JAEA-Technology
2023-018
DOI:10.11484/jaea-technology-2023-018

炭酸塩スラリーの作製諸条件や保管期間が化学的特性およびレオロジー特性に与える影響

Effect of Preparation Conditions and Storage Time on Characteristic and Rheological Properties of Carbonate Slurries

加藤 友彰　山岸 功

Tomoaki KATO and Isao YAMAGISHI

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
放射性物質マネジメントディビジョン

Radioactive Material Management Research Division
Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science
Fukushima Research Institute
Sector of Fukushima Research and Development

November 2023

Japan Atomic Energy Agency　日本原子力研究開発機構

JAEA-Technology

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
〒 319-1112　茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 49
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.
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2023

JAEA-Technology 2023-018

炭酸塩スラリーの作製諸条件や保管期間が化学的特性およびレオロジー特性に与える影響

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　放射性物質マネジメントディビジョン
加藤　友彰、山岸　功

(2023 年 8 月 18 日受理)

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の廃炉作業において多核種除去設備 (ALPS) 前処理設備で発生する放射性の炭酸塩スラリー廃棄物 (炭酸塩スラリー) は、高性能容器 (HIC) に一時保管されている。2015 年に炭酸塩スラリーへの気泡の保持が原因と推定される HIC 外部への溢水事象が確認され、HIC に格納された炭酸塩スラリー (HIC スラリー) 保管に対する安全評価の必要性が高まっている。この安全評価をする上で、炭酸塩スラリー内での気泡保持放出特性等に寄与する懸濁物質粒子の化学的特性およびレオロジー特性の評価が重要である。特に、HIC 外部への溢水が確認された HIC スラリーは保管上のリスクが高いと推定される。そこで本報では、当該 HIC スラリーの ALPS 入口水中 Mg/Ca 質量比を模擬して作製した模擬炭酸塩スラリー (模擬スラリー) を用いて、前処理設備における反応槽滞留時間やその後の濃縮過程がスラリーの化学的特性に与える影響を検討した。さらに処理液等の混入による懸濁物質濃度 (SS 濃度) の低下および充填後の静置時間等外的因子がレオロジー特性、特に沈降性、流動特性に与える影響を検討した。

スラリー作製時の反応槽滞留時間およびスラリー濃縮過程が化学的特性に与える影響を検討した結果、クロスフローフィルタ (CFF) による濃縮過程を経ることで反応槽滞留時間の粒度への影響が微小となること、実機の通常運転時の実績と同じ SS 濃度 150 g/L で作製した模擬スラリーは 0.4 μm 以下の不定形の粒子によって構成されていることが明らかとなった。また、処理液等の混入による充填時の SS 濃度の低下および静置時間がレオロジー特性に与える影響を検討した結果、SS 濃度の低下は初期の沈降速度増加に寄与すること、SS 濃度 150 g/L のスラリーと比較し沈降層部の密度が低くなることを明らかにした。加えて沈降に伴う密度の増加とスラリーの降伏応力間に正の指数関数的な相関が確認され、静置初期のスラリーでは非ビンガム流動的特性であるのに対し、静置期間が長期になることでビンガム流動的特性へと変化することが示唆された。

これら一連の成果は、実際の福島県で保管されている炭酸塩スラリーの HIC 内での現在の状態を推察する知見を与え、HIC 表面線量評価やスラリー移し替え時等の安全評価への貢献が期待される。他方で、放射線によるスラリーへの化学特性への影響および気泡の保持・放出特性は検討課題としてあげられる。

原子力科学研究所：〒319-1195　茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

JAEA-Technology 2023-018

Effect of Preparation Conditions and Storage Time on Characteristic and Rheological Properties of Carbonate Slurries

Tomoaki KATO and Isao YAMAGISHI

Radioactive Material Management Research Division,
Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development,
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 18, 2023)

In the decommissioning of Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, radioactive carbonate slurry waste was generated using the Advanced Liquid Processing System (ALPS) pretreatment and temporarily stored in a high integrity container (HIC). In 2015, overflow of supernatant from HIC estimate as bubble retention in the carbonate slurry was discovered, increasing the need for a safety assessment of the carbonate slurry stored the HIC (HIC slurry). In this study, a carbonate slurry (simulated slurry) was prepared according to the Mg/Ca mass ratio in the ALPS inlet water of the HIC slurry which overflew the HIC. The effects of reaction time during the pretreatment process, suspended solids concentration (SS concentration), and settling time on the particle composition, morphology and rheological properties of the slurry were investigated.

Evaluating the effect of reaction time and concentration process on chemical properties in slurry production, the effect of the reaction time was not confirmed in the simulated slurry that had undergone the concentration process, and slurry prepared at SS concentration of 150 g/L was composed of formless particles have a particle diameter of 0.4 μm or less. We also investigate the effect of SS concentration on sedimentability, decrease in SS concentration by dilution with processing solution contributed to an increase in the initial slurry settling velocity. Furthermore, two different flow characteristics were observed depending on the settling time, suggesting that the slurry at the initial settling time has non-Bingham flow properties, whereas it changes to Bingham flow properties as the settling time becomes longer. In addition, yield stress was increased with settling time, and this yield stress was found to be exponentially proportional to the density of the slurry. These results provide knowledge to estimate the current state of HIC slurry and are expected to contribute to the safety assessment.

Keywords: Rheology, Carbonate Slurry, High Integrity Container, Secondary Waste, Waste Management

目次

1. 序論 ---------- 1
2. 試験方法 ---------- 3
2.1 模擬スラリーの作製 ---------- 3
2.1.1 作製条件 ---------- 3
2.1.2 作製方法 ---------- 3
2.2 性状分析 ---------- 4
2.2.1 試料の均質化および脱泡 ---------- 4
2.2.2 化学組成分析 ---------- 4
2.2.3 X 線回析構造分析(XRD) ---------- 4
2.2.4 粒度分布 ---------- 5
2.2.5 走査型電子顕微鏡 – エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) ---------- 5
2.2.6 示差熱・熱重量測定 (TG/DTA) ---------- 5
2.3 沈降性試験 ---------- 5
2.3.1 充填高さ 400 mm からの沈降試験 ---------- 5
2.3.2 充填高さ 1637mm からの沈降試験 ---------- 6
2.3.3 沈降の懸濁物質濃度依存性試験 ---------- 6
2.4 流動特性評価 ---------- 6
3. 結果と考察 ---------- 8
3.1 化学的特徴づけ ---------- 8
3.1.1 反応槽滞留時間がスラリー粒径に与える影響 ---------- 8
3.1.2 模擬スラリーの化学的特徴づけ ---------- 9
3.2 模擬スラリーのレオロジー特性 ---------- 11
3.2.1 模擬スラリーの沈降特性 ---------- 11
3.2.2 模擬スラリーの流動特性 ---------- 13
3.3 1F で排出される放射性炭酸塩スラリーとの比較 ---------- 15
4. 結論 ---------- 17
謝辞 ---------- 18
参考文献 ---------- 18
付録 ---------- 48

Contents

1. Introduction ---------- 1
2. Experimental procedure ---------- 3
2.1 Preparation of simulated slurry ---------- 3
2.1.1 Preparation conditions ---------- 3
2.1.2 Preparation method ---------- 3
2.2 Analytical method ---------- 4
2.2.1 Sample homogenization and de-aeration ---------- 4
2.2.2 Chemical composition analysis ---------- 4
2.2.3 X-ray diffraction structure analysis (XRD) ---------- 4
2.2.4 Particle size distribution ---------- 5
2.2.5 Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX) -- 5
2.2.6 Differential Thermal and Thermogravimetric Analysis (TG/DTA) ---------- 5
2.3 Sedimentation Tests ---------- 5
2.3.1 Sedimentation test from a fill height of 400 mm ---------- 5
2.3.2 Sedimentation test from a fill height of 1637 mm ---------- 6
2.3.3 Sedimentation dependence of sedimentation on Suspended solid Concentration ---------- 6
2.4 Rheological experimentation ---------- 6
3. Results and Discussion ---------- 8
3.1 Chemical characterization ---------- 8
3.1.1 Effect of tank residence time on slurry particle size ---------- 8
3.1.2 Characterization of the simulated slurry ---------- 9
3.2 Rheological properties of simulated slurry ---------- 11
3.2.1 Sedimentation characteristics of the simulated slurry ---------- 11
3.2.2 Rheological properties of simulated slurry ---------- 13
3.3 Comparison with radioactive carbonate slurry discharged at 1F ---------- 15
4. Conclusion ---------- 17
Acknowledgements ---------- 18
References ---------- 18
Appendix ---------- 48

1. 序論

東京電力ホールディングス株式会社 (TEPCO) 福島第一原子力発電所 (1F) 事故で発生した汚染水は、セシウム (Cs) 吸着塔で放射性 Cs を除去後に、逆浸透膜法で放射性廃液を濃縮し、多核種除去設備 (ALPS) 前処理設備で沈殿処理されている [1-3]。ALPS には初めに導入された ALPS (以下、「既設」と記す) と、のちに処理プロセスを改良し導入された増設 ALPS (以下、「増設」と記す) がある。既設では鉄共沈処理の後に炭酸塩共沈処理をし、増設では鉄共沈処理を経ずに炭酸塩共沈処理をしている。この炭酸塩共沈処理は後段の吸着塔におけるストロンチウム-90 (^{90}Sr) 吸着阻害因子であるマグネシウム (Mg) イオン、カルシウム (Ca) イオンを除去する目的で導入されているが、この過程において同族元素である ^{90}Sr も同時に沈殿する。そのためこの前処理設備において 2 次廃棄物として放射性の炭酸塩スラリー廃棄物 (炭酸塩スラリー) が発生する。発生した炭酸塩スラリーはクロスフローフィルタ (CFF) と呼ばれるフロー式のろ過により濃縮された後、直径約 1.5 m・高さ約 1.9 m の高性能容器 (HIC) に移され一時保管されている [4]。

2015 年に炭酸塩スラリーを収納した HIC の一部において、上澄み液の HIC 外部への漏えい事象 (溢水) が確認された [5-7]。これは、水の放射線分解により発生した水素ガスが炭酸塩スラリー内で保持されたことが原因と推定される。日本原子力研究開発機構 (JAEA) では ALPS 前処理設備を模擬したスラリー (模擬スラリー) の提供を受けてガンマ線照射試験を行い、スラリー中での気泡の発生およびそれに伴う体積の増加と上澄み液の生成という溢水に至るまでの過程の一端を明らかとした [8-10]。しかしながら、炭酸塩スラリーの性状および気泡の保持放出特性は不明瞭な部分も多く、安全な保管に向けてこれらの特性把握が評価上の重要な課題となっている。

スラリー状廃棄物に関する既往研究では放射性廃棄物の Hanford サイトのスラッジや Magnox スラリー、非放射性の下水処理過程で排出されるスラリー状の活性汚泥などがある。これらの研究では、スラリーの化学的特性に起因するスラリー粒子のキャラクタリゼーションや、沈降性や流動特性といったレオロジー特性が気泡保持に係る安全評価上の重要な因子としてあげられている [11-13]。

炭酸塩スラリー廃棄物においては、スラリー粒子のキャラクタリゼーションとして、スラリー排出までの過程が如何に懸濁物質の粒径や化学形態に影響を与えるかを検討する必要がある。炭酸塩スラリーを構成する粒子は、炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムが主固体組成であることが明らかとなっており [14-17]、これら化学種は環境により異なる化学的特性を持つ。例えば、水酸化マグネシウムは共存アルカリイオン種や温度、攪拌条件等で擬凝集体のサイズが異なることで知られている [18-24]。また、炭酸カルシウムは、生成に用いる Ca 塩の種類や、溶液の pH、共存するイオン種によって、熱力学的に最も安定なカルサイトの他、アラゴナイト、バテライトなどの結晶多形を生成することが知られている [25-27]。これらの結晶多形は構造の違いから粒径などの特性が異なる [28-30]。

他方でレオロジー特性の評価では、スラリー状廃棄物に関する既往研究において保管後の時間経過に伴う粒子の沈降や、スラリーがもつ流動特性の把握が報告されている。沈降特性に関

しては、前述したような粒子生成条件の違いが粒子そのものの沈降性に影響を及ぼすことで知られており[31-33]、スラリーが生成する過程での諸条件により異なる沈降性を持つ粒子が生成する可能性が推測される。また、2022 年より HIC の長期健全性の担保のため、炭酸塩スラリーに含まれる ^{90}Sr からのβ線照射影響を受けた HIC のうち、積算吸収線量 5,000 kGy を超えると評価された高線量 HIC に関しスラリーの移し替え作業が実施されている[34-36]。この作業過程において移送ラインの洗浄水混入等により懸濁物質 (SS) 濃度の低下が懸念される。スラリー中の懸濁物質濃度は沈降特性に影響を及ぼすことで知られている[37]。炭酸塩スラリーの沈降特性に関しては堀田ら (2021)[38] が実機の ALPS と同じ CFF 方式を用い、作製した模擬スラリーの沈降性を報告している。この報告では、異なる Mg 質量濃度と Ca 質量濃度との比 (Mg/Ca 質量比) を持つ原水を用いて作製した模擬スラリーでは、原水の Mg/Ca 質量比が低いものほど沈降性が高いことを明らかにしたが、SS 濃度 150 g/L の結果のみである。したがって低 SS 濃度における炭酸塩スラリー廃棄物の沈降特性は不明である。また、スラリーHIC 表面線量評価をする上でも SS 濃度が沈降特性に与える影響を評価することは重要である。

さらに、レオロジー特性はスラリーの送液時の流動状態変化の評価[39-41]だけでなく気泡保持特性を評価する上でも重要であり、同じ放射性廃棄物である Hanford サイトのスラッジや Magnox スラリー内での放射線により発生する気泡の保持放出特性評価[42-44]の他、下水処理過程で排出されるスラリー状の活性汚泥内で微生物により発生するガスの保持放出特性評価[45,46]、固まる前のコンクリート内での気泡の移動現象評価[47]に向け流動特性評価特に材料の塑性が開始する応力である降伏応力の評価検討が多く報告されている。炭酸塩スラリーに関しては堀田ら (2021)[38] が模擬スラリーの沈降性および単一気泡の直接注入による非放射線下における空気気泡の保持放出特性評価を報告しており、模擬スラリーの作製に用いた原水の Mg/Ca 質量比が低いものほど沈降性が高いことを明らかにした。さらに羽根型スピンドルを用いた降伏応力測定により、沈降層部の密度が高いものほど降伏応力が大きくなる傾向を示した。しかしながら静置期間 14 日間と限定的な場合での結果のみであり、経時的にスラリーが沈降していく際の降伏応力の変化に関しては不明である。

本報では、保管上のリスクが高いと推定される、2015 年に HIC 外部への溢水が確認された増設前処理設備で発生した炭酸塩スラリーの ALPS 入口水中の Mg/Ca 質量比を模擬して作製した模擬スラリーを用いて、前処理設備における反応槽滞留時間がスラリー懸濁物質の化学的特性に与える影響を検討した。また CFF 濃縮時に発生したろ過液 (以下、「処理液」と記す) により SS 濃度を低下させたスラリーを用いて処理液等の混入による SS 濃度の低下が容器充填時の沈降特性に与える影響を検討した。さらに数か月以上静置した模擬スラリーを用いて経時的にスラリーが沈降していく際の降伏応力等レオロジー特性の検討を行い、現在 HIC 内で保管されている炭酸塩スラリー (HIC スラリー) の HIC 内での状態に関して考察を行った。

2. 試験方法

2.1 模擬スラリーの作製

2.1.1 作製条件

堀田ら (2021)[38] は TEPCO から提供された既設および増設の運転記録ならびに東京パワーテクノロジー株式会社から提供された 2013 年 4 月から 2018 年 12 月の期間における既設および増設の分析データを報告している。その結果、溢水発生 HIC の払い出し月 (HIC へ充填した月) は 2013 年 10 月～11 月と 2014 年 9 月～12 月に集中しており、HIC 内へのスラリー充填量の低減を行った 2015 年 4 月 8 日以降は確認されていないことを明らかにした。また、溢水が確認された 36 基の HIC のうち、既設 ALPS の炭酸塩沈殿処理後のスラリーを格納した HIC が 16 基、増設 ALPS の炭酸塩沈殿処理後のスラリーを格納した HIC は 20 基であり、鉄共沈処理の有無によらず溢水が発生していることから、本報では、作製フローを簡略化するため鉄共沈処理を含めない増設 ALPS の前処理プロセスで発生するスラリー模擬物の作製を目指した。模擬スラリー作製には、堀田ら(2021)[38]の設計思想を基に反応槽の容量比で増設 ALPS 実機のおよそ 250 分の 1 の連続凝集装置 [48]を使用した (Table 1、Fig. 1)。本報ではさらに反応槽滞留時間がスラリー性状に与える影響を調査するため、原水流量 Q および反応槽容積 V を Table 1 に示す条件とすることで反応槽滞留時間が 10 分、30 分、50 分となる模擬スラリー (短いものからスラリーC1、スラリーC3、スラリーC5) を作製した。

次に、スラリー作製に使用する原水条件は、過去の報告より、溢水が発生した HIC の発生日付近の Mg、Ca、^{90}Sr 濃度は他の期間よりも高い傾向であること、実機で排出された炭酸塩スラリーの組成調査より炭酸カルシウムおよび水酸化マグネシウムが主固体組成であることから、Mg および Ca 濃度を基準に設定した。

HIC 内へのスラリー充填量の低減を行った 2015 年 4 月 8 日以降は確認されていないことから、2013 年 4 月から 2015 年 4 月までの溢水した HIC36 基に該当する ALPS 入口水中の Mg 推定濃度の中央値 292 mg/L を原水の Mg 濃度とし、Ca 濃度は同報告より上記期間における溢水した HIC 払い出し期間に該当する ALPS 入口水中の推定 Mg/Ca 質量比 の中央値 1.31 で除した 223 mg/L とした。最後に、SS 濃度設定条件は実機の通常運転時の実績と同じ 150 g/L とした [36]。

2.1.2 作製方法

模擬スラリーの作製に用いた原水中の Mg 濃度および Ca 濃度を Table 1 に示す。原水は人工海水マリンアート SF - 1 (富田製薬株式会社製) を純水で希釈して Mg 濃度を調整した後、$CaCl_2$ を用いて Ca 濃度を調整した。スラリーC1、C3 および C5 は栗田工業株式会社により作製された。各模擬スラリーの原水組成は同一で反応槽滞留時間を変化させて調整を行った。調整した原水を Table 1 に示す容積 V [L]の反応槽に Q [L/h]で供給し、併せて 50 g/L の Na_2CO_3 水溶液を Ca および Mg の合計モル濃度に対して 1.2 倍当量となるような溶液添加速度 q [mL/min]で添加しつつ、25% NaOH で反応槽内の pH を 12 に調整し、処理水槽に希薄スラリーを得た。生成した希薄スラリーは、翌日 CFF 装置でろ過を行い濃縮した。当該操作を CFF 内のスラリーの SS

濃度が推定 150 g/L となるまで、所定日数繰り返した (付録 Table S1) 。

作製した各模擬スラリーは 1 条件に付き 3 本の 2 L ポリ容器に分注し、JIS K 0102:2019 14.1 懸濁物質に準じ容器毎の SS 濃度の測定を実施した [49]。

2.2 性状分析

2.2.1 試料の均質化および脱泡

作製した模擬スラリーは時間とともに沈降し上澄み液層と沈降層とに分離するため、試験に使用する模擬スラリーは事前に均質化を行った。均質化操作ではまず炭酸塩スラリーが充填されたポリ容器を往復振盪器 (Recipro shaker SR-1, TAITEC 製) で 100 往復/min 設定で 10 分間振盪を行った後、ボトルの上面と下面を 180°回転させ入れ替え、再度同一設定で 10 分間振盪を行うことで上澄み液層と沈降層とが十分に混合された均質状態のスラリーを得た。

また、沈降試験および流動性評価試験ではスラリー内の気泡の影響を最小限にするため、上記均質化操作の後に自転・公転ミキサー あわとり練太郎 真空タイプ (ARV-310P, THINKY 製) を用いて脱泡を実施した。脱泡の条件は大気圧条件で 30 秒 1000 r/min で撹拌後、0.6 kPa 設定で 120 秒 2000 r/min で撹拌した。

2.2.2 化学組成分析

均質化した各模擬スラリーを、マイクロピペットを用いて 50 mL 遠沈管に 40 mL 程度分取し化学分析用試料とした。そこから 6 mL をさらに分取し 0.05 MDa フィルター (Disposable Ultrafilter Unit, USY-5, ADVANTEC 製) でろ過することでスラリー中の固体画分と液体画分とに分けた。

