 4 価の Pu⁴⁺などの核分裂生成物（Fission Products：以下、FP と略記。）やアクチノイド元素などを骨格に取り込むことが可能である。
- ⑦ セラミックス化（焼結）温度が 500 °C 程度でガラス固化温度よりも低く、Cs の揮発が起こ

りにくい。

本研究の目的は、水処理二次廃棄物中で最も発生量の多い炭酸塩スラリーや鉄共沈スラリーなどのALPS沈殿系廃棄物（または、高性能容器（High Integrity Container：以下、HICと略記。）保管スラリー）を対象に、アパタイトセラミックスによるスラリー中の主要放射性物質の安定固化体製造プロセスを構築することである。

以上の目的を達成するために、本研究では、3 ヶ年をかけてアパタイトセラミックスの合成手法及び成型体作製法を確立し、アパタイトの組成・構造の評価、固化体からの金属溶出挙動の評価などを行うとともに、アパタイト合成・成型のための小規模プロセスフロー試験や工学規模試験を経て、実規模製造プロセスの基本設計を実施した。

令和元年度からの3年間に於いて、以下のような成果が得られた。

(1) アパタイト合成手法確立と構造解析

① 模擬FP元素のアパタイトセラミックスへの安定固化に関する研究

水処理二次廃棄物の模擬スラリー廃棄物（炭酸塩スラリー、鉄共沈スラリー）を準備し、実規模スケールでの固化体製造が可能な合成法として沈殿法を検討した。スラリー廃棄物の主要構成元素であるCa、Mgの量論比を変化させると、リン酸塩沈殿の組成が変化した。例えば、Caに対してMg/Ca量論比が高まるとストルバイトが形成され、Feは非晶質のリン酸鉄となって沈殿することが分かった。また、このような多結晶状態のリン酸塩化合物は、焼成や一軸圧縮焼成によって均一かつ結晶性が高い固化体（ウィットロックイト等アパタイト類縁体）に転化されることを見出した。

更に、アパタイト及びリン酸塩類縁体に模擬FP元素としてCs(I)、Sr(II)に加えて、希土類元素のCe(III)、Ce(IV)、Nd(III)、Eu(III)、アクチノイド元素のU(IV)、U(VI)を用いて、リン酸塩セラミックスの骨格成分であるCa、Mg、Fe、Pの割合を変化させて固化・安定化試験を行ったところ、均一沈殿法の沈殿条件でこれらの元素はリン酸塩に移行し、安定化できることが分かった。

② アパタイトの組成・構造解析に関する研究

X線回折（X-ray Diffraction：以下、XRDと略記。）、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：以下、SEMと略記。）-エネルギー分散型X線分光分析（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：以下、EDXと略記。）、蛍光X線分析（X-ray Fluorescence：以下、XRFと略記。）、誘導結合プラズマ発光分光分析（Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy：以下、ICP-AESと略記。）、誘導結合プラズマ質量分析（Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy：以下、ICP-MSと略記。）、原子吸光等の化学分析、及び放射光分析（例えば、広域X線吸収微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure：以下、EXAFSと略記。））分析により、沈殿法で得られたアパタイトとその類縁体であるリン酸塩化合物の組成、構造及び物性を評価するとともに、合成の各工程で得られる物質を同定し、構成元素の価数や結合エネルギーを調べた。その結果、焼成や一軸圧縮焼成などの安定化処理により、アパタイトとリン酸塩化合物は基本骨格構造が非晶質から結晶質に変化し、局所的な結晶構造が変化することが分かった。また、Cs(I)、Sr(II)、Ce(III)及びEu(III)は、安定化処理によって価数は変化しなかったが、Pu(IV)の模擬としてドーブしたCe(IV)、U(VI)は、Fe³⁺との酸化還元反応により一部Ce(III)やU(IV)に還元されて固化されることが分かった。

(2) アパタイト固化体の成型体作製と金属溶出挙動

① アパタイト成型体の作製に関する研究

令和元年度に導入した一軸ホットプレス装置によりアパタイトやその類縁体の成型体を作製し、圧縮焼成前後の Cs や Sr の化学形態と表面物性の変化を調べ、更に成型体から水への構成元素の浸出試験を実施した。成型体が非晶質状態である方が構成元素は安定に保持されていた。Ca、Mg 系のリン酸塩セラミックスに低濃度でドーパされた Cs の水への移行速度と移行率から、結晶質化したリン酸塩（ウィットロックイト）の安定サイトにトラップされた模擬 FP 元素の浸出が抑制され、安定固化できることが分かった。

② アパタイト固化体の成型温度・圧力に関する研究（再委託先：一般財団法人電力中央研究所（以下、電力中央研究所と略記。）

令和元年度に実施した市販アパタイト固化試験の成型条件を基に、ALPS沈殿系廃棄物の模擬物質で合成したアパタイトを用いて、鋳型方式での成型温度・圧力を変化させたときの固化体を作製し、密度、外観・SEM観察などを比較して、固化体の成型条件を把握した。その結果、小規模プロセスフロー試験の成型体作製は、成型温度：500 °C、プレス圧力：127 MPaで実施することとした。

この条件により、ゼオライト処理なし・ありの小規模プロセスの固化工程で作製した2 cmの円柱状のペレットについて、浸出試験（ANSI/ANS-16.1）を実施し、固化体の浸出率を測定した。ゼオライト処理なしのリン酸塩化合物固化体については、短期と長期で傾き（ m ）が変わり、短期の浸出性能指数：Leachability Index（以下、 L 値と略記。）より長期の L 値の方が大きくなった。元素別の L 値では、 $Fe > Sr > Ca > Mg = P > Na$ の順になり、Naを除くすべての元素で米国原子力規制委員会（以下、NRCと略記。）の低レベル放射性廃棄物の基準（ $L=6$ ）以上になった。ゼオライト処理ありのリン酸塩化合物固化体については、ゼオライト処理なしと同様に、短期と長期で傾き（ m ）が変わり、短期の L 値より長期の L 値の方が大きくなった。元素別の L 値では、 $Fe = Sr > Cs > Ca > Mg > Na$ の順になり、すべての元素で米国NRCの低レベル放射性廃棄物の基準（ $L=6$ ）以上になった。Csの L 値は9~10と高かったことから、ゼオライト処理したリン酸塩化合物固化体の方が安定化処理に適していることが分かった。

(3) アパタイト合成小規模プロセスフロー試験（再委託先：電力中央研究所）

ALPSの前処理工程を模擬した試験を実施して鉄共沈スラリーと炭酸塩スラリーの模擬組成を検討し、CaとMgの混合物から沈殿法でアパタイトを合成できる条件として、CaとMgのモル比を5：5に決定した。

次に、模擬炭酸塩スラリーを出発物質としてアパタイトを固化する4つの工程（合成・洗浄・加熱・固化）の温度、反応時間などを含めたプロセスフローを作成し、同工程を検証する模擬炭酸塩スラリー及び鉄共沈スラリーを出発物質とした小規模プロセスフロー試験を実施し、4つの工程の物質収支を取得した。

更に、アパタイトだけでなくアパタイトを含むリン酸塩化合物を対象を広げ、酸の濃度を低下する方法の検討を行い、浸出率が低く固化条件が広いプロセスに改良した。また、鉄共沈スラリーの模擬物質の混合率を調整して、炭酸塩スラリーと鉄共沈スラリーの同時固化プロセスを開発した。

模擬炭酸塩スラリーの溶解では、カチオンの化学当量と同等のHClの化学当量で溶解でき、溶解液の液量の観点から、3 MのHClが適していることが分かった。また、 $FeOOH$ は、L-アスコ

ルビン酸と2 MのHClの混合溶液を80 °Cに加熱することで溶解できた。

模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーを混合して同時に処理することにより、SrやCaの溶解度が低下し、ろ液に残留するSrやCaを低減できることが分かった。また、浸出率が低い非晶質の状態を維持するために、加熱温度は500 °C以下とした。浸出試験の結果は、カチオン/リン酸塩モル比が1.4の時に浸出率が最も低くなった。

模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーを同時に処理するプロセスにおいて、溶解工程の後にゼオライトでCsを吸着する工程を加えた小規模プロセスフロー試験を実施し、溶解、吸着、合成、洗浄、加熱、固化により、Fe、Sr、Ca、Mg、Csをほぼ100%、固化体に固定できた。

(4) アパタイト工学規模製造試験（再委託先：電力中央研究所）

模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーを出発物質（数百g～数kg）として、工学規模の炭酸塩スラリー及び鉄共沈スラリーのアパタイト固化体の製造を、アパタイト合成小規模プロセスフロー試験の4つの工程（合成・洗浄・加熱・固化）で実施した。各工程での生成物やろ液、洗浄液の物質収支は、小規模プロセスフロー試験と同じになり、工学規模でも、炭酸塩スラリー及び鉄共沈スラリーのアパタイト固化製造が可能であることが分かった。また、缶を用いたホットプレスの方法を改良し、固化体を得ることができた。

なお、NaやCsは、アパタイトやリン酸塩化合物に取り込まれないため、ゼオライトカラムでのCs吸着処理を取り入れたリン酸塩化合物合成プロセス試験を行い、約1 kgの模擬沈殿物から847 gの固化体を作製した。この固化体について、ANSI/ANS-16.1に準拠した浸出試験を実施し、L値を測定したところ、Fe、Sr、Ca、Mg、PのL値は、米国NRCの低レベル廃棄物の基準である6以上となった。一方、CsやNaのL値は6未満となった。この要因として、今回の工学規模試験では、洗浄工程でのリン酸塩化合物の洗浄回数が少なく、水溶性の化合物が固化体に混入したためと考えられ、洗浄工程の最適化を行う必要があることが示唆された。

(5) アパタイト固化体の水素発生試験（連携先：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構と略記。））

実験室規模、小規模プロセスフロー試験、工学規模試験で合成されたアパタイトやリン酸塩化合物の成型体を対象として、それらの特性等を考慮した上で照射試料を選定した。また、少量の試料から生ずる微量な水素を検知できるよう照射試験セルを設計・製作し、国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構（以下、QSTと略記。）高崎量子応用研究所（以下、高崎研と略記。）の⁶⁰Co照射施設でγ線照射を行い、水素の収率（G値）を評価した。

G値は令和3年度に実施した炭酸塩スラリーと鉄共沈スラリーの同時固化プロセスによるアパタイトにおいて、約 1.3×10^{-3} となった。この値は令和2年度に実施した模擬ALPS沈殿非含有アパタイトのG値約 8.2×10^{-4} と比較すると高いものの、セメント固化体のG値と比較すると約30分の1まで抑制されていることが分かった。このことから、模擬ALPS沈殿系廃棄物を含有するアパタイトが水素安全の観点で有利であることを示すことができた。

(6) アパタイト実規模製造装置の基本設計

日立GEニュークリア・エナジー株式会社（以下、日立GEと略記。）と請負契約を締結し、前述の(3)、(4)の試験結果を踏まえ、まずアパタイト固化の製造プロセスについてまとめ、実規模設備の設計時に課題となり得る点を抽出した。アパタイト固化体の実規模製造プロセスを

構成する設備として、主に混練設備（インドラム・アウトドラム）とアパタイト固化設備の装置構成と、各設備のプロセスフローを作成した。また、アパタイト合成小規模プロセスフロー試験において $\text{Cation}(\text{mol})/\text{PO}_4(\text{mol})$ （以下、C/P と略記。）=1.13 とした場合の条件を反映して、実規模製造プロセスの基本設計条件を求め、特に物質収支についてはプロセスフローダイアグラムの形で示した。

また、並行して遮蔽や飛散防止を考慮した設備の概略配置検討及びアパタイト固化体保管容器などの一部の設備の簡易的な遮蔽計算を行った。その結果、表面線量率の基準を 30 mSv/h とした場合、鉄遮蔽で 35~45 mm、鉛遮蔽で 7~10 mm の遮蔽厚が必要であることが分かった。また、遠隔対応装置の要求機能から、受け入れ設備ではダストの飛散、混練設備では漏洩、乾燥・プレス設備では均質な固化体を得るための実規模固化体の温度制御やプレス時の充填容器の破損等、実用化に向けた課題を抽出した。

令和 2 年度までの成果報告書：

- ・ 廃炉環境国際共同研究センター，東京工業大学，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（委託研究）；令和元年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業，JAEA-Review 2020-060，2021，116p.，
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-060>.
- ・ 廃炉環境国際共同研究センター，東京工業大学，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（委託研究）；令和 2 年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業，JAEA-Review 2021-077，2022，217p.，
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-077>.

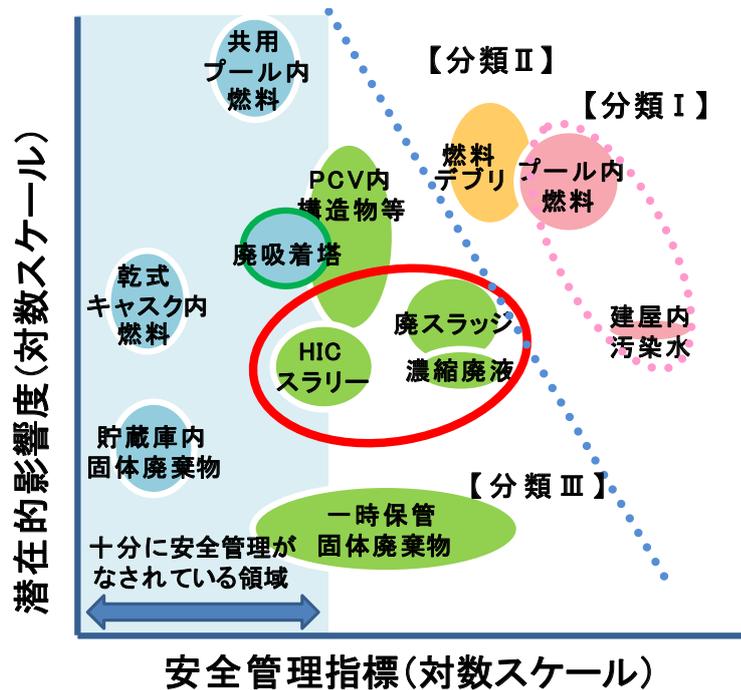
1. はじめに

1Fでは、高放射能核種を含む汚染水が様々な処理装置で処理されているため、表1-1のような多様な水処理二次廃棄物が大量に発生している[1]。その水処理二次廃棄物は、NDFのリスク評価では、分類Ⅲにリストアップされており、図1-1のように長期にわたる安定化措置が必要とされている[2]。

表 1-1 1Fの水処理二次廃棄物[1]

発生元 (別称)	内容物、主要成分	代表的な核種濃度	発生量※	貯蔵形態・保管場所
除染装置 (AREVA)	BaSO ₄ (66 %) フェロシアン化物	⁹⁰ Sr : 約 3×10 ⁸ Bq/cm ³	37 m ³	プロセス主建屋造粒固化体貯槽 D (標高 8.5 m)
既設多核種除去装置 (既設 ALPS)	鉄共沈スラリー : Fe(OH)・H ₂ O (75 %)	⁹⁰ Sr : 約 1×10 ⁶ Bq/cm ³	HIC386 基 1,008 m 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) (標高>30 m)
	炭酸塩スラリー :	⁹⁰ Sr : 約 4×10 ⁷ Bq/cm ³	HIC971 基 2,535 m ³	
増設多核種除去装置 (増設 ALPS)	CaCO ₃ 、Mg(OH) ₂		HIC1,121 基 2,926 m ³	
蒸発濃縮装置 (エバポ)	炭酸塩スラリー CaMg(CO ₃) ₂	⁹⁰ Sr : 約 1×10 ⁷ Bq/cm ³	68 m ³	横置きタンク (完成型) H2 西 (標高>30 m)

※：2018.5.2時点の発生数・量。ALPSスラリー量はHICの容量2.61 m³/基で換算。
(東京電力ホールディングス株式会社より許諾を得て転載)



※分類Ⅲ：より安定な状態に向けて措置すべきリスク源
(現状ではリスクレベルは小さいが、より長期にわたって安定に保管できるように措置が必要。)

図 1-1 NDFによる1Fのリスクマップ[2]
(NDFより許諾を得て転載)

東京電力ホールディングス株式会社においても、水処理二次廃棄物のリスクは認識されており、水処理廃棄物の脱水までは計画に反映されているが、安定な固化体への移行は今後の課題とされている。これまでに、水処理廃棄物の脱水やセメント固化は研究されているが、リスクが高いとされる表 1-1 の ALPS 沈殿系廃棄物のような水処理二次廃棄物は、放射性 Cs や Sr を多く含むアルカリ土類 (Ca や Mg) の炭酸塩・水酸化物や鉄水酸化物が主成分である。こうした廃棄物は水和水を含むため、セメントで固化をすると放射線分解による水素発生が問題になる。また、ガラス固化すると Ca や Mg を大量に含有できないことからガラスへの廃棄物含有量を高くできないことや、900 °C 以上の高温処理のために放射性 Cs の揮発という問題が避けられない。

こうした固化体製造に伴う問題を解決するために、我々はアパタイト： $M_5(PO_4)_3R$ (M=Ca or Mg, R= H or ハロゲン) とその焼結体であるアパタイトセラミックスに注目している。それは以下のような多くの利点が挙げられるためである。

- ① アパタイトの主要成分が炭酸塩スラリーの主成分の Ca や Mg などのアルカリ土類元素である。
- ② 放射性 Sr もアルカリ土類金属であり、アパタイトの骨格構造に固定できる。
- ③ セメント固化体やジオポリマーのような水和物を含んだ化合物ではないため、水の放射線分解に伴う水素発生が起きない。
- ④ 水への溶解度が極めて低く水に溶解しない。
- ⑤ 放射性物質がアパタイトの骨格構造に取り込まれるため、水に溶出されにくい。
- ⑥ 電荷バランスを考慮すれば、1 価の Cs⁺、3 価の Am³⁺や 4 価の Pu⁴⁺などの FP やアクチノイド元素などを骨格に取り込むことが可能である。
- ⑦ セラミックス化（焼結）温度が 500 °C 程度でガラス固化温度よりも低く、Cs の揮発が起こりにくい。

本研究の目的は、水処理二次廃棄物中で最も発生量の多い炭酸塩スラリーや鉄共沈スラリーなどの ALPS 沈殿系廃棄物、または HIC 保管スラリーを対象に、アパタイトセラミックスやその類縁体によるスラリー中の主要放射性物質の安定固化体製造プロセスを構築することである。以下の 6 つの研究課題を実施し、実規模のアパタイト固化プロセスの構成、規模を明らかにし、アパタイトセラミックス等による ALPS 沈殿系廃棄物処理プロセスの全容を明らかにする。

- ① アパタイトの合成手法確立と構造解析
- ② アパタイト固化体の成型体作製と金属溶出挙動
- ③ アパタイト合成小規模プロセスフロー試験
- ④ アパタイト工学規模製造試験
- ⑤ アパタイト固化体の水素発生試験
- ⑥ アパタイト実規模製造プロセスの基本設計

2. 業務計画

2.1 全体計画

ALPS 沈殿系廃棄物のアパタイトセラミックスによる処理プロセスフローは、次のような工程で構成されることを想定している。まず、HIC よりスラリーが取り出され、軽い脱水工程にかけられ、その脱水物にリン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) を加えて混練し、500 °Cの焼成でアパタイトセラミックスを合成する。アパタイトセラミックス粉体はホットプレスで成型体に加工され（アパタイト固化）、保管容器に充填され搬出される。この提案プロセスでは、脱水工程の回収水（蒸発水）やアパタイト製造工程で発生するアンモニア (NH_3) がすべてリサイクルされるため、二次廃棄物発生のないゼロエミッションプロセスの構築が可能である。

本業務の全体計画図を図 2-1 に示す。本業務は 3 ヶ年計画であり、以下の 6 項目の開発研究を実施し、実規模のアパタイト固化プロセスの構成、規模を明らかにし、アパタイトセラミックスによる HIC 保管スラリー処理プロセス実用化のための基盤技術を確立する。

「(1)アパタイトの合成手法確立と構造解析」では、令和元年度に ALPS 沈殿系廃棄物の模擬スラリー廃棄物を準備し、スラリー脱水からアパタイト焼成までの工程の条件探査を行い、アパタイト合成条件を明らかにする。令和 2 年度には、スラリーに含まれる FP 元素のアパタイトへの安定固定化に最適な各プロセス条件を検討する。令和 3 年度には、アクチノイド元素の固定化条件について検討する。各年度において合成されたアパタイトの組成、構造などについては、XRD、ICP-MS、EXAFS などにより評価する。

「(2)アパタイト固化体の成型体作製と金属溶出挙動」では、令和元年度に(1)で合成されたアパタイトセラミックス粉末を、ホットプレス（加熱一軸圧縮）により温度条件や圧力条件などを変化させてアパタイトセラミックス（焼結体）を作製する。作製したアパタイト焼結体に対して Material Characterization Center-1（以下、MCC-1 と略記。）法に準拠した浸出試験を行い、固定化された元素の水への移行率を評価する。令和 2 年度～3 年度には、模擬スラリー廃棄物からアパタイト焼結体を 1 工程（1 反応器）で合成する工程簡素化の検討を行う。

「(3)アパタイト合成小規模プロセスフロー試験」では、令和元年度～2 年度に実施されたアパタイト合成と成型体作製のプロセス構成、操作条件を検討して、令和 2 年度にアパタイトセラミックス合成のための小規模連続プロセスを設計、製作し、ALPS 沈殿系廃棄物の連続処理を実証する。令和 3 年度には、(2)で検討した合成工程の簡素化の知見に基づき、模擬スラリー廃棄物を原料とした 1 工程（1 反応器）による簡素化連続プロセスを想定し、小規模試験により工程簡素化を検証する。

「(4)アパタイト工学規模製造試験」では、令和元年度に(1)、(2)の知見に基づき、キログラム規模の模擬スラリー廃棄物の処理が可能なアパタイトセラミックス製造装置を設計する。令和 2 年度には、(3)の小規模プロセスフロー試験で得られた知見を基に、アパタイトセラミックス製造装置を製作・設置して、キログラム規模の固化体製造試験を実施する。令和 3 年度には、模擬スラリー廃棄物を原料とした簡素化連続プロセスの小規模試験のデータを基に、工学規模での連続プロセス試験を実施する。また、これらのプロセス試験で合成されたアパタイトセラミックスについて性能評価を行う。

「(5)アパタイト固化体の水素発生試験」では、令和 2 年度より(1)～(4)の各種試験で合成されたアパタイト焼結体やアパタイトセラミックスについて、QST 高崎研が所有する ^{60}Co 照射施設で γ 線照射を行い、水素発生 G 値の評価を行うとともに、照射後の構造の健全性を評価する。

「(6)アパタイト実規模製造プロセスの基本設計」では、令和2年度に(3)、(4)で得られた成果を踏まえ、実規模のアパタイト製造装置に必要なとされる設計パラメータを整理する。令和3年度には、令和元年度の成果に基づき実規模アパタイト製造プロセスの基本設計を実施する。

項目	年度	令和元年度	令和2年度	令和3年度
(1)アパタイトの合成手法確立と構造解析 ①模擬FP元素のアパタイトセラミックスへの安定固定化に関する研究		試験準備・AC合成	合成プロセス条件検討1	合成プロセス条件検討2・まとめ
	②アパタイトの組成・構造解析に関する研究	組成分析・構造解析	組成・構造評価1	組成・構造評価2・まとめ
(2)アパタイト固化体の成型体作製と金属溶出挙動 ①アパタイト成型体の作製に関する研究		成型固化体作製・評価	成型固化体評価1	成型固化体評価2・まとめ
	②アパタイト固化体の成型温度・圧力に関する研究 (電力中央研究所)	成型温度・圧力試験・評価	バインダー評価試験	浸漬試験・評価・まとめ
(3)アパタイト合成小規模プロセスフロー試験 (電力中央研究所)			小規模プロセス試験	小規模プロセス試験・評価・まとめ
(4)アパタイト工学規模製造試験 (電力中央研究所)	試験準備・機能試験・評価	予備試験・工学規模試験	工学規模試験・評価・まとめ	
(5)アパタイト固化体の水素発生試験 (原子力機構)			γ線照射試験と物性評価1	γ線照射試験と物性評価2・まとめ
(6)アパタイト実規模製造プロセスの基本設計			基本設計条件の作成	実規模製造装置の基本設計
(7)研究推進	技術検討会の開催 △ △	技術検討会の開催 △ △ △	技術検討会の開催 △ △ △	技術検討会の開催 △ △ △ △
	報告書作成		報告書作成	報告書作成

図 2-1 本業務の全体計画図[4]

以上の研究を推進するに当たり、電力中央研究所は「(2)アパタイト固化体の成型体作製と金属溶出挙動」における「アパタイト固化体の成型温度・圧力の研究」、及び「(3)アパタイト合成小規模プロセスフロー試験」と「(4)アパタイト工学規模製造試験」を担当する。また、原子力機構の廃炉環境国際共同研究センター (Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science: 以下、CLADS と略す。) は「(5)アパタイト固化体の水素発生試験」を担当する。更に、「(6)アパタイト実規模製造プロセスの基本設計」では、1Fに多くの水処理装置 (ALPS、逆浸透膜型淡水化装置など) を納入した実績のある日立GEと請負契約を結び、実規模アパタイト製造プロセスの基本設計を行う。

以上の各担当機関との研究調整や情報共有を円滑に進めるために、各年度に2~4回の技術検討会を開催する。

2.2 実施体制

本業務の実施体制を図 2-2 に示す。

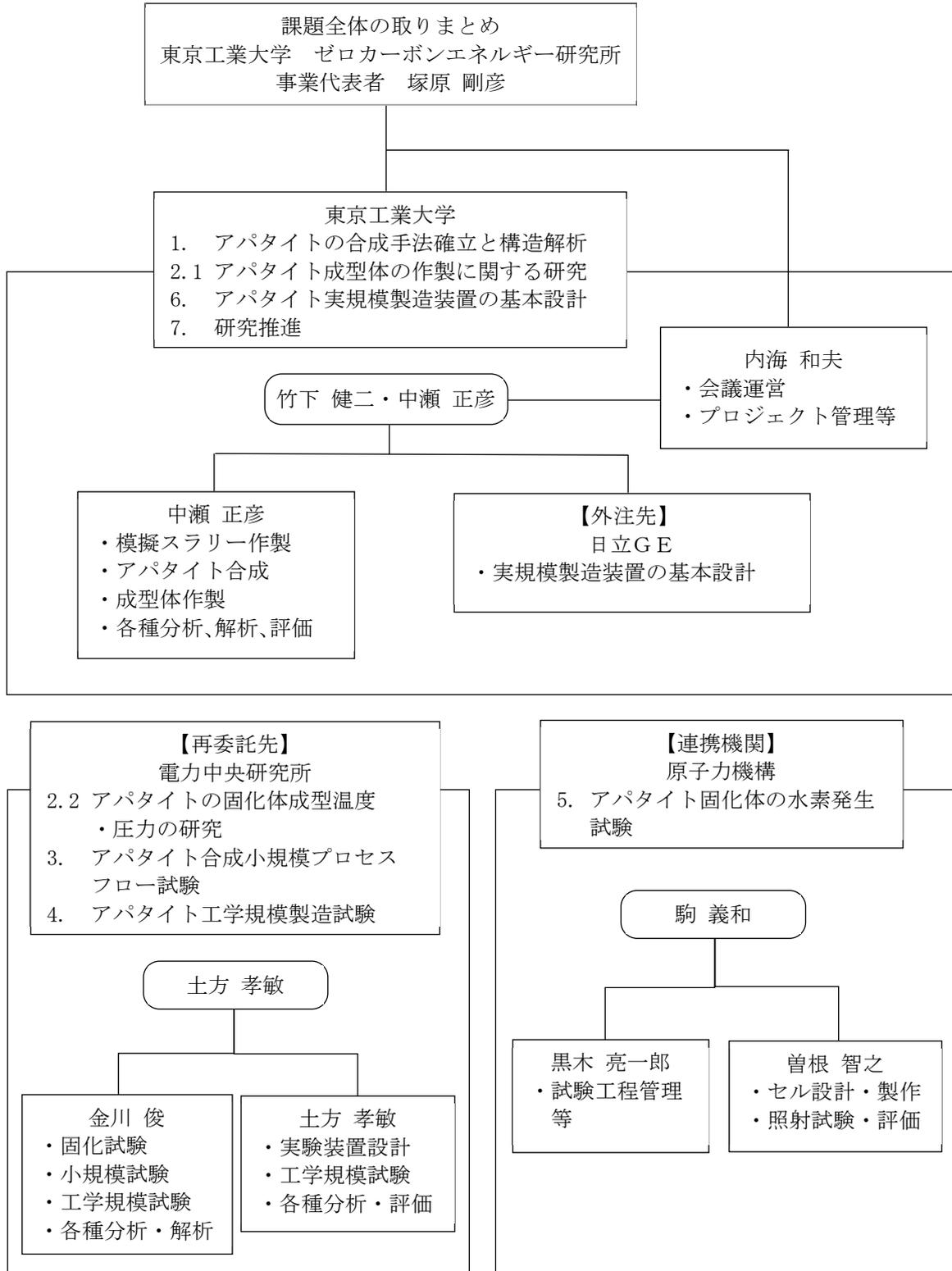


図 2-2 本業務の実施体制図

3. 実施内容及び成果

3.1 アパタイトの合成手法確立と構造解析

3.1.1 模擬 FP 元素のアパタイトセラミックスへの安定固定化に関する研究

(1) 令和 2 年度までの実施内容及び成果 (概要)

令和元年度は、まず主要な固化対象元素である発熱性核種、 γ 線放出核種の Sr と Cs を構造に保持可能なアパタイトとしてカチオンの組成比が $\text{Fe} : \text{Sr} : \text{Cs} = 1 : 8 : 1$ 、 $2 : 6 : 2$ 型のアパタイトセラミックス ($\text{FeCs}_8\text{Sr}(\text{PO}_4)_{10}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{Cs}_6\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_{10}(\text{OH})_2$) について固相反応法での合成を実施し、物性を評価した (図 3.1-1) [3]。次に ALPS 沈殿系廃棄物に含まれる主要構成元素に合わせて Ca、Sr、Cs や Mg、Sr、Cs からなるアパタイト合成をゾルゲル法、水熱法などで試みたところ、Fe と組み合わせて $\text{FeCa}_8\text{Cs}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ や $\text{FeMg}_8\text{Cs}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ のような組成のアパタイトを固相反応法、水熱合成法、ゾルゲル法により合成を行った。固相反応法では Fe-Ca 系ではアパタイト様の粉末 XRD 結果が得られ、Fe-Mg についてはリン酸マグネシウムといったアパタイト以外の化合物が得られた。ゾルゲル法、水熱法ともに本組成ではイオン半径が大きい 1 価のカチオンである Cs の取り込みは 40 %程度で、大半が溶液に残留することも確かめられた。Mg は Ca と配位数、安定な結合の腕の数が異なることなどから、アパタイトとは異なるリン酸塩が最安定となることが明らかとなった。また、既報報告書を参考に鉄共沈スラリー、炭酸塩スラリーの合成と物性評価を行った。

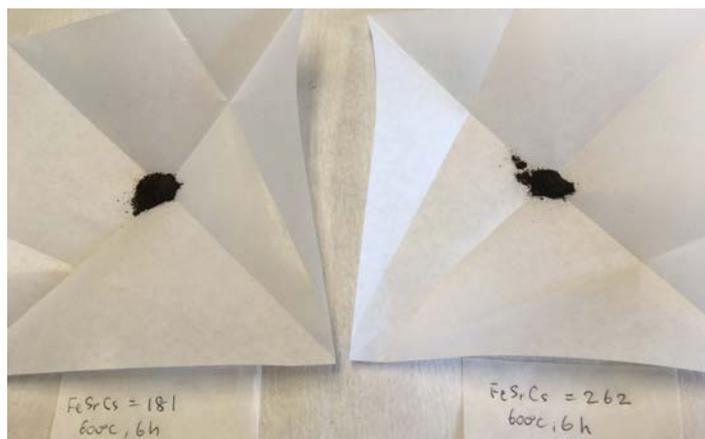


図 3.1-1 ソリッド法で合成した FeSrCs-HAP [3]
左 : $\text{FeSr}_8\text{Cs}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、右 : $\text{Fe}_2\text{Sr}_6\text{Cs}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

1 価のカチオンを構造に取り込ませるために頻用される固相反応法は、溶液を干上げたのちに焼成する必要があるため大量のエネルギー投入が必要となり、大量の廃棄物を処理する上では不利である。水熱法は多様なカチオンをリン酸塩の中に取り込ませることが可能だが、圧力容器の制限から工学規模での実施が困難であると考えられる。そこで、令和 2 年度は合成が容易でスケールアップが容易と考えられる沈殿法により ALPS 廃棄物構成元素と FP 元素を溶液中でリン酸塩化合物として沈殿させる方法に改良した (図 3.1-2)。Ca、Mg、Fe の量論比を変化させてリン酸塩沈殿の形成・焼成などによる安定化処理を行ったところ、Ca 量論比が多ければアパタイトが主成分の沈殿が得られ、Mg 割合が増加すると別の形態のストルバイトといったリン酸塩が得られ、焼成、一軸圧縮焼成すると更にウィットロックイトといった構造に転移することを明らかにした (表 3.1-1)。更に Fe が Ca、Mg、P 系に加わると、リン酸源を加えてから pH を上げていく過程で Ca、Mg より低い pH のうちに Fe はアモルファス状の

リン酸塩沈殿を形成するため、リン酸塩の合成具合が変わることが分かった。沈殿乾燥体の状態では多相系となっているが、焼成や低温一軸圧縮焼成 (Cold Sintering Press、以下 CSP と略記。) により組成分布が均一化することなどが明らかとなった。また、一軸圧縮焼成により、より低い温度でウィットロックタイトといった結晶質構造に転換され均一に近い状況となることも明らかとなった。更に、合成をスケールアップすると、非晶質具合が変化することも確認した。原料の塩の種類や、アンモニアではなく水酸化ナトリウム水溶液を用いた時の合成物についても評価し、塩基の種類による影響としてはアンモニアを用いる場合はリン酸アンモニウム塩が形成される場合がある点異なることが分かった。安定化処理を行うとアンモニウム塩は形態変化するため、最終的に得られる化合物は変化しないことが確かめられている[4]。なお、この合成スキームはあくまでラボスケールで物性を評価するために整備したものであり、工学スケールの試験、及び実機適用の観点からの物質収支などについては、3.3.3、3.3.4、3.3.6 に検討結果が示されている。

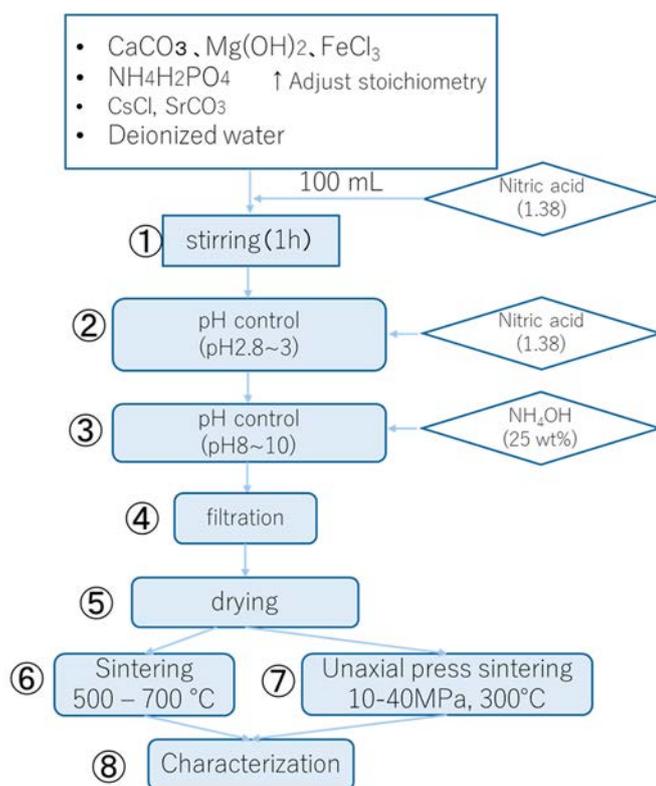


図 3.1-2 典型的な沈殿法を用いたリン酸塩固化体合成スキーム[4]

表 3.1-1 Ca、Mg、Fe のリン酸塩固化条件と得られたリン酸塩化合物[4]

番号	試薬				安定化処理			同定物
	Ca	Mg	Fe	P	圧力[MPa]	温度[°C]	時間[h]	
1	3	2	1	5	沈殿			アモルファス
2	3	2	1	5	20	300	3	ウィットロックait
3	10	1	1	10	沈殿			ブラッシャイト
4	10	1	1	10	20	100	1	ブラッシャイト +微量ストルバイト
5	10	1	1	10	20	300	3	ウィットロックait
6	10	1	1	10	40	300	3	ウィットロックait
7	10	1	1	10	20	400	2	ウィットロックait
8	10	1	1	10	0	1,200	6	ウィットロックait

(2) 令和3年度の実施内容及び成果

物性評価のために、模擬FPなどをドーピングしたリン酸塩固化体の合成を行った。令和2年度までにまとめた模擬FP元素のアパタイト及びその類縁体への安定固定化条件を踏まえて、図3.1-3のように合成を行った。模擬FP元素としてCs(I)、Sr(II)に加えて、希土類元素としてCe³⁺、Ce⁴⁺ (Pu⁴⁺の模擬)を用い、Nd³⁺は化学的性質がほぼEu³⁺と同じであることから、Eu³⁺のみをドーピングした。更にアクチノイド元素としてU⁴⁺、UO₂²⁺ (6価)を用いて、リン酸塩セラミックスの骨格成分であるCa、Mg、Fe、Pの割合を変化させて固化・安定化試験を行った。核燃料物質であるウランを用いた実験は東京工業大学でも実施可能であるが、核燃料を使用できる分析機器が充実している東北大学金属材料研究所α放射体実験室で一連の実験を行った。ウラン試料は酸化ウランを酸に溶解させたストック溶液を取り分け、バッチ式の電解還元セルを作製し、ヒドラジン微量存在下で電解還元を行った(図3.1-4)。価数は図3.1-5に示すように6価の吸収が消失し、4価に特徴的な吸収が確認された。紫外可視近赤外(Ultraviolet-Visible-Near Infrared: 以下、UV-Vis-NIRと略記。)分光光度計を用いて確認をした上でドーピングに用いた。なお、ヒドラジンといった価数安定剤を加えなければ、時間とともに硝酸から亜硝酸が形成され、これがU⁴⁺を酸化することによって、UO₂²⁺に戻る挙動が確認された。なお、ヒドラジンではなく水酸化ヒドロキシルアンモニウムでも同様の保持効果が確認されている。図3.1-6に典型的なリン酸塩固化体への元素ドーピング体の合成手順を示した。基本的には令和2年度までと同様、リン酸塩を加えてアルカリ性にして沈殿形成をさせる前にカチオンの溶液を加えた。得られる沈殿は、見た目はドーパントを入れないものと同様であった。XRDでも微量ドーパント添加による影響は見えなかった。なお、ウランを添加したリン酸塩は東北大学金属材料研究所α放射体実験室で実施した。基本的には沈殿乾燥帯状態ではアモルファスとなり、焼成によってウィットロックait様の結晶質構造が得られた。

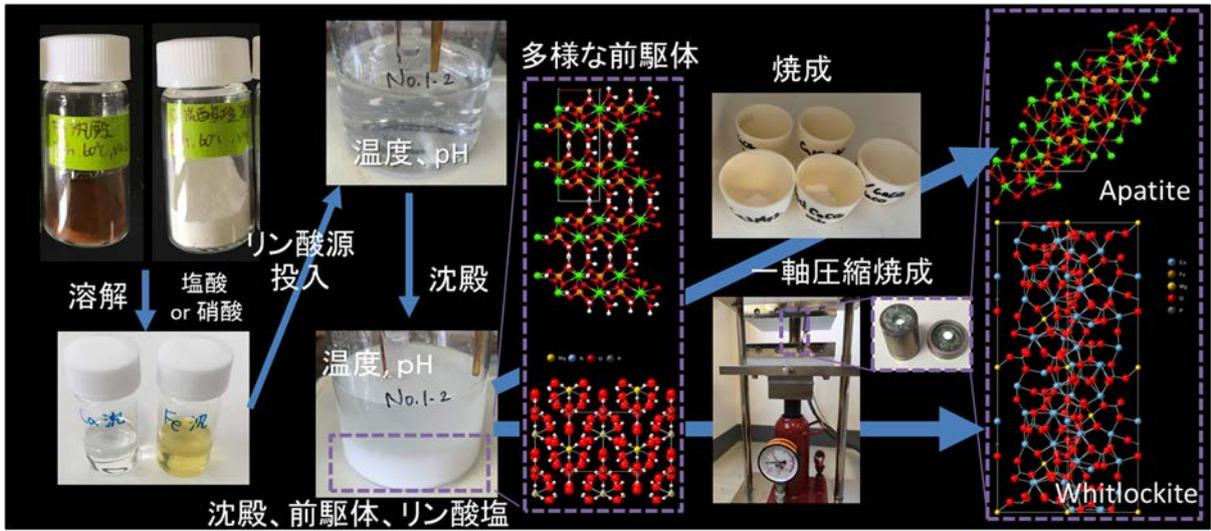


図 3.1-3 令和 2 年度に構築した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体の合成スキーム

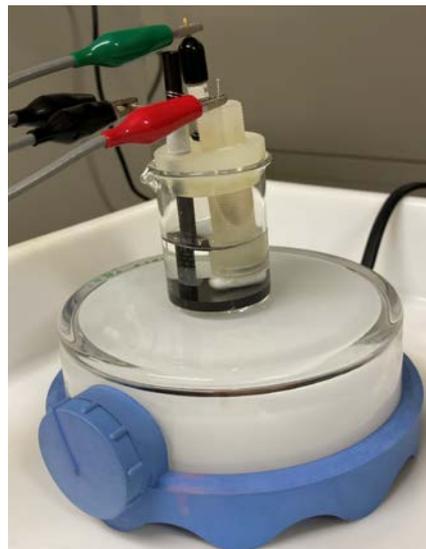


図 3.1-4 ウランの電解還元の様子

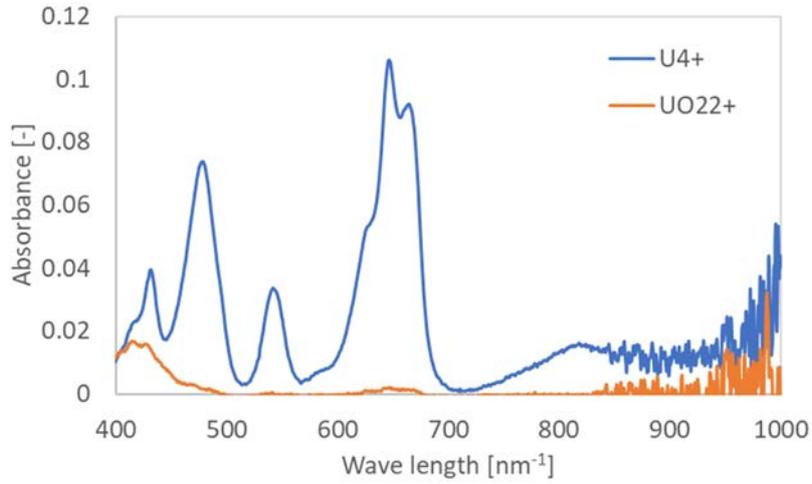


図 3.1-5 6 価の UO_2^{2+} と U^{4+} の UV-Vis-NIR スペクトル

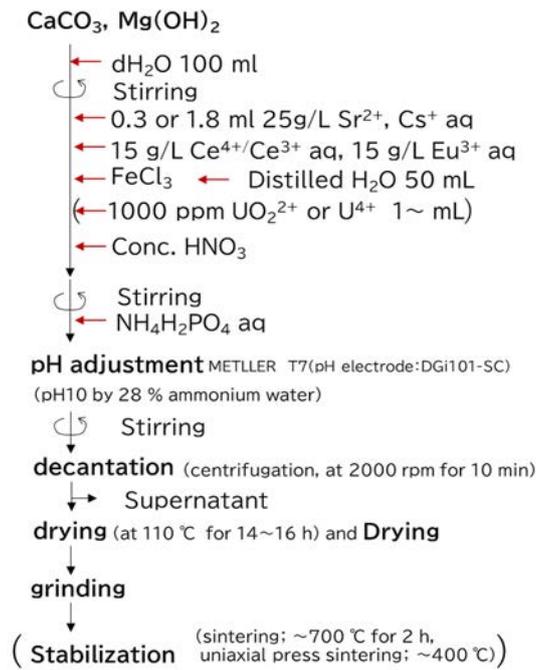


図 3.1-6 ドーパントを導入したリン酸塩固化体合成のスキーム

ウラン含有リン酸塩固化体合成時の様子を図 3.1-7 に示した。基本的にはドーパントとして各形態のウランを加える以外はこれまでの条件と同じであるため、見た目でも変化は見られなかった。粉末 XRD 分析結果等については 3.1.2 項に示した。試料は 3 重のポリ袋に封入し、所定の手続きを取ってマシンタイムに合わせて SPring-8 に仕出した。SPring-8 で測定後は東北大学金属材料研究所 α 放射体実験室に再度返送した。

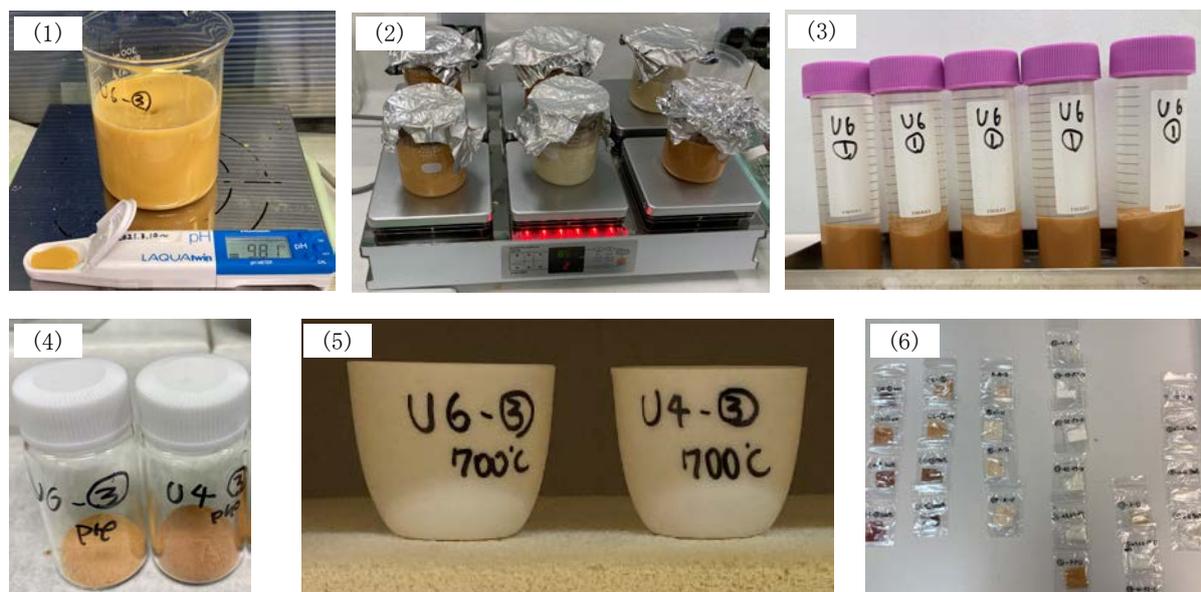


図 3.1-7 ウラン含有リン酸塩固化体合成時の様子

- (1)すべての原料を加えてアンモニア水で pH を上昇、
 (2)一晚熟成、(3)遠心分離後、(4)リン酸塩、
 (5)焼成 (安定化)、(6)SPring-8 に仕出すために 3 重のポリ袋に封入

(3) まとめ

令和元年度から開始した合成について総括し、令和 2 年度に整備した均一沈殿法をベースとした方法で 4 価、6 価の U、Pu を模擬した Ce^{4+} 、 Eu^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^{+} をドーパしたリン酸塩模擬廃棄物を合成し、合成物を同定した。微量のドーパントを添加しても XRD では大きな変化は見られなかった。今回は放射光分析などに合わせて実際の廃棄物中のドーパント濃度より濃い系で作製したが、合成物に変化が見られなかったことから、模擬リン酸塩固化体として問題ないと考えられる。将来的には実際の廃棄物を用いた今回合成したものよりも非常に薄いドーパント濃度でのリン酸塩固化試験を行う必要がある。

3.1.2 アパタイトの組成・構造解析に関する研究

(1) 令和2年度までの実施内容及び成果（概要）

令和元年度は、合成したアパタイト、リン酸塩固化体について、構造解析のための環境を整え、令和2年度から XRD、SEM-EDX に加えて放射光 X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure : 以下、XAFS と略記。)、放射光 X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : 以下、XPS と略記。) なども用いた検討を進めた。XRD で合成を確認したアパタイトについて全溶解試験を行い、種々の手法で分析を行った。表面の組成を知るために、XRF、電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer : 以下、EPMA と略記。)、SEM-EDX 実験を行った。全溶解試験ではソリッド法、ゾルゲル法、水熱法で合成したハイドロキシアパタイト (Hydroxyapatite : 以下、HAP と略記。) の全溶解試験の結果から、固相反応法については量論比通りの分析結果となった。ゾルゲル法、並びに水熱法では、仕込み組成が $\text{Fe} : \text{Ca} \text{ or } \text{Mg} : \text{Cs} : \text{P} = 1 : 8 : 1 : 6$ であったが、最終的に得られた物質の組成は両者ともにおおよそ $\text{Fe} : \text{Ca} \text{ or } \text{Mg} : \text{Cs} : \text{P} = 1 : 7 \sim 8 : 0.2 \sim 0.5 : 5 \sim 6$ のように、Cs の割合が低い結果を得た。固相反応法では投入したカチオンが昇華しなければ固体として留まるため、全量が構造に取り込まれたかは不明だが、1 価のカチオンの固化体への定量的な移行は難しいことが分かった。更に表面での組成を理解するために、EPMA、SEM-EDX、XRF による組成分析を行い全溶解試験結果と比較したところ、XRF 以外は表面分析手法と全溶解試験でのリン酸塩構成元素の組成比は一致した。放射光 EXAFS 実験では、元素選択的にその元素の電子状態、元素周りの局所構造に関する情報が得られる。主要元素について放射光 EXAFS により構成元素の価数といった情報を調査した。令和元年度に合成したアパタイト、令和2年度に合成したリン酸塩沈殿では、Fe、ドーパントの Sr、Cs も沈殿前後でいずれも 3 価、2 価、1 価で価数変化しないことが確かめられた。ドーパントは安定化処理前後で XAFS 振動が変化し、XRD での構造転移を裏付けるような局所構造変化が見られた。このことはドーパントがリン酸塩骨格に取り込まれていることを示唆する。P についても一軸圧縮焼成による安定化によってアモルファスから結晶質に転移することに対応して、XAFS 振動が明瞭に変化し、結晶化していることが確認された。

(2) 令和3年度の実施内容及び成果

令和3年度は令和2年度に作成した手順を改良して沈殿法で得られたリン酸塩系試料について XRD、SEM-EDX、XAFS、XPS などを用いた分析、全溶解による化学組成の分析を継続しつつ、新たに合成したウラン含有リン酸塩試料の分析も行った。

まず、3.1.1 項で作成したウラン含有リン酸塩試料の粉末 XRD 分析結果を図 3.1-8 に示した。いずれの価数のウランをドーブした場合でも、沈殿乾燥体の状態では非晶質気味なハローピークに加えて、いくつかの Ca 系化合物の反射が見られた。これを 700 °C で焼成すると結晶質に変化し、ウィットロックイト由来の複雑な反射パターンが見られるようになった。これはウランを入れない場合と同様の挙動であり、ドーパント添加がリン酸塩合成挙動に大きな影響を与えていないことが確かめられた。更に、ウラン含有リン酸塩試料に Au で導電処理を行ってから取得した SEM-EDX 測定データを図 3.1-9 に示した。U⁴⁺、UO₂²⁺ いずれについても結晶は同等であると判断された。これは XAFS でも測定可能かつ可能な限り低濃度のウランをドーブしているため、リン酸塩の主骨格に影響を与えないと考えられる。U⁴⁺ をドーブしたリン酸塩について、SEM-EDX のマッピング結果を図 3.1-10 に示した。P と O の相関からリン酸

塩が確認でき、更に Mg と Ca の相関から、ウランをドーブしていない令和 2 年度までの報告と同様に、Mg リッチな相（ストルバイト）と Ca リッチな相（ブラッシャイト等）が得られていることが分かった。これを焼成、一軸圧縮するとウィットロックイト等の結晶相が得られる（図 3.1-8）。ドーパントである Sr^{2+} 、 Cs^+ 、 Ce^{4+} 、 Eu^{3+} 、 U^{4+} については、感度が高い Sr については P のマッピングとの相関からリン酸塩に取り込まれていることが確認できる。それ以外のドーパントは濃度が薄く、本手法及び分析条件では元素分布が明瞭には確認できないが、例えば U^{4+} については後述するように高輝度放射光によって取り込まれていることが確認できた。

組成について調べるために化学分析等を行ったが、ここでは核燃料試料を取り扱う環境の制約がある中で、十分な検討ができた SEM-EDX のデータから組成について考察することとした。図 3.1-10 で示される粒子から 1 つ選び、SEM-EDX で得られる XRF スペクトルを図 3.1-11 に示した。この XRF スペクトルでも、ドーパントは検出下限以下で元素固有の蛍光が見られなかった。主要な P、O、Ca、Mg、Fe についてスペクトルを解析すると、概ね合成時の組成と合致し、令和 2 年度までの結果との整合性が見られた。なお、C は試料を設置するために用いた導電性カーボンテープ由来である。

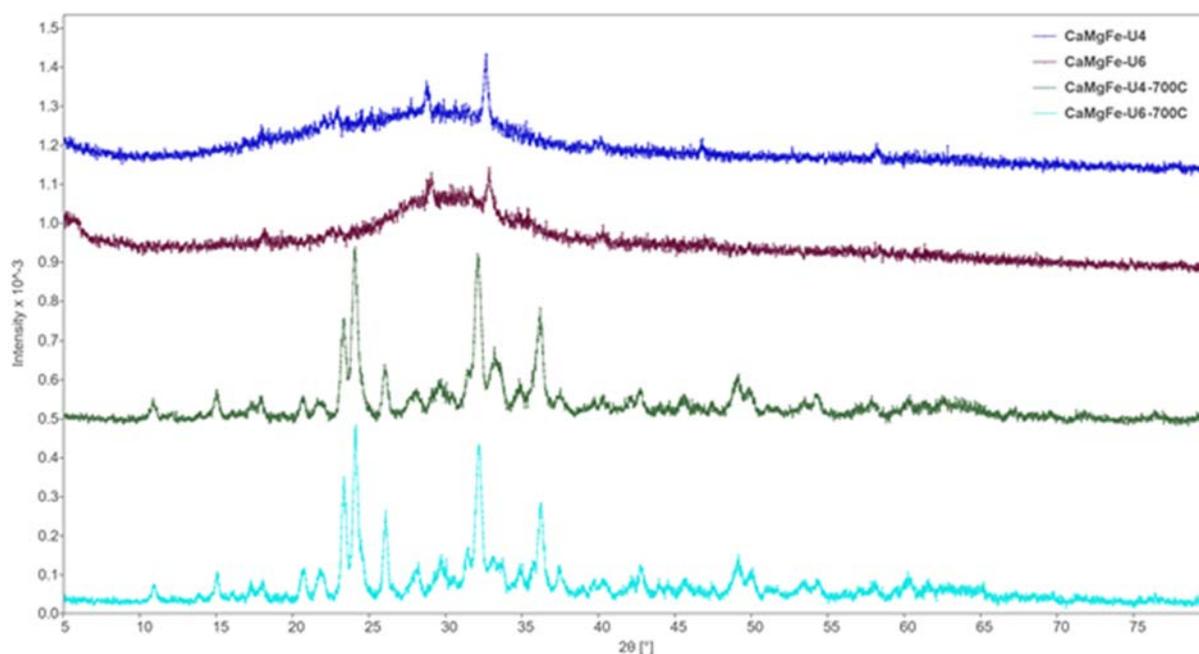


図 3.1-8 主要なウラン含有リン酸塩固化体の XRD パターン

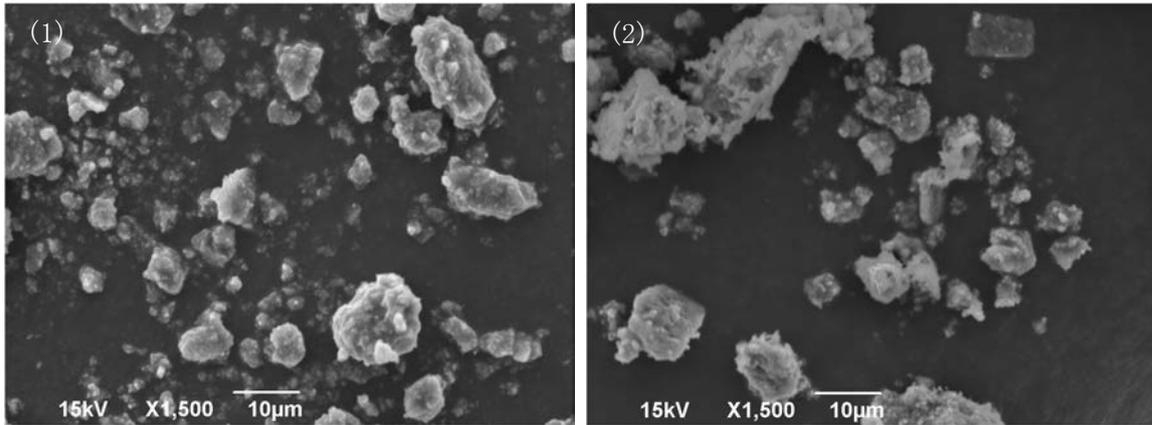


図 3.1-9 ウラン含有リン酸塩固化体の SEM 画像
(1)U⁴⁺のドーブ、(2)UO₂²⁺のドーブ

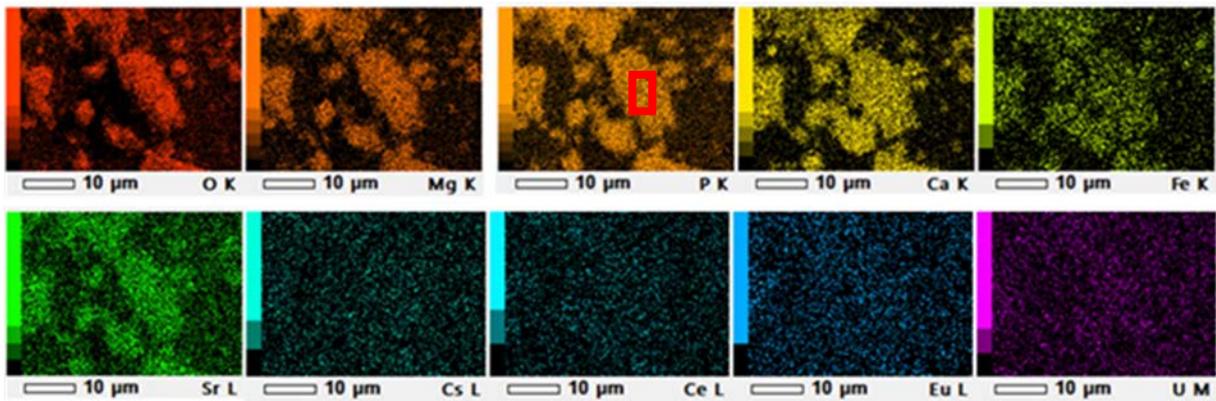


図 3.1-10 ウラン含有リン酸塩固化体 (U⁴⁺ドーブ) の SEM-EDX 画像

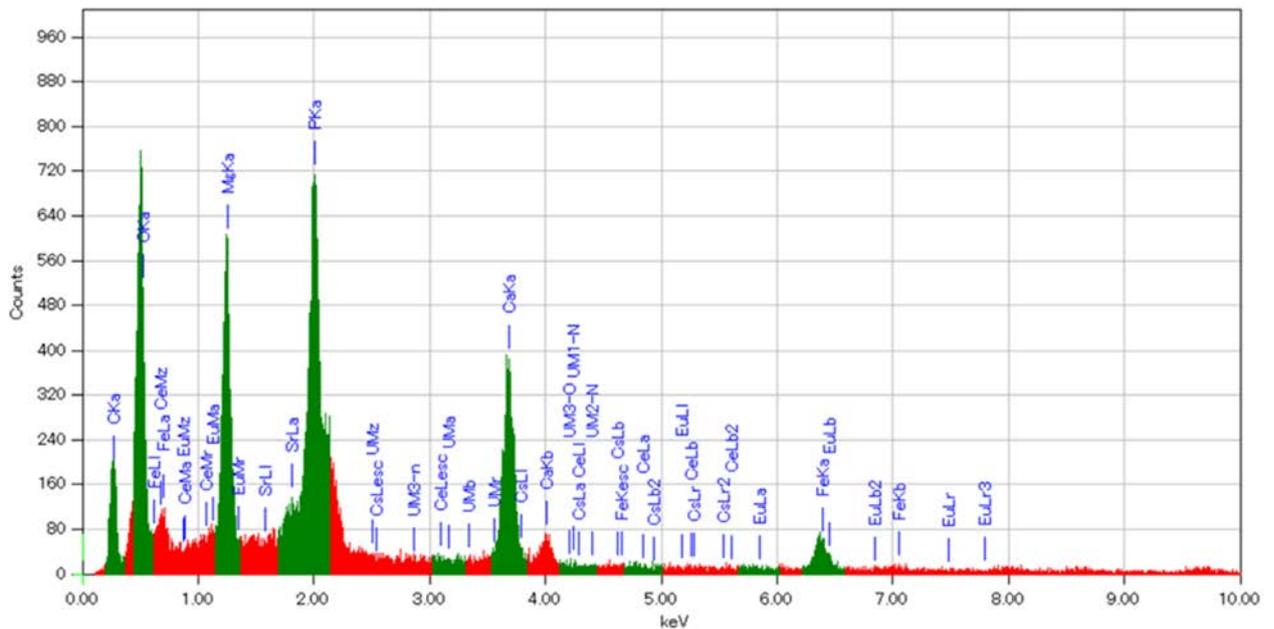


図 3.1-11 元素分析結果 (図 3.1-10 の P の赤枠の組成)

中性子回折実験による構造の検証を行った。まず重水素化したリン酸塩化合物を合成した。合成方法は図 3.1-4 と同等だが、重水素化試薬の価格が高価であることからスケールを落とし、最低限の量を作製した。作製した重水素化試料の例を図 3.1-12 に示す。これを原子力機構の研究炉 JRR-3 において測定するために、試料はニオブ箔で作製されたチューブに入れ、そのまま中性子を照射するか、ないしはアルミ容器に封入した（図 3.1-13）。中性子回折の典型的な結果を図 3.1-14 に示す。ウィットロックイトは大きな結晶格子を有し、非対称サイトが多数存在するため多くの反射が見られることが XRD 実験で確かめられている。中性子では更に高分解能でピークを取得することができた。この結果についてリートベルト解析を実施したが、試料が少なく十分な反射強度を得られなかったためか、解析の高度化は依然として困難であった。多様なドーパントが含まれる多結晶系であることも解析の難しさの一因となっている可能性がある。詳細な構造精密化については本委託研究後も継続して取り組み、更に非晶質な状態の構造の解析についても、例えば放射光 2 体相関分布関数 (Pair Distribution Function: 以下、PDF と略記。) 解析などを用いて実施したい。

令和 3 年度は令和 2 年度の検討に引き続き、Ca、Mg、Eu、Ce、U についても放射光 XAFS 測定結果を基に、リン酸塩骨格やドーパントの状態などについて考察を行った。まずリン酸塩の骨格を形成する基本構成元素である Ca、Mg、Fe、P の XAFS スペクトル測定結果を示す。Ca、P は大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory BL27 にて全電子収量法で、Fe は同加速器において透過法で、また Mg は、あいちシンクロトロン光センターの BL1N1 で全電子収量法によって取得した。



図 3.1-12 重水素化したリン酸塩固化体粉末の合成例



図 3.1-13 重水素化したリン酸塩固化体粉末の中性子回折実験用試料ホルダーへの据え付け

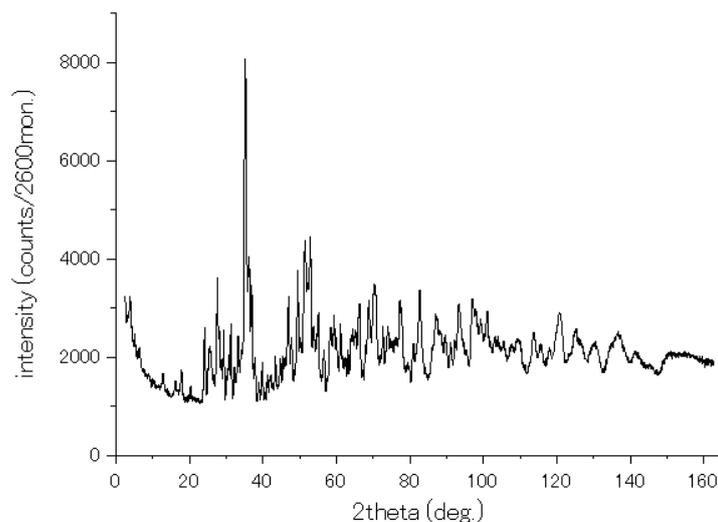


図 3.1-14 ウィットロックイトの中性子回折パターン

図 3.1-15、図 3.1-16 に Ca の K 吸収端を用いた XAFS 測定結果を示した。放射光 XAFS は元素選択的な手法であり、元素ごとの局所的な構造、電子状態といった情報が得られる。まず、Ca : Mg : Fe : P = 2 : 3 : 1 : 3 の量論比のリン酸塩固化体について、300 °C、500 °C、700 °C、1000 °C、一軸圧縮焼成 (40 MPa、400 °C、3 時間) を行った際の Ca-XAFS スペクトルを図 3.1-15 に示した。Ca-K 吸収端エネルギーは大きく変化はせず、価数、電子状態は大きく変化していないと判断される。ホワイトライン (1 つ目のピーク) の高さは若干異なるものの、このみから構造に関する議論は困難である。ホワイトライン以降の XAFS 領域についてもほぼ類似であることから Ca から見た構造は大きく変化していないと考えられる。例えば Ca がリン酸と結合して多様な形態をとり得るが、Ca から見ると配位数など局所構造はいずれの構造でも類似しているため、XAFS スペクトルが大きく変化しないことは妥当な結果と考えられる。更に、図 3.1-16 に浸出処理前後の Ca-XAFS スペクトルを示した。浸出処理を行うと吸収端が低エネルギー側にシフトし、また若干 XAFS 振動の周期が変化しているように見える。全電子収量法は表面敏感な測定手法であり何らかの表面物性の変化を示していると考えられる。

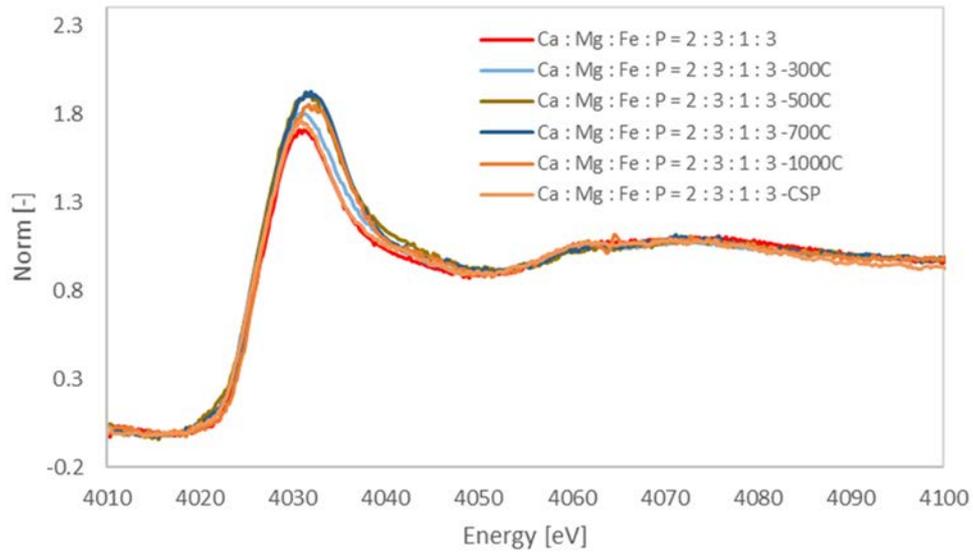


図 3.1-15 安定化処理が Ca-XAFS スペクトルに及ぼす影響

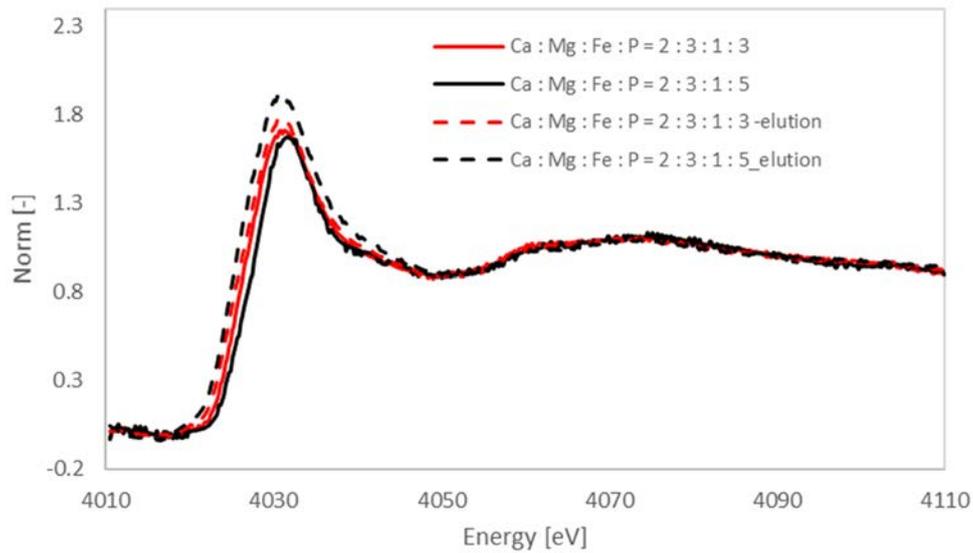


図 3.1-16 浸出処理前後の Ca-XAFS スペクトル

次に、K 吸収端を用いた XAFS スペクトルを図 3.1-17 に示す。図 3.1-17 にはリファレンスとして MgHPO_4 や $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ といった Mg リン酸塩、また $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を合わせて Ca、Mg 系のリン酸塩固化体の XAFS スペクトルを示した。まず、実際はリン酸塩固化体は Mg 化合物の混合物と考えられるが、1つ目のピークホワイトラインの形状から化合物を同定できる可能性が示唆された。今回合成した CaMg 系のリン酸塩固化体の Mg は、リファレンスのいずれの Mg リン酸塩とも異なることが確かめられた。一方で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は XAFS 振動がリン酸塩化合物と大きく異なり、少なくとも Mg はリン酸と結合した状態で存在していることが示唆される。

次に、図 3.1-18 に CaMgFe 系のリン酸塩固化体を各条件で安定化処理したスペクトルを比較した。スペクトルのバックグラウンド処理の都合でデータが変動しているように見えるが、基本的な XAFS 振動構造は類似している。一方で安定化処理によってホワイトラインのピークトップ付近の形状が変化していることが確認された。Mg についても Ca と同様にリン酸と結合している場合、非晶質から結晶質、結晶形態が変わったとしても配位環境は大きく変化しないため XAFS スペクトルは大きく変化しないものと考えられる。図 3.1-18(2) に示すように CaMgFe 系での沈殿乾燥体、300 °C、500 °C、CSP を比較すると、Mg の吸収端エネルギーが低エネルギー側、すなわち還元側にシフトすることが分かった。焼成前後で形態が変わっていることから妥当な傾向と言える。また図 3.1-18(3) に示すように、Fe が Ca、Mg 系に加わると若干ホワイトラインのピークトップ形状が変化するものの大きな変化していないことから、Mg と Fe は大部分が別の化合物を形成している可能性が示唆された。

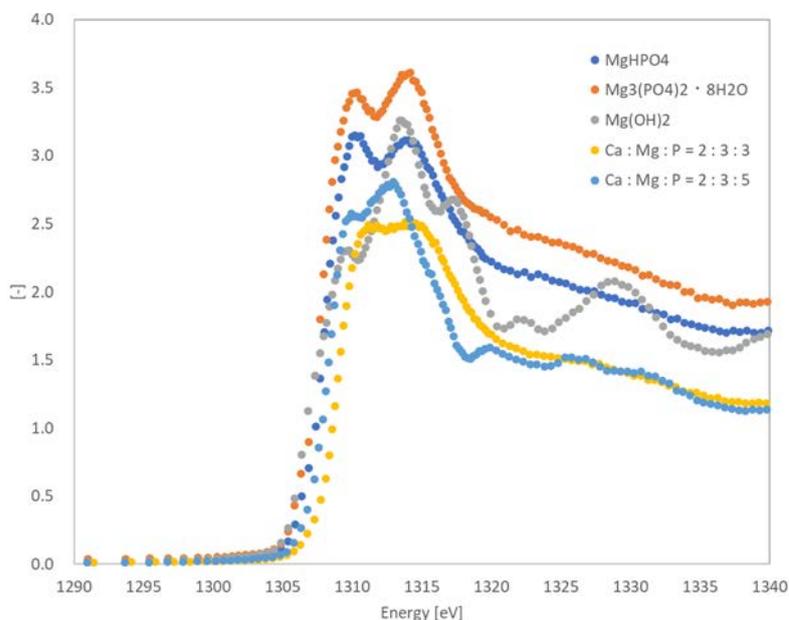


図 3.1-17 Mg の K 吸収端を用いた XAFS スペクトル (リファレンスとの比較)

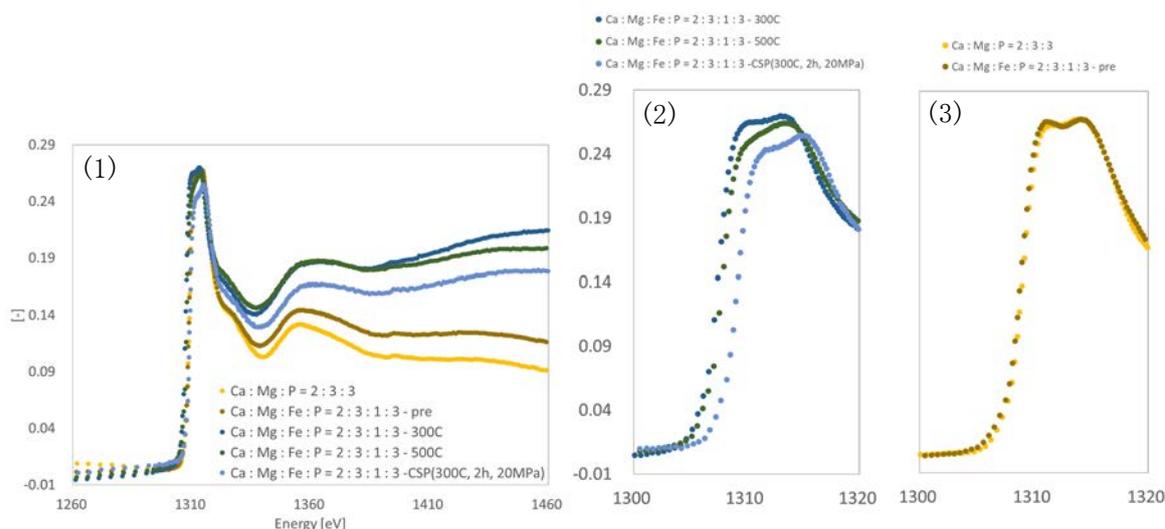


図 3.1-18 Mg の K 吸収端を用いた XAFS スペクトル (安定化処理による影響)
 (1) XAFS スペクトル、(2) 安定化条件の影響 (ホワイトラインの拡大図)、
 (3) Fe 有無の影響 (ホワイトラインの拡大図)

次に Fe の K-XAFS 測定結果を示す。Fe については令和 2 年度に系統的に調査しており、その結果を図 3.1-19 に再掲する[4]。CaMgFe の量論比や安定化処理条件を表 3.1-2 のように変化させても吸収端位置はほぼ変化しなかった。CaMgFe 系は、pH を上げてリン酸塩沈殿を形成させる際、CaMg 系とは異なり酸性条件でも既に沈殿が形成される。おそらく鉄系のリン酸塩が形成されており、この形態は安定化処理などを行っても変化しないことを意味しており、図 3.1-18(3)で CaMg 系と CaMgFe 系で Mg の XAFS スペクトルが大きく変化しなかったことと整合性が取れている。ただし XAFS は複数の化合物が含まれる場合はそれらの局所構造、電子状態の平均値が得られる点には留意が必要である。

表 3.1-2 各条件で合成したリン酸塩固化体と同定物

番号	試薬				安定化処理			同定物
	Ca	Mg	Fe	P	圧力[MPa]	温度[°C]	時間[h]	
1	3	2	1	5	沈殿乾燥体			アモルファス
2	3	2	1	5	20	300	3	ウィットロックait
3	10	1	1	10	沈殿乾燥体			ブラッシュait
4	10	1	1	10	20	100	1	ブラッシュait +微量ストルバait
5	10	1	1	10	20	300	3	ウィットロックait
6	10	1	1	10	40	300	3	ウィットロックait
7	10	1	1	10	20	400	2	ウィットロックait
8	10	1	1	10	0	1,200	6	ウィットロックait

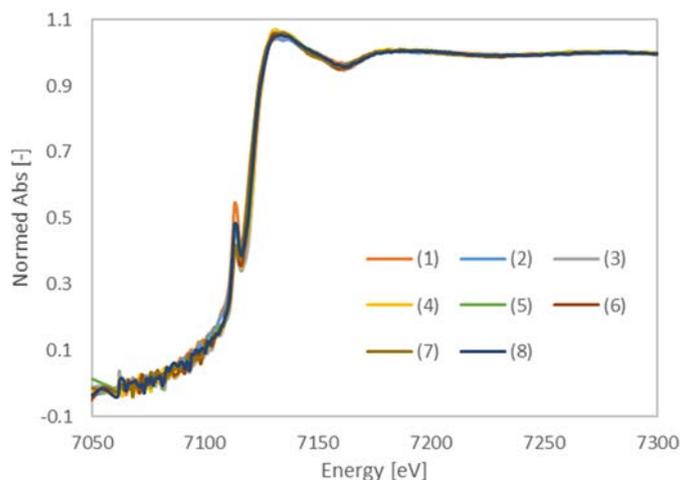


図 3.1-19 多様な条件で合成した CaMgFe 系リン酸塩の Fe-XAFS スペクトル[4]
 ((1)~(8)は、表 3.1-2 の(1)~(8)に該当。)

