

(技術資料)

ジオポリマによる放射性廃棄物の固化技術の開発

宮田賢作*・西村 務・吉田誠司・西尾隆志・古館佑樹・中山準平

Geopolymer Technology for Solidifying Radioactive Waste

Kensaku MIYATA・Tsutomu NISHIMURA・Satoshi YOSHIDA・Takashi NISHIO・Yuki FURUDATE・Junpei NAKAYAMA

要旨

放射能濃度が高い放射性廃棄物の処理に適用する目的で、原料に水を添加することなく、粉末のみでジオポリマ固化体を製作する方法を検討するための製作試験を実施した。一軸圧縮強度の目標値である1.47 MPa以上の均質なジオポリマ固化体を製作する方法として、ジオポリマ固化反応に必要な水をより長時間固化体中にとどめておくために、蒸発抑制蓋などの使用および約60℃以下の温度で加熱する方法が有効であることが分かった。本稿では、ジオポリマによる固化技術に関する当社の取り組みについて報告した。

Abstract

With the aim of application to the treatment of radioactive waste with high radioactivity concentration, a manufacturing test was conducted to study a method for making a solidified geopolymer using only powder without adding water to the raw material. The goal was to produce a homogeneous solid body of geopolymer with a uniaxial compressive strength greater than the target value of 1.47 MPa. Water is necessary for the solidification reaction of the geopolymer, and it was found that using an evaporation control lid and heating at a temperature of approximately 60℃ or lower are effective in keeping water in the solidified body for an extended period of time. This paper reports on Kobe Steel's efforts regarding the solidification technology using geopolymers.

キーワード

ジオポリマ, 放射性廃棄物, 固化体製作方法, 低含水率の固化体, 水和物を含んだ粉末

ま え が き = 原子力発電所などの原子力施設で発生する放射性廃棄物は一般に、ドラム缶などの容器の中に入れて固型化される。固型化するための固化材としてセメントを使用し、放射性廃棄物と混合して容器の中に固める。このセメント固化法は、原子力施設内での処理が比較的容易なことから、多くの原子力施設で標準的な固化法として用いられている¹⁾。

セメント固化法は、水和反応により水和物を生成して硬化する反応を利用するため、将来、放射能濃度が高い廃棄物へ適用することを考えると、水和物に不可分に含まれている水分および添加した水分が放射線分解されて発生する水素が課題となる。水素が滞留して万一爆発限界濃度を超えると爆発を起こす可能性があるからである。この対策としては、セメントと混合する放射性廃棄物の放射能濃度あるいは量を予め制限して水素の発生量を抑制することが考えられる。この場合、放射能濃度の高い放射性廃棄物をセメントで固化する場合には、容器に充填する放射性廃棄物の量を制限することになる。ただし、容器に充填する放射性廃棄物の量を制限すると容器の数が増大し、放射性廃棄物の輸送費用、および処分費用が増大するという問題がある。

この問題に対し、セメントに代わる固化材の適用可能性としてジオポリマが候補として挙げられる^{2)~5)}。セ

メントは水和反応により固化するが、ジオポリマは重合反応が主となる。このため、固化体中に不可分な水が含まれることがない。セメント固化に比べてジオポリマは材料費が高価であるものの、含水率を低くすることができる点においてセメント固化法の代替法に適する^{2~5)}。

しかしジオポリマでも、放射能濃度が高い放射性廃棄物に適用するためにはさらなる含水率の低下が求められる。そこで当社は、ジオポリマ材料や反応促進材としてのアルカリ刺激材に水和物を含んだ粉末を用いることを考えた。すなわち、自由水を用いて製作する一般的なジオポリマ固化体よりも含水率を抑えられることが期待できる。当社では、粉末を原料としたジオポリマ製作方法を放射性廃棄物に適用するために、廃棄物としての処分基準である均質性および強度を満足する製作方法の開発に取り組んできた。