固体画分は乾燥機 108℃で約 2 時間加熱し、デシケータ内で放冷した後にジルコニア乳鉢で粉砕した。粉砕した試料を 200 mg 量り取り、50 mL メスフラスコに分取した。15.1 M HNO_3 を 2 mL 添加し、試料を完全に溶解させ、超純水を加えメスアップした。また、ろ過後の液体画分は 2.5 mL を 25 mL メスフラスコに分取し、15.1 M HNO_3 を 250 μL 添加し、超純水でメスアップした。

さらに、各模擬スラリー作製時に発生した処理液はポリ容器を転倒混和により振盪後、50 mL 遠沈管に 40 mL 程度分取し化学分析用試料とした。そこからマイクロピペットで 6 mL 分取し、0.05 MDa フィルターでろ過し、そのろ液 1 mL を 25 mL メスフラスコに分取し、15.1 M HNO_3 を 250 μL 添加し、超純水でメスアップした。

各試料中の溶存 Mg および溶存 Ca 濃度は ICP-OES (SPS3520-UV, エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製) により測定を行った。スラリーの液体画分および処理液の pH は卓上型 pH メーター (F-72, 株式会社堀場製作所)、電極はマイクロ ToupH 電極 (9618S-10D, 株式会社堀場製作所) で測定した。

2.2.3 X 線回析構造分析(XRD)

模擬スラリー中の固体画分を 108℃ 2 時間乾燥後、ジルコニア乳鉢で粉末にし、試料中の化学形態を X 線回析装置 (Bruker 製 D8 ADVANCE) で同定した。X 線出力は 40 kV、40 mA (Cu Kα)、

ステップ幅 0.02°で 10°から 70°までを測定した。

2.2.4 粒度分布

各模擬スラリーの粒子径は粒子径分布測定装置 (株式会社堀場製作所製、LA-960) を用いて体積基準で測定した。模擬スラリーはバッチセル (回転磁子を含む) において、模擬スラリーの処理液を用いて 1000 倍希釈した。

2.2.5 走査型電子顕微鏡 – エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX)

SEM 観察用模擬スラリー粉末は急激な脱水に伴う粒子構造の変化を避けるため, 多段階に分けたエタノール脱水により洗浄および乾燥操作を行った。

予め 99.5 wt%の無水エタノール (富士フイルム和光純薬株式会社製) を希釈し、20、50、70、90wt%の濃度を持つエタノールシリーズ (以下、「Et 洗浄液」と記す) を用意し、NaOH で pH 12 に調整した。初めに均質化したスラリー0.5 mL を処理液で 10 倍希釈し 1 分間転倒混和により分散させた後、2500 r/min で 5 分間遠心分離を行った。遠心分離後に発生した上澄み液はデカンテーションにより分離したのち 20wt%Et 洗浄液を 4.5 mL 添加し 1 分間転倒混和により分散させ再度 2500 r/min で 5 分間遠心分離を行った。同様の操作を 50，70，90wt%Et 洗浄液を用いて行った。90wt%Et 洗浄液をデカンテーションにより分離後、少量の無水エタノールでスラリーを分散させ、舟形トレーに全量移し 25℃の恒温槽において乾燥させ SEM 観察用スラリー粉末を得た。

この粉末を SEM 観察直前に SEM 用台座上のカーボンテープに少量付着させた後、金蒸着を 2 分半行った。SEM-EDX は JCM-6000PLUS (日本分光株式会社製) を用いて加速電圧 15 kV で観察を行った。

2.2.6 示差熱・熱重量測定 (TG/DTA)

TG/DTA は示差熱熱重量同時測定装置 (STA7200、株式会社日立ハイテク製) により測定を行った。均質状態の試料をアルミナカップに 20 mg 程度採取後、流速 200 ml/min 乾燥空気ガス中で昇温速度 10℃/min、25℃から 1000℃までを測定した。

2.3 沈降性試験

2.3.1 充填高さ 400 mm からの沈降試験

均質化および脱泡した模擬スラリーを均質状態で高さ 400 mm になるように石英製の内径 40 mm の円筒容器に充填した。充填後、室温が 25℃に保たれた実験室内に静置し、規定時間毎に沈降層および上澄み層の高さを円筒容器に貼り付けておいた定規で測定した (Fig. 2)。沈降試験の実施期間は 28 日間とした。

静置前後で変化したスラリー高さより、沈降層の体積割合 (V_{sr}) [vol%] を式 1 から算出した。

$$Vsr = h_1/h_0 \times 100 \qquad (式 1)$$

ここで、h_0 は沈降層の静置前の高さで、h_1 は沈降層のある程度の期間静置した後の高さである。

2.3.2 充填高さ 1637mm からの沈降試験

Fig. 3 に試験治具の外観写真を示す。試験治具はアクリル製で 17 個のユニットから構成されており、1 ユニット高さ 102 mm、内径 40 mm の円筒状である。また、各ユニットに SUS 製のシャッター部が付属しており、シャッターを閉めることでスラリーを高さ方向に分割可能な構造となっている。なお、ユニット No.を下から 1~17 とした。

電子天秤 (GX-30K, エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製) を用いて試験治具の質量を測定しながら、底部ユニットからスラリーを充填した。充填は 10 mL マイクロピペットを用いて、気泡が入らないように注意しながら充填した。充填後、釣り糸を試験治具と壁とに結び付け、積み上げた試験治具の水平方向および垂直方向の傾きを調整した。水平器により 17 段目がおおよそ水平であること、また下げ振りにより積み上げた試験治具が床面に対しおおよそ垂直であることを確認した。

模擬スラリーを充填前の 1 ユニット毎の試験治具の質量およびスラリー充填後の 1 ユニット毎の試験治具の質量を測定し、式 2 から各ユニットの充填直後の密度 [g/ cm^3] を算出した。スラリー充填高さが 1637 mm になるまで試験治具を組み立て、蓋をしたまま室温が 20℃から 24℃に保たれた実験室内に 14 日間静置した。

$$\text{充填直後の密度}[\mathrm{g/cm^3}] = (w_1 - w_0)/v_I \qquad (\text{式 2})$$

ここで、w_0 は 1 ユニット毎の空の試験治具の質量、w_I はスラリー充填後の 1 ユニット毎の質量、v_I は 1 ユニットの体積とした。ユニット毎の体積は水の充填量より算出した。14 日間静置後、上から順にシャッターを閉め、ユニット毎に分離した。分離後のユニット毎の質量を記録し、式 3 から充填後 14 日間の各ユニットの密度 [g/cm^3] を算出した。

$$\text{充填後 14 日間の密度}\ [\mathrm{g/cm^3}] = (w_2 - w_0)/v_\mathrm{I} \qquad (\text{式 3})$$

ここで、w_2 は分離後のユニット毎の質量とした。

2.3.3 沈降の懸濁物質濃度依存性試験

処理液等の混入による SS 濃度低下が沈降性に与える影響を検討するため、SS 濃度を 150 g/L、75 g/L、30 g/L に調整したスラリーC3 を用いて沈降試験を実施した。SS 濃度の調整は予め JIS K 0102 により SS 濃度を定量した 150 g/L のスラリーC3 に処理液を規定量加えることで各 SS 濃度の希釈スラリーを用意した。これら希釈スラリーを均質化した後、50 mL の硼珪酸ガラス製メスシリンダー (φ 21 mm) にマイクロピペットを用いて 50 mL 分注した。充填後、室温が 25℃に保たれた実験室内に静置し、規定時間毎に沈降層および上澄み層の高さをシリンダーの目盛りより読み取った。

2.4 流動特性評価

せん断速度 ($\dot{\gamma}$) - せん断応力 (τ) 間での流動曲線は精密回転粘度計 (羽根型スピンドル対応型レオメータ RST-SST、英弘精機株式会社製) を用いて測定した。容器壁面の影響を最小限にするため、Dzuy, N. Q. et al. (1985) [50] の試料容器形状の推奨事項を参考にし測定容器および測定に使用するベーンを選定した。使用したベーンおよび測定容器とベーン差し込み場所における取り合いを Fig. 4 に示す。

測定容器はソーダ石灰ガラス製の 200 mLUM サンプル瓶 (内径約 57 mm) を使用し、そこに均質化したスラリーC1、C3 および C5 を 240 g (充填高さ約 90 mm) 充填し、蓋をして室温で規定時間静置した。

静置後、沈降により生じた上澄み液を別の容器に分取し高さ 40 mm、直径 20 mm のベーンをスラリー上面から約 60 mm 差し込み測定を開始した。測定条件は、せん断応力 0.4 Pa から 300 Pa の範囲を 250 秒間に 250 点計測とした。測定後、分取した上澄み液を再度試料に戻し、転倒混和により模擬スラリーを混合し再度静置することで長期静置用の試料とした。各試料の降伏応力(τ_c) は装置に付随する解析プログラム (Rheo3000) を用い算出した。

3. 結果と考察

3.1 化学的特徴づけ

3.1.1 反応槽滞留時間がスラリー粒径に与える影響

反応槽の出口から排出されるスラリー (以下、「反応槽出口スラリー」と記す) ろ過液の Mg および Ca 濃度を Table 2 に示す。反応槽滞留時間の違いによる溶存 Mg および Ca 濃度に差は確認されなかった。他方で、作製したスラリーのろ過溶液 (以下、「スラリーろ過液」と記す) 中の溶存 Mg、Ca 濃度 (Table 4) と比較すると、3 倍程度反応槽出口スラリーろ過液の方が高い結果となったが、これは反応槽出口スラリーろ過液が 0.45 μm フィルターろ過に対し、処理液では 0.05 MDa (約 0.01-0.005 μm) のフィルターを用いているため反応槽出口スラリーろ過液には 0.45 μm 以下の粒子が混在しており、その粒子中の Mg、Ca が酸により溶出したと推定される。沈殿生成に伴う原水からの Mg および Ca イオンの除去率は作製期間中の平均値±標準偏差 (σ) でスラリーC1 が Mg : 99.9 ± 0.01%、Ca : 98.8 ± 0.21%、スラリーC3 が Mg : 99.9 ± 0.01%、Ca : 98.8 ± 0.30%、とどちらの試料においても 98%以上の液相からの除去が確認された。

Fig. 5 にスラリーC1 およびスラリーC3 における反応槽出口スラリーの沈殿初日および沈殿最終日の粒度分布を示す[注1)]。スラリーC1 およびスラリーC3 における作製期間中の反応槽出口スラリーの粒度はメジアン径 ±σでそれぞれ 10.7 ± 0.56 μm および 13.1 ± 1.26 μm と作製日によってある程度のばらつきがあるが、沈殿初日および沈殿最終日どちらにおいてもスラリーC3 はスラリーC1 の右側に相対粒子積算曲線が確認された。この結果は反応層滞留時間が 10 分から 30 分となることで、反応層出口スラリー粒子の粒子成長が起き、粒形が増大したことを示唆する。

他方で CFF 濃縮過程のスラリー (以下、「CFF 過程スラリー」と記す) におけるメジアン径の経時変化を Fig.6 (a) に示す。濃縮期間中スラリー毎に異なる粒度の経時変化が確認された。スラリーC1 では濃縮 3 日目までメジアン径の 8.99 μm から 11.5 μm への増加が確認され、3 日目以降メジアン径は減少し濃縮最終日では 8.35 μm となった。スラリーC3 では濃縮期間中における CFF 過程スラリーのメジアン径は 7.35 μm から 8.81 μm であった。粒度に若干のばらつきはあるものの、スラリーC1 のような大きな粒径の増加は確認されなかった。粒度分布の形状はスラリーC1 では、9 μm 付近に頂点を持つなだらかな分布であるのに対し、スラリーC5 では、30 μm から 100 μm の領域において肩を持つような分布への変化が確認された。また、CFF 濃縮最終日における粒度分布の積算カーブを比較した結果、スラリーC1、スラリーC3 では積算カーブがおおよそ一致した。CFF 過程スラリーは、CFF による物理的な粒子の破壊、経時的な結晶の成長および凝縮、反応槽出口スラリーからの新たな粒子の供給といった要因により、一律に粒度分布を評価することは難しい。しかし、濃縮期間における CFF 過程スラリーろ過液の pH の経時的な変化が微少であることから、CFF 濃縮過程での pH 変化に伴う粒子の溶解や、再沈殿の可能性は低いと考えられる。また、積算カーブの比較結果より、反応槽出口スラリーでは

注 1) スラリーC5 作製後に反応槽出口および CFF 濃縮過程におけるスラリーの粒度分布測定を開始したため、本報ではスラリーC1 およびスラリーC3 の結果のみを示す。

滞留時間増加に伴い粒径が増大する方向へのシフトが確認されたのに対し、CFF 濃縮過程最終日においては反応槽滞留時間によらずおおよそ一致した。この結果は、反応槽出口スラリーで見られたような滞留時間による粒径への影響が、CFF 濃縮過程を経ることで微小となることを示唆する (Fig.6 (b)、(c))。

以上のことから、滞留時間 10 分で原水に含まれる Ca、Mg の 98-99%以上が沈殿として除去されることから炭酸塩スラリーの沈殿反応は滞留時間 10 分で完結することが明らかとなった。また、滞留時間 30 分の炭酸塩スラリーでは滞留時間 10 分のものと比較して、反応槽出口におけるスラリー粒径が約 2 μm 程度大きく、滞留時間の増加に伴う粒子の成長が起きていることが示唆されるものの、後段の CFF による濃縮過程を経ることで最終的な反応槽滞留時間がスラリー粒径へ与える影響は微少となることが明らかとなった。

3.1.2 模擬スラリーの化学的特徴づけ

スラリーC1、C3 および C5 の SS 濃度を Table 3 に示す。スラリーC1、C3 および C5 の SS 濃度は反応槽滞留時間によらず平均値 ±σで 151 ± 1 g/L であった。均質化した各模擬スラリーをガラスバイアル瓶に 20 mL 程度充填し 14 日間静置した各模擬スラリーはいずれも沈降により透明な上澄み液層部と、白い沈降層部への分離が確認された (Fig. 7)。

Table 4 に CFF 処理液、ろ過液の pH を示す。反応槽滞留時間によらず処理液およびろ過液中の pH は同程度で、処理液が pH12.0 ± 0.04、ろ過液が pH11.8 ± 0.15 と設定した pH12 と近い値であった。

また、同表に模擬スラリー作製に用いた原水、CFF 処理液、ろ過液中の溶存 Mg および Ca 濃度の測定結果を示す。スラリーC1、C3、C5 の模擬スラリー作製で使用した原水中の溶存 Mg および Ca 濃度の平均値 ± σは 275 ± 5.7 mg/L および 225 ± 4.1 mg/L と設定値である 292 mg/L および 223 mg/L と比較し溶存 Mg 濃度が低い値であった。他方で、スラリーC1、C3、C5 の処理液中の溶存 Mg 濃度は 0.04 mg/L から 0.07 mg/L、Ca 濃度は 0.76 mg/L から 0.86 mg/L と反応槽滞留時間によらずそれぞれ同程度であった。この値と原水中の値とを比較すると、どちらの元素においても 99%以上原水から減少していることから、原水中の Mg および Ca は反応槽滞留時間によらず 99%以上が炭酸塩スラリーとして沈殿していると推測される。またスラリーC1、C3、C5 のスラリーろ過液中の溶存 Mg 濃度は 0.06 mg/L から 0.36 mg/、溶存 Ca 濃度は 0.73 mg/L から 1.00 mg/L であった。この値は処理液中の溶存 Mg および Ca 濃度と比較して同程度であることから、この結果は処理液と 0.05 MDa フィルターによるスラリーろ過液 (スラリーの上澄み液と同義) は同一の液としてみなすことができるといえる。

他方で、各模擬スラリー中の懸濁物質 150g 中に含まれる Mg および Ca 量を Table 5 に示す。スラリーC1、C3 および C5 の Mg 量および Ca 量の平均値はそれぞれ 32.9 ± 0.48 g/150g、26.0 ± 0.17 g/150g と反応槽滞留時間によらず同程度であった。 懸濁物質中の Mg/Ca 質量比は平均で 1.27 ± 0.016 であり、原水の Mg/Ca 質量比 1.22 ± 0.021 とほぼ等しい。このことから、懸濁物質成分の Mg、Ca 濃度は反応槽滞留時間 10 分、30 分および 50 分では ALPS 入口水の Mg、Ca 濃度に依存することが示された。

Fig 8 に作製したスラリーC1、C3 および C5 の粒度分布を示す。縦軸は体積基準相対粒子量

頻度 [%]、横軸は粒子径 [μm] である。反応槽滞留時間によらず同様な粒度分布が確認され 0.1 μm 付近と 10 μm 付近にピークが確認された。スラリーC1、C3、C5 の体積基準における粒子の平均径は 10.6 μm から 14.8 μm、メジアン径は 8.86 μm から 9.78 μm、モード径いずれのスラリリーにおいても 10.8 μm と反応槽滞留時間によらず同程度であった。他方で、個数基準で粒度分布を再解析した結果、Fig.8 (b) に示すように反応槽滞留時間によらず 0.1 μm 付近にのみピークが確認された。

Fig. 9 に作製したスラリーの代表例としてスラリーC3 における SEM 画像を示す。どの粒子においても 1 次粒子ではなく大部分が凝集体として観察された。エタノール脱水前後における粒度分布測定結果より、体積基準、個数基準どちらにおいてもエタノール脱水に伴い粒径の 2 から 3 倍程度の増加が確認されたことより、脱水に起因する凝集体が観察されたと考えられる(付録 Fig. S1、Table S2)。観察された凝集体をさらに拡大し凝集体表面を観察した結果、Fig.9 (b) に示すように表面は 0.4 μm 以下の非定形の粒子が集まって形成されていることが推測された。この観測事実は個数基準における粒度分布の結果と一致する。そのことからスラリーC3 は微小な 1 次粒子によって構成されていることが明らかとなった。

確認された凝集体に対し EDX による元素マッピング測定をした結果を Fig. 10 に示す。Mg および Ca の元素マッピングを行った結果、どちらの元素も凝集体全面に存在していることが確認された。この結果は凝集体が Mg および Ca 由来の粒子が比較的混在して存在していることを示唆している。

さらに、確認された凝集体に対し EDX の点分析を行った結果、大きい粒子では C-Kα (0.28 keV)、O-Kα (0.53 keV)、Mg-Kα (1.25 keV)、Au-M (2.12 keV、蒸着元素)、Ca-Kα (3.69 keV) および Ca-Kβ (4.01 keV)に対応するピークが確認され、他方で小さい凝集体では、C-Kα (0.28 keV)、O-Kα (0.53 keV)、Mg-Kα (1.25 keV)、Au-M (2.12 keV、蒸着元素)にピークを持つ EDX スペクトルが観測された (Fig.11)。大きい凝集体と比較して Mg-Kα のピークが同程度であるのに対して Ca 由来のピーク (3.69 keV および 4.01 keV) は低く、小さい凝集体は Mg 由来の粒子を多く含んでいることが示唆された。なお、アルコール脱水後の個数基準におけるモード径が 7.99 μm であること、EDX の侵入深さが蒸着膜を除き粒子表面から 1-2 μm であることをふまえると、これらの結果は 4%から 8%程度の深さ、すなわち粒子表面のみの元素分布を反映していると考えられる。

他の模擬スラリーC1 および C5 に関しても同様の 0.4 μm 以下の非定形の粒子からなる大小様々な凝集体が確認された(付録 Fig. S2 – S5)。これらの結果より、作製した模擬スラリーは大小様々な凝集体が確認され、これらの凝集体は 0.4 μm 以下の非定形の Mg および Ca 由来の粒子両方が混在していることが明らかとなった。

スラリーC3 の XRD スペクトルより、観測された回折パターンは水酸化マグネシウムのブルーサイト (ICSD #77086) と炭酸カルシウムのアラゴナイト (ICSD #15194) およびカルサイト (ICSD #52151) の回折パターンですべて帰属された (Fig. 12)。解析プログラム RIETAN-2000[51, 52] を用いてリートベルト解析を行った結果、フィッティング制度はやや悪いもののブルーサイトおよびアラゴナイト、カルサイトの比率が重量比でおおよそ 55：43：2 であった (付録 Table S3、Fig. S6)。この結果よりスラリーC3 の主化学組成はブルーサイトとアラゴナイトであると

示唆される。一般的に炭酸カルシウムはカルサイトが最も安定であるが、マグネシウム共存下ではアラゴナイトが選択的に生成されることで知られている[53-56]。そのため、スラリーC3 のようなマグネシウムがカルシウムよりも多い原水組成ではアラゴナイトリッチなスラリーとなったと考えられる。この結果は、原水の Mg/Ca 質量比が炭酸カルシウムの化学組成にも影響を与えることを示唆するものである。今後、堀田ら (2021)[38]が報告しているような Mg/Ca 質量比の異なる原水を用いて作製したスラリーに対しても同様の解析を行うことで Mg/Ca 質量比が炭酸カルシウムの化学組成へ与える影響のさらなる解明が可能になると考えられる。