次に P-XAFS の測定結果を示す。P についても令和 2 年度に調査しており、その結果を図 3.1-20 に再掲する[4]。まず、CaMgFe 系リン酸塩乾燥体を CSP 処理すると、吸収端エネルギーは変化しないものの、XAFS 振動が大きく変化することが確かめられている。これはアモルファス状態から結晶質に転移したためであると考えられる。一方で図 3.1-20(2)、図 3.1-20(3)に示すように浸出処理後もほぼ P-XAFS スペクトルは変化していないことから、主骨格は大きく変化しないことが分かった。

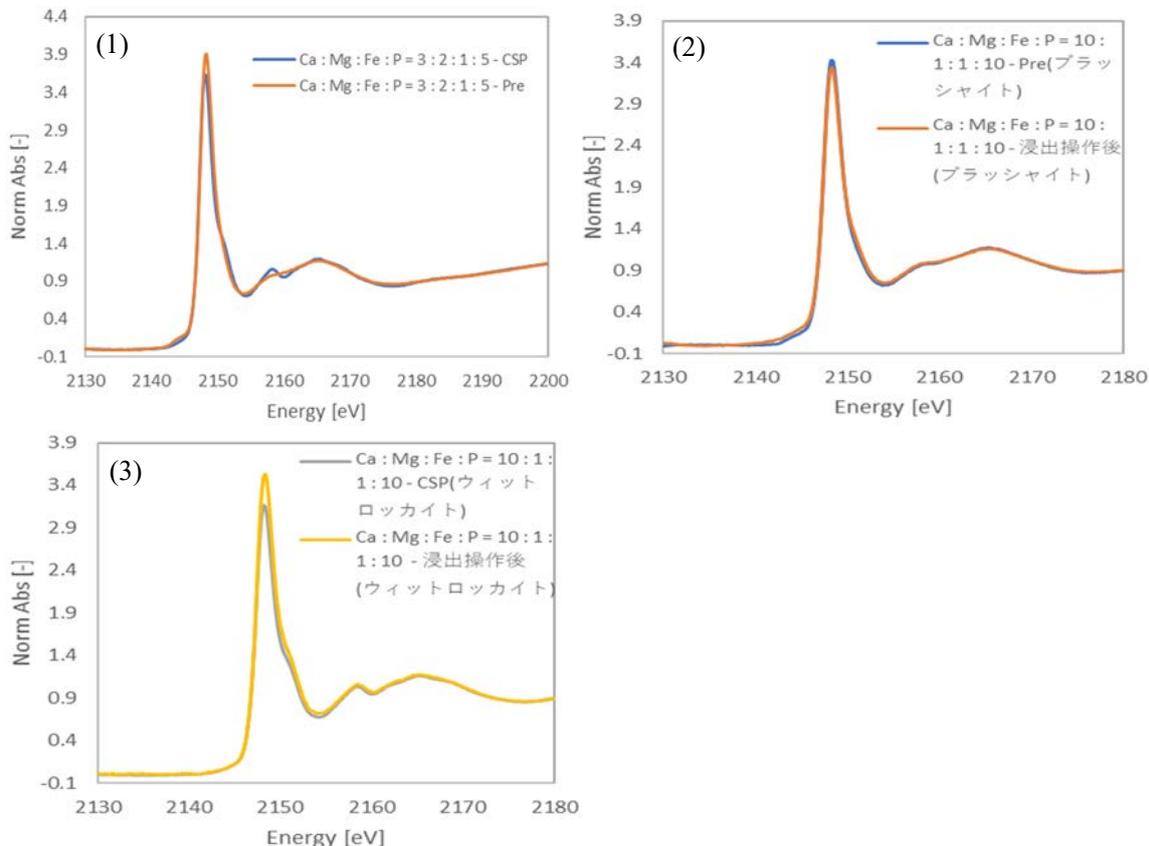


図 3.1-20 多様な条件で合成した CaMgFe 系リン酸塩の P-XAFS スペクトル[4]

次に、ドーパントについて考察する。図 3.1-21～図 3.1-27 に Eu、Ce、Cs、Sr、U の XAFS スペクトルを示す。実際の廃棄物より遥かにドーパント濃度が高い系だが、測定上は希薄であり、ものによってはノイズが大きかったため、吸収端付近の X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure : 以下、XAFS と略記。) 領域のみの議論とした。

まず Eu について Ca : Mg : P の割合を変化させた場合のリン酸塩沈殿乾燥体と併せて、リファレンスとして EuCl_3 塩を水に溶かして NaOH で pH を上げることで形成される水酸化物沈殿、硝酸 Eu 溶液のスペクトルを図 3.1-21 に示した。P の割合を変えても吸収端エネルギーは変化しなかった。一方で水酸化物の吸収端や硝酸 Eu 溶液の吸収端エネルギーとは異なっており、吸収端後の XAFS 振動も変化していることから、Eu はリン酸塩に取り込まれていることが確認された。ノイズだが P の割合が 3、5 の時は、吸収端位置や XAFS 振動構造はほぼ同一であり、同じ形態のリン酸塩が沈殿していると考えられる。

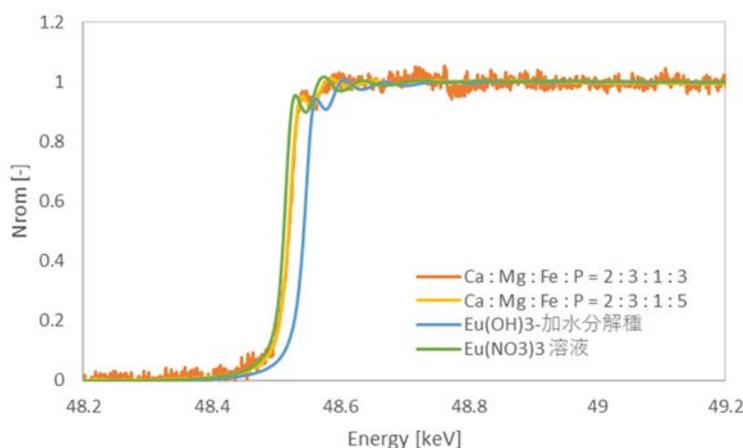


図 3.1-21 CaMgFe リン酸塩にドーブした Eu とリファレンスの Eu-XAFS スペクトル

次に Ce について考察する。図 3.1-22(1) に 4 価の Ce として用いた硝酸二アンモニウム (IV) 水溶液、3 価の硝酸 Ce 水溶液、Ca : Mg : P=2 : 3 : 5 に Ce をドーブした試料の XAFS スペクトルを示した。Ca : Mg : P=2 : 3 : 5 のリン酸塩試料は、Ce は 4 価でドーブしたものの、吸収端エネルギーは 3 価に近く、合成過程で若干還元された可能性が示唆された。図 3.1-22(2) では Ca : Mg : P の割合を変化させた場合の Ce の XAFS スペクトルを示した。吸収端位置は変化せず、更に、吸収端より高エネルギー側の XAFS 領域、すなわち注目した元素の局所構造を反映する領域でも、振動構造に大きな変化はなく、Ce はいずれの状態でもほぼ同一の状態、局所構造を取っていると推察される。

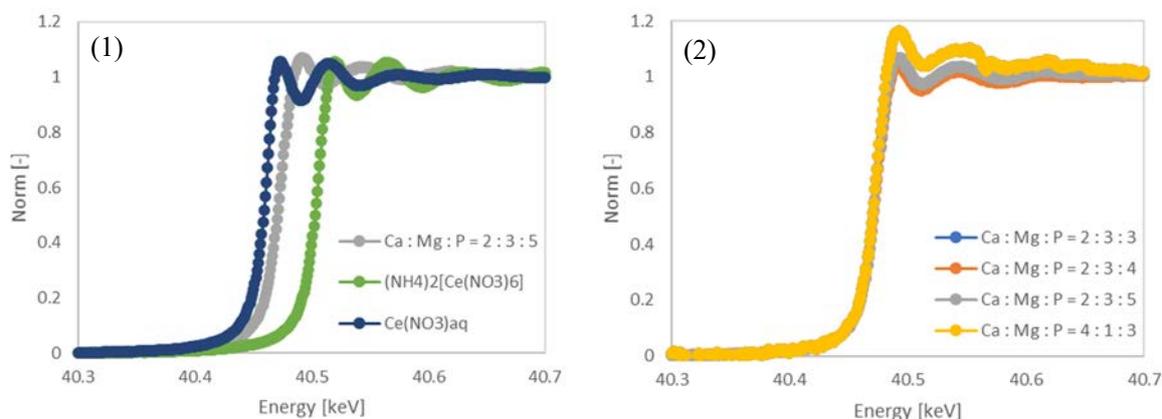


図 3.1-22 Ce-XAFS スペクトル

(1) リファレンスとリン酸塩化合物の比較、(2) 組成の異なるリン酸塩の比較

次に、Cs の測定結果を図 3.1-23 に示した。図 3.1-23(1)、(2)、(3)に示すように、ドーブされた Cs は CaMg 系に対して CaMgFe 系では吸収端エネルギーが若干低エネルギー側にシフトした。これは仮に Fe と Cs が何らかの化合物を形成したとしても Cs 濃度は薄く、大過剰の Fe に対して僅少であるため Fe の XAFS スペクトルからはその変化が見えない可能性がある。一方で、CaMgFe で P の割合を変化させた時のドーパントの Cs の XAFS スペクトルを図 3.1-23(4) に示したが、吸収端エネルギーも XAFS 振動も変化していないことから、P の量論比によらず同一の化学形態でトラップされていることが分かる。

次に、図 3.1-24 には各条件での安定化処理後の Cs-XAFS スペクトルを示した。安定化処理していない乾燥体状態が最も吸収端エネルギーが高く、焼成により吸収端エネルギーが低エネルギー側にシフトし、Cs に電子が若干流れ込み、Cs とリン酸の O の間の結合に若干の共有結合性が増し、Cs がより安定化されている可能性がある。こういった吸収端エネルギーの情報と浸出性の間には相関がある可能性がある。ドーパントの浸出性については後節 3.2 で議論するが、特に結晶質の化合物では他元素が置換固溶できるサイトの数の制限などによりドーパントの濃度によって浸出挙動は変化すると考えられ、XAFS においても平均構造が反映されるためドーパント濃度が変わるとスペクトルが変化する可能性があることには留意が必要である。また、Cs の K 吸収端を用いた XAFS はスペクトル形状が変化しにくいことが知られており、より低エネルギーの L_3 や L_2 吸収端に関する情報も取得して考察すると新たな知見が得られる可能性がある。

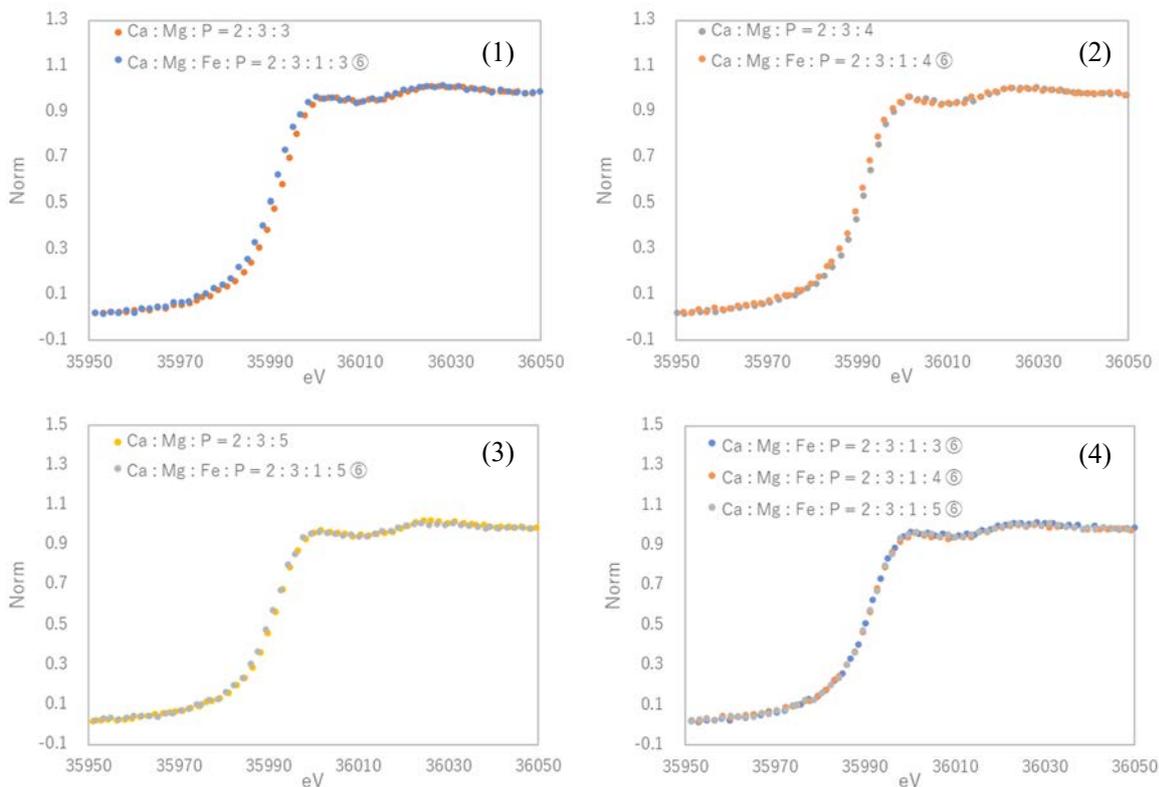


図 3.1-23 各合成条件における Cs-XAFS スペクトル

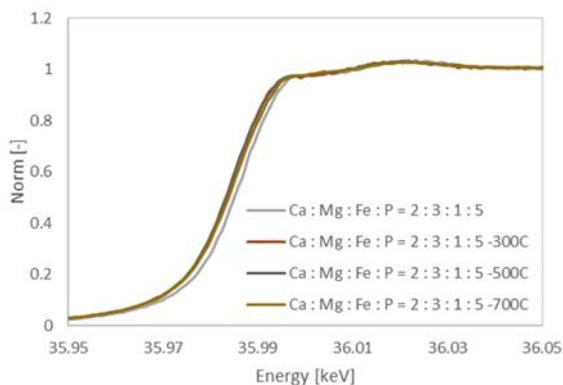


図 3.1-24 各条件での安定化処理後の Cs-XAFS スペクトル

次に、図 3.1-25 に各条件での安定化処理前後、各組成、浸出処理後の Sr-XAFS スペクトルを示した。まず、図 3.1-25(1)に示すように、Ca : Mg : Fe : P=2 : 3 : 1 : 5 の沈殿乾燥体の状態に取り込まれた Sr から焼成を行うことで非晶質から結晶質に転移するが、その過程で Sr の状態は変化しないことが明らかとなった。更に、図 3.1-25(2) では P の割合を変化させているが、P の割合が 3 の時は吸収端位置は変化しないが、ホワイトライン直後に小さなピークが見られ、また XAFS 振動は若干 P の割合が 4、5 の時と異なる様子が見られた。P の量論比が小さい場合には、各ドーパントや主要骨格への P の取り込みが Sr との錯形成と競合するため別形

態となる可能性がある。しかしながら、実際のリン酸塩系廃棄物作成時には少しでも放射性元素の廃棄体への移行を促すために過剰のPを加えることが合理的であるため、P不足により別形態のSrリン酸塩が形成されるとは考えられない。したがって、Csと同様にSrも基本的には本手法や組成での合成範囲内では、固溶体も含めてほぼ同一のリン酸塩の形で沈降していることが示唆される。

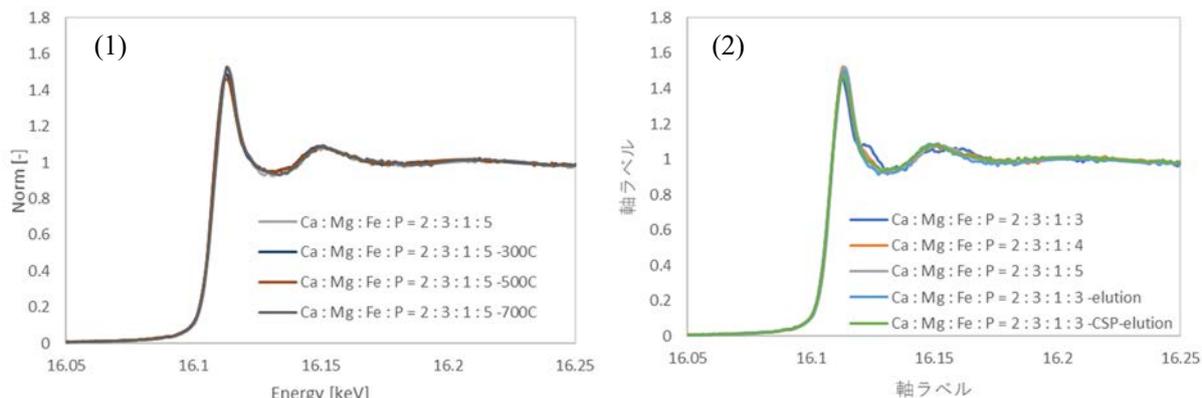


図 3.1-25 各合成条件、焼成条件、浸出処理後の Sr-XAFS スペクトル

次にウランについて考察する。まず、CaMg の組成を変えて 6 価ウランを取り込ませたリン酸塩沈殿物乾燥体とその焼成体、CaMgFe に 6 価ウランを取り込ませたもの、併せてリファレンスとして Fe^{3+} と UO_2^{2+} 共存下でリン酸を加えて pH を上昇させて形成させた沈殿乾燥体と、 UO_2^{2+} 共存下でリン酸を加えて pH を上昇させて形成させた沈殿乾燥体の XAFS スペクトルを示した。まず、 Fe^{3+} と UO_2^{2+} 共存下でリン酸を加えて pH を上昇させて形成させた沈殿乾燥体と、 UO_2^{2+} 共存下でリン酸を加えて pH を上昇させて形成させた沈殿乾燥体は、吸収端並びに XAFS 振動が類似していることから、リン酸ウラニルが形成されていると考えられる。Fe は先に述べたように Ca、Mg より低い pH で沈殿するが、 UO_2^{2+} は天然鉱物でも見られるように大変強く相互作用するため、Fe が共存していても選択的にリン酸ウラニル沈殿が形成されたと考えられる。この上で Ca、Mg 系沈殿に 6 価ウランを添加した場合、沈殿過程で還元されて 4 価に近い形態となることが分かった。また、CaMgFe 系沈殿中のウランの XAFS スペクトルもリン酸ウラニルと類似しており、沈殿状態ではリン酸ウラニル状態で存在している可能性が考えられる。ただし、リン酸塩は形態が変わってもあるカチオンに注目した時に配位構造が類似しており XAFS 振動からその際が判別できない可能性もある。更に、図 3.1-26 に Ca と 4 価のウランをドーブした試料について示した。Ca : Mg : Fe : P = 2 : 3 : 1 : 5 の組成において 6 価の $U(UO_2^{2+})$ 、4 価の $U(U^{4+})$ をドーブしたリン酸塩乾燥体 (Fe が含まれるため非晶質の XRD パターン) と、これを 700 °C、1000 °C で焼成して結晶質のウィットロツカイトに転移させた試料の XAFS スペクトルを図 3.1-27 に示した。試料中のウラン濃度が希薄であったためノイズなスペクトルとなっているが、Ca : Mg : Fe : P = 2 : 3 : 1 : 5 に 6 価のウランを添加したリン酸塩沈殿乾燥体のみ 6 価を維持しており、これを焼成したもの、ないしは 4 価のウランを添加したものについては 4 価となることが分かった。この結果は 4 価でドーブしたウランの価数は焼成によって変化していないことも示している。

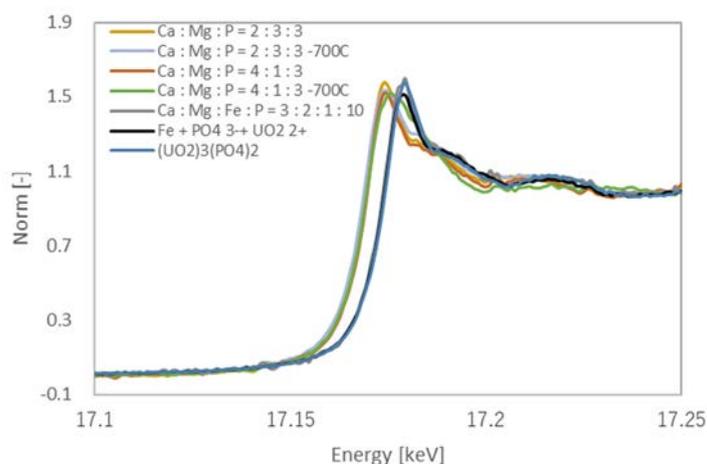


図 3.1-26 4 価のウランをドーブしたリン酸塩並びに安定化処理後の U-L₃XAFS スペクトル

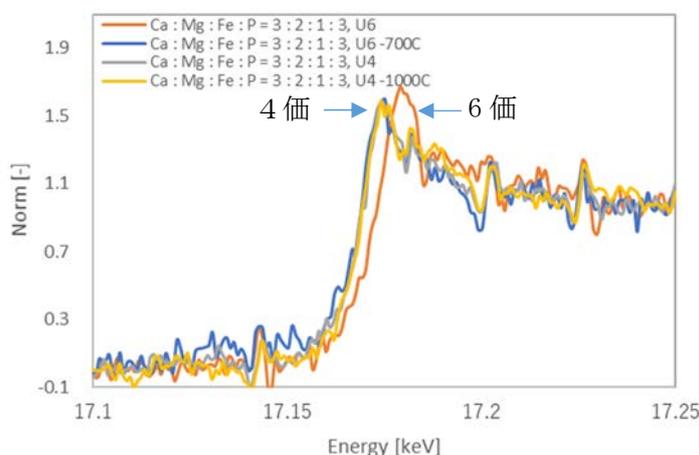


図 3.1-27 4、6 価のウランをドーブしたリン酸塩並びに安定化処理後の U-L₃XAFS スペクトル

次に、試料の表面物性に関する情報が得られる XPS スペクトルの測定結果を示す。図 3.1-28 に、Ca : Mg : Fe : P = 2 : 3 : 1 : 5 のリン酸塩固化体 (Cs(I)、Sr(II)、Eu(III)、Ce(IV) をドーブ) について、入射光エネルギー 3000 eV で取得した XPS スペクトルの測定結果を示した。令和 2 年度の検討と同様、ドーパント元素は濃度が低く十分な光電子量が得られないため、検出下限以下となっている。一方、主成分の元素については十分な量の光電子が得られるため、良好に測定できた。令和 2 年度は沈殿乾燥体と一軸圧縮焼成体のスペクトルの比較を行ったが、令和 3 年度はリン酸塩固化体の沈殿乾燥体、これを 700 °C で焼成したもの、沈殿を純粋に浸出処理したものについて示した。先の元素選択的な分析手法である XAFS 測定では、安定化処理等により元素の電子状態が変化するケースが見られたが、表面分析手法である XPS 測定では顕著な表面元素の結合エネルギー変化は見られなかった。純水への浸出処理により、若干だが結合エネルギーが変化しているようにも見受けられた。以上を総合すると、合成時の組成や処理操作、非晶質、結晶質によって模擬 FP 元素のドーパントの電子状態は変化するが、表面の構造・物性は大きく変化せず、浸出時には調和溶解を仮定しても良い可能性が示唆された。

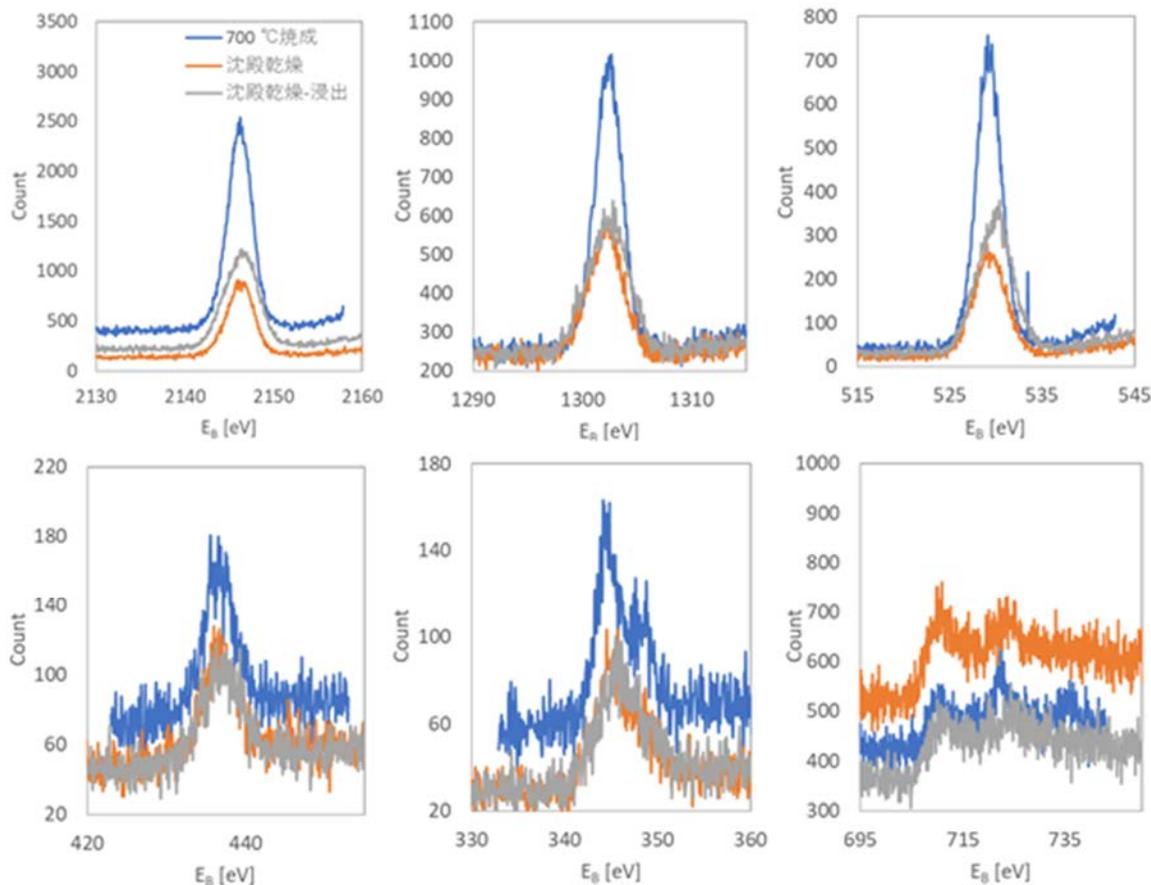


図 3.1-28 Ca : Mg : Fe : P=2 : 3 : 1 : 5 のリン酸塩固化体の XPS スペクトルの比較

(3) まとめ

令和 2 年度までに整備した合成方法に従って各ドーパントを添加したリン酸塩固化体について、XRD、SEM-EDX、XPS、組成の測定結果による考察を行った。基本的には微量の模擬 FP ドーパントが添加されても、リン酸塩骨格には大きな変化は見られなかった。更に、骨格を構成する元素、及びドーパント元素の固化体粉末内での状態について放射光 XAFS を用いて検討した。実際の廃棄物よりもドーパント濃度は濃いものの、分析的にはドーパント濃度が薄いため、XAFS スペクトルはノイジーなものも得られたため、基本的には吸収端のエネルギーやホワイトラインの形状、XAFS 振動の比較によって検討を行った。XAFS は元素選択的な手法であり、バルクの情報を反映した XRD では分からない情報を得ることができる。Cs(I)、Sr(II)、Ce(IV)及び Eu(III)は、安定化処理によって価数は変化しなかったが、Pu(IV)の模擬としてドーブした Ce(IV)、U(IV)は、Fe(III)との酸化還元反応により一部 Ce(III)や U(IV)に還元されて固化される可能性があることが分かった。3.2.1 項の表 3.2-6 では、一軸圧縮時に元素浸出が抑えられることが確かめられており、こういった検討結果と浸出性との相関に関する理解が重要である。工学適用性の観点からは工学スケールで作製した試料、実際の放射能レベルに近い濃度での合成と分析が必要であるが、低濃度では分析が困難となるため、マクロ量とトレーサー量での違いについて理解する必要がある。更に、詳細に理解するためには、実際の濃度に近い放射能を用いた検討や第一原理計算も援用した取り組みが重要と考えられる。

3.2 アパタイト固化体の成型体作製と金属溶出挙動

3.2.1 アパタイト成型体の作製に関する研究

(1) 令和2年度までの実施内容及び成果（概要）

アパタイト成型体の作製に関する研究として令和元年度からいくつかの型を用いて成型体を作製した。同じ型を使って同じ加重と温度をかけても粉体の量や型の状態（初回利用、2回目以降で生じる型表面の微妙な凸凹、さび具合）等で成型体の状態がばらつき得ることが分かった。また圧力に関わらず、300℃手前（270℃くらい）で液滴、水蒸気、何かの塩のような白煙が少量発生することなども確認されている（これはおそらく実験室規模での実験ではアンモニア水でpHを上昇させているため、ある種のアンモニウム塩ではないかと考察している。）。また令和2年度までの検討では、浸出後の試料の表面組成分析により表面でのCs濃度の低下が見られたが、主要骨格構成元素の構造は大きくは変化していないことが分かった。成型体を作製する際に利用した型の1例と、得られた成型体を図3.2-1に示した。令和2年度までの検討では、最も浸出しやすくリン酸塩の物性を反映した浸出挙動が得られると考えられる粉末状態での浸出試験を行った。令和元年度に実施した粉体での浸出実験の様子を図3.2-2に示した。固相反応法で作成した $\text{FeCs}_8\text{Sr}(\text{PO}_4)_{10}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{Cs}_6\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_{10}(\text{OH})_2$ ではCsの浸出が多く見られた。これは、固相反応法ではそもそもリン酸塩骨格に取り込まれていないものも共存している可能性が示唆された。CaMgFe系でのリン酸塩粉末でも予備浸出試験が実施され、やはり1価のCsはイオン半径が大きくかつ表面電化密度も小さいため、他元素に比べて浸出しやすい傾向が得られている。

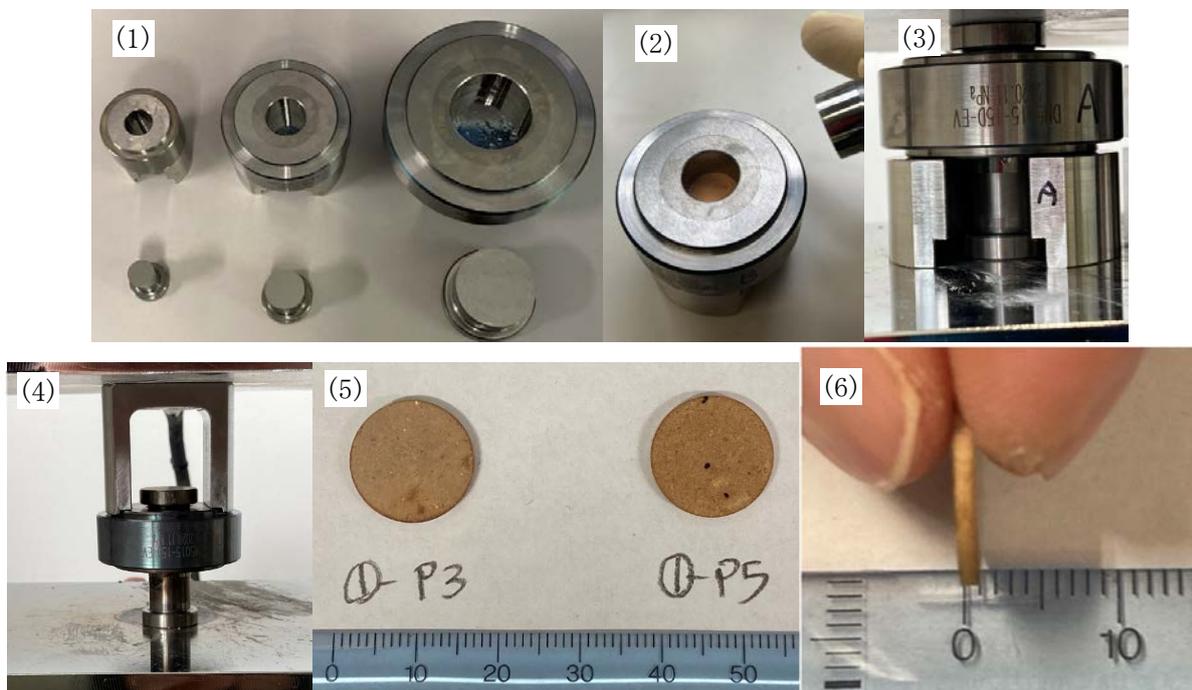


図 3.2-1 新しい超硬材料を用いた成型体作製の様子[4]

(1) 内径 10 mm、15 mm、20 mm、(2) 内径 15 mm の型に Ca-Mg-Fe リン酸塩沈殿物を設置した状態、(3) 一軸ホットプレスの様子、(4) 焼成後にリムーバーを用いて型を取り出す様子、(5) 取り出したリン酸塩固化体（上面から）、(6) リン酸塩固化体（横手から）



図 3.2-2 $\text{Fe}_2\text{Sr}_6\text{Cs}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ アパタイト粉末の浸出試験の様子

(2) 令和 3 年度の実施内容及び成果

令和 2 年度までの検討を踏まえて令和 3 年度に浸出試験用の成型体を作製した。令和 3 年度は物性評価の観点から浸出試験もいくつか検討し、ANSI/ANS-16.1-2019[7]に準拠して L 値を導出することとした。ただし L 値は物質の性質のみならず、圧密具合や開孔率その他、成型体作製時の機械的な影響を大きく受けるため、その比較には注意が必要である。

Fe が含まれるとマテリアルの複雑な構造に関する議論が難しくなるため、まずは単純な系として炭酸塩スラリーのみを対象として Ca、Mg 系のリン酸塩固化体の成型体について浸出試験と移行率評価を行った。浸出試験としてはまずは最も浸出しやすい状態の粉末での浸出液を交換しない静的な方法での浸出試験を行った。一軸ホットプレス装置で合成されたアパタイトセラミックスをいくつかの条件で成型体化したのちに、化学形態の変化を調べるために成型体からの水への元素の浸出挙動を評価した。浸出試験には、模擬炭酸塩スラリーを 20 MPa、300 °C で 1、3、5 時間処理したものを用いた。作製した成型体の写真を図 3.2-3 に示す。成型体表面を目視で観察したところ、成型前と比べて変化は見られなかった。この成型体の成型前の粉末状態での XRD パターンを図 3.2-4 に示した。基本的にはウィットロックイトとリン酸マグネシウム化合物 ($\text{NH}_4\text{MgHP}_2\text{O}_7$) の回折が観察された。全溶解試験により同定した組成を表 3.2-1 に、また原料である模擬炭酸塩スラリーからリン酸塩セラミックスへの Sr 及び Cs 沈降率 (%) を表 3.2-2 に示した。沈降率はドーパントの濃度にも影響されると考えられるが、今回の実験条件ではある程度のドーパントが溶液側に残存することが示唆された。そのため、マトリクスとなるリン酸塩の量は多い方が有利であると考えられる。次に動的浸出試験である ANSI/ANS-16.1-2019[7]に準拠して導出した L 値を表 3.2-3 に示した。いずれも低レベル廃棄物の基準を満たす高い値が得られているが、Cs についてはドーパント濃度が低かったため、1 回目の浸出液（蒸留水）の交換時は Cs を検出できたが、それ以降の浸出液中では ICP-MS の検出下限を下回り正確な同定ができなかったため、N.D. と示した。定量時の溶液のバックグラウンドを更に落とし、浸出液の希釈倍率を高くならないように調整することで検出可能と考えられるが、今回の定量では議論に足る有意な値が得られなかった。しかしながら、濃度定量を行う装置や手法の検出下限値に加えてドーパントの濃度、成型体の圧密具合によって大きく変化するため、 L 値の導出は可能な限り実際の廃棄体に近い条件での廃棄体で取得することが望ましいことから、これ以上の検証は実施しなかった。しかし、今回の圧密具合に対して実際の廃棄体の成形条件が大きく異なるとは考えられず、ある程度廃棄体の挙動を示す指標としての L 値が取得できたと判断した。また、浸出試験後の表面物性は肉眼では大きく変化しておらず、また先の XAFS 実験の結果でもあるように表面物性が大きく変化しているとは判断されなかった。

3.2-2

次に、この動的浸出率取得の実験で得られたデータを用いて、浸出率と規格化浸出率（浸出速度）を導出した結果を表 3.2-4 と表 3.2-5 に示した。模擬炭酸塩スラリー由来のリン酸塩セラミックスにおいて、Sr は 0.1%を下回る浸出率を示し、これに伴い Sr の規格化浸出率は低い値を示した。これらの値は、仮想的な拡係数を求めるために浸出液を交換しながら浸出をさせる動的な方法で取得しているため、溶液を取り換えることをしない静的な方法である MCC-1 等で得られる結果より大きな値となっていると考えられる。こういった浸出率の値はドーパントの濃度、濃度定量を行う装置や手法の検出下限値、成型体の圧密具合によって大きく変化すると考えられるため、粉末状態での浸出挙動、圧密具合を変化させた場合の浸出挙動、またドーパント濃度を実際の放射能レベルまで低減させた場合の浸出挙動を取得して廃棄体の健全性について議論することが必要となる。一方で、実際の廃棄体を想定したドーパント濃度は一般に放射能を用いなければ難しい。これらの必要な実験と実験場の困難点などを複合的に勘案して現象を理解し、最終的な廃棄物について検討することが重要である。今回は動的浸出試験である ANSI/ANS-16.1-2019[7]に準拠して得られた浸出液を用いて水への元素移行率として規格化浸出率を評価したため、従来の静的浸出試験により得られる規格化浸出率よりも高い浸出率が出た可能性がある。そのため、今後 MCC-1 法などの静的浸出試験法に準拠した浸出試験により規格化浸出率を評価することが今後の課題である。



図 3.2-3 浸出試験前の試験体サンプル（左から、SC2（1 h）、SC2（3 h）、SC2（5 h））

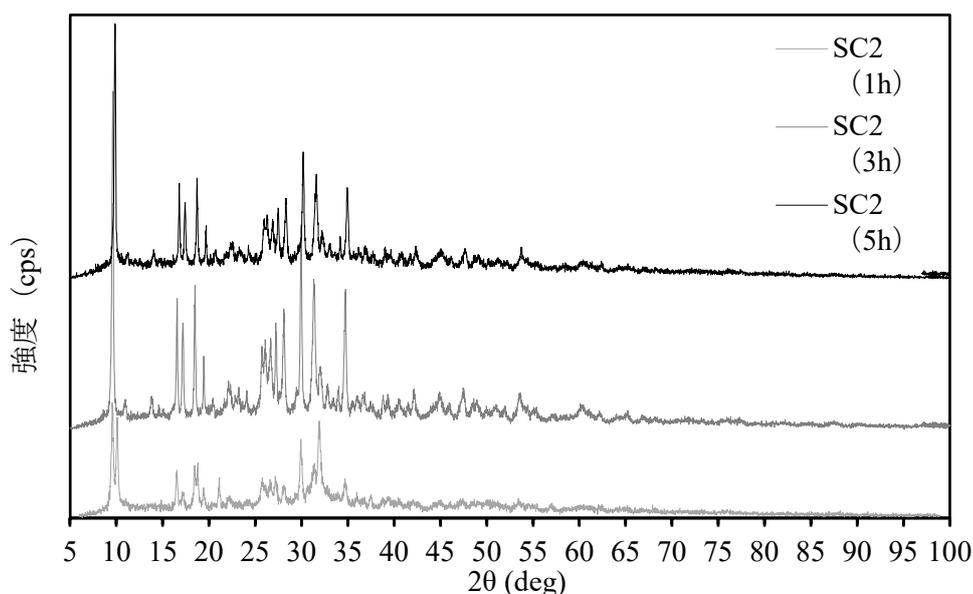


図 3.2-4 浸出試験に用いた模擬炭酸塩スラリーから作製した成型体の粉末原料の XRD パターン

表 3.2-1 浸出試験に用いたリン酸塩セラミックスの化学量論比

試料名	化学量論比				
	P/Sr	Cs/Sr	Ca/Mg	Ca/P	Mg/P
SC2 (1 h)	73	3.1	0.98	0.50	0.51
SC2 (3 h)	66	0.9	0.93	0.50	0.54
SC2 (5 h)	71	1.6	0.95	0.53	0.55

表 3.2-2 模擬炭酸塩スラリーからリン酸塩セラミックスへの Sr 及び Cs 沈降率

試料名	Sr 沈降率 (%)	Cs 沈降率 (%)
SC2	87	42

表 3.2-3 各元素の浸出係数

浸出指数 L	Ca	Mg	P	Sr	Cs
SC2 (3 h)	10	9	9	12	N. D.
SC2 (1 h)	10	10	10	14	N. D.
SC2 (5 h)	10	9	9	13	N. D.

N. D. : 検出限界未満

表 3.2-4 各元素の浸出率

浸出率 (%)	Ca	Mg	P	Sr	Cs
SC2 (3 h)	0.71	2.7	2.4	0.080	0.30
SC2 (1 h)	0.26	0.41	0.35	0.011	0.87
SC2 (5 h)	1.0	1.4	1.3	0.022	0.14

表 3.2-5 各元素の規格化浸出率

規格化浸出率 (g/cm ² /day)		Ca	Mg	P	Sr	Cs
試験体	SC2 (3 h)	1.0.E-01	4.0.E-01	3.4.E-01	1.2.E-02	4.3.E-01
	SC2 (1 h)	3.8.E-02	6.2.E-02	5.3.E-02	1.7.E-03	1.3.E-01
	SC2 (5 h)	1.4.E-01	1.9.E-01	1.8.E-01	3.2.E-03	2.0.E-02

次に、Fe も含有する場合の浸出挙動を調査した。表 3.2-6 に各組成で合成したリン酸塩固化体粉末の浸出試験結果をまとめた。Ca : Mg : Fe : P=2 : 3 : 1 : X (X=3、4、5) の割合とした。更に、表中の CSP は 20 MPa、400 °C、3 時間焼成を行い、ウィットロックait を主成分としたリン酸塩固化体を表す。また、表中の元素の横の括弧の数字は ICP-MS での定量に用い

た質量数を示している。また、0.00 は定量下限値以下であることを示している。浸出試験は乳鉢で十分粉碎した固化体粉末を分級せず 10 mg 測り取り、浸出液として蒸留水 10 mL を加えて 24 時間振とうしたあとの浸出液中の元素の分析結果 (ppm) である。まず、P3、P4、P5、とリンの割合を増やしていくと、P の浸出割合が増え、基本骨格を形成する Ca、Mg、Fe の浸出量は減少した。これは単位重量当たりの P の割合が増え、その他の骨格元素の割合が減ったことから説明される。少量添加でも沈殿形成挙動に影響を与える Fe については初期の存在割合が少ないこともあるが、浸出は少なかった。一方でドーパントの Eu^{3+} や Ce^{4+} については添加量が少ないという点を考慮したとしても今回の分析条件では ICP-MS での定量下限値を下回り、安定にリン酸塩固化体の中に存在していることが分かった。したがって化学的性質の類似した Am^{3+} や Pu^{4+} といった元素も安定に保持されるものと考えられる。 Sr^{2+} と Cs^{+} については、浸出割合は少ないものの Cs の方が浸出しやすい結果を得た。Sr は P の割合が増大するにつれて Sr の濃度が低下するために浸出割合が低下しているものと推察されるが、Cs については P の割合の増加に対して浸出量の減少が緩慢であった。CSP を行った場合の浸出率を見ると、明瞭に Ca と Mg の浸出が低減された。これは前駆体のアモルファスやストルバイトといった化合物中よりも結晶質のウィットロックイトの方が Mg は安定に存在できるためと考えられる。ドーパントの Eu^{3+} 、 Ce^{4+} についても CSP 処理後も極めて安定にリン酸塩中に存在することが確かめられた。 Cs^{+} と Sr^{2+} の表面での状態については透過法ではなく表面敏感な全電子収量法での分析が必要となるが、濃度が低いため明瞭なスペクトルは得られなかったが、基本的には変化しないと判断された。したがって、特に浸出しやすい Cs^{+} については固化体中の Cs^{+} の形態は変化しないものの、浸出することで表面の濃度が低下していくという現象が起こると判断した。成型体で浸出挙動を理解する場合には、化合物そのものが有する元素浸出性に加えて表面の粗さや圧密状態によっても変化し得る。CSP 処理後は固化体内に構造水が含まれていないと考えられるが、これが最終的な圧密具合にどのような影響を与えているかはより詳細な調査が必要である。少なくとも P3、P4、P5 は基本的には非晶質が大部分を占めており、構造水も多く含まれる。圧密具合には水分量も因子として重要であることが知られており、したがって成型体での評価を行う際にはあくまで物質そのものに加えて圧密状態が影響していることを考慮すべきである。

表 3.2-6 Ca、Mg、Fe 系リン酸塩化合物での浸出試験結果

試料名	Ca-44	Mg-24	Fe-57	P-31	Eu-153	Ce-140	Sr-88	Cs-133
P3	0.89	41.96	0.02	1.21	0.00	0.00	0.10	0.29
P4	0.69	28.18	0.01	7.36	0.00	0.00	0.06	0.28
P5	0.24	9.91	0.00	16.50	0.00	0.00	0.02	0.27
P3 CSP	0.11	5.06	0.01	2.02	0.00	0.00	0.01	0.06
P5 CSP	0.09	11.31	0.02	12.95	0.00	0.00	0.00	0.02

次に、ウランをドーブしたリン酸塩固化体からのウランの浸出挙動について示す。ウランをドーブしたリン酸塩固化体合成に引き続き、成型体化と浸出試験は東北大学金属材料研究所 α 放射体実験室で実施した。成型体化するためのホットプレスは東京工業大学から運搬し、

ウラン含有リン酸塩試料と装置が接触しないように実験を行ったのちに汚染検査を行って東京工業大学に再度移送した。浸出試験は固化体を 10 mg、浸出溶液としては蒸留水 10 mL を用いてバイアルに封入して 24 時間振とうし、上澄み溶液を希釈して ICP-AES で分析を行った。なお、リン酸塩粉末は粉碎しているが分級操作は行っていない。図 3.2-5 にウランをドーブしたリン酸塩固化体の粉末状態での浸出試験データを示した。U⁴⁺ (4 価) よりも UO₂²⁺ (6 価) の方が浸出しにくいことが分かった。また、700 °C の焼成を行うとウランが 6 価から 4 価に還元される傾向が前節 3.1 で示されているが、これに対応して 700 °C 焼成により構造転移、結晶化した方がむしろ浸出しやすくなることが分かった。700 °C より 1000 °C の方が若干浸出しにくい傾向が得られた。

次に、成型体の Ca、Mg 系、また CaMgFe で P の割合を高めた試料について動的浸出試験を行った結果を図 3.2-6 に示した。その結果、成型体でもリン酸塩沈殿乾燥体では浸出液中のウラン濃度は、今回の分析条件においては定量下限以下となった。一方で、700 °C で焼成するといずれも結晶質化することで有意なウラン浸出が見られ、横軸の時間を対数表示することで直線的に浸出することが分かった。ただし、浸出がどのサイトから、どのような状態のウランが浸出したかまでは同定されていない。例えば 700 °C 焼成により構造が転移し、安定なサイト数が限られている場合、そのサイトに入らなかったドーパントは容易に溶出すると考えられ、ドーパント濃度の影響を大きく受けるものと考えられる。この場合、真の意味での固化体の化合物としての物性が反映されていないことになり、浸出挙動の理解には注意が必要である。このような議論を深めていくためには理論計算による各サイトの安定性の評価（欠陥生成エンタルピーの評価など）が有効である。以上より、ウランを固定化する観点でも、非晶質かつ 6 価の状態でウランを保持することが望ましいと結論付けた。L 値を求めるためには実験条件と分析条件の調整が必要であり、今回はそこまでは実施しなかったが、今後の課題とする。

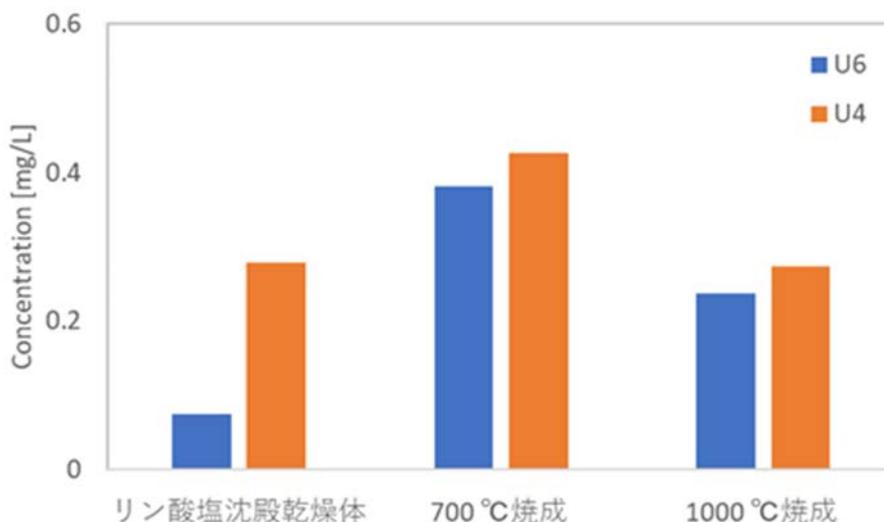


図 3.2-5 4 価、6 価のウランをドーブしたリン酸塩固化体粉末のウラン浸出試験結果

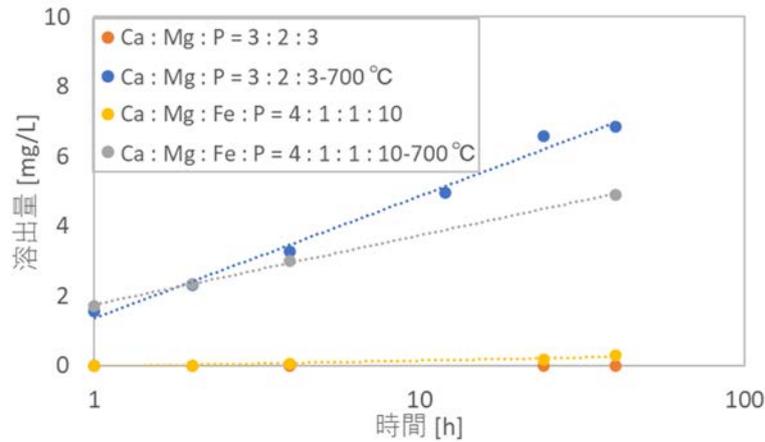


図 3.2-6 ウランドープしたリン酸塩固化体の成型体からのウランの浸出挙動

(3) まとめ

物性評価のために小ロットでのリン酸塩固化体粉末の成型体化を行い、元素浸出性を評価した。最も浸出しやすい粉末で、合成条件や安定化条件を変えて作製した CaMgFe 系リン酸塩沈殿粉末を用いて浸出試験を行い、骨格を形成する主要元素と各ドーパントの浸出性を評価した。

まず、炭酸塩スラリーを対象として CaMg 系リン酸塩沈殿粉末の成型体を用いて ANSI/ANS-16.1-2019[7]に準拠した浸出試験を行い、Cs、Sr の L 値、浸出率、規格化浸出率（浸出速度）を導出した。 L 値は物質そのものの性質に加えて、圧密具合やドーパントの濃度などにも依存するため、工学適用性を考える際には可能な限り最終的な廃棄体と成形条件によって作製した試料での同様の試験が重要である。

3.2.2 アパタイト固化体の成型温度・圧力に関する研究（再委託先：電力中央研究所）

(1) 令和元年度の研究概要

ALPS 模擬沈殿物（以下、模擬沈殿物と略記。）での固化を実施する前に、市販のアパタイトを用いて固化体の作製条件を調べた。市販のアパタイト粉末を用いて温度やプレス圧力など固化条件をパラメータとして試験した。密度やSEM 画像の観察から、固化温度 300～600 °C、固化圧力 φ14 mm ダイス：195～325 MPa、φ20 mm ダイス：127～159 MPa の条件で1回プレスすることにより、アパタイト固化体が得られることが分かった[3]。

(2) 令和2年度の研究概要

令和元年度に実施した市販アパタイト固化試験の成型条件を基に、沈殿廃棄物の模擬炭酸塩スラリーから合成したアパタイトを用いて、鋳型方式ホットプレスで固化体の成型条件を調べた。成型温度：300～500 °C、プレス圧力：127～159 MPa の範囲で模擬炭酸塩スラリーの成型体を作製し、密度測定、外観観察、SEM 観察を行い、市販アパタイトから作製した固化体と比べて、微細構造に関して空隙の大きさや数に大きな差がないことを確認した。この条件を参考として小規模プロセスフロー試験での成型体作製は、成型温度：500 °C、プレス圧力：127 MPa の成型条件で実施した[4]。

(3) 小規模プロセスフロー試験の固化体の浸出試験（令和3年度）

① 目的

アパタイト合成小規模プロセスフロー試験で作製した固化体について、ANSI/ANS-16.1 に準拠した浸出試験を実施し、固化体の浸出率を測定する。

② 浸出試験の方法

(A) 浸出試験の種類

廃棄物などの浸出試験は、表 3.2-7 のように分類される[5]。

表 3.2-7 浸出試験の分類[5]

溶出方法の分類		代表例	得られる情報	
バッチ式	単一型	環告 13 号法、EP-Tox TCLP、DIN38414 Availability Test	特定の条件下での溶出量	
	平行型	MBLP	溶出量への溶出条件の影響	
	反復型	Concentration build up	SLT-Procedure C	最大溶出濃度
		Serial batch extraction	MEP、NF、X31-210、 SET、ENA、TVA	対象成分の溶出パターン 総溶出量
	Sequential batch extraction	SCE	対象成分の組成別分類	
連続式	Flow-around extraction	ANS 16.1 DLT、 NVN5331 MULP	固化物からの溶出の動力学 的挙動	
	Flow-through extraction	Column Test (NVN2508) MCC-4S	最終処分地における溶出シ ミュレーション	

原子力廃棄物の浸出率評価には、MCC-1 や ANSI/ANS-16.1 などの方法が用いられる[5][6]。MCC-1 は、静的浸出試験法であり、高レベル放射性廃棄物（ガラス固化体など）の評価に用いられることが多い。ANSI/ANS-16.1 は、米国 American National Standards Institute (ANSI) と American Nuclear Society (ANS) が規格化したバッチ式交換浸出試験法であり、低レベル放射性廃棄物（セメント固化体など）の評価に用いられることが多い。沈殿廃棄物については、低レベル放射性廃棄物と高レベル放射性廃棄物のどちらに分類されるか決められていないが、本事業では、セメント固化体の評価に用いる ANSI/ANS-16.1 に基づいて廃棄物固化体としての L 値を評価することとした。ANSI/ANS-16.1 での浸出試験の方法は、1986年に規格が制定されてから複数回改定され、最新の ANSI/ANS-16.1-2019[7]に準拠して浸出試験を実施した。

(B) 浸出試験の方法

重量を測定したのち、固化体試料を試料の表面積 (SA) の 10 倍の容量 (V_L) の純水で 30 秒間リンスした。図 3.2-7 のように、固化体試料を PFA メッシュの上に置き PFA 容器に入れた。浸出液として、純水（脱イオン水：電気伝導度 $< 5 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ）を用いた。溶液の体積/試料の表面積比 (V_L/SA) は $10 \pm 0.2 \text{ cm}$ とした。純水を、1、3、6、12、24 時間、その後、4 日間までは 24 時間ごとに、4 日以降は、7 日、15 日、28 日、56 日に交換した。ANSI/ANS-16.1 の設定温度範囲は、 $15 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ であるが、本試験では $25 \text{ }^\circ\text{C}$ の恒温槽内で保管した。浸出液中の各元素の濃度分析には、ICP-MS（アジレント・テクノロジー株式会社、7900）や原子吸光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社、ICE-3500）を用いた。

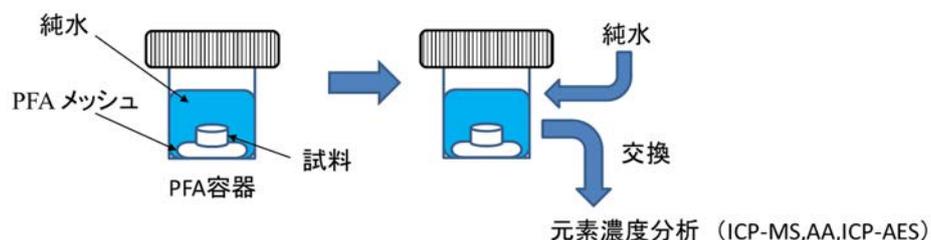


図 3.2-7 浸出試験の方法

式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)から L 値を求めた。

$$\sum \left(\frac{A_i}{A_0} \right) \left(\frac{V_L}{SA} \right) = m\sqrt{t_i} + b \quad \text{式(2-1)}$$

$$D_{ei} = \frac{\pi}{4} (m)^2 \quad \text{式(2-2)}$$

$$L = \log \left(\frac{\beta}{D_{ei}} \right) \quad \text{式(2-3)}$$

SA : 試料の表面積 (cm^2)

V_L : i 回の浸出液の容量 (cm^3)

t_i : i 回の交換積算時間 (s)

- A_0 : 試料中の元素量 (mol)
- m : 線形回帰で求めた勾配 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1/2}$)
- A_i : 浸出液中の元素量 (mol)
- D_{ei} : 有効拡散係数 (cm^2/s)
- L : 浸出性能指数 (Leachability Index)
- $\beta=1$ (cm^2/s)

なお、 $\Sigma\left(\frac{A_i}{A_0}\right)\left(\frac{V_L}{SA}\right)$ を α と表記する。

(C) 浸出試験条件

3.3.2(7)の小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）と3.3.2(8)の小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の固化工程で作製した2 cmの円柱状のペレットを浸出試験に用いた。作製した固化体の写真を図3.2-8に示す。また、浸出試験の固化体のサイズと重量を表3.2-8、浸出試験用固化体に含まれる元素量を表3.2-9、固化体試料の浸出試験の積算時間と浸出液量を表3.2-10に示す。

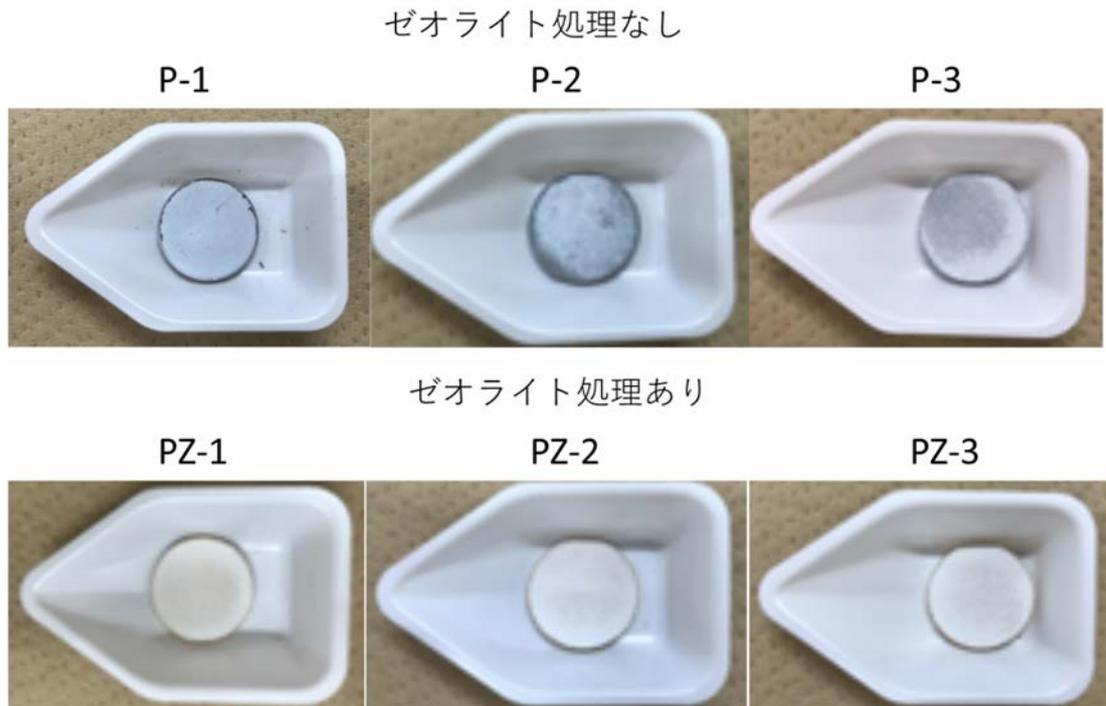


図 3.2-8 小規模プロセスフロー試験により作製した浸出試験用固化体試料の外観写真

表 3.2-8 小規模プロセスフロー試験により作製した固化体試料のサイズと重量

Run	ゼオライト	W (g)	D (mm)	H (mm)	SA (cm ²)
P-1	なし	0.792	20	2.02	7.55
P-2		0.806		1.82	7.43
P-3		1.497		3.26	8.33
PZ-1	あり	0.921		2.21	7.67
PZ-2		0.918		2.17	7.65
PZ-3		0.921		2.14	7.63

表 3.2-9 小規模プロセスフロー試験により作製した浸出試験用固化体試料に含まれる元素量

Run	Fe	Sr	Ca	Mg	Cs	Na	P
	(mol)						
P-1	7.91×10^{-4}	1.31×10^{-5}	1.40×10^{-3}	5.21×10^{-3}	N. D.	6.99×10^{-4}	5.77×10^{-3}
P-2	8.05×10^{-4}	1.33×10^{-5}	1.42×10^{-3}	5.31×10^{-3}	N. D.	7.12×10^{-4}	5.87×10^{-3}
P-3	1.50×10^{-3}	2.48×10^{-5}	2.65×10^{-3}	9.85×10^{-3}	N. D.	1.32×10^{-3}	1.09×10^{-2}
PZ-1	4.37×10^{-4}	9.85×10^{-6}	2.34×10^{-4}	1.20×10^{-3}	2.30×10^{-6}	1.56×10^{-3}	1.51×10^{-3}
PZ-2	4.35×10^{-4}	9.82×10^{-6}	2.34×10^{-4}	1.20×10^{-3}	2.30×10^{-6}	1.55×10^{-3}	1.50×10^{-3}
PZ-3	4.37×10^{-4}	9.85×10^{-6}	2.34×10^{-4}	1.20×10^{-3}	2.30×10^{-6}	1.56×10^{-3}	1.51×10^{-3}

N. D. : 検出限界未満

表 3.2-10 小規模プロセスフロー試験により作製した固化体試料の浸出試験の積算時間と浸出液量

積算時間	P-1	P-2	P-3	PZ-1	PZ-2	PZ-3	
(s)	(cm ³)						
30 s	30	75.02	74.59	83.31	77.82	76.15	75.69
1 h	3630	74.92	74.34	83.79	77.17	76.51	75.68
3 h	10830	75.17	73.54	83.30	76.03	76.06	76.17
6 h	21630	75.85	74.41	82.88	76.90	75.69	75.76
12 h	43230	75.22	74.13	83.07	76.31	76.98	76.70
1 day	86430	74.85	73.55	83.39	75.54	76.43	76.45
2 day	172830	74.76	73.44	82.68	75.93	75.73	76.42
3 day	259230	74.86	74.59	83.27	76.01	75.94	76.56
4 day	345630	74.92	74.16	83.76	76.87	76.50	76.48
7 day	604830	75.14	74.20	84.55	76.22	77.23	75.66
15 day	1296030	75.53	74.92	83.60	76.19	75.98	76.37
28 day	2419230	75.33	74.13	83.68	76.88	77.00	76.32
56 day	4838430	75.49	74.22	83.26	77.07	76.85	75.61

③ 浸出試験の結果及び考察

回収した浸出液中の各元素の濃度を ICP-MS 装置及び原子吸光により分析した。各試験の α を算出し、積算時間の平方根に対する α を図 3.2-9 に示す。すべての元素で短期（～4 日）と長期（4 日～）で直線の傾きが異なり、2つの直線関係が得られた。このことから、4日までの短期の浸出挙動と4日後からの長期の浸出挙動が異なると考えられた。このような挙動は、米国 NRC のスラッジとセメント固化の評価方法にも言及されている[8]。2つの直線から、それぞれプロットの傾きが変わらない時間の範囲で、最小二乗法により傾き (m) を求めた。この傾きから式(2-2)と式(2-3)を用いて、 L 値を計算し、図 3.2-10 と表 3.2-11 に示した。短期の L 値は長期の L 値より 0.5～1.5 程度小さい値になった。

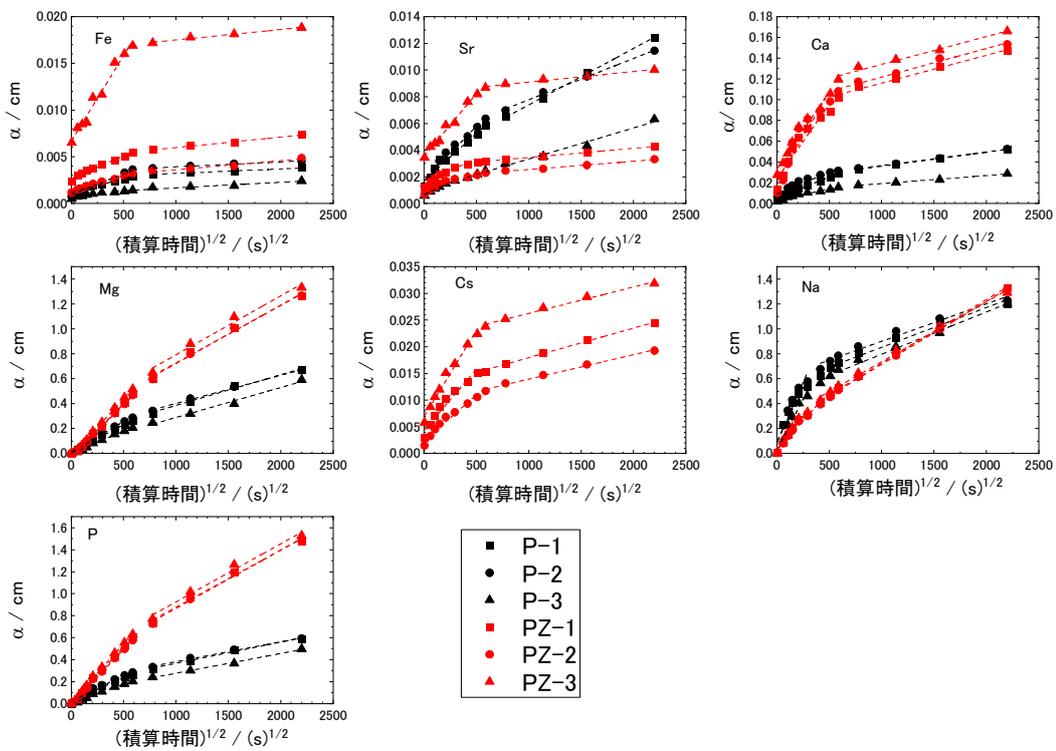


図 3.2-9 小規模プロセスフロー試験により作製した固化体試料の各元素の α と (積算時間)^{1/2} の関係

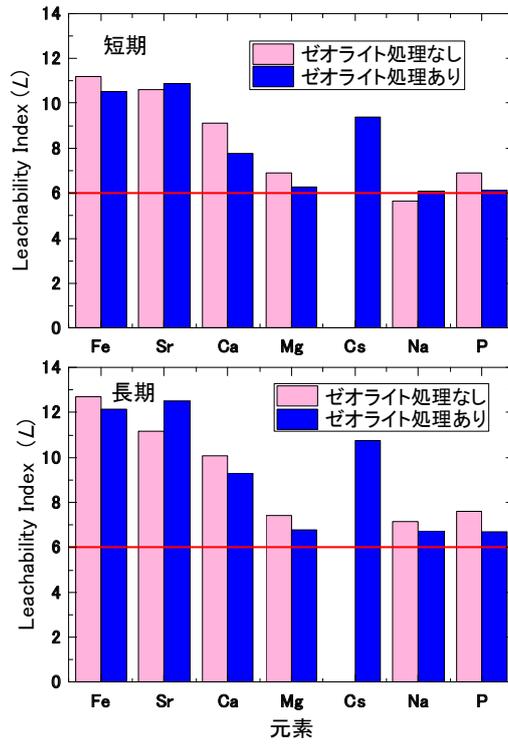


図 3.2-10 ゼオライト処理なし及びゼオライト処理ありの固化体の各元素の L 値

表 3.2-11 ゼオライト処理なし及びゼオライト処理ありの固化体の各元素の L 値

	Fe				Sr				Ca				Mg			
	短期		長期		短期		長期		短期		長期		短期		長期	
	μ	δ	μ	δ	μ	δ	μ	δ	μ	δ	μ	δ	μ	δ	μ	δ
P-1	11.3	0.3 -0.3	12.8	0.4 -0.3	10.5	0.2 -0.2	10.9	0.1 -0.1	8.9	0.2 -0.1	9.9	0.0 0.0	6.9	0.1 -0.1	7.4	0.2 -0.2
P-2	10.9	0.2 -0.2	12.7	0.3 -0.2	10.3	0.2 -0.1	11.2	0.1 -0.1	8.9	0.3 -0.2	9.9	0.1 0.0	6.8	0.1 -0.1	7.4	0.2 -0.1
P-3	11.4	0.4 -0.2	12.6	0.3 -0.3	11.0	0.2 -0.2	11.4	0.2 -0.1	9.5	0.2 -0.2	10.4	0.1 -0.1	7.0	0.1 0.0	7.4	0.2 -0.2
PZ-1	10.8	0.2 -0.2	12.1	0.1 -0.2	11.0	0.3 -0.3	12.5	0.0 -0.1	7.8	0.4 -0.2	9.3	0.2 -0.2	6.3	0.1 0.0	6.8	0.2 -0.1
PZ-2	11.1	0.1 -0.1	12.2	0.4 -0.3	11.4	0.4 -0.3	12.6	0.2 -0.2	7.7	0.5 -0.3	9.3	0.2 -0.2	6.3	0.1 0.0	6.8	0.2 -0.1
PZ-3	9.6	0.2 -0.1	12.1	0.3 -0.3	10.2	0.2 -0.1	12.4	0.2 -0.2	7.8	0.3 -0.2	9.3	0.3 -0.2	6.2	0.1 0.0	6.8	0.3 -0.2
	Cs				Na				P							
	短期		長期		短期		長期		短期		長期					
	μ	δ	μ	δ	μ	δ	μ	δ	μ	δ	μ	δ				
P-1					5.7	0.6 -0.4	7.1	0.2 -0.1	6.9	0.1 -0.2	7.6	0.2 -0.2				
P-2					5.6	0.6 -0.4	7.2	0.2 -0.2	6.8	0.1 -0.1	7.6	0.2 -0.1				
P-3					5.7	0.4 -0.2	7.1	0.1 -0.1	7.0	0.1 0.0	7.6	0.2 -0.1				
PZ-1	9.4	0.3 -0.2	10.7	0.1 -0.1	6.1	0.3 0.2	6.7	0.1 0.0	6.1	0.1 0.0	6.7	0.2 -0.1				
PZ-2	9.7	0.2 -0.2	10.8	0.2 -0.1	6.2	-0.2 -0.2	6.7	0.1 0.0	6.2	0.0 -0.1	6.7	0.2 -0.1				
PZ-3	9.1	0.2 -0.1	10.8	0.2 -0.2	6.0	0.3 -0.2	6.8	0.1 -0.1	6.1	0.0 -0.1	6.7	0.3 -0.2				

水色 : L>6、ピンク : L<6

ゼオライト処理なしのリン酸塩化合物の浸出試験の L 値は、Fe>Sr>Ca>Mg=P>Na の順になった。Cs については、固化体中の濃度が分析定量下限以下であったため、評価できなかった。米国 NRC の低レベル放射性廃棄物の基準[9]は L=6.0 であり、短期の L 値は、Na 以外のすべての元素について、6 以上になった。長期の L 値は、すべての元素で 6 以上になった。

ゼオライト処理ありのリン酸塩化合物の浸出試験での L 値は、Fe=Sr>Cs>Ca>Mg>Na の順になった。3.4.3(2)の令和 2 年度の工学規模試験で作製したアパタイト固化体の浸出試験では、Cs の L 値が 6 以下であった[4]。一方、ゼオライトを入れたリン酸塩化合物の浸出試験では、Cs の L 値は、Ca や Mg、Na の L 値より高く、米国 NRC の低レベル放射性廃棄物の基準[9]以上になった。長期の L 値については、すべて短期の L 値より大きく、浸出率の基準以上となった。

(4) まとめ

3.3.2(7)の小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理なし）及び3.3.2(8)の小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の固化工程で作製した2 cmの円柱状のペレットについて、浸出試験（ANSI/ANS-16.1）を実施した。ゼオライト処理なしのリン酸塩化合物固化体については、短期と長期で傾き（ m ）が変わり、短期の L 値より長期の L 値の方が大きくなった。元素別の L 値では、 $Fe > Sr > Ca > Mg = P > Na$ の順になり、 Na を除くすべての元素で米国NRCの低レベル放射性廃棄物の基準（ $L=6$ ）[9]以上になった。ゼオライト処理ありのリン酸塩化合物固化体については、ゼオライト処理なしと同様に、短期と長期で傾き（ m ）が変わり、短期の L 値より長期の L 値の方が大きくなった。元素別の L 値では、 $Fe = Sr > Cs > Ca > Mg > Na$ の順になり、すべての元素で米国NRCの低レベル放射性廃棄物の基準（ $L=6$ ）[9]以上になった。 Cs の L 値は9から10と高かったことから、ゼオライト処理したリン酸塩化合物固化体の方が安定化処理に適していると判断した。

3.3 アパタイト合成小規模プロセスフロー試験（再委託先：電力中央研究所）

3.3.1 令和2年度の研究概要

ALPSの前処理工程の鉄共沈スラリー及び炭酸塩スラリーを模擬した試験を実施し、沈殿物の模擬組成を決定した。CaCO₃とMg(OH)₂の混合物を酸で溶解した溶液から沈殿法でアパタイトの合成が可能なCaとMgのモル比を5:5に決定した。模擬炭酸塩スラリーを出発物質としてアパタイトを固化するための4つの工程（合成・洗浄・加熱・固化）について温度、反応時間などを含めたプロセスフローを作成した。4つの工程を検証するために模擬炭酸塩スラリーを出発物質とした小規模プロセスフロー試験を実施し、4つの工程での物質収支を取得した。Sr、Ca、Mgは、投入量のほぼ100%をアパタイト固化体に回収することができた。NaやCsは、約6%と約20%しかアパタイト固化体に回収できず、合成時のろ液や洗浄液に移行した。また、合成時に副生成物としてできるNH₄Clは、洗浄工程で洗浄液にほとんど移行し、更に、加熱工程では、リン酸塩化合物(NH₄MgPO₄)から放出されるNH₃ガスを除去し、水トラップに回収した。模擬鉄共沈スラリーを出発物質として、アパタイトを固化する4つの工程から成る小規模プロセスフロー試験を実施し、物質収支を取得した。Sr、Ca、Mgは、70~90%をアパタイト固化体に回収することができた。NaやCsはアパタイト固化体に回収できず、合成時のろ液や洗浄液に大部分が移行した。Feのアパタイトへの回収は50~60%であり、Feをアパタイトに回収する合成条件を最適化する必要がある。鉄共沈スラリーを出発物質とした試験でも、合成時に副生成物としてできるNH₄Clは、洗浄工程で洗浄液にほとんど移行し、更に、加熱工程で、リン酸塩化合物から放出されるNH₃ガスを除去し、水トラップに回収した[4]。

3.3.2 リン酸塩化合物の固化体製造プロセスの改良（令和3年度）

(1) 目的

令和2年度で炭酸塩スラリーの模擬物質を用いて、沈殿法によるアパタイト合成小規模プロセスフローを確認したが、実用化に向けてプロセスを改良する必要がある。そこで、アパタイトだけでなくアパタイトを含むリン酸塩化合物を対象を広げて、溶解工程での塩酸濃度を低下する方法を検討すること、浸出率が低く固化条件が広いプロセスに改良すること、及び鉄共沈スラリーの模擬物質の混合割合を調製して、炭酸塩スラリーと鉄共沈スラリーの同時固化プロセスを開発することを目的とする。

(2) 模擬沈殿物の溶解工程の改良

(A) 模擬沈殿物の溶解工程の改良の目的

令和2年度のアパタイト合成小規模プロセスフロー試験では、溶解工程で鉄共沈スラリーを模擬したFeOOHを溶解するために、濃塩酸を用いた。また、炭酸塩スラリーを模擬したCaCO₃やMg(OH)₂を溶解するために、6 mol・L⁻¹（以下、Mと略記。）の塩酸を用いた。しかし、濃塩酸（11.2 M）や6 Mの塩酸は、酸濃度が高すぎるため実プロセスでは採用できない。そこで、酸の種類や酸濃度及び温度を変えて、模擬沈殿物の溶解試験を実施し、溶解に必要な酸濃度を下げることが目的とする。

(B) 模擬沈殿物の溶解工程の改良の試験方法

(a) 試薬

試薬は、富士フィルム和光純薬株式会社製の SrCO₃ (純度 95%) CaCO₃ (純度 99.5%)、Mg(OH)₂ (純度 97%)、CsCl (純度 99%)、NaCl (純度 99.5%)、L-アスコルビン酸 (純度 99.6%)、及び関東化学株式会社製の酸化水酸化鉄 (FeOOH：純度 95%)、塩酸 (特級)、リン酸 (特級) を用いた。

(b) 模擬炭酸塩スラリーの溶解試験

模擬炭酸塩スラリーの組成は、表 3.3-1 に示すような令和 2 年度に検討した組成を用いた[4]。図 3.3-1 に示すように、SrCO₃、CaCO₃、Mg(OH)₂、CsCl、NaCl の重量を量り、250 cm³、500 cm³ または 1 L のポリエチレンの容器に入れた。1.0 M と 2.0 M の HCl 溶液を 2 L 調製し、CA-1 から CA-8 については表 3.3-1 に示すモル濃度と量の HCl 溶液を入れて、2 時間攪拌した。また、0.35 M、1.04 M、1.54 M のリン酸溶液を調製し、CB-1 から CB-3 については、表 3.3-1 に示すモル濃度と量のリン酸溶液を入れて、2 時間攪拌した。攪拌後の溶液の一部を分取して、元素濃度を原子吸光分析装置 (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社、ICE-3500) で分析し、溶解した元素の量を定量した。溶解試験の条件を表 3.3-1 に示す。