本稿では、ジオポリマによる固化技術に関する当社の取り組みについて概説する。

1. ジオポリマによる固化技術

ジオポリマとは、けい酸ナトリウム溶液（水ガラス）をモノマ源とする無機ポリマの一つである。このジオポリマは、たとえばけい酸ナトリウム（ Na_2SiO_3 など）と水（ H_2O ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）および水酸化ナトリウム

* エンジニアリング事業部門 原子力・復興センター 技術部

(NaOH) を混合して生成する。水は、けい酸ナトリウムを溶解して水ガラス（けい酸ナトリウム溶液）にするためのものである。アルミナはSi同士を化学結合させるバインダとなる。水酸化ナトリウムは、アルミナに含まれるアルミニウムを溶出させて水ガラスとの反応を促進させる反応促進剤である。これらの反応によってSi-O-Al結合が生じ、ジオポリマが生成される。当社では従来、ジオポリマによる放射性廃棄物の固化方法を開発してきた⁶⁾。本章ではその製造法を概説する。

ジオポリマによる固型化工程は以下の三つの工程から成る。

- ①ジオポリマと放射性廃棄物とを混合する混合工程。
- ②上記混合物を100℃以上150℃以下の温度で加熱することによって混合物から水分を除去しながら混合物を固化させていく第1加熱工程。
- ③混合物を300℃以上400℃以下の温度で加熱することによって混合物から水分をさらに除去していく第2加熱工程。

混合工程(①)の後、まず100℃以上150℃以下の温度でスラリー状の混合物を加熱する工程(②)を設けた。この加熱工程により、内部の水分の大部分が蒸発によって除かれるまでに混合物の外周部(表面)のみが硬く緻密となってしまうということが防止される。すなわち、外周部(表面)から中心部へ向かってスラリー粘度を全体的に増加させていくことができる。その結果、固化体の爆裂および強度低下が抑制され、最終的に高強度の固化体とすることができる。また、その後の300℃以上400℃以下の温度での加熱により(第2加熱工程)、残留している水分を除去することができる。すなわち、低含水率の固化体とすることができる。

上記工程による固化体製作方法を検証するため、つぎのような試験を実施した。まず、試験に用いる模擬廃棄物は、代表的な放射性廃棄物であり金属酸化物の粒子(クラッド)の主成分である酸化鉄(Fe_2O_3)とした。原料であるスラリーとの配合率は、模擬廃棄物(酸化鉄):52.9 wt%, アルミナ:4.53 wt%, 水ガラス($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):23.3 wt%, 水:11.6 wt%, 水酸化ナトリウム:7.7 wt%とした。この配合でジオポリマと模擬廃棄物の混合物を常温下で製作し、 $\phi 25 \times 30$ mmの固化体を製作した(図1)。第1加熱工程での加熱条件は、100℃にて20時間、その後、150℃にて24時間とした。つづく第2加熱工程では、300℃にて24時間の加熱とした。

製作した固化体の含水率を950℃まで加熱したときの重量減少から計算した。固化体の9箇所から試片を採取してそれぞれの加熱前後の重量を測定した。その結果、含水率は0.39~0.46 wt%であることが分かった。

また、この固化体の一軸圧縮強度は13~46 MPaであり、廃棄体に要求される圧縮強度の基準である1.47 MPa以上を満足した。

第1加熱工程および第2加熱工程の必要性に関する比較試験を行った。ジオポリマと模擬廃棄物との混合物(スラリー)を同じ配合で常温下で製作し、この混合物を室温から600℃まで一工程で加熱した。その結果、加