スラリー状態での TG/DTA 分析結果を Fig. 13 に示す。DTA 曲線では 100℃付近 (エリアI)、300℃付近 (エリアII) 、700℃付近 (エリアIII) そして 900℃付近 (エリアIV) に変化を観測した。これら温度帯における TG の重量変化をふまえると、エリアIではスラリー内の自由水の蒸発、エリアIIでは水酸化マグネシウムから酸化マグネシウムへの酸化、エリアIIIでは炭酸カルシウムから酸化カルシウムへの酸化、そしてエリアIVは CO_2 の乖離であると推測された[25, 57]。塩化ナトリウム、炭酸ストロンチウム等他の成分に起因する TG/DTA の変化は確認されなかった。この結果から、スラリー懸濁物質の主成分が水酸化マグネシウムと炭酸カルシウムであると考えられる。また、エリアIの重量変化をスラリー内の水の蒸発に起因するものであるとし初期質量と 200℃における質量の比から含水率を算出した結果、87.3wt%となった。スラリーC3 (SS 濃度 150 g/L、均質状態における密度 1.09 g/cm^3) 中の全質量に対する水の割合は 86.2wt%と算出されるため、この結果は、スラリー内の水分は自由水、構造水ともに 200℃までに蒸発したことを示唆する。

これらの結果より、スラリー中の懸濁物質を $Mg(OH)_2$ と $CaCO_3$ を仮定して存在する場合の質量百分率を式 4 から算出した。

$$化合物質量百分率\ [\mathrm{wt\%}] = ((r/x)/(n \times m)) \qquad (式\ 4)$$

$$この時、元素百分率\ r\ [\%] = \{c/(1000/v)\}/(w \times 100)$$

ここで、r は各元素の元素質量百分率 [wt%] で、x は各元素のモル質量 [g/mol] 、n は化合物分子中の原子個数、m は化合物のモル質量 [g/mol]、c はスラリー懸濁物質を溶解した溶解液中の各元素濃度 [mg/L]で、v は溶解後の溶液体積 [mL]、w は溶解した懸濁物質の質量 [mg] である。その結果、スラリーC1、C3、C5 平均 ±σで $Mg(OH)_2$: 52.6 ± 0.76 wt%、$CaCO_3$: 43.3 ± 0.28 wt%となり、反応槽滞留時間によらず $Mg(OH)_2$ と $CaCO_3$ が懸濁物質の 90%以上を占めることが示された。

以上の結果より、本試験で使用したスラリーは 0.4 μm 以下の非定形の $Mg(OH)_2$ と $CaCO_3$ を主体とする懸濁物粒子により構成されることが明らかとなった。

3.2 模擬スラリーのレオロジー特性

3.2.1 模擬スラリーの沈降特性

Fig. 14 にスラリーC1、C3、C5 のスラリー高さ 400 mm での沈降時間と体積割合変化の関係を示す。いずれの模擬スラリーにおいても Fig. 7 に示すガラスバイアル瓶のときと同様に明瞭な沈降界面を形成した。スラリーC3 では沈降試験開始から 2 日まで緩やかな沈降に伴う上澄み液層の増加が確認され、沈降層体積割合が均質状態の 100%から 98.9%へ減少した。その後も

緩やかな沈降は続き、スラリー体積割合は 14 日で 98%、28 日で 97.6%となった。スラリーC1 および C5 についても同様の沈降挙動が確認され、スラリー体積割合は、沈降試験開始から 2 日で 98.8% (C1) および 99.2% (C5) 、14 日で 97.1% (C1) および 98.1% (C5) 、28 日で 96.3% (C1) および 97.5% (C5) となった。この結果より、反応槽滞留時間によらず 14 日までの体積割合の変化は 3%前後であることが示された。

壁素材の沈降に与える影響を検討するため、ポリエチレン素材の円筒管を用いてスラリーC3 の沈降試験を行った結果、石英管と同様に沈降試験開始から 2 日まで緩やかな沈降に伴う上澄み液層の増加が確認され沈降層体積割合が均質状態の 100%から 98.8%へ減少した。その後も緩やかな沈降は続き、スラリー体積割合は 14 日で 97.3%、28 日で 95.5%となった。この結果より石英とポリエチレンでは 14 日における沈降層体積割合に 2%の違いを生じた。しかしながら、使用したポリエチレンの壁面は半透明で、光を当てた際の影の位置より沈降層高さを測定する必要があった (Fig. 15)。そのため、石英管よりも読み取り誤差が多く含まれ、2%という違いは有意の差があるとは言えないと判断した。

14 日間静置後の沈降層の密度および SS 濃度を Table 6 に示す。14 日間静置後の沈降層における SS 濃度は、均質状態での各模擬スラリーの SS 濃度に 14 日における体積割合をかけることで算出した。反応槽滞留時間によらずスラリーC1、C3、C5 の均質状態と 14 日間静置後の密度に大きな差は確認されずおおよそ 1.10 g/cm^3 であった。SS 濃度においても 14 日静置後における沈降層の SS 濃度の変化は反応槽滞留時間によらず同程度で 3%程度の増加であった。

17 段式の沈降試験治具を用いてスラリーC3 の沈降試験を充填高さ 1637 mm で行った結果、14 日間静置により 38mm 程度の沈降が確認され、1637 mm 高さにおける 14 日間における沈降層体積割合は 97.7%となった。この結果は 400 mm 高さでの沈降試験における 14 日間静置後の沈降層体積割合と同程度であった。14 日間静置前後の各段の密度変化を検討した結果、静置前の各段における密度に大きな差はなく平均値 ±σ で 1.09 ± 0.008 g/cm^3 であった (Fig. 16 (a))。14 日間静置後、すべてのユニットにおいて沈降層部の密度が増加した。ユニット毎に密度のばらつきはみられるが平均値 ±σで 1.10 ± 0.006 g/cm^3 と高さ方向における密度の分布は確認されなかった。また、沈降試験後の 1、8 および 15 段目における懸濁物質中の Mg/Ca 質量比は 1.26 から 1.27 と均質状態におけるスラリーC3 の懸濁物質中の Mg/Ca 質量比 1.25 と同一であることから、沈降に伴う Mg/Ca 質量比の鉛直方向における不均質な分布は確認されなかった (Fig. 16 (c))。これらの結果は、スラリーC3 が集合沈降をしており、すべての粒子は互いに接触状態にあり個々の粒子が独立して沈降していないことを強く示唆するものである [58, 59]。

処理液の混入等による SS 濃度の低下を想定した SS 濃度 150 g/L、75 g/L および 30 g/L の沈降試験結果を Fig. 17 に示す。SS 濃度 150 g/L では試験開始から 28 日まで沈降層体積割合は緩やかに減少し 28 日で沈降層体積割合は 97%となった。50 mL メスシリンダーを用いた本沈降試験結果は φ40 mm の石英管を用いた結果をよく再現しており、本実験系における内径差および充填高さによる沈降性への影響は小さいと考えられる。

SS 濃度 75g/L および 30g/L では試験開始から 4 日までに大きな沈降層体積割合の減少が確認された。その後沈降層体積割合は緩やかに減少し、28 日でそれぞれ 74%と 36%となった。初期の SS 濃度と 28 日における沈降層体積割合を比較すると、2 因子間において比例関係は確認さ

れず、SS 濃度 150 g/L 基準で沈降層体積割合が SS 濃度に比例すると仮定した値よりも大きな沈降層体積割合となった。沈降層における密度に着目すると、28 日における沈降層部の密度は SS 濃度 150 g/L、75 g/L および 30 g/L において 1.10 g/cm^3、1.06 g/cm^3 そして 1.05 g/cm^3 となり、SS 濃度が低いほど沈降後の沈降層部密度は低い傾向であることが明らかとなった (Fig. 18)。沈降が緩和となる 2.8 日までの各 SS 濃度における沈降速度を算出した結果、SS 濃度 150 g/L、75 g/L および 30 g/L において 0.10 cm/day、1.09 cm/day そして 3.00 cm/day となり SS 濃度が低いほど初期の沈降速度が速いことが明らかとなった。一般的に SS 濃度の増加は懸濁物質粒子間距離の減少を引き起こす [11]。そのことから、SS 濃度 30 g/L や 75 g/L では SS 濃度 150 g/L と比べ懸濁物質の粒子間距離が大きくなり、沈降時の粒子同士の干渉作用が低下すると考えられる。その結果 SS 濃度の低下は初期の沈降速度増加につながり、また、沈降後の沈降層部の密度は SS 濃度 150 g/L のそれよりも低くなったと推測される。

これらの結果より、模擬スラリーの沈降特性は反応槽滞留時間によらず同程度であることが明らかとなった。また、処理液の混入等による SS 濃度の低下を想定し、SS 濃度が沈降性に与える影響を検討した結果、SS 濃度の低下は初期のスラリー沈降速度の増加に寄与し、SS 濃度 150g/L 基準で沈降層体積割合が SS 濃度に比例すると仮定した値よりよりも大きな沈降層体積割合となることから、沈降後の沈降層部の密度は SS 濃度 150 g/L のそれよりも低くなることが明らかとなった。

3.2.2 模擬スラリーの流動特性

Fig. 19 に 14 日間静置後のスラリーC1、C3、C5 の流動曲線を示す。反応槽滞留時間によらずすべてのスラリーにおいてせん断応力 (τ) がおよそ τ < 20Pa まで流動は確認されず、20 ≦ τ ≦ 60 Pa において流動が確認、さらに τ > 60 Pa の領域ではそれ以下の領域に比べ早い流動が確認された。この流動挙動を流動特性のパターン [11]と照らし合わせると、およそ τ ≦ 60 Pa まではスラリーは擬塑性流動 (非ビンガム流動) の流動挙動、τ > 60 Pa 以降はオストワルド流動の流動挙動であった。また、τ > 60 Pa 以降でオストワルド流動が確認されることから、この応力領域においてスラリー内の構造破壊が起きていることが示唆される [11]。

この結果を基に、降伏応力 (τ_c) を下式 5 の Herschel-Bulkley モデル (以下、「HB モデル」と記す) に従うものとし、累乗モデル近似を行った [60]。

$$\tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n \qquad (式 5)$$

ここで k は粘度特性に起因する定数 (HB viscosity) で n は流動特性に起因する累乗指数 (HB index) ある [61]。流動開始からオストワルド流動がみられないせん断速度 0.5 s^{-1} 以上、200 s^{-1} 以下までのプロットより累乗近似式を算出し、この時求められるτ_cを降伏応力の値とした。14 日間静置後のスラリーC1、C3 および C5 の降伏応力を解析した結果、Table 7 の結果を得た。降伏応力は反応槽滞留時間が短いほどが大きくなる傾向が確認され 19 Pa から 25 Pa であった。堀田ら(2021)[38] は 0.17 から 6.52 までの異なる Mg/Ca 質量比を持つ原水を用いて作製した模擬スラリーの密度と降伏応力を検討し、Ca 濃度比が高い条件ほど沈降層部の密度は上昇する傾向にあること、また沈降時の密度が高い模擬スラリーほど降伏応力が高い傾向にあり、15.1 Pa から 31.5 Pa までの降伏応力をとることを報告している。堀田ら (2021)[38] が報告している原水の

Mg/Ca 質量比に対する降伏応力の増減に比べ本試験で使用したスラリーC1、C3 および C5 の降伏応力の増加の幅は微小であり、反応槽滞留時間が降伏応力へ与える影響は微小であると推測される。

模擬スラリー内における降伏応力の鉛直方向に対する分布を、充填高さ 1637 mm での沈降試験後の各ユニットを同様に測定し検討した。充填高さ 1637 mm での沈降試験で使用したユニットは高さ 100 mm、内径 40 mm の容器形状であり、高さ 40 mm、直径 20 mm のベーンを使用した測定は Dzuy, N. Q. et al. (1985) [50]の試料容器形状の推奨事項 (2 < 容器内径/ベーンの横幅) にはわずかに満たない。しかしながら参考値として各段の 14 日間静置後の降伏応力解析を行った (Fig. 16 (b))。その結果、1-16 段の平均値 ± σで 21.5 ± 1.93 Pa とおおよそ同程度であった。このことから本報で使用した模擬スラリーは測定高さによる降伏応力の依存性はなく、充填容器内でおおよそ同程度の降伏応力を保持していることが示唆された。

降伏応力の時間依存性を検討するため、スラリーC5 の静置時間に対する沈降層体積割合測定と流動曲線測定を実施した。降伏応力測定用に UM サンプル瓶内で静置した試料においても沈降試験の結果と比較して同程度の沈降が確認され、充填から 28 日で 4%程度沈降が確認された (Fig. 20)。また、28 日以降も沈降は継続し、732 日で 28%の沈降が確認された。各静置期間における流動曲線を Fig. 21 に示す。静置 1 日から 56 日までは非ビンガム流動が確認され、静置 185 日から 732 日まではビンガム流動が確認された。また、静置 493 日までの高せん断速度領域においてオストワルド流動が確認され、静置期間が長いほど速いせん断速度でオストワルド流動が開始することが明らかとなった。この結果は、静置期間の増加によりスラリー内の構造体が堅固になっていることを示唆するものである。

降伏応力解析のため、各静置期間におけるせん断速度 0.5 s^{-1} 以上、200 s^{-1} 以下までのプロットに対し HB モデルによりフィッティングを行った結果、すべての静置期間においてよいフィッティング結果を得た ($R^2 > 0.99$、Table 8、付録 Fig. S7)。このフィッティング結果より算出した降伏応力の経時変化を Fig. 22 に示す。1 日静置における C5 の降伏応力は 11.7 Pa であった。その後 56 日まで降伏応力は緩やかに増加し、56 日静置で 25.1 Pa となった。56 日以降も静置期間の増大に伴い降伏応力は増加し 732 日で 105 Pa となった。本試験で得られた各静置期間における降伏応力とスラリーの沈降層部密度を比較した結果、2 因子間に指数関数的な正の相関が確認された (Fig.23 (a))。沈降層部の密度が増加する要因としてスラリー懸濁物質中の Mg/Ca 質量比の変化 [38]や自然沈降に伴う沈降層体積割合の減少が考えられる。本試験で使用した模擬スラリーは 732 日静置時点においてもスラリーの pH は 12.4 と静置に伴う変動が少ないことから、静置に伴う Mg/Ca 質量比の変化は軽微であると推測される。そこで、自然沈降のみが沈降層密度の変化要因であると仮定し、沈降の度合いを沈降層体積割合の差分 (100－沈降層体積割合 [%]) と定義し算出した結果、沈降度合いと降伏応力間においても指数関数的な正の相関が確認された (Fig. 23 (b))。そのことより、本試験での降伏応力増加は沈降に起因し、沈降期間の増大に伴う沈降層部の密度増加がスラリーの降伏応力増加に影響を与えることが明らかとなった。この結果は短期の静置のものに比べ、長期間静置したスラリーは指数関数的に降伏応力が増大する、すなわち沈降層部がより堅固となることを示唆し流動曲線でのオストワルド流動が開始するせん断速度が、高速側にシフトする観測結果と一致する。

また、降伏応力以上のせん断応力領域すなわち流動後のレオロジー特性を評価するため HB フィッティングにより得られた HB viscosity (*k*) および HB index (*n*) を静置期間で整理した (Fig. 24)。その結果、HB viscosity は静置 1 日が 1.17 と高く、静置 4 日から静置 56 日では静置日数の増加に伴い HB viscosity は 0.33 から 1.69 へと増加した。静置 185 日以降 HB viscosity は急激に減少し 732 日で 0.10 であった。他方で HB index は静置 1 日から静置 56 日までは約 0.60 と同程度であるのに対し、静置 185 日から静置 732 日までは 1.00 から 0.82 と短い静置期間の値と比較して大きい HB index であった。前述したように HB viscosity と HB index がそれぞれ、粘度特性と流動特性に起因する指標であることをから、1 日から 56 日までの静置期間と 185 日から 732 日までの静置期間とで異なるレオロジー特性であることが推測される。静置 1 日から 56 日までは HB viscosity が大きく、HB index が小さい期間でありこのことから非ビンガム流動で流動後は準粘性流動的性質を持つことが示唆される一方で、静置 185 日から 732 日までは HB viscosity が小さく、HB index が 1 に近い期間であることからビンガム流動であり、流動後はニュートン流体的性質を持っていることが示唆される [61]。この結果は、静置初期では沈降層内で構造粘性化が起きており、流動するような環境下では固液が伴った状態で流動化する一方で、長期静置したスラリーでは流動に必要な応力は短期のものに比べ大きいものの、流動後はニュートン流動すなわち液体的性質が支配的であることを示している。このことは長期静置のスラリーではスラリーを構成する固体分はほとんど流動に関与せず液体分の流動が支配的であると示唆される。

これらの結果より、本試験で使用した模擬スラリーのレオロジー特性に関して、沈降に伴う密度の増加とスラリーの降伏応力間に指数関数的な正の相関が確認された。さらに、スラリーの流動特性に関し、静置期間により異なる 2 つの流動特性が確認され、静置初期のスラリーでは非ビンガム流動的特性であるのに対し、静置期間が長期になることでビンガム流動的特性へと変化することが示唆された。

3.3 1F で排出される放射性炭酸塩スラリーとの比較

JAEA は HIC スラリーの ALPS 入口水中の Mg、Ca 濃度、スラリー懸濁物質中の推定物質構成質量百分率および純水中に希釈・分散させフィルター上で乾燥後、マイクロスコープにより撮影した画像より解析した粒子のメジアン径を報告している [62]。HIC 充填後ただちに採取したサンプル名 AAL-S1-1 では ALPS 入口水中の Mg/Ca 質量比が推定 1.84、懸濁物質中の $Mg(OH)_2$ および $CaCO_3$ の質量百分率はそれぞれ 53.3 wt%および 36.2 wt%、メジアン径は 13.2 μm であった。他方で、本試験で使用した模擬スラリーの原水濃度の Mg/Ca 質量比 1.31、懸濁物質化合物質量百分率はスラリーC1、C3、C5 平均値 ±σで、$Mg(OH)_2$: 52.6 ± 0.76 wt%および $CaCO_3$: 43.3 ± 0.28 wt%、またメジアン径は体積基準で 8.86 μm から 9.78 μm であった。これらの結果より作製した模擬スラリーは HIC スラリーAAL-S1-1 よりやや原水の Mg/Ca 質量比は高いものの、粒子を構成する化学組成割合および体積基準におけるメジアン径はおおよそ同程度であった。このことより、本試験で使用した模擬スラリーは ALPS 入口水中濃度が近い HIC スラリーの化学的特性を模擬していると考えられる。

他方で TEPCO は収容してから 1000 日以上経過した HIC11 基を対象に HIC スラリーの質量

測定より算出した密度を報告している[36]。この報告を基にスラリー採取箇所毎に上部 (HIC 内プレート下面より下方約 60cm、HIC 底面から上方 900~1100 mm)・中部 (HIC 内プレート下面より下方約 100 cm 、HIC 底面から上方 450 ~ 700 mm)・下部 (HIC 内プレート下面より下方約 150cm 、HIC 底面から上方 200 mm) の 3 カ所に分類し密度分布を検討した結果、採取した試料の密度範囲は 1.02 から 1.36 g/mL で、採取位置が上部および中部では 1.13 g/mL 付近、下部では 1.33 g/mL 付近の密度が多く確認された (Fig 25)。この結果は HIC 内において上部よりも下部の密度が高いことを意味する。模擬スラリーを用いた充填高さ 1637 mm における 14 日間の沈降試験では、密度の高さ依存性は確認されず HIC スラリーでの調査結果と異なる。この原因の 1 つとして、HIC スラリー内での放射線による水素発生および気泡保持・放出に伴う粒子および水の上部への移行による密度の不均質化が想定される。一般的に粒径差や密度差がある粒子では、気泡による流動化および混合に伴い、粒径もしくは密度の大きい成分が底部に、それらが小さい成分が上部に偏析することが知られている[63, 64]。このことより、HIC スラリーでは $CaCO_3$ に比べ密度の低い $Mg(OH)_2$ などの粒子が放射線により発生した気泡の移行に伴い上部に偏析することで上部と底部で密度差が生じた可能性が示唆される。これを確証するためには照射等によりスラリー内で気泡を発生させた試料の元素分布および密度分布の高さ依存性を今後検討していく必要がある。

4. 結論

本報では、2015 年に HIC 外部への溢水が確認された増設 ALPS 前処理設備で発生した炭酸塩スラリー廃棄物の ALPS 入口水中 Mg/Ca 質量比を模擬して作製した模擬スラリーを用いて、前処理設備における反応槽滞留時間、容器充填時の SS 濃度および充填後の経過時間等外的因子がスラリーの化学特性、レオロジー特性に与える影響を検討した。得られた結果を下記にまとめる。