表 3.3-1 模擬炭酸塩スラリー溶解試験の試験条件

Run	SrCO ₃ (g)	CaCO ₃ (g)	Mg(OH) ₂ (g)	CsCl (g)	NaCl (g)	HCl (M)	Volume (cm ³)
CA-1	0.30	25.14	14.92	0.31	9.64	1.0	100
CA-2	0.30	25.81	14.81	0.32	9.67		251
CA-3	0.34	25.39	14.78	0.35	9.61		498
CA-4	0.30	25.19	14.89	0.38	9.74		1002
CA-5	0.30	25.80	14.91	0.33	9.70	2.0	100
CA-6	0.31	25.71	14.76	0.33	9.58		199
CA-7	0.31	26.05	14.82	0.30	9.65		507
CA-8	0.31	25.81	14.99	0.32	9.85		986
Run	SrCO ₃ (g)	CaCO ₃ (g)	Mg(OH) ₂ (g)	CsCl (g)	NaCl (g)	H ₃ PO ₄ (M)	Volume (cm ³)
CB-1	0.38	25.60	14.98	0.29	9.33	0.35	997
CB-2	0.30	25.81	14.89	0.36	9.72	1.04	995
CB-3	0.28	25.80	14.96	0.34	9.60	1.52	992

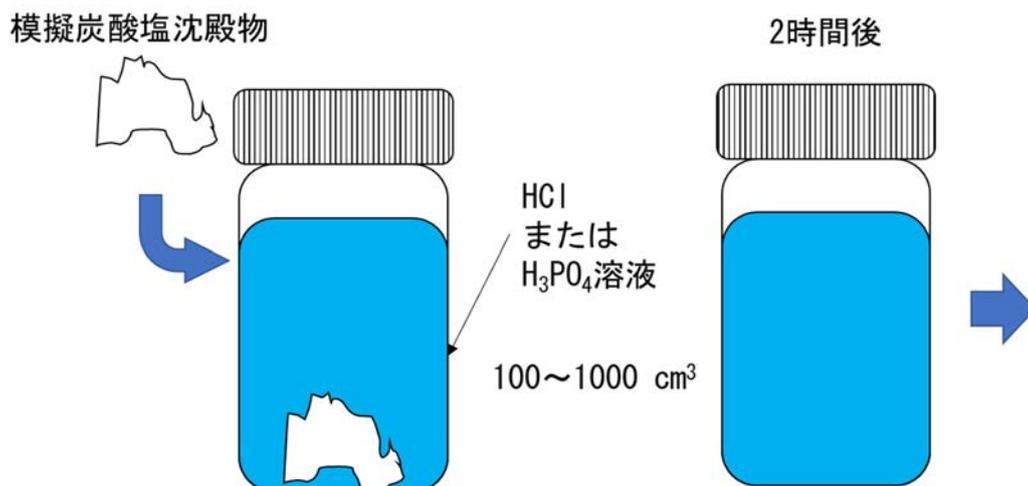


図 3.3-1 模擬炭酸塩スラリーの溶解試験の手順

(c) 鉄共沈スラリーの溶解試験

鉄共沈スラリーの組成は、令和 2 年度に検討した組成を用いた[4]。鉄共沈スラリーの主成分である FeOOH が、酸に溶解し難い[10][11]ことから、最初に図 3.3-2 のように酸の種類を変えた FeOOH の溶解試験を実施した。500 cm³ のポリエチレンの容器に、表 3.3-2 のように FeOOH を 8~11 g 入れた。この容器に、2 M の HCl 溶液を 250 cm³ 入れた。次に、表 3.3-2 に示すように、酒石酸 (C₄H₆O₆)、蔞酸 (C₂O₄H₂)、エチレンジアミン四酢酸 (以下、EDTA と略記。) (C₁₀H₁₆N₂O₈)、L-アスコルビン酸 (C₆H₈O₆) を 11~38 g 入れた。図 3.3-2 のように複合酸を入れた容器を 60 °C の湯煎で 6.5 時間加熱した。溶液の一部を分取して、元素濃度を原子吸光分析装置 (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社、ICE-3500) で分析した。

表 3.3-2 FeOOH 溶解試験の試験条件

Run	FeOOH (g)	HCl (M)	Volume (cm ³)	酸の種類	酸の添加量 (g)	湯煎の温度 時間
FC-1	8.22	2.0	249	なし		60 °C 6.5 h
FC-2	12.28		249	酒石酸	19.22	
FC-3	10.07		251	蔞酸	16.92	
FC-4	11.04		250	EDTA	37.86	
FC-5	10.19		257	L-アスコルビン酸	21.61	
FC-6	10.46		250		11.47	
FC-7	10.70		251		16.06	
FC-8	10.73		251		31.13	

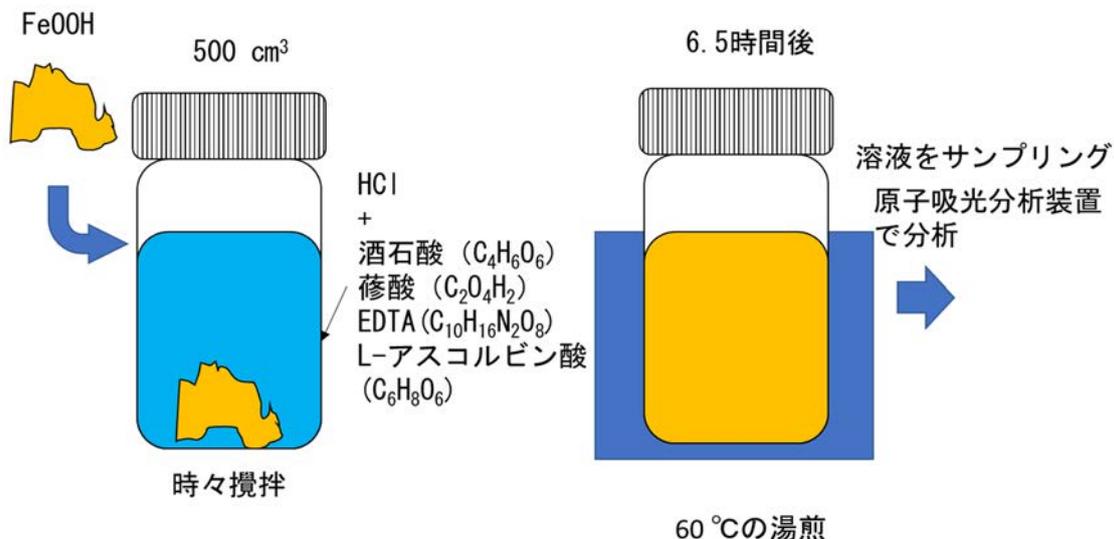


図 3. 3-2 FeOOH の溶解試験の手順

(d) 溶解温度をパラメータとした鉄共沈スラリーの溶解試験

結果については後述するが、(3)の試験により、2 MのHClとL-アスコルビン酸の複合酸を60 °Cで加温することにより、FeOOHを溶解できることが分かったことから、溶解温度と溶解速度の関係を調べるため、湯煎の温度を変えて溶解速度を測定した。溶解試験の条件を表3.3-3に示す。500 cm³のポリエチレンの容器に、図3.3-3のようにFeOOHを約10 g入れた。この容器に、2 MのHCl溶液を250 cm³入れた。次に、L-アスコルビン酸を16 g入れた。複合酸を入れた容器を20~80 °Cの湯煎で、1.5~168時間加熱した。溶液の一部を分取して、元素濃度を原子吸光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社、ICE-3500）で分析し、溶解したFeの量を定量した。

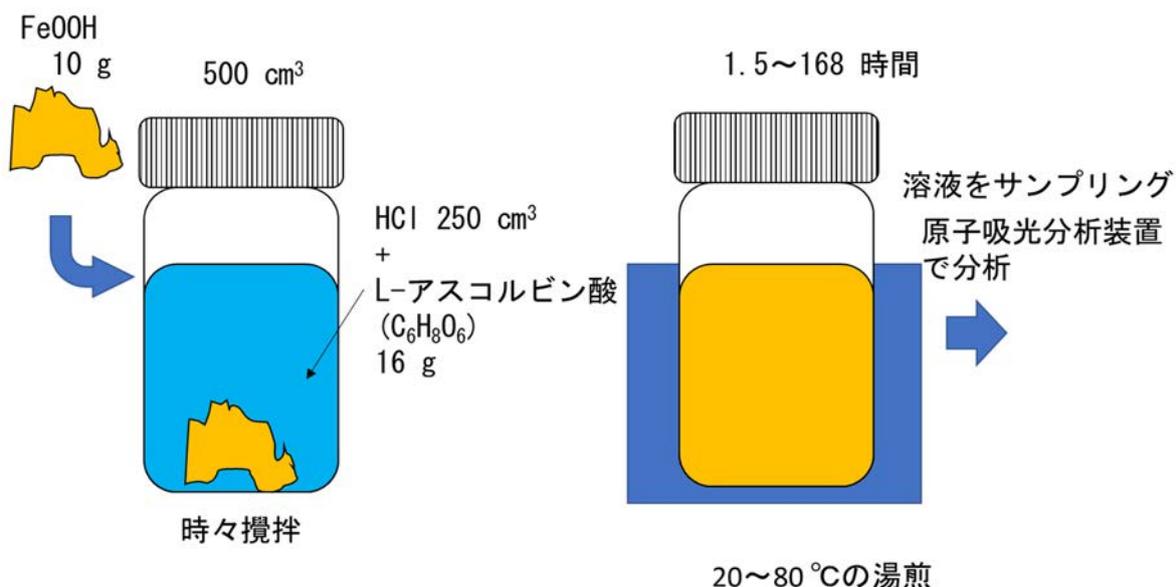


図 3. 3-3 溶解温度による FeOOH の溶解試験の手順

表 3.3-3 溶解温度による FeOOH の溶解試験の試験条件

Run	FeOOH (g)	2 M HCl (cm ³)	L-アスコルビン酸 (g)	湯煎温度 (°C)	溶解時間 (h)
FD-1	10.42	243	16.63	20	3、6.5、24、 30.5、48、72、 96、168
FD-2	10.46	249	16.65	40	
FD-3	10.67	279	16.47	80	1.5、3、4.5、6.5

(C) 模擬沈殿物の溶解工程の改良に係る試験の結果及び考察

(a) 模擬炭酸塩スラリーの溶解試験

所定の各容量の 1 M と 2 M の塩酸溶液を用いて溶解した時の様子を図 3.3-4 の写真に示す。1 M の HCl 溶液では、CA-4 の 1 L の溶液以外では、炭酸塩の溶け残りがあることが分かる。2 M の HCl 溶液では、CA-7 と CA-8 の溶液で完全に溶解した。0.35 M から 1.54 M のリン酸溶液 (1 L) で溶解した時の様子を図 3.3-5 に示す。CB-3 では完全に溶解し、CB-2 では大部分は溶解したが、一部の溶け残りがあった。CB-1 ではほとんど溶解はしなかった。

溶液中の元素濃度を化学分析で定量して、式(3-1)で示す溶解率(D)を求めた。

$$\text{溶解率}(D) = \frac{\text{溶液中の元素のモル数(mol)}}{\text{模擬炭酸塩として添加した元素のモル数(mol)}} \times 100(\%) \quad \text{式(3-1)}$$

1 MのHCl溶解試験の様子



2 MのHCl溶解試験の様子

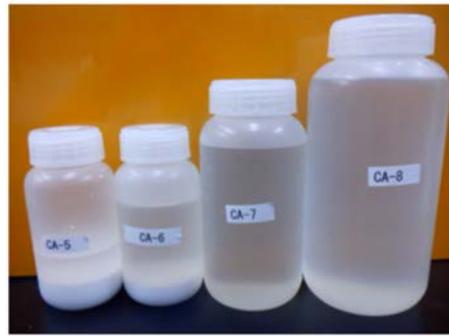


図 3.3-4 HCl での模擬炭酸塩スラリーの溶解試験の様子

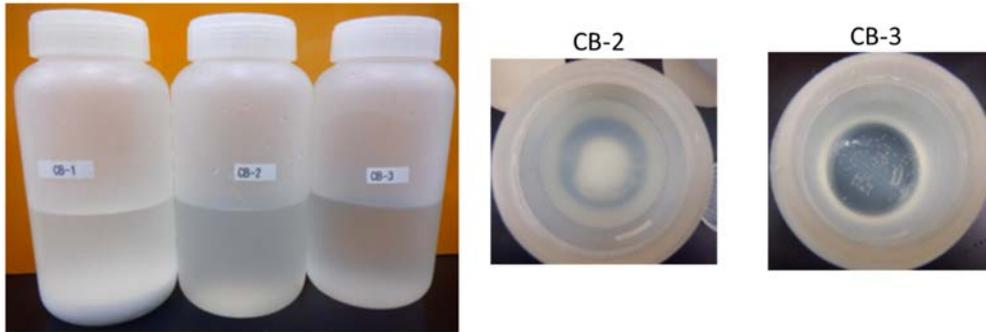


図 3.3-5 H₃PO₄での模擬炭酸塩スラリーの溶解試験の様子

酸の添加モル数と各元素の溶解率 (D) の関係を図 3.3-6 に示す。アルカリ元素である Cs と Na は、酸の添加モル数や酸の種類に関係なく溶解した。一方、アルカリ土類である Mg、Ca、Sr の溶解率 (D) は、酸の添加量の増加に伴い上昇し、酸の添加モル数が 1 以上でアルカリ土類元素の溶解率 (D) は 100% になった。そこで、アルカリ金属は 1 価のイオン、アルカリ土類元素は 2 価のイオンとして溶解することを踏まえて、添加した酸の価数とモル数をかけた値を、添加した炭酸塩の金属の価数にモル数をかけた値の総和で割った比 (E) として、式(3-2)で定義した。

(酸の価数×モル数) と (炭酸塩の金属の価数×モル数) の比

$$(E) = \frac{\text{酸の価数} \times \text{モル数}}{\sum (\text{炭酸塩の金属イオン価数} \times \text{金属のモル数})} \quad \text{式(3-2)}$$

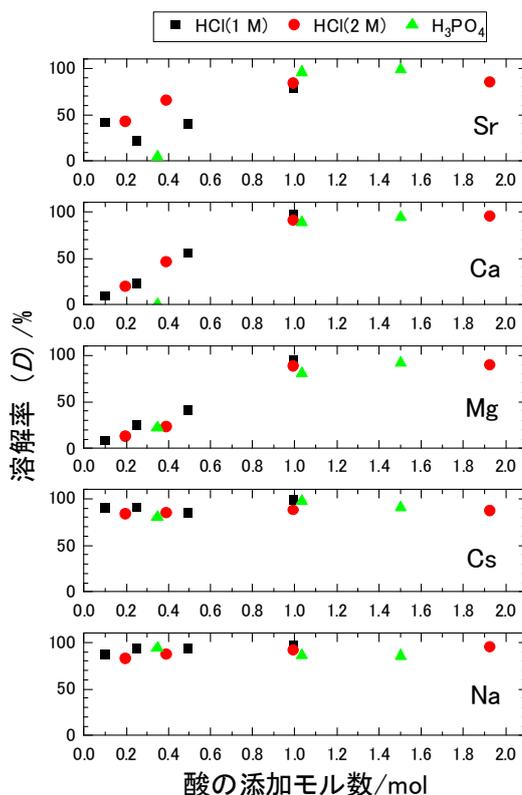


図 3.3-6 酸の添加モル数と模擬炭酸塩スラリーの溶解率 (D) の関係

(酸の価数×モル数) と (炭酸塩の金属の価数×モル数) の比 (E) に対する溶解率 (D) を図 3.3-7 に示す。アルカリに関しては、酸の添加モル数と同様に、すべての (酸の価数×モル数) と (炭酸塩の金属の価数×モル数) の比 (E) で溶解率 (D) は、ほぼ 100%を示した。HCl で溶解した場合のアルカリ土類元素に関しては、(酸の価数×モル数) と (炭酸塩の金属の価数×モル数) の比 (E) が 1 以上になると、溶解率 (D) は、ほぼ 100%となった。Sr の溶解率が 1 に達しないのは、試薬の SrCO₃ が吸湿した水分を含む重量で添加量を過大に見積もったためと考えられた。H₃PO₄ で溶解した場合のアルカリ土類元素に関しては、(酸の価数×モル数) と (炭酸塩の金属の価数×モル数) の比 (E) が 3.5 以上になると、溶解率 (D) は、ほぼ 100%を示した。リン酸が弱酸であることから、溶解に有効に働く酸の必要量を満足するためには添加量を (炭酸塩の金属の価数×モル数) よりも過剰とする必要があるためと考えられた。このことから、酸濃度を下げるには塩酸が適していると判断し、模擬炭酸塩スラリーの溶解には塩酸を用いることにした。

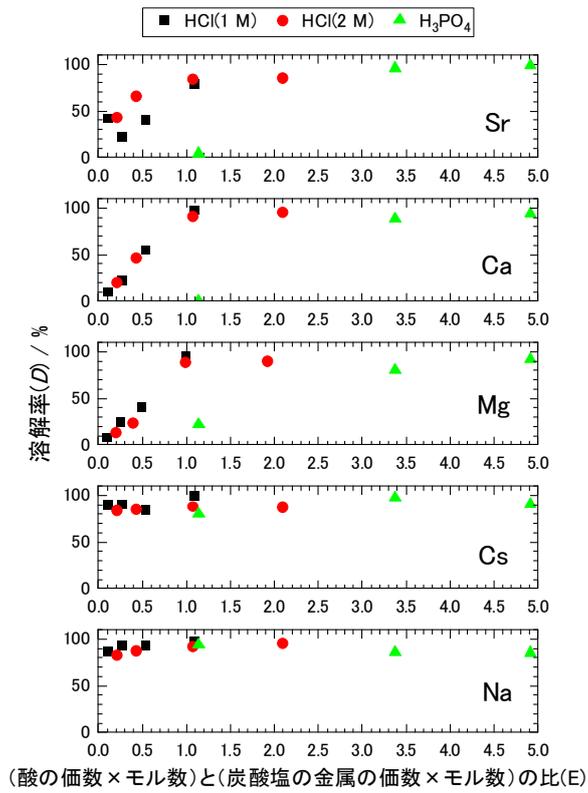


図 3.3-7 (酸の価数×モル数) と (炭酸塩の金属の価数×モル数) の比 (E) と 模擬炭酸塩スラリーの溶解率 (D) の関係

(b) 模擬鉄共沈スラリーの溶解試験

FeOOH を HCl との複合酸で溶解した時の様子を図 3.3-8 に示す。FC-1～FC-4 までは順に HCl のみ、酒石酸追加添加、蔞酸追加添加、EDTA 追加添加した試験であり、これらの試験では FeOOH はほとんど溶解しなかった。一方、アスコルビン酸を添加した複合酸 (FC-5～FC-8) で溶解した場合は、溶液は黒色に変色して、容器の底に FeOOH の溶け残りはほとんど確認されなかった。

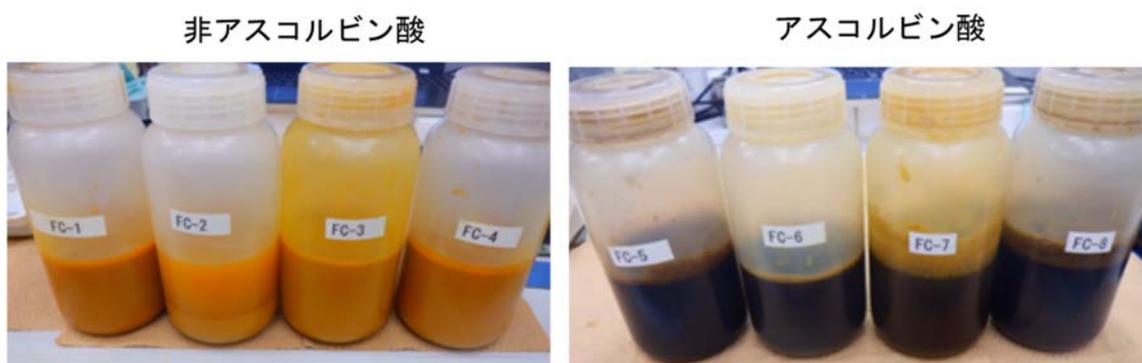


図 3.3-8 複合酸の種類を変えて実施した FeOOH の溶解試験の様子

試験に用いた各複合酸について、FeOOH の溶解率 (D) を図 3.3-9 に示す。HCl のみ (FC-1) では、約 20%が溶解した。酒石酸 (FC-2) あるいは EDTA (FC-4) を添加すると、HCl のみでの試験より溶解率 (D) は低下した。蔞酸 (FC-3) を添加した場合は、HCl のみでの試験より溶解率 (D) は増加し、約 40%が溶解した。FeOOH の Fe が 3 価から 2 価に還元されて溶解したと考えられた。L-アスコルビン酸を添加 (FC-7) すると、FeOOH はほぼ溶解した。L-アスコルビン酸は、蔞酸より強い還元剤であることから Fe が還元され FeOOH の溶解が進行したものと考えられた。図 3.3-10 に L-アスコルビン酸の添加量と FeOOH のモル比に対する溶解率を示す。湯煎で 6.5 時間、加熱溶解したのち、室温で 15 時間及び 45 時間静置して、分析試料を採取した。L-アスコルビン酸と FeOOH のモル比を 0.6 とした試験を除き、FeOOH の溶解率 (D) に静置時間によらずほぼ全量が溶解した。L-アスコルビン酸と FeOOH のモル比が 0.6 の溶解試験では、室温で 15 時間静置した場合は 8 割しか溶解していないが、45 時間の静置後にはほぼ全量が溶解している。このことから FeOOH の溶解速度に L-アスコルビン酸と FeOOH のモル比が関係していると考えられた。以上により、FeOOH を溶解には、2 M の HCl+L-アスコルビン酸の複合酸溶解が適していることが分かった。

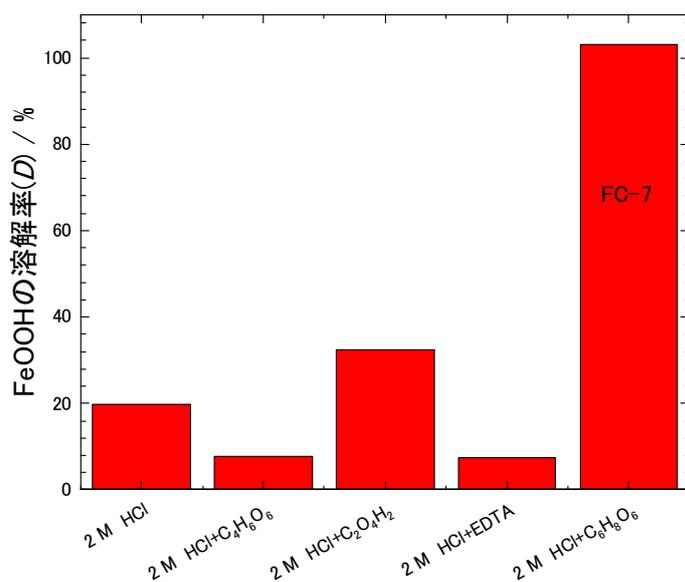


図 3.3-9 複合酸の種類に対する FeOOH の溶解率 (D) の関係

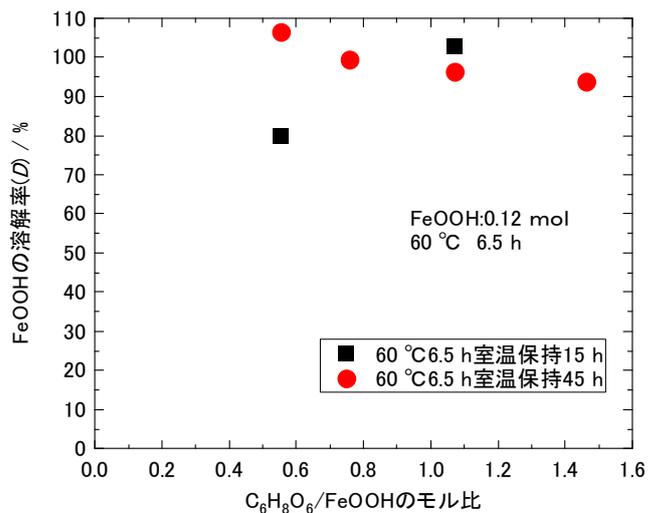


図 3.3-10 L-アスコルビン酸と FeOOH のモル比に対する FeOOH の溶解率 (D) の関係

(c) 溶解温度をパラメータとした鉄共沈スラリーの溶解試験

10 g の FeOOH と 16 g の L-アスコルビン酸、2 M の HCl を約 250 cm³ を 500 cm³ のポリエチレン容器に入れて、20 °C、40 °C、80 °C で湯煎した試験での溶解の様子を図 3.3-11 に示す。24 時間では、20 °C 及び 40 °C でほとんど溶解していなかった。168 時間経過後には、40 °C と 80 °C では溶解しているが、20 °C では、まだ溶解せずに残っている FeOOH が確認された。

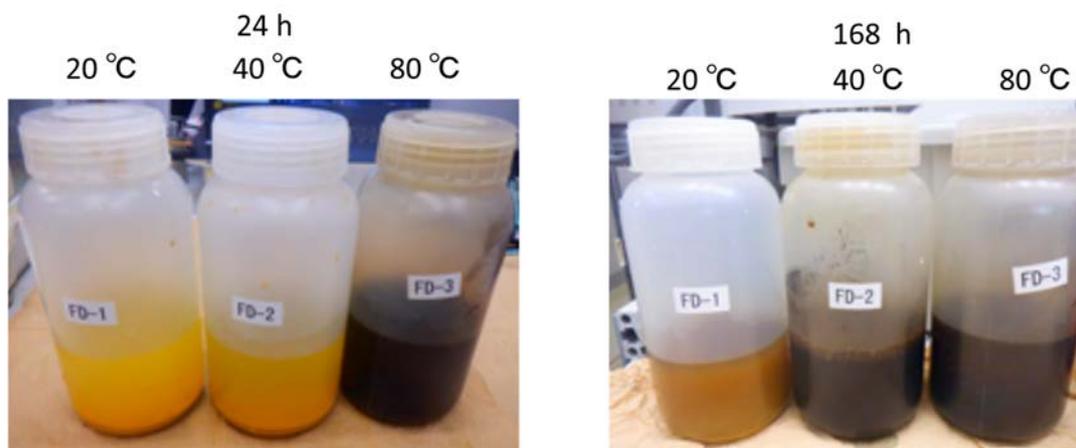


図 3.3-11 温度を変えた FeOOH の溶解試験の様子

各溶解温度での FeOOH の溶解率 (D) と溶解時間の関係を図 3.3-12 に示す。20 °C では、溶解率 (D) がほぼ 1 になるには、200 時間以上かかった。40 °C でも、溶解率 (D) が 100% になるには 100 時間以上かかるが、80 °C では、数時間で溶解率 (D) が 100% になることが分かった。 $\ln(1-D/100)$ と溶解時間との関係を図 3.3-13 に示す。 $\ln(1-D/100)$ と溶解時間の関係には、概ね直線関係が得られたことから、式(3-3)で表される一次反応式[12]で近似した。

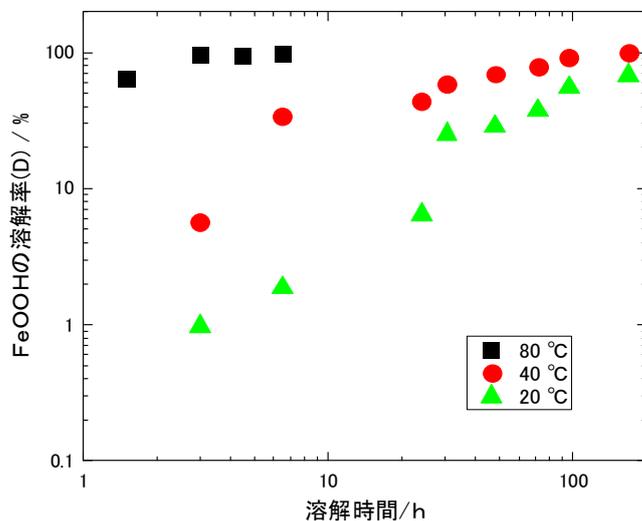


図 3.3-12 温度に対する FeOOH の溶解率 (D) と溶解時間の関係

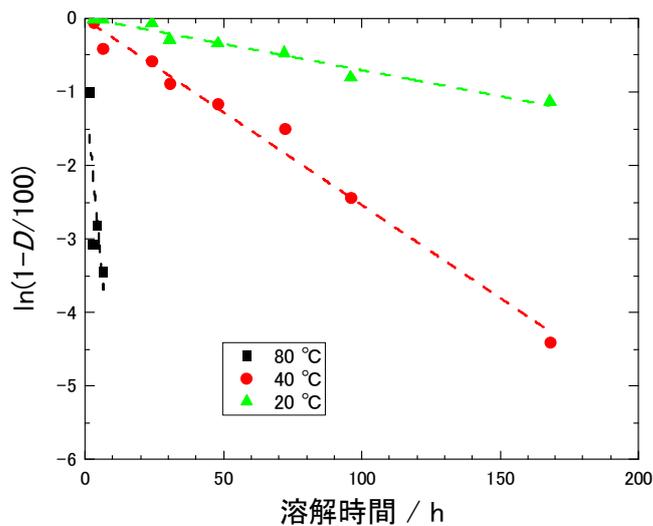


図 3.3-13 温度に対する $\ln(1-D/100)$ と溶解時間の関係

$$\ln(1-D/100) = -kt \tag{3-3}$$

D : FeOOH の溶解率 (%)

k : 溶解速度定数 (h^{-1})

t : 溶解時間 (h)

図 3.3-13 の傾きから最小二乗法で溶解速度定数 ($k: \text{h}^{-1}$) を求め、温度の逆数に対するプロットを図 3.3-14 に示す。傾きから活性化エネルギーを求めると 59.1 kJ/mol^{-1} になった。

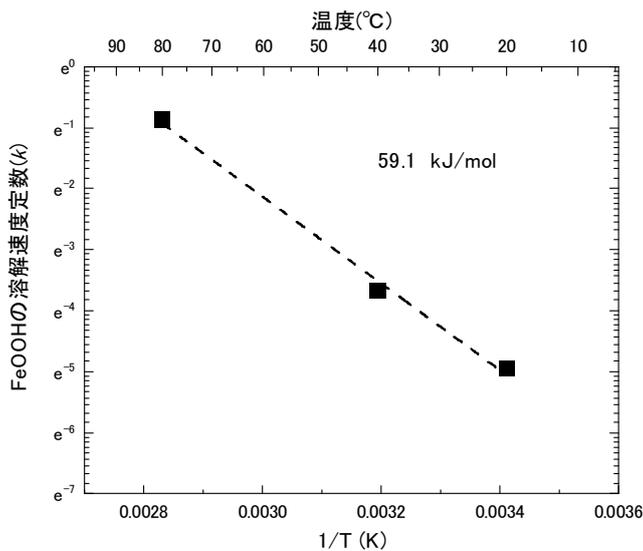


図 3.3-14 温度の逆数と FeOOH の溶解速度定数 (k) の関係

(d) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの溶解プロセス条件

以上の溶解試験の結果から、模擬炭酸塩スラリーの溶解に必要な HCl 量は、模擬炭酸塩スラリーに含まれる元素の（炭酸塩の金属の価数×モル数）と等しい（酸の価数×モル数）以上であることが分かった。鉄共沈スラリーに関しては、2 M の HCl に L-アスコルビン酸を添加して、80 °C で加熱することにより、数時間以内に鉄共沈スラリーを溶解できると判断した。

(3) 模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験

(A) 模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化の目的

一般にアパタイトの合成プロセスでは、アンモニウムイオンを含むリン酸塩化合物や、中和剤としてアンモニアを使用するケースが多い[13][14]。リン酸アンモニウム塩は、加熱するとアンモニアに分解できるメリットがあるが、洗浄工程で NH_4Cl 、加熱工程でアンモニアガスが副生成物として発生し、2つのプロセスで別々の処理工程が必要である[4]。 NaH_2PO_4 と中和剤として NaOH を用いることによって、副生成物は洗浄工程のみで発生する NaCl だけとなり、副生成物の処理を合理化ができる。そこで、模擬炭酸塩スラリーから NaH_2PO_4 と NaOH を用いてリン酸塩化合物を合成するプロセスの成立性を評価する。

(B) 炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験の方法

(a) 試薬

3.3.2(2)(B)の試薬と同様、富士フィルム和光純薬株式会社製の NaH_2PO_4 （純度 99%）等を用いた。

(b) 模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物の合成と洗浄

3.3.2(2)(C)の(1)で作製した模擬炭酸塩スラリーの溶解液（HCl 溶解液）を用いて、図 3.3-15 のようにリン酸塩化合物の合成試験を実施した。約 260 cm^3 の模擬炭酸塩スラリーの溶解液と約 200 cm^3 の純水を 1000 cm^3 のポリエチレン容器に入れた。これに表 3.3-4 で示す容量の 5 M の NaH_2PO_4 溶液を添加した。更に 6 M の NaOH 溶液 90 cm^3 を添加して炭酸塩スラリーの溶解液を中和した。中和により生成したリン酸塩化合物を、真空ろ過器を用いてろ液と分離した。回収したリン酸塩化合物を約 250 cm^3 の純水で 7 回洗浄したのち、電気炉で 130 °C、24 時間以上加熱して、水分を除去した。130 °C で乾燥したあとの約 100 mg のリン酸塩化合物を、組成分析のために 50 cm^3 の 1 M の HCl 溶液で溶解した。ろ液、洗浄液、リン酸塩化合物溶解液中の各元素の濃度を、ICP 発光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社、ICAP-7400-DUO）及び原子吸光分析装置で分析した。また、乾燥後のリン酸塩化合物は、XRD 装置と赤外線分光分析装置で分析した。リン酸塩化合物の合成条件を表 3.3-4 に示す。リン酸塩化合物のカチオン量と添加した PO_4 の量の比 C/P をリン酸の添加量の指標として、ここでは 1.27～3.42 に設定した。リン酸塩化合物の洗浄条件を表 3.3-5 に示す。

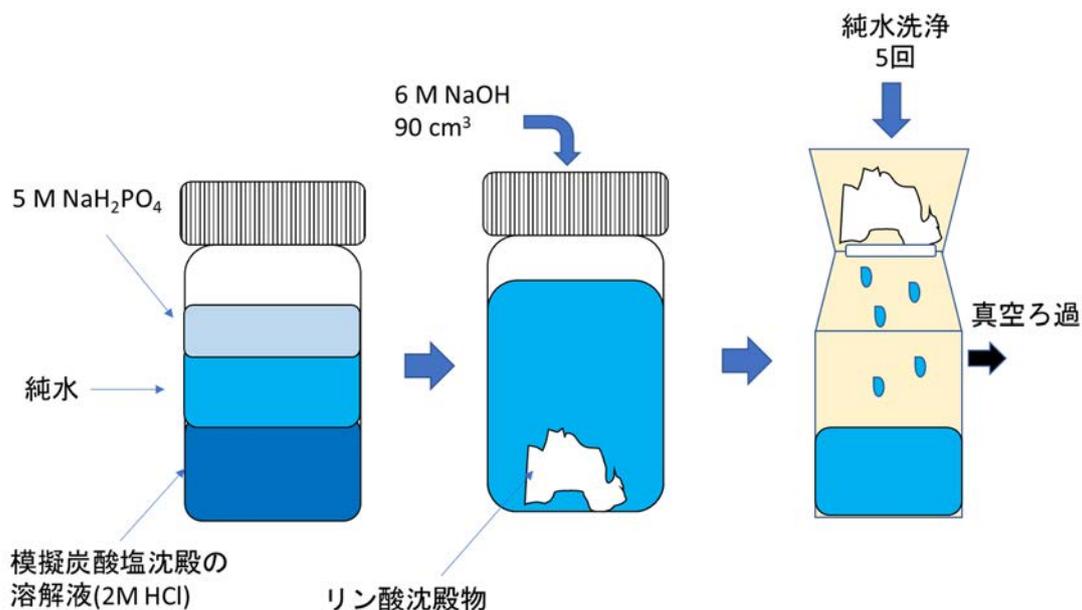


図 3.3-15 模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験の手順 (洗浄工程まで)

表 3.3-4 模擬炭酸塩スラリーを出発物質としたリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験の条件 (合成)

Run	Sr mol	Ca mol	Mg mol	Cs mol	Na mol	Volume cm ³	純水 cm ³	5 M NaH ₂ PO ₄ cm ³	6 M NaOH cm ³	C/P
DP-1	1.6 × 10 ⁻³	0.19	0.20	1.4 × 10 ⁻³	0.12	266	209	30	118	3.42
DP-2						267	200	40	131	2.56
DP-3						266	190	50	131	2.03
DP-4						267	180	60	165	1.71
DP-5						266	159	80	160	1.27

表 3.3-5 模擬炭酸塩スラリーを出発物質としたリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験の条件 (洗浄)

	溶液量	合成	洗浄回数					
		ろ液	1回	2回	3回	4回	5回	6回
DP-1	投入量(g)	483.52	252.23	253.56	251.95	251.84	253.18	247.95
	回収量(g)	455.16	228.45	257.18	249.39	252.38	251.73	248.26
DP-2	投入量(g)	515.62	249.93	254.68	252.12	254.86	250.18	249.32
	回収量(g)	432.12	230.96	255.24	248.87	255.34	249.98	248.66
DP-3	投入量(g)	527.99	257.17	252.32	248.72	248.32	252.16	253.29
	回収量(g)	435.99	198.63	248.05	249.47	247.94	253.35	252.31
DP-4	投入量(g)	582.63	241.89	239.93	238.23	221.35	230.20	229.11
	回収量(g)	432.06	180.90	240.07	238.60	221.34	231.71	227.46
DP-5	投入量(g)	603.44	251.49	215.57	211.28	219.24	255.58	253.24
	回収量(g)	459.28	167.19	216.19	212.56	219.15	257.25	251.10

(c) 模擬炭酸塩スラリーの溶解液から合成したリン酸塩化合物の加熱

130 °Cで乾燥させた約 3 g のリン酸塩化合物をアルミナるつぼに入れ、500 °Cまで 1 時間で昇温し、500 °Cで 1 時間保持した。加熱後のリン酸塩化合物の重量は約 2 g に減少した。加熱したリン酸塩化合物の粉末の XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) を測定した。リン酸塩化合物の加熱条件を表 3.3-6 に示す。

表 3.3-6 模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験の試験条件 (加熱)

Run	C/P	400 °C		500 °C		600 °C	
		加熱前(g)	加熱後(g)	加熱前(g)	加熱後(g)	加熱前(g)	加熱後(g)
DP-1	3.42	1.066	1.001	0.911	0.836	1.129	1.032
DP-2	2.56	1.207	1.126	1.067	0.98	1.379	1.249
DP-3	2.03	0.928	0.872	0.897	0.825	0.957	0.865
DP-4	1.71	0.906	0.854	1.115	1.034	1.293	1.188
DP-5	1.27	0.959	0.896	1.128	1.027	1.181	1.072

(C) 模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験の結果及び考察

(a) 模擬炭酸塩スラリーを出発物質とするリン酸塩化合物の合成と洗浄

表 3.3-4 の条件で合成した模擬炭酸塩スラリーを HCl で溶解した溶液に、5 M リン酸二水素ナトリウム溶液を添加して 6 M の NaOH で中和をすると、図 3.3-16 のように白いリン酸塩化合物が生成した。それぞれの C/P 比での溶液において沈殿が生成した時の pH を図 3.3-17 に示す。中和後の pH は、7.5~10 の間になった。洗浄後に回収したリン酸塩化合物の重量と 130 °Cで 12 時間以上乾燥させた重量の変化を図 3.3-18 に示す。すべての C/P でリン酸塩化合物の乾燥重量が、70 g 前後で変わらなかった。一方、リン酸塩化合物の重量は C/P が 2 以下では、ほとんど変化しなかったが、C/P が 2 から 3.4 まで、減少傾向を示した。このことから、C/P が 2 より小さい場合含水率が高いと考えられた。



図 3.3-16 模擬炭酸塩スラリーからのリン酸塩化合物の合成プロセスの最適化試験 (合成) で生じたリン酸塩化合物の様子

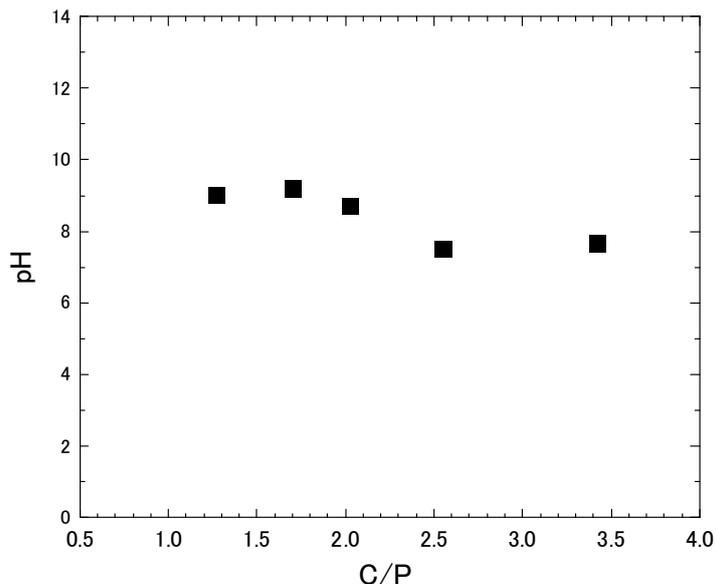


図 3.3-17 模擬炭酸塩スラリーからのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験における中和後のリン酸塩化合物生成時の pH

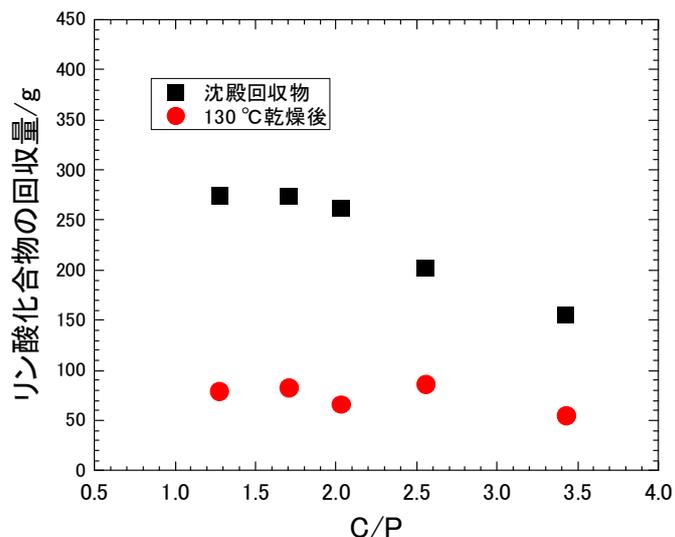


図 3.3-18 模擬炭酸塩スラリーからのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験におけるリン酸塩化合物の乾燥前後の重量

洗浄後、130 °Cで乾燥したリン酸塩化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) を図 3.3-19 に示し、C/P に対する粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果を表 3.3-7 にまとめた。

すべてのリン酸塩化合物で NaCl のピークが確認され、洗浄工程での NaCl の除去が十分ではなかったと考えられる。C/P=3.4 と C/P=2.6 では、Mg(OH)₂ とアパタイト (Ca₅(PO₄)₃(OH)) が確認された。この C/P の範囲では、PO₄ の量が足りず、沈殿が生じた時 pH が 8 以下であっ

たことから、Mg はリン酸塩化合物ではなく、先に $Mg(OH)_2$ が沈殿したと推測された。Mg がアパタイトの合成を阻害しなくなったので、Ca のリン酸塩化合物であるアパタイトが生成したと推測された。C/P=2.0 から C/P=1.3 では非晶質になった。この範囲の C/P では、 $(MgOH)_2$ が沈殿しないため、Mg がアパタイトの合成を阻害し、非晶質となった。

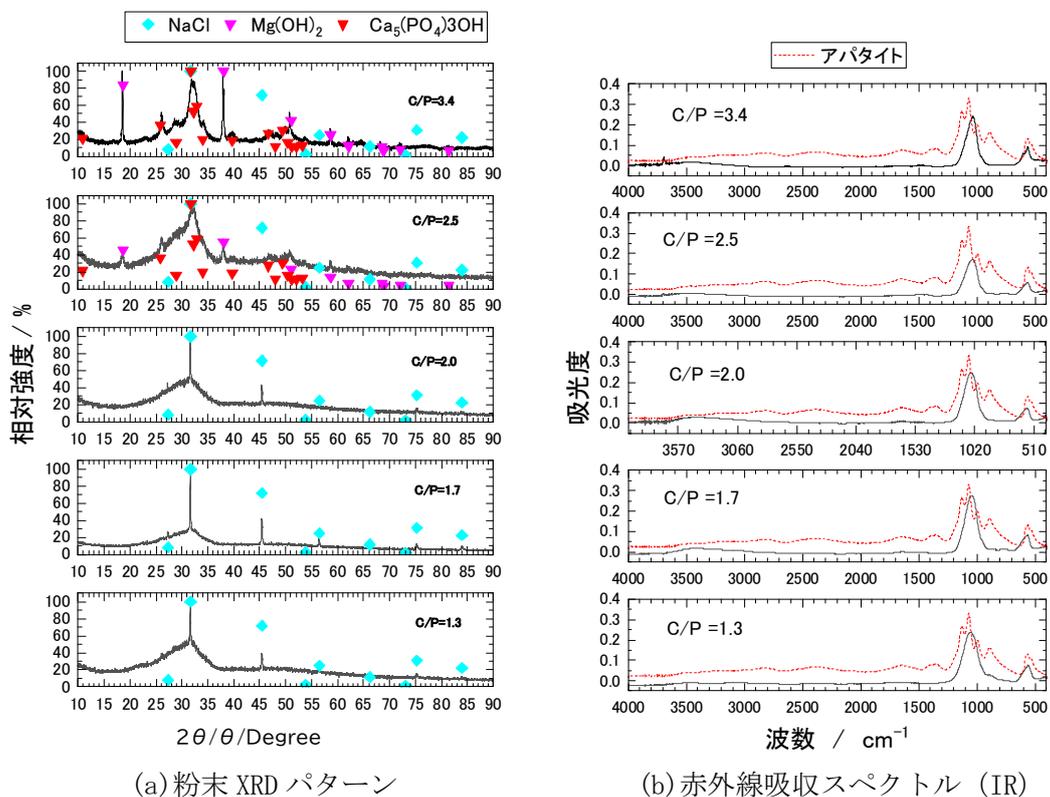


図 3.3-19 模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

表 3.3-7 所定の C/P でのリン酸塩化合物の XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果

C/P	XRD により確認された化合物	IR により推定された化合物
3.4	NaCl、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca_5(PO_4)_3(OH)$	PO_4 : 600 cm^{-1} 、 1050 cm^{-1} 3640 cm^{-1} の $Mg(OH)_2$
2.5	NaCl、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca_5(PO_4)_3(OH)$	PO_4 : 600 cm^{-1} 、 1050 cm^{-1}
2.0	NaCl、非晶質	PO_4 : 600 cm^{-1} 、 1050 cm^{-1}
1.7	NaCl、非晶質	PO_4 : 600 cm^{-1} 、 1050 cm^{-1}
1.3	NaCl、非晶質	PO_4 : 600 cm^{-1} 、 1050 cm^{-1}

初期投入量に対するろ液の各元素の残留割合を式(3-4)で定義する。

$$\text{初期投入量に対するろ液中の各元素の残留割合} = \frac{\text{ろ液中の各元素のモル数}}{\text{初期投入した各元素のモル数}} \quad \text{式(3-4)}$$

C/P に対する初期投入量に対するろ液中の元素の残留割合を図 3.3-20 に示す。図 3.3-20 の上図は、Cs や Na の挙動を把握するために線形表示にし、図 3.3-20 の下図は、Sr、Ca、Mg の挙動を把握するため、Log 表示した。Cs は、C/P に対してほとんど変化せず初期投入量の約 0.7 がろ液に残留したが、C/P=1.3 ではろ液中に 0.35 程度が残留した。C/P=1.3 はリン酸量が多くリン酸塩化合物が多量に発生して共沈した可能性が考えられた。Na も Cs と同様の傾向を示し、C/P に対してほとんど変化せず約 0.7 がろ液に残留した。アルカリ元素に関しては、C/P が小さくなると初期投入量に対するろ液中の残留割合は低下する傾向を示した。Ca と Sr は、ほぼ同じような傾向を示し、C/P=3.4 では Ca : 0.12、Sr : 0.15 から、C/P=1.7 では Ca : 1.7×10^{-4} 、Sr : 6.4×10^{-4} になった。C/P=1.3 では Sr は 3.3×10^{-4} と減少したが、Ca は 7.9×10^{-3} と大きくなった。このろ液中の Ca 割合が大きくなった理由は明らかでない。一方、Mg に関しては、同じ C/P で比較すると Sr や Ca より初期投入量に対するろ液中の残留割合が高く（リン酸塩化合物への移行割合が低く）、C/P=3.4 では 0.3 から C/P=1.3 で 9.5×10^{-3} になった。P に関しては、C/P=2 以上では初期投入量に対するろ液中の残留割合は 10^{-5} であったが、C/P=2 より小さくなると大きくなり、C/P=1.3 では 0.07 になった。

洗浄液中の各元素の投入量に対する割合を式(3-5)で定義する。

$$\text{洗浄液中の各元素の投入量に対する割合} = \frac{\text{各洗浄回の洗浄液の各元素のモル数}}{\text{初期投入した各元素のモル数}} \quad \text{式(3-5)}$$

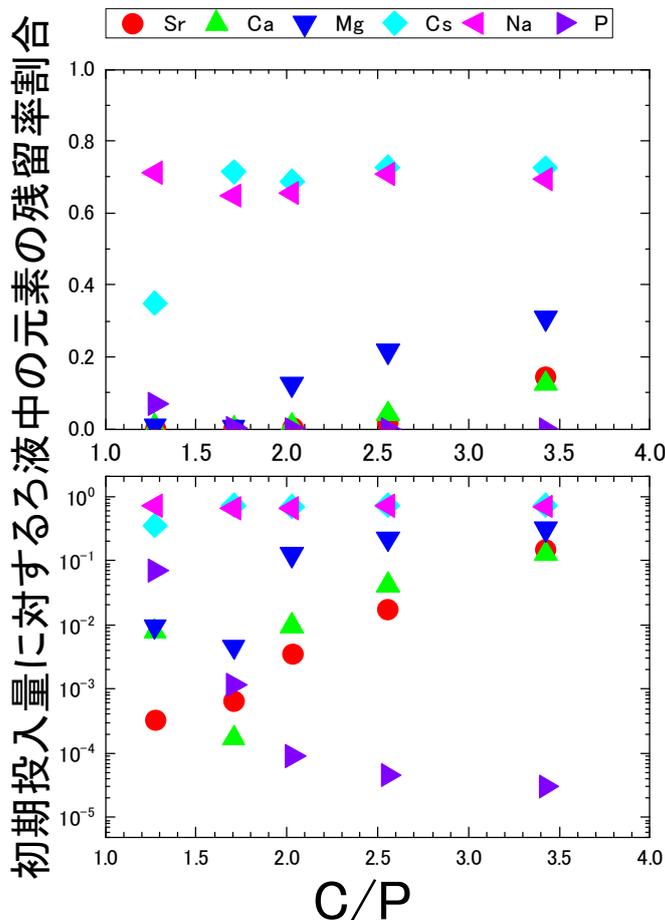


図 3.3-20 模擬炭酸塩スラリーからのリン酸塩化合物合成時の初期投入量に対するろ液中の元素の残留割合

洗浄回数ごとの洗浄液中の各元素の投入量に対する割合を図 3.3-21 に示す。C/P=3.4 と C/P=2.5 では、洗浄回数を重ねると、Na の割合が低下する傾向を示した。C/P=2.0 では、2 回目以降は約 10⁻³ となり、低下傾向は見られなかった。C/P=1.7 や C/P=1.3 でも約 10⁻² で同様の傾向を示した。Cs についても、同様の傾向を示し、C/P=3.4 と C/P=2.5 では、洗浄回数とともに、Cs の割合が低下する傾向を示したが、C/P=2.0 以下では、2 回目以降は 10⁻³ となり、低下傾向は見られなかった。アルカリ土類元素である Sr、Ca、Mg も C/P=3.4 と C/P=2.5 では低下傾向を示したが、C/P=2.0 以下では、10⁻⁴ から 10⁻⁵ の間の低い割合でほぼ一定になった。P については、C/P=3.4 と C/P=2.5 では 10⁻⁵ で低い割合を示し、C/P=2.0 から C/P=1.3 に小さくなるにつれて、10⁻⁵ から 10⁻³ へと洗浄液中の P の割合は増加した。アルカリ土類元素をリン酸塩化合物中に固定し、洗浄工程での流出量を少なく抑えるためには、C/P=2.0 以上が望ましいと判断した。

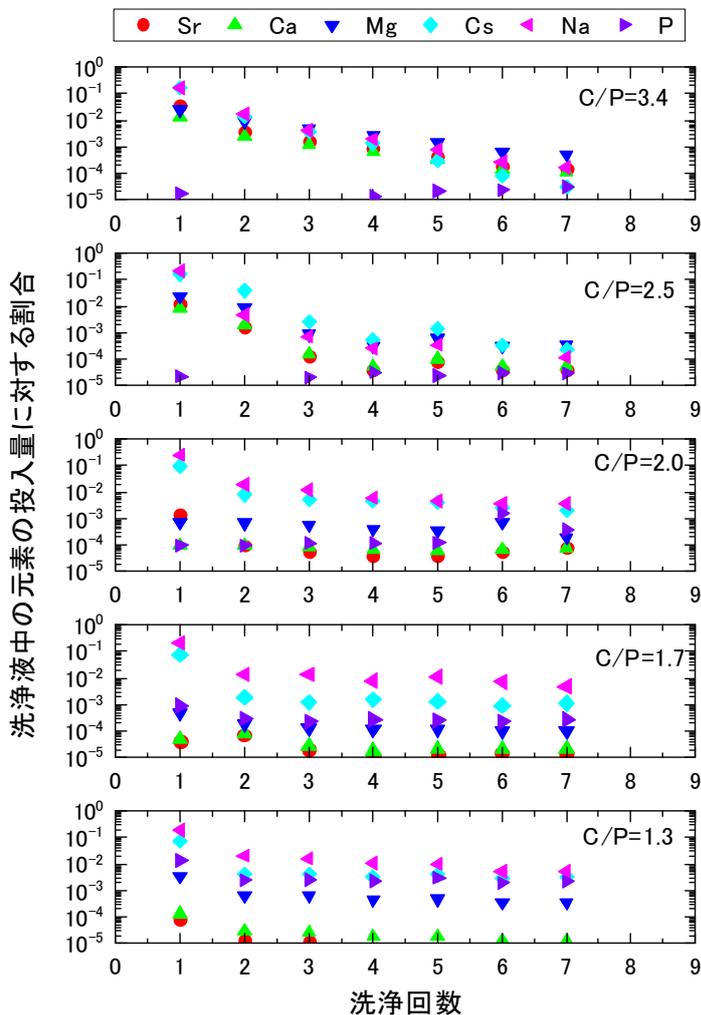


図 3.3-21 模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の洗浄液中の各元素の投入量に対する割合

リン酸塩化合物中の各元素の割合を図 3.3-22 に示す。ここでは、分析で検出された Ca、Mg、Na、Sr、Cs の合計モル数を 1 として、各元素のモル比を示した。リン酸塩化合物の主成分は、Ca、Mg、Na であり、Sr、Cs は、0.1 以下であった。C/P が大きくなると、Ca の割合は、0.24 から 0.33 に増加した。Mg は、C/P に依存せず約 0.26 であった。Na 割合は、C/P が大きくなると、0.53 から 0.4 に低下した。Sr については、C/P が大きくなると、 1.9×10^{-3} から 2.6×10^{-3} に増加した。Cs については、C/P に依存せず約 6×10^{-3} であった。

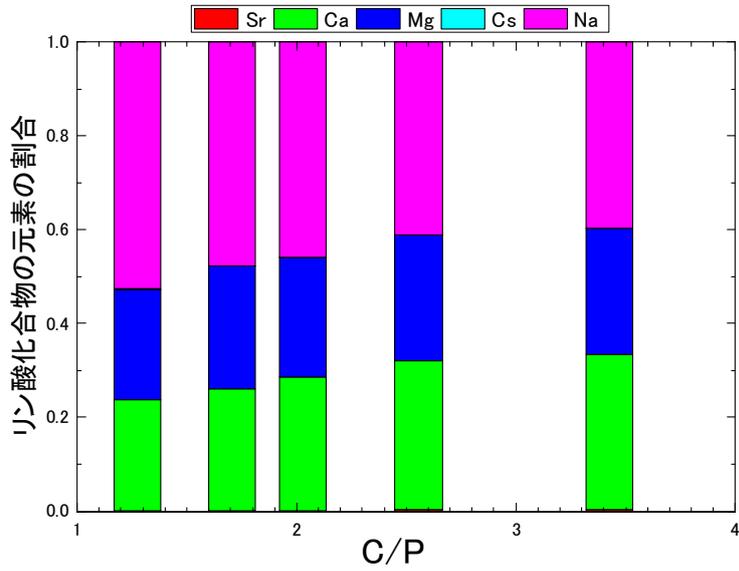


図 3.3-22 模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物中の各元素の比

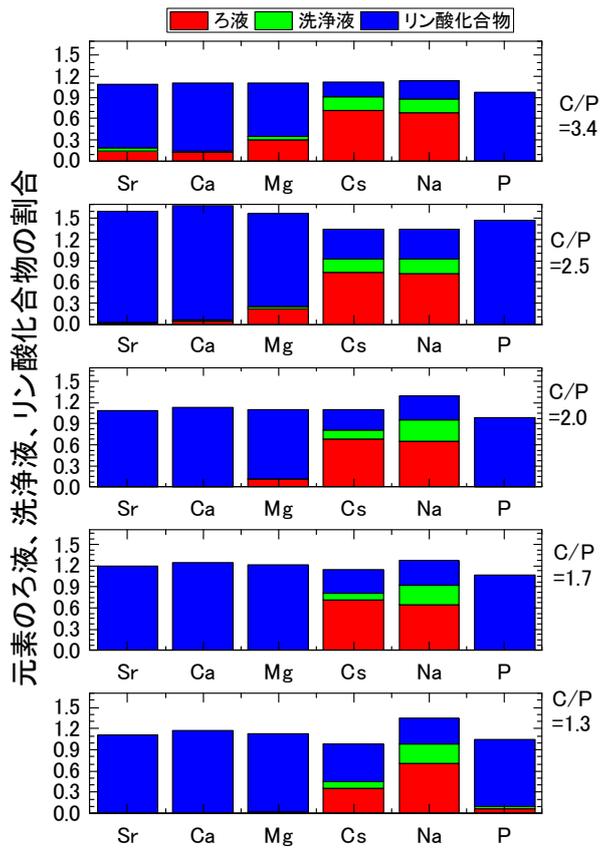


図 3.3-23 模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物合成試験での各元素の物質収支

各元素の物質収支を図 3.3-23 に示した。それぞれの元素について、初期投入量に対する、ろ液、洗浄液、リン酸塩化合物中の存在量の比を積算して物質収支としている。Sr、Ca は、C/P=2.5 より小さい場合、ほぼリン酸塩化合物だけに存在した。C/P=3.4 では少量がろ液に移行した。Sr や Ca に対して PO_4 の量が少ないため、一部はリン酸塩化合物として沈殿しなかったと考えられる。一方、Mg は、多元素が共存し競合してリン酸塩化合物を生成する場合、Sr や Ca より PO_4 の量が必要と考えられるが、C/P=1.7 より小さい条件では、ほぼリン酸塩化合物だけに存在した。Cs と Na は、約 0.8 から 0.9 がろ液と洗浄液にあり、リン酸塩化合物中存在量は少なかった。P については、C/P=1.7 以上でほとんどリン酸塩化合物だけに存在した。C/P=1.3 で P がろ液から検出されたが、Ca や Mg と反応せずに溶液中に残った PO_4 と推測された。

(b) 模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱

リン酸塩化合物を 400 °C、500 °C、600 °C の各温度で 5 時間加熱したあとの写真を図 3.3-24 に示す。すべての加熱温度、試料で白色の粉末が確認され、加熱前後に大きな違いは見られなかった。

C/P	400 °C	500 °C	600 °C
3.4			
2.5			
2.0			
1.7			
1.3			

図 3.3-24 模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱後の写真

投入量に対する加熱後の重量の割合を図 3.3-25 に示す。C/P によらず重量減少はほぼ同じであり、500 °C と 600 °C では重量の変化が見られなかったことから、結晶水は、500 °C 以下で分解したと考えられた。

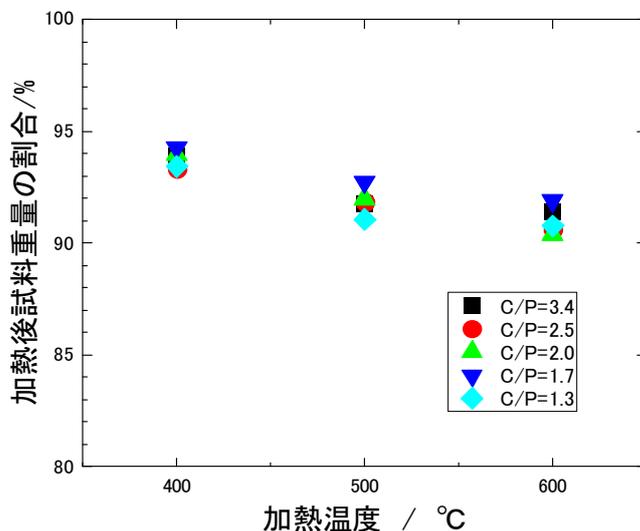


図 3.3-25 模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の投入量に対する加熱後の重量の割合

リン酸塩化合物の加熱前後の XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) を図 3.3-26 から図 3.3-30 に示し、表 3.3-8 にまとめた。C/P=1.3 から 3.4 までのすべてのリン酸塩化合物を、400 °C または 500 °C まで加熱するとアパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) の回折ピークが確認された。C/P=2.0 を除く、すべてのリン酸塩化合物を 600 °C で加熱すると、 $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ のピークが確認された。C/P=2.0 だけ、 $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ の生成が確認できなかった理由は明らかではない。また、C/P=1.3 では、400 °C の加熱温度で、 $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ が確認されたが、他の C/P では 600 °C まで加熱しないと $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ は確認されなかった。C/P=3.4 から C/P=2.0 では、400 °C 以上に加熱すると、MgO のピークが確認された。C/P=2.0 ではリン酸塩化合物中に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は確認されなかったが、加熱によって MgO が生成したことから、Mg 全量がリン酸と反応していないことが推測された。

表 3.3-8 模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱物の XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果

C/P	温度 ℃	XRD により確認された化合物	IR により推定された化合物
3.4	130	NaCl、Mg(OH) ₂ 、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	PO ₄ (アパタイト) : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹ 3640 cm ⁻¹ の Mg(OH) ₂
	400	MgO、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	PO ₄ (アパタイト) : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	500	MgO、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	
	600	MgO、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)、Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄	
2.5	130	NaCl、Mg(OH) ₂ 、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	PO ₄ (アパタイト) : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	MgO、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	
	500	MgO、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	
	600	MgO、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)、Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄	
2.0	130	NaCl、非晶質	PO ₄ (アパタイト) : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	NaCl、非晶質	
	500	MgO、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	
	600	MgO、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	
1.7	130	NaCl、非晶質	PO ₄ (アパタイト) : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	NaCl、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	
	500	NaCl、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	
	600	NaCl、Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)、Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄	
1.3	130	NaCl、非晶質	PO ₄ (アパタイト) : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)、Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄	
	500	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)、Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄	
	600	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)、Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄	

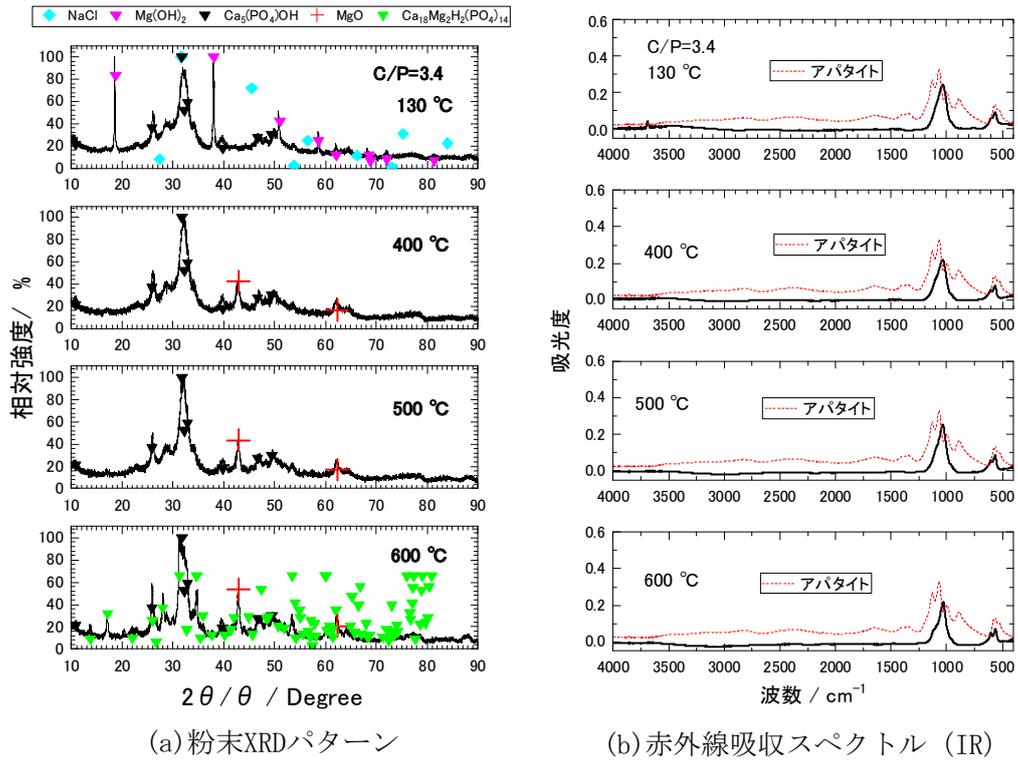


図 3.3-26 C/P=3.4 のリン酸塩化合物の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

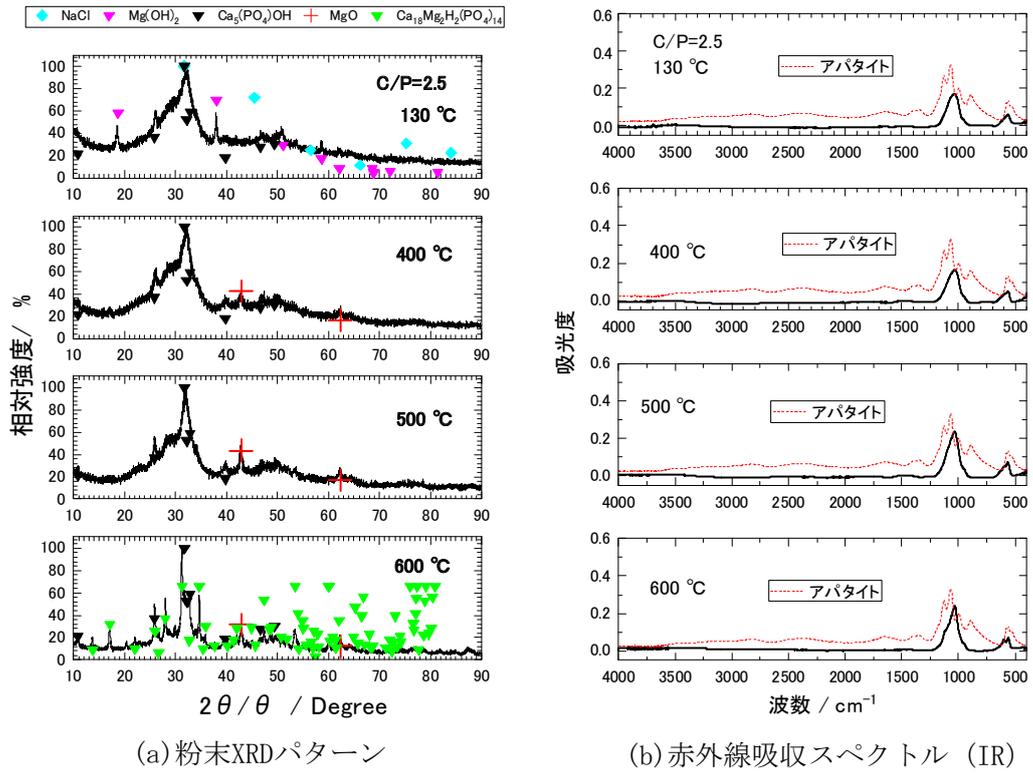
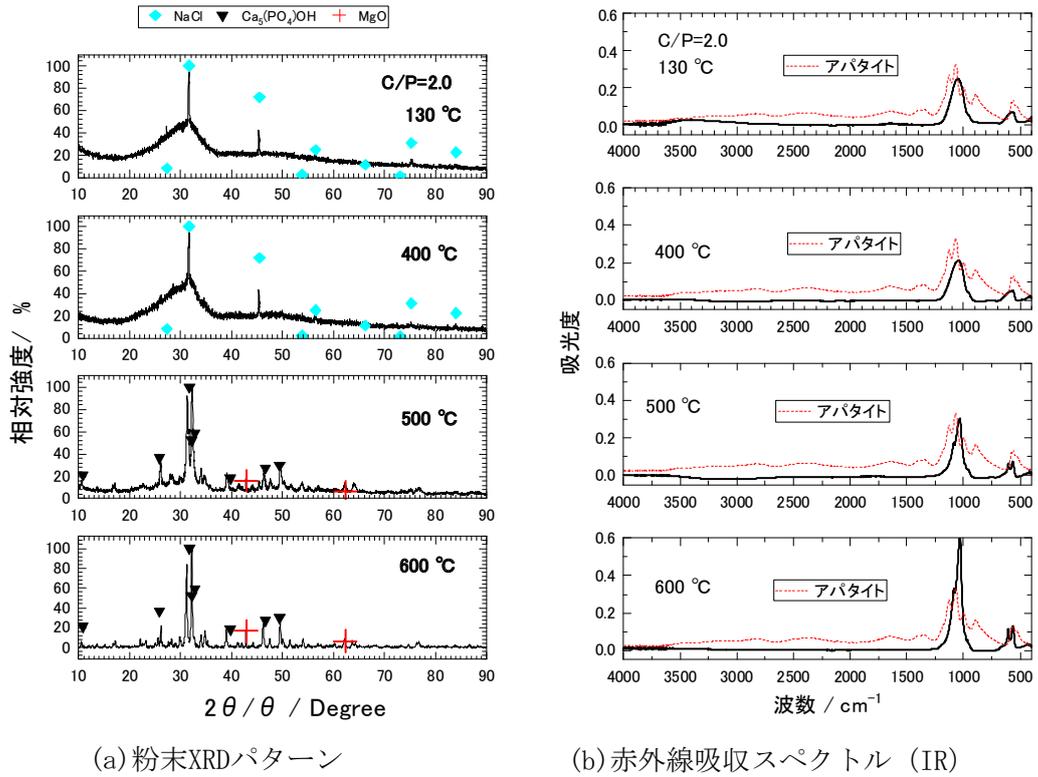


図 3.3-27 C/P=2.5 のリン酸塩化合物の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)



(a) 粉末XRDパターン

(b) 赤外線吸収スペクトル (IR)

図 3.3-28 C/P=2.0 のリン酸塩化合物の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

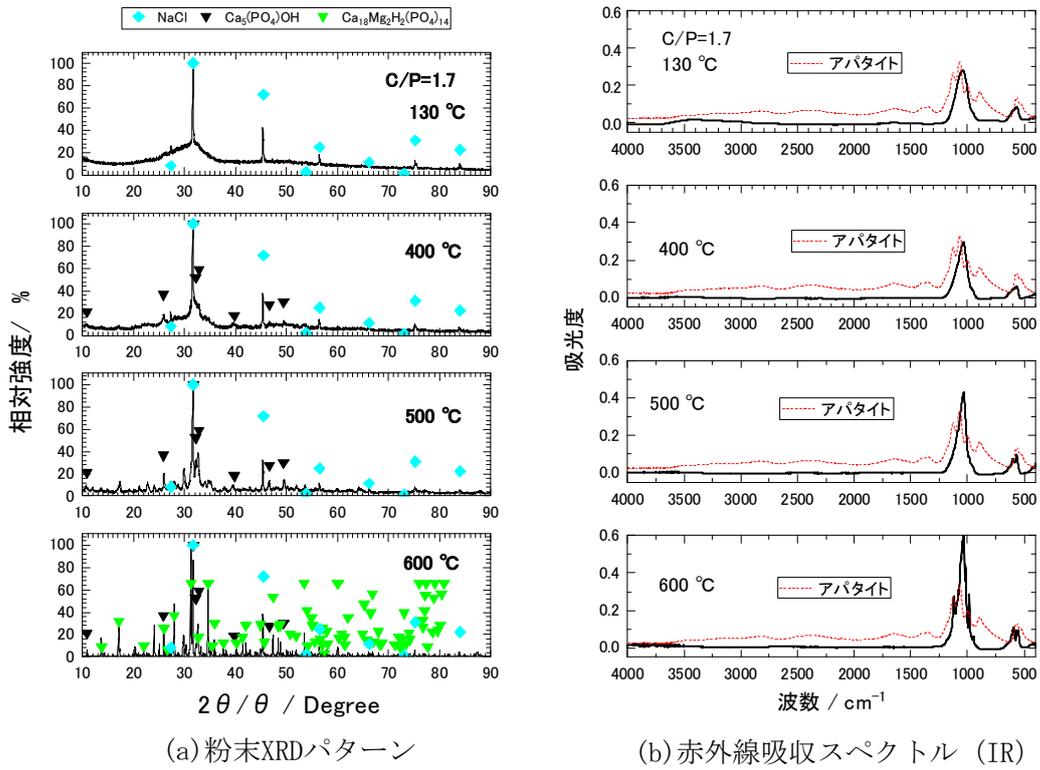


図 3.3-29 C/P=1.7 のリン酸塩化合物の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

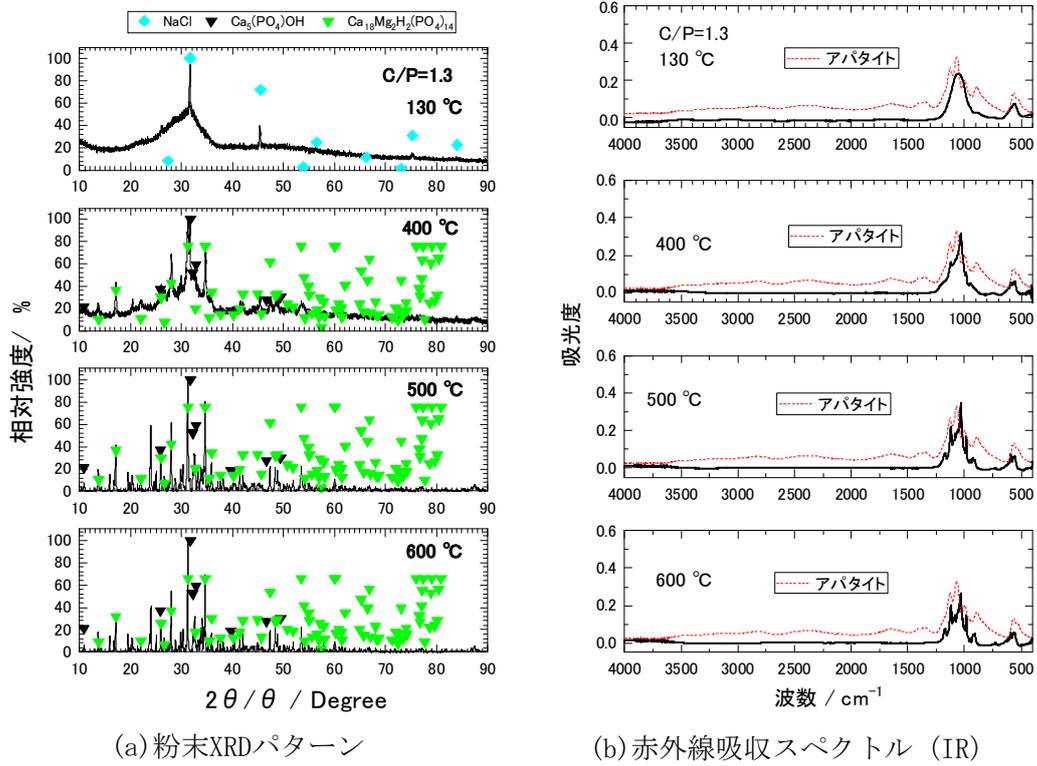


図 3.3-30 C/P=1.3 のリン酸塩化合物の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

400 °C以上の加熱後の試料には、3500 cm⁻¹ 付近に OH ピークが確認されなかったことから、400 °Cまでの温度で脱水は可能と判断した。加熱温度が低い場合、1050 cm⁻¹ 付近の PO₄ のピークはブロードであるが、400 °C以上になるとシャープになり、アパタイトの PO₄ に近いピークになったことから、加熱によりアパタイト結晶化が進行したと考えられた。

400 °Cの加熱では、粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果から、一部の C/P で結晶化が進まなかったことから、500 °C以上の加熱が必要であると判断した。

(4) 模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物の合成プロセス試験

(A) 模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物の合成プロセス試験の目的

鉄を含むアパタイトについては、硝酸カルシウムなどの硝酸塩とアンモニウムイオンを含むリン酸塩を用いて、鉄を溶解した水溶液中からの合成の報告例がある[15]。また、水熱合成での鉄リン酸塩化合物の合成方法がある[16]。Fe (II)、Ca、Mg など混合カチオンを含む溶液からの鉄リン酸塩化合物の合成の報告例はない。そこで、模擬鉄共沈スラリーの溶解液から Fe と Ca の比率を変えて、リン酸塩化合物の合成方法を確立することを目的とする。

(B) 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの試験方法

(a) 試薬

3.3.2(2)(B)と同様、富士フイルム和光純薬株式会社製の CaCl₂・2H₂O (純度 99%)、NaH₂PO₄ (純度 99%) を用いた。鉄共沈スラリーの溶解液は、3.3.2(2)で FeOOH を溶解した溶液に、SrCO₃、CaCO₃、Mg(OH)₂、CsCl、NaCl を溶解したものをを用いた。中和剤の NaOH は、関東化学株式会社製の純度 97%以上のものをを用いた。