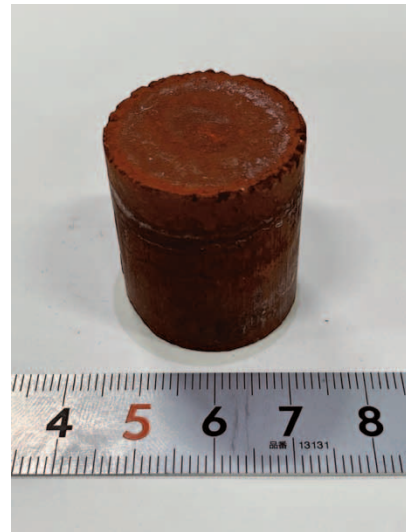


図1 固化体の全体写真
Fig.1 Appearance of solidified body

熱途中で固化体は爆裂して小片に破壊された。この爆裂は、固化体の内部温度が315~350℃の範囲で数回起こった。

以上の試験結果から、第1および第2加熱による製造法は一般的な放射性廃棄物に適用可能であると考えられる。

2. 粉末/低含水ジオポリマ固化法の開発

粉末のみで製作することができるとさらなる低含水率となり、放射能濃度が高い廃棄物への適用が期待できる。いっぽう、タイルなどの建材分野では、水和物を用いることにより、反応場を形成するための水として水和水を機能させる方法が一般的に知られている²⁾。そこで当社は、この水和物を用いる方法について着目した。

しかし、粉末のみの原料でジオポリマ固化体を製作する方法について、以下の問題点がある。

ジオポリマによる固化方法は前章で述べたように、固化体中の水を除去するための加熱工程を有することが一般的である。粉末の場合、加熱工程における固化体中の温度不均一が局所的に急激な反応を引き起こしたり、反応が不十分な領域が生じたりする可能性がある。このため、放射性廃棄物を廃棄体として処分する際には処分基準に適合できない可能性が考えられる。

したがって、ジオポリマ固化反応時の加熱による急速な水の蒸発を抑制することが重要である。

本章では、粉末のみを原料としたジオポリマによる固化体の製作試験結果について報告する。

2.1 ジオポリマ固化体の製作条件

ジオポリマ固化体の製作条件を表1に示す。模擬廃棄物は硝酸塩廃液を処理して発生する炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)とし、混合比は50 wt%とした。また、ジオポリマの材料であり、反応に必要な水および反応促進剤の要素として機能するメタけい酸ナトリウム九水和物($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)を37 wt%, もう一つのバインダとしてのアルミナ(Al_2O_3)を13 wt%混合した。

ジオポリマ固化体の製作工程は、混合工程、充填工程、加熱工程、および養生工程で構成される。

表 1 製作条件
Table 1 Solidifying conditions

		Condition 1	Condition 2	Condition 3
Mixing ratio (wt%)	Na ₂ CO ₃ (Waste)	50	50	50
	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O (Material)	37	37	37
	Al ₂ O ₃ (Material)	13	13	13
Weight (g)		250	250	250
Preset temperature (°C)		55	55	55*
Heating time (h)		65	65	65
Lid		Absence	Presence	Presence

* Heat the first hour at 60°C

(1) 混合工程

ジオポリマの原料として、アルミナを入れたステンレス製ビーカーにメタけい酸ナトリウム九水和物を少量ずつ投入し、塊状のものがなくなるまで混合機で混合した。つぎに模擬廃棄物である炭酸ナトリウムを加え、塊状のものがなくなるまで混合機で混合した。

(2) 充填工程

ジオポリマの原料と模擬廃棄物との充填混合物を硬質な紙製の型枠 (φ 50 × 80 mm) に充填した。実際の放射性廃棄物の固型化においては、容器としてドラム缶などの使用が想定されるため、型枠内面に水を通さない樹脂製のフィルムを取り付けた (図 2)。充填は少量ずつ行い、都度タッピングすることで嵩 (かさ) 密度を高めた。また、加熱工程中の急速な水の蒸発を抑制するための蓋状の機構 (以下、「蒸発抑制蓋」という) を採用した。

(3) 加熱工程

図 3 に示す加熱装置を用いて充填混合物を加熱した。加熱時は、充填混合物の内部温度 (T1) および加熱装置内温度 (T2) を測定した。T1 が表 1 の試験条件に示した温度となるように T2 を制御した。