1) 反応槽出口スラリーろ過液における溶存 Mg および Ca 濃度分析結果より滞留時間 10 分で原水に含まれる Ca、Mg の 98-99%以上が 0.45 μm 以上の沈殿として除去されることから炭酸塩スラリーの沈殿反応は滞留時間 10 分で完結することが明らかとなった。また、滞留時間の違いにおける粒径への影響を検討した結果、滞留時間 30 分の炭酸塩スラリーでは滞留時間 10 分のものと比較して、反応槽出口におけるスラリー粒径が約 2 μm 程度大きく、滞留時間の増加に伴う粒子の成長が起きていることが示唆された。

2) CFF 装置内スラリーにおける粒度分布測定結果より、濃縮期間中スラリー毎に異なる粒度の経時的な変化が確認されたが、濃縮初日および最終日における粒度分布の積算カーブが C1、C3 ではおおよそ一致した。したがって、反応槽出口スラリーで見られた滞留時間による粒度分布への影響は、濃縮最終日におけるスラリーでは少ないことが示唆される。スラリーC1、C3 濃縮過程の粒度分布を詳細に測定した結果、粒子径が小さくなるという傾向は明確に確認できず、運転中の粒径変動の範囲内での傾向が観察されたものと考えられる。

3) 作製した模擬スラリーは水酸化マグネシウムと炭酸カルシウムを主体とする懸濁物粒子であり、懸濁物質中の Mg/Ca 質量比は、設定した原水の Mg/Ca 質量比とほぼ等しいことから、ALPS 入口水の Mg、Ca 濃度に依存することが示された。粒子形状観察を実施した結果、スラリーC3 では 0.4 μm 以下の不定形な 1 次粒子によって構成されていると推定された。HIC スラリーの物性調査との比較より、作製した模擬スラリーは実機スラリーの化学組成と同程度で構成されており、また体積基準におけるメジアン径は誤差の範囲で一致した。

4) スラリーの沈降特性は反応槽滞留時間 (t ＝ 10、30、50 min) によらず同程度であることが明らかとなった。また、処理液の混入等による SS 濃度の低下を想定し、SS 濃度が沈降性に与える影響を検討した結果、SS 濃度の低下は初期のスラリー沈降速度の増加に寄与し、SS 濃度 150g/L のスラリーと比較し、沈降層部の密度が低くなることが明らかとなった。さらに充填後の静置時間がスラリーの流動特性に与える影響を検討した結果、沈降に伴う密度の増加とスラリーの降伏応力間に指数関数的な正の相関が確認された。加えて、スラリーの流動特性に関し、静置期間により異なる 2 つの流動特性が確認され、静置初期のスラリーでは非ビンガム流動的特性であるのに対し、静置期間が長期になることでビンガム流動的特性へと変化することが示唆された。

これら一連の成果は実際の福島で保管されている炭酸塩スラリーの HIC 内での現在の状態を推察する上で重要な知見を与え、保管上の HIC 表面線量評価やスラリー移し替え時等の安全評価への貢献が期待される。他方で、放射線によるスラリーへの化学特性への影響および気泡の保持・放出特性は検討課題としてあげられる。

謝辞

本事業を行うにあたり多岐にわたり協力いただいた東京電力ホールディングス株式会社関係各位に深く感謝いたします。また、模擬スラリーの作製と技術的助言を頂いた栗田工業株式会社岩崎守氏、篠原隆明氏、上原香純氏、朝田裕之氏に深く感謝致します。本報で実施された試験に協力頂いた永石隆二氏、佐川祐介氏、桑野涼氏、堀田拓摩氏に深く感謝致します。

参考文献

1) 東京電力ホールディングス(株), 福島第一原子力発電所特定原子力施設に係る実施計画, 2.16.1 多核種除去設備, II 特定原子力設備の設計, 設備, https://www.tepco.co.jp/decommission/information/implementation/pdf/2_2_16_1.pdf (accessed 2023-01-24).
2) 東京電力ホールディングス(株), 福島第一原子力発電所特定原子力施設に係る実施計画, 2.16.2 増設多核種除去設備, II 特定原子力設備の設計, 設備, https://www.tepco.co.jp/decommission/information/implementation/pdf/2_2_16_2.pdf (accessed 2023-01-24).
3) 東京電力ホールディングス(株), 多核種除去設備等処理水の性状について, 多核種除去設備等処理水の取扱いに関する小委員会(第 10 回)資料 3, https://www.tepco.co.jp/press/news/2018/pdf/181018a.pdf (accessed 2023-01-24).
4) 飯田芳久, 中土井康真, 山口徹治, 汚染水処理二次廃棄物保管容器の健全性に関する調査, 原子力バックエンド研究, vol. 24, no.1, 2017, pp.53-64.
5) 東京電力ホールディングス(株), ボックスカルバート内の高性能容器蓋外周部のたまり水について, 特定原子力施設監視・評価検討会 (第 34 回) 資料 2, https://www.da.nra.go.jp/file/NR000012877/000104664.pdf (accessed 2023-10-03).
6) 東京電力ホールディングス(株), HIC 上のたまり水発生の原因と対策の検討・実施状況, 特定原子力施設監視・評価検討会 (第 35 回) 資料 2, https://www.da.nra.go.jp/file/NR000013564/000108101.pdf (accessed 2023-10-03).
7) 東京電力ホールディングス(株), HIC 上のたまり水発生の原因と対策の検討・実施状況, 特定原子力施設 放射性廃棄物規制検討会 (第 1 回) 資料 4, https://www.da.nra.go.jp/file/NR000020697/000132073.pdf (accessed 2023-10-03).
8) Motooka, T., Nagaishi, R., Yamagishi, I., Gas retention behavior of carbonate slurry under gamma-ray irradiation, QST Takasaki Annual Report 2015, QST-M-2, 2017, pp.95-95.
9) 永石隆二, シビアアクシデント後対策のための水の放射線分解研究の展開, RADIOISOTOPES,vol. 66, no.11, 2017, pp.601-610.
10) Nagaishi, R., Motooka, T., Yamagishi, I., Irradiation experiments of simulated wastes of carbonate slurry, Proceedings of 2016 EFCOG Nuclear & Facility Safety Workshop,Chicago, 2016, pp.1-6.
11) 椿淳一郎, 森隆昌, 佐藤根大士, 基礎スラリー工学, 丸善出版, 2016, 251p.

12) 荒川正文, 粒子の分散・凝集と濃厚スラリーの挙動, 粉体工学会誌, vol. 27, no.3, 1990, pp.181-185.
13) Sozanski, M. M., Kempa, E. S., Grocholski, K. and Bien, J., The rheological experiment in sludge properties research, Water Science and Technology, vol. 36, no.11, 1997, pp.69-78.
14) 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(2016 年 1 月 28 日 廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議(第 26 回)報告資料), https://irid.or.jp/wp-content/uploads/2016/01/20160128_2.pdf (accessed 2023-01-24).
15) 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分析, 廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議 (第 21 回), https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2015/pdf/0827_3_4c.pdf (accessed 2023-01-24).
16) 国際廃炉研究開発機構, 廃棄物試料の分析結果 (水処理設備処理二次廃棄物・滞留水) (2018 年 3 月 29 日廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議 (第 52 回)報告資料), https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2018/04/3-04-05.pdf (accessed 2023-01-24).
17) 宮本泰明, 放射性廃棄物の処理処分, 日本原子力学会誌 ATOMOΣ, vol. 58, no.1, 2016, pp.19-21.
18) 柘植秀樹, 水酸化マグネシウムの反応晶析, 日本海水学会誌, vol. 51, no.6, 1997, pp.348-357.
19) 柘植秀樹, 大谷奈都子, 塩基性炭酸マグネシウムの粒径制御, 日本海水学会誌,vol. 56, no.5, 2002, pp.340-345.
20) 柘植秀樹, 谷川貴信, 榊原正登, 反応晶析による炭酸マグネシウム粒子の生成, 日本海水学会誌, vol. 50, no.2, 1996, pp.58-63.
21) Ma, X., Ma, H., Jiang, X. and Jiang, Z., Preparation of magnesium hydroxide nanoflowers from boron mud via anti-drop precipitation method, Materials Research Bulletin, vol. 56, 2014, pp.113-118.
22) Mullin, J. W., Murphy, J. D., Sohnel, O. and Spoors, G., Aging of precipitated magnesium hydroxide, Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 28, no.11, 1989, pp.1725-1730.
23) Lv, J., Qiu, L. and Qu, B., Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method, Journal of Crystal Growth, vol. 267, no.3-4, 2004, pp.676-684.
24) Turek, M. and Gnot, W., Precipitation of Magnesium Hydroxide from Brine, Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 34, no.1, 1995, pp.244-250.
25) 橋詰源蔵, 高嶋四郎, 炭酸カルシウムの結晶転移, 石膏と石灰, vol. 1968, no.94, 1968, pp.123-132.
26) 小嶋芳行, 川野辺晃生, 安江任, 荒井康夫, 非晶質炭酸カルシウムの合成と結晶化, 日本セラミックス協会学術論文誌, vol. 101, no.1178, 1993, pp.1145-1152.

27) 北村光孝, 炭酸カルシウム結晶多形の析出過程におけるナノ微細構造の形成, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, vol. 8, no.295, 2001, pp.515-522.
28) Chakrabarty, D. and Mahapatra, S., Aragonite crystals with unconventional morphologies, Journal of Materials Chemistry, vol. 9, no.11, 1999, pp.2953-2957.
29) Reddy, M. M. and Nancollas, G. H., The crystallization of calcium carbonate, Journal of Crystal Growth, vol. 35, no.1, 1976, pp.33-38.
30) 和田徳雄, 梅垣高士, 拡散条件下での炭酸カルシウム多形におよぼす陽イオン (Sr, Pb, Ba) 効果, 石膏と石灰, vol. 1993, no.245, 1993, pp.211-219.
31) 秋山麗三, 岡本和吉, 高嶋四郎, ドロマイトと苦汁とより水酸化マグネシウムの製造に関する研究 (第 3、4 報), 日本塩学会誌, vol. 9, no.1, 1955, pp.19-29.
32) 鈴木寛, 降旗作衛, 海水に関する研究 (第 5 報) 水酸化マグネシウムの結晶に就て, 日本塩学会誌, vol. 5, no.1, 1951, pp.26-37.
33) 日根文男, 吉沢四郎, 岡田辰三, 水酸化マグネシウム沈殿の生成条件とその沈降速度, 工業化学雑誌, vol. 62, no.6, 1959, pp.773-778.
34) 東京電力ホールディングス(株), 高性能容器(HIC)の長期健全性確認について, 福島第一原子力発電所における ALPS スラリーを貯蔵している高性能容器(HIC)の健全性に係る面談資料, https://www2.nra.go.jp/data/000345211.pdf (accessed 2023-01-24).
35) 東京電力ホールディングス(株), 積算吸収線量 5,000kGy までの 到達時間が短い HIC の扱い, 特定原子力施設監視・評価検討会 (第 91 回) 資料 1-2, https://www.nra.go.jp/data/000354784.pdf (accessed 2023-01-24).
36) 東京電力ホールディングス(株), 高性能容器(HIC)の β 線放射線劣化について, 高性能容器(HIC) の β 線放射線劣化に関する評価についての面談資料, https://www2.nra.go.jp/data/000350127.pdf (accessed 2023-01-24).
37) 金孝政, 森隆昌, 椿淳一郎, 沈降挙動に及ぼすスラリー初期濃度および分散剤添加量の影響, 粉体工学会誌, vol. 41, no.9, 2004, pp.656-662.
38) 堀田拓摩, 山岸功, 永石隆二, 柏谷龍之介, 溢水した高性能容器内炭酸塩スラリーの組成を模擬した炭酸塩スラリーの作製と特性評価, JAEA-Technology 2021-012, 2021, 34p.
39) Chang, C. and Smith, P. A., Rheological characterization of nuclear waste slurries, Particulate Science and Technology, vol. 14, no.2, 1996, pp.165-180.
40) Wichmann, K. and Riehl, A., Mechanical properties of waterwork sludges – shear strength, Water Science and Technology, vol. 36, no.11, 1997, pp.43-50.
41) 村田二郎, まだ固まらないコンクリートのレオロジーに関する基礎的研究, コンクリート工学, vol. 15, no.1, 1977, pp.25-34.
42) Gauglitz, P. A., Mahoney, L. A., Mendoza, D. P. and Miller, M. C., Mechanisms of gas bubble retention, Pacific Northwest Laboratory(Pacific Northwest Laboratory), 1994, 42p.
43) Gauglitz, P. A., Wells, B. E., Fort, J. A. and Meyer, P. A., Approach to understanding cohesive slurry settling, Mobilization, and hydrogen gas retention in pulsed jet mixed vessels, 2009, 151p.
44) Johnson, M., Fairweather, M., Harbottle, D., Hunter, T. N., et al., Yield stress dependency on the

evolution of bubble populations generated in consolidated soft sediments, AIChE Journal, vol. 63, no.9, 2017, pp.3728-3742.

45) Seyssiecq, I., Ferrasse, J.-H. and Roche, N., State-of-the-art: rheological characterisation of wastewater treatment sludge, Biochemical Engineering Journal, vol. 16, no.1, 2003, pp.41-56.

46) Sasaki, S., Uchida, K., Hayashi, K. and Tomiyama, A., Effects of Particle Concentration and Slurry Height on Gas Holdup in a Slurry Bubble Column, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 49, no.9, 2016, pp.824-830.

47) 一宮一夫, 出光隆, 山崎竹博, 粉体系高流動コンクリートの空気量や流動性評価指標が表面気泡性状に及ぼす影響, 土木学会論文集, vol. 2002, no.711, 2002, pp.135-146.

48) 篠原隆明, 岩﨑守, 小森英之, 森浩一 他, 多核種除去設備で発生する炭酸塩スラリーの脱水性向上, 日本原子力学会 2016 年春の年会予稿集 2I18, 東北大学, 2016.

49) 日本規格協会, 詳解工場排水試験方法 : JIS K 0102:2019, 日本規格協会, 2019, 639p.

50) Dzuy, N. Q. and Boger, D. V., Direct Yield Stress Measurement with the Vane Method, Journal of Rheology, vol. 29, no.3, 1985, pp.335-347.

51) Izumi, F. and Ikeda, T., A Rietveld-Analysis Programm RIETAN-98 and its Applications to Zeolites, Materials Science Forum, vol. 321-324, 2000, pp.198-205.

52) 日本分析化学会, X 線分析研究懇談会, 中井泉, 泉富士夫, 粉末 X 線解析の実際 : リートベルト法入門, 朝倉書店, 2002, 196p.

53) Tai, C. Y. and Chen, F. B., Polymorphism of $CaCO_3$, precipitated in a constant-composition environment, AIChE Journal, vol. 44, no.8, 1998, pp.1790-1798.

54) Kitano, Y., The Behavior of Various Inorganic Ions in the Separation of Calcium Carbonate from a Bicarbonate Solution, Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 35, no.12, 1962, pp.1973-1980.

55) Stanley, S. M., Hardie, L. A. and Blaustein, M. K., Hypercalcification: Paleontology Links Plate Tectonics and Geochemistry to Sedimentology, 1999.

56) Kitamura, M., Crystallization and Transformation Mechanism of Calcium Carbonate Polymorphs and the Effect of Magnesium Ion, J. Colloid Interface Sci., vol. 236, no.2, 2001, pp.318-327.

57) 広瀬徹, 水酸化マグネシウムの技術動向, 日本ゴム協会誌, vol. 75, no.8, 2002, pp.327-329.

58) Kynch, G. J., A theory of sedimentation, Transactions of the Faraday Society, vol. 48, 1952, pp.166-176.

59) 椿淳一郎, 鈴木道隆, 神田良照, 入門粒子・粉体工学 改訂第 2 版, 日刊工業新聞社, 2016, 259p.

60) Hunter, R. J., Introduction to modern colloid science, Oxford University Press, 1993, 338 p.

61) Rasouli-Pirouzian, H., Peighambardoust, S. H. and Azadmard-Damirchi, S., Rheological properties of sugar-free milk chocolate: Comparative study and optimisation, Czech Journal of Food Sciences, vol. 35, no.5, 2017, pp.440-448.

62) 国際廃炉研究開発機構, 日本原子力研究開発機構, 廃棄物試料の分析 1 号機原子炉建屋 5 階瓦礫・1 号機タービン建屋地下 1 階スラッジ・多核種除去設備 HIC スラリー(2016 年 9 月 29 日 廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議(第 34 回)報告資料),

https://irid.or.jp/wp-content/uploads/2016/09/20160929.pdf (accessed 2023-01-24).

63) 押谷潤, 田中善之助, Trisakti, B., 2 次元固気流動層内での異粒径 2 成分粒子の偏析と粒子流れおよび気泡の動的挙動, 粉体工学会誌, vol. 40, no.4, 2003, pp.246-252.

64) Rowe P, N., The Mechanisms by which Particles Segregate in Gas Fluidized Beds-Binary Systems of Near-Spherical Particles, Trans. Inst. Chem. Eng., vol. 50, 1972, pp.310-323.

Table 1　模擬スラリー作製条件

スラリー種	Mg 濃度 設定値 [mg/L]	Ca 濃度 設定値 [mg/L]	原水流量 Q [L/h]	反応槽容積 V [L]	反応槽 滞留時間 [min]	50 g/L-Na_2CO_3 溶液添加速度 q [mL/min]
スラリーC1			30	5	10	22
スラリーC3	292	223	40	20	30	30
スラリーC5			24	20	50	18
実機増設 ALPS 前処理設備	最小値 148※1 最大値 471※1 中央値 292※1	最小値 148※1 最大値 255※1 中央値 209※1		5000※2	30※3	

※1 溢水が確認された HIC の ALPS 入口水濃度 [38)]

※2 共沈タンクの設計容量より算出 [2)]

※3 共沈タンクの容量を供給ポンプ 1 の設計流量 (10.5m^3/h)で除した値 [2)]

Table 2　反応槽出口スラリーろ過液の溶存 Mg および Ca 濃度、σは標準偏差

スラリー種		元素濃度 [mg/L]		沈降割合 [%]	
	No.	Mg	Ca	Mg	Ca
スラリーC1 反応槽 0.45μm ろ過液	0	0.05	2.16	100	99.0
	1	0.08	2.57	100	98.8
	2	0.11	2.64	100	98.8
	3	0.19	3.86	99.9	98.3
	4	0.13	2.9	100	98.7
	5	0.08	1.53	100	99.3
	6	0.11	2.52	100	98.9
	average ± σ			99.9 ± 0.01	98.8. ± 0.21
スラリーC3 反応槽 0.45μm ろ過液	0	0.15	3.08	99.9	98.6
	1	0.14	2.61	100	98.8
	2	0.13	2.99	100	98.7
	3	0.12	2.56	100	98.9
	4	0.13	2.19	100	99.1
	5	0.08	1.62	100	99.3
	6	0.13	2.46	100	98.9
	average ± σ			99.9 ± 0.01	98.8. ± 0.30

Table 3　作製した模擬スラリーの懸濁物質粒子濃度

スラリー種		SS 濃度 [g/L]	average [g/L]
スラリーC1	C1-1	150	150
	C1-2	150	
	C1-3	150	
スラリーC3	C3-1	150	150
	C3-2	151	
	C3-3	150	
スラリーC5	C5-1	152	152
	C5-2	153	
	C5-3	151	

Table 4　スラリーろ過液および CFF 処理液中の溶存 Mg、Ca 濃度、σは標準偏差

スラリー種		元素濃度 [mg/L] Mg	Ca	pH
スラリーC1	原水 ±σ	269 ± 3.6	222 ± 3.8	
	スラリーろ過液	0.06	0.73	11.92
	処理液	0.04	0.86	12.02
スラリーC3	原水 ±σ	280 ± 3.7	228 ± 2.9	
	スラリーろ過液	0.15	0.97	11.81
	処理液	0.06	0.84	12.01
スラリーC5	原水 ±σ	277 ± 2.6	226 ± 1.6	
	スラリーろ過液	0.36	1	11.56
	処理液	0.07	0.76	11.93

Table 5　スラリー懸濁物質中の Mg および Ca 濃度、σは標準偏差

スラリー種	懸濁物質 150g 中の元素濃度 [g/150g]		Mg/Ca 質量比	
	Mg	Ca	原水 ±σ	懸濁物質
スラリーC1	33.1	26.2	1.21 ± 0.026	1.26
スラリーC3	32.2	25.8	1.23 ± 0.022	1.25
スラリーC5	33.3	25.9	1.23 ± 0.011	1.29
設定値			1.31	

Table 6　14 日間静置前後の沈降層部密度および沈降層部の SS 濃度

スラリー種	密度 [g/cm^3]		SS 濃度 [g/L]	
	均質状態	14 日間静置後の沈降層部	均質状態	14 日間静置後の沈降層部
スラリーC1	1.09	1.10	150	154
スラリーC3	1.09	1.09	150	153
スラリーC5	1.10	1.10	152	155