(b) 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の合成と洗浄

模擬鉄共沈スラリーの溶解液は、3.3.2(2)で作製した FeOOH を溶解した溶液に SrCO₃、CaCO₃、Mg(OH)₂、CsCl、NaCl を溶解して調製した。図 3.3-31 のように模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の合成試験を実施した。100 cm³の模擬鉄共沈スラリーの溶解液を 500 cm³のポリエチレン容器に入れた。模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物合成のプロセス試験の条件を表 3.3-9 に示す。その溶液に 0~30 g の CaCl₂・2H₂O を溶解した。更に、8.6~32.9 g の NaH₂PO₄ を溶解した。44~126 cm³の 4.8 M の NaOH 溶液を添加して中和した。中和後に、真空ろ過器でろ液とリン酸塩化合物を分離した。リン酸塩化合物の合成条件を表 3.3-9 に示す。リン酸塩化合物の C/P は、1.1~1.2 とし、Ca/Fe のモル比 (以下、Ca/Fe と略記。) は、0.01~4.46 とした。ろ液を分離後、約 250 cm³の純水で 7 回洗浄した。表 3.3-10 に洗浄工程の投入量と回収量を示す。洗浄後、リン酸塩化合物を回収した。リン酸塩化合物は、130 °Cの電気炉で 24 時間以上加熱して、水分を除去した。模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物の洗浄物の乾燥による重量変化を表 3.3-11 に示す。約 100 mg の 130 °C で乾燥したリン酸塩化合物は、1 M の HCl 溶液 50 cm³で溶解した。ろ液、洗浄液、リン酸塩化合物溶解液は、ICP-AES 装置及び原子吸光分析装置で各元素の濃度を分析した。また、加熱したリン酸塩化合物は、XRD 装置と赤外線分光分析装置で分析した。

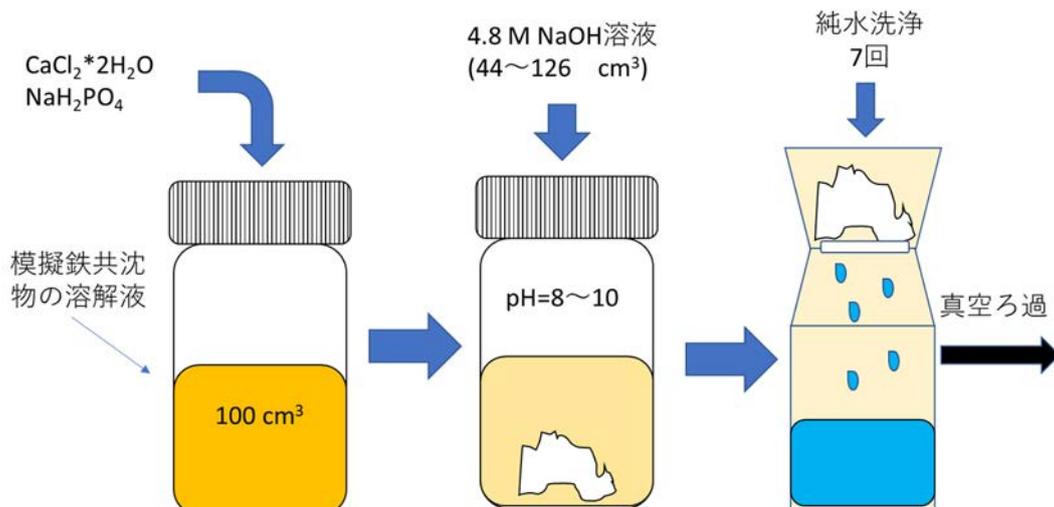


図 3.3-31 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成のプロセスの試験手順

表 3.3-9 模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物合成のプロセス試験の条件

run	Fe	Sr	Ca	Mg	Cs	Na	添加 Ca	NaH ₂ PO ₄	4.8 M NaOH	C/P	Ca/Fe
	mol	mol	mol	mol	mol	mol					
	100 cm ³										
SFA-1							0	6.2 × 10 ⁻²	44	1.14	0.01
SFA-2							3.4 × 10 ⁻²	9.3 × 10 ⁻²	54	1.13	0.74
SFA-3	4.6 × 10 ⁻²	6.4 × 10 ⁻⁴	5.1 × 10 ⁻⁴	1.1 × 10 ⁻³	4.1 × 10 ⁻⁴	2.2 × 10 ⁻²	6.8 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻¹	70	1.16	1.48
SFA-4							1.0 × 10 ⁻¹	1.5 × 10 ⁻¹	91	1.17	2.25
SFA-5							2.1 × 10 ⁻¹	2.4 × 10 ⁻¹	126	1.16	4.46

表 3.3-10 模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物合成の洗浄プロセスにおける重量変化

run		ろ液	1	2	3	4	5	6	7
SFA-1	投入量(g)	171.08	63.78	274.00	256.42	262.35	271.18	243.63	259.37
	回収量(g)	116.00	296.93	268.26	247.44	261.97	271.26	242.80	252.89
SFA-2	投入量(g)	192.10	60.57	257.30	269.21	252.07	245.04	265.25	273.77
	回収量(g)	123.75	284.78	258.62	270.14	253.37	245.31	265.42	272.12
SFA-3	投入量(g)	220.28	62.72	272.01	232.08	252.90	247.81	251.19	239.34
	回収量(g)	143.61	286.82	265.26	227.04	245.33	238.43	236.17	234.63
SFA-4	投入量(g)	254.86	62.72	276.50	237.79	253.79	254.17	255.76	269.53
	回収量(g)	163.37	247.70	271.93	231.10	258.91	245.47	244.72	266.16
SFA-5	投入量(g)	325.14	62.26	244.72	279.59	237.78	232.28	275.22	286.97
	回収量(g)	174.57	274.16	239.87	264.86	238.10	233.88	262.47	291.73

表 3.3-11 模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物の洗浄物の乾燥による重量変化

Run	洗浄物 (g)	130 °C乾燥重量 (g)	乾燥重量割合 (%)
SFA-1	37.45	8.32	22.21
SFA-2	51.99	14.03	26.98
SFA-3	40.19	16.04	39.91
SFA-4	57.75	20.80	36.01
SFA-5	92.18	33.39	36.22

(c) 模擬鉄共沈スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱

130 °Cで乾燥させた0.4~1.9 gのリン酸塩化合物をアルミナるつぼに入れ、400、500、600 °Cで5時間加熱した。加熱前後の重量を表3.3-12に示す。加熱したリン酸塩化合物の粉末XRDパターンと赤外線吸収スペクトル(IR)を測定した。

表 3.3-12 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の各温度での加熱前後の重量

Run	400 °C		500 °C		600 °C	
	前 (g)	後 (g)	前 (g)	後 (g)	前 (g)	後 (g)
SFA-1	0.393	0.329	0.388	0.319	0.412	0.338
SFA-2	1.109	0.986	1.100	0.938	1.113	0.938
SFA-3	1.434	1.303	1.208	1.080	1.932	1.685
SFA-4	1.670	1.534	1.695	1.540	1.709	1.511
SFA-5	1.804	1.683	1.565	1.442	1.848	1.672

(C) 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの試験の結果及び考察

(a) 模擬鉄共沈スラリーを出発物質とするリン酸塩化合物の合成と洗浄

表3.3-9の模擬鉄共沈スラリーの溶解液にリン酸二水素ナトリウム溶液を添加して、4.8 MのNaOHで中和をすると、図3.3-32のように茶色の溶解液から白茶色のリン酸塩化合物が生成した。フィルターで回収した洗浄後のリン酸塩化合物は、Ca/Fe=0.01では黒色、他は、白茶色であった。

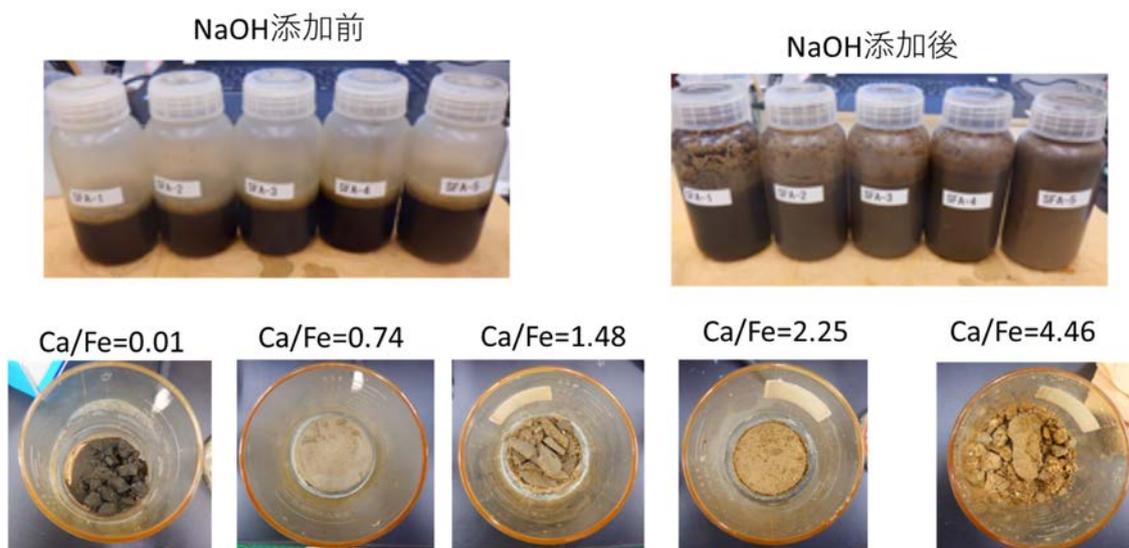


図 3.3-32 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの沈殿前後の様子

沈殿が生成した時の pH を Ca/Fe の比に対して図 3.3-33 に示す。中和してリン酸塩化合物が生成したあとの pH は、8.2~10.3 の間になった。

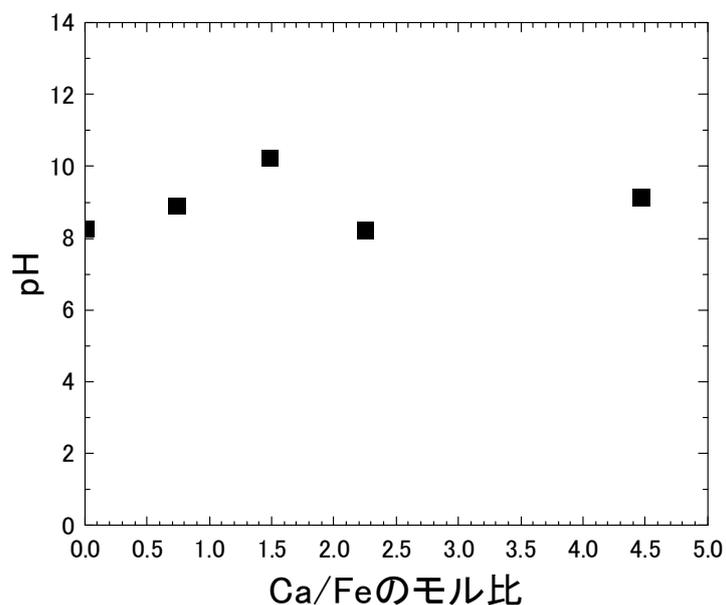


図 3.3-33 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの中和後の pH の変化

模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスで得られたリン酸塩化合物の洗浄後の回収量及び 130 °Cでの乾燥重量を、Ca/Fe に対して図 3.3-34 に示す。洗浄後のリン酸塩化合物回収量と、130 °Cで乾燥したリン酸塩化合物回収量とを比較すると、Ca/Fe の増大に対する傾きが乾燥後には小さくなっており、Ca/Fe の増大につれて洗浄後のリン酸塩化合物が包含する水分量が増大したことが示唆された。

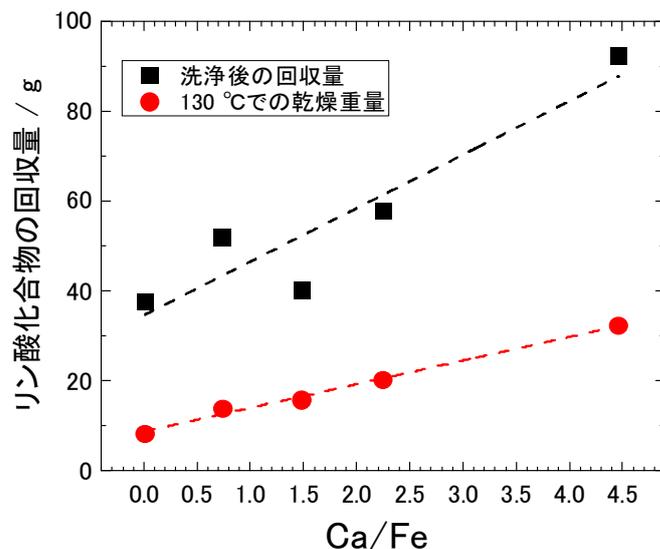


図 3.3-34 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスのリン酸塩化合物の洗浄後の回収量及び 130 °C での乾燥重量

洗浄物を 130 °C で乾燥した化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトルを図 3.3-35 に示し、Ca/Fe に対する粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果を表 3.3-13 にまとめた。Ca/Fe=4.46 では、アパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) が確認されたが、Ca/Fe=2.25 以下では、非晶質になった。また、Ca/Fe=0.74 では、NaCl の回折ピークが確認されたが、これは、洗浄が十分でなかったためと判断した。図 3.3-35 の模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の赤外線吸収スペクトルは、 Na_2HPO_4 のピーク (青) よりアパタイトの PO_4 ピーク (赤) に近いことから、アパタイトのように Ca を含む PO_4 化合物になったと考えられた。

表 3.3-13 Ca/Fe に対するリン酸塩化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果

Ca/Fe	XRD により確認された化合物	IR により推定された化合物
0.01	非晶質	PO_4 : 600 cm^{-1} 、1050 cm^{-1}
0.74	NaCl、非晶質	PO_4 : 600 cm^{-1} 、1050 cm^{-1}
1.48	非晶質	PO_4 : 600 cm^{-1} 、1050 cm^{-1}
2.25	非晶質	PO_4 : 600 cm^{-1} 、1050 cm^{-1}
4.46	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	PO_4 : 600 cm^{-1} 、1050 cm^{-1}

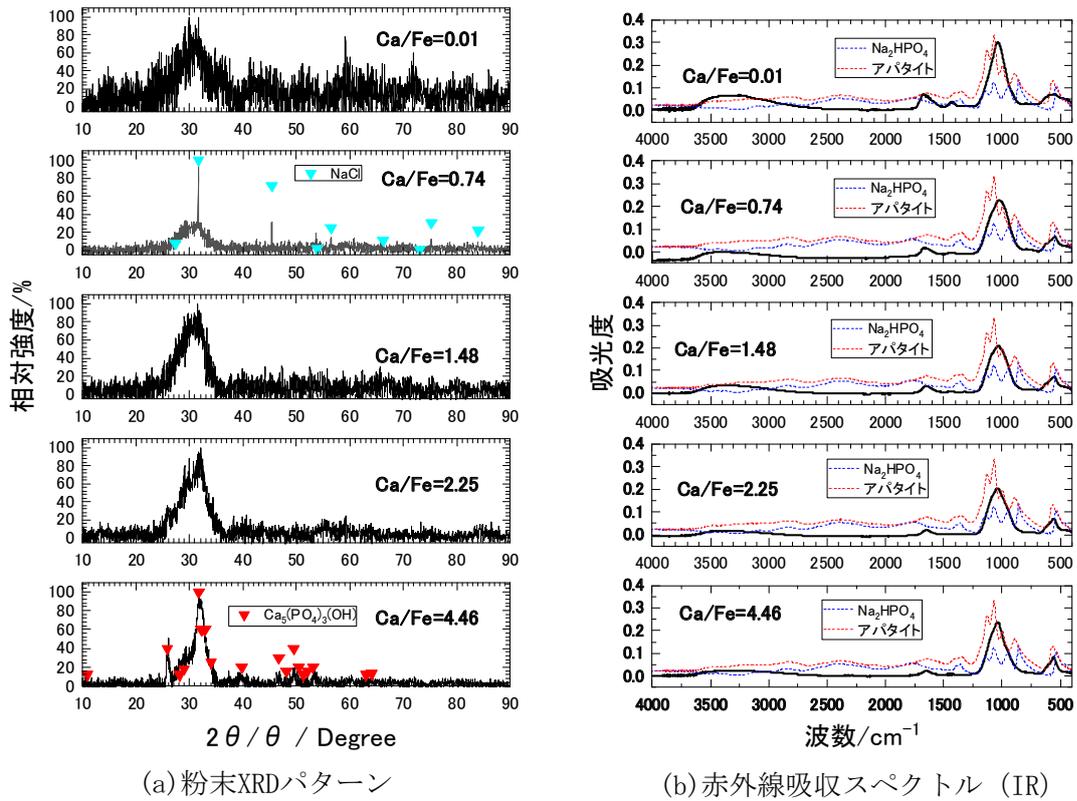


図 3.3-35 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の粉末 XRD パターン及び赤外線吸収スペクトル (IR)

式(3-3)で定義した初期投入量に対するろ液中の各元素の残留割合を Ca/Fe に対して図 3.3-36 に示す。図 3.3-36 の上図は、Cs や Na の挙動を把握するために線形表示にし、図 3.3-36 の下図は、Fe、Sr、Ca、Mg の挙動を把握するため、Log 表示した。Cs は、Ca/Fe の増加に対して、減少した。Na も Cs と同様の傾向を示し、0.45 から 0.27 に減少した。Ca の割合が増えると Cs を含まないリン酸塩化合物になると考えられた。Ca が少ないと相対的に Fe の割合が増え、 AFePO_4 (A : Na, Cs) などのアルカリ鉄リン酸化合物が生成したと推測された。Fe、Sr、Ca、Mg の初期投入量に対するろ液中残留割合は、0.1 以下になり、特に、Ca/Fe=1.5 以上では、Sr の残留割合は、1/1000 以下になった。Ca/Fe=2.25 付近で初期投入量に対するろ液中のアルカリ土類元素の残留割合が小さくなった。一方、Fe の初期投入量に対するろ液中の残留割合は、Ca/Fe によってあまり変化せず 0.002 から 0.007 となった。

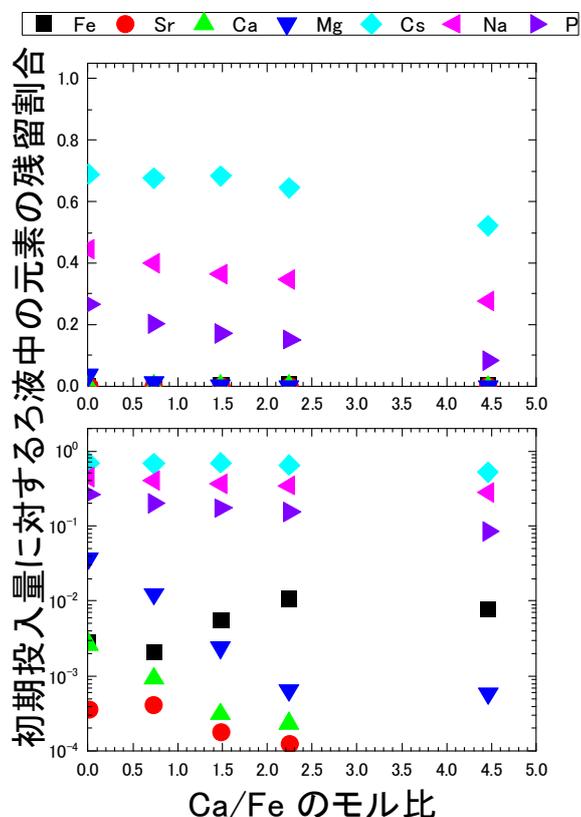


図 3.3-36 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の初期投入量に対するろ液中の各元素の残留割合

式(3-4)で定義した洗浄回数ごとの洗浄液中の各元素量の投入量に対する割合を図3.3-37に示す。洗浄液中の元素の投入量に対する割合は、Ca/Feに依存せずほぼ同じような傾向を示した。Cs、Na、Pについては、洗浄回数に応じ0.1~0.5の間から0.01以下に減少傾向を示した。一方、Sr、Ca、Mgについては、1回目の洗浄から7回目まで、0.001以下でほとんど変化しなかった。

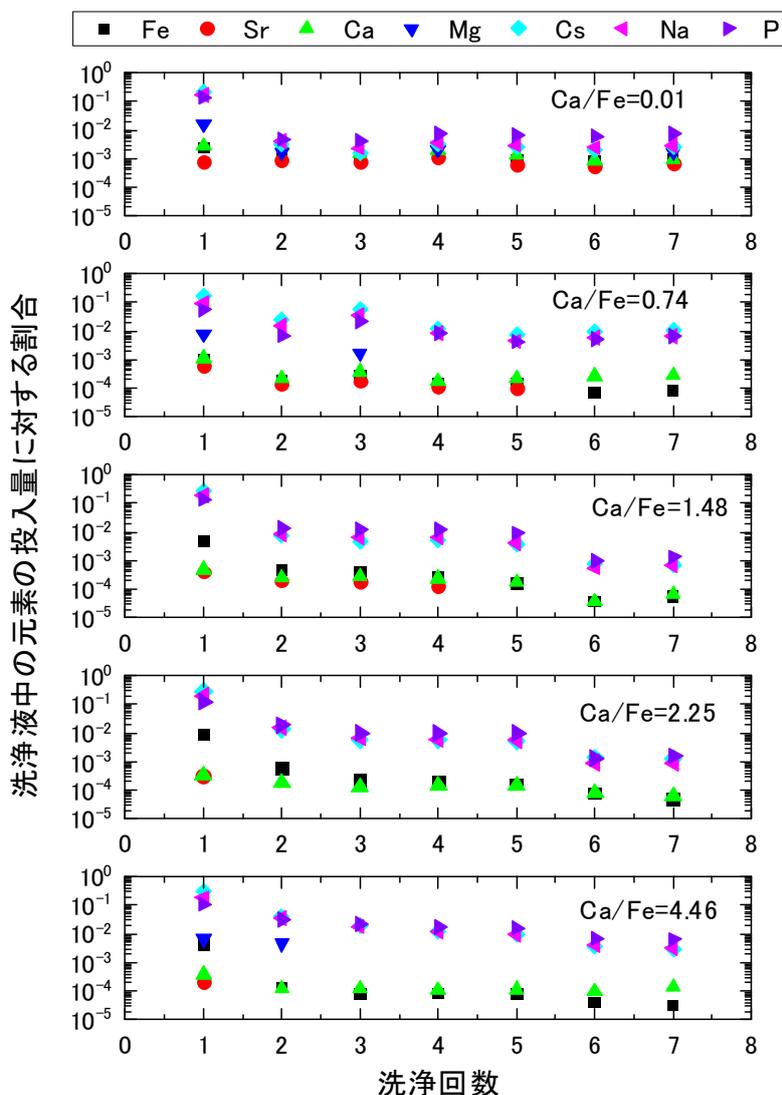


図 3.3-37 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の洗浄液中の各元素の投入量に対する割合

リン酸塩化合物中の各元素の割合を図 3.3-38 に示す。分析で検出された Ca、Mg、Na、Sr、Cs の合計モルを 1 として、各元素のモル比を示した。リン酸塩化合物の主成分は、Fe、Ca、Na であり、Sr、Cs、Mg は、0.1 以下であった。Ca/Fe=0.01 の時は、リン酸塩化合物の中に Ca をほとんど含まず、Fe と Na が多いため、 NaFePO_4 のリン酸化合物が生成したと推定された。また、Ca/Fe が大きい場合もリン酸塩化合物は Na を多く含んでいることからすべての Ca/Fe で、リン酸塩化合物の一部として NaFePO_4 が生成したと考えられた。

次に、各元素のろ液、洗浄液、リン酸塩化合物中の存在量初期量に対する割合を図 3.3-39 に示す。すべての Ca/Fe で、リン酸塩化合物以外から Fe、Sr、Ca、Mg はほとんど検出されなかった。一方、アルカリ元素である Cs、Na の大半は、ろ液と洗浄液中で検出された。P については、ろ液、洗浄液、リン酸塩化合物に存在した。

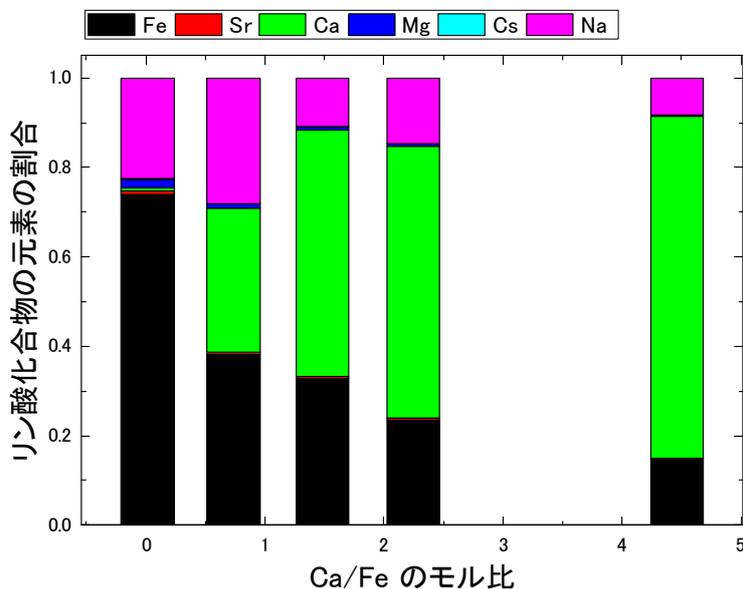


図 3.3-38 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物中の元素の割合

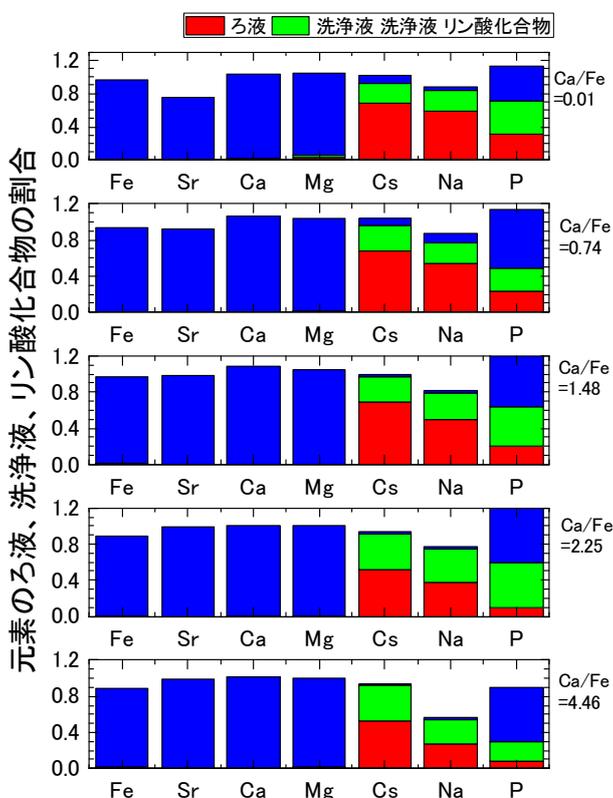


図 3.3-39 模擬鉄共沈スラリーからのリン酸塩化合物を合成した試験での各元素のろ液、洗浄液、リン酸塩化合物中の割合

(b) 模擬鉄共沈スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱

リン酸塩化合物を 400、500、600 °C、5 時間加熱したあとの写真を図 3.3-40 に示す。Ca/Fe=0.01 では、400~600 °Cの加熱温度範囲でリン酸塩化合物は赤茶色で変化はなかった。Ca/Fe=0.74~2.25 では、400 °Cのリン酸塩化合物の色は白茶色であったが、600 °Cのリン酸塩化合物の色は赤茶色となった。Ca/Fe=4.46 では、400~600 °Cの加熱温度範囲のリン酸塩化合物はほぼ白色で変化はなかった。

Ca/Fe	400 °C	500 °C	600 °C
0.01			
0.74			
1.48			
2.25			
4.46			

図 3.3-40 模擬鉄共沈スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱後の写真

投入量に対する加熱後の重量変化を図 3.3-41 に示す。すべての Ca/Fe で温度上昇に伴い、重量が減少する割合が大きくなった。Fe が多いCa/Fe=0.01 のリン酸塩化合物の重量減少の割合は、他のリン酸塩化合物に比べて大きくなった。Ca/Fe=1.48 から 4.46 では各加熱温度での重量減少は概ね同じとなった。

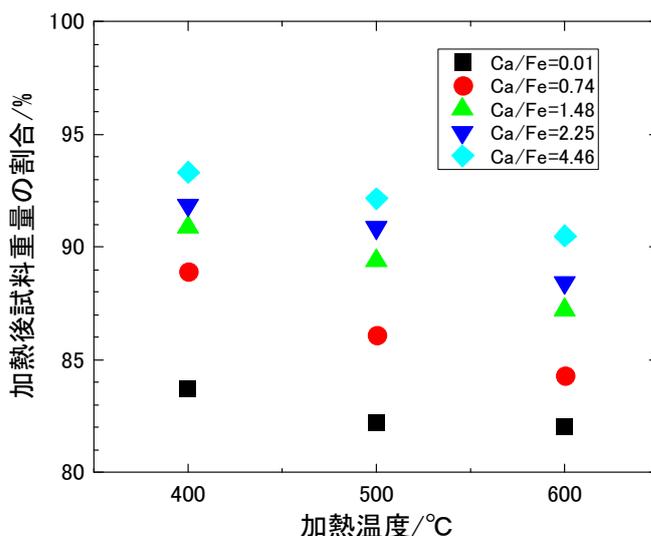


図 3.3-41 投入量に対する加熱後の重量の割合

リン酸塩化合物の加熱前後の XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) を図 3.3-42 から図 3.3-46 に示し、Ca/Fe に対するリン酸塩化合物の加熱物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果を表 3.3-14 にまとめた。Ca/Fe=0.01 から 1.48 までのリン酸塩化合物は、500 °C まで非晶質であったが、600 °C になるとリン酸塩化合物のピークが確認された。Ca/Fe=2.25 では、400 °C では非晶質であったが、500 °C 以上になるとリン酸塩化合物のピークが確認された。Ca/Fe=4.46 では、130 °C の加熱物からアパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) のピークが確認された。

赤外線吸収スペクトル (IR) では、130 °C では、 3500 cm^{-1} 付近に OH ピークが確認されたが、400 °C 以上の加熱物には、 3500 cm^{-1} 付近に OH ピークが確認されなかったため、400 °C までの温度で脱水は可能と判断した。

表 3.3-14 各 Ca/Fe の実験で得られたリン酸塩化合物の加熱物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果

Ca/Fe	温度 (°C)	XRD により確認された化合物	IR により推定された化合物
0.01	130	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	非晶質	
	500	非晶質	
	600	Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ と Mg ₃ Ca ₂ (PO ₄) ₃	
0.74	130	NaCl、非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	NaCl、非晶質	
	500	非晶質	
	600	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH、Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ 、 Na _{2.5} CaFe _{1.5} (PO ₄) ₃ 、Mg ₃ Ca(PO ₄)	
1.48	130	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	非晶質	
	500	非晶質	
	600	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH、Mg ₃ (PO ₄) ₂ 、 Ca _{18.07} Mg _{1.83} Fe _{0.17} (PO ₄) _{12.14} (OH) _{1.86} 、 NaFe(PO ₄)、	
2.25	130	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	非晶質	
	500	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH、Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇	
	600	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH、Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇ 、FeHP ₂ O ₇	
4.46	130	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	
	500	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH、Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇	
	600	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH、Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇	PO ₄ (アパタイト) : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹

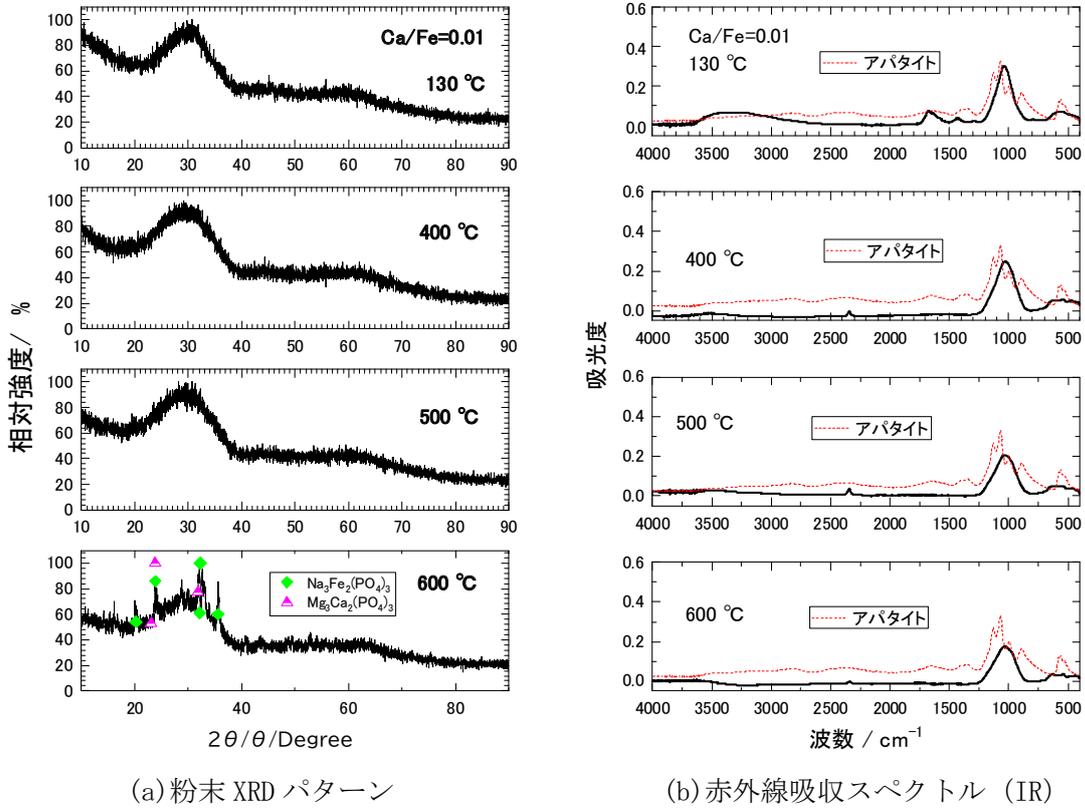


図 3.3-42 Ca/Fe=0.01 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

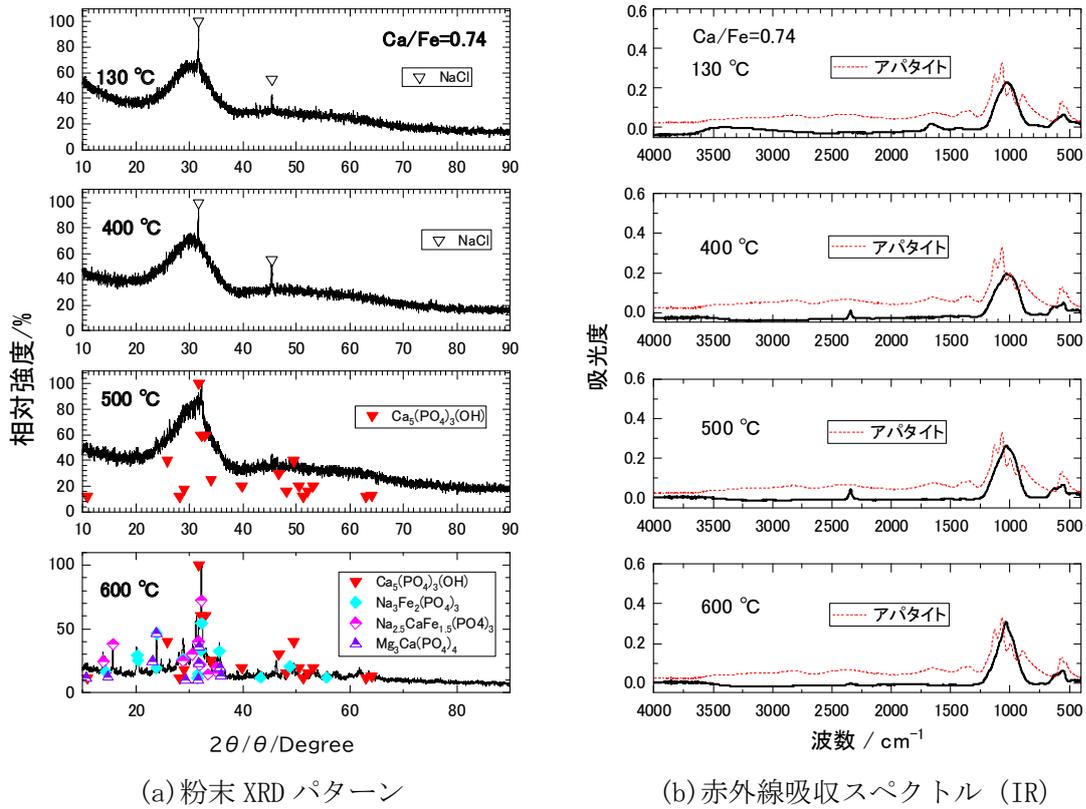


図 3.3-43 Ca/Fe=0.74 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

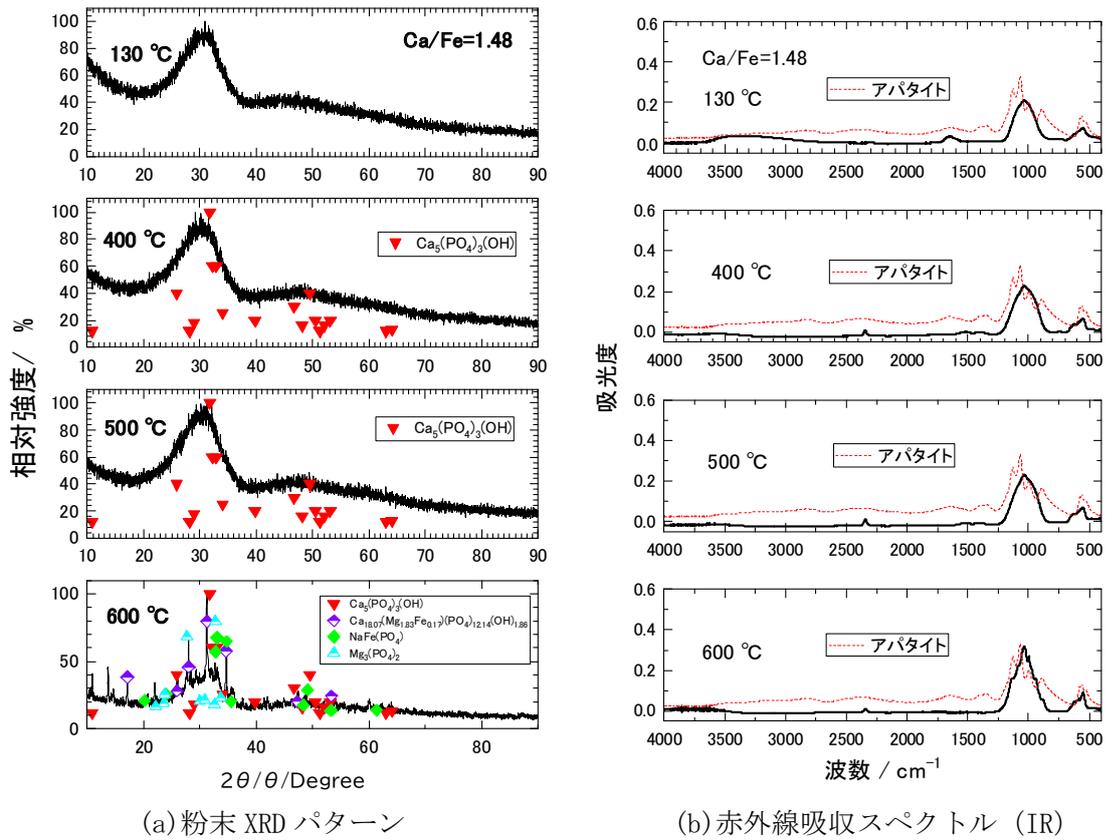


図 3.3-44 Ca/Fe=1.48 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

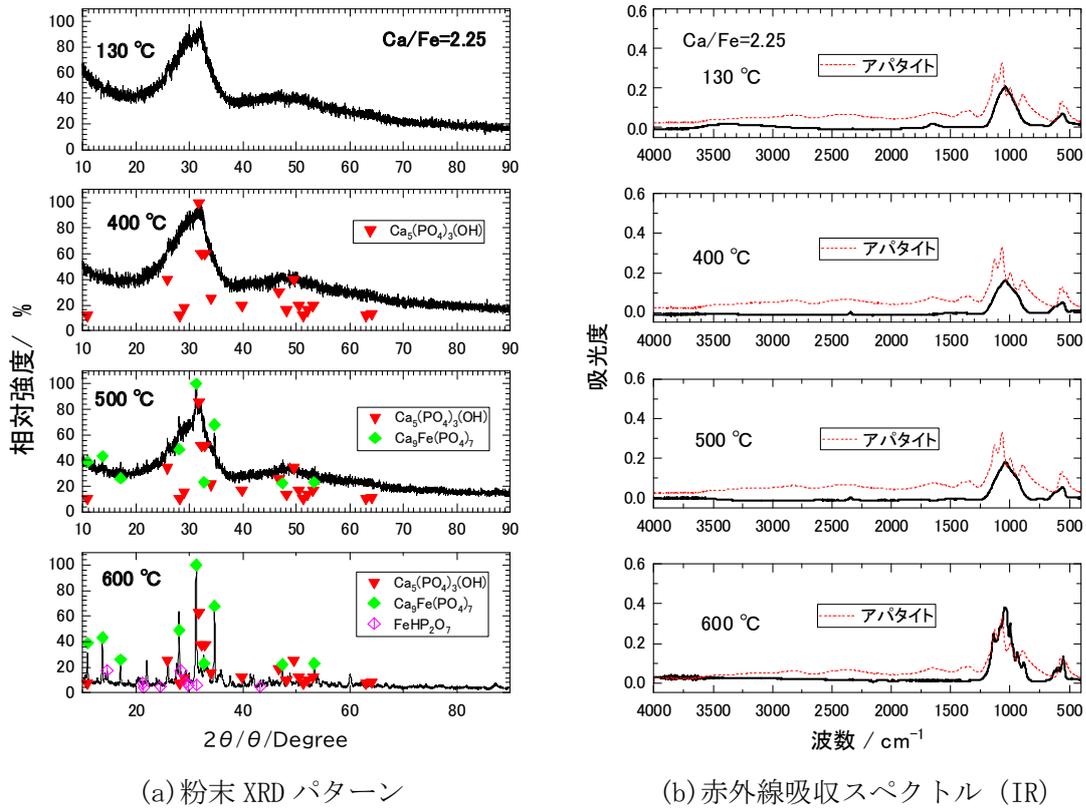
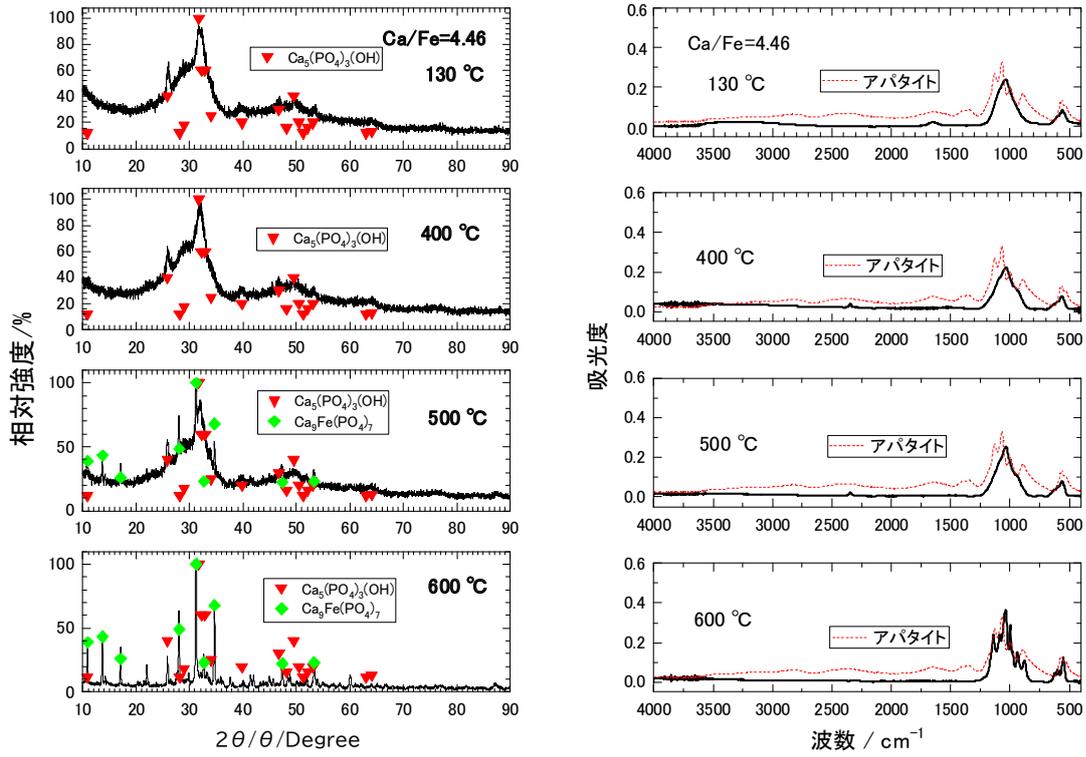


図 3.3-45 Ca/Fe=2.25 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)



(a) 粉末 XRD パターン

(b) 赤外線吸収スペクトル (IR)

図 3.3-46 Ca/Fe=4.46 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

これらの結果から、Ca に対して Fe が多くなる $Ca/Fe < 1.48$ の場合、アルカリ金属鉄リン酸化合物が生成されるため、Cs を Fe リン酸塩化合物に固定できると考えられた。また、ALPS 沈殿廃棄物は、鉄共沈スラリーより炭酸塩スラリーの発生量が多い。鉄共沈スラリーと炭酸塩スラリーの重量比を 1 : 7、 Ca/Fe を 1.48 に近い $Ca/Fe=1.7$ とした条件で、模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの混合でのリン酸塩化合物の合成プロセス試験を実施した。

(5) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセス試験

(A) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセス試験の目的

3.3.2(4)の模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の合成試験では、Fe と Ca を混合することで、水を含まないリン酸塩化合物を合成することができた。ALPS 沈殿廃棄物には、鉄を多く含む鉄共沈スラリーと Ca を多く含む炭酸塩スラリーがある。この 2 つの沈殿廃棄物を一緒に処理できると合理的であることから、鉄共沈スラリーと炭酸塩スラリーの混合溶解液からリン酸塩化合物の合成条件を把握する。

(B) 模擬鉄共沈スラリーと炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセス試験の方法

(a) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの溶解液

3.3.2(3)(B)と同様、関東化学株式会社製の Na_2HPO_4 (純度 99%) 等を用いた。3.3.2(4)の模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの試験では、 $Ca/Fe=1.5$ 前後で、水を含まないリン酸塩化合物が合成できた。一方、平成 30 年 7 月 23 日現在で、ALPS 沈殿廃棄物として、炭酸塩スラリー (5461 m^3)、鉄共沈スラリー (1008 m^3) が発生している[16]。増設 ALPS が多く稼働しているため平成 30 年より炭酸塩スラリーの割合 (5.5 : 1) が増えていることから、ALPS 沈殿物を処理する時期を想定して、炭酸塩スラリーと鉄共沈スラリーの重量比で 7 : 1 と仮定した。この比を基に鉄共沈スラリーと炭酸塩スラリーの混合量及び組成を表 3.3-15 とし、 $Ca/Fe=1.69$ となった。この模擬沈殿物を 3.5 M の HCl (100 cm^3) に溶解して、模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの混合溶解液とした。

表 3.3-15 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの混合モル及び組成

	模擬鉄共沈スラリー		模擬炭酸塩スラリー	
	mol	%	mol	%
乾燥重量 (g)	2.06		13.96	
Fe	1.7×10^{-2}	63.67	-	-
Sr	1.8×10^{-4}	0.67	-	-
Ca	2.4×10^{-4}	0.91	2.8×10^{-2}	12.64
Mg	4.3×10^{-4}	1.61	1.1×10^{-1}	49.71
Cs	1.4×10^{-4}	0.53	-	-
Na	8.6×10^{-3}	32.60	8.4×10^{-2}	37.64

(b) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物の合成と洗浄

図 3.3-47 のように 100 cm³ の模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの溶解液に、15 ~ 35 g の Na₂HPO₄、50 cm³ の純水を加え、表 3.3-16 の通り濃塩酸を添加した。この要領で固体の Na₂HPO₄ を使った試験を SMA とする。100 cm³ の模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの溶解液に、表 3.3-16 に示す量の 6.3×10⁻⁴ M の Na₂HPO₄ 溶液を入れた。この要領で Na₂HPO₄ 溶液を使った試験を SMB とする。

表 3.3-16 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスの試験条件

Run	Fe (mol)	Sr (mol)	Ca (mol)	Mg (mol)	Cs (mol)	Na (mol)	Na ₂ HPO ₄ (mol)	H ₂ O (cm ³)	HCl (cm ³)	4.8 M NaOH (cm ³)	C/P
	100 cm ³										
SMA-1							0.11	50	19	79	2.34
SMA-2							0.14		20	98	1.72
SMA-3	1.7 × 10 ⁻²	2.7 × 10 ⁻⁴	2.8 × 10 ⁻²	1.1 × 10 ⁻¹	1.9 × 10 ⁻⁴	9.2 × 10 ⁻²	0.18		30	107	1.37
SMA-4							0.22		50	126	1.14
SMA-5							0.25		50	133	1.01
Run	Fe (mol)	Sr (mol)	Ca (mol)	Mg (mol)	Cs (mol)	Na (mol)	Na ₂ HPO ₄ (mol)	6.3 × 10 ⁻⁴ M Na ₂ HPO ₄	4.8 M NaOH (cm ³)	C/P	
	100 cm ³										
SMB-1							2.7 × 10 ⁻²	40	46	9.07	
SMB-2	1.7 × 10 ⁻²	2.7 × 10 ⁻⁴	2.8 × 10 ⁻²	1.1 × 10 ⁻¹	1.9 × 10 ⁻⁴	9.2 × 10 ⁻²	5.5 × 10 ⁻²	80	67	4.55	
SMB-3							0.13	120	27	1.93	

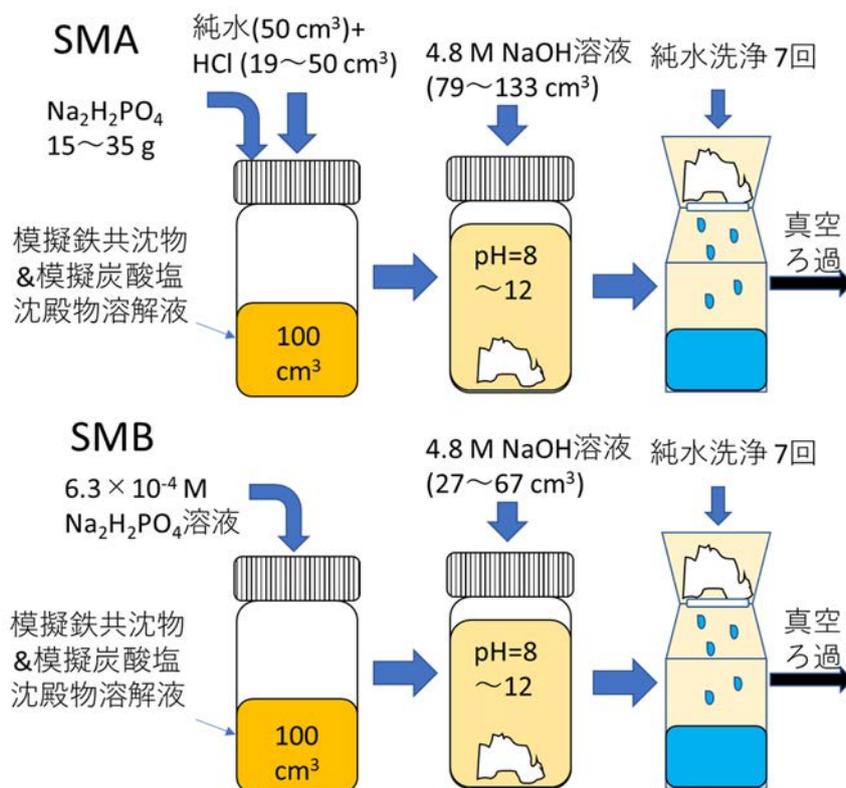


図 3.3-47 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成及び洗浄手順

SMA と SMB の試験で、pH が 8~12 になるように、表 3.3-16 に示した量の 4.8 M の NaOH を入れて中和した。中和後に、真空ろ過器を用いて、ろ液とリン酸塩化合物を分離した。リン酸塩化合物の合成の試験条件を表 3.3-16 に示した。リン酸塩化合物の C/P は、1.01~9.07 とし、Ca/Fe=1.69 とした。ろ液を分離後、回収したリン酸塩化合物を約 250 cm³ の純水で 7 回洗浄した。洗浄工程の投入量と回収量を表 3.3-17 に示す。洗浄後、リン酸塩化合物を回収した。リン酸塩化合物は、電気炉で 130 °C、24 時間以上加熱して、水分を除去した。模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の洗浄物の乾燥による重量変化を表 3.3-18 に示す。130 °C で乾燥したリン酸塩化合物を約 100 mg 分取し、1 M の HCl 溶液、50 cm³ で溶解した。ろ液、洗浄液、リン酸塩化合物の溶解液は、ICP 発光分析装置及び原子吸光分析装置で各元素を分析した。また、加熱したリン酸塩化合物は、XRD 装置と赤外線分光分析装置で分析した。

表 3.3-17 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の
洗浄プロセスにおける重量変化

Run	洗浄回数	ろ液	1	2	3	4	5	6	7
SMA-1	投入量(g)	247.84	246.02	263.01	258.69	236.10	259.90	264.43	242.34
	回収量(g)	141.76	274.64	255.12	257.84	231.39	242.31	263.80	236.61
SMA-2	投入量(g)	267.33	271.25	259.28	254.40	259.33	265.74	260.71	239.57
	回収量(g)	111.80	348.26	261.32	253.67	258.65	239.45	248.19	235.88
SMA-3	投入量(g)	286.22	273.77	265.97	247.83	273.52	235.15	261.00	255.32
	回収量(g)	158.30	326.99	236.46	255.82	287.99	226.60	263.47	254.93
SMA-4	投入量(g)	326.57	265.04	262.28	250.28	240.64	261.79	268.65	242.20
	回収量(g)	229.25	282.90	255.25	250.71	235.65	254.57	243.40	238.66
SMA-5	投入量(g)	332.16	322.53	278.72	251.13	247.96	234.48	286.84	251.22
	回収量(g)	225.90	323.97	273.38	247.21	221.35	246.46	279.67	248.75
SMB-1	投入量(g)	215.44	270.40	221.58	236.14	264.15	259.07	263.13	275.87
	回収量(g)	115.43	270.95	223.07	227.00	238.48	256.27	265.04	276.10
SMB-2	投入量(g)	283.66	264.24	258.38	263.19	264.86	230.66	248.28	257.53
	回収量(g)	126.53	259.59	239.26	251.28	262.25	231.51	244.03	250.70
SMB-3	投入量(g)	352.62	254.30	215.84	252.45	255.07	252.27	250.27	263.47
	回収量(g)	158.45	250.65	210.31	241.42	262.16	224.92	214.73	260.71

表 3.3-18 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の洗淨物の乾燥による重量変化

Run	洗淨物 (g)	130℃ 乾燥重量 (g)	乾燥重量割合 (%)
SMA-1	74.27	17.36	23.38
SMA-2	86.60	16.05	18.54
SMA-3	89.51	17.57	19.62
SMA-4	104.74	19.17	18.30
SMA-5	86.37	20.27	23.47
SMB-1	61.88	11.34	18.33
SMB-2	82.32	14.26	17.32
SMB-3	65.68	16.15	24.59

(c) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱

130℃で乾燥した 0.4~1.9 g のリン酸塩化合物をアルミナるつぼに入れ、400、500、600℃で 5 時間加熱した。模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱プロセスにおける重量変化を表 3.3-19 に示す。加熱したリン酸塩化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) を測定した。加熱したリン酸塩化合物を 1.0 M 塩酸で溶解し、溶液の ICP-AES または原子吸光分析を行い、加熱後のリン酸塩化合物に含まれる各元素を定量した。

表 3.3-19 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱プロセスにおける重量変化

Run	400℃		500℃		600℃	
	前 (g)	後 (g)	前 (g)	後 (g)	前 (g)	後 (g)
SMA-1	0.942	0.822	1.543	1.346	1.412	1.198
SMA-2	1.059	0.913	1.864	1.595	1.795	1.497
SMA-3	0.949	0.834	1.952	1.728	2.103	1.806
SMA-4	0.802	0.688	1.347	1.164	1.590	1.382
SMA-5	0.960	0.850	1.803	1.613	1.825	1.590
SMB-1	1.440	1.091	1.944	1.432	1.999	1.431
SMB-2	1.655	1.334	2.078	1.632	2.230	1.704
SMB-3	1.732	1.516	2.303	1.990	2.289	1.911

(d) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の固化

図 3.3-48 のように、400、500、600 °C の各加熱温度で SMA-1、SMA-3、SMB-1 で得られた、3 つの加熱したリン酸塩化合物の粉末約 0.8 g を内径 20 mm のダイスに入れた。このダイスを上下のピストンで挟み、ホットプレスにセットした。ダイスの内側に離型剤として窒化ホウ素をスプレーで塗布した。押し棒の位置を合わせたのち、マントルヒーターでダイスを覆ってその周りを断熱帯で覆った。300 °C に到達後、127 MPa でプレスし、1 時間その温度で保持したのち、ヒーターを切り温度を下げた。室温になってからダイスに押し出し用の治具を入れて、プレスで圧力をかけながら押し出した。模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物の固化試験条件を表 3.3-20 に示す。

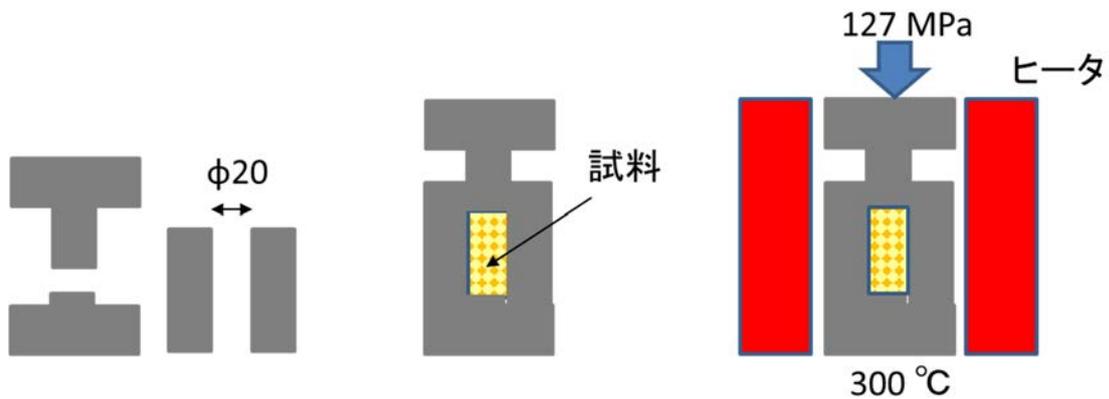


図 3.3-48 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の固化手順

表 3.3-20 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の
 固化試験の条件

Run	C/P	加熱温度 (°C)	固化前 (g)	固化後 (g)	高さ (cm)	直径 (cm)	固化温度 (°C)	プレス圧力 (MPa)
SMB-1-1	9.07	400	0.717	0.695	0.20	2.00	300	127
SMB-1-2		500	0.814	0.799	0.21			
SMB-1-3		600	0.805	0.798	0.25			
SMA-1-1	2.34	400	0.813	0.793	破損			
SMA-1-2		500	0.808	0.790	0.23			
SMA-1-3		600	0.807	0.795	0.19			
SMA-3-1	1.37	400	0.807	0.779	0.18			
SMA-3-2		500	0.807	0.790	0.21			
SMA-3-3		600	0.807	0.793	0.19			

(e) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の浸出試験
 SMA-1-1 の固化体を除く、8 個の固化体を 3.2.2(3)②に既述の方法 (ANSI/ANS-16.1 に準拠) で、浸出試験を実施した。有効拡散係数 (D_{ei}) を求め、 L 値を算出した。

(f) 吸着剤を用いたろ液または溶解液からの Cs 吸着試験
 リン酸塩化合物の沈殿には Cs を固定できないため、図 3.3-49 のようにろ液中または溶解液から Cs を吸着する試験を実施した。吸着剤として、チャバサイト、モルデナイト、ケイチタン酸 (以下、CST と略記。) の 3 種類を用いた。約 0.04、0.2、2.0 g を 15 cm³ の遠沈管に入れた。溶解液を約 2 倍に希釈した溶液及び、SMA-1、SMA-3、SMB-3 のろ液を 10 cm³ それぞれ試験容器に入れた。溶液の組成を表 3.3-21 に示す。400 rpm で 24 時間振とうした。振とう後、0.45 μm フィルターを用いてろ液を回収し、原子吸光または、IC-MS 装置 (アジレント・テクノロジー株式会社、7900) で Ca や Sr を分析した。吸着剤を用いたろ液または溶解液からの Cs 吸着試験条件を表 3.3-22 に示す。

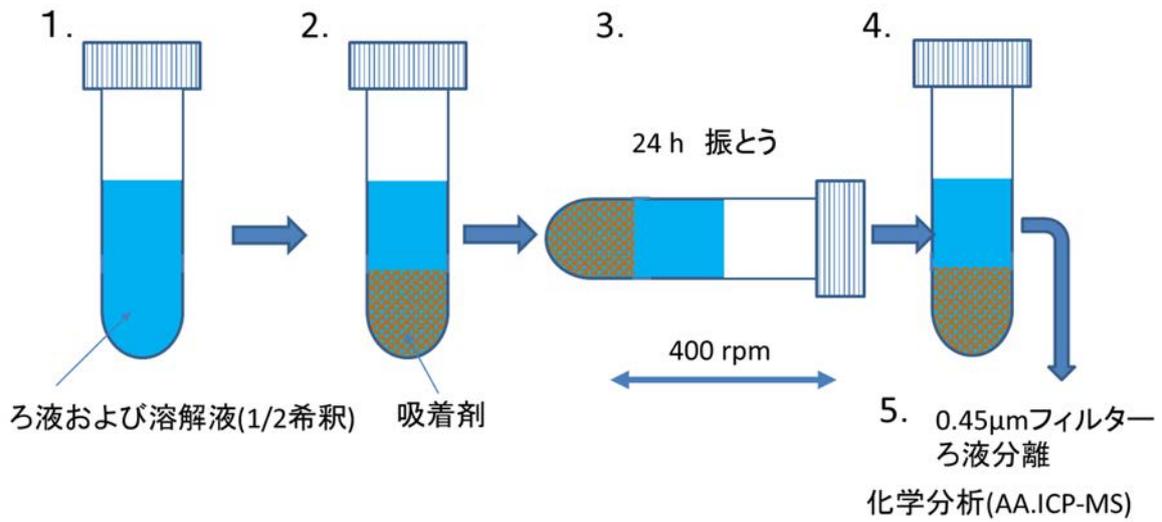


図 3.3-49 ろ液または溶解液からの吸着剤を用いた Cs 吸着試験

表 3.3-21 ろ液または溶解液からの吸着剤を用いた Cs 吸着試験溶液の組成

	溶解溶液	ろ液			溶解液
		SMA-1	SMA-3	SMB-3	2 倍希釈
C/P	-	2.34	1.41	1.93	0
Fe (M)	1.7×10^{-1}	4.1×10^{-5}	2.2×10^{-4}	8.7×10^{-6}	8.4×10^{-2}
Sr (M)	2.9×10^{-3}	3.4×10^{-9}	3.5×10^{-8}	1.4×10^{-7}	1.3×10^{-3}
Ca (M)	2.8×10^{-1}	4.9×10^{-6}	6.8×10^{-6}	1.4×10^{-5}	1.3×10^{-1}
Mg (M)	1.1×10^0	5.0×10^{-4}	1.4×10^{-3}	1.1×10^{-3}	5.5×10^{-1}
Cs (M)	1.9×10^{-3}	7.2×10^{-4}	6.3×10^{-4}	7.6×10^{-4}	9.6×10^{-4}
Na (M)	9.2×10^{-1}	2.6×10^0	3.2×10^0	3.1×10^0	4.6×10^{-1}
P (M)	-	2.4×10^{-2}	1.9×10^{-1}	4.9×10^{-1}	-

表 3.3-22 ろ液または溶解液からの吸着剤を用いた Cs 吸着試験条件

吸着剤	SMA-1			SMA-3			SMB-3			溶解液の 2 倍希釈		
	吸着剤	溶液	V/S	吸着剤	溶液	V/S	吸着剤	溶液	V/S	吸着剤	溶液	V/S
	g	g		g	g		g	g		g	g	
チャバサイト	0.042	10.919	261	0.039	11.145	283	0.040	10.682	268	0.042	10.694	254
	0.203	10.925	54	0.200	11.192	56	0.196	10.657	54	0.206	10.671	52
	1.979	10.927	6	2.067	11.194	5	1.999	10.729	5	2.020	10.705	5
モルデナイト	0.041	10.916	267	0.037	11.146	301	0.044	10.640	242	0.043	10.634	248
	0.209	10.954	52	0.216	11.160	52	0.206	10.648	52	0.200	10.649	53
	2.004	10.969	5	2.071	11.160	5	2.079	10.672	5	2.102	10.643	5
CST	0.040	10.935	272	0.044	11.170	254	0.040	10.690	268	0.041	10.640	262
	0.222	10.918	49	0.219	11.172	51	0.223	10.668	48	0.212	10.648	50
	2.000	10.935	5	2.054	11.149	5	2.033	10.655	5	1.998	10.701	5

(C) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の合成プロセス試験の結果及び考察

(a) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の合成と洗浄

図 3.3-47 のように模擬鉄共沈スラリーの溶解液にリン酸水素二ナトリウム（試薬または溶液）を添加して、4.8 M の NaOH で中和をすると、図 3.3-50（上部写真：沈殿）のように茶色の溶解液から白茶色のリン酸塩化合物沈殿が生成した。洗浄後のリン酸塩化合物を 130 °C で 24 時間以上乾燥させたところ、図 3.3-50（下部写真）のように白茶色のリン酸塩化合物の乾燥物を得た。

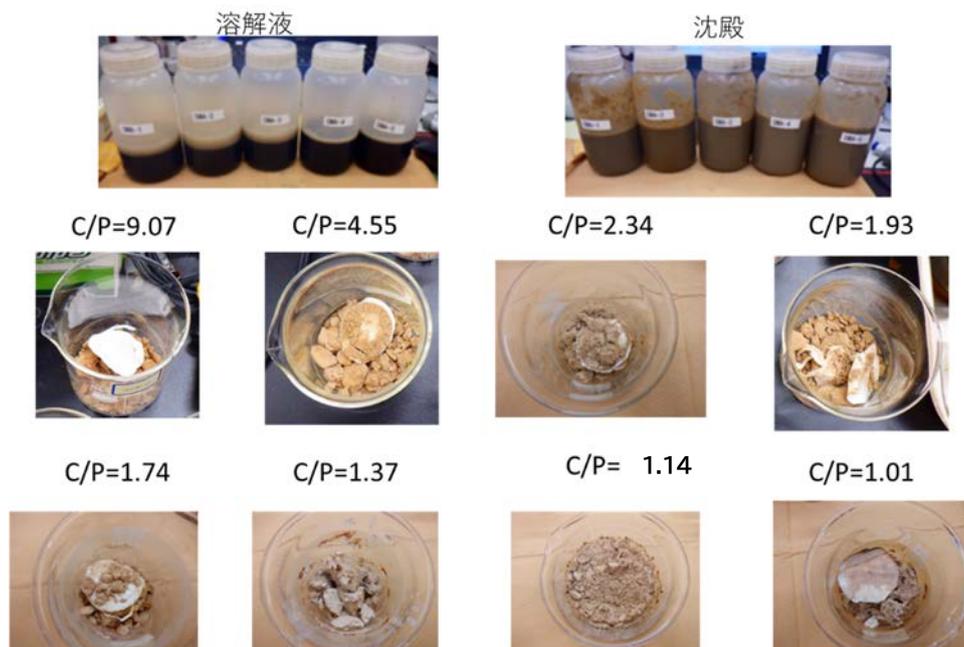


図 3.3-50 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の合成プロセスの沈殿前後の様子（中段、下段：乾燥後）

沈殿が生成した時の C/P の比に対して pH を図 3.3-51 に示す。中和後の pH は、8.2～12.2 の間になった。C/P に対して、回収したリン酸塩化合物の乾燥前後の重量を図 3.3-52 に示す。C/P が 2 以下では、回収されたリン酸塩化合物（乾燥前）の重量は、C/P が小さいほど増加した。一方、C/P が 2 以上では、60～80 g であまり変化しなかった。乾燥したリン酸塩化合物の重量は、20 g 前後で、C/P に対してほとんど変化がなかった。C/P が 2 以下では C/P が小さいほど乾燥重量と差が大きく、リン酸塩化合物に含まれる水の割合が大きいことが分かった。

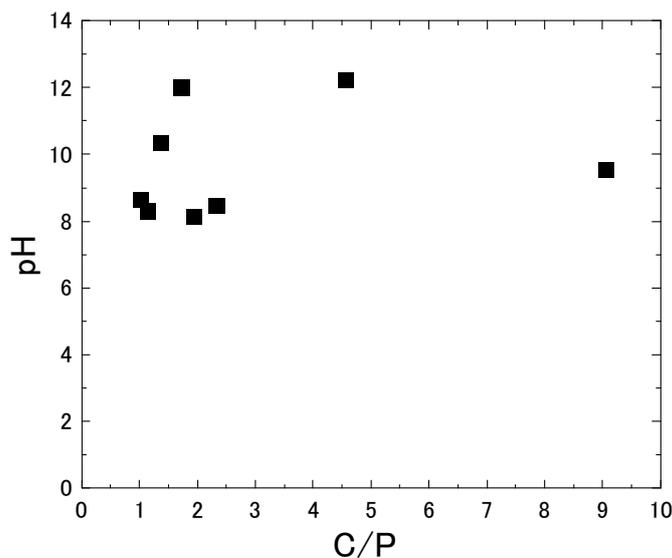


図 3.3-51 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の合成プロセスの中和後の pH の変化

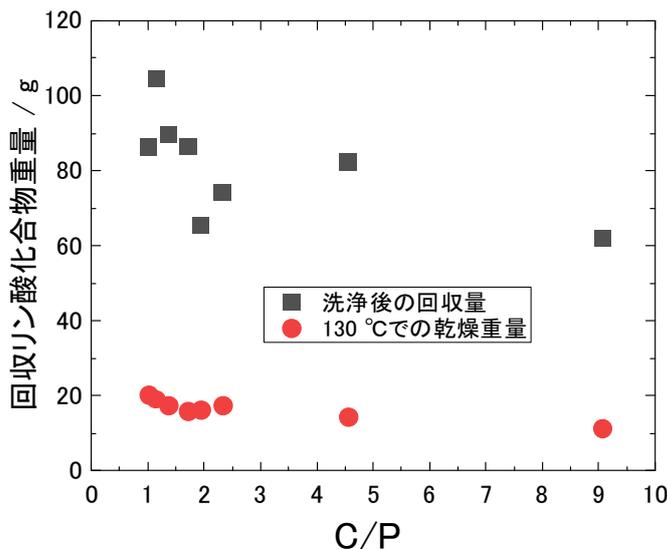


図 3.3-52 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の合成プロセスの乾燥前後のリン酸塩化合物の重量

洗浄したリン酸塩化合物を 130 °C で乾燥させた化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) を図 3.3-53 と図 3.3-54 に示し、リン酸塩化合物の XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果を表 3.3-23 にまとめた。

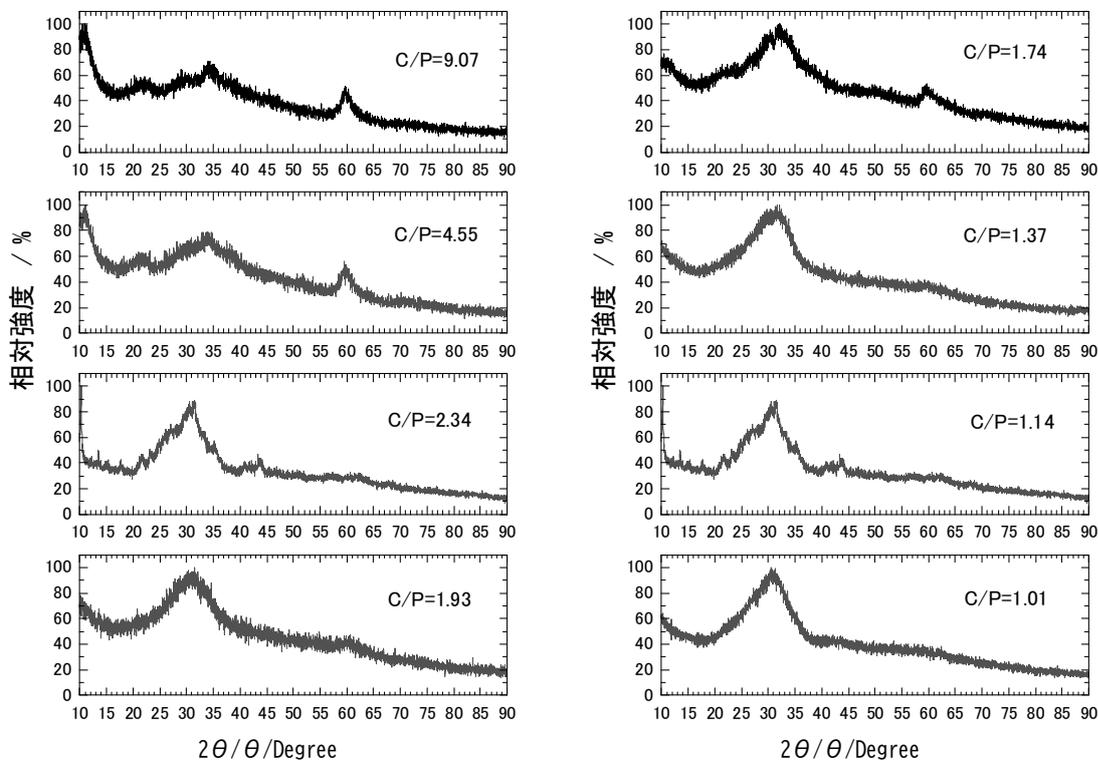


図 3.3-53 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の粉末 XRD パターン

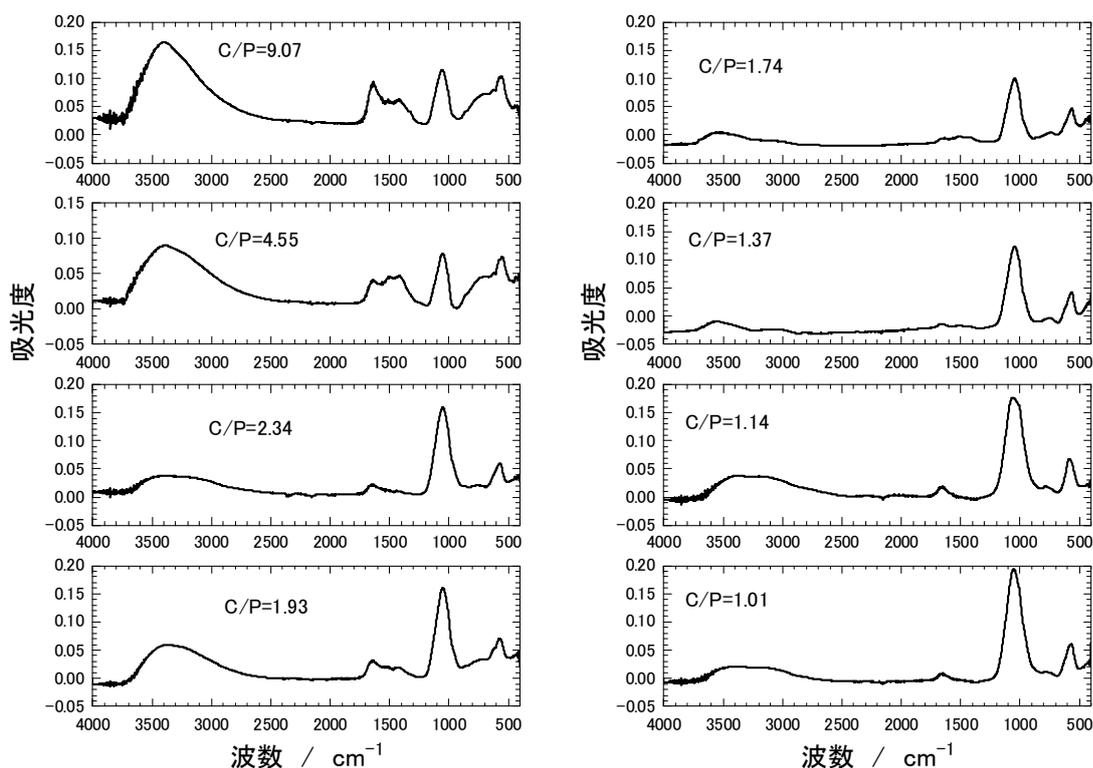


図 3.3-54 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の赤外線吸収スペクトル (IR)

表 3.3-23 C/P に対するリン酸塩化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果

C/P	XRD により確認された化合物	IR により推定された化合物
9.07	Mg(OH) ₂ 、非晶質	OH: 1600 cm ⁻¹ 、3500 cm ⁻¹ PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
4.55	Mg(OH) ₂ 、非晶質	OH: 1600 cm ⁻¹ 、3500 cm ⁻¹ PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
2.34	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
1.93	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
1.74	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
1.37	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
1.14	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
1.01	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹

C/P=9.07 と C/P=4.55 については、 60° 付近のピークは、リン酸と反応せずに水酸化物イオンと反応した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と推定されたが、強度が弱く非晶質に近いと考えられた。一方、C/P=2.34~1.01 については、結晶化したリン酸塩化合物は確認できず非晶質であった。図 3.3-54 模擬鉄共沈スラリーのリン酸塩化合物の赤外線吸収スペクトル (IR) は、C/P=9.07 と C/P=4.55 では、 3500 cm^{-1} や 1600 cm^{-1} 付近に OH による大きなピークが確認され、リン酸塩化合物が水を含むと考えられた。C/P が小さい場合、OH ピークがなくなり、リン酸塩化合物中の水和物を含む化合物が少なくなると考えられた。