充填混合物の加熱温度の設定値は 55°C とした。ただし、条件 3 のみ加熱初期 1 時間の温度を 60°C に変更して加熱した。温度 100°C 以上で加熱を行うと水分が急速に蒸発し、混合物の表面部のみで固化反応が進む。このため、表面部が硬く緻密となるいっぽうで、混合物の内部には大量の水分が残存することがある。閉じ込められた混合物の水分は外部に放散されなくなり、不均質なジオポリマ固化体が生成する可能性がある。また、40°C より低い温度で加熱を行うと、ジオポリマ固化反応の進行や水分の除去が適切に行われず、余剰な水分を含んだジオポリマ固化体が生成する可能性がある⁴⁾。

(4) 養生工程

養生工程は、加熱工程後の生成物を養生してポリマ化反応を進行させる工程である。本試験では、加熱工程を経て適度にジオポリマ固化反応が進行した生成物を常温常圧環境下に 110 日間静置した。

2.2 試験結果

2.2.1 固化体の均質性

固化体の均質性は、作製したジオポリマ固化体の外観を観察することによって評価した。条件 1 の固化体は蒸発抑制蓋を被 (かぶ) せていなかったため、上部から

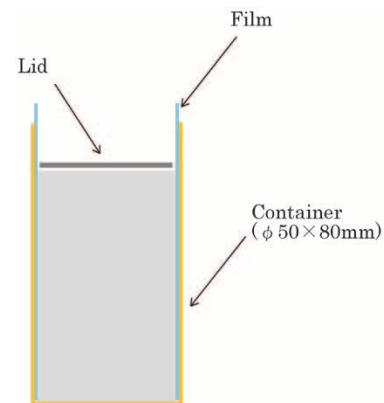


図 2 試験体
Fig. 2 Test container

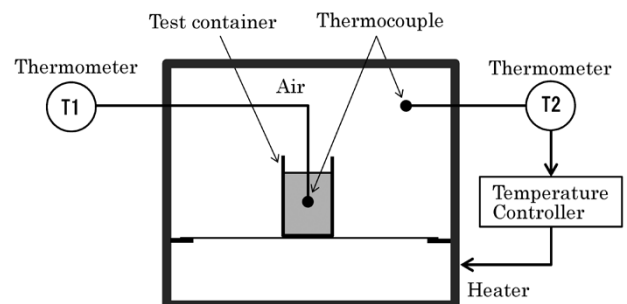


図 3 固化体製作試験における加熱装置
Fig. 3 Heating apparatus for test of producing solidified body

1/4 程度が二層化した不均質なものであった。外観上は、上部は下部より乾燥していた。これは、ジオポリマ固化反応に必要な水分量が不足していたため不均質な固化体になったものと考えられる。

条件 2 の固化体は蒸発抑制蓋を被せていたが、上部から 1/7 程度が二層化していた (図 4)。この時の温度履歴を図 5 に示す。

いっぽう、条件 3 の固化体は条件 2 と同様に蒸発抑制蓋を被せ、加熱初期の 1 時間の温度を 60°C に変更したところ、外観上、二層化は見られなかった (図 6)。この時の温度履歴を図 7 に示す。条件 3 の固化体は、加熱初期の 1 時間は 60°C で加熱したことにより、その内部温度は条件 2 の固化体に比べて高くなっている。

これらの結果から、加熱開始直後に Na₂SiO₃·9H₂O から脱離した結晶水の量は条件 3 の固化体の方が多く、固化体上部の水分が多かったものと考えられる。すなわち、条件 3 の固化体は、ジオポリマ固化反応に寄与する



図4 条件2の固化体（養生工程後）

Fig.4 Solidified body in condition 2 (after curing process)