Table 7　2 週間静置後の模擬スラリーの降伏応力および沈降層部密度

スラリー種	降伏応力 [Pa]	密度 [g/cm^3]
スラリーC1	25	1.10
スラリーC3	22	1.10
スラリーC5	19	1.10

Table 8　静置期間の異なるスラリーC5 の HB モデル解析結果

静置期間 [日]	降伏応力 [Pa] (τ_c)	HB 粘度係数 (k)	HB 指数 (n)	R^2
1	11.7	1.17	0.57	0.996
4	18.5	0.33	0.78	0.994
9	18.6	0.93	0.60	0.998
14	21.5	1.31	0.57	0.997
28	22.4	1.38	0.56	0.998
56	25.1	1.69	0.55	0.994
185	40.4	0.04	1.09	0.995
493	41.2	0.11	0.90	0.99
731	91.3	0.04	0.98	0.999
732	105	0.10	0.82	0.999

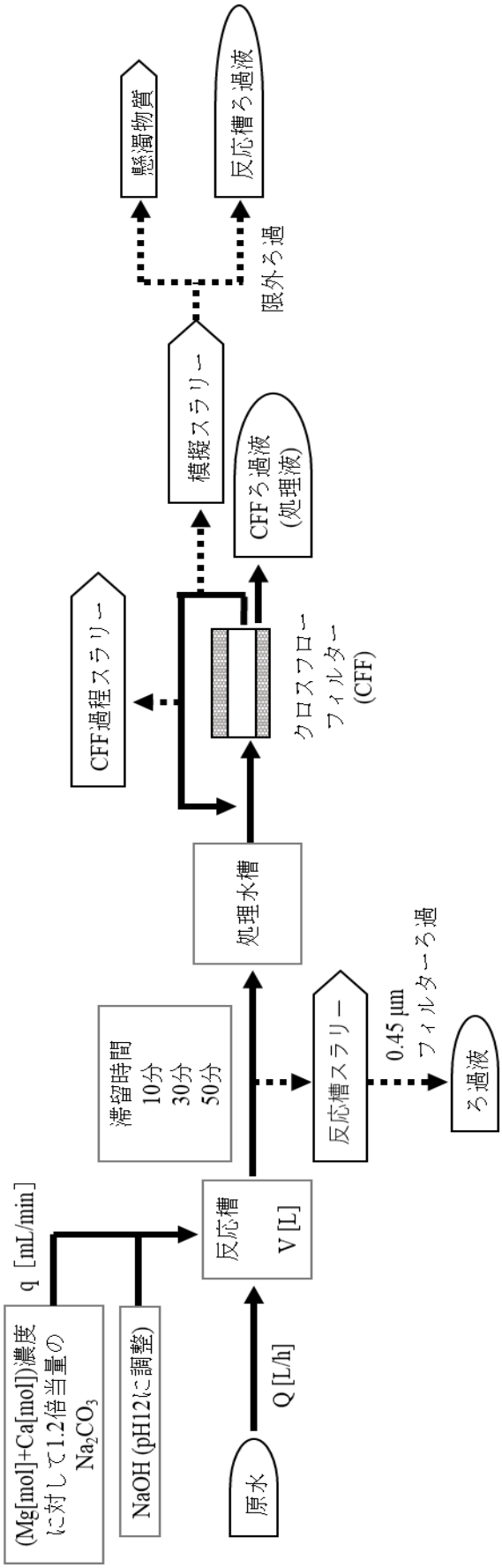
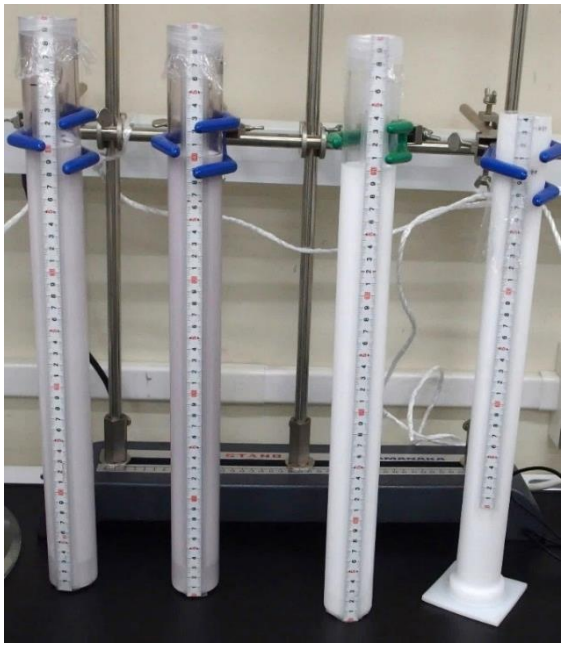


Fig. 1　模擬スラリー作製方法概略図

(a)



(b)

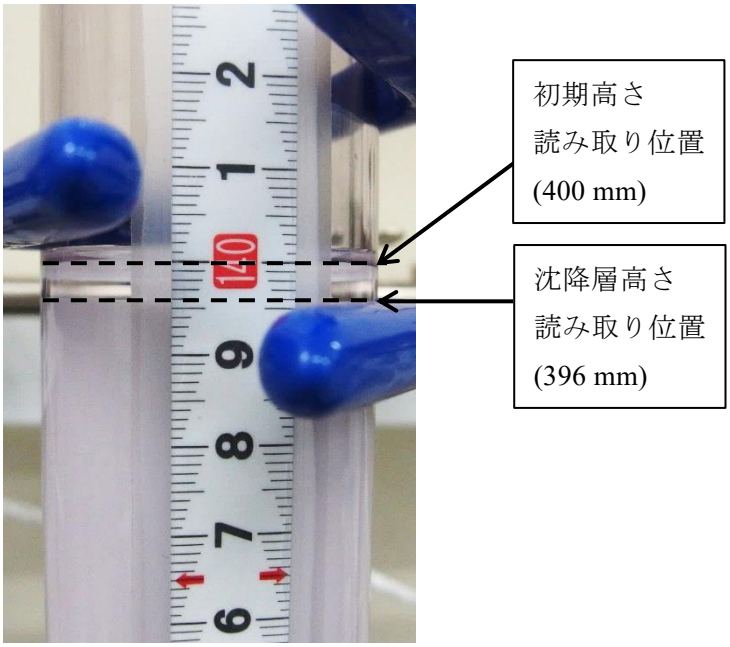
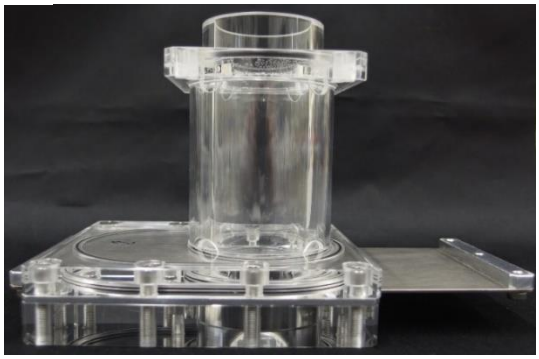


Fig. 2　静置試験写真 (a) 試験概略写真、(b) 沈降層高さ読み取り位置

(a)



(b)

Fig. 3　多段式試験治具 (a) 1 ユニットの写真、(b) 充填高さ 1637mm 沈降試験様子

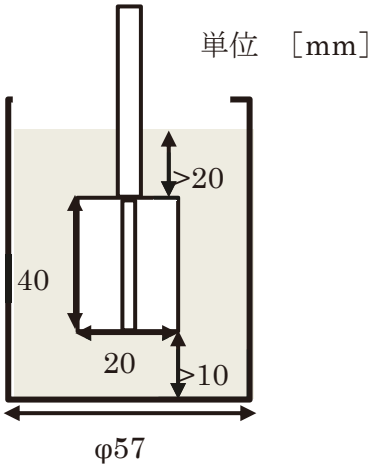
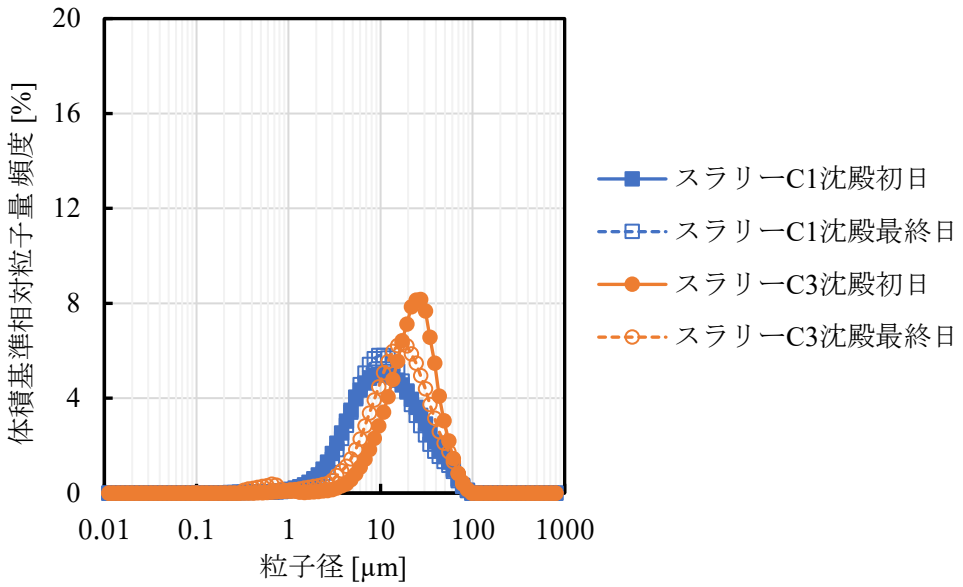


Fig. 4　粘土測定取り合い図

(a)



(b)

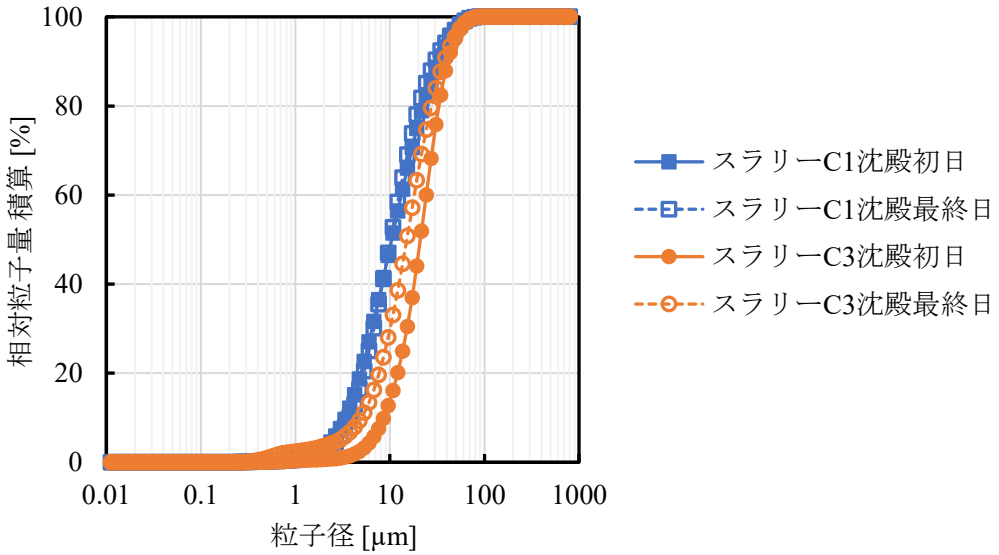


Fig. 5　反応槽出口スラリー粒度分布測定結果 (a) 頻度分布、(b) 積算曲線

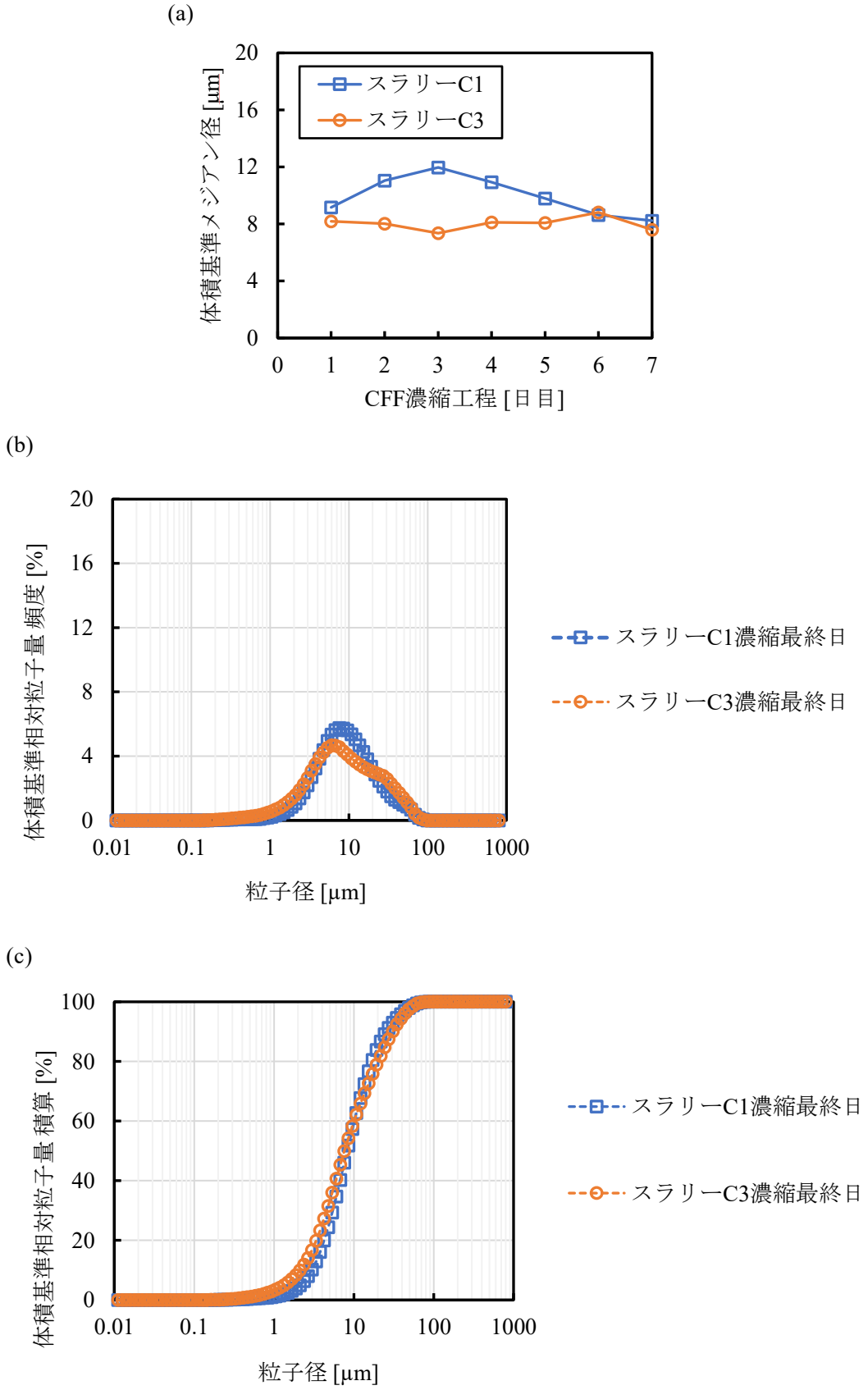


Fig. 6　CFF 過程スラリー体積基準粒度分布測定結果 (a) スラリーC1 およびスラリーC3 のメジアン径の継時変化、(b)頻度分布比較、(c) 積算曲線比較

スラリーC1　　スラリーC3　　スラリーC5

Fig. 7　作製したスラリーC1、C3 および C5 の 14 日間静置後の写真

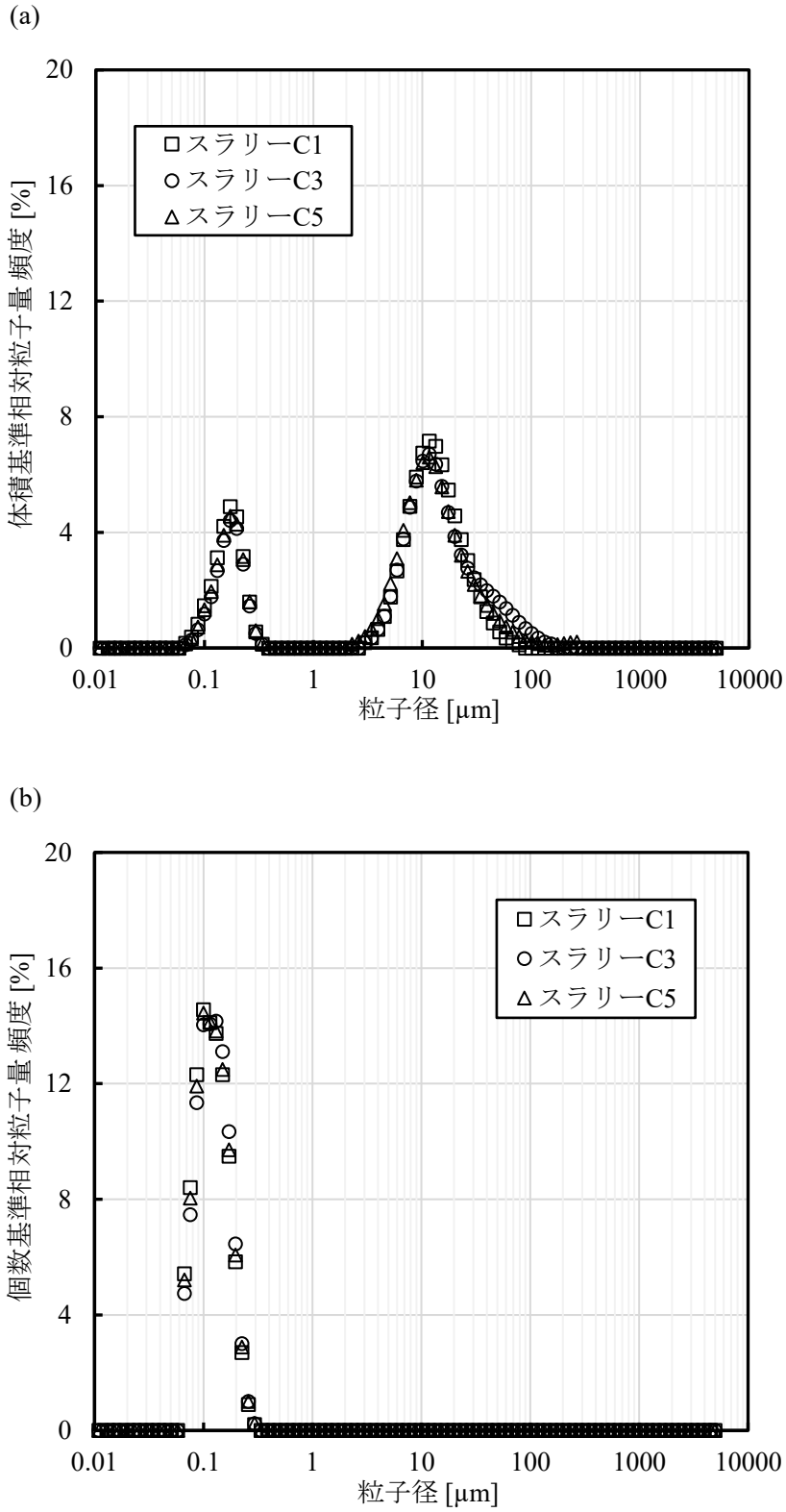
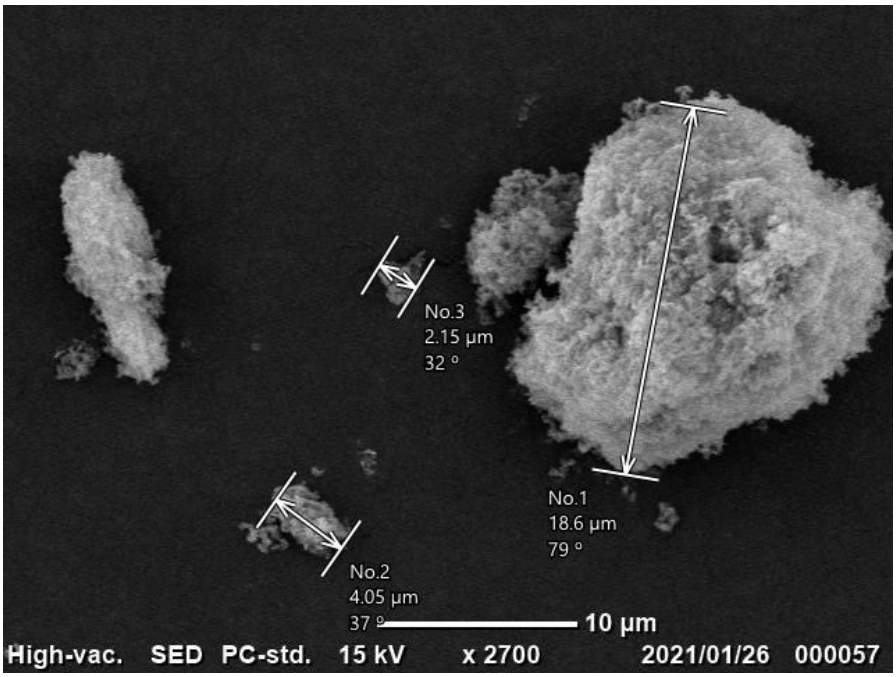