式(3-3)で定義した初期投入量に対するろ液中の各元素の残留割合を、C/P に対して図 3.3-55 に示す。図 3.3-55 の上図は、Cs や Na の挙動を把握するために線形表示にし、図 3.3-55 の下図は、Fe、Sr、Ca、Mg の挙動を把握するため、Log 表示した。Cs の残留割合は、C/P が 9.07~2.0 の範囲では 0.4 でほとんど変化しなかったが、C/P が 2 以下では、C/P が小さいほど、Cs の残留割合は大きくなり、C/P=1.01 で 0.56 となった。Na も Cs と同様の傾向を示し、C/P が 9.07~2.0 の範囲では残留割合は 0.5 であったが、C/P が 2 以下では、C/P が小さいほど Na の残留割合は大きくなり、C/P=1.01 で 0.65 となった。C/P=1.93 では Na の残留割合が 0.98 になったが、Na の分析のエラーの可能性もある。図 3.3-55 の下図のように Fe、Sr、Ca、Mg の残留割合は、0.01 以下になり、特に、C/P が 1.0 から 1.5 の範囲では、Sr の残留割合は 10^{-5} 以下になり、Sr のリン酸塩化合物への回収割合を増加できる。Fe のろ液中の残留割合は、C/P の 1 から 9.07 への増加に伴って低下し、図 3.3-55 の下図のように 10^{-3} から 10^{-4} 以下になった。

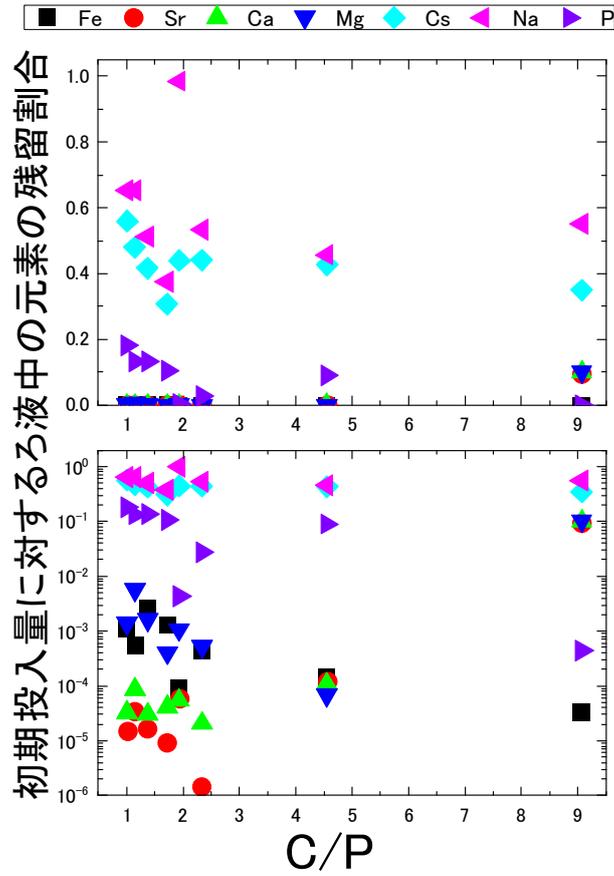


図 3.3-55 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の合成プロセスの初期投入量に対するろ液中の元素の残留割合

式(3-5)で定義した洗浄回数ごとの洗浄液中の各元素量について、投入量に対する割合を図 3.3-56 に示す。各元素の割合は、それぞれ Ca/Fe には依存せずほぼ同じような傾向を示した。Cs、Na、P については、1 回目の洗浄から 7 回目の洗浄まで 0.4 から 0.01 に減少傾向を示した。一方、Sr、Ca、Mg については、1 回目の洗浄から 7 回目の洗浄まで、 10^{-4} でほとんど変化しなかった。Fe に関しては、1 回目の洗浄から 7 回目の洗浄まで、 10^{-3} から 10^{-4} に減少した。

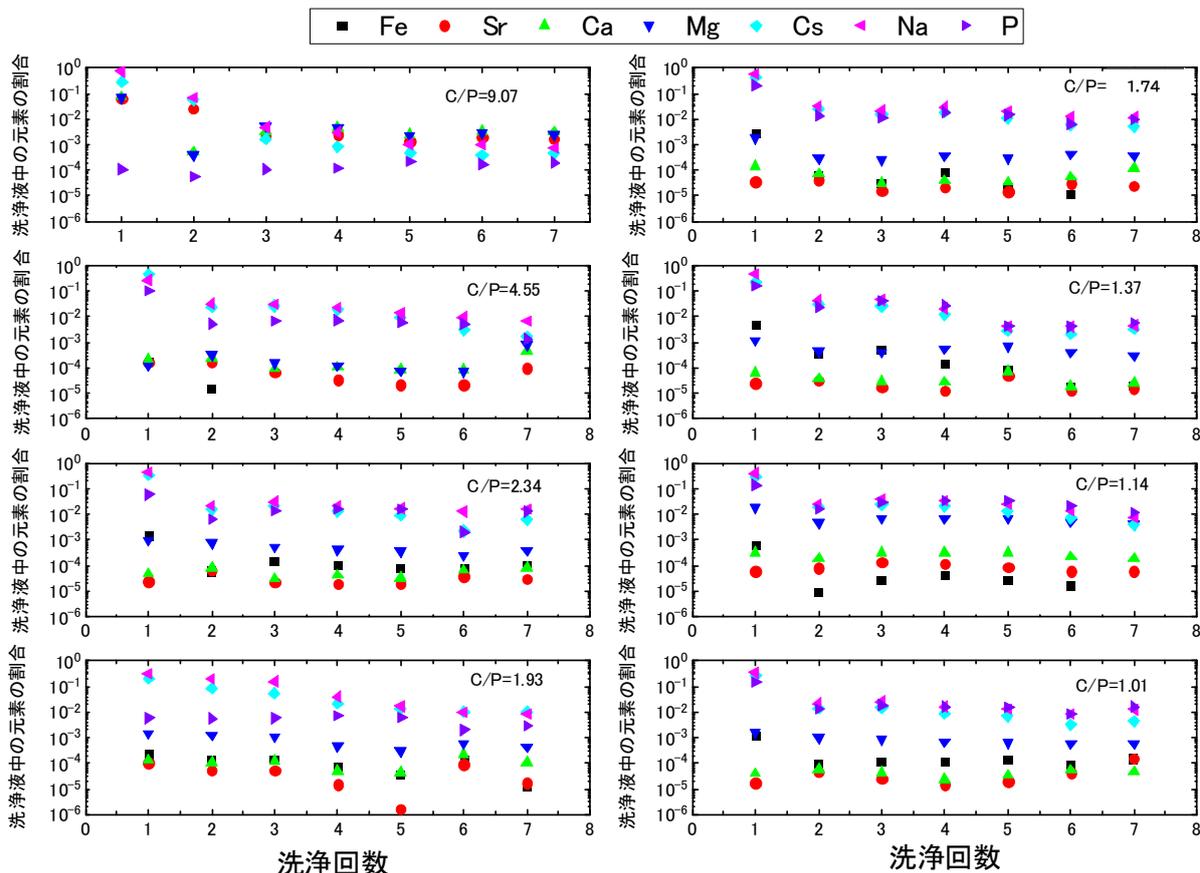


図 3.3-56 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の洗浄液中の各元素の投入量に対する割合

リン酸塩化合物中の各元素の存在割合を図 3.3-57 に示す。Fe、Ca、Na、Mg、Sr、Cs の検出量総和を 1 とした。リン酸塩化合物の主成分は、Fe、Ca、Na、Mg である。Sr は 0.0013、Cs は 10^{-4} であった。Na に関しては、C/P の増加に伴い、リン酸塩化合物中の割合が 0.23 から 0.008 に下がった。Cs に関しても、C/P の増加に伴い、リン酸塩化合物中の割合が 5×10^{-6} から 1×10^{-6} に下がった。これは、リン酸が少なくなるとアルカリと Fe 及びリン酸との反応が阻害されたためと考えられた。Fe の割合は、Na や Cs とは逆に C/P の増加に伴い、0.082 から 0.13 に増加したが、アルカリと Fe は反応していないので、アルカリ土類元素と Fe と PO_4 の化合物になって沈殿したと推定された。Sr、Ca、Mg の割合は、C/P に依存せずそれぞれ 0.0013 前後、0.15 から 0.16、0.53 から 0.68 となった。C/P によるリン酸塩化合物中の割合があまり変化しないことから、アルカリ土類元素に関しては、C/P の影響は小さいと考えられた。

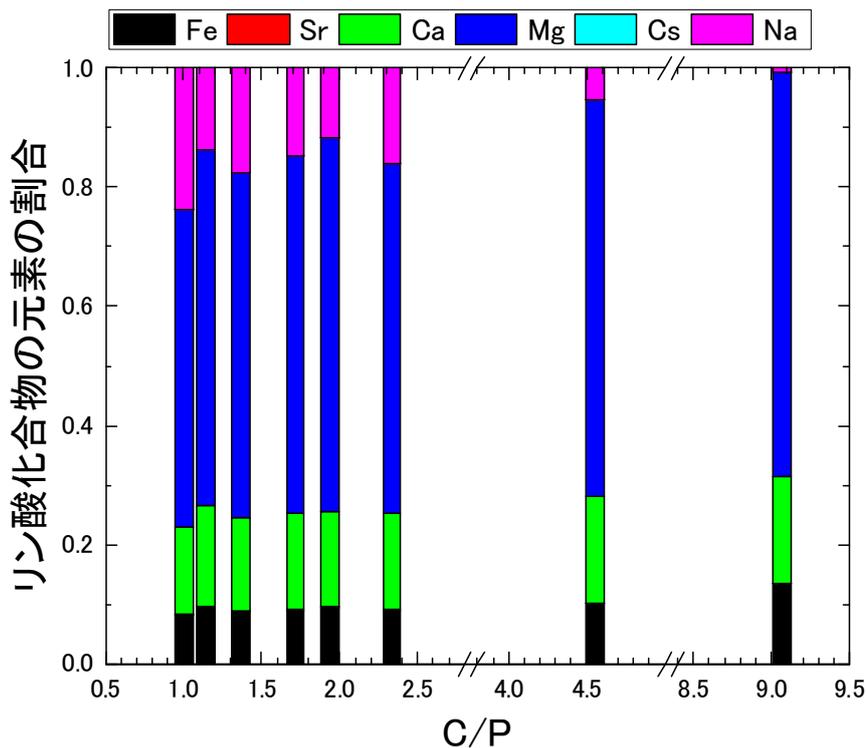


図 3.3-57 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物中の元素の割合

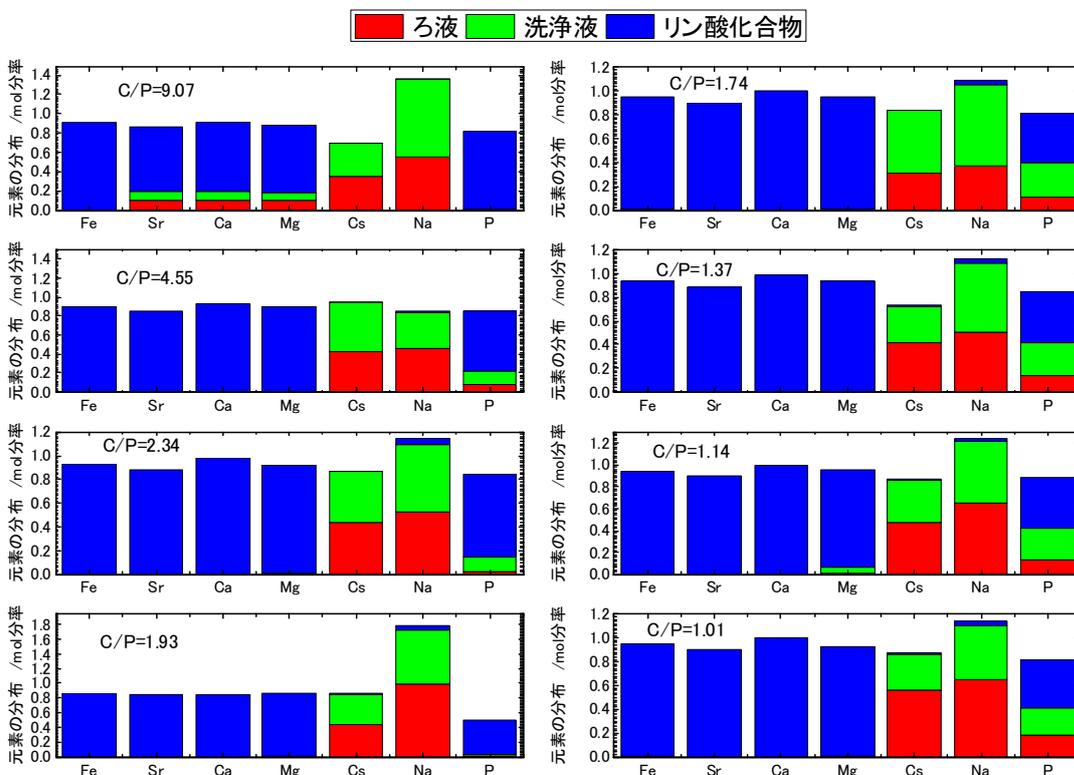


図 3.3-58 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーからリン酸塩化合物を合成した試験での各元素のろ液、洗浄液、リン酸塩化合物中の割合

各元素のろ液、洗浄液、リン酸塩化合物中の存在量の初期量に対する割合を図 3.3-58 に示した。C/P=9.07 に関しては、Sr、Ca、Mg はろ液、洗浄液、リン酸塩化合物に存在しているが、C/P=4.55 以下では、Fe、Sr、Ca、Mg は、リン酸塩化合物以外からはほとんど検出されなかった。一方、Cs、Na のアルカリ元素の大半は、ろ液と洗浄液中に存在した。P は、ろ液、洗浄液、リン酸塩化合物に存在した。

(b) 模擬鉄共沈スラリーと炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱

400、500、600 °C の各温度で、5 時間加熱したあとのリン酸塩化合物を図 3.3-59 に示す。400 °C で加熱したすべてのリン酸塩化合物は、白茶色や白赤色を示した。C/P=1.14 を除いて 500 °C で加熱したリン酸塩化合物は、色が濃くなった。また、C/P=1.14 を除いて 600 °C で加熱したリン酸塩化合物の色は、500 °C で加熱したリン酸塩化合物の色とほぼ同じであった。C/P=1.14 の 600 °C で加熱したリン酸塩化合物は、色が濃くなった。以上を合わせて図 3.3-59 に示した。

C/P	400 °C	500 °C	600 °C
9.07			
4.55			
2.34			
1.93			
1.74			
1.37			
1.14			
1.01			

図 3.3-59 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の加熱後の写真

投入量に対する加熱後の重量の割合を図 3.3-60 に示す。C/P=9.07 では、他の C/P に比べて重量減少が大きく、400 °C から 600 °C への温度上昇に対して 76% から 72% まで減少した。C/P=4.55 も、400 °C から 600 °C への温度上昇に対して 81% から 76% まで減少した。C/P=2.34 から C/P=1.01 までの試料は、同じような重量減少傾向を示し、400 °C から 600 °C では 86% 前後でほとんど変化しなかった。

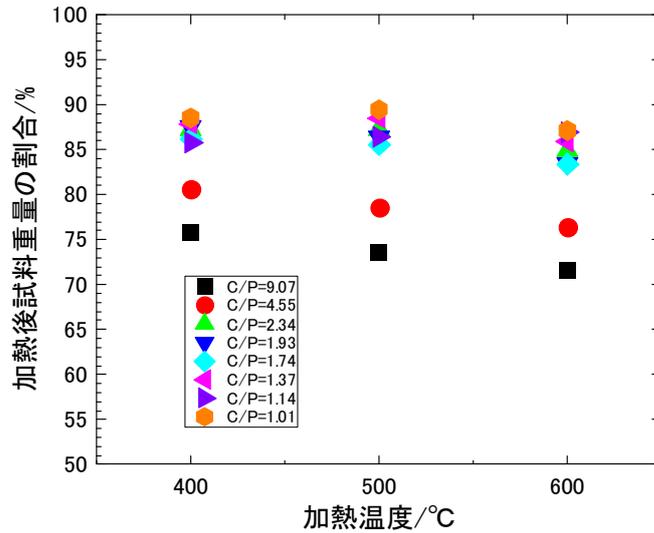


図 3.3-60 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の投入量に対する加熱後の重量の変化

リン酸塩化合物の加熱前後の XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) を図 3.3-61 から図 3.3-68 に示し、リン酸塩化合物の加熱物の XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果を表 3.3-24 と表 3.3-25 にまとめた。

表 3.3-24 各 C/P でのリン酸塩化合物の加熱物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果 (1/2)

C/P	温度 (°C)	XRD により確認された化合物	IR により推定された化合物
9.07	130	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	MgO、非晶質	
	500	MgO、非晶質	
	600	MgO、Ca _{9.97} (PO ₄) ₆ Cl _{1.94} 、Mg _{1.55} Fe _{1.604}	
4.55	130	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	MgO、非晶質	
	500	MgO、非晶質	
	600	MgO、Ca _{9.97} (PO ₄) ₆ Cl _{1.94} 、Mg _{1.55} Fe _{1.604}	
2.34	130	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	非晶質	
	500	Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄) ₆ 、Mg ₂₁ Ca ₄ Na ₄ (PO ₄) ₁₈ 、 Ca ₁₈ Na ₃ Fe(PO ₄) ₁₄	
	600	Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄) ₆ 、Mg ₂₁ Ca ₄ Na ₄ (PO ₄) ₁₈	

表 3.3-25 各 C/P でのリン酸塩化合物の加熱物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果 (2/2)

C/P	温度 (°C)	XRD により確認された化合物	IR により推定された化合物
1.93	130	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	MgO、非晶質	
	500	MgO、非晶質	
	600	MgO、Mg ₂₁ Ca ₄ Na ₄ (PO ₄) ₁₈	
1.74	130	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	非晶質	
	500	Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄) ₆ 、Mg ₂₁ Ca ₄ Na ₄ (PO ₄) ₁₈ 、 Ca ₁₈ Na ₃ Fe(PO ₄) ₁₄	
	600	Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄) ₆ 、Mg ₂₁ Ca ₄ Na ₄ (PO ₄) ₁₈	
1.37	130	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	非晶質	
	500	非晶質	
	600	Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄) ₆ 、Mg ₂₁ Ca ₄ Na ₄ (PO ₄) ₁₈	
1.14	130	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	非晶質	
	500	非晶質	
	600	Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄) ₆ 、Mg ₂₁ Ca ₄ Na ₄ (PO ₄) ₁₈	
1.01	130	非晶質	PO ₄ : 600 cm ⁻¹ 、1050 cm ⁻¹
	400	非晶質	
	500	非晶質	
	600	Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄) ₆ 、Mg ₂₁ Ca ₄ Na ₄ (PO ₄) ₁₈	

C/P=9.07、C/P=4.55、C/P=1.93 では、リン酸塩化合物に共沈した Mg(OH)₂ が分解した MgO が確認されたが、他の C/P では MgO は確認されなかった。すべての C/P で 400 °C の加熱後のリン酸塩化合物には、結晶化したリン酸塩化合物は確認できなかった。C/P=1.37~1.01 の 500 °C での加熱後のリン酸塩化合物には、結晶化したリン酸塩化合物は確認できなかった。600 °C での加熱後のリン酸塩化合物には、リン酸塩化合物の回折ピークが確認され、結晶化が進んだと考えられた。C/P=9.07~4.55 の範囲では、Ca_{9.97}(PO₄)₆Cl_{1.94}、C/P=2.34~C/P=1.01 の範囲では、Mg₂₁Ca₄Na₄(PO₄)₁₈ や、Na と Fe のリン酸塩化合物が確認された。リン酸量が少ない (C/P 大) と塩素が入ったリン酸塩化合物を生成し、リン酸量が多い (C/P 小) と塩素を含まないリン酸塩化合物を生成することが分かった、Fe や Na を含むリン酸塩化合物の生成は、C/P=2.34 と C/P=1.74 の 500 °C での加熱試料だけで確認された。

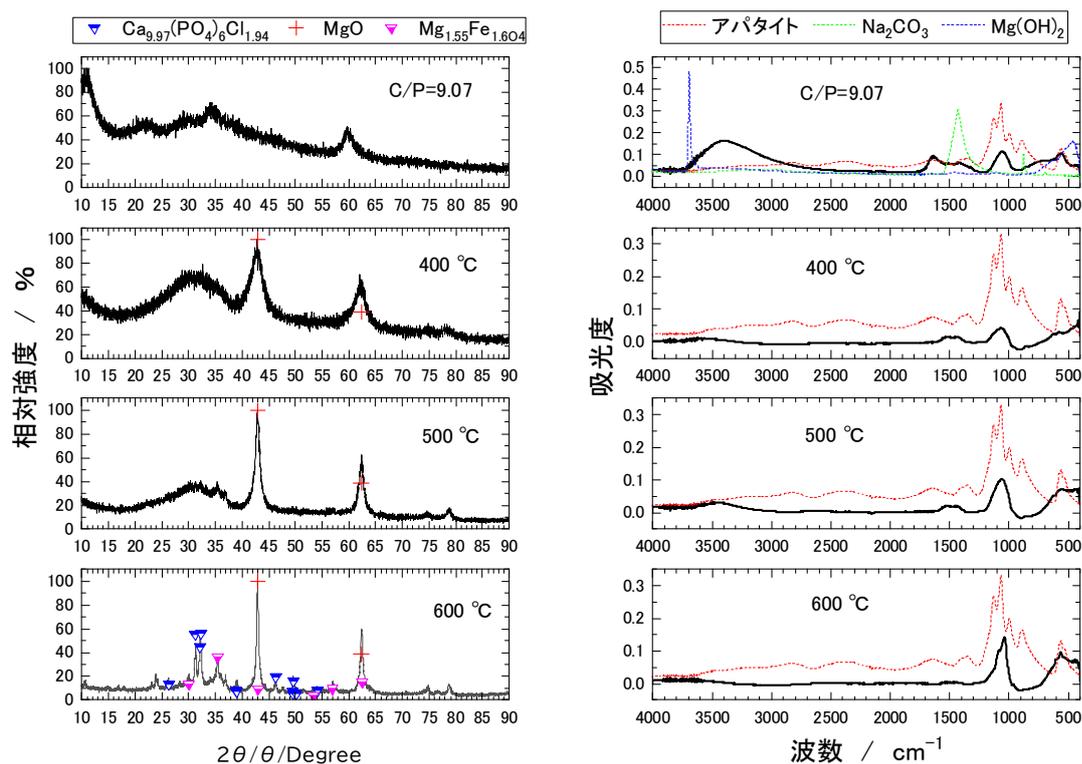


図 3.3-61 C/P=9.07 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

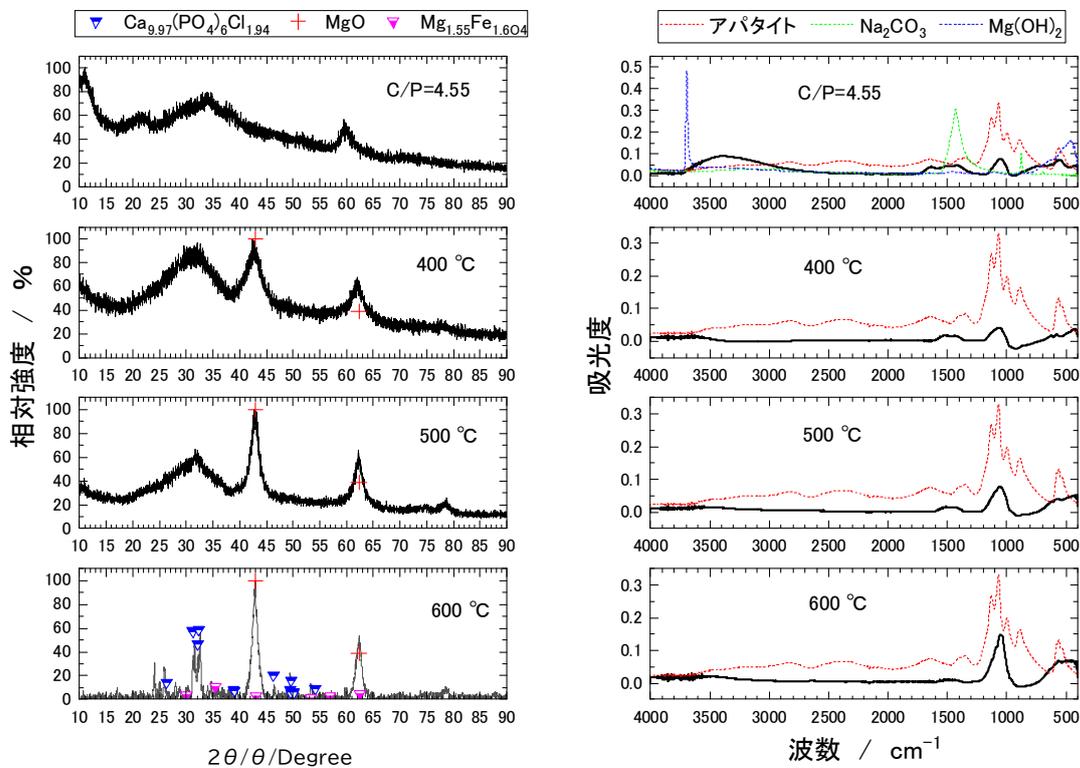


図 3.3-62 C/P=4.55 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

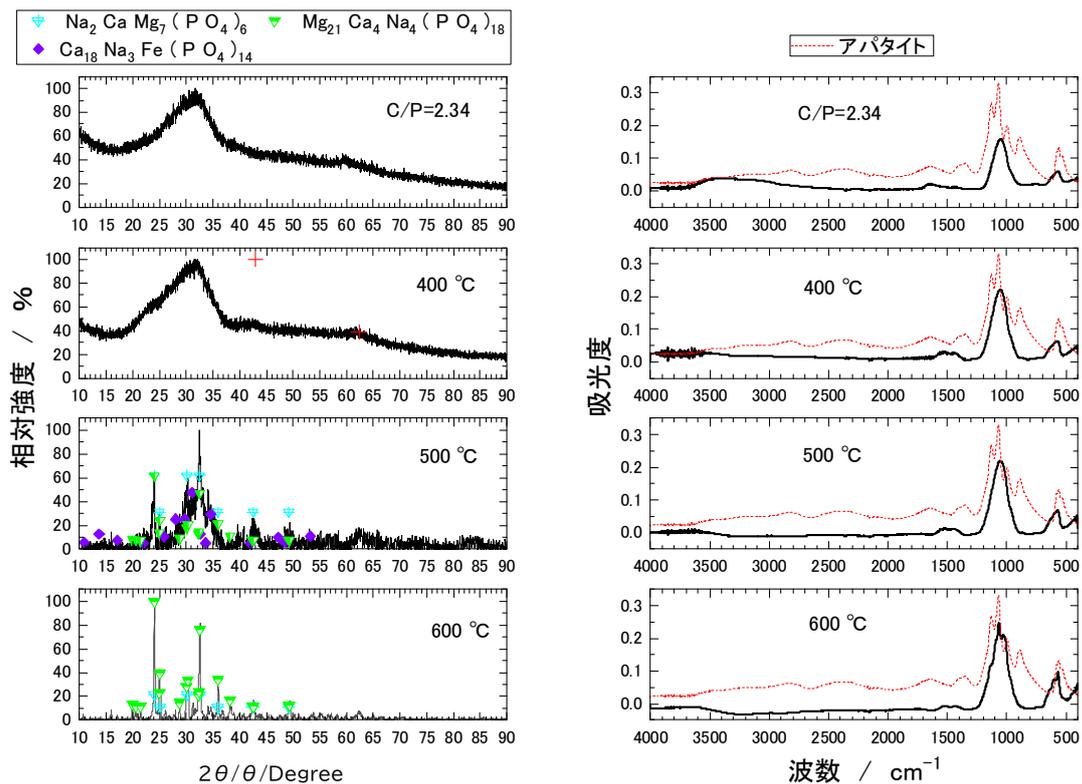


図 3.3-63 C/P=2.34 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

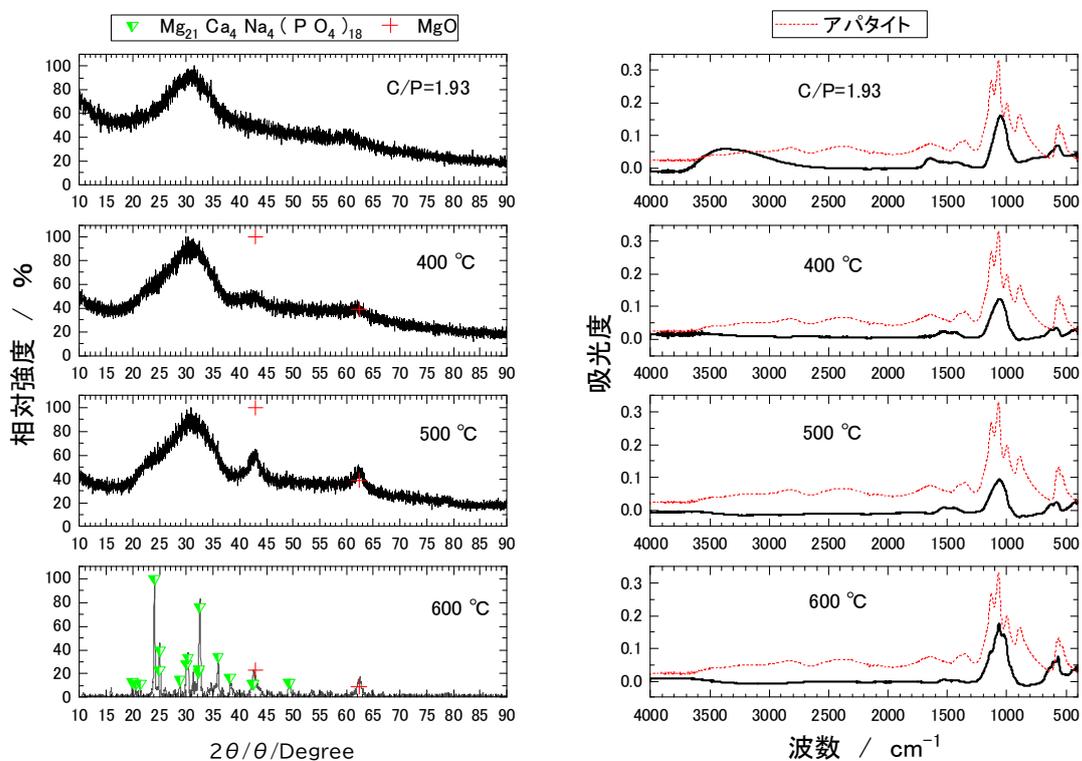


図 3.3-64 C/P=1.93 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

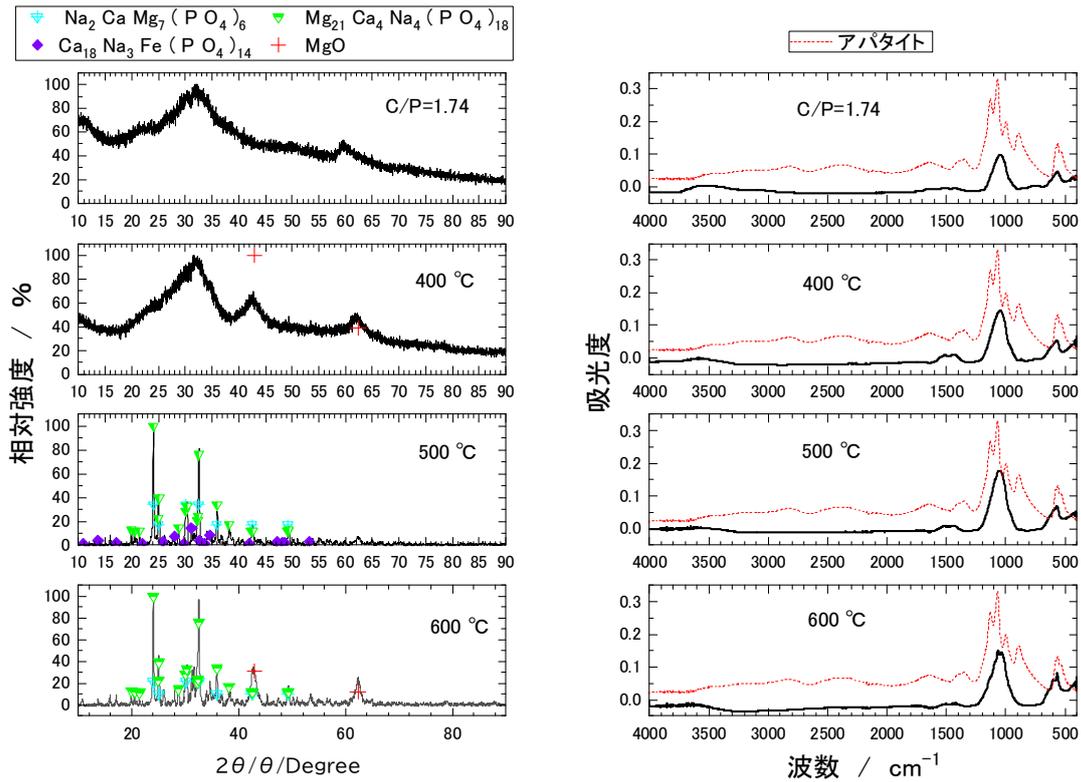


図 3.3-65 C/P=1.74 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

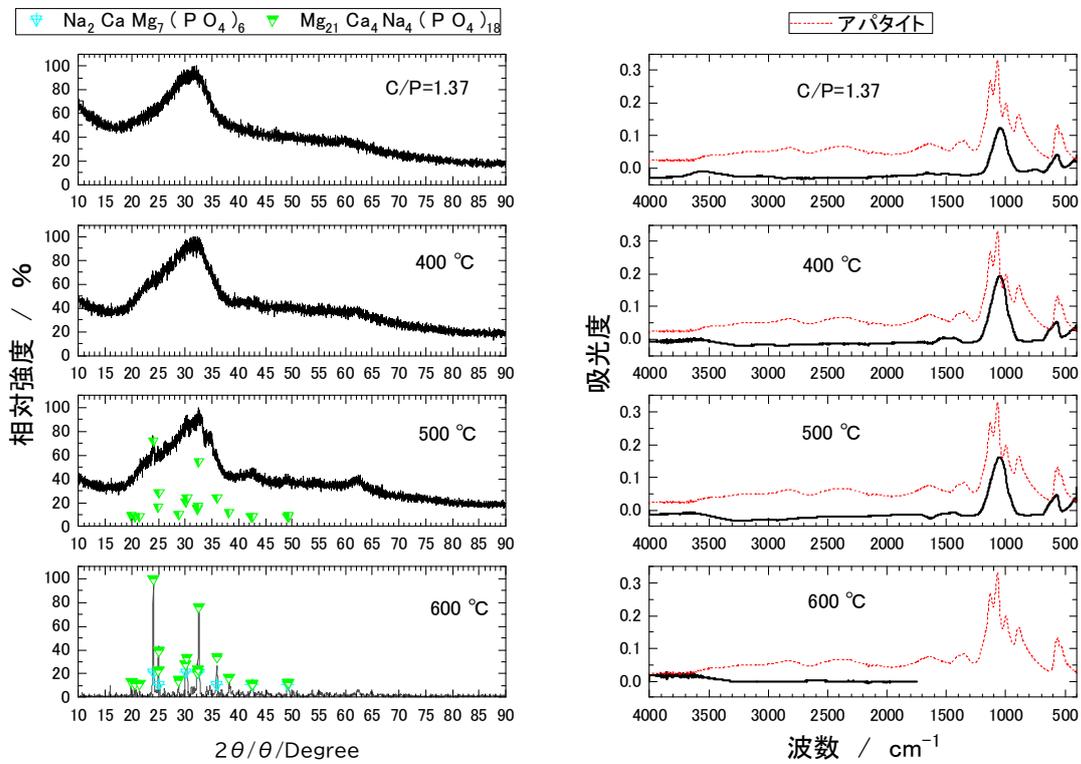


図 3.3-66 C/P=1.37 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

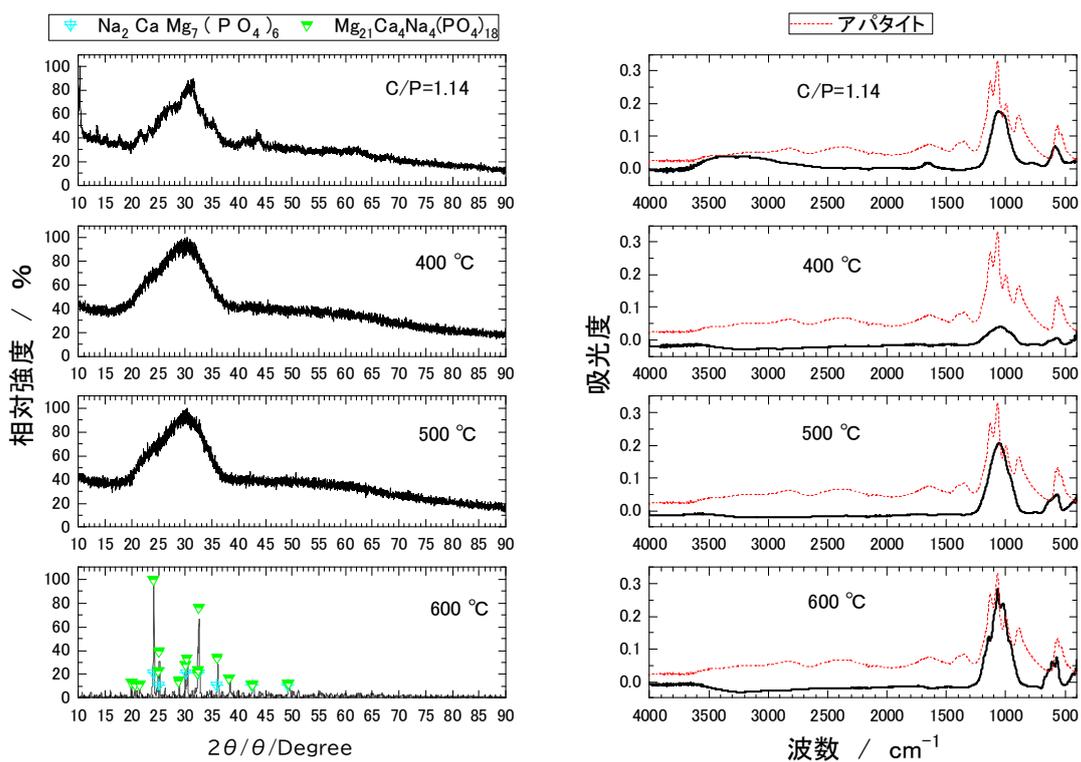


図 3.3-67 C/P=1.14 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

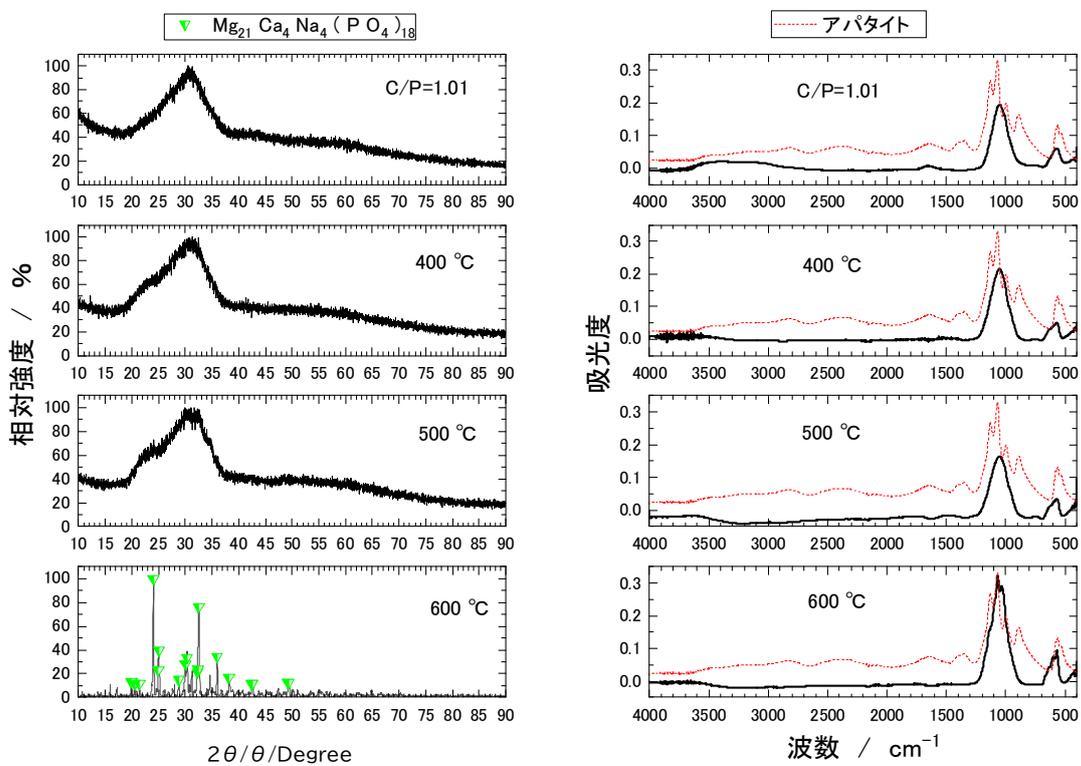


図 3.3-68 C/P=1.01 の加熱前後の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

赤外線吸収スペクトル (IR) では、130 °Cの加熱試料では 3500 cm^{-1} 付近に OH ピークが確認されたが、400 °C以上の加熱物では確認されなかった。このことから、400 °Cまでの温度で脱水は可能と判断した。C/P=9.07 と C/P=4.55 の粉末 XRD パターンでは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や MgO が確認されたが、赤外線吸収スペクトル (IR) では確認されなかった。

(c) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の固化

表 3.3-20 の条件でホットプレスしたリン酸塩化合物の外観を図 3.3-69 に示す。C/P=9.07、C/P=1.37 については、すべての加熱温度での直径 20 mm の固化体が回収できたが、C/P=2.34 では、加熱温度 400 °C の固化体の端が割れた。500 °C と 600 °C に関しては、他の固化体と同様に直径 20 mm の固化体が回収できた。また、固化体の高さも、表 3.3-20 に示す通り、試料、固化条件によらず 0.2 cm 前後になった。

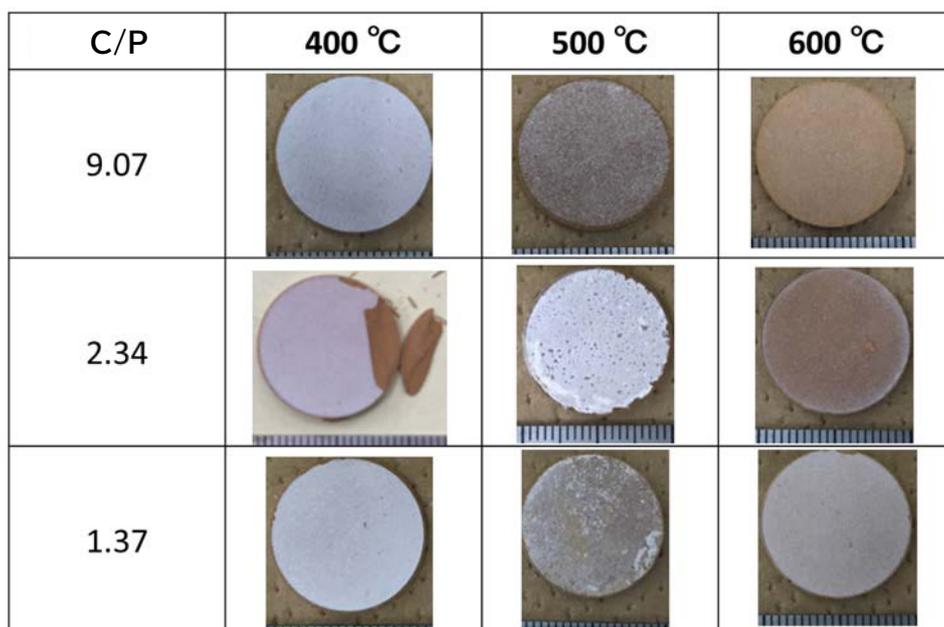


図 3.3-69 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の固化体の外観

(d) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の浸出試験

C/P=9.07 (400、500、600 °C)、C/P=2.34 (500、600 °C)、C/P=1.37 (400、500、600 °C) の 8 つの固化体について、ANSI/ANS-16.1 に準拠した浸出試験を実施した。3.2.2(3) で既述した通り、各元素の α を計算し、(積算時間)^{1/2} に対するプロットを図 3.3-70 に示す。この図の傾きから式(2-1)で m を求めて、式(2-2)と式(2-3)から L 値を算出した。

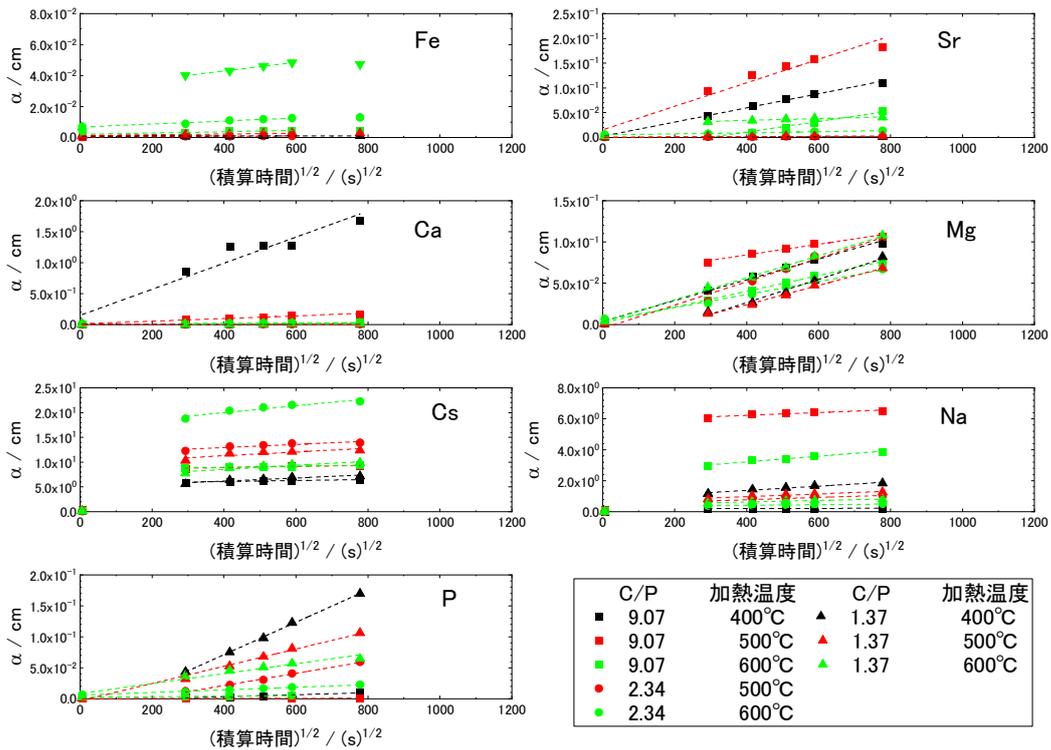


図 3.3-70 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーから合成したリン酸塩化合物の固化体の各元素の α と (積算時間)^{1/2} との関係

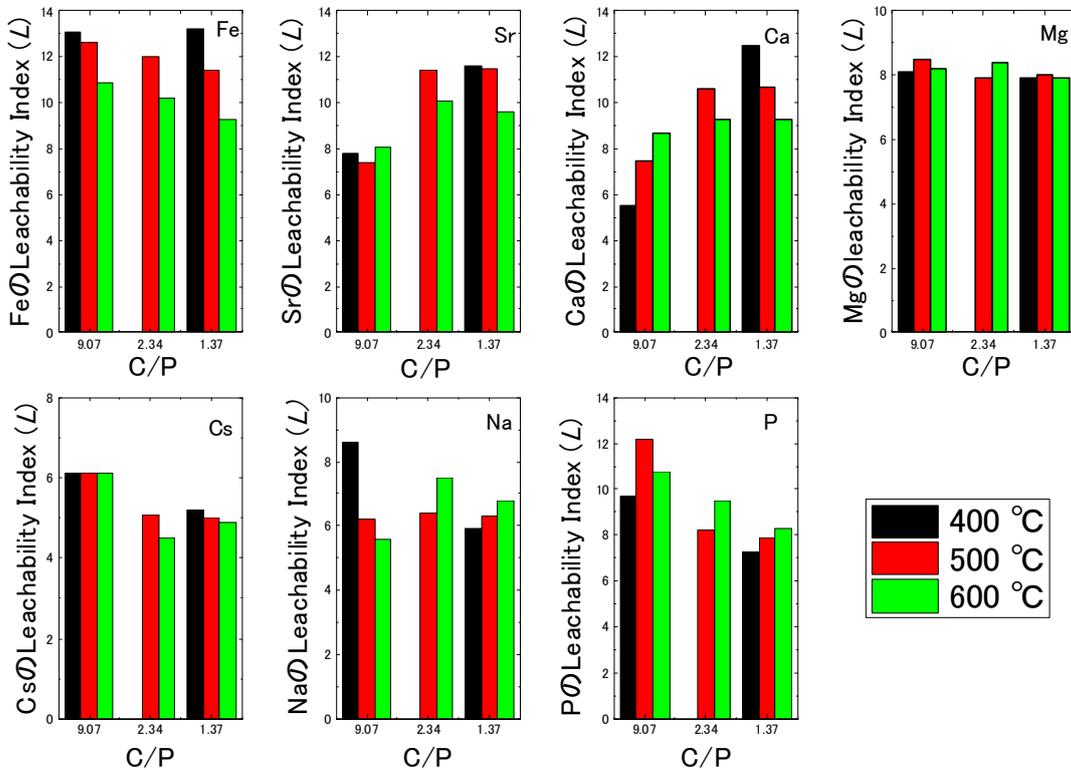


図 3.3-71 加熱温度を変えた C/P に対する各元素の L 値の関係

各加熱温度、各 C/P での、各元素の L 値を図 3.3-71 に示した。Fe、Sr、Ca、Mg、Na、P に関しては、すべての C/P 及び加熱温度で、米国 NRC の低レベル放射性廃棄物の基準[9]である 6 以上になった。一方、Cs に関しては、C/P=9.07 は 6 以上であったが、他の C/P では 6 以下になった。C/P=1.37 や 2.34 は、C/P=9.07 に比べて L 値が小さいことから、Cs を保持し難い化合物が合成されたと推測された。

加熱温度に関しては、温度の低い 400 °C や 500 °C の方が、600 °C の固化体よりも Fe、Sr、Ca、P の L 値が大きくなった。600 °C ではリン酸塩化合物が結晶化したが、500 °C までは結晶化しなかった。400 °C や 500 °C の非晶質の方が L 値が大きいため、加熱条件は、非晶質となる 500 °C 以下の加熱条件が適していると判断した。

Cs の耐浸出性は C/P=9.07 が最も高いが、Sr や Ca は、C/P=1.37 の耐浸出性が高い。ALPS 沈殿廃棄物は、 ^{90}Sr が多いことから、アルカリ土類を固化体に固定でき、高い耐浸出性を見込める C/P=1.37 を小規模プロセスフロー試験の条件とした。

(e) 吸着剤を用いたろ液または溶解液からの Cs 吸着試験

図 3.3-58 に示した物質収支から、Cs の大半は、ろ液と洗浄液中に存在し、リン酸塩化合物にはほとんど存在しないことから、リン酸塩化合物で Cs を固定化できないと考えられた。そこで、吸着剤で Cs を除去したのちにリン酸塩化合物に合成する方法と、リン酸塩化合物を合成したのち、ろ液や洗浄液から吸着剤で Cs を除去する方法を検討することにした。

表 3.3-22 に示す条件で、吸着試験を実施した。ここで、分配係数を式(3-6)に定義した。

$$Kd_{Cs} = \frac{\text{吸着後の吸着剤の Cs 濃度 (mol}\cdot\text{g}^{-1})}{\text{吸着後の溶液中の Cs 濃度 (mol}\cdot\text{cm}^{-3})} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \quad \text{式(3-6)}$$

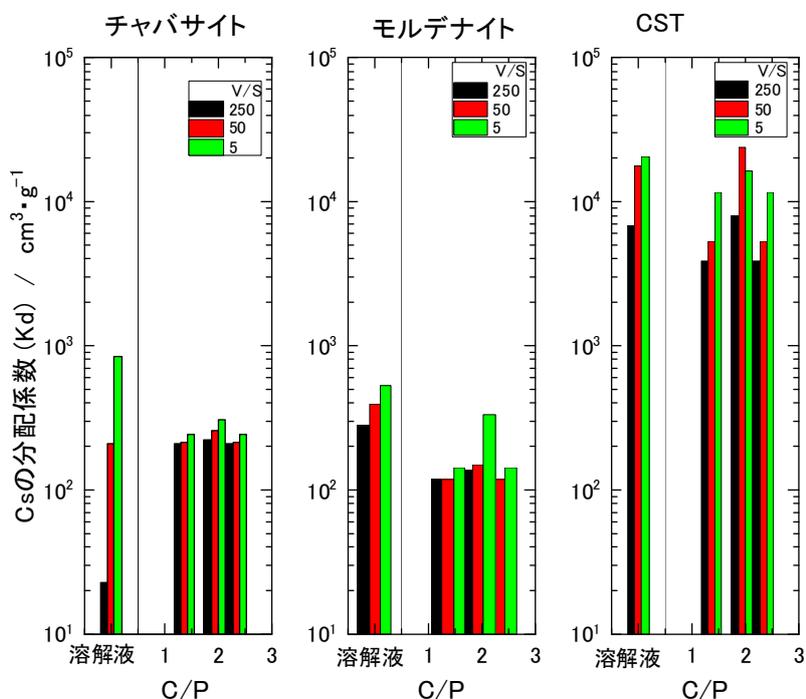


図 3.3-72 ろ液及び溶解液からの Cs 分配係数の関係

ろ液 (SMA-1、SMA-3、SMB-3)、及び溶解液を 2 倍に希釈した溶液から各種吸着剤で Cs を除去した場合の分配係数を図 3.3-72 に示した。吸着剤としては、ゼオライト (チャバサイト、モルデナイト) と CST の 3 種類を用いた。固液比 (V/S=溶液の容量 (cm³)/吸着剤の重量 (g)) を、5、50、250 の 3 つの条件とした。ろ液 (SMA-1、SMA-3、SMB-3) を用いた試験でのゼオライト (チャバサイト、モルデナイト) の *K_d* は、200 cm³・g⁻¹ 前後になった。一方、CST の *K_d* は、3000~20000 cm³・g⁻¹ となり、ゼオライトより多く Cs を吸着することができた。溶解液 (C/P=0) については、チャバサイトを用いた場合 V/S=250 の条件ではほとんど Cs を吸着しなかったが、他の V/S の条件では、200~800 cm³・g⁻¹ となった。特に、V/S=5 の条件では、ろ液を用いた試験より分配係数 (*K_d*) が大きくなった。溶解液での CST の *K_d* は、ろ液とほとんど変わらず、7000~20000 cm³・g⁻¹ となった。CST の Cs の吸着性能は高いが、コストが高いなどのデメリットがある。一方、ゼオライトは、コストは低いが、Cs の吸着性能が低いために、CST と同等の Cs の除去効果を得るためには、多くの吸着剤が必要になる。ろ液の Na 濃度が高いため、ゼオライトでは Cs はあまり吸着せず、2 倍希釈した溶解液では、V/S=5 程度にゼオライト量を多くすると *K_d*=1000 程度で Cs を除去することができる。ゼオライトを使用する場合は、溶解液から Cs を吸着したのちに、リン酸塩化合物を沈殿する順序が Cs 除去には適していると判断した。CST の *K_d* の値は、ろ液の場合と溶解液の場合であまり変わらなかったが、ゼオライトと同じ処理方法として、溶解液から Cs 吸着後、リン酸塩化合物を沈殿することとした。

各元素の吸着前後の溶液中の濃度比を、相対濃度として式(3-7)で定義した。

$$\text{元素の相対濃度} : \frac{C}{C_0} = \frac{\text{吸着後の溶液の元素濃度 (mol}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}}{\text{吸着前の溶液中の元素濃度 (mol}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}} \quad \text{式(3-7)}$$

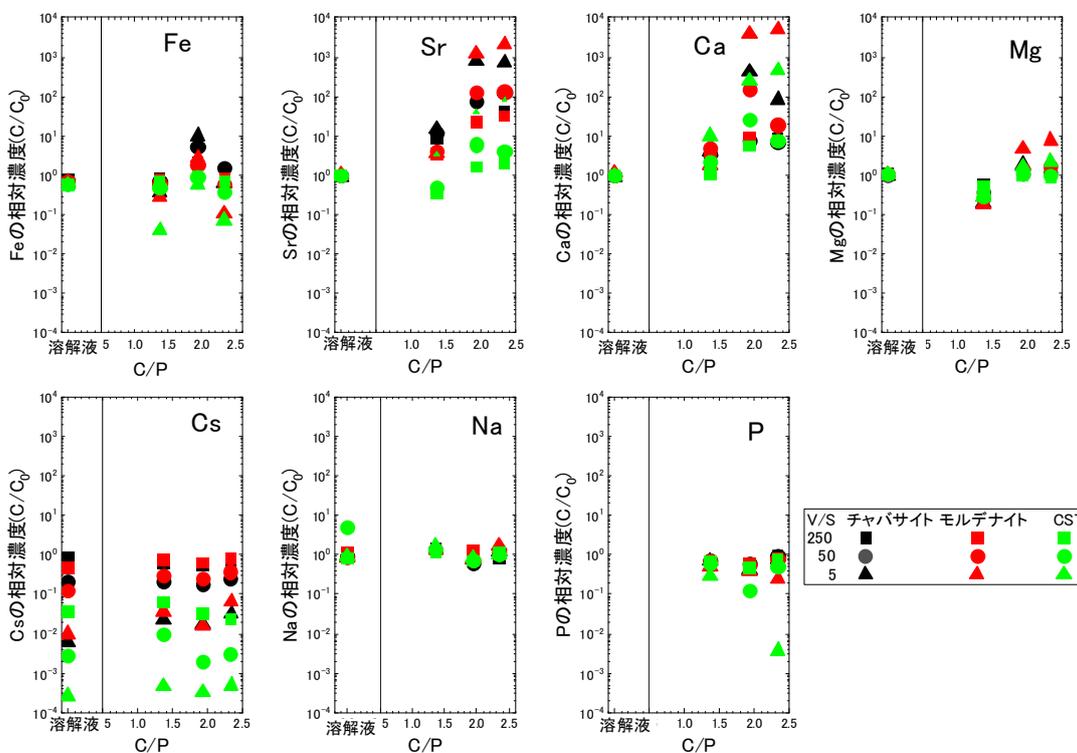


図 3.3-73 ろ液及び溶解液からの各元素の相対濃 (C/C₀) の関係

各吸着剤を用いた試験での、ろ液（SMA-1、SMA-3、SMB-3）及び2倍に希釈した溶解液中の各元素の相対濃度（ C/C_0 ）を図3.3-73に示した。相対濃度： $C/C_0=1$ の場合は、吸着も脱離もしない状態である。 $C/C_0>1$ の場合は、吸着剤からの脱離により、溶液中の元素濃度が増加した状態、 $C/C_0<1$ の場合は、吸着により溶液中の元素濃度が減少した状態である。Feは、ろ液（SMA-1、SMA-3、SMB-3）では、どの吸着剤も1を超えている場合が多い。一方、2倍希釈の溶解液を用いた場合は、 $C/C_0=1$ 前後となった。Srは、ろ液（SMA-1、SMA-3、SMB-3）では、どの吸着剤も1を超えている場合が多い。一方、2倍希釈の溶解液では、 $C/C_0=1$ 前後となった。Ca、Mgは、ろ液（SMA-1、SMA-3、SMB-3）では、どの吸着剤についても1を超えている場合が多い。一方、2倍希釈の溶解液の場合は、 $C/C_0=1$ 前後となった。Csは、すべての吸着剤とすべての溶液で $C/C_0<1$ となり、吸着した。Na、Pは、すべての吸着剤とすべての溶液で $C/C_0=1$ 前後となり、吸着剤ごとの差は比較的小さいと考えられた。

ろ液では、Fe、Sr、Ca、Mgなどは吸着剤から脱離して、溶液中の濃度が増加した。一方、溶解液では、Fe、Sr、Ca、Mgの相対濃度（ C/C_0 ）が1前後であることから、吸着剤から溶液中への脱離は少ないと考えられた。このことから、ゼオライトによるCsの除去には、溶解液からの吸着が適していると判断した。

(6) リン酸塩化合物の合成工程の最適化

(A) リン酸塩化合物の合成工程の最適化の目的

これまでに、リン酸塩化合物を合成する方法として、表3.3-26に示す3つの方法を試験した。そこで、模擬沈殿物からリン酸塩化合物を合成するのに、最適な方法を評価する。

表 3.3-26 リン酸塩化合物の合成方法

Run	対象沈殿物	リン酸塩	中和剤
アンモニア	模擬炭酸塩スラリー	リン酸二水素アンモニウム	アンモニア水
ナトリウム	模擬炭酸塩スラリー	リン酸二水素ナトリウム	NaOH
鉄共沈＋炭酸塩	模擬鉄共沈スラリー＋ 模擬炭酸塩スラリー	リン酸二水素ナトリウム	NaOH

(B) リン酸塩化合物の合成工程の合成方法の評価

3つのリン酸塩化合物の合成方法での、式(3-2)で定義したろ液の各元素の残留割合を、図3.3-74に示す。同じC/Pでのろ液中のSrの残留割合は、鉄共沈＋炭酸塩、ナトリウム、アンモニアの順にろ液中の割合が増加した。CaとMgもSrとほぼ同じ傾向を示した。一方、CsとNaに関しては、NaOHやアンモニア水の方が、ろ液中の割合が大きくなった。これは、 NaFePO_4 のリン酸塩化合物が生成し、一部のアルカリ元素がリン酸塩化合物として沈殿したためと考えられた。Pの残留割合は、NaOH添加やアンモニア水添加より、模擬鉄共沈スラリー＋模擬炭酸塩スラリーからのリン酸塩化合物合成でのろ液の方が大きかった。これらの結果から、模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの混合処理では、リン酸塩化合物はSr、Ca、Mgを多く取り込むことができることが分かった。また、CsやNaの一部はFeとリン酸塩化合物を生成し、リン酸塩化合物として回収が可能であると考えられた。したがって、模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーからのリン酸塩化合物の合成が、NaOH添加やアンモニア水添加による模擬炭酸塩スラリー単独での合成より、適していると判断した。

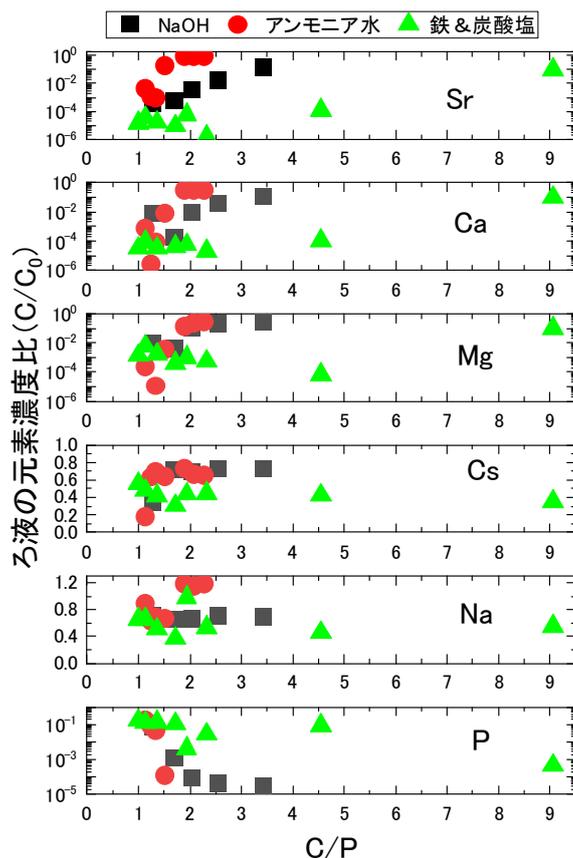


図 3.3-74 アンモニア水添加、NaOH 添加、及び鉄共沈+炭酸塩混合処理によるリン酸化合物沈殿後のろ液中の元素の残留割合

(7) 小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理なし）

(A) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の目的

3.3.2(5)の模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセス試験では、模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの溶解液から、リン酸塩化合物を合成し、洗浄、加熱、固化工程まで実施する。得られた成型体を用いて浸出試験を実施し、C/P などや酸濃度などの合成プロセスの最適条件を把握する。そこで、得られた最適条件の模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセス試験の実施及び物質収支を把握する。また、小規模プロセス試験で作製した固化体を原子力機構の照射試験用として供給する。

(B) 小規模プロセス試験方法（ゼオライト処理なし）

(a) 試薬

試薬は、3.3.2(4)(B)の試薬と同じものを用いた。

(b) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の手順

1) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの溶解工程

模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの添加量と組成を表 3.3-27 に示す。30.08 g の FeOOH を 2 M の HCl (2 L) と 45 g の L-アスコルビン酸を入れて、80 °C の湯煎で 12 時

間で溶解した。0.78 g の SrCO₃、56.67 g の CaCO₃、129.26 g の Mg(OH)₂、0.65 g の CsCl、107.74 g の NaCl を入れて、279 cm³ の HCl を追加して、3.3 M の HCl 溶液とした。模擬炭酸塩スラリーの試薬は、室温・1 時間で溶解した。

表 3.3-27 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの添加量及び組成

乾燥重量 (g)	模擬鉄共沈スラリー		模擬炭酸塩スラリー	
	mol	%	mol	%
Fe	3.6×10^{-1}	67.82	-	-
Sr	3.2×10^{-3}	0.59	2.5×10^{-2}	0.06
Ca	4.3×10^{-3}	0.80	5.6×10^{-1}	13.27
Mg	7.6×10^{-3}	1.43	2.1×10^0	49.09
Cs	2.5×10^{-3}	0.48	1.4×10^{-2}	0.03
Na	1.5×10^{-1}	28.88	1.6×10^0	37.55

2) 小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) の合成工程と洗浄工程

図 3.3-75 のように 505.45 g の Na₂HPO₄ を 3.32 M (1 L) で溶解した。この試験では C/P=1.46 になった。模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの溶解液に、Na₂HPO₄ の溶解液を入れた。その溶液に 10 M の NaOH 溶液を 492 cm³ 入れて、pH=7.86 に中和した。この溶液を真空ろ過で、図 3.3-75 のように固液分離をした。固液分離したリン酸塩化合物を純水で 7 回洗浄した。小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) の洗浄条件を表 3.3-28 に示す。7 回目の洗浄液中の Na 濃度が 1000 ppm 以下になったため、洗浄を終了した。

表 3.3-28 小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) の洗浄条件

洗浄回数	ろ液	1 回	2 回	3 回	4 回	5 回	6 回	7 回
純水投入量 (g)	4921	2985	5016	941	3722	3099	3001	3005
洗浄液回収量 (g)	2715	3341	2955	2203	2779	2523	3687	2929

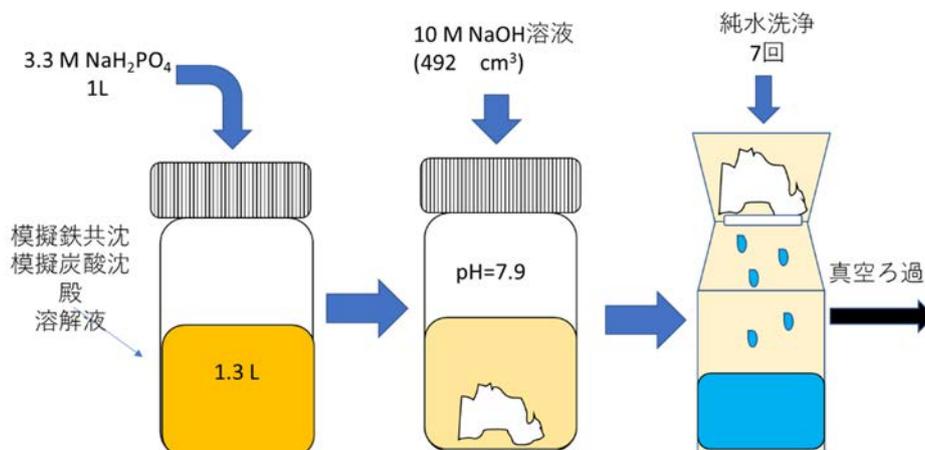


図 3.3-75 小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) の合成と洗浄の手順

3) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の加熱工程

1813.34 g の洗浄したリン酸塩化合物を 2 L のガラスビーカーに入れて、図 3.3-76 のような加熱装置内に入れて蓋をした。排気管を冷却塔に接続したのち、更にその排気をトラップで回収した。冷却塔は 10 °C の冷水を循環させて、一定時間で凝縮液を回収した。加熱条件を表 3.3-29 に示す。加熱温度は、ヒーター温度を 580 °C とし、加熱時には 50 cm³・min⁻¹ の空気を加熱容器に流した。約 10 時間加熱したのち、温度を下げて、加熱リン酸塩化合物を回収した。加熱物は、粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) で分析した。また、加熱物は、1 M の HCl の溶液で溶解した溶液、凝縮液及びトラップ溶液中の元素濃度を ICP-AES 装置及び原子吸光分析装置で定量した。

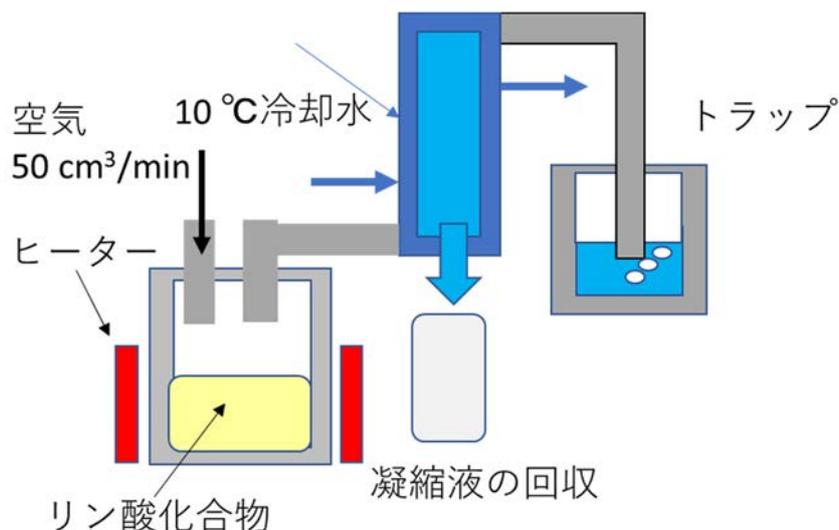


図 3.3-76 リン酸塩化合物の加熱試験の実験装置図

表 3.3-29 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の加熱条件

	リン酸塩化合物 (g)	凝縮液 (g)	トラップ液 (g)
加熱前	1813.34	—	1450.15
加熱後	309.26	893.44	1447.25
		509.18	

4) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の固化工程

図 3.3-48 のように、約 0.8 g の加熱リン酸塩化合物粉末を内径 20 mm のダイスに入れ上下のピストンで挟み、ホットプレスにダイスをセットした。ダイスの内側に離型剤として窒化ホウ素をスプレーで塗布した。押し棒の位置を合わせたのち、マントルヒーターでダイスを覆ってその周りを断熱帯で覆った。500 °C に到達後、127 MPa でプレスし、1 時間その温度で保持したのち、ヒーターを切り温度を下げた。室温になってからダイスに押し出し用の治具を入れてプレスで圧力をかけながら押し出した。小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の固化試験条件を表 3.3-30 に示す。また、原子力機構が実施した照射試験に提供する固化体も、この加熱粉末を用いて作製した。照射試験用固化体作製時の加熱温度は、300 °C を用いた。

表 3.3-30 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の固化試験条件

Run	プレス圧 (MPa)	加熱温度 (°C)	固化前 (g)	固化後 (g)	高さ (cm)	直径 (cm)
P-1	127	500	0.817	0.792	2.02	2.0
P-2			0.818	0.806	1.82	
P-3			1.502	1.497	3.26	
IP-1		300	1.826	1.824	4.13	
IP-2			1.822	1.808	4.11	
IP-3			1.819	1.803	4.18	
IP-4			1.814	1.808	4.08	
IP-5			1.808	1.803	4.14	
IP-6			1.808	1.771	3.95	
IP-7			1.815	1.801	4.21	
IP-8			1.824	1.804	3.99	
IP-9			1.823	1.81	4.11	

(C) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の結果及び考察

(a) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の5つの工程

小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の各工程での写真を図 3.3-77 に示す。表 3.3-27 に示した模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーに L-アスコルビン酸と HCl を加えて 80 °C で加熱して溶解液を得た（図 3.3-77(a)：溶解工程）。次に、図 3.3-77 のような手順で、図 3.3-77(b) の溶解液に Na₂HPO₄ と NaOH 溶液を添加して中和させ、リン酸塩化合物を生成させた（合成工程）。得られたリン酸塩化合物混合液を図 3.3-77(c) のろ過器でリン酸塩化合物とろ液を分離したのち、純水で7回洗浄することで、図 3.3-77(d) のリン酸塩化合物 (2163 g) を得た（洗浄工程）。このリン酸塩化合物 (1813 g) を 2 L のビーカーに入れて、図 3.3-77(e) のリン酸塩化合物を加熱し、図 3.3-77(f) に示すリン酸塩化合物 (309 g) を得た（加熱工程）。加熱工程における内部温度の経時変化を図 3.3-78 に示す。加熱時の内部温度は、5 時間まで 100 °C 前後で一定になり、内部温度が 100 °C 以上に上昇するまでに 893 g の凝縮液を回収した。これは、リン酸塩化合物に付着する水が 100 °C の沸点で蒸発して凝縮液として回収されたためと考えられた。5 時間以降では、509 g の凝縮液を回収した。これは、化合物に含まれる水和物が分解したことに起因すると考えられた。得られた加熱物を粉砕して、図 3.3-48 のように小型ホットプレス装置で固化すると、図 3.3-77(g) のリン酸塩化合物の固化体を得られた。

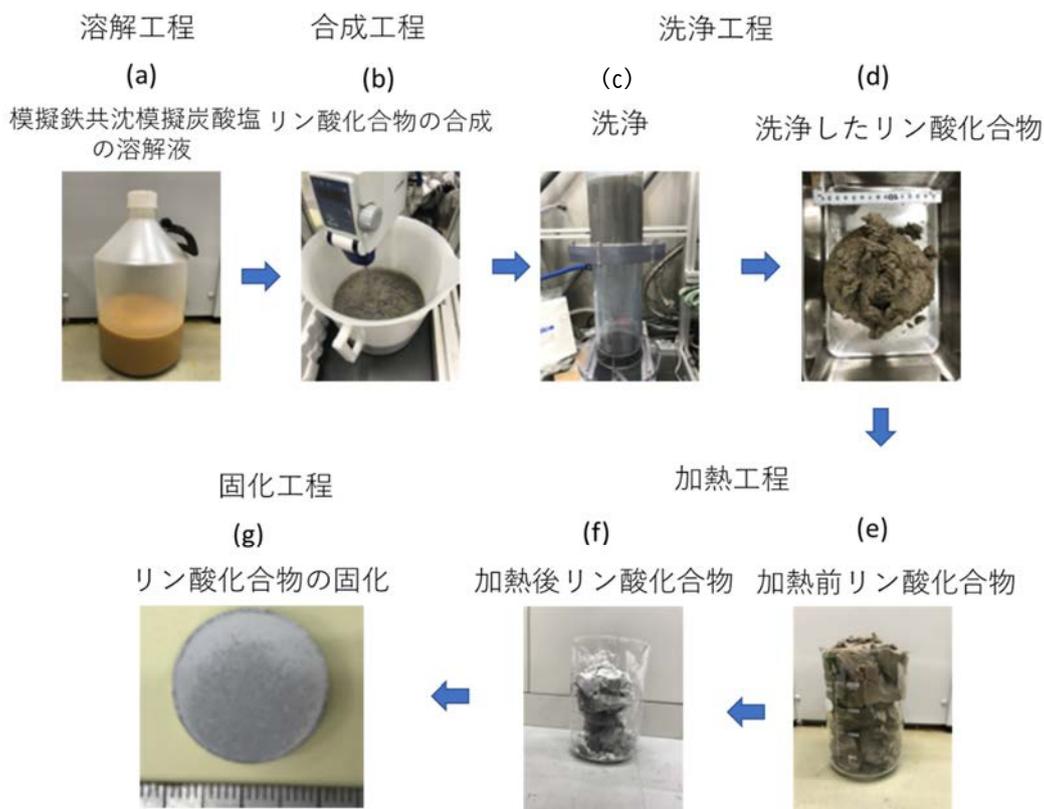


図 3.3-77 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の各工程での写真

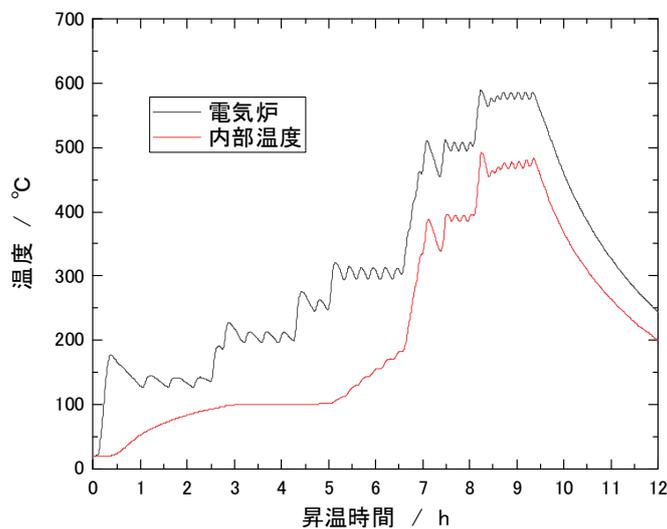


図 3.3-78 リン酸塩化合物の加熱試験の温度の経時変化

(b) 各工程の化合物の粉末 XRD パターン及び赤外線吸収スペクトル (IR) による分析
 洗浄工程で得られたリン酸塩化合物については、130 °Cで24時間以上加熱した脱水物を分析した。洗浄したリン酸塩化合物、加熱物、固化体の3つの試料の粉末 XRD パターンと