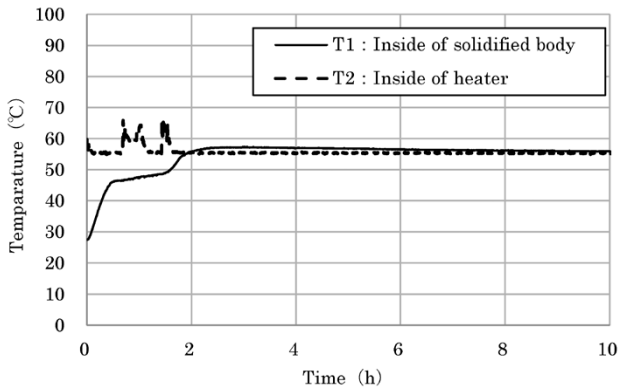


図5 条件2の温度履歴

Fig.5 Temperature history of condition 2



図6 条件3の固化体（養生工程後）

Fig.6 Solidified body in condition 3 (after curing process)

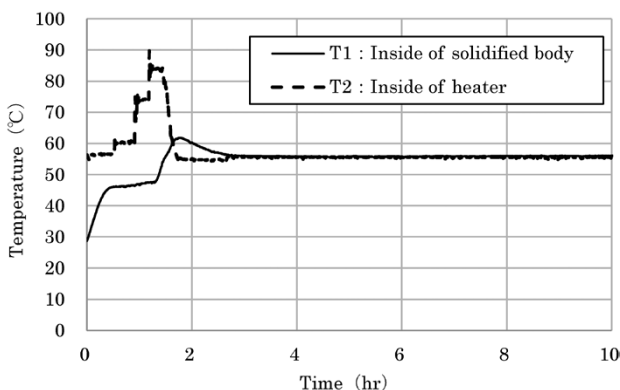


図7 条件3の温度履歴

Fig.7 Temperature history of condition 3

水分量が固化体上部においても十分であったと考えられる。また、この水分が急速に蒸発することを抑制することにより、条件2の固化体と比較してジオポリマ固化体の均質性が向上したものと考えられる。

2.2.2 固化体の圧縮強度

養生工程後に得られたジオポリマ固化体を型枠から取り出し、JIS A 1108に準拠した一軸圧縮強度の測定を行った。条件2の固化体は、荷重が増加していくとともに圧縮方向に亀裂が入ったものの、上部が変形することはなかった。このときの圧縮荷重は1.7 MPaであった。圧縮試験終了時の固化体の外観を図8に示す。

条件3の固化体は、荷重の増加とともに上部が変形して崩れ始め、さらに荷重を付加していくと圧縮方向に亀裂が入った。固化体上部が崩れた後の固化体の最大圧縮荷重は5.6 MPaであった。圧縮試験終了時の固化体の外観を図9に示す。

これらの圧縮試験結果から、条件2および条件3のいずれも圧壊時の荷重は廃棄体の処分基準値である1.47 MPa以上であることが分かった。

2.3 考察

前節の試験結果より、蒸発抑制蓋がジオポリマ固化反応時の加熱による急速な水の蒸発を抑制したと考えられる。これによって、固化反応に必要な水をより長時間固化体中にとどめておき、固化反応の進行が不十分な領域が生じることを抑制することができたと考えられる。

また、固化体内部の上下間で水分蒸発速度が異なると

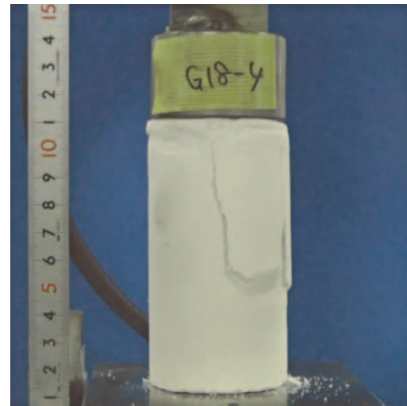


図8 圧縮試験によって圧壊した条件2の固化体
Fig.8 Collapsed solidified body of condition 2 by compression test