Fig. 8　模擬スラリーの粒度分布測定結果 (a) 体積基準、(b) 個数基準

(a)



(b)

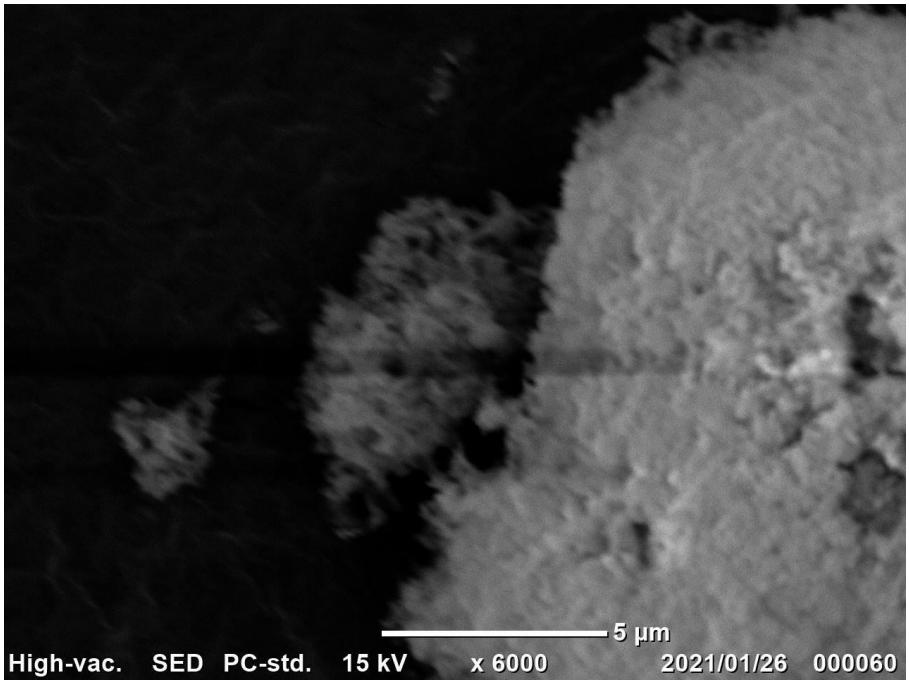


Fig. 9　スラリーC3 の SEM 画像 (a) 2700 倍、(b) 6000 倍

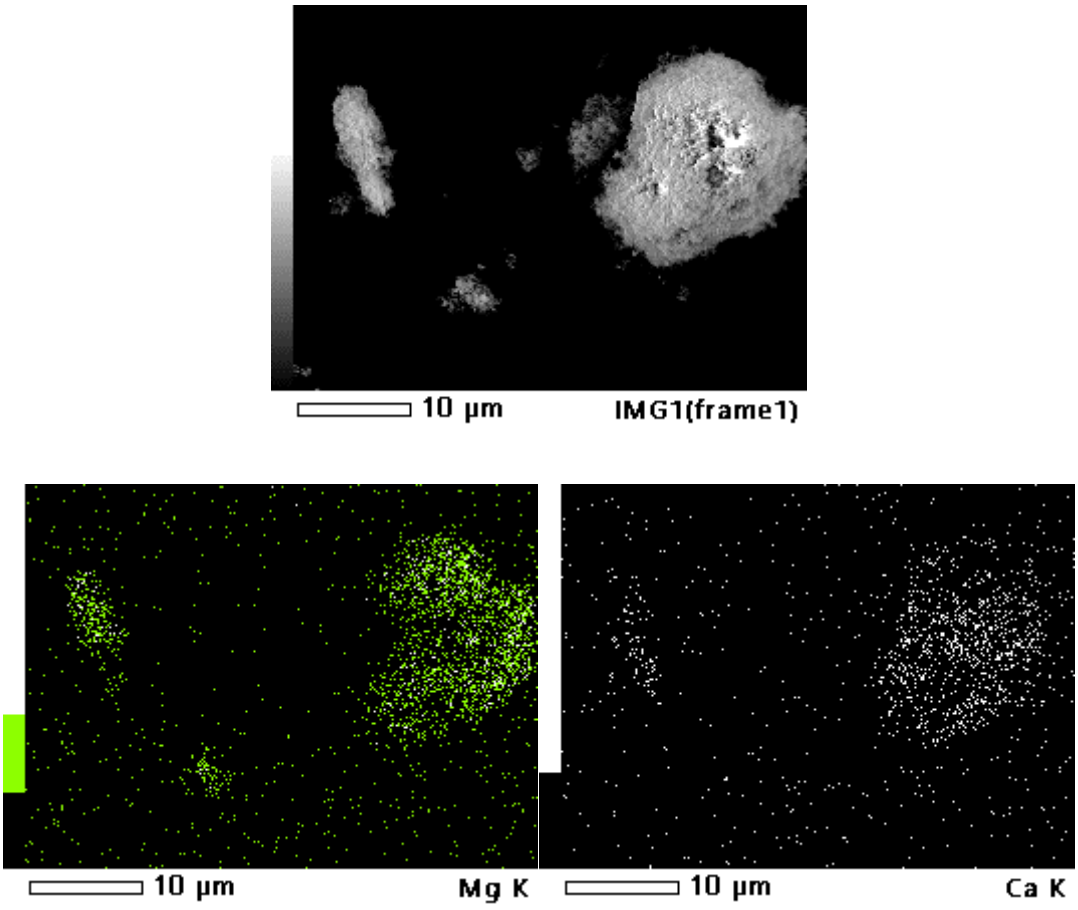
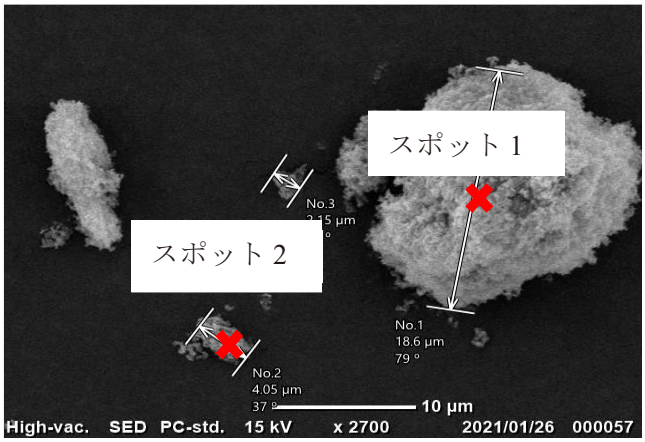
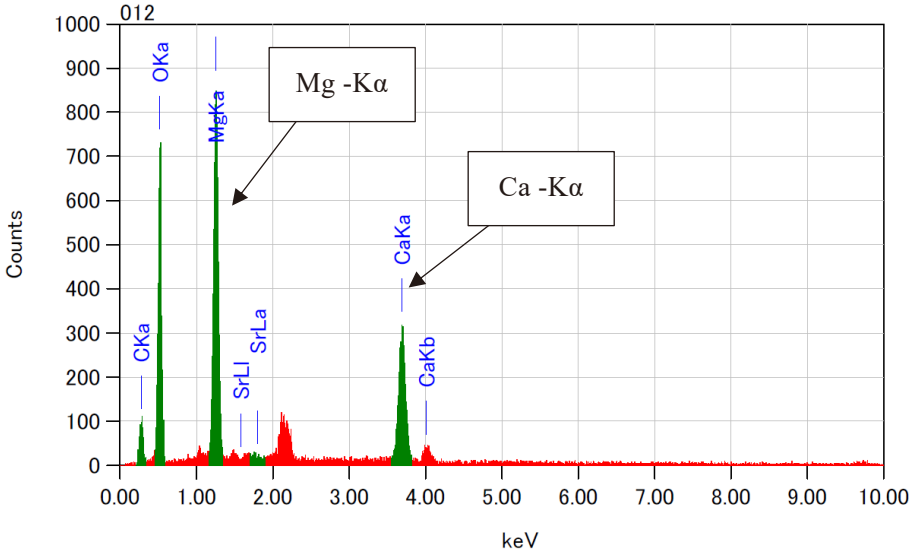