赤外線吸収スペクトル (IR) を図 3.3-79 に示す。XRD パターンでは、洗浄物を 130 °C で乾燥させた試料は、非晶質であった。加熱物になると、大部分は非晶質のピークであるが、強度は弱い $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$ のピークも確認された。更に、固化体では、 $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$ のピークに加えて、 $\text{Mg}_{21}\text{Ca}_4\text{Na}_4(\text{PO}_4)_{18}$ のピークも確認された。小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) の C/P=1.46 であることから、図 3.3-65 や図 3.3-66 の C/P=1.73~1.34 付近のリン酸塩化合物加熱物の XRD パターンにも同様の化合物が確認されたことから、ほぼ同じ化合物が生成されていると考えられた。

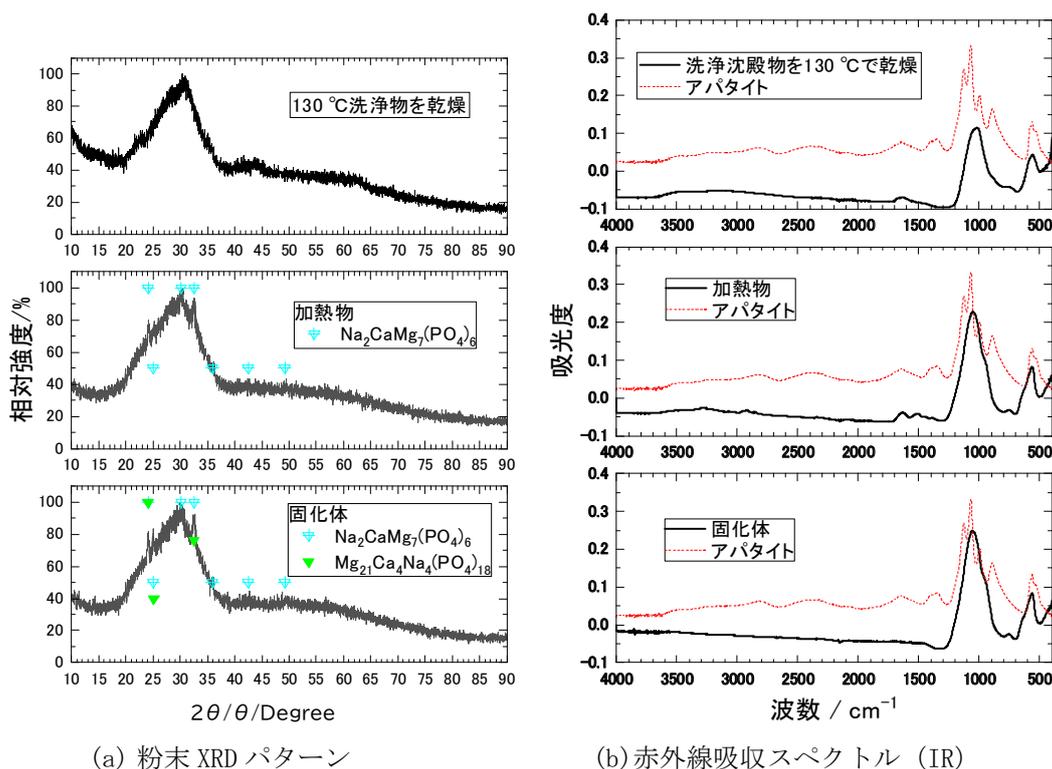


図 3.3-79 小規模プロセス試験 (ゼオライト処理なし) における各工程で得られた化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

一方、赤外線吸収スペクトルでは、洗浄物や加熱物では 1640 cm^{-1} 付近にごく小さいピークが確認されたが、固化体には確認されなかった。 $1000\sim 800\text{ cm}^{-1}$ のリン酸のピークが確認されたが、粉末 XRD パターンの結果よりアパタイトのピークとは異なったことから、アパタイトは生成しないと考えられた。図 3.3-65 や図 3.3-66 の C/P=1.73~1.34 付近のリン酸塩化合物加熱物の分析結果と比較しても、同様であった。

固化体については、一部には $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$ や $\text{Mg}_{21}\text{Ca}_4\text{Na}_4(\text{PO}_4)_{18}$ の弱い結晶が確認されたが、大半は非晶質のリン酸塩化合物であった。

(c) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の固化体のSEM分析

小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の固化体をSEMで観察した画像と令和2年度模擬炭酸塩スラリーから合成したアパタイトで作製した固化体の画像を比較した（図3.3-80）。図3.3-80(b)に示すアパタイトの場合、結晶が板状の結晶であり、結晶間に隙間があることを確認した。一方、図3.3-80(a)に示す小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の固化体の場合は、アパタイトのような大きな結晶は確認されなかった。20000倍まで拡大すると、令和2年度の模擬炭酸塩スラリーのアパタイトでは、結晶の粒径が異なる粒子が集まっており、3 μm 以上の空孔が多く点在していたのに対して、小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の固化体では、細かい粒子が集まっており3 μm 以下の小さな空孔が存在していた。このことから、アパタイトに比べて空孔が少ないこと及び粒子径の小さい粒子が集まっていることから、小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の固化体の方が固化体の微細構造として適していると判断した。

小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の固化体のEDXマッピングを図3.3-81に示す。EDX画像から、固化体に元素の偏りは確認されなかった。これは、アパタイトに比べて粒子が小さいため、結晶の違いまで区別できなかったためと考えられた。

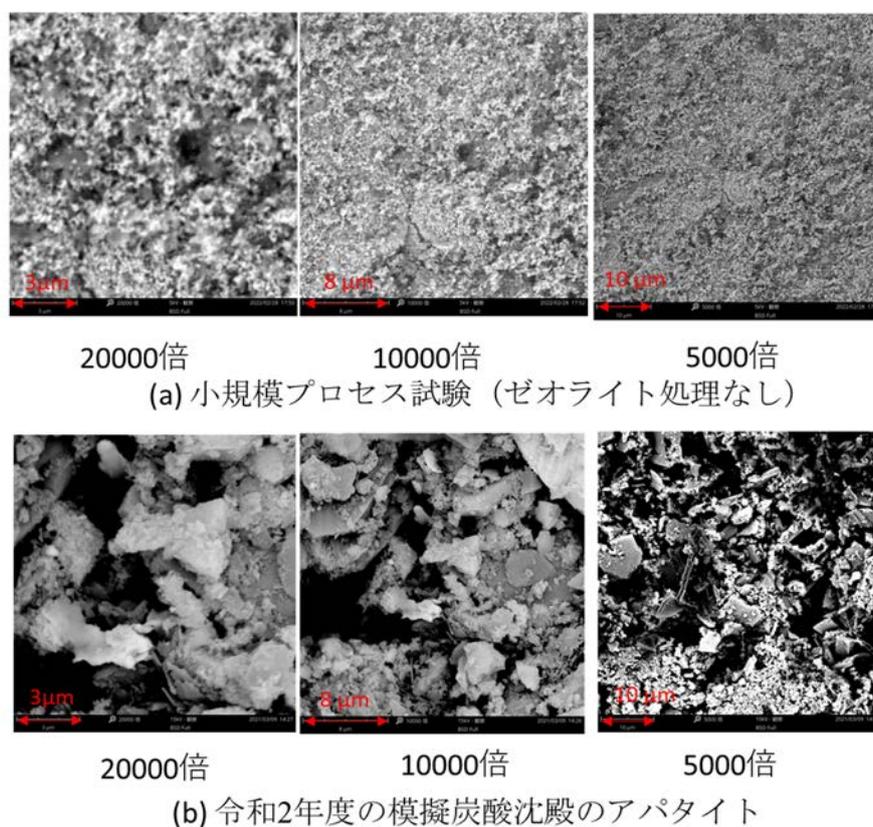


図 3.3-80 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）で作製した固化体のSEM画像と令和2年度模擬炭酸塩スラリーから合成したアパタイト固化体のSEM画像

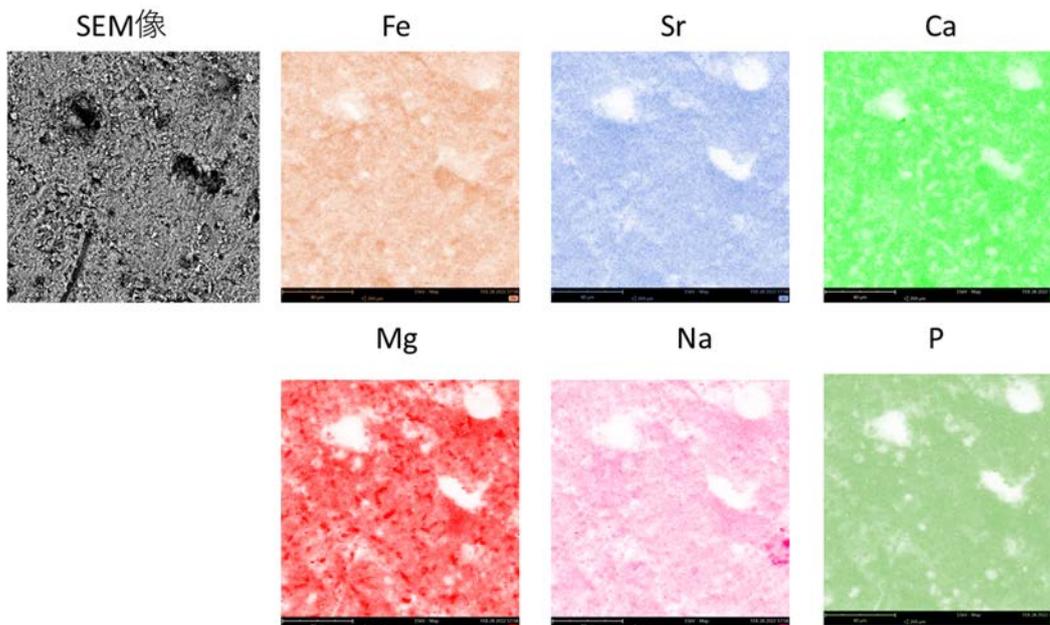


図 3.3-81 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）で作製した固化体の EDX マッピング

(d) 各工程の物質収支

各工程間の物質の重量の変化を表 3.3-31 に示す。溶解液を出発として、合成工程では、投入量に対して 99%のリン酸塩化合物溶液を回収した。洗浄工程では、リン酸塩化合物溶液と洗浄液の投入量のうち 95%を回収した。加熱工程では、投入量のうち 94%を回収した。固化工程では、投入量のうち 99%を回収した。

表 3.3-31 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）における各工程の重量変化と重量の物質収支

工程	処理前			処理後			計
溶解工程	溶解液			-			-
g	2713						
合成工程	溶解液	Na ₂ HPO ₄	NaOH	リン酸塩化合物溶液			-
g	2713	1566	691	4921			
収支 (%)	-			99.0			99.0
洗浄工程	リン酸塩化合物溶液		洗浄液	ろ液	回収 洗浄液	リン酸 塩化合物	-
g	4921		21769	2715	20416	2126	
収支 (%)	-			6.3	84.8	8.0	99.1
加熱工程	リン酸塩化合物			凝縮液	加熱物		-
g	1813.3			1402.6	309		
収支 (%)	-			43.9	54.9		98.8
固化工程	加熱物			固化体			平均
g	0.817	0.818	1.502	0.792	0.806	1.497	
収支 (%)	-			98.6	97.6	97.8	98.0

各工程別の元素の物質収支を表 3.3-32 に示す。Na 以外の元素は、模擬沈殿物として添加した量を 100%とした。Na については、合成工程において Na_2HPO_4 と NaOH を添加したため、 NaOH 添加後を 100%とした。合成工程でリン酸塩を添加すると、各元素の物質収支は 89%から 91%となることを確認した。これは、 NaFePO_4 などの化合物が沈殿したためと推測された。合成後、ろ過処理により得られたろ液を分析した結果、Fe、Sr、Ca の物質収支は、0.1%以下、Mg は 1%以下であることを確認した。一方、Cs と Na については、ろ液中に約 60%残存していた。鉄-アルカリ土類リン酸塩化合物の共沈で沈殿したものもあるが、Na や Cs を含む鉄リン酸として沈殿したことが考えられ、リン酸塩化合物から約 44%の Na が確認された。Cs は、リン酸塩化合物から検出されなかったが、リン酸塩化合物は偏っていることが考えられ、Cs が検出されなかったと推測された。洗浄工程後の Fe、Sr、Ca、Mg の物質収支は、81~88%であるが、リン酸塩化合物が水和物になっていると、水和物分の重量の影響により、物質収支は悪化すると考えられた。そのため、加熱工程で、水和物を分解して除去すると、Fe、Sr、Ca、Mg の物質収支は、94%~108%となり、物質収支が改善された。加熱工程の揮発成分は、Fe、Sr、Ca、Mg については、0.02%以下でほとんど揮発していないことが分かった。最後の固化工程でも、Fe、Sr、Ca、Mg については 103%~112%となり、固化体にこれらの元素がほぼ 100%で入っていると考えられた。Na に関しては、ろ液にほぼ 60%と洗浄液に 44%と、ほぼ 100%で洗浄工程まで分離され、洗浄工程後には、1.9~2.3%と約 2%がリン酸塩化合物側に移行したと考えられた。Na は、加熱や固化工程を経ても約 2%が含有されており、加熱により物質の移動はないと判断した。Cs も Na と同様に、ろ液と洗浄液で 95.5%となり、ほぼろ液と洗浄液に移行していることが分かった。また、Cs の場合、模擬沈殿物中の含有量が 3.8×10^{-3} mol と少ないことから、洗浄工程以降には、分析の定量検出限界未満になった。P については、ろ液や洗浄液に 35%、リン酸塩化合物や固化体側に 69%~76%となった。

表 3.3-32 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）における各工程の元素の物質収支

	模擬沈殿物		溶解工程	合成工程			洗浄工程		加熱工程		固化工程
			溶解液	リン酸添加	NaOH 添加	ろ液	洗浄液	リン酸塩化合物	加熱物	揮発物	固化体
元素	mol	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Fe	3.4×10^{-1}	100	107	91.4	91.4	2.5×10^{-2}	2.0×10^{-2}	88.5	100	5.4×10^{-2}	106
Sr	5.8×10^{-3}	100	98.1	92.8	92.8	1.4×10^{-2}	4.6×10^{-2}	81.2	93.7	2.4×10^{-4}	103
Ca	5.7×10^{-1}	100	100	89.0	89.0	7.8×10^{-3}	4.0×10^{-2}	87.2	108	2.2×10^{-3}	112
Mg	2.3	100	90.8	88.6	88.6	8.5×10^{-1}	4.23	83.6	103	1.1×10^{-4}	103
Cs	3.8×10^{-3}	100	104	90.1	90.1	60.2	35.5	N.D.	N.D.	3.1×10^{-4}	N.D.
Na ^{※1}	1.8	13.6	107	12.8	100	60.7	44.6	1.94	2.31	5.2×10^{-5}	2.34
Na ^{※2}	14	100									
	添加リン量		溶解液	リン酸添加	NaOH 添加	ろ液	洗浄液	リン酸塩化合物	加熱物	揮発物	固化体
元素	mol	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
P	3.46	100	-	87.8	87.8	10.1	25.5	57.8	69.0	3.0×10^{-3}	76.0

※1：模擬沈殿物中の Na 添加量

※2：模擬沈殿物、リン酸塩及び NaOH の合計の Na 量

N.D.：検出限界未満

このことから、洗浄工程まで水和物を含む化合物が生成されるため物質収支は悪化するが、加熱固化工程まで、Fe、Sr、Ca、Mg についてはほぼ 100%を固化体にすることができることが分かった。Na については、約 2%程度固化体に含有し、残りはろ液と洗浄液に移行した。Cs も Na と同様にろ液と洗浄液に移行し、固化体にはほとんど移行しないことが分かった。P については、固化体には約 7 割が移行し、残り 3 割はろ液と洗浄液に分布することが分かった。大半の Cs は、ろ液と洗浄液に移行してしまうことから、リン酸塩化合物では固定できないことから、ゼオライトで Cs を吸着して固定するプロセス試験を実施した。

(8) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）

(A) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の目的

3.3.2(5)の模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセス試験では、ろ液と溶解液から吸着剤を用いて、Cs を吸着除去することを検証した。そこで、溶解液から Cs を除去することが適していることが分かった。そこで、模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの溶解液から、Cs を吸着剤により除去したのち、そのまま吸着剤を入れたまま、リン酸塩化合物を合成し、洗浄、加熱、固化工程の一連のプロセスを通して試験をして、物質収支を把握し、模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーのリン酸塩化合物合成プロセスを検証する。また、小規模プロセス試験で作製したゼオライト入りの固化体を原子力機構の照射試験用として供給する。

(B) 小規模プロセス試験方法（ゼオライト処理あり）

(a) 試薬

試薬は 3.3.2(4) (B) の試薬と同じものを用いた。

(b) 小規模プロセス試験方法（ゼオライト処理あり）の手順

1) 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの溶解工程

小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）では、溶解液にゼオライトを入れるため小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の半分の量とし、模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの組成を表 3.3-33 に示す。15.93 g の FeOOH を 3.2 M の HCl (1 L) と 22.7 g の L-アスコルビン酸を入れて、80 °C の湯煎で 2.6 時間で溶解した。0.38 g の SrCO₃、17.87 g の CaCO₃、63.46 g の Mg(OH)₂、0.36 g の CsCl、55.4 g の NaCl を FeOOH 溶解液に入れて室温・1 時間で溶解した。

表 3.3-33 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの混合モル及び組成

乾燥重量 (g)	模擬鉄共沈スラリー		模擬炭酸塩スラリー	
	mol	%	mol	%
	18.14		113.87	
Fe	1.5×10 ⁻¹	67.82	-	-
Sr	1.3×10 ⁻³	0.59	2.5×10 ⁻²	0.09
Ca	1.8×10 ⁻³	0.80	5.6×10 ⁻¹	13.34
Mg	3.2×10 ⁻³	1.43	2.1×10 ⁰	48.05
Cs	1.1×10 ⁻³	0.48	1.4×10 ⁻²	0.06
Na	6.5×10 ⁻²	28.88	1.6×10 ⁰	38.46

2) 吸着処理工程

小規模プロセス試験方法（ゼオライト処理あり）の模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの溶解液に、500 cm³のHCl（3.2 M）で、261 gのNa₂HPO₄（3.7 M）の溶液を混合した。この試験でのC/P=1.32になった。図 3.3-82のように、この溶液に約650 gのゼオライト（チャバサイト）を入れた。38.6時間静置したのち、原子吸光装置で溶液のCs濃度を測定した。Csの濃度が低下していることを確認してから、リン酸塩化合物の合成工程を行った。

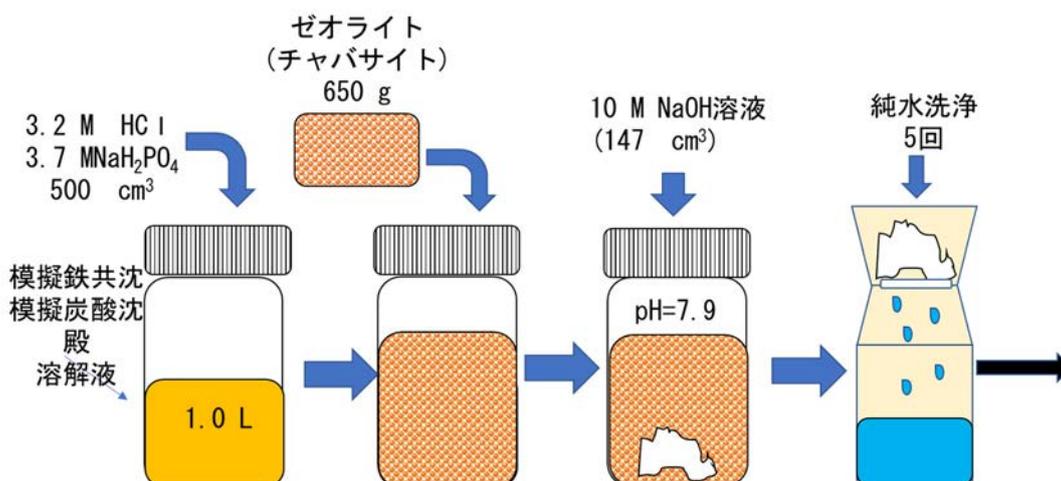


図 3.3-82 小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）のゼオライト処理、合成と洗浄の手順

3) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の合成工程と洗浄工程

Na₂HPO₄溶解液とゼオライトを入れた溶液に10 MのNaOH溶液を147 cm³入れて、pH=7.94に中和した。この溶液を真空ろ過で、図 3.3-82のように固液分離した。固液分離したリン酸塩化合物を純水で5回洗浄した。小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の洗浄条件を表 3.3-34に示す。5回目の洗浄液中のNa濃度が1000 ppm以下になったため、洗浄を終了した。

表 3.3-34 小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の洗浄条件

洗浄回数	ろ液	1回	2回	3回	4回	5回
投入量 (g)	2760	13998	3135	3151	2942	3283
回収量 (g)	1058	14212	3076	2901	3479	2340

4) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の加熱工程

1,308 gの洗浄したリン酸塩化合物を小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の加熱試験と同様の手順で加熱試験を実施した。小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の加熱試験の条件を表 3.3-35に示す。表 3.3-35に示す時間で冷却塔に溜まった凝縮液を回収した。加熱物については小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の加熱試験と同様の分析をした。

表 3.3-35 小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の加熱試験の条件

		リン酸塩化合物 (g)				トラップ液 (g)		
加熱前		1308				1449		
加熱後		717				1448		
凝縮液 (g)								
	1	2	3	4	5	6	7	8
時間 (h)	1.3	2.0	3.0	4.0	5.0	6.4	7.5	8.4
液量 (g)	135.134	165.487	129.182	75.661	41.875	21.924	0.223	4.865

5) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の固化工程

図 3.3-48 のように、約 0.9 g のゼオライト入りの加熱リン酸塩化合物粉末を用いて、小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の固化試験と同様に固化体を作製した。小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の固化試験条件を表 3.3-36 に示す。また、照射試験に提供する固化体も、この加熱粉末を用いて作製した。照射試験用の固化温度は、300 °Cを用いた。

表 3.3-36 小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の固化試験の条件

Run	プレス圧 (MPa)	加熱温度 (°C)	固化前 (g)	固化後 (g)	高さ (cm)	直径 (cm)
PZ-1	127	500	0.921	0.908	2.21	2.0
PZ-2			0.918	0.896	2.17	
PZ-3			0.921	0.901	2.14	
IPZ-1		300	5.066	5.055	12.63	
IPZ-2			5.042	5.032	12.62	
IPZ-3			5.063	5.053	12.59	
IPZ-4			5.026	5.010	12.59	

(C) 小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の結果及び考察

(a) 小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の6つの工程

小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の各工程での作業を図 3.3-83 に示す。図 3.3-83 で示した組成の模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーをL-アスコルビン酸と HCl 溶液で溶解し（図 3.3-83(a)：溶解工程）、図 3.3-83 の手順で、Na₂HPO₄ と 650 g のゼオライトを添加して、38 時間以上静置した。その後、図 3.3-83(c)のように 10 L ビーカーに移して NaOH 溶液を添加し、pH=7.94 としてリン酸塩化合物を生成させた（合成工程）。リン酸塩化合物含有混合液を図 3.3-83(d)のろ過器を用いてリン酸塩化合物とろ液に分離した。

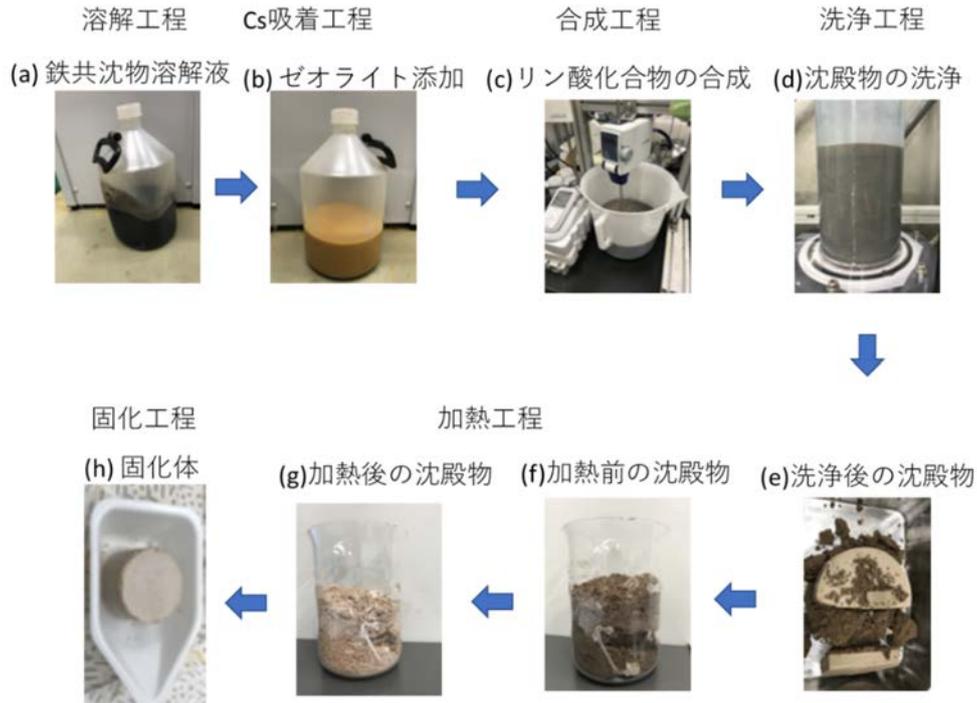


図 3.3-83 小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の各工程での写真

リン酸塩化合物を純水で 5 回洗浄すると、1342 g の図 3.3-83(e) のようなリン酸塩化合物とゼオライトの混合物が得られた（洗浄工程）。図 3.3-83(f) の混合物（1308 g）を 2 L のビーカーに入れて、加熱すると図 3.3-83(g) のリン酸塩化合物とゼオライトの混合物（717 g）が得られた（加熱工程）。

加熱工程の温度と凝縮液の回収量の関係を図 3.3-84 に示す。電気炉の昇温に伴い、ゼオライト入りリン酸塩化合物の内部温度は、水分蒸発により 100 °C 前後でプラトーを示すことはなく、1 時間で内部温度は 300 °C まで上昇した。1 時間～3 時間の凝縮液の回収量は、合計で 400 g 以上であった。4 時間以降は、1 時間ごとの回収量は 100 g 以下になり、徐々に凝縮液量が減った。回収された凝縮液の合計は、573 g であった。この加熱物を粉砕して、図 3.3-48 に示した小型ホットプレス装置で固化した。図 3.3-83(h) に、得られたリン酸塩化合物の固化体を示す。

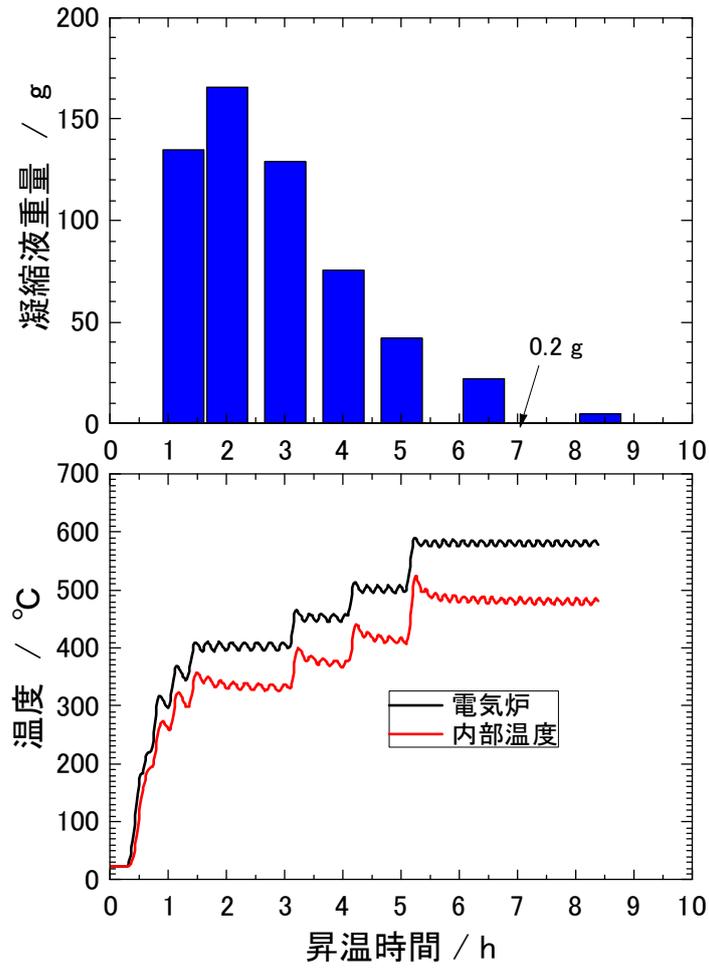


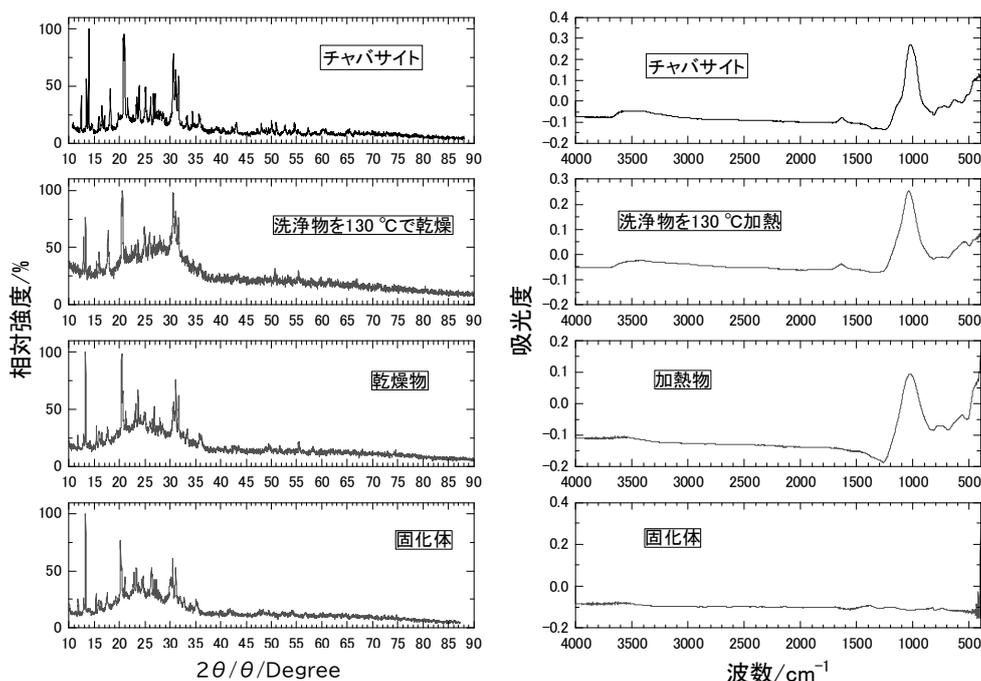
図 3.3-84 小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の加熱工程の温度と所定の時間区分当たりの凝縮液の回収量

(b) 各工程の化合物の粉末 XRD パターン及び赤外線吸光による分析

洗浄工程で得られたリン酸塩化合物を 130 °C で 24 時間以上加熱し、得られた脱水物を粉末 XRD 及び赤外線吸光により分析した。洗浄したリン酸塩化合物、加熱物、固化体の 3 つの試料の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) を図 3.3-85 に示す。ゼオライトの XRD パターンが、130 °C で乾燥した洗浄物、加熱物、固化体の 3 つの試料すべてで主要ピークとして確認されたが、他の化合物は同定できなかった。また、乾燥した洗浄物、加熱物、固化体ではいずれも、15° ~30° にブロードなピークが現れており、図 3.3-85 の XRD パターンで見られたように非晶質のリン酸塩化合物が生成したと考えられた。

一方、赤外線吸収スペクトル (IR) についても、ゼオライトと、乾燥した洗浄物、加熱物ではほぼ同じピークが確認された。固化体の赤外線吸収スペクトル (IR) には、吸光度ピークが確認されなかった。乾燥した洗浄物や加熱物においても、1000 cm⁻¹~800 cm⁻¹に見られる PO₄ のピークは、ゼオライトのピークに隠れて、確認することはできなかった。

これらの結果から、小規模プロセスフロー試験 (ゼオライト処理あり) で得られたリン酸塩化合物は、ゼオライト (チャバサイト) と非晶質のリン酸塩化合物の混合物と推測された。



(a) 粉末 XRD パターン

(b) 赤外線吸収スペクトル

図 3.3-85 小規模プロセスフロー試験 (ゼオライト処理あり) の各工程での回収物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

(c) 小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）の固化体の SEM 分析

小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の固化体を SEM で観察した画像を図 3.3-86 に示す。

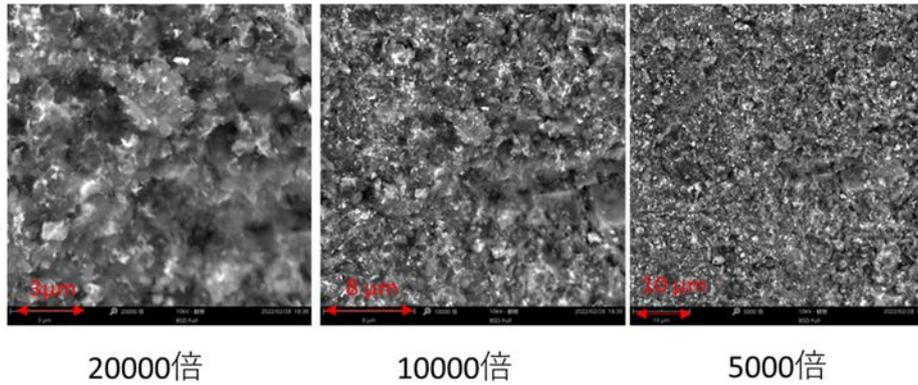


図 3.3-86 小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の固化体の SEM 画像

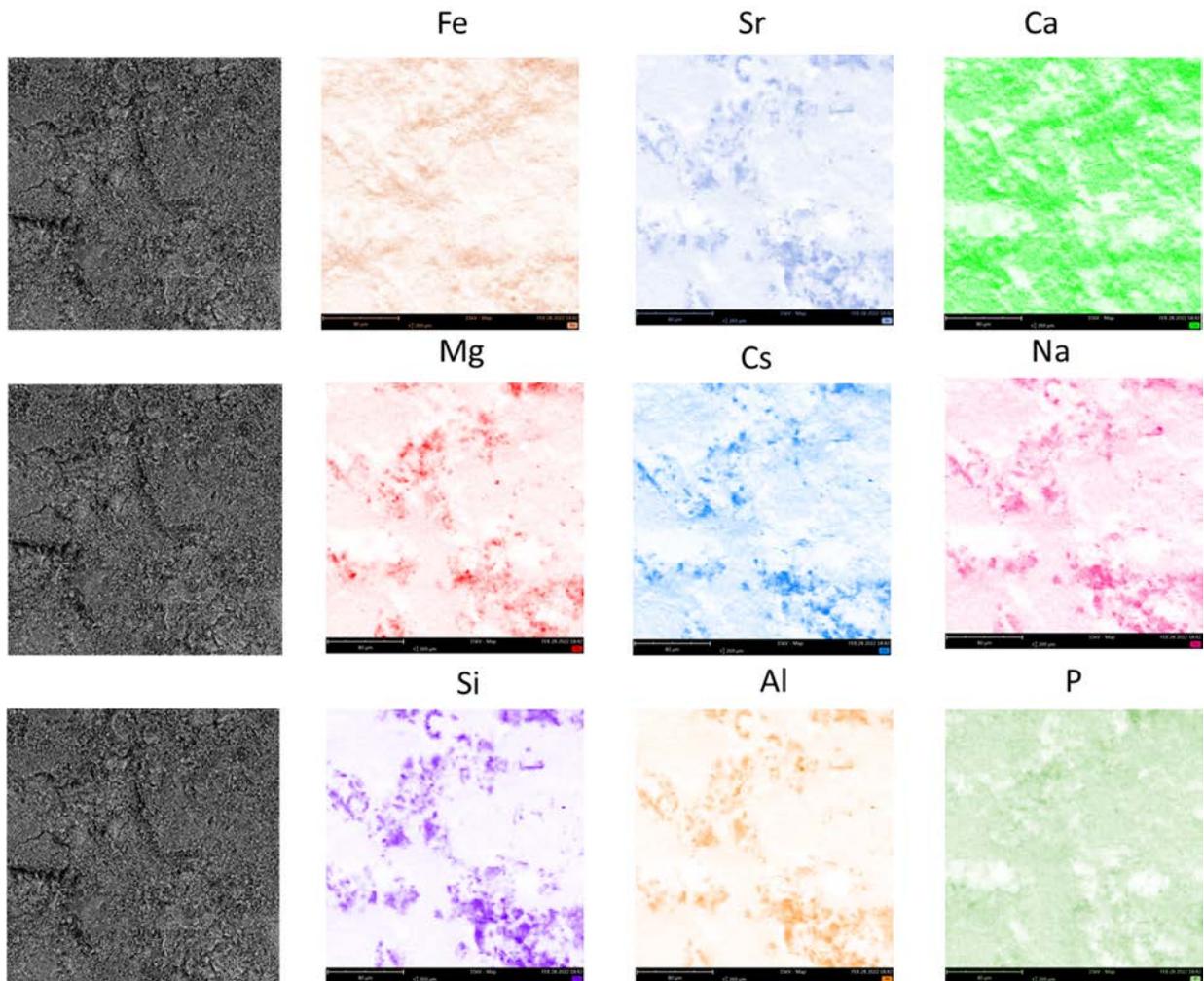


図 3.3-87 小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の固化体の EDX マッピング

図 3.3-80 に示した小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理なし）の固化体の SEM 画像と、小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の固化体の SEM 画像を比較すると、ゼオライト入りでも、ゼオライトとリン酸塩化合物の境目は、SEM 画像から確認できなかった。また、図 3.3-80 に示した令和 2 年度に模擬炭酸塩スラリーから合成したアパタイトの固化体のような大きい結晶は見られず、小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理なし）の固化体に近い SEM 画像であった。図 3.3-80 で、小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理なし）の固化体を 20000 倍に拡大して見られた空孔と同じように、ゼオライト処理ありの固化体でも 3 μm の空孔が観察された。

小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の固化体の EDX マッピングを図 3.3-87 に示した。Si、Al、Cs、Na の分布と Fe、Sr、Ca、Mg、P の分布に分かれた。Al と Si はゼオライトの主成分であることから、吸着した Cs や Na が、同じ場所に分布していると考えられた。Fe、Sr、Ca、Mg、P は、リン酸塩化合物として同じ場所に分布していると考えられた。リン酸塩化合物とゼオライトは、SEM 画像では区別できなかったが、EDX の元素分析から、リン酸塩化合物の中に、ゼオライトの粒子が分散している様子が観察された。

(d) 各工程の物質収支

各工程での投入重量と回収重量を表 3.3-37 に示す。溶解液を出発物質として、吸着工程は、投入量に相当する 99%の溶液が回収され、合成工程では、投入量の 100%に相当するリン酸塩化合物溶液（沈殿を含む溶液）を回収した。洗浄工程では、リン酸塩化合物溶液と洗浄液の合計投入量のうち 99%を回収した。加熱工程では、投入量のうち 99%を回収した。固化工程では、投入量のうち 98%を回収した。

表 3.3-37 小規模プロセス試験（ゼオライト処理あり）試験の各工程の重量変化と重量の物質収支

工程	処理前			処理後			収率計
溶解工程	溶解液			-			-
g	1212						
吸着工程	溶解液	Na ₂ HPO ₄	ゼオライト	ゼオライト溶液			-
g	1212	783	650	2622			
収支 (%)	-			99.1			99.1
合成工程	ゼオライト溶液		NaOH	リン酸塩化合物溶液			-
g	2553		207	2760			
収支 (%)	-			100.0			100.0
洗浄工程	リン酸塩化合物溶液		洗浄液	ろ液	洗浄液	リン酸塩化合物	-
g	2760		13998	1058	14212	1342	
収支 (%)	-			6.3	84.8	8.0	99.1
加熱工程	リン酸塩化合物			凝縮液		加熱物	-
g	1308			574		717	
収支 (%)	-			43.9		54.9	98.8
固化工程	加熱物 1	加熱物 2	加熱物 3	固化体 1	固化体 2	固化体 3	平均
g	0.921	0.918	0.921	0.908	0.896	0.901	
収支 (%)	-			98.6	97.6	97.8	98.0

投入量、回収量、及び各元素の濃度から求めた、工程別の各元素の物質収支を表 3.3-38 に示す。なお、吸着工程と合成工程で、 Na_2HPO_4 と NaOH を添加したので、 NaOH 添加後の Na 量を 100%とした。

溶解液への Fe や Mg の回収率が 80%程度と悪いが、一部の元素については溶解反応時間や酸濃度が不足していたと推測され、リン酸塩を添加すると、これらの元素もほぼ 100%になった。ゼオライトを 650 g 添加すると、溶液中の Cs の 95.7%がゼオライトに吸着されたと考えられた。

NaOH を添加すると、溶液中の Fe、Sr、Cs は 0.1%以下、Ca は 0.22%、Mg は 2.4%、Na は 49%となり、Fe、Sr、Ca、Mg は、リン酸塩化合物として沈殿していることが分かった。一方、ゼオライトで吸着できなかった 4.3%の Cs についても、 AFePO_4 (A : アルカリ) などの鉄リン酸塩化合物の複合化合物として沈殿して、ろ液では 0.1%以下になったと推測された。

洗浄工程では、Fe、Sr、Ca、Mg、Cs は 1%以下で、特に、Fe と Sr は 0.1%以下になり、洗浄液には移行しないことが分かった。Cs については、ゼオライトに吸着される量が多く、洗浄液では脱離しないと考えられた。Na は、洗浄液中に 48%、ろ液と合わせると 97%が溶液に移行しており、大部分の Na は洗浄工程まででリン酸塩化合物には移行しなかった。リン酸塩化合物にはゼオライトが混入しているため、リン酸塩化合物のように塩酸だけでは溶解できない。そのため、一度塩酸で溶解したのち、塩酸溶解残渣の 2 つを分析した。また、投入したゼオライトは、Fe、Sr、Ca、Mg を含んでいることが報告されており [17]、塩酸溶解と残渣の合計が 100%を超える要因と考えられた。

表 3.3-38 小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の各工程別の元素の物質収支

元素		Fe	Sr	Ca	Mg	Cs	Na*1	Na*2	P
工程	模擬沈殿 (mol)	0.18	2.8×10^{-3}	0.18	1.13	2.1×10^{-3}	0.95	6.13	2.44
	%	100	100	100	100	100	15.5	100	100
合成工程	ろ液	4.0×10^{-4}	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-1}	2.4	6.6×10^{-2}	-	48.8	4.2
洗浄工程	洗浄液	3.6×10^{-3}	1.1×10^{-1}	8.8×10^{-1}	6.8	1.4×10^{-1}	-	47.8	17.6
	リン酸塩化合物*3	100.0	99.8	98.9	90.8	99.8	-	3.4	78.3
加熱工程	加熱物*3	95.7	99.6	95.8	90.7	99.6	-	3.3	77.7
	凝縮液&トラップ	4.3	0.2	3.1	0.1	0.2	-	0.0	0.6
固化工程*3	固化体*3	90.3	93.5	85.4	87.3	76.6	-	3.2	74.3

*1 : 模擬沈殿物中の Na 添加量

*2 : 模擬沈殿物、リン酸塩及び NaOH の合計の Na 量

*3 : リン酸塩化合物 = 投入量 - ろ液 - 洗浄液、加熱物 = リン酸塩化合物 - 凝縮液 - トラップ、
 固化体 = 加熱物 × (固化体の化学分析値 / 加熱物の化学分析値)

ろ液や洗浄液から、これらの元素が検出されなかったことから、ろ液と洗浄液と投入量差がリン酸塩化合物分と推測された。洗浄工程から加熱工程の物質収支を、投入量からリン酸塩化合物や加熱物以外の溶液（ろ液や洗浄液、凝縮液、トラップ液）中の元素の量の差により求めると、表 3.3-38 になった。洗浄工程では、99%の Fe、Sr、Ca、Cs が、リン酸塩化合物の中に残留した。Mg については、91%と他の元素より低い値になったが、Mg は、リン酸塩化合物を生成し難いことによる影響と推測された。

加熱工程では、Sr と Cs が 99%以上加熱物に残留しており、Fe、Ca については 96%、Mg は、91%となった。Fe、Ca、Mg については、揮発によるものよりは、微粉末がガス気流によって凝縮液やトラップに移行したと推測された。

固化工程では、各元素により物質収支は 77%~95%になった。固化体は、加熱物の一部を取り分けて固化しているため、原料中の各元素の偏析により差が生じた可能性が考えられた。特に、Cs が 77%と悪くなっているが、固化原料に対するゼオライト量の割合が少なかったためと考えられた。

以上の結果から、加熱工程まで、99%以上の Sr と Cs は加熱物に固定できることから、ゼオライト処理を採用して Cs を吸着したのち、リン酸塩化合物を生成させることにより、ALPS 沈殿廃棄物中の主要な放射性核種である Sr と Cs をリン酸塩化合物とゼオライトに固定できることが分かった。

(9) リン酸塩化合物の固化体製造プロセスの検討

令和 2 年度の模擬炭酸塩スラリーのアパタイト固化体製造プロセスを、図 3.3-88 に示す [4]。このプロセスでは、溶解工程として、6 M の HCl で炭酸塩スラリーを溶解し、Ca と Mg の比率を 1 : 1 にするために、CaCO₃ を添加して溶解し、更に、リン酸源として、リン酸水素アンモニウムを添加した。合成工程では、pH=8 前後にするために、アンモニア水で中和した。この時、塩酸とアンモニアが中和して、塩化アンモニウムが生成した。この NH₄Cl や NaCl を洗浄工程で洗浄したのち、加熱工程で約 500 °C まで加熱して、脱水してアンモニアを蒸発させた。脱水した加熱物をホットプレスすることにより固化した。

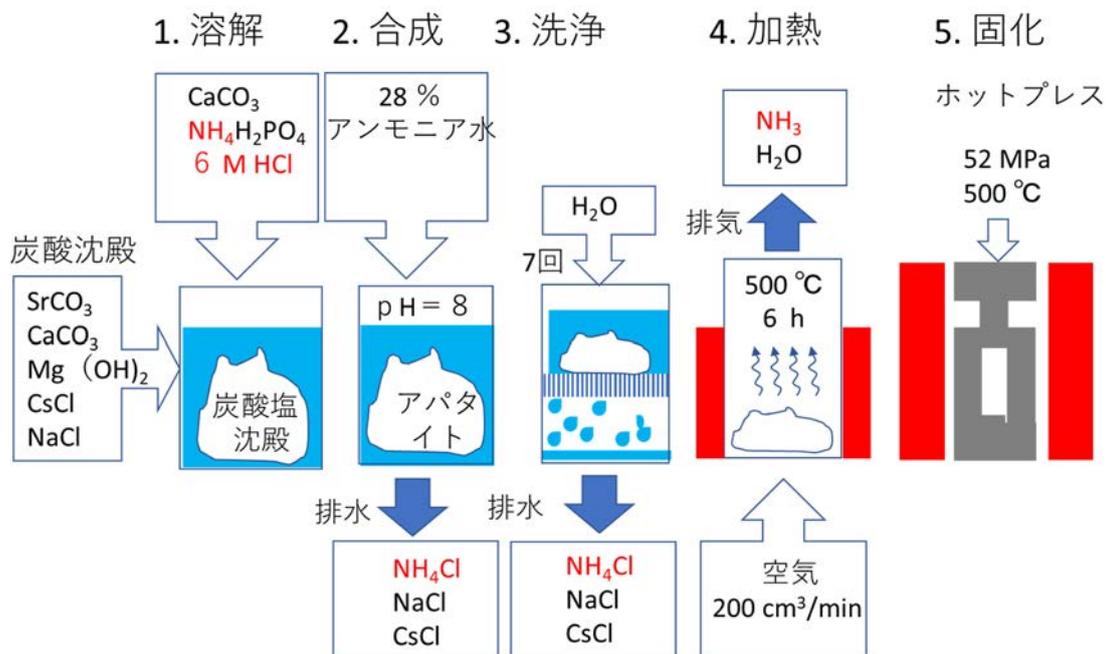


図 3.3-88 令和 2 年度の模擬炭酸塩スラリーからのアパタイト固化体製造プロセス (小規模プロセス)

このプロセスの課題の 1 つとして、溶解工程での酸濃度が高いことが挙げられる。課題の解決として、3.3.2(2)の模擬沈殿物の溶解工程の改良で、沈殿物の（炭酸塩の金属の価数×モル数）と同等の（酸の価数×モル数）の HCl で炭酸塩スラリーが溶解可能なが分かった。また、鉄共沈スラリーの主成分である FeOOH は、2 M 程度の HCl に L-アスコルビン酸を添加して 80 °C で加温することにより、溶解できることが分かった。これらの試験の結果と溶解液量を最小化することを考慮して、溶解工程の HCl 濃度は 3 M とした。

次の課題として、合成工程及び洗浄工程のろ液と洗浄液に、副生成物として含まれる NH₄Cl と、加熱工程で放出されるアンモニアガスの処理がある。NH₄⁺は 2 つ化学形態で 3 つの工程から発生し、アンモニアガスと NH₄Cl は、別々の処理をする必要があることから、アパタイト合成での副生成物を 1 つの化学種に統一できると合理的な処理が可能である。3.2.3 の炭酸塩スラリーからのリン酸塩化合物合成プロセスの最適化試験では、リン酸水素アンモニウム塩をリン酸ナトリウム系の化合物に代替した。更に、中和剤を NaOH に変更した。その結果、図 3.3-74 に示すように、Sr が、少ないリン酸量でも沈殿した。沈殿する順番は、アンモニウム塩では Mg、Ca、Sr であったが、ナトリウム塩では Sr、Ca、Mg の順番となり、ALPS 沈殿廃棄物の主要核種である Sr を効果的に沈殿できた。更に、副生成物として生成する NaCl は、ALPS 沈殿廃棄物にも含まれていると想定されること [4] から、新たな化学種の副生成物は生じない。

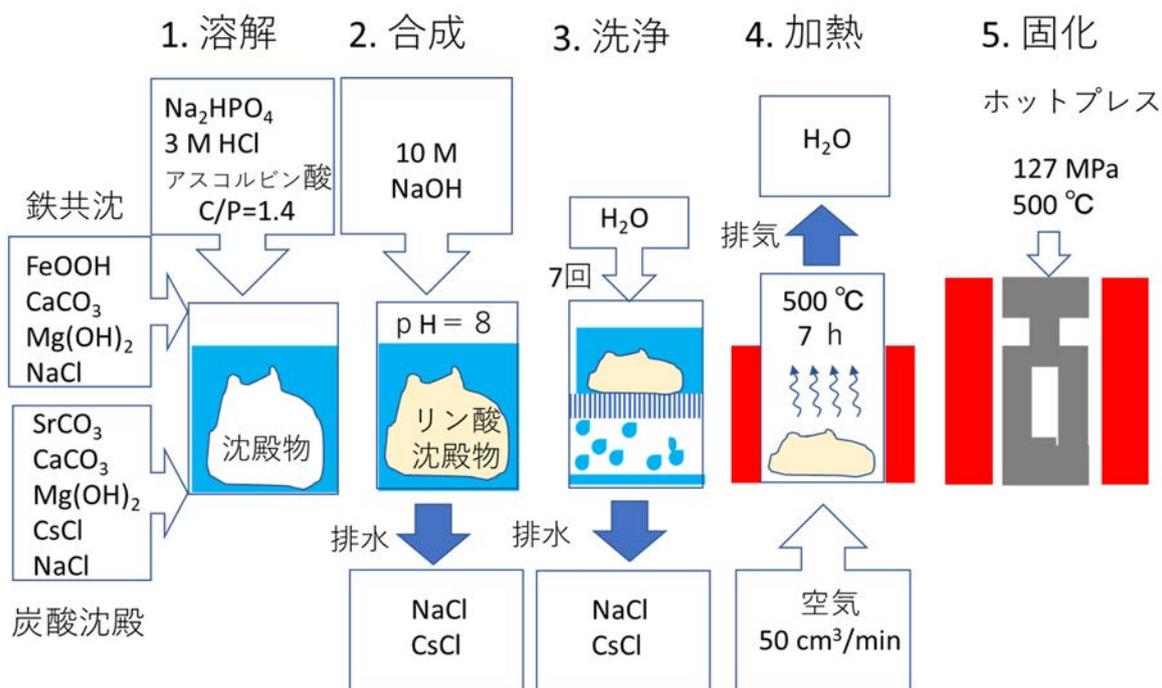


図 3.3-89 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの同時処理によるリン酸塩化合物の固化体製造プロセス

令和 2 年度のプロセスでは、模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーを別々でアパタイト合成するプロセスであったが、3.3.2(5)の検討により、模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーを混合してアパタイト合成することにより、図 3.3-55 に示すようにろ液の Sr 濃度を低下することができた。また、図 3.3-71 の浸出試験の L 値の結果から、加熱温度は 500 °C 以下として非晶質の状態を維持すると、結晶化した状態より浸出率が低い。C/P は 1.4 が適していることが分かった。

以上の成果をプロセスに反映し、図 3.3-89 の模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの同時処理によるリン酸塩化合物の固化体製造プロセスを構築した。

このプロセスの検証を 3.3.2(7)で実施し、表 3.3-32 に示す通り、良好な物質収支が得られた。3.2.2(3)で記述した通り、製造した固化体試料の浸出試験の結果から、Fe、Sr、Ca、Mg、P については、 L 値が 6 以上となった。Na については、短期の L 値は 6 未満であったが、長期では $L=6$ 以上となり、基準を満たした。リン酸塩化合物では Cs を固定できず、表 3.3-32 に示すように Cs の大部分がろ液と洗浄液に移行した。

この課題を解決するために、吸着剤を用いて Cs を吸着し固定化するプロセスへ改良した。ろ液と溶解液からの Cs の吸着の特性を調べ、図 3.3-72 と図 3.3-73 の結果から、吸着剤からの Fe、Sr、Ca、Mg の放出がないことと Cs 吸着の分配係数 (K_d) が高いことから、Cs 吸着には溶解液が適していると判断した。吸着試験では、CST とゼオライトによる吸着を試験し、CST はゼオライトより高い吸着性能を示したが、ケイチタン酸であり、成型が難しい吸着剤であるため、リン酸塩化合物と CST の混合固化体を作製するには、バインダーなどが必要と考えられた。一方、ゼオライトの成型は比較的簡単であり、リン酸塩化合物とゼオライトの混

固化体の作製は容易と判断し、溶解工程と合成工程の間に、ゼオライトによる Cs 吸着プロセスを追加した図 3.3-90 のプロセスを提案した。

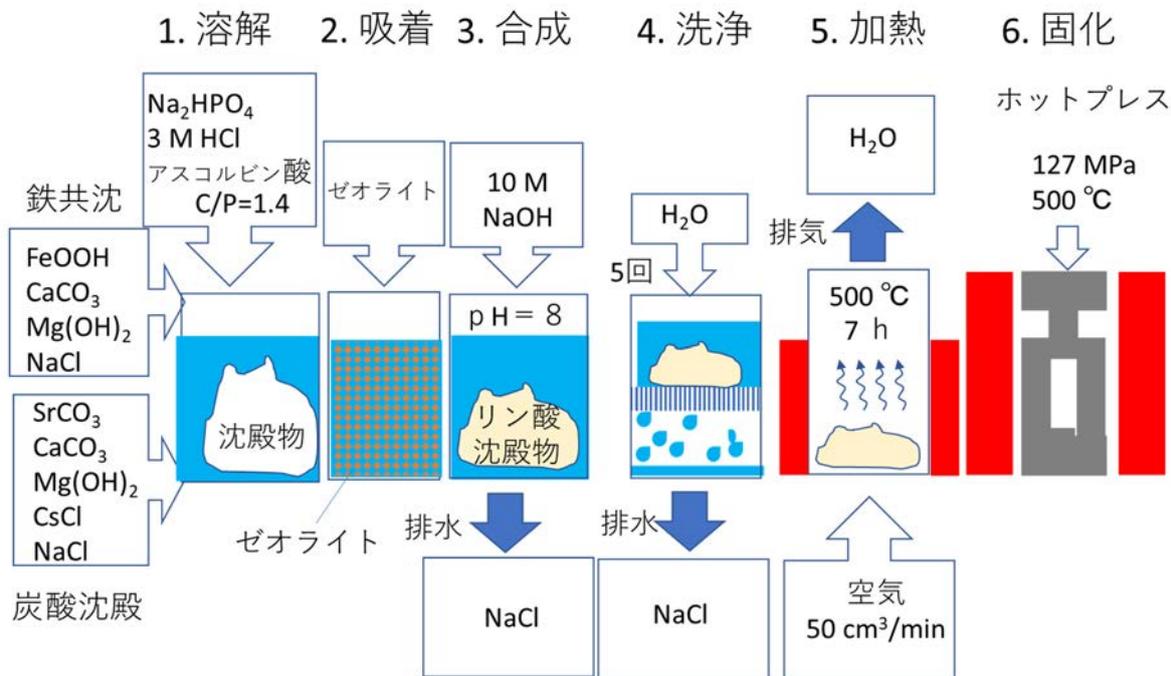


図 3.3-90 模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの同時処理・ゼオライト処理併用リン酸塩化合物の固化体製造プロセス

このプロセスを 3.3.2(7)で検証し、表 3.3-38 に示す通り、良好な物質収支が得られた。3.2.2(3)で既述した通り、製造した固化体試料の浸出試験の結果から、Fe、Sr、Ca、Mg、Cs、Na、P について、*L* 値が 6 以上となった。また、図 3.3-87 の EDX 画像から、リン酸塩化合物とゼオライトはよく混合し密着しているように観察され、ゼオライトとリン酸塩化合物の親和性は高いと判断した。これらの結果から、図 3.3-90 の模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの同時処理・ゼオライト処理併用リン酸塩化合物の固化体製造プロセスを、ALPS 沈殿廃棄物に適した固化体処理プロセスとして提案した。

3.3.3 まとめ

模擬炭酸塩スラリーの溶解では、(炭酸塩の金属の価数×モル数)と同等の(HClの酸の価数×モル数)で溶解でき、溶解液の液量の観点から、3 MのHClが適していることが分かった。また、FeOOHは、L-アスコルビン酸と2 MのHClの混合溶液を80℃に加熱することで溶解できた。

模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーを混合して同時に処理することにより、SrやCaの溶解度が低下し、ろ液に残留するSrやCaを低減できることが分かった。また、浸出試験の結果から、浸出率が低い非晶質の状態を維持するために、加熱温度は500℃以下とした。浸出率が低くなるC/Pは、1.4であった。

模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーを同時に処理する小規模プロセスフロー試験を実施し、溶解、合成、洗浄、加熱、固化により、Fe、Sr、Ca、Mgをほぼ100%、固化体に固定できた。ANSI/ANS-16.1に準拠した浸出試験で、Fe、Sr、Ca、Mg、PのL値は6以上になった。

模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーを同時に処理するプロセスにおいて、溶解工程の後にゼオライトでCsを吸着する工程を加えた小規模プロセスフロー試験を実施し、溶解、吸着、合成、洗浄、加熱、固化により、Fe、Sr、Ca、Mg、Csをほぼ100%、固化体に固定できた。ANSI/ANS-16.1に準拠した浸出試験で、Fe、Sr、Ca、Mg、Cs、Na、PのL値は6以上になった。ゼオライトでの吸着処理を加えたことで、固化体にCsを固定化することができ、Csについて10という大きいL値が得られた。

3.4 アパタイト工学規模製造試験（再委託先：電力中央研究所）

3.4.1 令和元年度の研究概要

アパタイト固化体製造プロセスの工学規模試験を実施するために、1 kg 程度の固化体の製造が可能なアパタイト工学規模実験装置を設計・製作し、アパタイト固化体製造プロセス試験が実施可能な機能を保持していることを確認した。600 °C、48 MPa の条件で約 1 kg の市販のリン酸カルシウム試薬から成型した固化体を得た[3]。

3.4.2 令和2年度の研究概要

模擬炭酸塩スラリーを出発物質とした工学規模でのアパタイト固化体の製造を、アパタイト合成小規模プロセスフロー試験の4つの工程（合成・洗浄・加熱・固化）を通して実施した。小規模プロセスフロー試験と同様に、各工程での生成物やろ液、洗浄液の物質収支を得て、工学規模でも模擬炭酸塩スラリーのアパタイト固化体製造が可能であることが分かった。ただし、Na や Cs は、アパタイトやリン酸塩化合物にすべて取り込まれないため、プロセスの改良が必要となった。更に、模擬鉄共沈スラリーを出発物質としたアパタイト固化体の製造試験を、模擬炭酸塩スラリーを出発物質とした場合と同じ4つの工程で実施した。各工程での生成物やろ液、洗浄液の物質収支として、小規模プロセスフロー試験と同様の特徴が得られ、工学規模でも、模擬鉄共沈スラリーからアパタイト固化製造が可能であることが分かった。しかし、Fe の投入量の半分しか固化体に固定できず、また、Na や Cs は、アパタイトやリン酸塩化合物にほとんど取り込まれないため、アパタイト合成条件を含めたプロセスの改良が必要となった。また、鋳型を用いた場合と缶内での製造の場合の両方の工法で固化体を作製し、物理的性質を比較した[4]。

3.4.3 令和3年度のアパタイト工学規模製造試験

(1) 目的

アパタイト合成小規模プロセスフロー試験で開発したプロセスについて、模擬沈殿物を用いて数百 g から数 kg の工学規模で、アパタイトを含めたリン酸塩化合物固化体を作製し、小規模プロセスフロー試験で作製した固化体（小規模固化体と定義する）と各工程の固体化合物、固化体の SEM 画像について比較検討する。作製した固化体の浸出試験を実施して、リン酸塩化合物の固化体の浸出挙動を把握し、小規模プロセスフロー試験結果と比較する。

(2) 令和2年度のアパタイト工学規模製造試験のアパタイト固化体の浸出試験

① 令和2年度のアパタイト工学規模製造試験のアパタイト固化体の浸出試験の目的

令和2年に作製した工学規模製造試験のアパタイト固化体（模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリー）について、ANSI/ANS-16.1 に準拠した浸出試験を実施し、L 値を算出する。

② 令和2年度のアパタイト工学規模製造試験のアパタイト固化体の浸出試験方法

3.2.2(3)②で既述の浸出試験の方法に準じて同様の浸出試験を実施した。令和2年度に作製した市販の HAP、模擬鉄共沈スラリーを出発物質（以下、FeS と略記。）から作製した固化体、模擬炭酸塩スラリーから作製した固化体（以下、CS と略記。）について、図 3.4-1 に示す直方体（約 10×約 10×約 5 mm）を切り出して浸出試験に用いた。固化体の寸法を表 3.4-1 に示す。固化体中の各元素量は表 3.4-2 に示す通りである。浸出試験条件として、浸出溶液量、及び浸出液交換の積算時間を表 3.4-3 に示す。

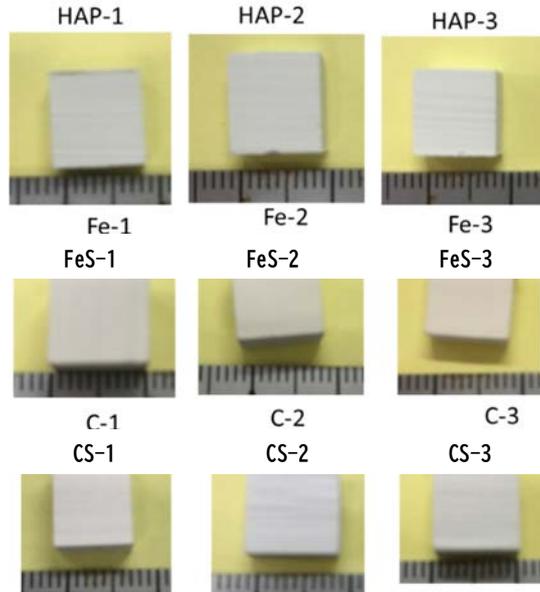


図 3. 4-1 令和 2 年度の工学規模製造試験のアパタイト固化体の浸出試験に用いた試料

表 3. 4-1 令和 2 年度の工学規模製造試験のアパタイト固化体の浸出試験に用いた試料の寸法

Run	固化体製造に用いた出発物質	W (g)	W (mm)	D (mm)	H (mm)	SA (cm ²)
HAP-1	市販アパタイト (試薬)	0. 566	10. 2	9. 6	5. 0	3. 95
HAP-2		0. 527	10. 2	9. 7	4. 7	3. 82
HAP-3		0. 536	10. 2	9. 9	4. 8	3. 95
FeS-1	模擬鉄共沈スラリー	1. 000	9. 8	9. 1	9. 6	5. 42
FeS-2		0. 852	9. 8	10. 0	7. 2	4. 78
FeS-3		0. 516	10. 0	9. 8	4. 6	3. 78
CS-1	模擬炭酸塩スラリー	0. 557	10. 0	8. 4	5. 6	3. 73
CS-2		0. 581	10. 0	9. 7	5. 3	4. 01
CS-3		0. 706	10. 0	9. 8	5. 7	4. 20

表 3.4-2 令和2年度の工学規模製造試験で作製したアパタイト固化体中の各元素量

Run	Fe	Sr	Ca	Mg	Cs	Na	P
	(mol)						
HAP-1	-	-	5.6×10^{-3}	-	-	-	3.4×10^{-3}
HAP-2	-	-	5.2×10^{-3}	-	-	-	3.1×10^{-3}
HAP-3	-	-	5.3×10^{-3}	-	-	-	3.2×10^{-3}
FeS-1	2.0×10^{-4}	5.9×10^{-5}	7.6×10^{-3}	3.7×10^{-4}	-	3.8×10^{-4}	5.7×10^{-3}
FeS-2	1.7×10^{-4}	5.0×10^{-5}	6.5×10^{-3}	3.1×10^{-4}	-	3.2×10^{-4}	4.9×10^{-3}
FeS-3	1.0×10^{-4}	3.0×10^{-5}	3.9×10^{-3}	1.9×10^{-4}	-	2.0×10^{-4}	2.9×10^{-3}
CS-1	-	2.0×10^{-5}	2.6×10^{-3}	2.6×10^{-3}	9.1×10^{-7}	1.1×10^{-4}	4.3×10^{-3}
CS-2	-	2.1×10^{-5}	2.7×10^{-3}	2.7×10^{-3}	9.5×10^{-7}	1.2×10^{-4}	4.5×10^{-3}
CS-3	-	2.5×10^{-5}	3.3×10^{-3}	3.3×10^{-3}	1.1×10^{-6}	1.4×10^{-4}	5.5×10^{-3}

表 3.4-3 令和2年度の工学規模製造試験で作製したアパタイト固化体の浸出試験における浸出液交換の積算時間と浸出溶液量

積算時間		HAP-1	HAP-2	HAP-3	FeS-1	FeS-2	FeS-3	CS-1	CS-2	CS-3
(s)		(cm ³)								
リンス	30 s	39.7	38.7	39.7	53.3	47.1	37.6	36.8	39.5	41.8
1 day	86721	39.7	38.7	39.8	53.4	47.2	37.6	36.8	39.5	41.8
2 day	173411	39.9	38.7	39.7	53.4	47.2	37.5	37.7	39.5	41.7
3 day	259141	39.8	37.8	39.7	53.4	47.2	37.6	36.9	39.5	41.8
4 day	344091	39.7	38.7	38.8	53.4	47.1	37.6	36.8	39.5	41.8
5 day	431811	39.8	38.8	39.9	53.4	47.2	37.6	37.9	39.5	41.8

③ 令和2年度の工学規模製造試験のアパタイト固化体の浸出試験の結果及び考察
 回収した浸出液を ICP-MS 装置及び原子吸光で各元素の濃度を分析し α を算出した。
 (積算時間)^{1/2} と各元素の α の関係を図 3.4-2 に示す。

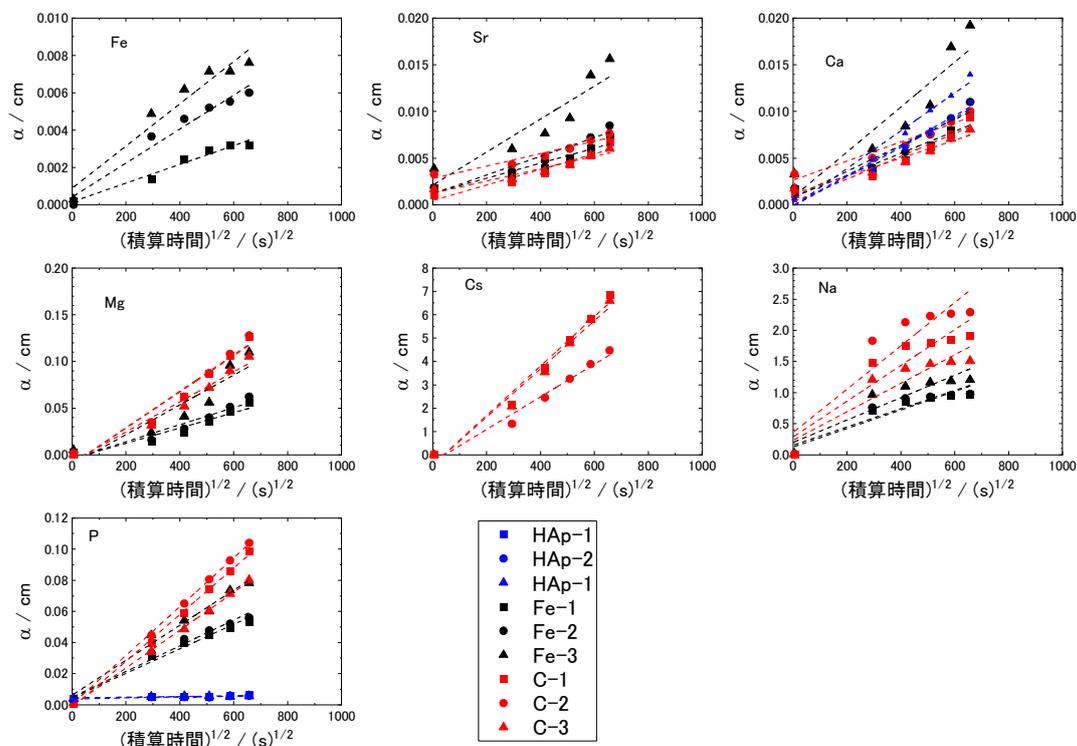


図 3.4-2 令和2年度の工学規模製造試験で作製したアパタイト固化体の各元素の α と (積算時間)^{1/2} との関係

浸出試験を実施した時間範囲において、プロットの傾きは概ね変化が見られず、最小二乗法で傾き (m) を求めた。この傾きから式(2-2)と式(2-3)を用いて、 L 値を計算した。その結果を表 3.4-4 に示す。

市販試薬を成型したアパタイト固化体では、Ca と P の L 値は、9.7 と 11 であり、高い数値を示した。鉄共沈スラリーの固化体では、Fe、Sr、Ca、Mg、P の L 値は、米国 NRC の低レベル放射性廃棄物の基準[9]である 6 以上となったが、Na の L 値は、5.8 となり基準以下であった。模擬炭酸塩スラリーの固化体の L 値は、Sr、Ca、Mg、P については 6 以上になったが、Cs と Na については 4 と 5 となり、基準値以下であった。HAP、模擬鉄共沈スラリーの固化体 (Fe)、模擬炭酸塩スラリーの固化体 (C) のいずれについても、鉄やアルカリ土類元素の L 値は 6 以上であり高い耐浸出性があるが、Cs や Na の L 値は、6 以下であった。特に、ALPS 沈殿廃棄物中には放射性 Cs が含まれているため、Cs をリン酸塩化合物に固定化することが、令和2年度の固化体の浸出試験から課題として抽出された。

表 3.4-4 令和2年度の工学規模製造試験の各種固化体試料のL値

	Fe		Sr		Ca		Mg		Cs		Na		P	
HAP-1	-	-	-	-	9.7	0.3	-	-	-	-	-	-	11.3	0.8
	-	-	-	-		-0.1	-	-	-	-	-	-		-0.4
HAP-2	-	-	-	-	9.8	0.2	-	-	-	-	-	-	11.2	0.7
	-	-	-	-		-0.2	-	-	-	-	-	-		-0.3
HAP-3	-	-	-	-	9.5	0.3	-	-	-	-	-	-	11.6	1.1
	-	-	-	-		-0.1	-	-	-	-	-	-		-0.5
FeS-1	10.8	0.2	10.3	0.6	10.0	0.5	8.3	0.5	-	-	5.8	0.7	8.4	0.2
		-0.3		-0.3		-0.3		-	-	-0.4		-0.2		
FeS-2	10.2	0.3	10.2	0.4	9.9	0.4	8.2	0.5	-	-	5.8	0.8	8.3	0.3
		-0.2		-0.3		-0.3		-	-	-0.4		-0.2		
FeS-3	10.0	0.4	9.7	0.9	9.4	0.9	7.7	0.9	-	-	5.6	0.9	8.1	0.1
		-0.2		-0.5		-0.4		-	-	-0.4		-0.2		
CS-1	-	-	10.3	0.5	10.0	0.4	7.6	0.3	4.1	0.2	5.2	0.8	7.8	0.1
	-	-		-0.3		-0.3		-0.2		-0.2		0.8		-0.1
CS-2	-	-	10.5	0.4	10.1	0.4	7.6	0.3	4.5	0.2	5.1	-0.5	7.8	0.0
	-	-		-0.3		-0.2		-0.3		-0.2		-0.5		-0.1
CS-3	-	-	10.5	0.4	10.2	0.4	7.7	0.3	4.1	0.2	5.4	0.9	8.0	0.0
	-	-		-0.3		-0.3		-0.2		-0.1		-0.4		-0.1

水色：L>6、ピンク：L<6

(3) 圧縮缶でのホットプレス試験

① 圧縮缶でのホットプレス試験の目的

令和2年度の設計では、電気炉の上部にバルブを設置したため、加温中にバルブの閉じ込め機能がなくなり、圧縮時に内圧が高くなって、原料粉末を投入した缶が破損してホットプレスができなかった。バルブの位置を改良した缶でのホットプレスを実施し、缶を用いたホットプレスの成立性を確認する。

② 圧縮缶でのホットプレス試験の方法

内径 100 mm の缶 (図 3.4-3(a)) に 346 g の Strem Chemicals Inc. 製のリン酸カルシウム (主成分: アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$) を図 3.4-3(b) のように投入して蓋を置き (図 3.4-3(c))、蓋と缶を溶接した。溶接した缶 (図 3.4-3(d)) の枝管に排気管をスウェージロックで接続し (図 3.4-3(e))、電気炉の外側でバルブを操作できるようにした。電気炉を閉じて (図 3.4-3(f))、缶を真空に引いた。電気炉で加熱し、缶表面温度が約 500 °C に達したあと 3.5 時間保持し、約 52 MPa でプレスをかけた。図 3.4-4 に各部の温度履歴を示す。プレス後の缶 (図 3.4-3(g)) に亀裂や破損は確認されなかった。排気管を外して圧縮された缶を取り出した。110 mm の缶が 45 mm の高さに圧縮された (図 3.4-3(h))。ホットプレス後の缶を湿式切断したのち、乾燥器内で 130 °C、1 日間乾燥し、密度を測定した。なお、内径 123 mm の缶から排気管を横方向に出すと、電気炉と干渉の可能性があるため、内径 100 mm の缶を用いた。



図 3.4-3 圧縮缶でのホットプレス試験の手順

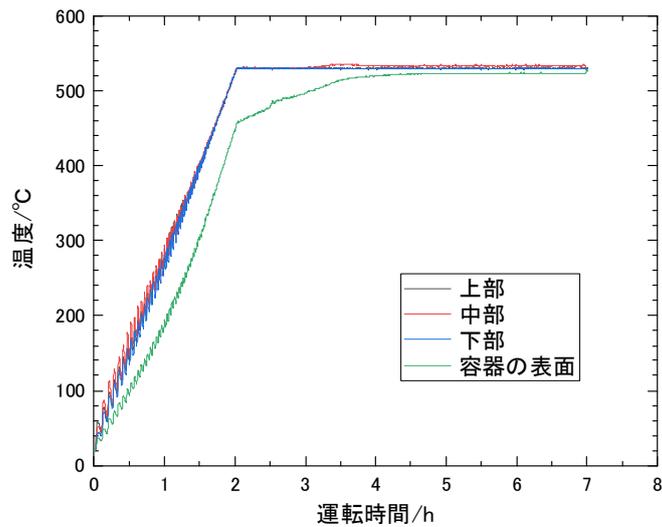


図 3.4-4 圧縮缶でのホットプレス試験の電気炉温度と缶表面温度の履歴

③ 圧縮缶でのホットプレス試験の結果及び考察

切断面は、図 3.4-5 の(a)と(b)のようになった。缶の内部には原料は粉末の形状では残らず固化した。令和 2 年度のコールドプレスとほぼ同じような固化体であった。缶プレスの固化体を粉砕して、図 3.4-6 のような 14 個の破片を回収した。

この破片の密度をアルキメデス法で測定した。工学規模製造試験の固化体の密度を図 3.4-7 に示す。図 3.4-7 の下図で示すように、型を用いて作製した固化体の密度は約 $2.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であった。一方、図 3.4-7 の上図で示すように、令和 2 年度の缶を用いたコールドプレスで作製した固化体の密度もほぼ同じ約 $2.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であった。今回、缶を用いたホットプレスにより製造した固化体の密度は、約 $2.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ で、密度が他の固化体より小さい。令和 2 年度に実施したアパタイトの固化試験では、断面積を小さくした場合、同じ密度の固化体を得るには、プレス圧力を大きくする必要があった[3]。今回、ホットプレスに用いた缶の内径を 123 mm から 100 mm に変更しており、断面積を小さくした影響により、密度が小さくなったと考えられた。コールドプレスで型と同じ密度の固化体が得られていることから、缶の内径とプレス圧力を適切に設定すれば、ホットプレスでも同様の密度の固化体が得られると判断した。