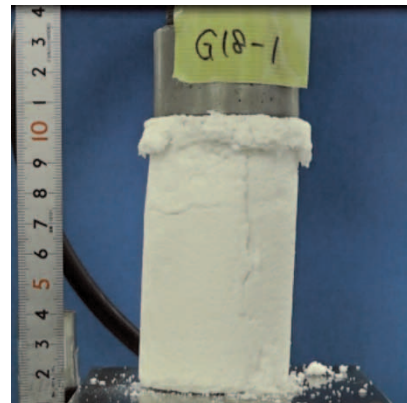


図9 圧縮試験によって圧壊した条件3の固化体
Fig.9 Collapsed solidified body of condition 3 by compression test

内部が不均質になって二層構造となることが分かった。そこで、加熱工程における初期温度を約60℃以下にすることによって固化体内部の急激な温度上昇を抑制でき、二層構造となるのを抑制できることが分かった。すなわち、加熱工程における温度が重要と考えられる。

3. 課題と今後の取り組み

今後、200 Lドラム缶相当の実規模固化体を製作する場合における課題を以下に示す。

(1) 廃棄物および原料の混合方法

今回実施した製作試験では小型の混合機を用いて混合した。実規模固化体を製作する場合においても、均質な固化体が製作可能な廃棄物および原料の混合方法を開発する必要がある。

(2) 廃棄物および原料の混合比

今回実施した製作試験では、模擬廃棄物である炭酸ナトリウム、原料であるメタけい酸ナトリウム九水和物、アルミナの混合比は、50 wt %、37 wt %、13 wt %とした。実規模固化体を製作する場合においても、同様の混合比で均質な固化体が製作可能かを確認する必要がある。

(3) 加熱温度および加熱時間

今回実施した小型固化体の製作実績を基に、実規模固化体を製作する場合における適切な加熱温度および加熱時間を確認する必要がある。

(4) 養生時間

実規模固化体において、ポリマ化反応が十分に進み、均質な固化体が製作可能な養生時間を確認する必要がある。

むすび = ジオポリマの固化体を対象に、原料に水を添加することなく粉末のみで製作する方法の開発を目的に製作試験を実施した。試験の結果、一軸圧縮強度の目標値である1.47 MPa以上の均質なジオポリマ固化体を製作する方法として、ジオポリマ固化反応に必要な水をより長時間固化体中にとどめておくために、蒸発抑制蓋などの使用、および加熱温度を約60℃以下とする方法が有効であることが分かった。

今後、200 Lドラム缶相当の実規模固化体を製作する

場合には、廃棄物および原料の混合方法および混合比、加熱温度および加熱時間、養生時間について最適値を確認する必要があると考えている。

参考文献

- 1) 北海道電力株式会社. 充填固化体の標準的な製作方法改訂8版. 北海道電力, 2016, 72p.
- 2) 吉元昭二ほか. あいち産業学技術総合センター 研究報告2017. 2017, p.30-33.
- 3) 福原 徹ほか. あいち産業学技術総合センター 研究報告2016. 2016, p.66-69.
- 4) 八谷英佑ほか. 農業農村工学会論文集. 2019, Vol.87, No.1, p. II_39-II_45.
- 5) 岡戸仁志ほか. 粘土科学討論会講演要旨集. 2017, Vol.61, A18, p.60-61.
- 6) 株式会社神戸製鋼所. 中山準平. 放射性廃棄物の固化体製造方法. 特開2014-035202.



宮田賢作

エンジニアリング事業部門
原子力・復興センター 技術部



西村 務

エンジニアリング事業部門
原子力・復興センター 技術部



吉田誠司

エンジニアリング事業部門
原子力・復興センター 技術部



西尾隆志

エンジニアリング事業部門
原子力・復興センター 技術部



古館佑樹

エンジニアリング事業部門
原子力・復興センター 技術部



中山準平

エンジニアリング事業部門
原子力・復興センター