Fig. 10　スラリーC3 の元素マッピング結果



スポット 1



スポット 2

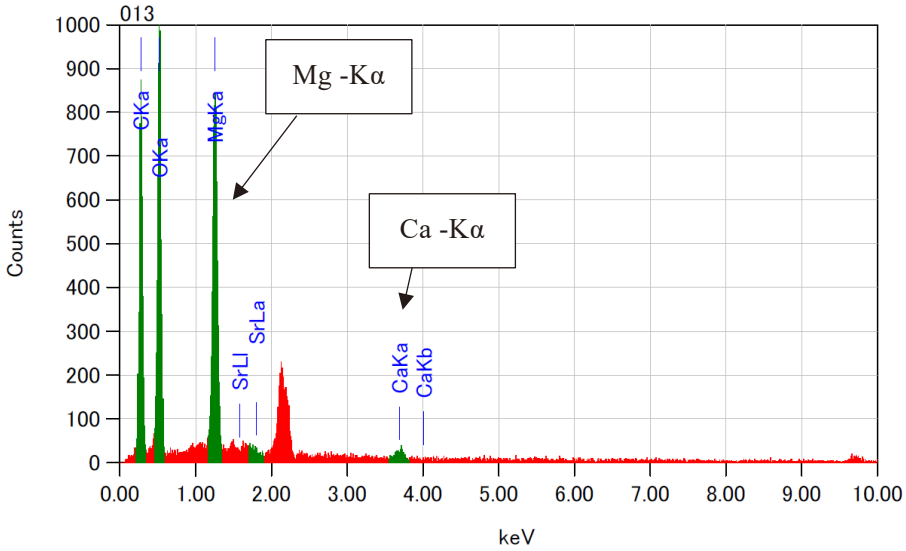


Fig. 11　スラリーC3 の EDX 点分析結果

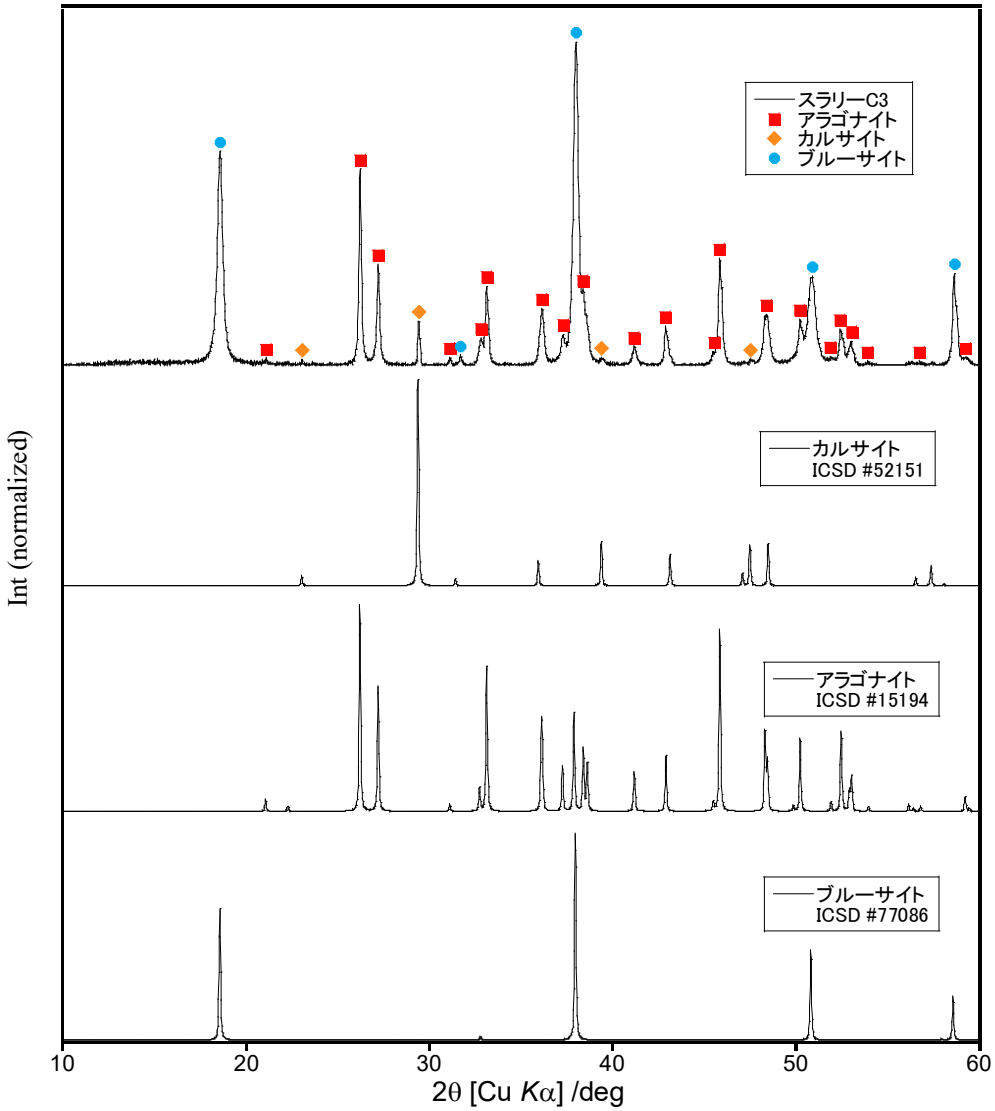


Fig. 12　スラリーC3 の XRD スペクトル

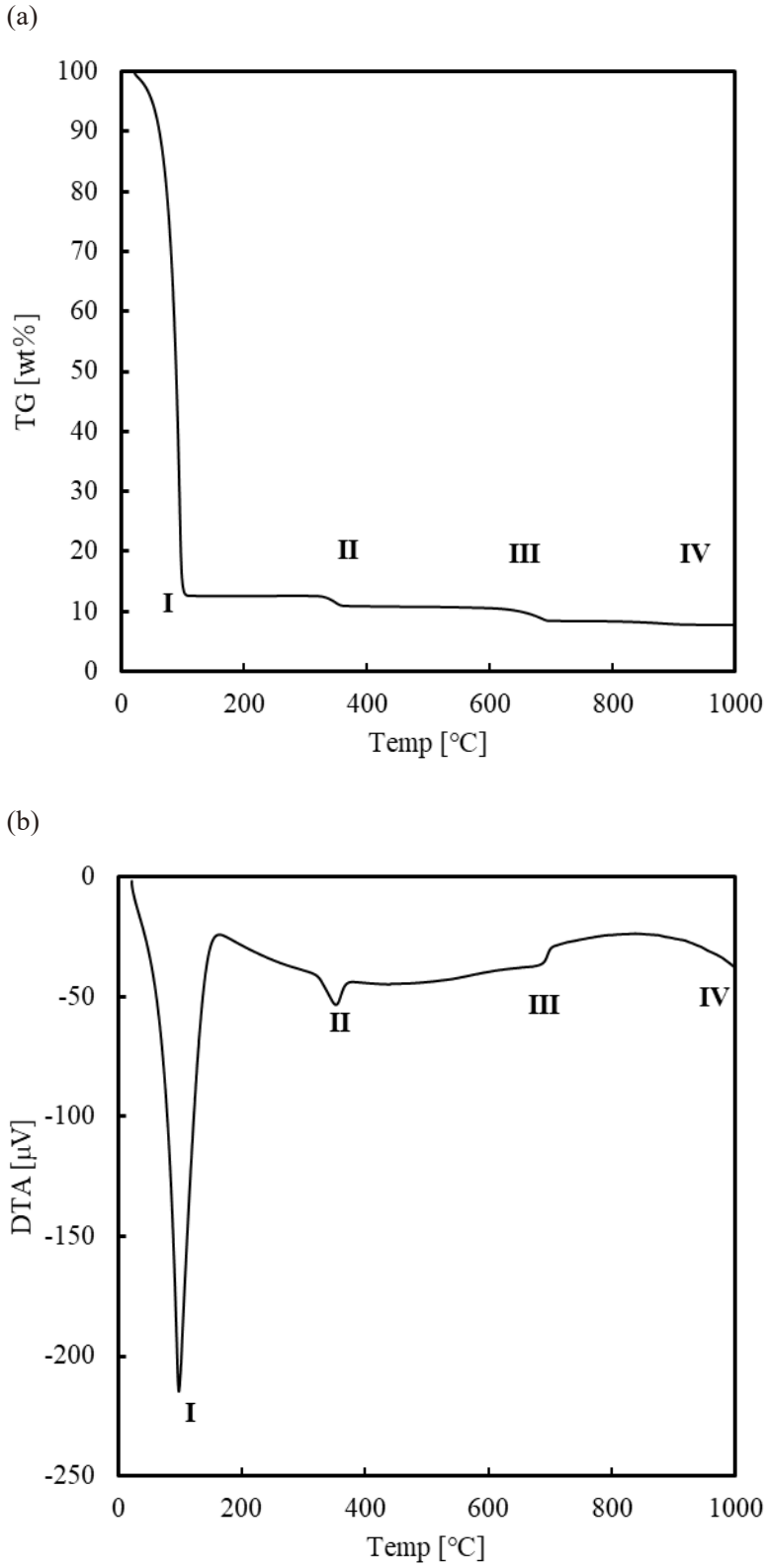


Fig. 13　スラリーC3 の (a) TG 曲線、(b) DTA 曲線測定結果

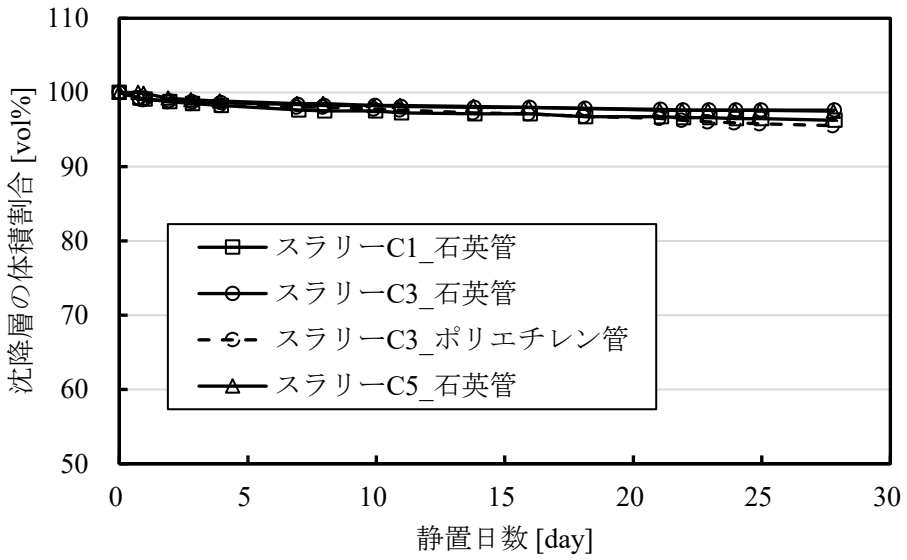


Fig. 14　沈降試験結果
充填高さ 400 mm

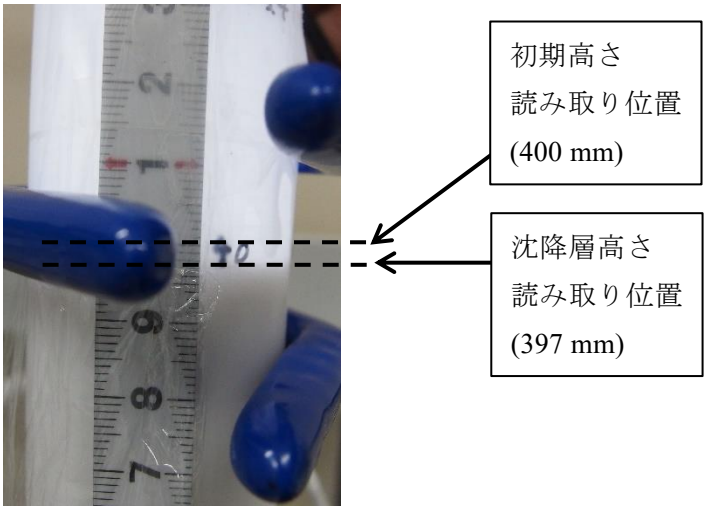


Fig. 15　ポリエチレン管使用時の沈降層高さ読み取り位置

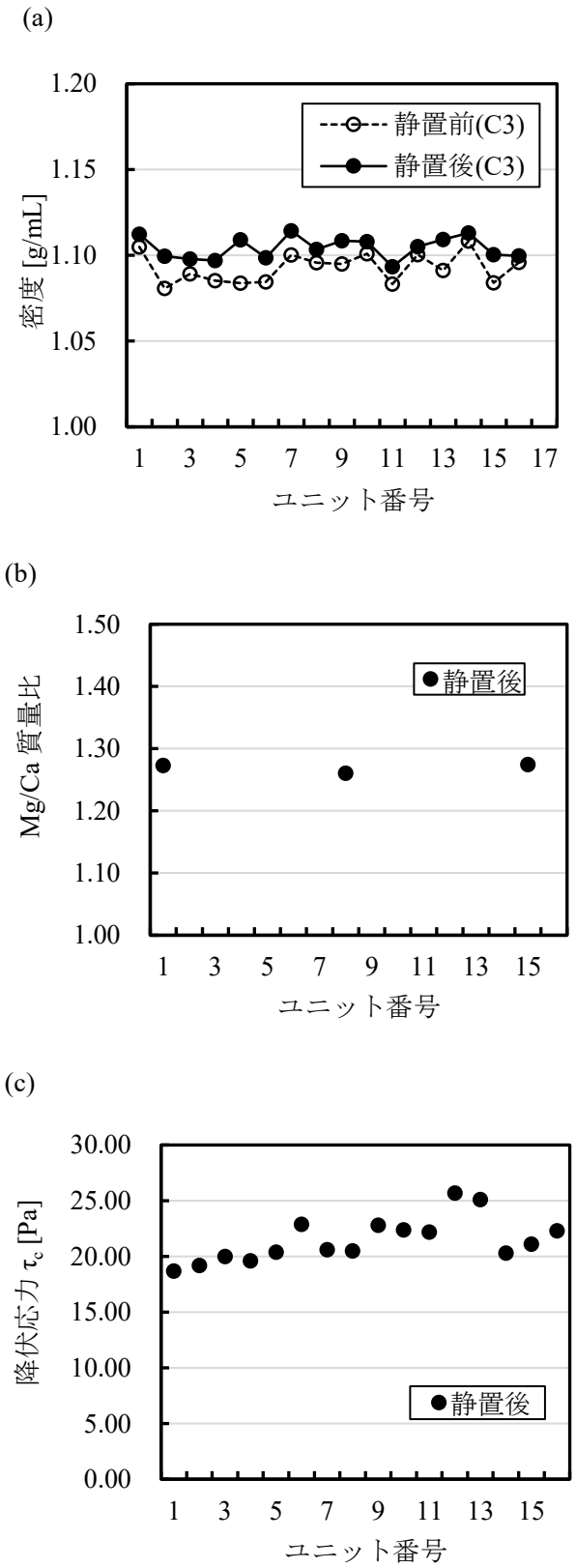


Fig. 16　充填高さ 1637 mm 沈降試験 (a) 密度、(b) Mg/Ca 質量比、
(c) 降伏応力τ_c、使用スラリー：スラリーC3

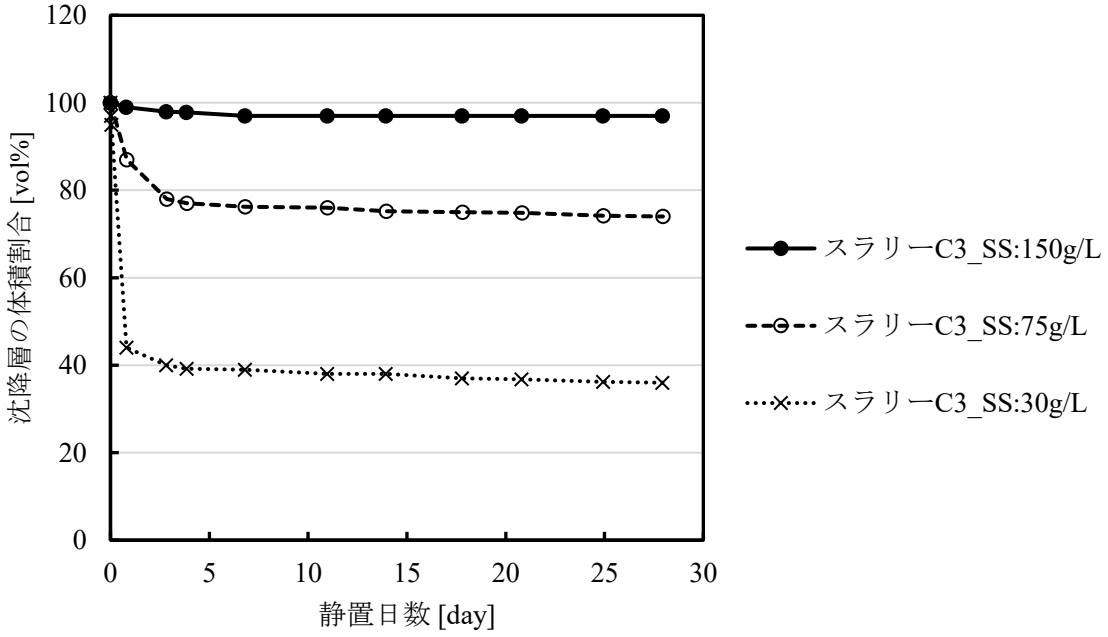
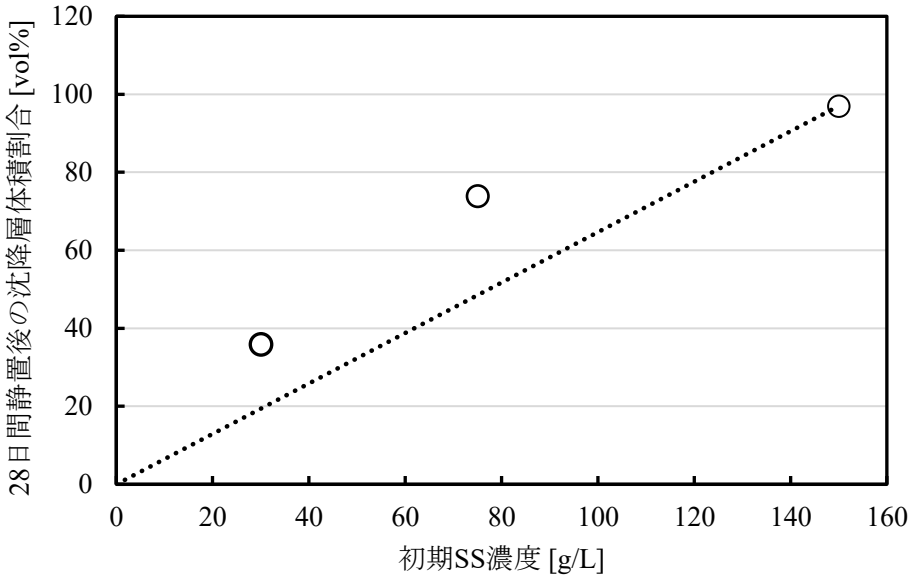


Fig. 17　SS 濃度 150g/L、75g/L、30g/L における沈降試験結果
充填高さ 144 mm、使用スラリー：スラリーC3

(a)



(b)

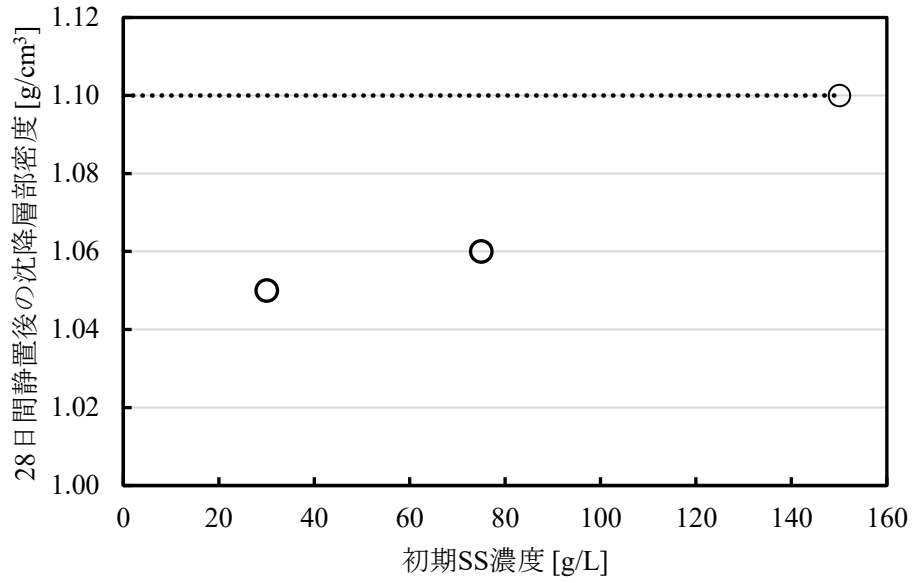


Fig. 18　初期 SS 濃度 30g/L、75g/L および 150g/L における 28 日静置後の
(a) 沈降層体積割合、(b) 密度、使用スラリー：スラリーC3
破線で沈降層体積割合が初期 SS 濃度 150g/L に比例すると仮定した際の
沈降層体積割合および密度を示す。