圧縮缶でのホットプレスで固化体が作製でき、実用機で採用が有望とされる圧縮缶でのホットプレスを採用できる見通しが得られた。



図 3.4-5 缶プレスの切断面

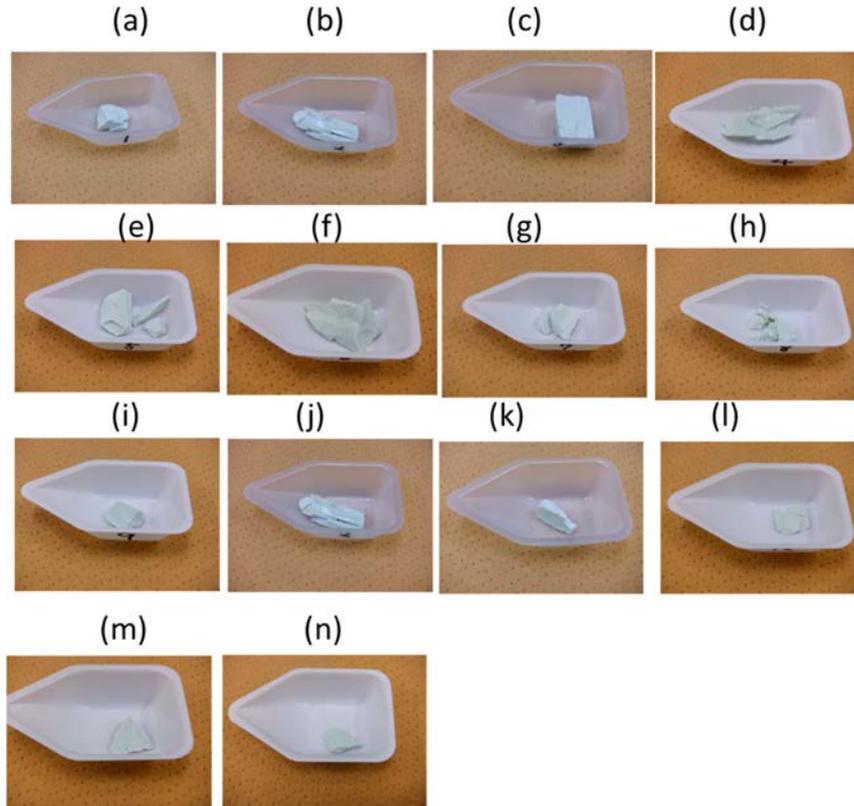


図 3.4-6 圧縮缶でのホットプレス試験の固化体の破砕試料

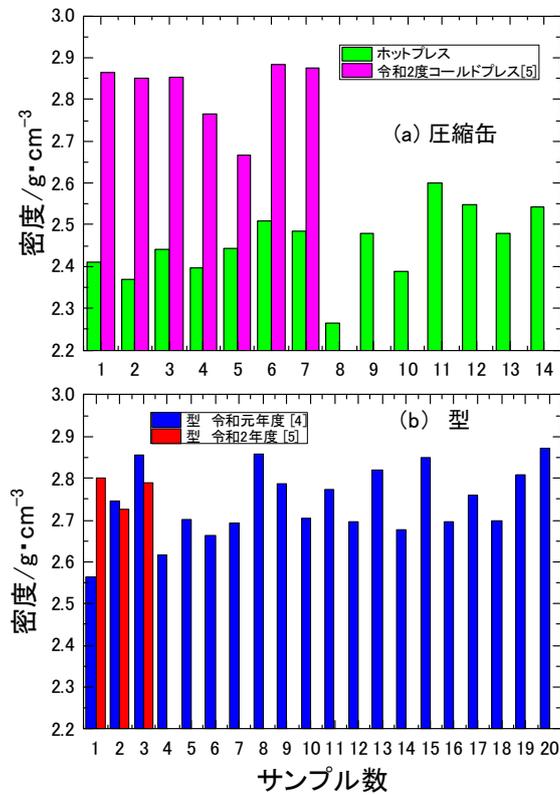


図 3.4-7 工学規模製造試験での固化体の密度

(4) ゼオライトカラムを用いたプロセスの工学規模製造試験

① 工学規模製造試験の目的

3.3.2(7)のゼオライト処理なしでのリン酸塩化合物の固化体プロセス、3.3.2(8)のゼオライト処理ありでのリン酸塩化合物の固化体プロセスを比較した結果、ゼオライト処理ありでのリン酸塩化合物の固化体プロセスが、ALPS 沈殿廃棄物の固化体製造に適していることが分かった。ただ、Cs を固定するゼオライトがリン酸塩化合物の重量に対して、3 倍近くも必要であることから、工学的な規模で試験するとゼオライトを大量に固化することになる。リン酸塩化合物だけで固化体製造を工学規模で試験するには、ゼオライトを除く必要がある。そのため、Cs の吸着をゼオライトカラムで実施し、工学規模のリン酸塩化合物だけで固化体製造できることを確認することを目的とする。なお、作製した固化体について、浸出試験を実施し、その *L* 値を測定し、小規模プロセスフロー試験の浸出試験結果と比較する。

② 工学規模製造試験の試験方法

(A) 工学規模製造試験の手順

工学規模製造模試験では、図 3.4-8 のプロセスフローに従って、試験を実施した。

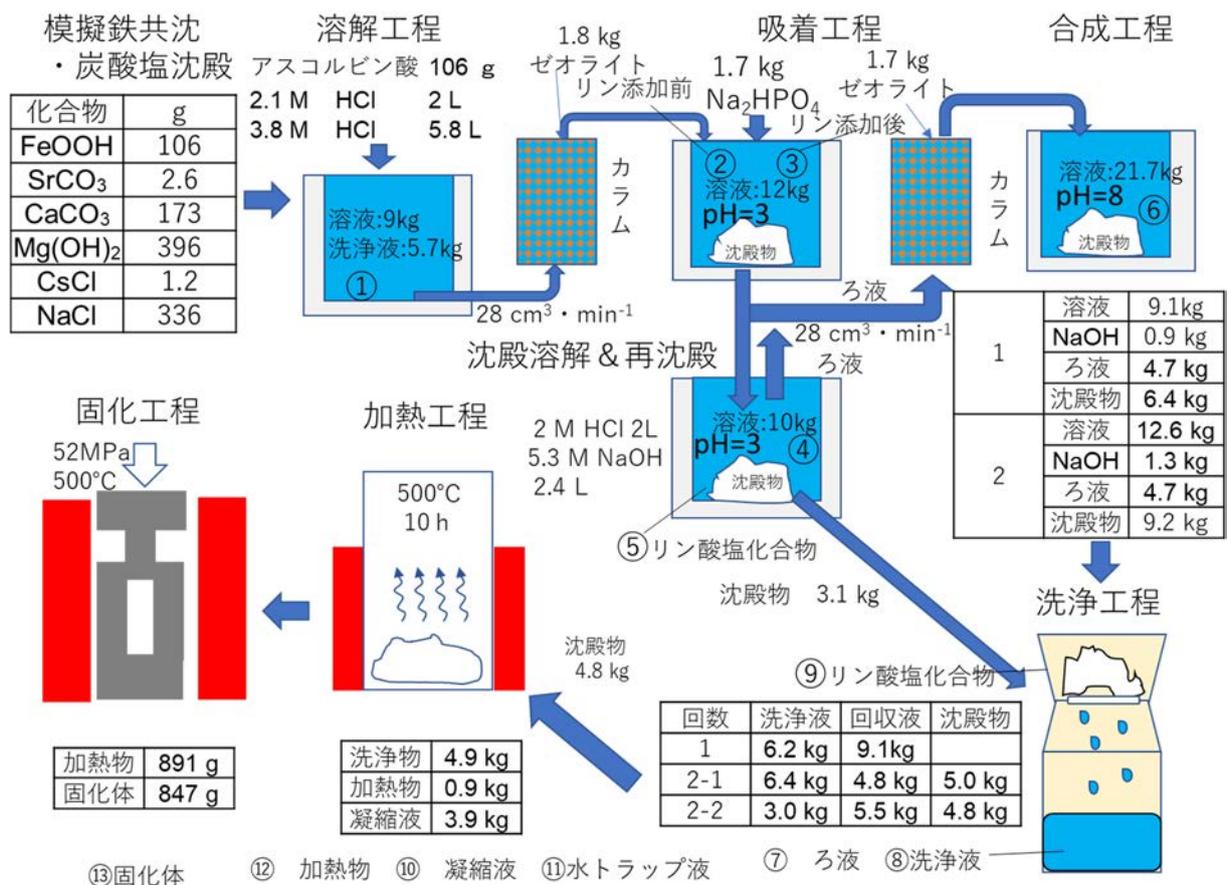


図 3.4-8 工学規模製造試験のプロセスフローシート

模擬 ALPS 沈殿として、図 3.4-8 に示す模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーの混合組成とした。FeOOH は、106 g の L-アスコルビン酸と 2 M の HCl で 80 °C、5 時間で溶解した。残りの化合物は、3.8 M の HCl (5.8 L) で溶解した。FeOOH の溶解液と 3.8 M の塩酸で溶かした溶液を合わせて溶解液 (①) とした。この溶解液 (9 kg) を 1.8 kg のゼオライトカラム (内径:10.4 cm、充填高さ 30 cm) に $28 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で流した。その後、5.7 kg の純水でカラムを洗浄した。この溶液 (②) を分析したところ、Cs を多く含んでいたため、1.7 kg の Na_2HPO_4 を入れた。リン酸塩化合物が生成したので、フィルターでろ液分離し、pH=3 のろ液 (③: 12 kg) は、新たな 1.7 kg のゼオライトカラム (内径:10.4 cm、充填高さ 30 cm) に $28 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で流した。リン酸塩化合物は、一度、2 M の HCl (2 L) で溶解し、リン酸塩化合物の元素濃度を確認したのちに、5.3 M の NaOH (2.4 L) で pH=3 まで中和した。この溶液をフィルターで分離して、10 kg のろ液 (④) と 3.1 kg のリン酸塩化合物 (⑤) を回収した。ろ液 (④) は、溶液 (②) を通した 1.7 kg のゼオライトカラムに $28 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で流した。カラムを通した 2 つの溶液 (②と④) を流した溶液 (⑥) は混合して、溶液 (⑥) は、9.1 kg と 12.6 kg に分けて、それぞれ、10 M NaOH を 0.9 kg と 1.3 kg 入れて pH=8 まで中和した。それぞれの溶液から、4.7 kg と 4.7 kg のろ液 (⑦) を回収し、6.4 kg と 9.2 kg のリン酸塩化合物を回収した。このリン酸塩化合物と Na_2HPO_4 を入れた時の 3.1 kg のリン酸塩化合物を合わせて、6.2 kg の純水で洗浄した。更に、リン酸塩化合物を分けて 6.4 kg の純水で洗浄して 4.8 kg の洗浄液 (⑧) と 5.0 kg のリン酸塩化合物 (⑨) を回収し、残りのリン酸塩化合物は、3.0 kg の純水で洗浄して 5.5 kg の洗浄液 (⑧) と 4.8 kg のリン酸塩化合物 (⑨) を回収した。加熱工程には、最初に洗浄した 5.0 kg のリン酸塩化合物 (⑨) のうち 4.8 kg を加熱容器に入れて 500 °C まで加熱した。加熱工程の昇温温度と凝縮液の回収量を図 3.4-9 に示す。一度、温度を下げたが、総昇温時間は 10 時間になった。また、凝縮液を回収したあとの排気は、1.5 kg の水トラップ (⑪) を通した。凝縮液 (⑩) は 3.9 kg を回収し、0.9 kg の加熱物を回収した。0.9 kg の加熱物 (⑫) のうち、0.891 kg を内径 123 mm の鉄製の型に詰めて、図 3.4-10 のように、4.5 時間、530 °C まで昇温したあと、52 MPa で加圧した。降温後、型を取り出して固化体 (⑬) を回収した。固化体を型から回収するために、図 3.4-11(a) のように湿式切断で切り出した。切断した固化体は、コアボールして円柱 ($\phi 2 \text{ cm}$) の試料 (図 3.4-11(b)) を取り出し、浸出試験に用いた。

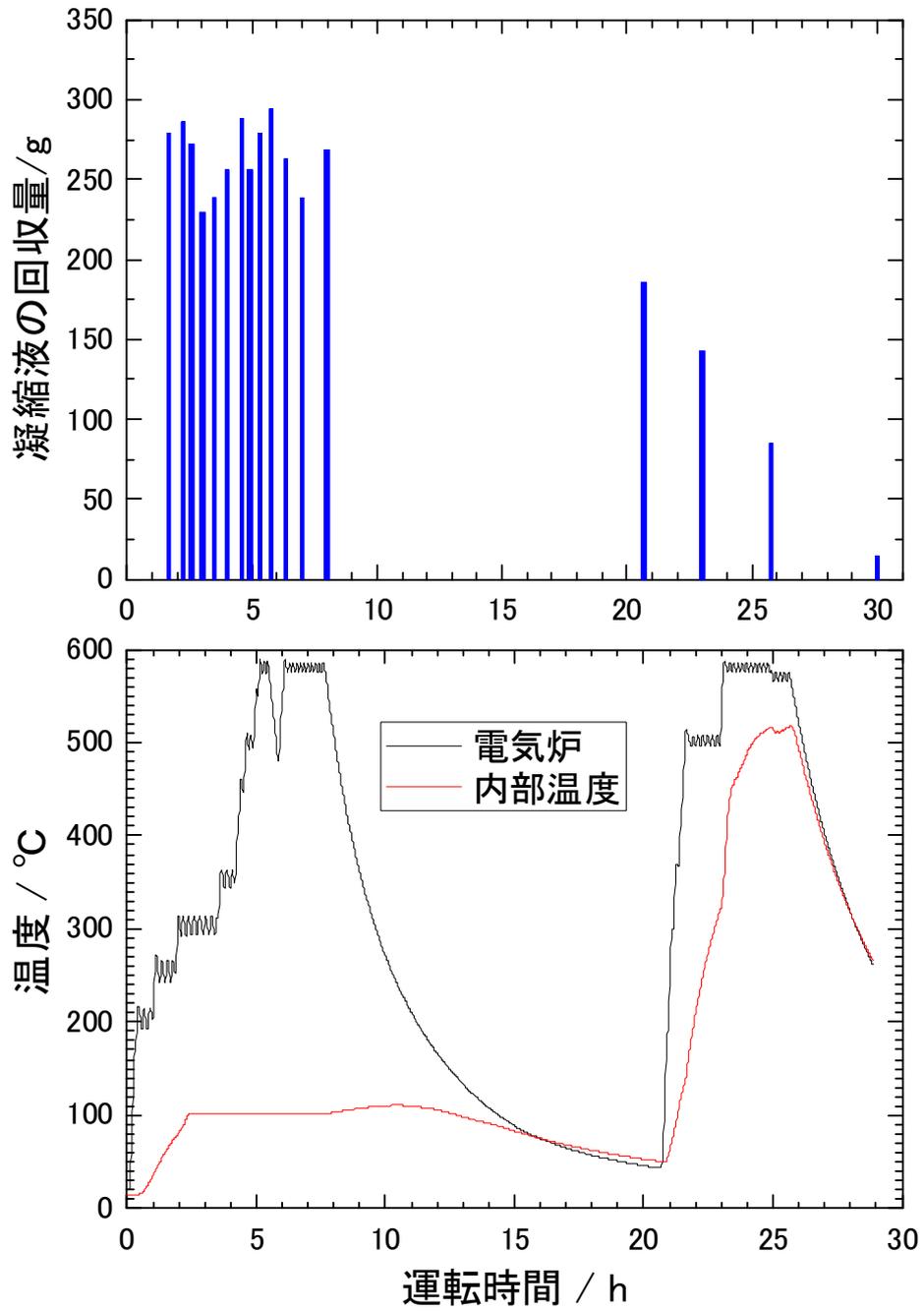


図 3.4-9 加熱工程での温度履歴と凝縮液の回収量

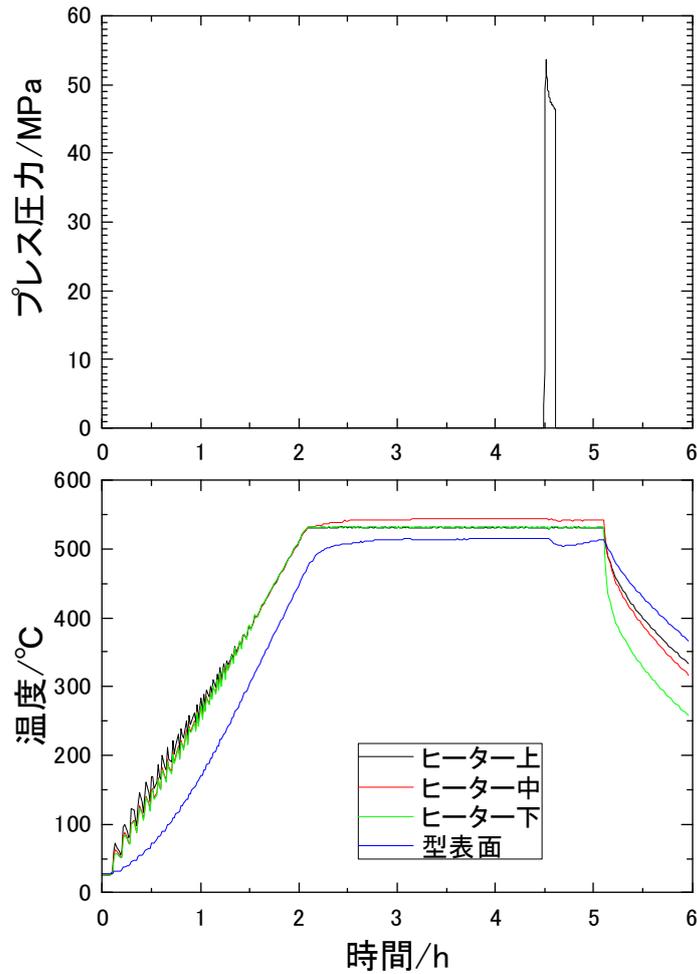
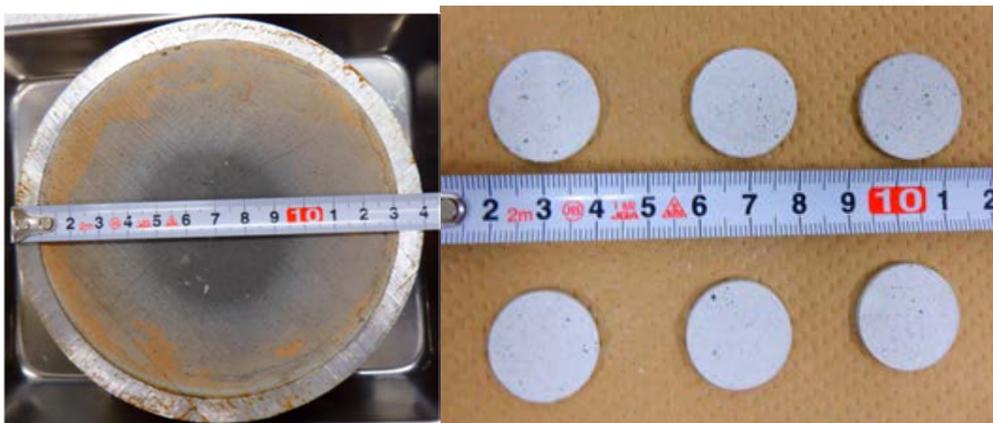


図 3.4-10 ホットプレスでの温度履歴と圧力の変化



(a) 切断した固化体

(b) 浸出試験のサンプル

図 3.4-11 固化体の切断面と切り出した浸出試験用サンプル

(B) 浸出試験

3.2.2(3)②の浸出試験の方法と同様の試験を実施した。使用したリン酸塩化合物の固化体は、図 3.4-11(a)と図 3.4-11(b)のような切り出した円柱 ($\phi 20$ mm) を用いた。固化体の寸法を表 3.4-5 に示す。

表 3.4-6 に示すような固化体中の元素量になった。浸出試験条件として、積算時間と溶液量を表 3.4-7 に示す。浸出液中の元素濃度を ICP-MS 装置や原子吸光分光装置で定量して、式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)から L 値を求めた。

表 3.4-5 工学規模製造試験で作製したリン酸塩化合物固化体の浸出試験で用いた試料

Run	W (g)	D (mm)	H (mm)	SA (cm ²)
ENG-1	0.99	20.0	1.97	7.52
ENG-2	1.08	20.0	2.08	7.59
ENG-3	0.97	20.0	2.01	7.55

表 3.4-6 工学規模製造試験で作製したリン酸塩化合物固化体中の各元素量

Run	Fe	Sr	Ca	Mg	Cs	Na	P
	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)
ENG-1	6.2×10^{-4}	8.0×10^{-6}	7.4×10^{-4}	3.3×10^{-3}	4.1×10^{-9}	6.9×10^{-5}	6.2×10^{-3}
ENG-2	6.8×10^{-4}	8.7×10^{-6}	8.1×10^{-4}	3.6×10^{-3}	4.5×10^{-9}	7.5×10^{-5}	6.8×10^{-3}
ENG-3	6.1×10^{-4}	7.8×10^{-36}	7.3×10^{-4}	3.3×10^{-3}	4.1×10^{-9}	6.8×10^{-5}	6.1×10^{-3}

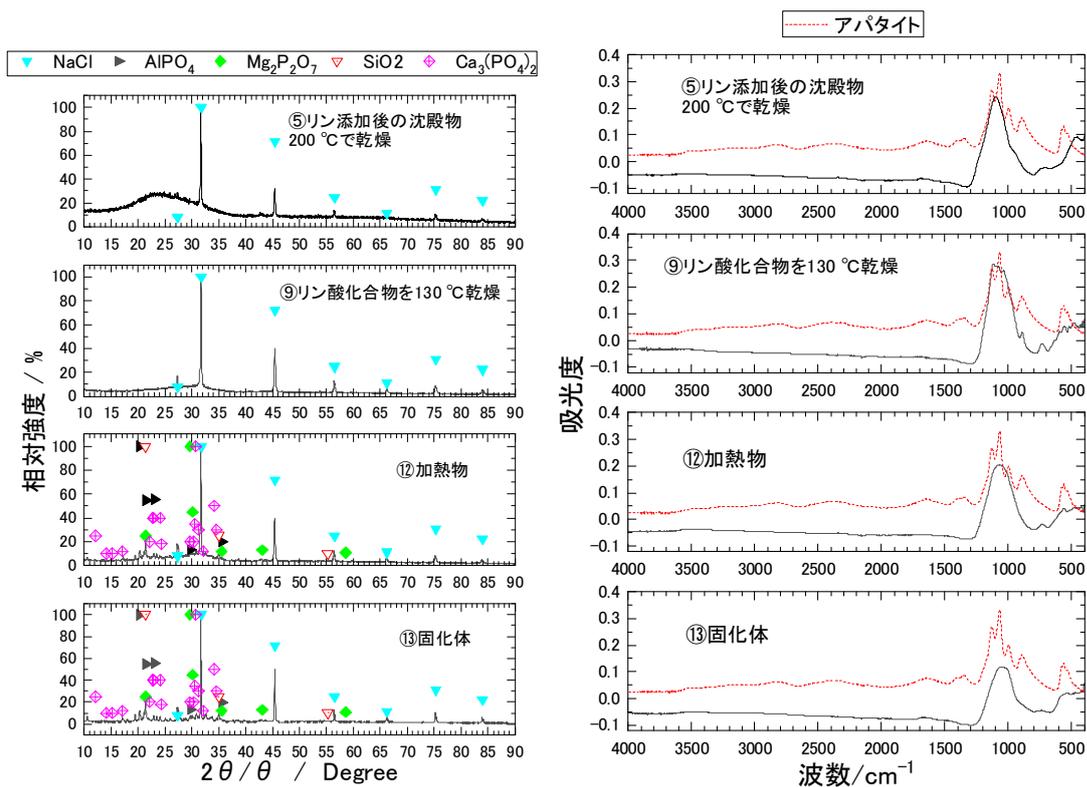
表 3.4-7 工学規模製造試験で作製したリン酸塩化合物固化体の浸出試験における浸出液交換の積算時間と浸出溶液量

積算時間		ENG-1	ENG-2	ENG-3
(s)		浸出液量 (cm ³)	浸出液量 (cm ³)	浸出液量 (cm ³)
リンス	30	75.8	75.9	75.7
1 h	3630	75.1	75.6	75.3
3 h	14430	75.1	75.7	75.2
6 h	36030	75.3	75.3	75.8
12 h	79230	74.9	75.9	74.9
1 day	165630	74.9	75.5	75.6
2 day	338430	74.9	76.1	75.3
3 day	597630	74.6	76.0	75.8
4 day	943230	75.2	-	-

② 工学規模製造試験の結果と考察

(A) 各工程の固体化合物

洗浄工程のリン酸塩化合物を 130 °C 乾燥させた試料、加熱物、固化体の 3 つの試料の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) を図 3.4-12 に示し、小規模プロセスフロー試験 (ゼオライト処理なし) の結果と合わせて、表 3.4-8 にまとめた。



(a) 粉末 XRD パターン

(b) 赤外線吸収スペクトル

図 3.4-12 工学規模製造試験のリン酸塩化合物の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR)

表 3.4-8 工学規模製造試験と小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理なし）の固体試料の粉末 XRD パターンと赤外線吸収スペクトル (IR) の結果

工程	小規模プロセスフロー試験 (ゼオライト処理なし)		工学規模製造試験	
	XRD	IR	XRD	IR
⑤ リン添加後 リン酸塩化合物	なし	なし	NaCl、非晶質	PO ₄ 600 cm ⁻¹ 1050 cm ⁻¹
⑨ リン酸化合物	非晶質	PO ₄ 600 cm ⁻¹ 1050 cm ⁻¹	NaCl、非晶質	PO ₄ 600 cm ⁻¹ 1050 cm ⁻¹
⑫ 加熱物	非晶質、 Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄) ₆	PO ₄ 600 cm ⁻¹ 1050 cm ⁻¹	NaCl、SiO ₂ 、AlPO ₄ 、 Mg ₂ P ₂ O ₇ 、Ca ₃ (PO ₄) ₂	PO ₄ 600 cm ⁻¹ 1050 cm ⁻¹
⑬ 固化体	非晶質、 Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄)、 Mg ₂₁ Ca ₄ Na ₄ (PO ₄) ₁₈	PO ₄ 600 cm ⁻¹ 1050 cm ⁻¹	NaCl、SiO ₂ 、AlPO ₄ 、 Mg ₂ P ₂ O ₇ 、Ca ₃ (PO ₄) ₂	PO ₄ 600 cm ⁻¹ 1050 cm ⁻¹

粉末 XRD パターンでは、すべての試料から NaCl が検出され、模擬沈殿物に含まれる NaCl と NaOH の中和によって生じた NaCl が残留したものと考えられた。小規模プロセスフロー試験では、洗浄回数が 5 回以上だったが、今回は、2 回であったため、洗浄しきれず残った NaCl が固化体にも検出された。Na₂HPO₄ を添加後のリン酸塩化合物 (pH=3) は、NaCl 以外は非晶質であった。⑤のリン酸塩化合物では、NaCl 以外は非晶質になったが、⑫の加熱物と⑬の固化体では、NaCl 以外に、SiO₂、AlPO₄ が検出されたが、これはゼオライトカラムを酸性溶液で通したことから、ゼオライトの一部が溶解して Al³⁺イオンと PO₄ が反応したものと考えられた。1 回目のカラムを通した溶液から、Al が約 5000 ppm も検出されたことから示唆される。また、SiO₂ は、ゼオライトの成分であることから、ゼオライト由来と考えられた。その他の化合物としては、Mg₂P₂O₇ と Ca₃(PO₄)₂ が検出されたが、Mg₂P₂O₇ は、令和 2 年度の工学規模製造試験でも確認された化合物であった。

小規模プロセスフロー試験の固体試料 (加熱物、固化体) では、Na₂CaMg₇(PO₄)、Mg₂₁Ca₄Na₄(PO₄)₁₈ の化合物が確認されているが、非晶質のピークパターンが支配的であるのに対して、工学規模製造試験では、Mg₂P₂O₇ と Ca₃(PO₄)₂ が確認されており、温度の偏りにより結晶化は 500 °C でも進んだと考えられた。一方、鉄を含むリン酸塩化合物の XRD パターンは確認されていないことから、これらの化合物は非晶質と推定された。

一方、赤外線吸収スペクトル (IR) では、3500 cm⁻¹ 付近の OH ピークは確認されず、脱水していると考えられた。また、700~1000 cm⁻¹ のピーク形状は、アパタイトとは異なるピークになっていることから、アパタイトは生成していないと考えられた。

図 3.3-79 のゼオライト処理なしの小規模試験と比較すると、小規模試験では、結晶化のピークが小さいために非晶質のピークが確認できたが、工学規模製造試験では、NaCl の不純物のピークが大きく、特に Fe のリン酸塩化合物のピークが確認されなかったことから、非晶質のピークは確認できなかったと考えられた。

(B) 固化体の SEM 画像

工学規模製造試験の固化体の SEM 画像を図 3.4-13 に示す。図 3.3-80 の小規模プロセスフロー試験 (ゼオライト処理なし) の固化体を SEM で観察した画像と比較すると、20000 倍まで拡大した場合、ゼオライト処理なしの小規模プロセスフロー試験の固化体と工学規模の固化体とほぼ同じような、粒径と空孔が観察された部分と工学規模製造試験の粒径が大きい粒子が確認された部分があった。工学規模製造試験の固化体より小規模試験プロセスフローの固化体の粒径が揃っていた。このことは、小規模プロセスフロー試験の固化体では、ほとんど非晶質であるのに対して、工学規模製造試験の固化体では、Mg₂P₂O₇ や AlPO₄ などの結晶が確認されたことによる影響が推定された。

工学規模製造試験の固化体の EDX 画像を図 3.4-14 に示す。EDX マッピングから、固化体に元素の偏りは確認されなかった。図 3.3-81 のゼオライト処理なしの小規模プロセスフロー試験の固化体と同様に、粒子が小さいため、結晶の違いまで区別できなかったためと考えられた。また、工学規模製造試験の固化体では、Si や Al が検出されたが、これは、ゼオライト由来の元素と考えられた。Cl が検出されたことは、洗浄の不足による NaCl 由来の Cl と考えられた。

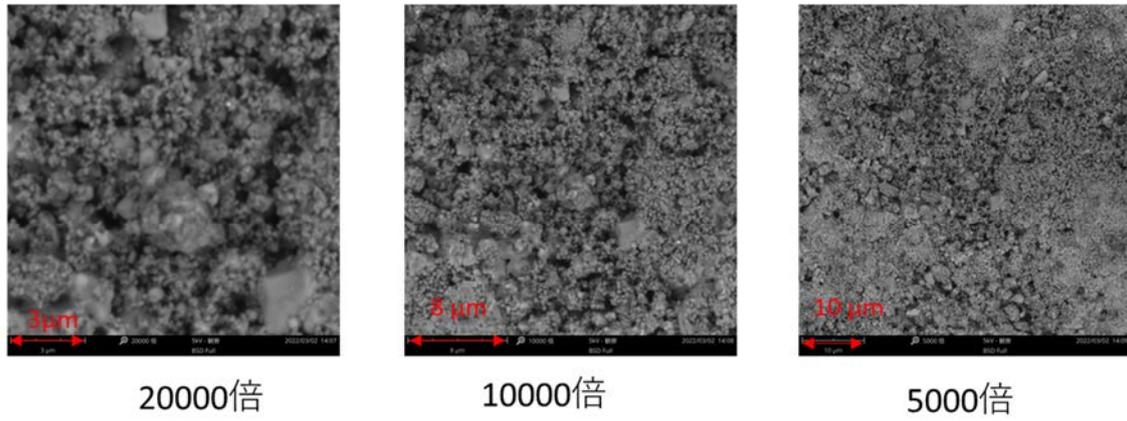


図 3.4-13 工学規模製造試験の固化体の SEM 画像

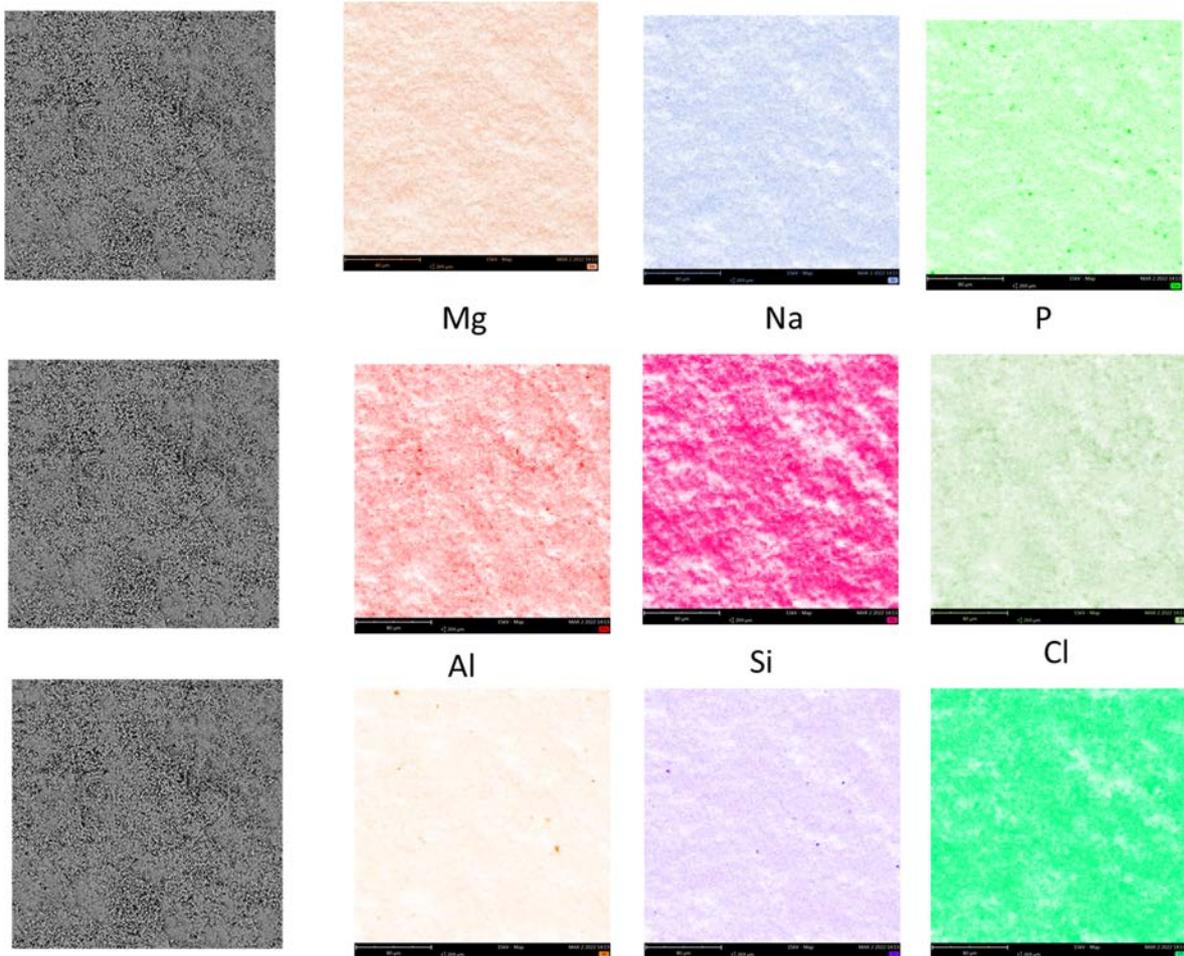


図 3.4-14 工学規模製造試験の固化体の EDX マッピング

(C) 物質収支

各工程別の元素の物質収支を表 3.4-9 に示す。Na 以外の元素は、模擬沈殿物として添加した量を 100%とした。Na については、合成工程において Na_2HPO_4 と NaOH を添加したため、NaOH 添加後を 100 %とした。図 3.4-8 のフローシートの溶液や沈殿物を番号で表記した。溶解液をゼオライトカラム 1 に通水した後の溶液 (②) の分析結果から Cs の吸着が不十分であることが示された。また、Fe や Ca などがゼオライトから溶出した。そこで、1.7 kg の Na_2HPO_4 を投入して、pH=3 程度にすると、Fe は、50%、Sr は 69%、Ca は 10%、Mg は 1.6%、Cs は 12% がリン酸塩化合物 (⑤) として沈殿した。③と④の溶液は、カラム 2 に通水し、回収した溶液 (⑥) では、Cs が最小検出限界未満になった。⑥の溶液を NaOH で中和することでリン酸塩化合物が沈殿した。中和後のろ液 (⑦) 中に含まれる Fe、Sr、Ca、Cs は 0.1%以下、Mg は 0.23%となった。洗浄工程では、⑤のリン酸塩化合物と合成工程で生成したリン酸塩化合物を合わせて洗浄した。洗浄液 (⑧) 中に含まれる Fe、Sr、Ca、Cs は 0.2%以下になったが、Mg や Cs は 2%前後が洗浄液に移行した。洗浄後のリン酸塩化合物 (⑨) 中の Fe、Sr、Ca、Mg は 102~126%となった。100%を超えているのは、カラム 1 で酸性溶液を通したことによってゼオライトから溶出して増えたことによると考えられた。Cs は 0.11%となりほとんどリン酸塩化合物には移行していない。加熱工程後の加熱物中の Fe、Sr、Ca、Mg は、79~93%になった。凝縮液とトラップには、Sr、Ca、Mg、Cs はほとんど検出されなかったが、2.4%の Fe が検出された。これは、リン酸塩化合物を入れた加熱容器に SUS 製容器を使用したため、リン酸塩化合物に含まれる塩化物と鉄が反応して蒸気圧の高い塩化鉄 (FeCl_3) が生成し、容器由来の Fe が凝縮液に移行したと推測された。

表 3.4-9 令和3年度の工学規模製造試験のリン酸塩化合物固化体の元素の物質収支

工程	ALPS 模擬沈殿		元素	Fe	Sr	Ca	Mg	Cs	Na※1	Na※2	P
			mol	1.19	0.02	1.73	7.04	0.01	5.76	59.35	-
	投入量		%	100	100	100	100	100	-	100	100
溶解	①	溶解液	%	111	95.8	107	91.8	92.9	-	10.5	-
吸着	②	カラム1後の溶液	%	164	97.3	119	103	55.7	-	16.8	-
	③	Na ₂ HPO ₄ 添加後の溶液	%	49.2	19.3	50.3	61.3	34.1	-	3.1	27.1
	④	カラム2前の溶液	%	16.6	12.2	13.9	9.3	7.9	-	1.5	6.5
	⑤	沈殿物	%	50.3	68.8	10.0	1.6	11.7	-	4.8	40.6
合成	⑥	カラム2後の溶液	%	19.3	17.2	28.4	26.8	N.D.	-	53.0	13.0
洗浄	⑦	ろ液	%	6.9×10^{-3}	4.0×10^{-3}	5.6×10^{-2}	0.23	1.0×10^{-2}	-	33.1	3.1
	⑧	洗浄液	%	1.8×10^{-3}	2.3×10^{-2}	1.6×10^{-1}	2.5	2.6	-	26.4	9.2
	⑨	沈殿物	%	126	102	105	118	0.11	-	0.33	103
加熱	⑫	加熱物	%	93.2	78.5	81.3	85.6	0.10	-	0.16	73.3
	⑩+ ⑪	凝縮液+ トラップ	%	2.4	6.1×10^{-5}	9.6×10^{-4}	4.3×10^{-5}	2.6×10^{-4}	-	1.4×10^{-4}	3.0×10^{-4}
固化	⑬	固化体	%	91.0	72.1	74.6	82.3	0.10	-	0.20	72.3

※1：模擬沈殿物中の Na 添加量

※2：模擬沈殿物、リン酸塩及び NaOH の合計の Na 量

N.D.：検出限界未満

加熱物 (⑫) と固化体 (⑬) の物質収支が、72~93%と、28~7%小さい理由としては、洗浄工程までに回収したリン酸塩化合物の半分を加熱工程で加熱処理しており、リン酸塩化合物の均一性が不十分であったためと考えられた。

(D) 浸出試験

回収した浸出液を ICP-MS 装置及び原子吸光で溶液中の元素濃度を分析し、各元素の α を算出した。積算時間の平方根（積算時間） $^{1/2}$ と各元素の α の関係を図 3.4-15 に示す。直線のプロットの傾きが変わらない時間範囲について、最小二乗法で傾き（ m ）を求めた。この傾きから式(2-2)と式(2-3)を用いて、核種移動を表す L 値を計算した。その結果を表 3.4-10 に示す。

令和 3 年度の工学規模のリン酸塩化合物の固化体については、Fe、Sr、Ca、Mg、P の L 値は、米国 NRC の低レベル放射性廃棄物の基準[9]である 6 以上となったが、Cs と Na については、それぞれ $L=4.2$ と $L=3.8$ となり、基準以下となった。図 3.4-15 の各元素の α と（積算時間） $^{1/2}$ の関係を見ると、浸漬時間が 1 時間（（積算時間） $^{1/2}=60$ ）での Cs と Na の α が大きく、それ以降の傾きは小さい傾向があった。今回の洗浄工程は 2 回と少なかったことが、Cs や Na の浸出液への溶出量が増えた要因と考えられた。Cs や Na について高い L 値を得るには、洗浄工程の最適化が必要である。一方、 L 値が 6 以上である Fe、Sr、Ca、Mg、P については、洗浄回数の影響は小さいと考えられた。

小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理）では、すべての元素で、 $L=6$ 以上になり、工学規模製造試験の固化体より L 値が大きかった。この差は、洗浄工程での洗浄不足が要因と考えられた。

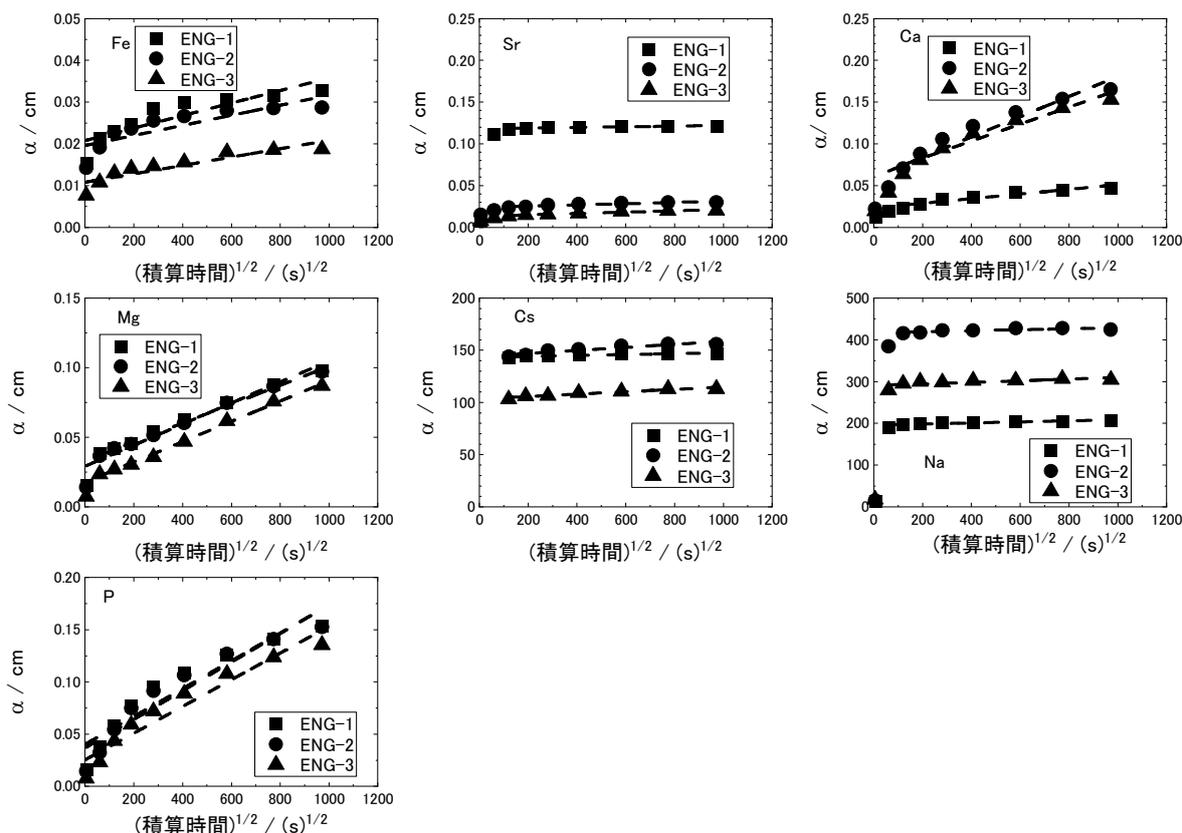


図 3.4-15 工学規模製造試験の固化体の各元素の α と（積算時間） $^{1/2}$ との関係

表 3.4-10 令和3年度の工学規模製造試験のリン酸塩化合物固化体のL値

	ENG-1		ENG-2		ENG-3	
	μ	δ	μ	δ	μ	δ
Fe	9.8	0.9 -0.4	10.0	1.2 -0.5	10.2	0.6 -0.4
Sr	10.9	0.7 -0.4	10.4	0.6 -0.3	10.3	0.4 -0.2
Ca	9.3	0.4 -0.3	8.0	0.4 -0.3	8.1	0.4 -0.2
Mg	8.4	0.3 -0.2	8.5	0.1 -0.1	8.4	0.1 0.0
Cs	4.9	0.7 -0.4	3.8	0.7 -0.3	4.0	0.5 -0.3
Na	3.9	1.3 -0.5	4.0	3.0 -0.6	3.6	1.6 -0.7
P	7.9	0.4 -0.3	7.9	0.4 -0.3	7.9	0.4 -0.2

水色 : $L > 6$ 、ピンク : $L < 6$

(E) 工学規模製造試験を踏まえたプロセス検討

図 3.4-8 の工学規模製造試験では、酸性溶液をゼオライトカラムに通水したことにより、ゼオライト中の Fe や Ca が溶出した。このことから、ゼオライトに通水する溶液の pH は重要である。そこで、図 3.4-8 のプロセスを改良して、図 3.4-16 に示す、ゼオライトカラムを用いたプロセスを提案した。溶解工程後に Na_2HPO_4 を投入して、pH=3 まで中和し、ゼオライトカラムに通水する。更にゼオライトカラムで Cs を吸着した液を NaOH で中和して pH=8 とし、沈殿したリン酸塩化合物を回収する。洗浄工程では、 Na_2HPO_4 投入により生成したリン酸塩化合物とカラム処理後に NaOH 投入により生成したリン酸塩化合物を混合して水で洗浄し、水溶性の NaCl を洗浄する。その後、500 °C で加熱して結晶水や付着水を脱水したあと、500 °C のホットプレスで固化する。なお、今回の工学規模製造試験では、洗浄工程での洗浄回数が少なく、水溶性の化合物が固化体原料のリン酸塩化合物に混入したため、洗浄工程を最適化する必要がある。

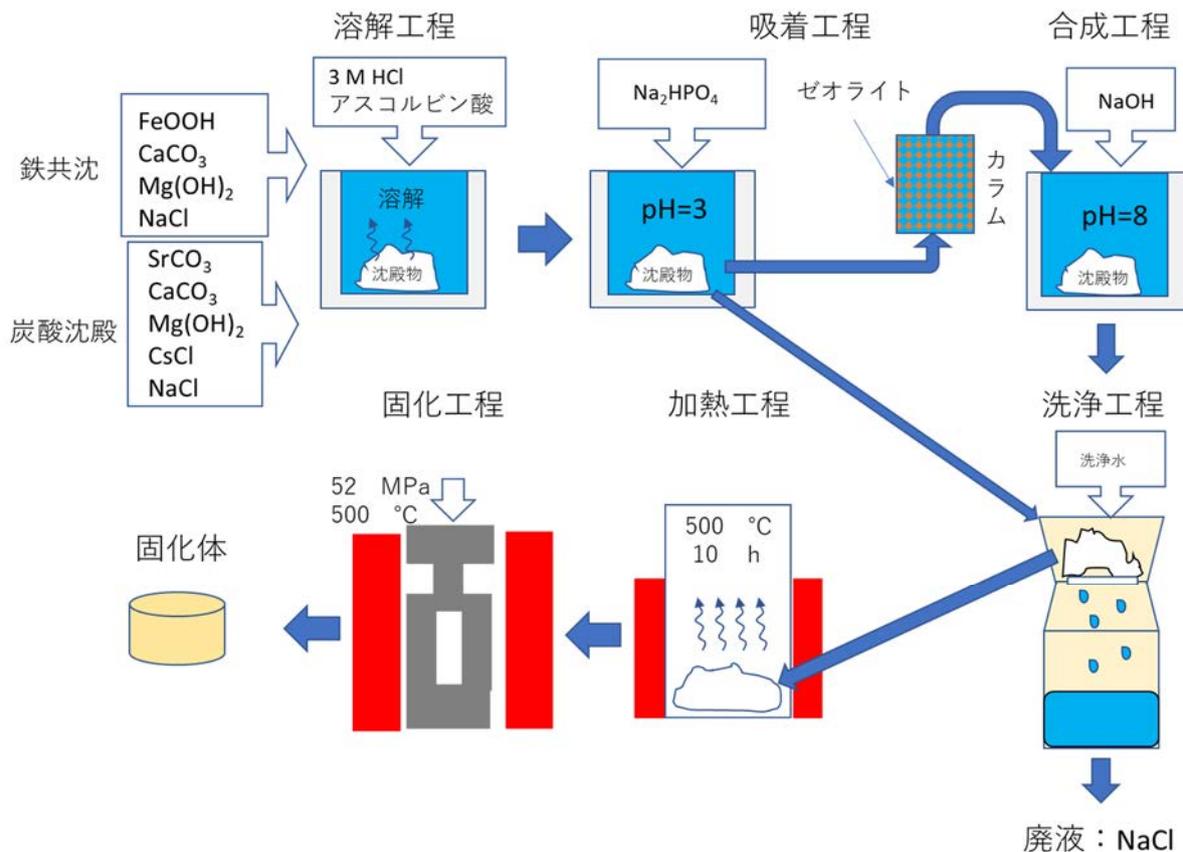


図 3.4-16 ゼオライトカラムを用いたリン酸塩化合物合成プロセス

(F) ガラス固化体とリン酸塩化合物固化体の廃棄物量の比較検討

ガラス固化体の密度とリン酸塩化合物の密度を表 3.4-11 に示す。ホウケイ酸ガラスの密度[18]は $2.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、高レベル固化体の密度[19]は $2.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ である。リン酸塩化合物固化体（アパタイトを含む）の密度は、 $2.4\sim 2.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であり、概ね同等である。そこで、廃棄物量の評価の指標として、ALPS 沈殿廃棄物の固化体への充填量が重要になる。ALPS 沈殿廃棄物として、発生量が多いのは炭酸塩スラリー廃棄物であり、その主成分は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 のアルカリ土類元素である。廃棄物固化体としては、発熱量や放射性物質の量の観点での制限もあるが、ALPS 沈殿物廃棄物の場合は、放射性物質に比べて、大量に Ca や Mg が含まれており、これらの含有量についての制限の影響が大きいと考えた。そこで、ホウケイ酸ガラスに許容できるアルカリ土類元素の量を評価した。例えば、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラス中での添加元素が結晶化に及ぼす影響としては、MgO では 12 mol%まで結晶化や変形、亀裂は生じないが、CaO では 6 mol%で結晶化し、変形や亀裂が生じるとの報告例[20]がある。アルカリ土類元素が大量に入ると、ガラスの結晶化により変形や亀裂が生じる可能性がある。また、ホウケイ酸ガラス中に含まれるアルカリ土類元素の量は 3~16 mol%が適しているとの報告例[21]がある。このことから、ホウケイ酸ガラスのアルカリ土類元素の量を 16 mol%と仮定した。また、ガラス固化体の組成[19]を、既往の研究事例を参考に、1例として、表 3.4-12 に示した。表 3.4-12 には、本研究で得られたリン酸塩化合物の組成の例も示した。本研究ではリン酸塩化合物に含まれるアルカリ土類元素は、約 48 mol%であった。ガラス固化体及びリン酸塩化合物の 1 mol 当たりの重量を計算すると、表 3.4-11 のようになった。ガラス固化体とリン酸

塩化合物の密度をともに $2.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 程度と仮定すると、模擬沈殿物のアルカリ土類 1 mol を固定するために必要な固化体の体積は、ガラス固化体では 180 cm^3 、リン酸塩化合物では 49.8 cm^3 となった。以上のような簡易的な評価から、リン酸塩化合物固化体は、ガラス固化体の 3 割程度の体積で炭酸塩スラリー廃棄物を固化することが可能であり、廃棄物固化体の体積の大幅な低減が期待できると考えられた。

表 3.4-11 ガラス固化体とリン酸塩化合物固化体の廃棄物量の比較

	ガラス固化体	リン酸塩化合物固化体
密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.23~2.74	2.4~2.8
想定密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.4	2.4
1 mol 当たりの重量 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	69.1	57.1
ALPS 沈殿物からのアルカリ土類元素含有量 (mol%)	16	48
ALPS 沈殿物中のアルカリ土類 1 mol 当たりの固化体のモル数 (mol)	6.25	2.10
ALPS 沈殿物中のアルカリ土類 1 mol 当たりの固化体の体積 (cm^3)	180	49.8

表 3.4-12 ガラス固化体とリン酸塩化合物固化体の組成

ガラス固化体		リン酸塩化合物固化体 *4	
化合物	mol%	イオン	mol%
SiO_2	45.0	Fe^{2+}	5.7
B_2O_3	11.8	Sr^{2+}	0.1
Al_2O_3	2.8	Ca^{2+}	10.1
Li_2O	5.8	Mg^{2+}	37.5
CaO *1	3.1	Cs^+	-
ZnO	2.1	Na^+	5.0
Na_2O	9.4	PO_4^{3-}	41.6
CaO *2	3.2	-	-
MgO *2	12.8	-	-
$\text{FP}(\text{Nd}_2\text{O}_3)$ *3	3.8	-	-

*1：ガラス固化体の基本組成の CaO

*2：ALPS 沈殿物の CaO 、 MgO

*3：FP は Nd_2O_3 で換算

*4：小規模プロセス試験（ゼオライト処理なし）の組成

3.4.4 まとめ

令和2年度のアパタイト固化体について、ANSI/ANS-16.1に準拠した浸出試験を実施し、 L 値を測定した。Fe、Sr、Ca、Mg、Pの L 値は、米国NRCの低レベル廃棄物の基準である6以上となった。一方、CsやNaの L 値は、6以下になった。

令和2年度では圧縮缶でのホットプレスは実施できなかったが、令和3年度は、圧縮缶のバルブ位置を改良して実施した。圧縮缶でのホットプレスでも、アパタイトの固化体を製造することができた。実用機で有望とされる圧縮缶でのホットプレスを採用できる見通しが得られた。

約1 kgの模擬沈殿物を用いて、ゼオライトカラムでのCs吸着処理を取り入れたリン酸塩化合物合成プロセス試験を行い、847 gの固化体を作製した。この固化体について、ANSI/ANS-16.1に準拠した浸出試験を実施し、 L 値を測定した。Fe、Sr、Ca、Mg、Pの L 値は、米国NRCの低レベル廃棄物の基準である6以上となった。一方、CsやNaの L 値は6以下となった。この要因として、今回の工学規模試験では、洗浄工程でのリン酸塩化合物の洗浄回数が少なく、水溶性の化合物が固化体に混入したためと考えられた。洗浄工程の最適化を行っていく必要がある。

3.5 アパタイト固化体の水素発生試験（連携先：原子力機構）

3.5.1 目的

各機関で検討・構築した、ALPS 沈殿系廃棄物などの水処理二次廃棄物に対するアパタイト合成フローにより、合成・作製されたアパタイトセラミックス成型体などに対して、 γ 線照射試験を実施し、水素収率（G 値）を評価する。

3.5.2 令和3年度の実施内容

令和2年度の試験では、炭酸塩スラリーを出発物質とする合成アパタイトの前駆体（以下、CO 前駆体と略記。）、模擬廃棄物を含有しない合成アパタイトの粉末（以下、合成 NO 粉と略記。）及び普通ポルトランドセメント（以下、OPC と略記。）固化体の G 値を実験的に求めて比較した。その結果、合成 NO 粉及び CO 前駆体ともに OPC 固化体と比較して G 値の抑制が確認されたことから、水素発生に関するアパタイト合成の優位性が示唆された。

この成果並びに各機関においてアパタイトセラミックの合成プロセスフローが構築されたことを受け、下記の事項の確認を目標として γ 線照射試験を実施し、G 値を評価した。

- I OPC 固化体に対する優位性
- II 廃棄物の添加による影響の把握
- III 固化（ホットプレス）による影響の把握
- IV 放射線による合成アパタイトの構造変化への影響の把握

3.5.3 試験方法と試験条件等

(1) 試験対象試料の選定

表 3.5-1 及び表 3.5-2 に示す試料を照射した。放射線による合成アパタイトの構造変化については、これら試料の照射前後のものを測定に供した。OPC は、原子力機構にて作製した固化体（水/セメント比 0.45、28 日間養生）を使用した。

表 3.5-1 照射試料

No.	略称	種類	性状	確認事項*			
				I	II	III	IV
1	CO+FE 前駆体	鉄共沈スラリー・炭酸塩スラリー 混合アパタイト前駆体粉末	粉末成型体				✓
2	CO+FE	鉄共沈スラリー・炭酸塩スラリー 混合アパタイト固化体	固化体	✓	✓		✓
3	CO+FE+Z	鉄共沈スラリー・炭酸塩スラリー・ ゼオライト混合アパタイト固化体	固化体	✓	✓		
4	NO	Ca ヒドロキシアパタイト固化体	固化体	✓	✓	✓	
5	NO 粉	Ca ヒドロキシアパタイト固化体	粉砕物成型体			✓	
6	OPC	OPC	固化体	✓			

* 確認事項の内容は本文を参照

表 3.5-2 照射試料の合成プロセス

出発物質	工程				
	溶解	中和	沈殿・洗浄	加熱	固化
<ul style="list-style-type: none"> 鉄共沈 炭酸塩 	<ul style="list-style-type: none"> アスコルビン酸、 Na₂HPO₄, 3M HCl 添加 	<ul style="list-style-type: none"> 10 M NaOH 添加 	<ul style="list-style-type: none"> pH=8 に調整 H₂O 7 回洗浄 800~1500 rpm、 約 12 h (1 回) 	<ul style="list-style-type: none"> 450~500 °C にて 1.5 h 保持 CO+FE 前駆体 	<ul style="list-style-type: none"> 127 MPa、 300 °C にて 1 h ホットプレス CO+FE
<ul style="list-style-type: none"> 鉄共沈 炭酸塩 ゼオライト 	<ul style="list-style-type: none"> アスコルビン酸、 Na₂HPO₄, 3M HCl 添加 ゼオライト添加 	<ul style="list-style-type: none"> 10 M NaOH 添加 	<ul style="list-style-type: none"> pH=8 に調整 H₂O 5 回洗浄 800~1500 rpm、 約 12 h (1 回) 	<ul style="list-style-type: none"> 480~500 °C にて 3 h 保持 	<ul style="list-style-type: none"> 127 MPa、 300 °C にて 1 h ホットプレス CO+FE+Z
<ul style="list-style-type: none"> 市販カルシウムヒドロキシアパタイト試薬 	-	-	-	<ul style="list-style-type: none"> 600 °C にて 6 h 保持 	<ul style="list-style-type: none"> 127 MPa、 300 °C にて 1 h ホットプレス NO、NO 粉

(2) γ線照射

照射試料はホットプレス処理を行うものを含んでおり、令和 2 年度のγ線照射試験の結果から、水素発生量は更に少なくなることが想定された。そこで、照射セル内の水素濃度を高めるため、装填試料量に対する照射セル内の実行空隙率を減少させるよう試料ホルダーを改造した。照射セル内の内容積をほぼ一定に保ちつつ、装填試料容積を約 1.4 cm³ から約 4.1 cm³ へと約 3 倍に拡張した。改造前後の試料ホルダーを図 3.5-1 に示す。



図 3.5-1 照射セル試料ホルダーの改造

試料 CO+FE (略称の意味は表 3.5-1 参照。以下同様。)、CO+FE+Z 及び NO は提供された固化体を試料ホルダーに重ね合わせて装填した。粉末試料である CO+FE 前駆体及び NO 粉は、粒径 500 μm 未満にふるいがけし、ステンレス製ダイスを使用して成型したものをホルダーに装填した。各試料を装填したホルダーを、図 3.5-2 に示すように照射セルにセットし、

ICF70 銅ガスケット及び左右 2 基のベローズバルブ (Swagelok、SS-2H) を気密境界として照射セルを密封し、 γ 線照射試験に供した。



図 3.5-2 試料を装填した照射セル (密封前)

γ 線照射は、QST 高崎研の ^{60}Co 照射施設の食品棟 2 セルにて行った。QST 高崎研より提供された 2 次元線量率分布図を基に、空間線量率が 1.9 kGy/h となる位置を求め、照射セルを設置した。水素濃度を高めるため、令和 2 年度の試験での照射時間 16 時間を 24 時間に延長して積算線量を約 45 kGy (≈ 1.5 倍) とした。照射セルの改造と照射時間の延長により、照射セル内の水素濃度が令和 2 年度比で ≈ 4.5 倍に高められるものと想定した。積算線量は、照射セルの前面にそれぞれ貼りつけた線量計 (ラジエ工業株式会社、Radix-W) を分析して求めた。

(3) 水素濃度の測定及び G 値の算出

照射後、照射セル内のガスを、ガスタイトシリンジを用いて採取し、ガスクロマトグラフ装置 (ジューエルサイエンス株式会社、GC-3200) に注入して水素濃度を分析した。照射セル内の水素濃度の不均一性を排除するため、1 試料ごとに 5 回のセル内ガスの採取及び水素分析を行い、得られた水素濃度の最大値と最小値を除外した 3 点の平均値を算出し、その照射による水素濃度とした。得られた水素濃度を基に照射セル中の水素物質質量 N (mol) を求め、試料重量 m (kg)、積算線量 I (Gy) を用いて以下の式(4-1)より G 値を算出した。ここで N_A はアボガドロ定数 (1/mol) である。

$$G \text{ 値 (1/100eV)} = \frac{N \text{ (mol)} \times N_A \text{ (1/mol)} \times 1.6 \times 10^{-17} \text{ (J)}}{m \text{ (kg)} \times I \text{ (Gy)}} \quad \text{式(4-1)}$$

(4) 試料中の水分量の測定

放射線による水素ガス発生には、試料中の水分量が大きく寄与していることが想定される。この関係性を確認するため、試料が含有する水分量を熱重量・示差熱分析 (以下、TG-DTA と略記。) により行った。装置はセイコーインスツル株式会社製 TG-DTA7200 を使用した。予め粉碎した試料をふるいがけし、粒径 125 μm 未満の粉末を測定した。測定に当たっては、セメント分野での自由水と結合水の評価方法に準じ、昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて、常温 \sim 105 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温して 10 分間維持したのち、同じ昇温速度で 600 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。各試料 1 種類につき未照射試料 1 個と照射済み試料 3 個の TG-DTA 測定を行い、それぞれの水分率を評価した。

OPC 固化体とアパタイト固化体の TG-DTA 測定結果を、図 3.5-3 に示す。OPC 固化体では、105 °C 付近で現れる変曲点を境として、常温～105 °C における重量変化を自由水率、105 °C～600 °C における変化を結合水率、常温～600 °C における変化を全水分率とそれぞれ定義した。一方、アパタイト固化体では重量の変化がかなり小さくなっているが、同様に 105 °C 付近で変曲点が現れていることから、OPC 固化体と同じ水分率の定義を用いた。図 3.5-3(a) の場合、OPC の水分率は、自由水率 9.6%、結合水率 14.1%、全水分率 23.7% である。同様に図 3.5-3(b) の試料 CO+FE の水分率は、自由水率 0.8%、結合水率 2.0%、全水分率 2.8% となる。

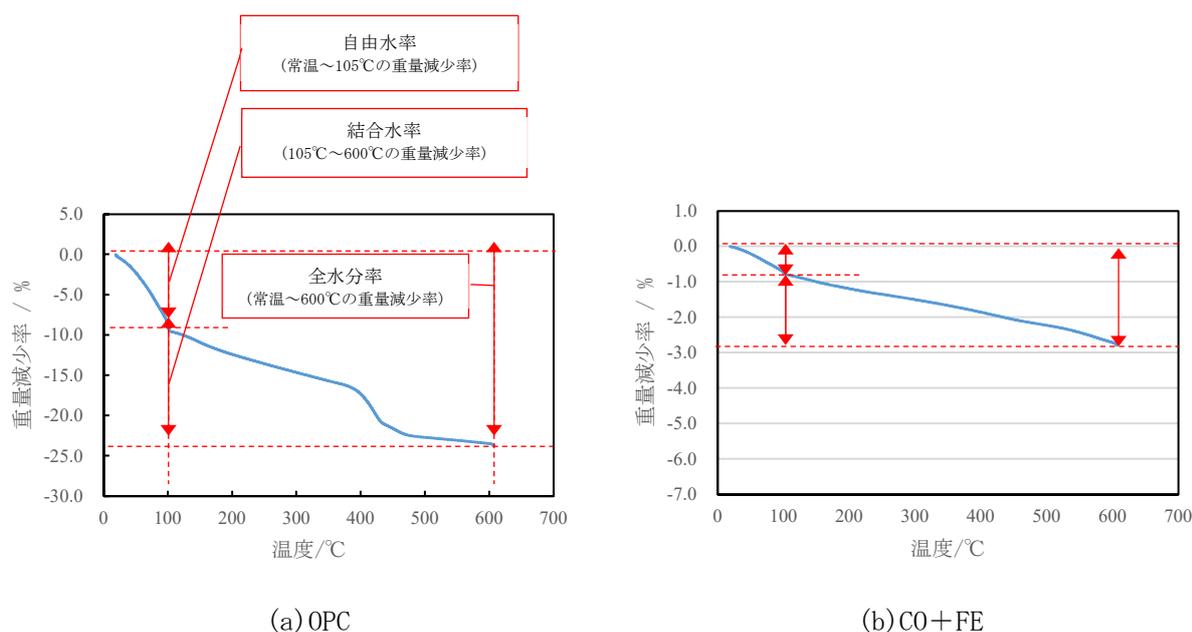


図 3.5-3 照射試料の TG-DTA 測定データ

(5) アパタイトの構造分析

放射線によるアパタイト固化体構造への影響を確認するため、試料の構造分析を XRD により行った。装置は株式会社リガク製 Ultima IV を使用した。試料は、固化体を粉碎し、ふるいにより粒径 125 μm 未満の粉末を得、0.2 mm 深さのガラス試料板に充填して測定した。Cu 管球を電圧 40 kV、電流 20 mA で使用し、走査範囲を 10°～90° とした。鉍物相ピークの同定には株式会社リガク製 PDXL を使用した。

3.5.4 結果と考察

(1) アパタイトの水素発生特性に係る検討

NO 粉を除く試料の G 値を図 3.5-4 に示す。点線より左側の試料は廃棄物混合系試料、点線より右側は廃棄物非混合系試料である。

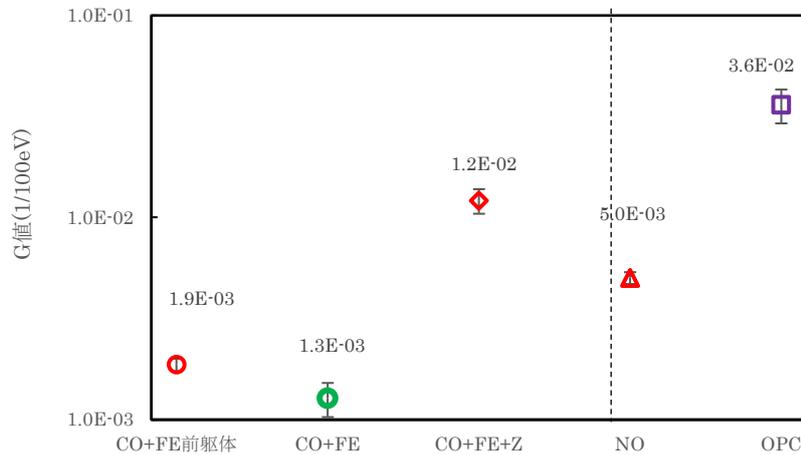


図 3.5-4 γ 線照射による G 値

アパタイト系の CO+FE 前駆体、CO+FE、CO+FE+Z 及び NO はいずれも OPC より G 値が低いことが分かり、アパタイトの OPC 固化体に対する水素発生特性の優位性が確認された。G 値は、CO+FE で約 30 分の 1 となり最大の効果が得られ、ゼオライトを含む試料 CO+FE+Z では約 3 分の 1 に減じられるに留まった。

混合する廃棄物の影響に関し、CO+FE 及び CO+FE+Z と、NO の G 値を比較すると、CO+FE < NO < CO+FE+Z の関係にあり、混合する廃棄物種により水素発生特性が変化することが確認された。

このような違いを生ずる原因として、含有される水の量と水の存在形態の違いが考えられる。TG-DTA により求めた試料中の水分量の測定結果を用い、図 3.5-5、図 3.5-6、図 3.5-7 に照射前試料中の自由水率、結合水率及び全水分率と G 値の関係を示す。アパタイト系の試料では、ゼオライトを含む CO+FE+Z 試料が他に比べて自由水率が大きいことが分かる。CO+FE+Z 試料は、加熱工程において 450 °C~500 °C で 3 時間保持したのち、固化工程では 300 °C で 1 時間保持されている。ゼオライトに保持された自由水は上記条件での加熱によっては蒸発しにくく、それによりアパタイト固化体の水素発生特性の優位性が相対的に減少したと考えられる。

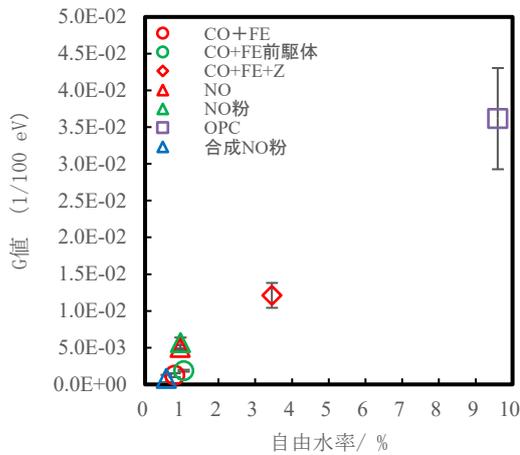


図 3.5-5 未照射試料の自由水率と G 値

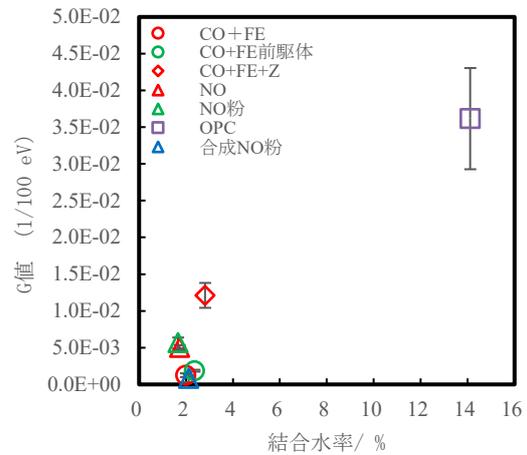


図 3.5-6 未照射試料の結合水率と G 値

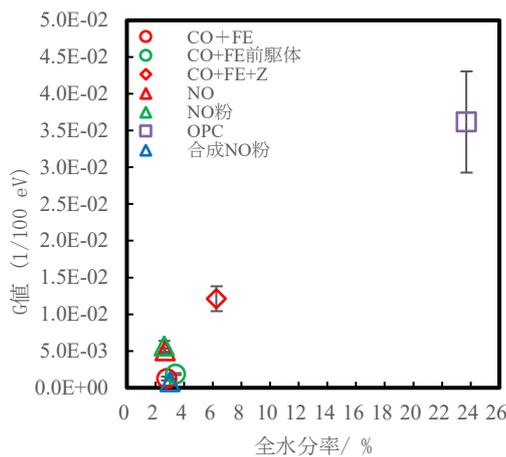


図 3.5-7 未照射試料の全水分率と G 値

ここで、CO+FE+Z 試料のアパタイト：ゼオライトの比率は 1：4.5 と大部分をゼオライトが占めている。そのような条件においても OPC 固化体と比べて水素発生の優位性があることが確認された。

水の割合と G 値はおおよそ相関する関係にあり、図 3.5-5 に示した固化体中の自由水率で相関が良好であり、支配的である可能性が示唆された。

図 3.5-4 に示した CO+FE と CO+FE 前駆体の G 値を比較すると、CO+FE の値の方が CO+FE 前駆体より若干低い。この理由には、固化工程の操作（ホットプレス）が加えられて固化体内の水分量が更に減少し、結果として G 値が低くなったことが考えられる。また、NO と NO 粉の G 値を比較すると、両者で著しい差異はないことから、アパタイト固化体のガス閉じ込め性は、今回の試料の寸法では違いが認められなかった。

(2) アパタイトの耐放射線性能の確認

照射前後の XRD 測定結果の例として、図 3.5-8(a)に試料 CO+FE、図 3.5-8(b)に CO+FE+Z の XRD パターンをそれぞれ示す。いずれのアパタイトも照射前後でピーク及びパターンに著しい変化は確認されなかった。また、CO+FE 前駆体、NO、NO 粉についても、同様に XRD パターンを得たが、ピーク及びパターンに著しい変化は確認されなかった。

以上より、照射前後におけるアパタイト構成相の変化はなく、アパタイト固化体の耐放射線性が高いことが確認された。

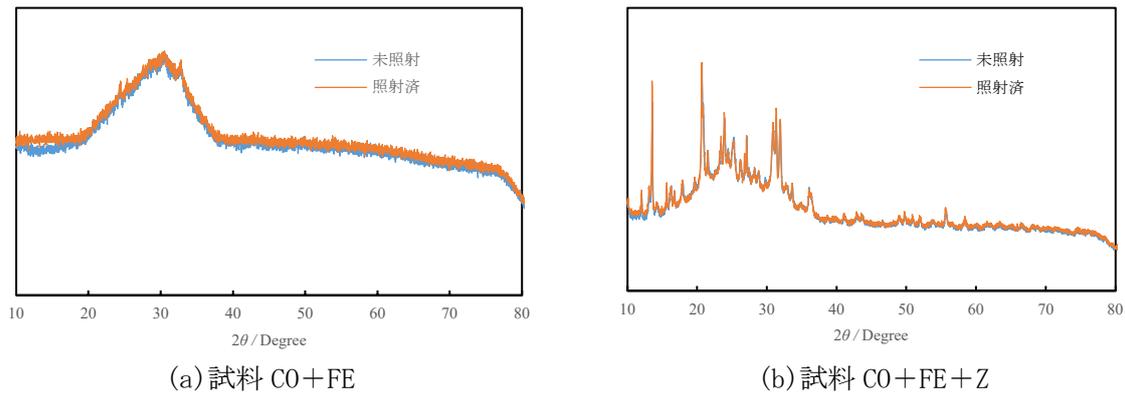


図 3.5-8 照射前後に測定した XRD パターン

3.5.5 まとめ

各機関において構築されたアパタイトセラミックスの合成プロセスフローで作製された、各種のアパタイト固化体などの試料を対象に水素収率 (G 値) を実験的に求めた。その結果、アパタイト固化体は OPC 固化体に対して G 値が低く抑えられ、水素安全の観点で有利であることが改めて確認されるとともに、固化体中の水分量、特に自由水により水素発生が支配されている可能性が高いことが示唆された。また、アパタイトの耐放射線性が高いことを確認した。

これらより、水処理二次廃棄物をアパタイト処理した固化体の水素発生に関する特性を明らかにし、また、OPC に対する優位性を示すことができた。

3.6 アパタイト実規模製造装置の基本設計

3.6.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要）

令和2年度の検討において、アパタイト固化の基本プロセスと各プロセスにおける課題点の整理を行った。基本プロセスは主に「酸溶解工程」、「沈殿生成工程」、「脱水・乾燥工程」及び「ホットプレス工程」の4つの工程から成る。図3.6-1に、令和2年度に検討した基本プロセスに基づくアパタイト実規模製造装置の全体設備概念図を示す[4]。

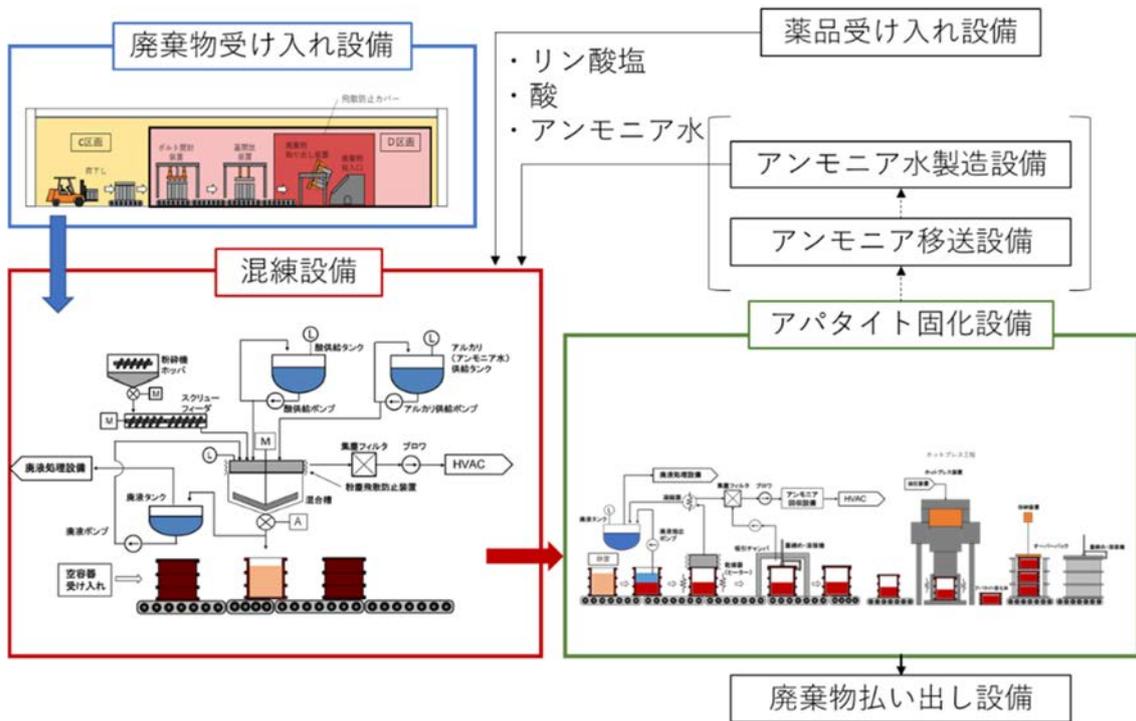


図 3.6-1 令和2年度検討におけるアパタイト実規模製造装置全体設備概念図[4]

令和2年度に検討したアパタイト固化の各プロセスについて、以下の特徴及び課題が挙げられた。

「酸溶解工程」では、ALPS 沈殿系廃棄物である炭酸塩スラリーまたは鉄共沈スラリーとリン酸塩を混合し、高濃度の酸（5.5 M HCl）によって溶解させる。試験の結果から、 PO_4 をカチオンに対するモル比で 0.9 以上加えることが推奨された。また、高濃度酸の使用による設備の腐食対策が課題として挙げられた。

「沈殿生成工程」では、酸溶解後に pH が 8~10 程度になるまでアンモニア水を滴下し、沈殿を生成させる。この際、リン酸をカチオン/リン酸塩の比が約 1.1 を下回るように加えることで Sr を全量沈殿させることが可能であるが、Cs が液相に残留することが課題として挙げられた。

「酸溶解工程」及び「沈殿生成工程」については、容器内で操作を行うインドラム式の検討も行ったが、酸を使用することによる容器腐食性の観点と、容器へのアパタイト前駆体の充填率向上の観点からアウトドラム式を主案とした。

「脱水・乾燥工程」では生成した沈殿を水相と分離し、沈殿の乾燥を行う。沈殿と水相を分離する方法は、実規模装置において操作が容易であることからデカンテーションで行うこととした。また、脱水・乾燥工程における廃液の発生が課題として挙げられた。

「ホットプレス工程」では、乾燥後の沈殿（リン酸塩化合物）を昇温しながら圧縮する。試験結果から 300 °C 以上、200 MPa 以上の一軸圧縮で緻密な固化体が得られることが想定される。ホットプレス工程においては粉体の飛散防止が課題として挙げられた。

3.6.2 令和3年度実施内容及び成果

(1) 実規模プロセスの検討

上記の基本プロセスにおける課題を考慮しつつ、小規模プロセスフロー試験及び工学規模製造試験の条件と結果を踏まえ、実規模製造プロセスに対し以下のプロセスの見直しを行った。プロセスフローの変更を踏まえたアパタイト固化体の実規模製造装置全体に対する変更点を図 3.6-2 に、特に混練設備の機器構成の変更点を図 3.6-3 に示す。

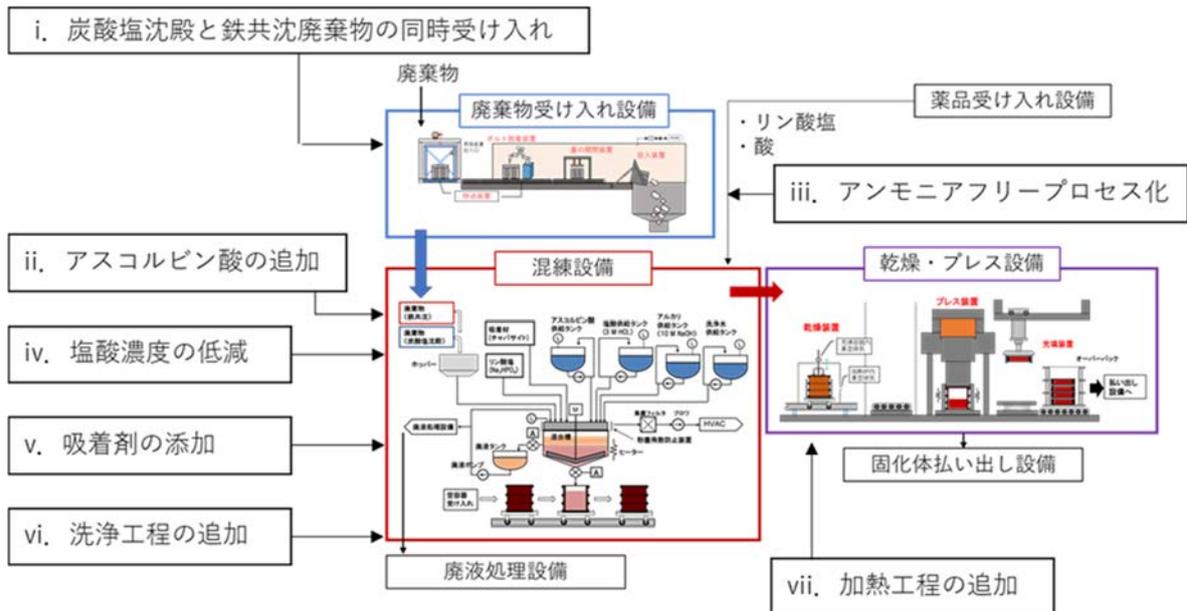


図 3.6-2 実規模製造装置全体に対する変更箇所

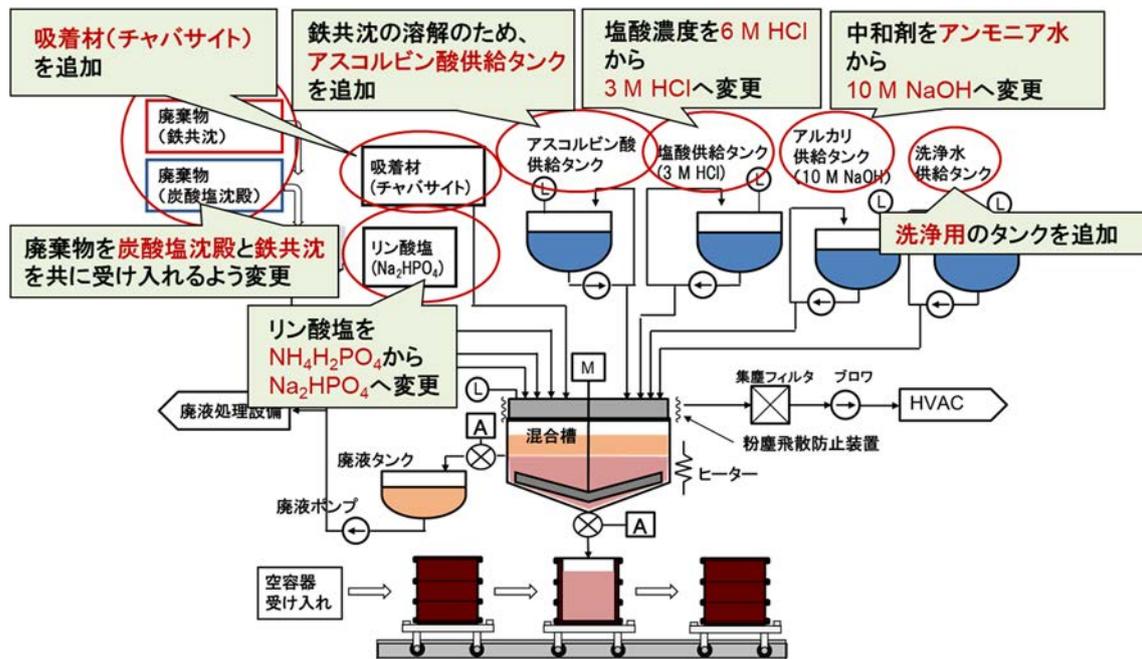


図 3.6-3 プロセス見直しに伴う混練設備の変更点

令和 3 年度のプロセスフロー試験の結果を基に、実規模製造プロセスにおける物質収支を試算した。プロセスフロー試験は、吸着材としてチャバサイトを加えた場合と加えない場合の条件に対して分析を行っているため、両方の試験結果を基に吸着材「あり」の場合と「なし」の場合について、実規模プロセスの物質収支を試算した。なお、実規模の重量はアパタイト前駆体が 180 kg となるように設定した。吸着材なしの場合の実規模物質収支を図 3.6-4 に、吸着材ありの場合の実規模物質収支を図 3.6-5 にそれぞれ示す。

東京電力ホールディングス株式会社との合同会議の中で、洗浄工程における廃液中への Mg や Ca の移行に対する懸念が挙げられていた。これは、廃液中に Mg や Ca が多く含まれる場合、廃液処理時にこれらを回収する共沈工程が必要となり、再び廃棄物が発生することが予想されたためである。これに対し物質収支において廃液中に含まれる核種は、Ca は投入量の 1%程度、Mg は投入量の 10%程度と低い値であることが確認できた。このことから、廃液中に含まれる Mg や Ca による廃棄物発生リスクは低いと考えられる。

また、試験の分析結果において、乾燥工程の排気に含まれる Cs が微量であったことから、乾燥時の Cs の揮発も少ないと予想される。

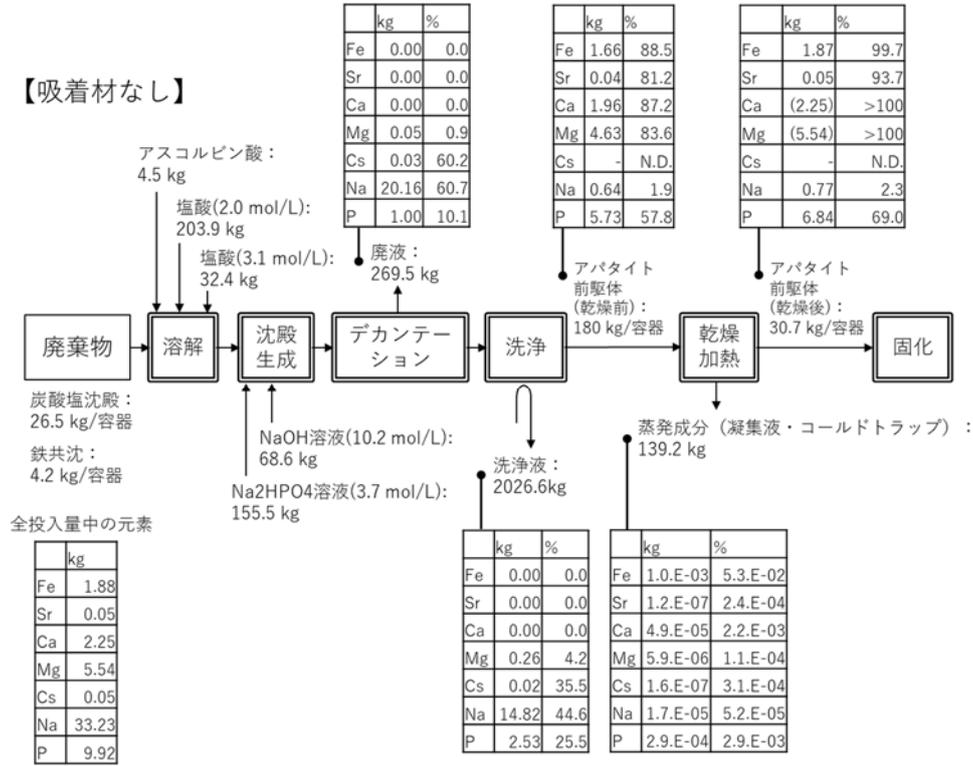


図 3.6-4 実規模アパタイト固化プロセスの物質収支 (吸着材なし)

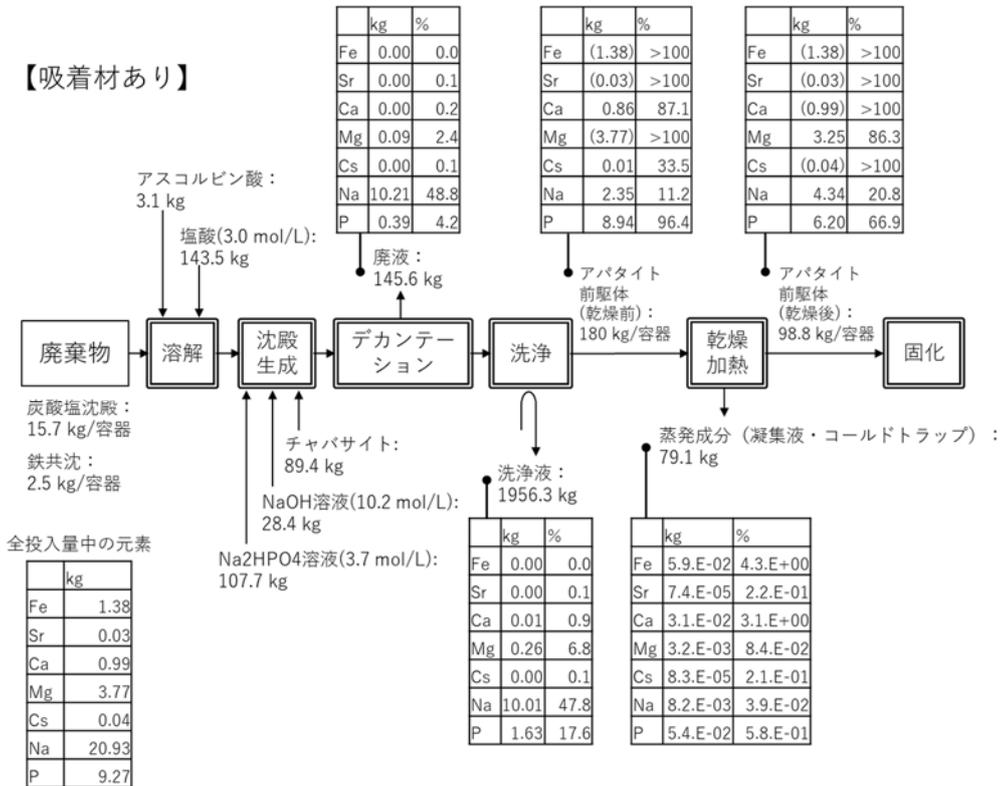


図 3.6-5 実規模アパタイト固化プロセスの物質収支 (吸着材あり)

(2) 遮蔽施設の設計

アパタイト実規模製造装置で取り扱う ALPS スラリー脱水物、放射性廃液、気相系二次廃棄物、アパタイト前駆体、及びアパタイト固化体は放射性物質を含むため、これらを適切に遮蔽し、作業員及び公衆に対する外部被ばくを防護する必要がある。

作業員、公衆の放射線防護に当たっては、遮蔽による外部被ばくの防護に加えて、放射性物質の閉じ込めによる内部被ばく及び外部被ばくの防護が要求される。非密封の線源、特に粉体上の放射性物質を取り扱う際には、局所的な飛散防止対策や、区画への立ち入り制限を行い、その区画内の気相を処理したのち施設外へ排気するなどの対策を行い、作業員及び公衆の被ばく線量低減を行う必要がある。この際、線量を下げるとの遮蔽厚だけでなく、例えば人の立ち入り頻度が小さいエリアでは滞在時間の制限の下で区域の管理を行い、防護の最適化を図ることが多い。この方法は遮蔽区域区分分け（ゾーニング）と呼ばれ、施設の特徴と種類を考慮して区域区分分けが行われる[22]。ここではアパタイト実規模製造装置の施設配置について3つのケースを想定し、それぞれのケースについて遮蔽区域区分案を検討した。図 3.6-6 に廃棄物容器昇降ケース、図 3.6-7 にスクリーフィーダ使用ケース、図 3.6-8 に地下階使用ケースにおける遮蔽区域区分案をそれぞれ示す。

なお、実際の施設の配置検討では、設置可能なエリア面積などのサイト条件を考慮した上で、建屋全体の構造と各設備の配置が決定される。また、配置の条件と併せて管理区域の区域区分が設定され、設計線量目標値を考慮して施設の必要な遮蔽が計算されることとなる。

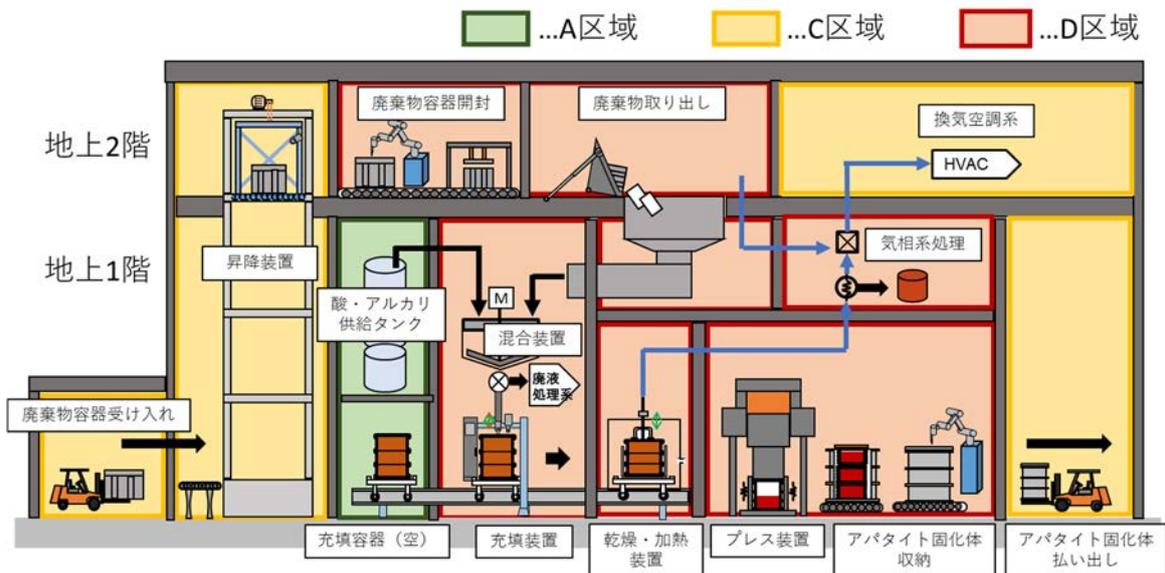


図 3.6-6 廃棄物容器昇降ケースにおける遮蔽区域区分案

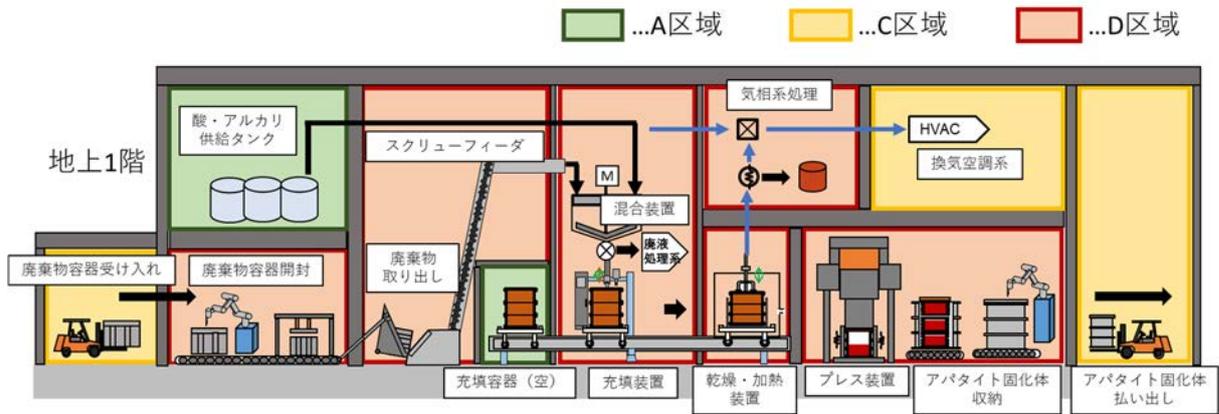


図 3.6-7 スクリューフィーダ使用ケースにおける遮蔽区域区分案

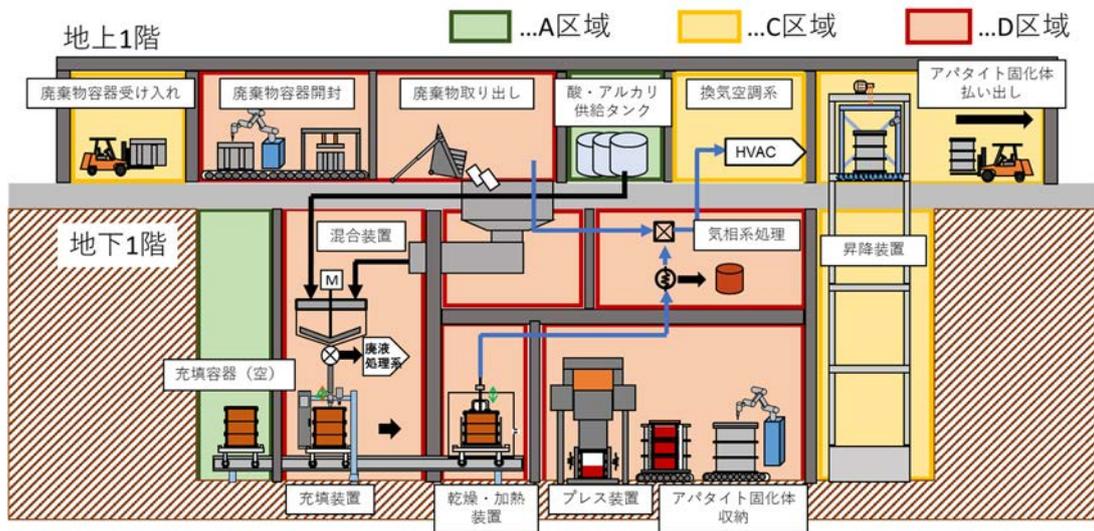


図 3.6-8 地下階使用ケースにおける遮蔽区域区分案

遮蔽評価の例として、アパタイト固化体保管容器と、廃液タンクの遮蔽計算を行った。アパタイト固化体を保管容器に収納して施設の外へ移送する際は、施設壁による遮蔽効果がないため、保管容器には作業員及び公衆への被ばくが低減可能な十分な遮蔽能力が要求される。廃液タンクはアパタイト固化施設内に設定されるため、施設壁による遮蔽効果や区域区分による立ち入り制限によって被ばく防護が可能であるが、メンテナンスなどによる一時立ち入り時の作業員に対する被ばくを法令等で要求される値に抑えるための遮蔽が必要となる。

実際の設備に対する目標線量はサイトの条件や設備の配置条件を踏まえて設定されるため、現段階で決定することはできないが、ここでは仮にアパタイト固化体保管容器表面の目標線量率を 30 mSv/h、廃液タンクの目標線量率を 1 mSv/h と設定して計算を行った。ここで、30 mSv/h は、脱水した ALPS スラリー廃棄物の容器表面の目標線量、及び 1F の固体廃棄物貯蔵庫の地下 1 階受け入れ制限などに使用されている値である [23][24]。また、1 mSv/h は 1F で運用されている水処理設備表面の目標線量として用いられている値である [25]。簡易計算法と

して一般的に用いられている点減衰核法を用いて線量率の計算を行った。計算に用いた核種の 1 cm 線量当量率定数及び 1 cm 線量当量透過率は既報の値を用いた[26][27][28]。アパタイト固化体保管容器及び廃液タンクの幾何形状は図 3.6-9 に示すモデルの値を用いた。

線源の強度は、既報の ALPS スラリー廃棄物に含まれる放射エネルギーとスラリーの性状[23][25][29][30][31]、及び図 3.6-4 と図 3.6-5 に示した物質収支の値を用いて求めた。表 3.6-1 にアパタイト固化体保管容器及び廃液タンクの線源強度を示す。なお、ここでは主要核種である ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 及び ^{90}Y について求めた。この際 ^{90}Y は ^{90}Sr と放射平衡になることから ^{90}Sr と同じ線源強度とした。

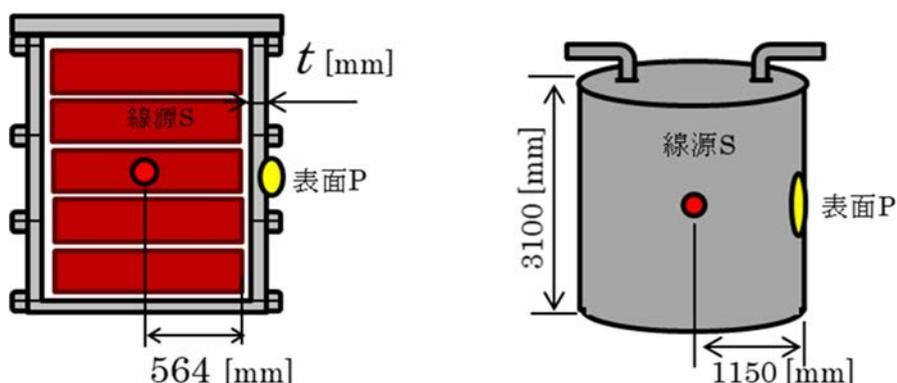


図 3.6-9 アパタイト固化体保管容器及び廃液タンクの評価モデル

表 3.6-1 アパタイト固化体保管容器及び廃液タンクの線源強度

	吸着材なし			吸着材あり		
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{90}Y	^{137}Cs	^{90}Sr	^{90}Y
(参考) アパタイト前駆体 (200 L ドラム缶 1 個分)	0.0 E+00	1.8 E+06	1.8 E+06	8.8 E+00	1.3 E+06	1.3 E+06
アパタイト固化体保管容器 (アパタイト固化体 5 個分)	0.0 E+00	1.1 E+07	1.1 E+07	1.3 E+02	6.7 E+06	6.7 E+06
廃液 (アパタイト固化体 5 個分)	2.1 E+02	9.5 E+03	9.5 E+03	5.6 E-01	2.5 E+04	2.5 E+04

[MBq]

アパタイト固化体保管容器の遮蔽計算結果を図 3.6-10 に示す。

アパタイト固化体保管容器の遮蔽計算結果から、目標線量である 30 mSv/h 以下を達成するために必要な遮蔽厚は、吸着材なしの場合で、鉄遮蔽約 45 mm、鉛遮蔽約 10 mm、吸着材ありの場合で鉄遮蔽約 35 mm、鉛遮蔽約 7 mm となった。吸着材ありの場合は吸着材なしの場合に比べて必要な遮蔽厚が小さいが、これは表 3.6-1 に示すように、吸着材ありの場合は吸着材なしの場合に比べて廃棄物の充填量が少なく、線源強度が低いためである。

吸着材ありの場合は固化体内に ^{137}Cs が存在するが、 ^{137}Cs による寄与は ^{90}Sr 及び ^{90}Y の寄与と比較して 3 桁程度低く、表面線量に寄与するのは主に ^{90}Sr 及び ^{90}Y の制動放射線であることが分かる。このことから、アパタイト固化体保管容器の遮蔽については、 ^{90}Sr 及び ^{90}Y の制動放射線を効率的に減衰することが重要と考えられる。また、アルミニウムなどの軽元素による遮蔽を用いることで、制動放射線の発生量を低減させるなどの対策も考えられる。

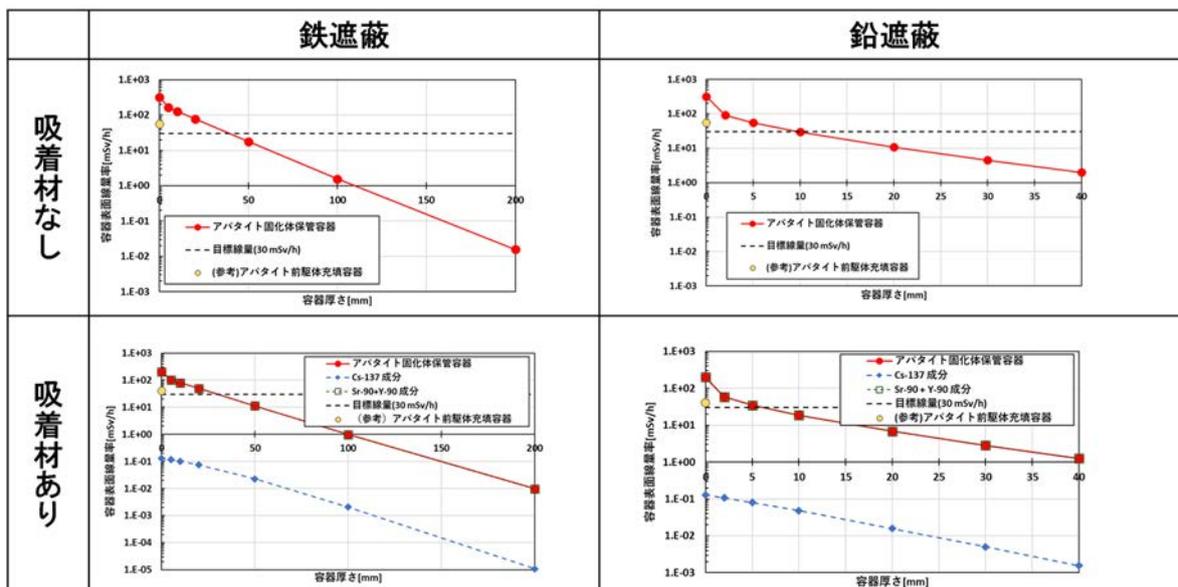


図 3.6-10 アパタイト固化体保管容器の遮蔽計算結果

廃液タンクの遮蔽計算結果を図 3.6-11 に示す。

計算の結果、廃液タンクの線量は遮蔽なしの場合でも目標線量 1 mSv/h 以下を達成していることが分かった。これは ^{90}Sr のほとんどがアパタイト固化体に取り込まれ、廃液中の ^{90}Sr の濃度が十分低いことによる。また、吸着材なしの場合は、 ^{137}Cs による寄与と ^{90}Sr 及び ^{90}Y の寄与の割合はほぼ同程度であり、遮蔽の厚さによっては若干 ^{137}Cs の寄与が上回る結果となった。これは吸着材なしの場合、溶解性の ^{137}Cs が廃液中に多く移行し、更に ^{137}Cs の γ 線が制動放射線よりも透過率が高いためである。

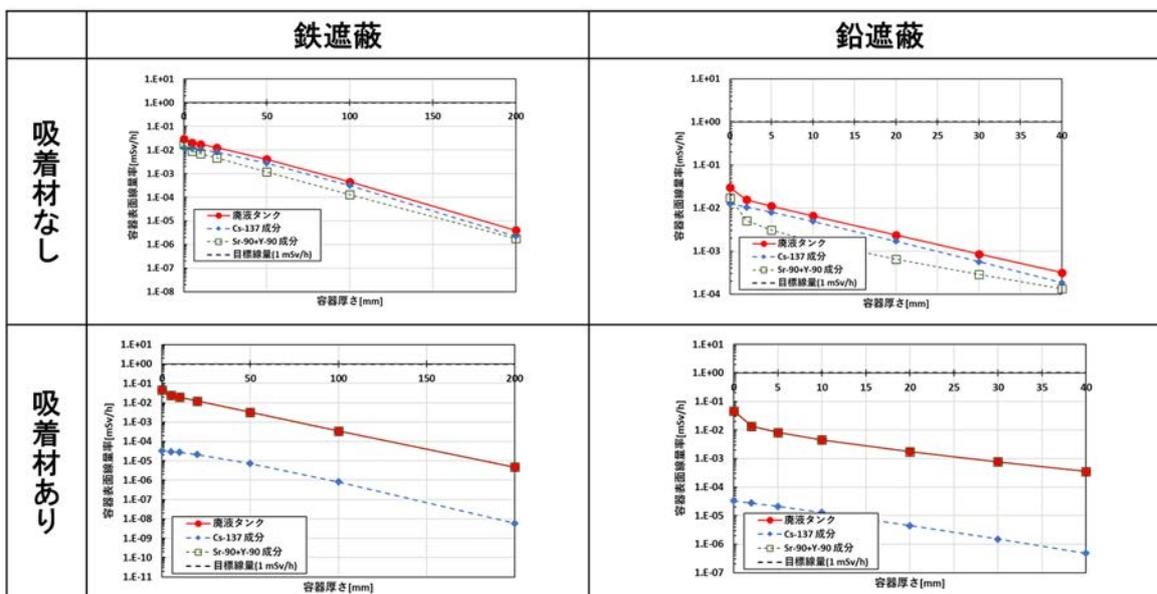


図 3.6-11 廃液タンクの遮蔽計算結果

なお、本検討ではアパタイト固化体保管容器表面の目標線量率を 30 mSv/h、廃液タンクの目標線量率を 1 mSv/h と仮定して計算を行ったが、実際の設備の遮蔽計算を行う場合は、設計基準から目標線量率を設定する必要がある。

また、本検討では点減衰核法による簡易計算を行ったが、アパタイト固化体及び廃液の自己遮蔽効果を考慮していないため、評価結果は保守的であると考えられる。より詳細な評価を行う場合は、ボルツマン輸送方程式に基づく数値解析によって、核種の分布や自己遮蔽効果を考慮した計算を行う手法が考えられる。

(3) 遠隔対応装置設計

廃棄物に放射性物質が含まれるため、作業員被ばく低減の観点から、作業員が接近して直接作業は行わず、基本的に遠隔対応装置により作業は実施される。

実規模プロセスフローを基に整理した各工程の作業フローと、各作業に必要な遠隔対応装置を図 3.6-12 に示す。これらの装置は各作業を行う機能要求や作業の効率性に加えて、作業員被ばく防止の観点から、飛散防止やメンテナンスの容易さなどが要求される。以下に各遠隔対応装置の概要について示す。

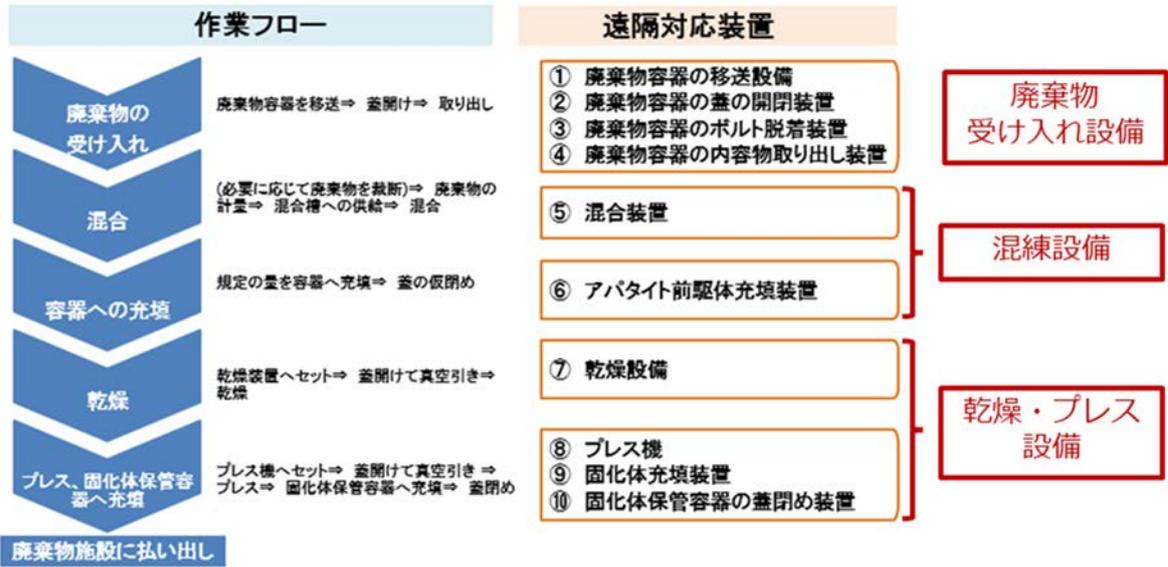


図 3.6-12 実規模製造フローにおける遠隔対応装置

廃棄物受け入れ設備では廃棄物容器を運び、廃棄物容器から廃棄物（ALPS スラリー脱水物）を取り出す作業を行う。

廃棄物受け入れ設備のイメージを図 3.6-13 に示す。廃棄物受け入れ設備は、廃棄物容器を移送する装置、廃棄物容器の蓋のボルトを外すボルト脱着装置、ボルト脱着後に蓋を開ける装置、混練設備へ供給するホッパーへ廃棄物を投入する装置で構成される。

廃棄物受け入れ設備の各装置の要求機能及び概要を表 3.6-2 に示す。

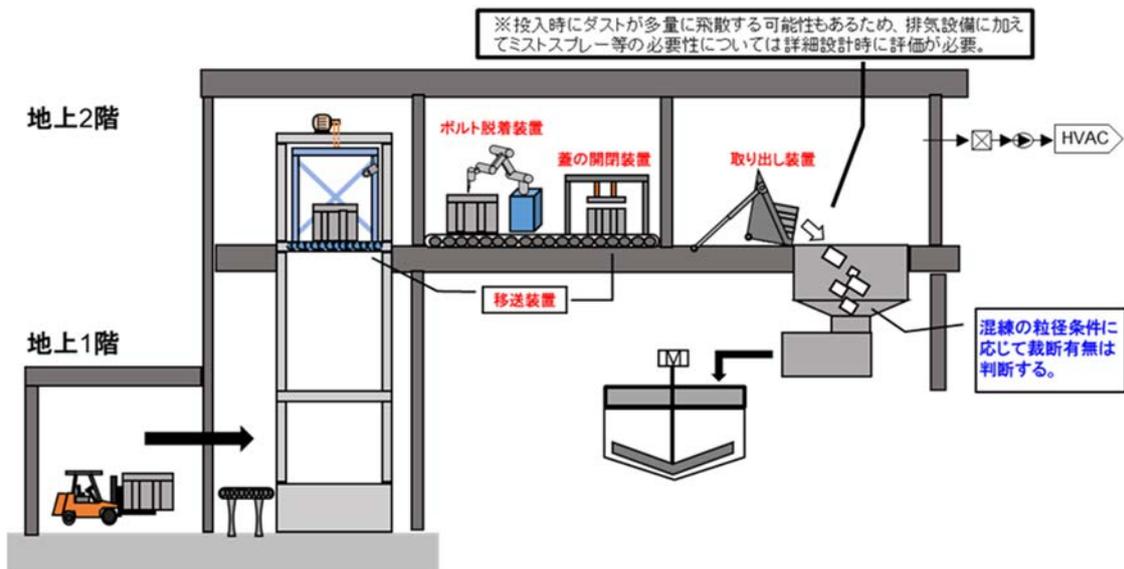


図 3.6-13 廃棄物受け入れ設備のイメージ図

表 3.6-2 廃棄物受け入れ設備の各装置要求機能及び概要

装置	要求機能	装置概要
スラリー廃棄物 容器の移送装置	・高重量の廃棄物容器を移送	・高重量物を移送可能なコンベア式で移送 (コンベア式：重量物であっても問題なく運搬が可能。衝撃にも強く、高温多湿などの特殊な環境下でも稼働できる。ワイヤー式移送に比べ設備規模が大きい。)
スラリー廃棄物 容器のボルト脱着装置	・自動でボルト位置を認識 ・ボルトの脱着	・多関節アーム構造で、アーム先にトルクレンチとカメラを搭載 ・カメラでボルトを撮影し、画像処理でボルトの位置及びボルトの脱着判定を実施
スラリー廃棄物 容器の蓋の開閉装置	・蓋の開閉	・コンベアをまたぐ門型の装置とし、保管容器の蓋形状に合わせたアーム(治具)で蓋を開閉 ・一定時間アームで蓋を保持するため、地震等や緊急時の蓋の落下対策が必要
スラリー廃棄物 容器の内容物 取り出し装置	・容器の内容物を排出 ・容器内の残置を確認	・ダンプ形状で容器を受け入れ、ダンプを傾けて容器内容物を投入する構造 ・ホッパーに廃棄物を投入する際、容器内の廃棄物をすべて排出されたか判定できるセンサやカメラを搭載

混練設備では、アパタイト前駆体の合成、及び充填容器への充填を行う。

図 3.6-14 に混練設備のイメージを示す。混練設備は廃棄物を受け入れ、アパタイト前駆体を合成する混合装置と、合成したアパタイト前駆体を充填するアパタイト前駆体充填装置から成る。混練設備の各装置の要求機能及び概要を表 3.6-3 に示す。

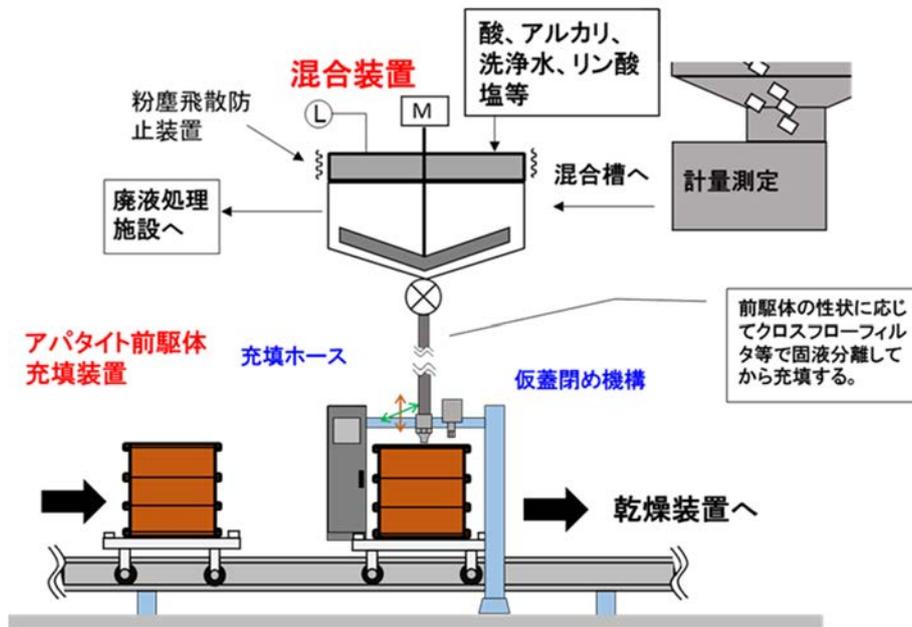


図 3.6-14 混練設備のイメージ図

表 3.6-3 混練設備の各装置要求機能及び概要

装置	要求機能	装置概要
混合装置	<ul style="list-style-type: none"> ・廃棄物の溶解 ・リン酸塩との混練 ・洗浄 	<ul style="list-style-type: none"> ・タンク形状で攪拌羽根で混練を行う ・タンクの上部に上澄み水を排水できる弁、下部に後段装置へ移送する弁とホースを設置 ・上部に飛散防止装置を付け開放状態とならない構造 ・数十℃まで加熱できる加熱装置を付設（廃棄物を酸溶解させるため）
アパタイト前駆体充填装置	・充填	<ul style="list-style-type: none"> ・漏洩リスク低減のため小径の口にホースを連結させ充填（性状によって径は調整） ・充填口を判別するためにセンサ、カメラ等を設置 ・閉塞防止のため、充填ホースを洗浄できる機構を設置 ※混合槽にてデカンテーションできない場合は、クロスフローフィルタ等で固液分離してから充填する
	・蓋の仮閉め	・漏洩防止のために仮蓋閉めを行う。充填口を判別するためにセンサ、カメラ等を設置
	・計量	<ul style="list-style-type: none"> ・質量流量計等を設置して充填量を計測（移送台車に計器を設置して充填量測定でも可） ・オーバーフロー防止のために充填ホースにオートストップノズルセンサを設置
	・移送	<ul style="list-style-type: none"> ・低振動、メンテナンス性の良いワイヤー式の移送（ワイヤー式：コンベア式に比べ、外部駆動のため移動台車が軽量となり速く動作できる。設備も小さくなりメンテナンス性が良い。重量物の搬送は困難。）

図 3.6-15 に乾燥・プレス設備のイメージを示す。乾燥・プレス設備は、乾燥・加熱装置、プレス装置、固化体収納装置、固化体保管容器の蓋閉め装置（及び測定装置）から成る。乾燥・プレス設備の各装置の要求機能及び概要を表 3.6-4 に示す。

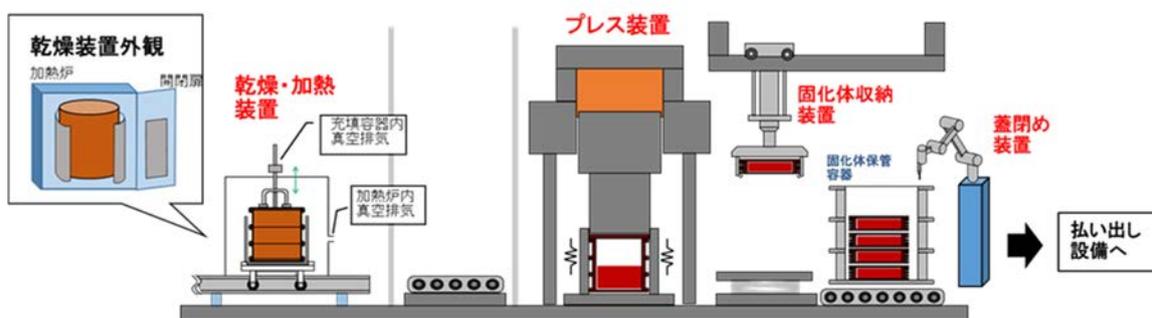


図 3.6-15 乾燥・プレス設備のイメージ図

表 3.6-4 乾燥・プレス設備の各装置要求機能及び概要

装置	要求機能	装置概要
乾燥・加熱装置	・乾燥機能 (加熱温度及び加熱時間は本年度プロセス試験結果を反映)	・乾燥時に容器内圧の上昇を防ぐために真空抜きして加熱 ・排気ホースは充填口に接続できる仕様 ・乾燥後に蓋を仮締めして後段へ移送 ・乾燥時の排ガスは、常圧に戻して凝縮器、HEPAフィルタ、排風機を通して排気 ※乾燥時の排ガスにはセシウム等の放射性物質が含まれる可能性があるが、処理装置の必要性やその仕様は今後の検討結果を踏まえ詳細設計時に判断される。
プレス装置	・容器を破損させずにプレスを実施 (加熱温度、加熱時間及びプレス圧力は本年度プロセス試験結果を反映)	・容器内圧力の上昇を防ぐために容器の充填口から真空引きしてプレスを実施 ・乾燥装置と同様に真空引きする管は充填口に接続できる仕様
固化体収納装置	・固化体を容器へ収納 ・プレス後の容器表面の形状を考慮し、ロバスト性が高いアーム構造	・容器形状の影響が小さいアーム構造 ・必要に応じて収納の補助のためにリフトアップ装置を使用
固化体保管容器の蓋閉め装置	・容器の蓋閉め	・多関節アーム構造で、アーム先をトルクレンチもしくは溶接トーチとしてカメラを搭載 (蓋閉め方法(ボルト締結、溶接締め等)は後段の処理方法で判断) ・カメラ等で蓋閉めの状態を確認して後段設備に移送

遠隔対応が必要な各設備について、実規模の設備設計時に懸念される事象の整理をした。受け入れ設備、混練設備、及び乾燥・プレス設備において懸念される事象をそれぞれ表 3.6-5、表 3.6-6、及び表 3.6-7 に示す。各設備において取り扱う対象の性状が変化するため、各設備における懸念事象も性状に応じたものが含まれる。例として廃棄物受け入れ設備は ALPS スラリー廃棄物の脱水物を取り扱う際のダストの飛散が懸念され、混練設備ではアパタイト前駆体を取り扱う際の漏洩などが懸念される。また、乾燥・プレス設備では温度・圧力制御の不具合によって固化体性能が低下する事象や、プレス時の充填容器の破損などの事象が懸念点として挙げられた。

実機の設備設計に当たってはこれらの懸念事象を踏まえた上で、安全性、要求精度、メンテナンス性、コストなどを総合的に考慮して、装置仕様を決定していく必要がある。

表 3.6-5 廃棄物受け入れ設備において懸念される事象の一例

廃棄物受け入れ設備			
移送装置	ボルト脱着装置	蓋の開閉装置	取り出し装置
<ul style="list-style-type: none"> ● 移送中に容器が転倒し、容器内の廃棄物が飛散する。 ● 廃棄物容器の蓋を開放する際に、ダストが飛散する。 ● 昇降装置やコンベア式移送装置などの規模が大きい場合、メンテナンス作業に長時間かかる。 	<ul style="list-style-type: none"> ● ボルトの取り外し完了と誤認識して後段の装置に移送する。 ● 取り外したボルトを紛失する。 ● ボルト位置でない箇所でトルクレンチと廃棄物容器を接着させ、容器もしくはトルクレンチを故障させる。 ● ボルト部がさび等で固着してボルトを取り外せない。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 廃棄物容器の蓋を開放した時に、ダストが飛散する。 ● 開放した蓋を落下させてしまう。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 投入時に多量にダストが飛散して、広範囲に拡散する。 ● 多量の廃棄物を投入してしまい、ホッパーを目詰まりさせる。 ● 廃棄物容器内の廃棄物をすべて取り出せず、容器内に残置してしまう。

表 3.6-6 混練設備において懸念される事象の一例

混練設備	
混合装置	アパタイト前駆体充填装置
<ul style="list-style-type: none"> ● 粒子の噛みこみによりバルブが閉まらず、充填装置との取り合い部から漏洩してしまう。 ● 洗浄廃液にスラリー成分等が混入することにより、移送系統にスラリーが蓄積して高線量となる。 ● 混合装置の容量を超えた廃棄物を受け入れてしまう。 ● 使用する酸により装置が腐食してしまう。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 充填口の位置を誤認識して、充填時に漏洩させてしまう。 ● 充填ホースの液だれで、装置を汚染させる。 ● 容器の容量以上に充填してしまい、容器から溢水する。 ● 充填後の仮締めが不十分で、後段装置へ移送中に充填口から漏洩してしまう。 ● 充填ホースを閉塞させてしまう。

表 3.6-7 乾燥・プレス設備において懸念される事象の一例

乾燥・プレス設備			
乾燥・加熱装置	プレス装置	固化体収納装置	固化体保管容器の蓋閉め装置
<ul style="list-style-type: none"> ● 水分を含んだガスでフィルタが湿潤し、破損原因となる。 ● 加熱により容器のシール材が劣化して、水素等が漏洩する。 ● 乾燥時に粒子の沈殿や加熱温度のムラにより、十分な乾燥ができずに後段装置に移送される。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 容器の真空引きが不十分でプレス時に容器が破損する。 ● プレスが不十分で、正しく固化体を生成できない。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 収納作業中に容器を落下させ、容器を破損させる。 ● 固化体保管容器の運搬中に内部の固化体が揺れて、保管容器の内装等が破損する。 ● プレス装置で容器が破損したり、プレス後の容器形状が悪くて保管容器に収納できない。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 蓋閉めが不十分で構内移送時に漏洩する。 ● 溶接にて蓋閉めを行う場合、溶接熱により容器が変形してしまう。

3.6.3 まとめ

本節3.6では、実機規模でアパタイト固化の基本プロセスを行う装置の基本設計について検討した。

令和2年度は、基本プロセスに基づくアパタイト実規模製造装置の全体設備概念を示し、プロセスの課題について整理した。

令和3年度は、プロセスの課題を考慮した上で基本プロセスの見直しを行い、見直されたプロセスに対応する設備構成を示した。また、試験結果を基にした実機規模の物質収支を示し、Sr がアパタイト固化体に取り込まれていること、吸着材を使用した場合に廃液中のCs濃度が低減していること、乾燥時のCs揮発が十分少ないことなどを確認した。

また、アパタイト実規模製造装置の遮蔽条件について整理を行った。施設には作業員及び公衆に対する被ばく低減のため、遮蔽及び内部被ばく対策が必要であること、遮蔽厚だけではなく遮蔽区域区分けを用いて効果的な対策を取る必要があることを示した。遮蔽区域区分けの例として、施設の配置に応じた3つの遮蔽区域区分けを例示した。遮蔽計算の例としてアパタイト固化体保管容器と廃液タンクに必要な遮蔽厚の計算を行った。その結果、アパタイト固化体保管容器の表面線量率の基準を30 mSv/hとした場合、鉄遮蔽で35～45 mm、鉛遮蔽で7～10 mmの遮蔽厚が必要であることが分かった。また、廃液タンクについては遮蔽厚がなしの場合でも表面線量率が1 mSv/hを下回ることが分かった。

アパタイト実規模製造装置のプロセスを遠隔で行うための設備の要求機能と概略の仕様についてまとめた。また、それぞれの設備において取り扱う対象の性状に応じた懸念事項についてまとめた。受け入れ設備ではダストの飛散、混練設備では漏洩、乾燥・プレス設備では均質な固化体を得るための実規模の固化体の温度制御やプレス時の充填容器の破損などが実用化に向けた課題として挙げられた。

今後はアパタイト固化の実現に向けて、実機適用に向けたプロセスの最適化と、実規模プロセス実現のための設備設計が必要である。

実機適用に向けたプロセスの最適化については、廃棄物充填率と固化体性能を考慮した吸着材の選定及び使用量の最適化や、洗浄工程の最適化による廃液量の低減などが挙げられる。実規模プロセス実現のための設備設計については、溶解工程の条件に対する高耐腐食性材料の選定や、実規模の大容量のアパタイト固化体に対する適切な温度制御などの設計が必要と考えられる。

3.7 研究推進

研究代表者の下で各研究項目の担当間並びに CLADS との連携を密にして研究を進め、研究業務計画を遂行するために、以下のような会議や打ち合わせを開催した。

- (1) 第 6 回技術検討会（令和 3 年度キックオフミーティング）
 - a) 日時：令和 3 年 6 月 21 日 10:00～12:10
 - b) 形式：Zoom によるリモート会議
 - c) 出席者（氏名は名字のみ記載。以下同様。）
 - ・東京工業大学：竹下、中瀬、内海
 - ・電力中央研究所：土方、金川
 - ・原子力機構：黒木、曾根、大杉、加藤
 - ・日立GE（オブザーバ）：森、長岡、西、浅野、羽田野、菅野、大串
 - d) 議事
 - ・令和 3 年度の東京工業大学の研究実施計画等（中瀬）
 - ・令和 3 年度の電力中央研究所の研究実施計画等（土方・金川）
 - ・令和 3 年度の原子力機構の研究実施計画等（黒木）
 - ・令和 3 年度の日立GEの研究実施計画等（森・長岡）
 - ・質疑応答・意見交換
 - e) 主な方針・確認事項
 - ・小規模及び工学規模プロセスで作製した成型体に対する浸出試験（ANSI/ANS-16.1）において、拡張時間（14 日、90 日）の試験については、5 日間の試験が一通り終了し時間的な余裕ができた場合に、最適条件で 1 回行いデータを得ることとする。
 - ・Cs 吸着用の吸着剤（ゼオライト、CST）の投入は、酸による溶解工程後、もしくは沈殿後の両方を実施し、アパタイト合成・固化への影響などを比較評価することとする。
 - ・原子力機構に提供する試料のうち、炭酸塩スラリーを固定したアパタイト粉末は、成型前の 500 °C で加熱焼成したものとする。
 - ・電力中央研究所から提供する試料の XRD の電力中央研究所保有データを原子力機構に提供することとする。炭酸塩スラリー固化体前駆体の XRD 測定条件については、令和 2 年度に東京工業大学から原子力機構に提供した試料の条件との調整を行う。
 - ・Cs 吸着材が混入した固化体の G 値も、少なくとも一例について測定することとする。
 - ・水素の由来の 1 つとして OH 基が考えられるが、今までの試験・分析ではほとんど見られていないので、今回は特に言及しないこととする。
 - ・放射線遮蔽評価については、令和 3 年度は解析まで行うことは難しいので、点線源による概略評価を行うこととする。
 - ・現場の意見を聞き、最終的な廃棄体に関するニーズに対してこちらが対応できているかどうかを確認する場を早めに設定することとする。最終的にプロセスを決める PO や NDF にアピールする場とは別立てとする。
 - ・7 月に電力中央研究所の横須賀地区で打ち合わせを実施することとする。

(2) 第7回技術検討会

本検討会はプログラムオフィサー（P0）、原子力機構プログラムオフィサー（J-P0）の出席の下、試験装置の見学を含めて実施され、更に 1F の現場ニーズを把握するため、東京電力ホールディングス株式会社の2名の専門家を招き、講演及び意見交換を実施した。

- a) 日時：令和3年7月28日13:30～16:30
- b) 場所：電力中央研究所 エネルギートランスフォーメーション研究本部 エネルギー化学研究部門
新本館大会議室1（横須賀地区）
- c) 出席者：
- ・石川 P0、林道 J-P0
 - ・公益財団法人原子力安全研究協会：藤崎
 - ・東京電力ホールディングス株式会社：佐藤、浅野
 - ・東京工業大学：塚原、竹下、中瀬、内海
 - ・電力中央研究所：小山、土方、金川
 - ・原子力機構：駒、加藤、[リモート]：黒木、大杉、加藤、角田
 - ・日立GE（オブザーバ）：[リモート]：森、長岡
- d) 議事
- ・「ALPS スラリー系廃棄物の安定化処理計画」（東京電力ホールディングス株式会社・浅野）
 - ・東京工業大学の研究進捗状況等（中瀬）
 - ・電力中央研究所の研究進捗状況等（土方）
 - ・原子力機構の研究進捗状況等（駒）
 - ・日立GEの研究進捗状況等（森・長岡）
 - ・試験装置の見学
 - ・質疑応答・意見交換
- e) 主な方針・確認事項
- ・成型体作製には缶を用いる予定である。プロセスとしては、金型でプレスしてから成型体を取り出すのは難しいので、缶の中でプレスして潰してから保管する方法を検討する。缶を使う場合はコールドプレスなのでCsの揮発はない。
 - ・初期の頃に比べ、時間が経つと建屋由来のCaが増え、Caの割合が増えてくるので、ブレンドによりCaが最適な比率になるように組成を調整することを検討する。
 - ・プロセスから排出される廃水のマスバランスを評価する。ただし、廃水の再利用を含めたプロセスでのマスバランスの評価は、次のステップで行うこととする。
 - ・アパタイトは2価の元素を多量に固定化できるが、1価の元素の固定化は難しいので、例えばCsをゼオライトに吸着させてアパタイトと一緒に固定化する方法を検討する。

(3) 第8回技術検討会

- a) 日時：令和3年11月1日10:30～12:10
- b) 形式：Webexによるリモート会議
- c) 出席者
- ・東京工業大学：塚原、竹下、中瀬、内海
 - ・電力中央研究所：土方、金川

- ・原子力機構：駒、黒木、大杉、加藤
- ・日立GE（オブザーバ）：森、長岡

d) 議事

- ・東京工業大学の研究進捗状況等（中瀬）
- ・電力中央研究所の研究進捗状況等（土方）
- ・原子力機構の研究進捗状況等（駒・黒木）
- ・日立GEの研究進捗状況等（森・長岡）
- ・質疑応答・意見交換

e) 主な方針・確認事項

- ・成型体の浸出試験は、廃炉汚染水対策事業での試験結果と比較できるようにするために、できるだけ ANSI/ANS-16.1 を採用することとする。本研究での試験条件についてはのちほど共有する。
- ・Cs を吸着した吸着材は、Sr 等を固定化するアパタイトと一緒に固化する方針とするが、両者の混合体がペレット化できるかどうかを確認する。ペレット化できない場合は、吸着材の後処理方法を検討する。
- ・Sr からのβ線の影響については、過去の分析事例を確認することとする。
- ・アパタイト前駆体の充填容器の充填口が小さいので、スラリーの水分が少ない時に詰まる可能性がある。充填容器に入るスラリーの水分含有率は40～50 wt%と想定されるが、この場合、計量装置から混合槽に行くところでも詰まりが発生する可能性があるため、PO などから質問が出た時に回答できるように準備することとする。
- ・脱水スラリーを破碎して酸・アルカリと混合する系統において、スラリーの水分が少ない場合に廃棄物供給系とオフガス系に粉体が飛んでいくことが問題になっている。プロセス設計上空気の流れについても注意する必要がある。

(4) 第9回技術検討会

a) 日時：令和4年3月25日10:00～11:20

b) 形式：Webex によるリモート会議

c) 出席者

- ・東京工業大学：塚原、竹下、中瀬、内海
- ・電力中央研究所：土方、金川
- ・原子力機構：駒、黒木、大杉、加藤 他
- ・日立GE（オブザーバ）：森、長岡、大串、浅野

d) 議事

- ・東京工業大学の成果報告について（中瀬）
- ・電力中央研究所の成果報告について（土方）
- ・原子力機構の成果報告について（黒木）
- ・日立GEの成果報告について（森・長岡）
- ・質疑応答・意見交換

e) 主な方針・確認事項

- ・Cs 吸着性能の面ではゼオライトより CST の方が優れるが、一定量を超えると成型体の接

着性が低下するので、バインダーの研究開発が必要である。ゼオライトは固まりやすいのでプロセス的には容易である。

- 成型体からの浸出速度が減速傾向になる理由やメカニズムを解明するためには、試験前後の表面状態の変化や浸出後の溶液の組成を調べて、何が浸出しているかなどについて把握する必要があるが、今後の検討課題とする。
- ゼオライトを含む成型体の G 値が少し高くなったが、ゼオライトを含まないセメント固化体の G 値よりもかなり低いので、水素発生観点から優位性が高いという見方もできる。報告書では、その辺を意識して記述することとする。
- 報告書では、ゼオライトや CST の最適化の必要性について言及する。最適化のためには、次のフェーズで Cs 吸着材の平衡吸着特性を調べる必要がある。
- ゼオライトに関しては、キュリオンの吸着装置や将来的にはカラムを使用した時の使用済みゼオライトが出てくる可能性もあるので、それが混ざってきた場合の工程を想定した説明も可能である。また、今回の試験でゼオライトが重量比 9 割を占めていることについては、ゼオライトを 9 割まで受け入れることができるという考え方もできる。

(5) 打ち合わせ

以上の技術検討会のほかに、令和 3 年 5 月 24 日、9 月 24 日、11 月 24 日に CLADS や日立 GE を含めた小グループによる打ち合わせを実施し、研究計画や進捗状況に関する情報共有、研究の円滑な推進のための意見交換、各項目の試験結果等を踏まえた研究の方向性の調整等を行った。

4. 結言

本業務では、水処理二次廃棄物中で最も発生量の多い炭酸塩スラリーや鉄共沈スラリーなどのALPS沈殿系廃棄物を対象に、アパタイトセラミックスによるスラリー中の主要放射性物質の安定固化体製造プロセスを構築することを目的として、アパタイトセラミックスの合成手法及び成型体作製法を確立し、アパタイトの組成・構造の評価、固化体からの金属溶出挙動の評価などを行うとともに、アパタイト合成・成型のための小規模プロセスフロー試験や工学規模試験を経て、実規模製造プロセスの基本設計を実施した。以下に、令和元年度及び令和2年度の研究成果を踏まえた令和3年度の研究成果をまとめる。

(1) アパタイトの合成手法確立と構造解析

① 模擬FP元素のアパタイトセラミックスへの安定固定化に関する研究

令和元年度から開始した合成手法について総括し、令和2年度に整備した沈殿法をベースとした方法で4価、6価のU、Puを模擬したCe⁴⁺、Eu³⁺、Sr²⁺、Cs⁺をドーパしたリン酸塩模擬廃棄物を合成し、合成物を同定した。微量のドーパントを添加してもXRDでは大きな変化は見られなかった。今回は放射光分析などに合わせて、実際の廃棄物中のドーパント濃度より濃い系で合成したが、合成物に変化は見られなかったことから、模擬リン酸塩固化体として問題ないことが分かった。

② アパタイトの組成・構造解析に関する研究

令和2年度までに整備した合成方法に従って各ドーパントを添加したリン酸塩固化体について、その骨格を構成する元素やドーパント元素の固化体粉末内での状態について放射光XAFSを用いて検討した。実際の廃棄物よりもドーパント濃度は濃いものの、分析的にはドーパント濃度が薄く、XAFSスペクトルはノイジーなものも得られたため、基本的には吸収端のエネルギーやホワイトラインの形状、XAFS振動の比較によって検討を行った。4価で導入したCeは安定化処理により3価に還元される挙動が見られた。CsについてもCa、Mg系に対してFeが混入すると若干XAFSスペクトルの吸収端エネルギーが低エネルギー側にシフトし、電子状態が若干変化する挙動が見られた。Mg、Uについても安定化処理により若干還元される方向に吸収端エネルギーが変化することが分かった。

(2) アパタイト固化体の成型体作製と金属溶出挙動

① アパタイト成型体の作製に関する研究

物性評価のために小ロットでのリン酸塩固化体粉末の成型体化を行い、元素の浸出性を評価した。まず、合成条件や安定化条件を変えて作製したCa、Mg、Fe系リン酸塩沈殿粉末を用いて浸出試験を行い、骨格を形成する主要元素と各ドーパントの浸出性を評価した。次に、炭酸塩スラリーを対象としてCa、Mg系リン酸塩沈殿粉末の成型体を用いてANSI/ANS-16.1に準拠した浸出試験を行い、Cs、SrのL値、浸出率、規格化浸出率（浸出速度）を導出したところ、低レベル廃棄体の基準をクリアすることが明らかとなった。

L値は物質そのものの性質に加えて、圧密具合やドーパントの濃度などにも依存する。可能な限り最終的な廃棄体と成形条件に近い条件での実験、ドーパントの濃度を変えた際の浸出パラメータの取得など、系統的な実験によって廃棄体側から見た最適な廃棄体作製条件についての検討が重要である。

② アパタイト固化体の成型温度・圧力に関する研究（再委託先：電力中央研究所）

小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理なし）と小規模プロセスフロー試験（ゼオライト処理あり）の固化工程で作製した 2 cm の円柱状のペレットについて、浸出試験（ANSI/ANS-16.1）を実施した。ゼオライト処理なしのリン酸塩化合物固化体については、短期と長期で L 値を求めるための数式の傾きが変わり、短期の L 値より長期の L 値の方が大きくなった。元素別の L 値では、 $Fe > Sr > Ca > Mg = P > Na$ の順になり、Na を除くすべての元素で米国 NRC の低レベル放射性廃棄物の基準 ($L=6$) 以上になった。ゼオライト処理ありのリン酸塩化合物固化体については、ゼオライト処理なしと同様に、短期と長期で傾き (m) が変わり、短期の L 値より長期の L 値の方が大きくなった。元素別の L 値では、 $Fe = Sr > Cs > Ca > Mg > Na$ の順になり、すべての元素で米国 NRC の低レベル放射性廃棄物の基準 ($L=6$) 以上になった。Cs の L 値は 9~10 と高かったことから、ゼオライト処理したリン酸塩化合物固化体の方が安定化処理に適していると判断した。

(3) アパタイト合成小規模プロセスフロー試験（再委託先：電力中央研究所）

模擬炭酸塩スラリーの溶解では、(炭酸塩の金属の価数×モル数) と同等の (HCl の酸の価数×モル数) で溶解でき、溶解液の液量の観点から、3 M の HCl が適していることが分かった。また、 $FeOOH$ は、L-アスコルビン酸と 2 M の HCl の混合溶液を 80 °C に加温することで溶解できた。

模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーを混合して同時に処理することにより、Sr や Ca の溶解度が低下し、ろ液に残留する Sr や Ca を低減できることが分かった。また、浸出試験の結果から、浸出率が低い非晶質の状態を維持するために、加熱温度は 500 °C 以下とした。浸出率が低くなる C/P は 1.4 であった。

模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーを同時に処理する小規模プロセスフロー試験を実施し、溶解、合成、洗浄、加熱、固化により、Fe、Sr、Ca、Mg をほぼ 100%、固化体に固定できた。ANSI/ANS-16.1 に準拠した浸出試験で、Fe、Sr、Ca、Mg、P の L 値は 6 以上になった。

模擬鉄共沈スラリーと模擬炭酸塩スラリーを同時に処理するプロセスにおいて、溶解工程のあとにゼオライトで Cs を吸着する工程を加えた小規模プロセスフロー試験を実施し、溶解、吸着、合成、洗浄、加熱、固化により、Fe、Sr、Ca、Mg、Cs をほぼ 100%、固化体に固定できた。ANSI/ANS-16.1 に準拠した浸出試験で、Fe、Sr、Ca、Mg、Cs、Na、P の L 値は 6 以上になった。ゼオライトでの吸着処理を加えたことで、固化体に Cs を固定化することができ、Cs について 10 という大きい L 値が得られた。

(4) アパタイト工学規模製造試験（再委託先：電力中央研究所）

令和 2 年度のアパタイト固化体について、ANSI/ANS-16.1 に準拠した浸出試験を実施し、 L 値を測定した。Fe、Sr、Ca、Mg、P の L 値は、米国 NRC の低レベル廃棄物の基準である 6 以上となった。一方、Cs や Na の L 値は、6 未満になった。

令和 2 年度では圧縮缶でのホットプレスは実施できなかったが、令和 3 年度では、圧縮缶のバルブ位置を改良して実施した。圧縮缶によるホットプレスでも、アパタイトの固化体を製造することができた。実用機で有望とされる圧縮缶でのホットプレスを採用できる見通しが得られた。

約 1 kg の模擬沈殿物を用いて、ゼオライトカラムでの Cs 吸着処理を取り入れたリン酸塩化合物合成プロセス試験を行い、847 g の固化体を作製した。この固化体について、ANSI/ANS-16.1 に準拠した浸出試験を実施し、 L 値を測定した。Fe、Sr、Ca、Mg、P の L 値は、米国 NRC の低レベル廃棄物の基準である 6 以上となった。一方、Cs や Na の L 値には 6 以下となった。この要因として、今回の工学規模試験では、洗浄工程でのリン酸塩化合物の洗浄回数が少なく、水溶性の化合物が固化体に混入したためと考えられた。洗浄工程の最適化を行っていく必要がある。

(5) アパタイト固化体の水素発生試験（連携先：原子力機構）

各機関において構築されたアパタイトセラミックスの合成プロセスフローで作製された各種のアパタイト固化体等の試料を対象に水素収率（G 値）を実験的に求めた。その結果、アパタイト固化体は OPC に対して G 値が低く抑えられることが改めて確認されるとともに、固化体中の水分量、特に自由水により水素発生が支配されている可能性が高いことが示唆された。また、アパタイトの耐放射線性が高いことを確認した。

これらより、水処理二次廃棄物をアパタイト処理した固化体の水素発生に関する特性を明らかにし、また、セメント固化体に対する優位性を示すことができた。

(6) アパタイト実規模製造装置の基本設計

令和 2 年度は、基本プロセスに基づくアパタイト実規模製造装置の全体設備概念を示し、プロセスの課題について整理した。

令和 3 年度は、プロセスの課題を考慮した上で基本プロセスの見直しを行い、見直されたプロセスに対応する設備構成を示した。また、試験結果を基にした実機規模の物質収支を示し、Sr がアパタイト固化体に取り込まれていること、吸着材を使用した場合に廃液中の Cs 濃度が低減していること、乾燥時の Cs 揮発が十分少ないことなどを確認した。

また、アパタイト実規模製造装置の遮蔽条件について整理を行った。施設には作業員及び公衆に対する被ばく低減のため、遮蔽及び内部被ばく対策が必要であること、遮蔽厚だけではなく遮蔽区域区分分けを用いて効果的な対策を取る必要があることを示した。遮蔽区域区分分けの例として、施設の配置に応じた 3 つの遮蔽区域区分分けを例示した。遮蔽計算の例としてアパタイト固化体保管容器と廃液タンクに必要な遮蔽厚の計算を行った。その結果、アパタイト固化体保管容器の表面線量率の基準を 30 mSv/h とした場合、鉄遮蔽で 35～45 mm、鉛遮蔽で 7～10 mm の遮蔽厚が必要であることが分かった。また、廃液タンクについては遮蔽厚がなしの場合でも表面線量率が 1 mSv/h を下回ることが分かった。

アパタイト実規模製造装置のプロセスを遠隔で行うための設備の要求機能と概略の仕様についてまとめた。また、それぞれの設備において取り扱う対象の性状に応じた懸念事項についてまとめた。受け入れ設備ではダストの飛散、混練設備では漏洩、乾燥・プレス設備では均質な固化体を得るための実規模の固化体の温度制御やプレス時の充填容器の破損などが実用化に向けた課題として挙げられた。

実機適用に向けたプロセスの最適化については、廃棄物充填率と固化体性能を考慮した吸着材の選定及び使用量の最適化や、洗浄工程の最適化による廃液量の低減などが挙げられる。実規模プロセス実現のための設備設計については、溶解工程の条件に対する高耐腐食性材料の選定や、実規模の大容量のアパタイト固化体に対する適切な温度制御などの設計が必要と考えられる。

(7) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間並びに CLADS などとの連携を密にして研究を進めた。また、研究実施計画を推進するために、令和3年6月21日に第6回技術検討会、7月28日に第7回技術検討会、11月1日に第8回技術検討会、3月25日に第9回技術検討会を開催し、更に5月24日、9月24日、11月24日に CLADS や日立GEを含めた小グループによる打ち合わせを実施し、研究計画や進捗状況に関する情報共有及び研究の円滑な推進のための意見交換を実施した。

なお、第7回技術検討会は P0、J-P0 の出席の下、試験装置の見学を含めて実施され、更に1Fの現場ニーズを把握するため、東京電力ホールディングス株式会社の2名の専門家を招き、講演及び意見交換を実施した。

参考文献

- [1] 東京電力ホールディングス株式会社, 除染装置スラッジ, ALPS スラリーの安定化処理に向けた検討状況, 原子力規制委員会 特定原子力施設放射性廃棄物規制検討会 (第7回) 資料2, 2018年7月23日, 23p,
<https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/11203941/www.nsr.go.jp/data/000240019.pdf> (参照日: 2022.3.31) .
- [2] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構, 東京電力ホールディングス (株) 福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン 2019, 2019年9月9日, 205p,
https://dd-ndf.s2.kuroco-edge.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20190909_SP2019FT.pdf (参照日: 2022.3.31) .
- [3] 廃炉環境国際共同研究センター, 東京工業大学, 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 (委託研究) ; 令和元年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業, JAEA-Review 2020-060, 2021, 116p.,
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-060>.
- [4] 廃炉環境国際共同研究センター, 東京工業大学, 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 (委託研究) ; 令和2年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業, JAEA-Review 2021-077, 2022, 217p.,
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-077>.
- [5] 金子栄廣, 溶出試験方法の現状と展望, 廃棄物学会誌, vol. 3, no. 3, pp.182-191, 1992.
- [6] 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所, 放射性廃棄物固化体の標準浸出試験法, PNC TN842 84-01, 1984, 83p.
- [7] American National Standards Institute(ANSI), Measurement of the Leachability of Solidified Low-level Radioactive Wastes by a Short-term Test Procedure, ANSI/ANS-16.1-2019, American Nuclear Society, IL, 2019.
- [8] M. Furhmann, Radionuclide Release from Slag and Concrete Waste Materials, Part 1: Conceptual Models of Leaching from Complex Materials and Laboratory Test Methods, U. S. NRC, NUREG/CR-7025, 2010, 212p.
- [9] Nuclear Regulatory Commission, Waste Form Technical Position, Revision 1, Jan. 24, 1991, 40p.
- [10] 田村紘基, 大島優, 永山政一, 酒石酸溶液中における水酸化鉄 (III) の溶解特性に対する沈殿生成条件の影響, 北海道大学工学部研究報告, vol. 88, pp.119-125, 1978.
- [11] 間宮富士雄, 鉄鋼の酸化膜およびスケールの除去について, 実務表面技術, vol. 25, no. 3, pp. 113-119, 1978.
- [12] A. Khawarm, and D. R. Flanagan, Solid-state Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals, J. Phys. Chem. B, vol. 110, no. 35, pp.17315-17328, 2006.
- [13] 田中智, 町長治, ヒドロキシアパタイトとその前駆体結晶の構造類似性, 日本大学生産工学部研究報告A, vol. 38, no. 2, 2005.
- [14] 佐藤充孝, 中平敦, 水溶液プロセスを用いた鉄添加ヒドロキシアパタイトの合成, 粉体および粉末冶金, vol. 57, no. 7, 2010, pp. 529-532.

- [15] 小林悦郎, 新重光, 岡部清美, 塩化鉄 (II) および塩化鉄 (III) とリン酸二水素塩 MH_2PO_4 ($M=Na, K, NH_4$) との水熱反応による種々のリン酸鉄塩の合成, 日本化学会誌 (化学と工業化学), No.1986, vol.2, pp.138-145, 1986.
- [16] 佐藤太一, 生駒修治, 小沢房治, 中村高遠, 水酸化マグネシウムの熱分解, 石膏と石灰, vol.181, 1982, pp.283-289.
- [17] S. M. Robinson, W. D. Arnold Jr., C. W. Byers, Multicomponent Liquid Ion Exchange with Chabazite Zeolites, United States, ORNL/TM-12403, 1993.
- [18] 日本工業規格, ガラス製化学プラント用構成部品, JIS R 3802:1995.
- [19] 核燃料サイクル開発機構 東海事業所, 高レベル放射性廃棄物ガラス固化体一性能評価の現状と課題一 (研究報告), JNC TN8400 2003-036, 2003.
- [20] 作花済夫, 田代仁, 珪酸-リチアガラスの結晶化に及ぼす種々の添加成分の影響, 窯業協会誌, vol.69, no.783, 1961, pp.67-74.
- [21] 田中実, 上部隆男, 伊東洋一, 小島大介, 小野順三郎, 無鉛低融点ガラスの開発, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第1号, 2006, 4p.
- [22] 小佐古敏荘, 笹本宣雄 共著, 原子力教科書 放射線遮蔽, オーム社, 2010, 204p.
- [23] 東京電力ホールディングス株式会社, スラリー安定化処理に向けた設計について, 特定原子力施設監視・評価検討会 (第91回) 資料1-3, 2021年6月7日, 18p, <https://www.nra.go.jp/data/000354788.pdf> (参照日:2022.3.31) .
- [24] 東京電力ホールディングス株式会社, 固体廃棄物貯蔵庫第9棟について, 2018年1月31日, 5p, https://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/handouts/2018/images1/handouts_180131_14-j.pdf (参照日:2022.3.31) .
- [25] 東京電力ホールディングス株式会社, 福島第一原子力発電所 特定原子力施設に係る実施計画 変更認可申請書, 廃炉発官 R2 第232号, 2021, 3p, <https://www.nra.go.jp/data/000339661.pdf> (参照日:2022.3.31) .
- [26] 五十棲泰人 他, 放射線施設の遮へい計算のための数値表の改善一線量率定数および透過率表一, 日本放射線安全管理学会誌, vol.9, no.1, pp.26-46, 2010.
- [27] 一宮勉, 制動放射線の遮蔽計算法, Radioisotopes, vol.39, pp.404-419, 1990.
- [28] 一宮勉, 1センチメートル線量当量透過率, Radioisotopes, vol.39, pp.124-133, 1990.
- [29] 原子力規制庁, 高性能容器 (HIC) に保管されている ALPS スラリーに関する論点, 特定原子力施設監視・評価検討会 (第91回) 資料1-1, 2021, 8p, <https://www.nra.go.jp/data/000354783.pdf> (参照日:2022.3.31) .
- [30] 東京電力ホールディングス株式会社, スラリー、スラッジの安定化処理にむけた検討状況, 特定原子力施設放射性廃棄物規制検討会 (第6回) 資料2, 2017年7月25日, 32p, https://www4.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/handouts/2017/images2/handouts_170725_02-j.pdf (参照日:2022.3.31) .
- [31] 技術研究組合国際廃炉研究開発機構, 日本原子力研究開発機構, 汚染水処理二次廃棄物の放射能評価のための多核種除去設備スラリー試料の分析, 平成28年1月28日, 2016, 16p, https://stg.irid.or.jp/wp-content/uploads/2016/01/20160128_2.pdf (参照日:2022.3.31) .

This is a blank page.