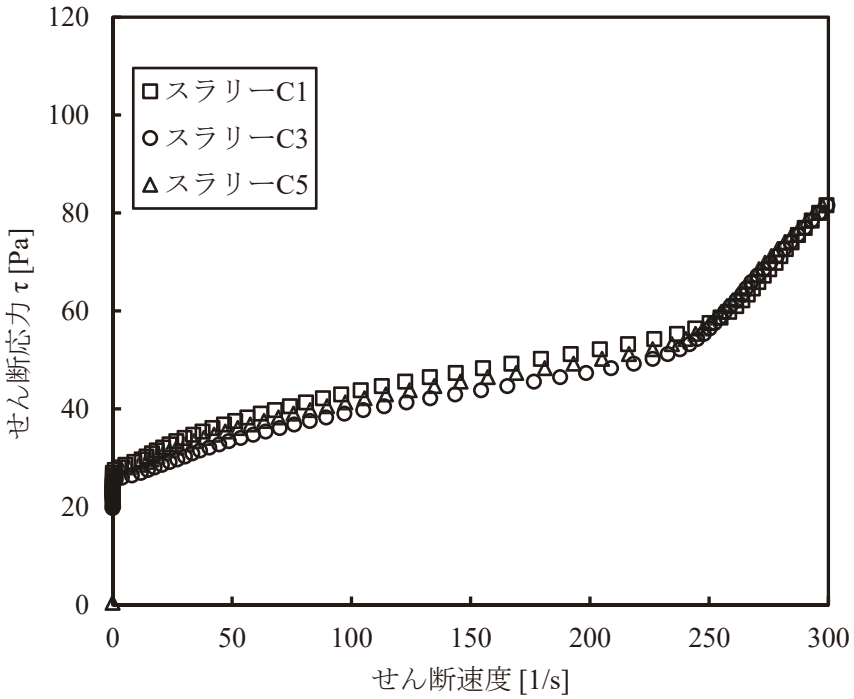


Fig. 19　模擬スラリーの流動曲線

静置期間 14 日

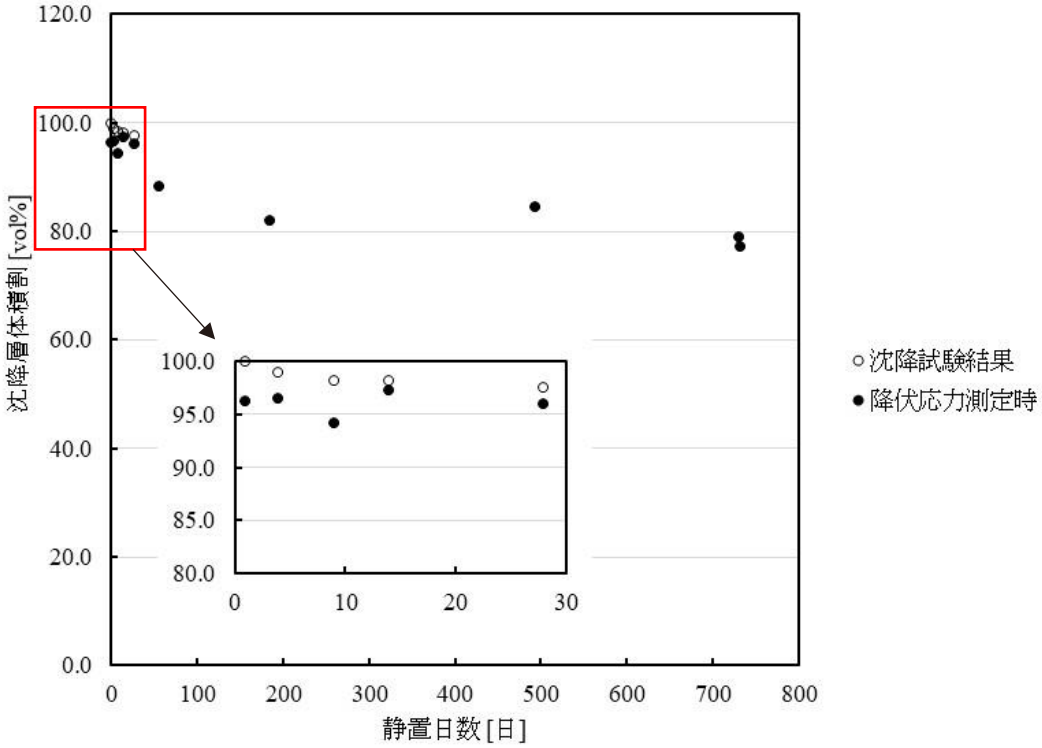


Fig. 20　降伏応力測定時と沈降試験時での静置日数に対する沈降層体積割比較

使用スラリー：スラリーC5

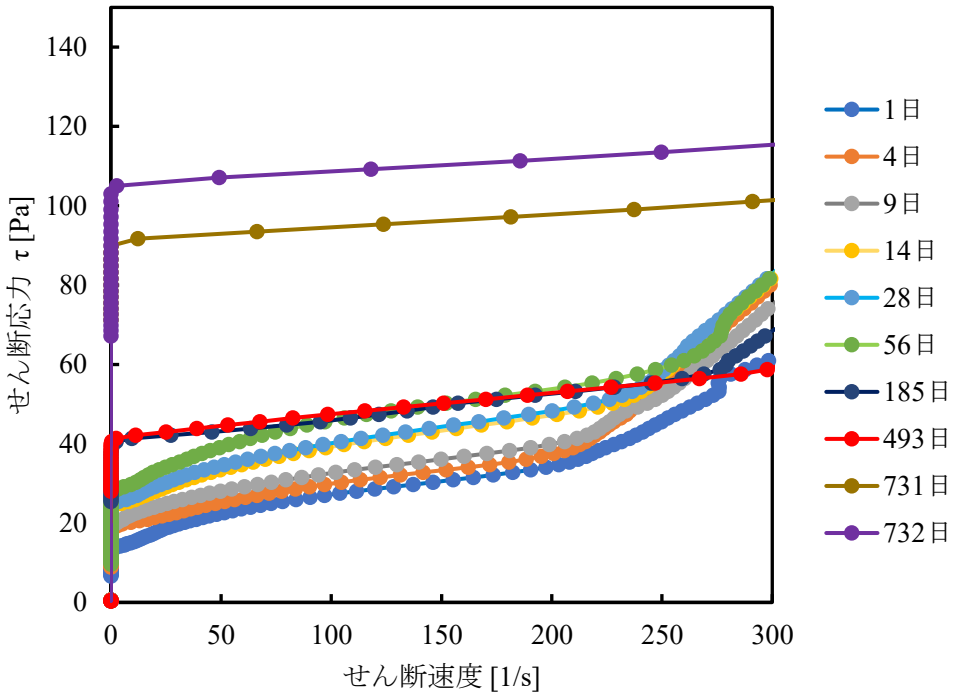


Fig. 21　流動曲線の経時変化
使用スラリー：スラリーC5

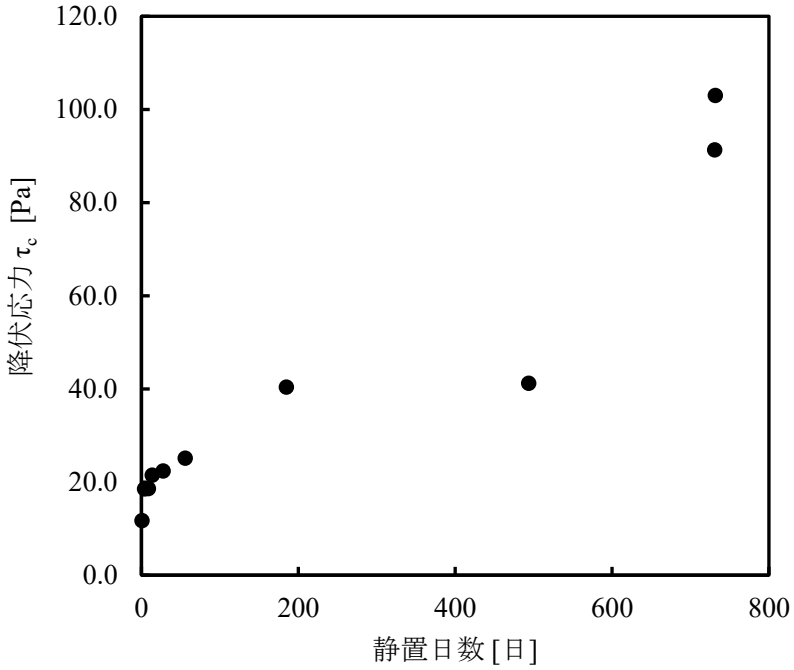


Fig. 22　降伏応力τ_cの経時変化
使用スラリー：スラリーC5

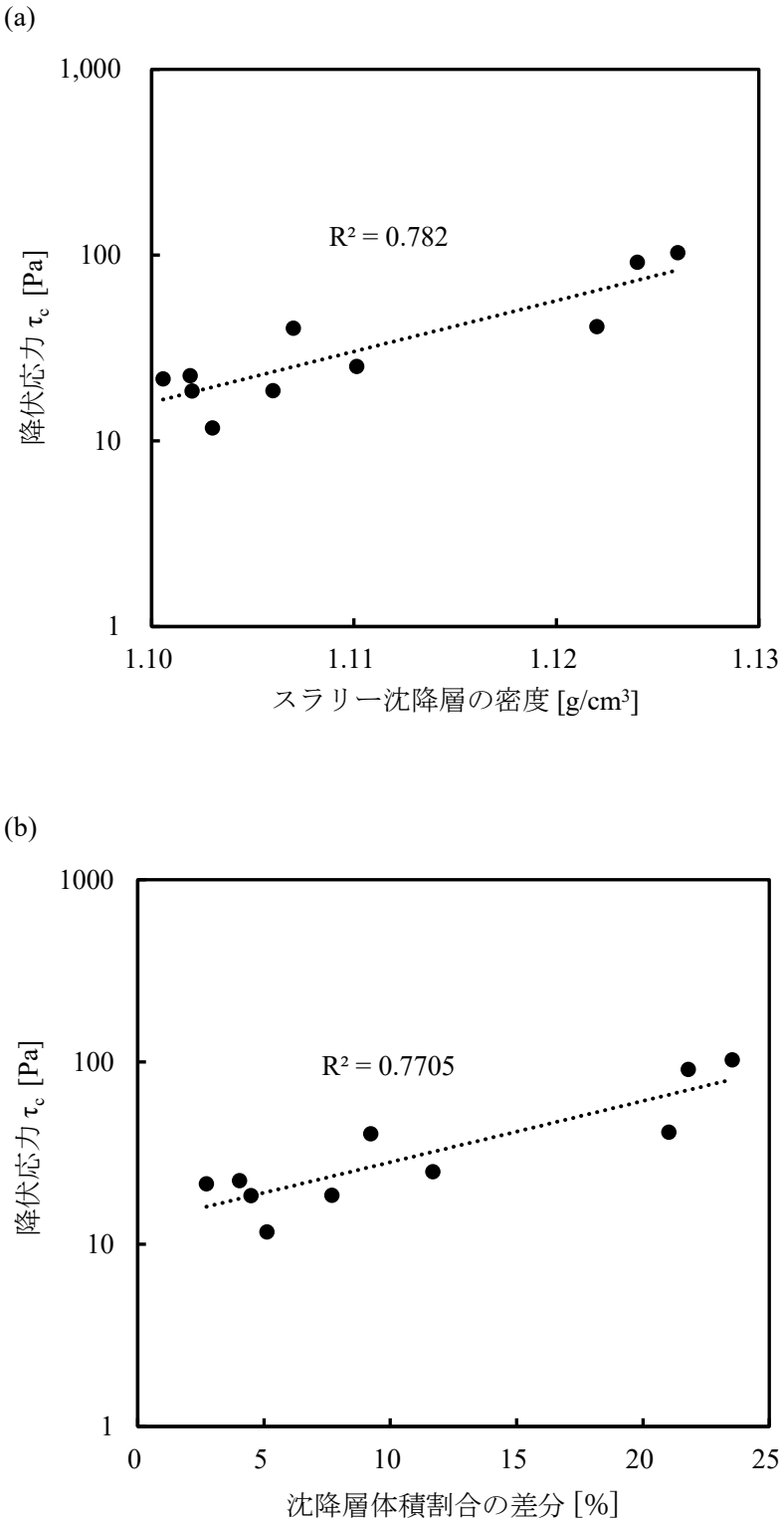


Fig. 23　静置期間が異なるスラリーC5 の降伏応力τ_cと (a) スラリー沈降層部密度、(b) 沈降度合いの関係，どちらのグラフも降伏応力のみ対数軸

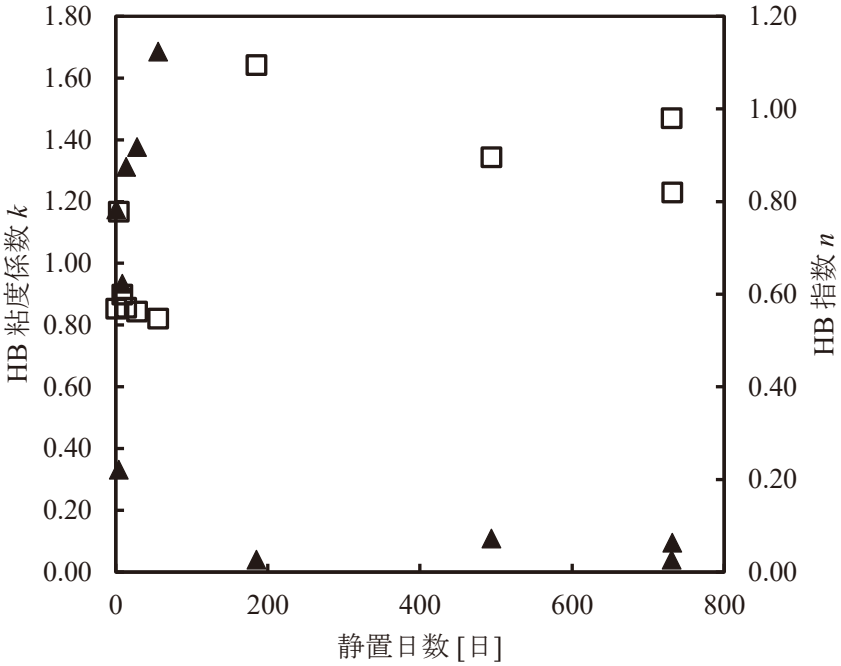


Fig. 24　HB 粘度係数 (▲)と HB 指数 (□)の継時変化
使用スラリー：スラリーC5

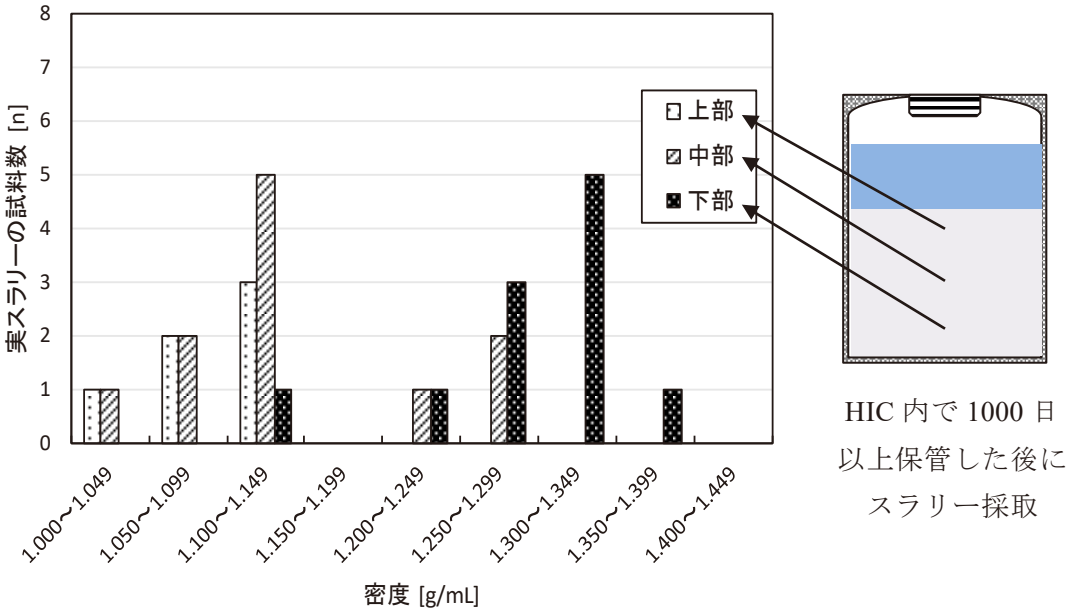


Fig. 25　実スラリーの密度分布 (参考文献 36 を基に作成)

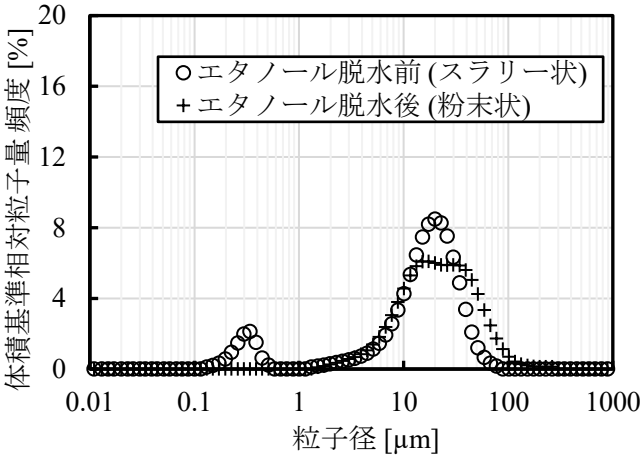
付録

Table S1 スラリー作製における反応槽沈殿および CFF 濃縮工程

反応槽での沈殿は工程日毎に逐次実施し、CFF 濃縮は反応槽での沈殿工程翌日に、前日までに濃縮されたスラリーに合わせ濃縮した。

工程 [日目]	サンプルNo.	反応槽	CFF濃縮
0	0	○ (沈殿初日)	×
1	1	○	(濃縮初日)
2	2	○	
3	3	○	
4	4	○	
5	5	○	
6	6	○(沈殿最終日)	
7	7	×	(濃縮最終日)

(a)



(b)

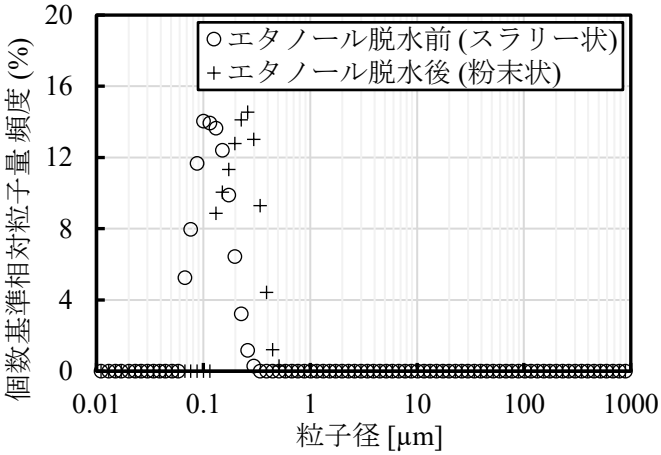


Fig. S1　スラリーC3 のアルコール脱水前後における粒度分布測定結果
(a) 体積基準相対粒子量頻度、(b) 個数基準相対粒子量頻度

Table S2　スラリーC3 のアルコール脱水前後における粒径解析結果

	体積基準粒径 [μm]			個数基準粒径 [μm]		
	平均径	メジアン径	モード径	平均径	メジアン径	モード径
エタノール脱水前 (スラリー状)	14.8	9.78	10.8	0.12	0.11	0.12
エタノール脱水後 (粉末状)	26.5	19.6	16.2	3.42	2.38	7.99

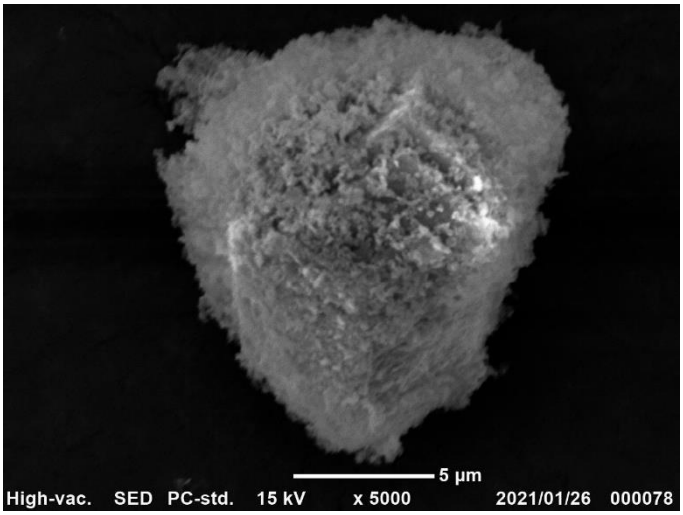


Fig. S2　スラリーC1 の SEM 画像

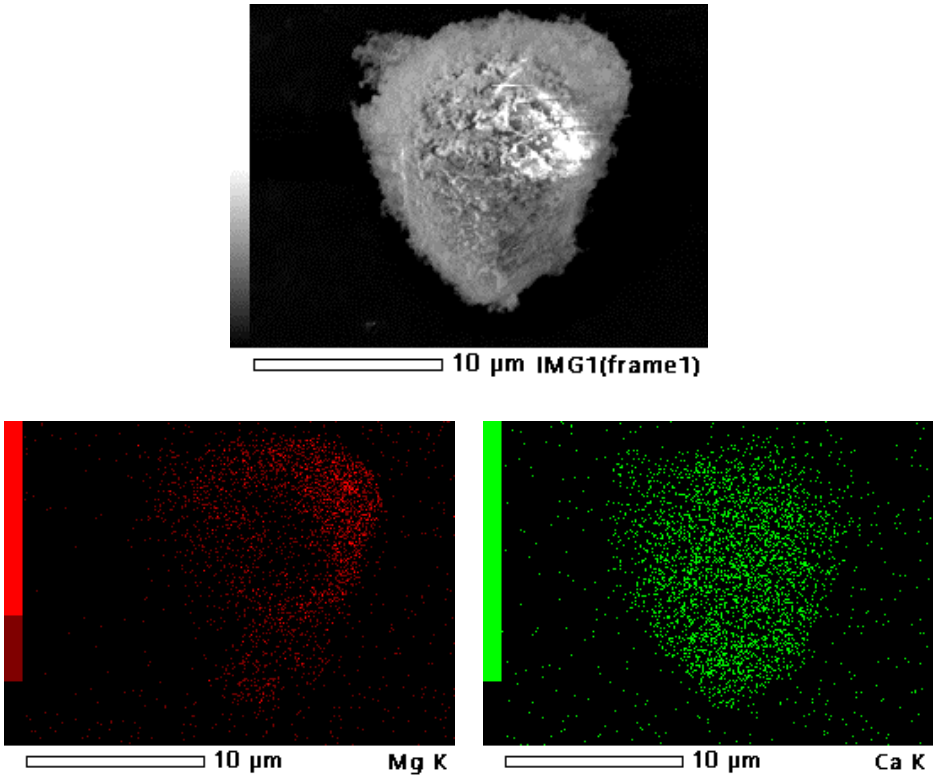


Fig. S3　スラリーC1 の元素マッピング結果

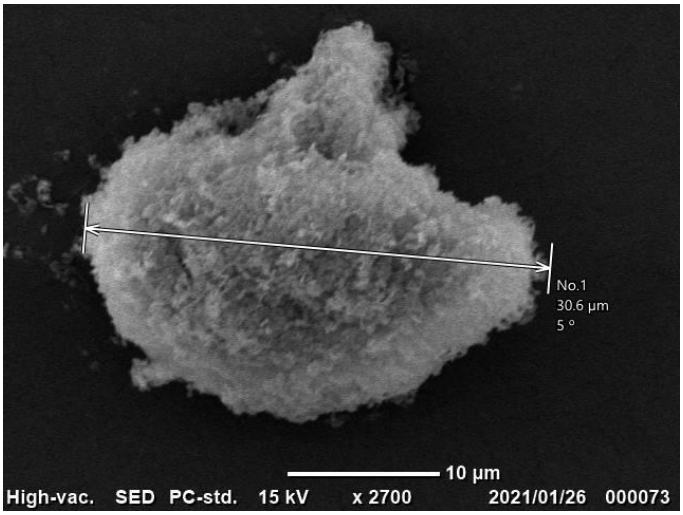


Fig. S4　スラリーC5 の SEM 画像

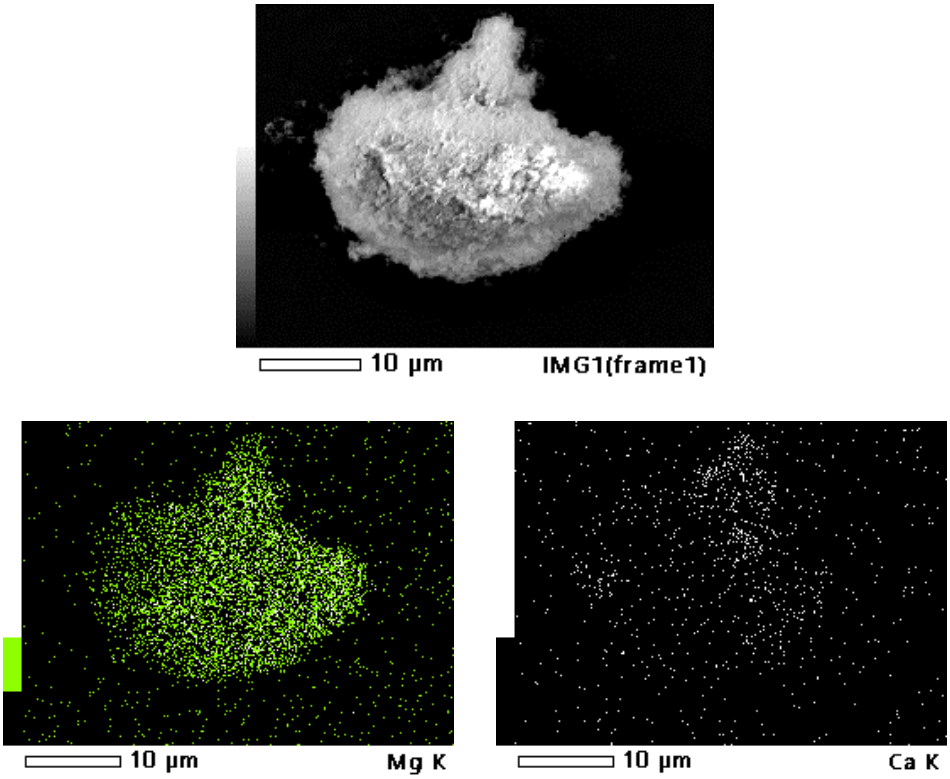


Fig. S5　スラリーC5 の元素マッピング結果

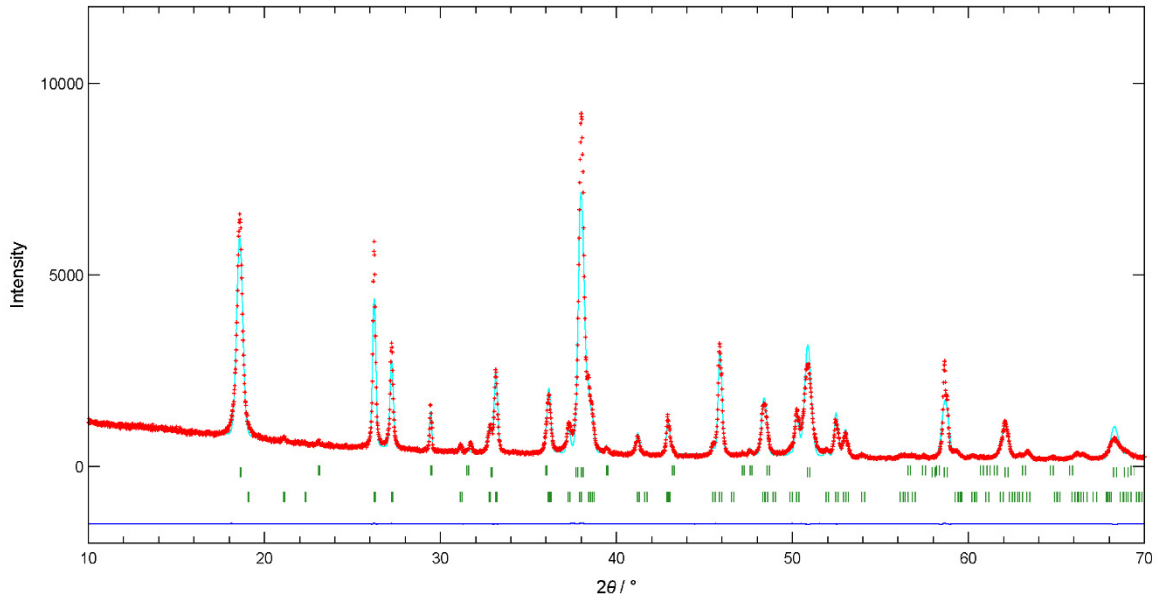


Fig. S6　スラリーC3 のリートベルト解析結果

炭酸カルシウムとしてアラゴナイトおよびカルサイト、水酸化マグネシウムとしてブルーサイトの結晶構造を基にリートベルト解析を実施。スラリーC3 の測定された XRD スペクトル (赤線) と計算値 (水色線) の差 (青線) が小さく構造解析が正確なものであると推定される。

Table S3　スラリーC3 のリートベルト解析結果

	R_{wp}=12.065	S=3.3513	
	R_b	R_f	重量比
Aragonite	9.547	5.106	0.4256
Calcite	11.238	7.041	0.0238
Brucite	8.843	4.207	0.5506

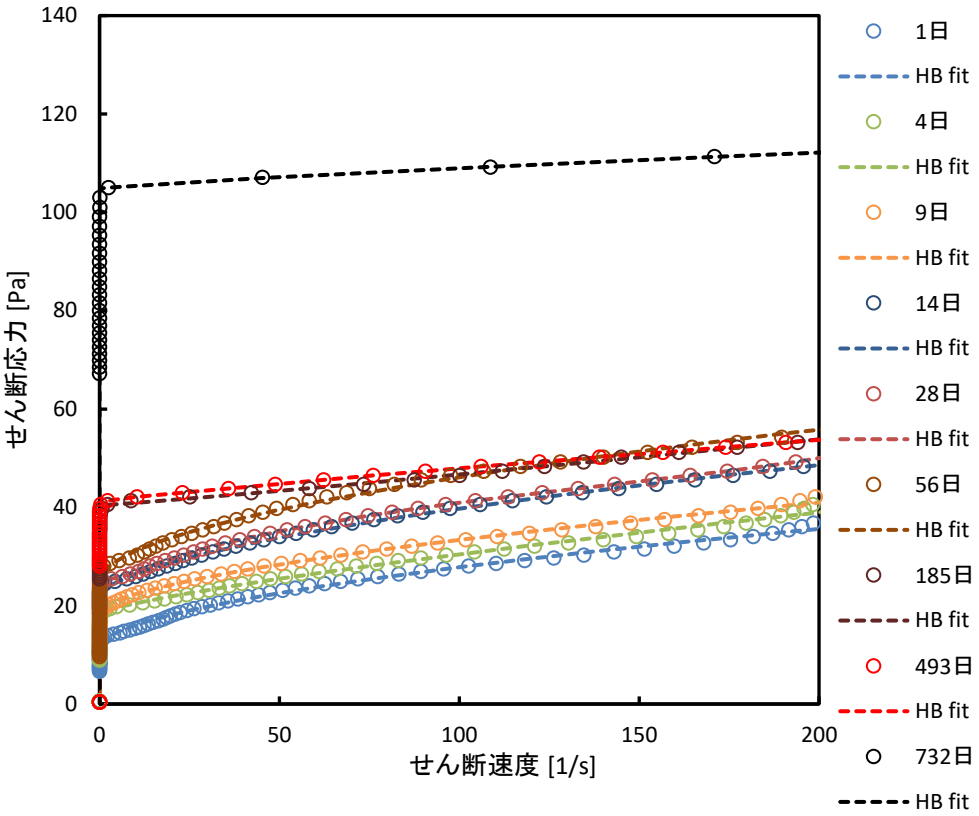


Fig. S7 静置期間の異なるスラリーC5 の HB モデルフィッティング結果
シンボルは測定値を示す。

This is a blank page.