

TOSHIBA

Leading Innovation >>>

高線量廃棄物の固化技術の開発

**株式会社 東芝
原子力化学・サイクル技術開発部**

松山加苗

第28回「水化学部会」定例研究会
2016年 11月 18日

背景

高線量廃棄物の保管に際しては
水の放射線分解による水素発生を想定し
廃棄物の保管容器内の水素濃度を可燃限界以下とする必要性

空気中での水素濃度の上限:4vol%
窒素中での水素濃度の上限:約6.5vol%

水素発生量低減の対策

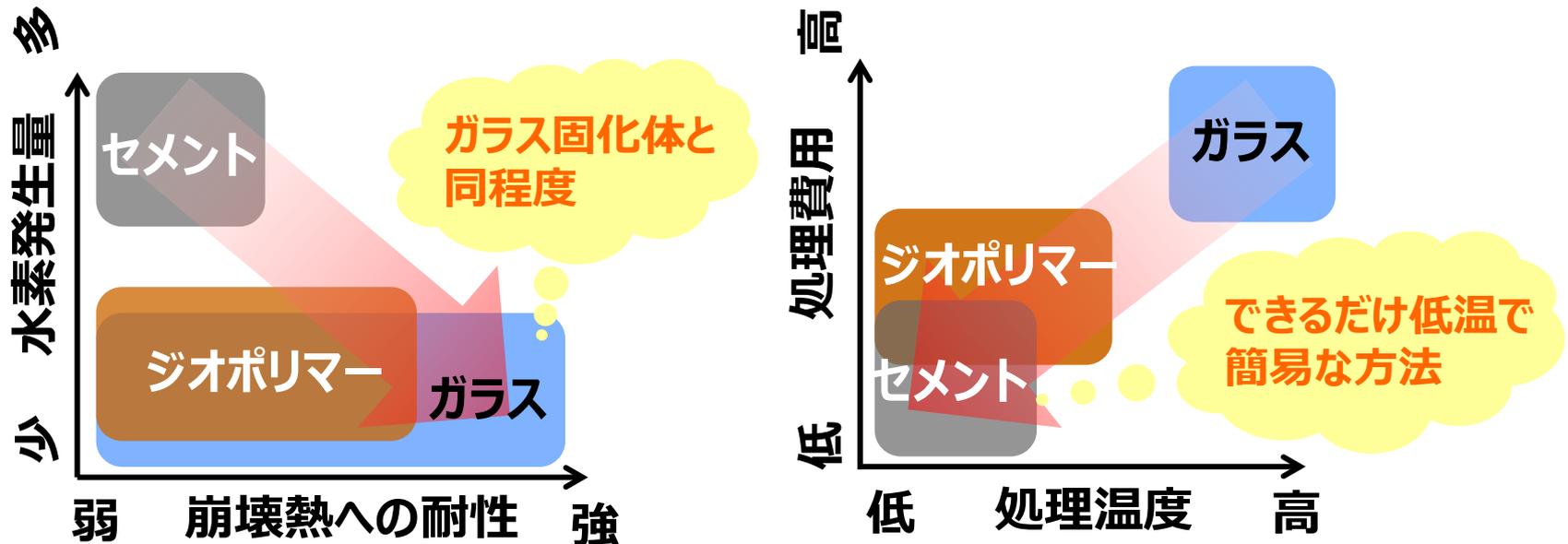


水を含まない固化体

- 水素濃度の急上昇による爆発危険性の回避
- 換気負荷の軽減
- 飛散の防止

固化方法の目指す姿

ガラス固化方法、セメント固化方法、ジオポリマー固化方法の高線量廃棄物への適用性を比較

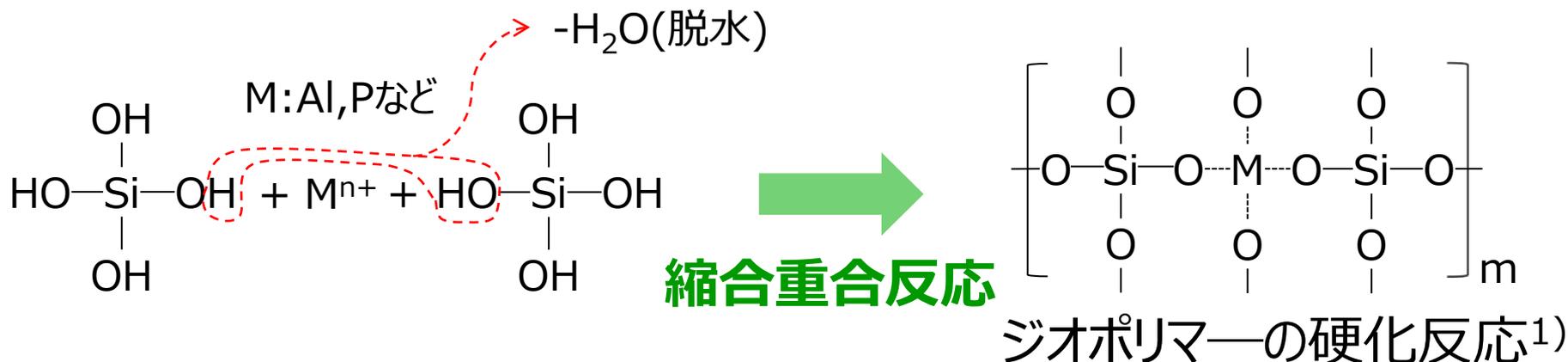


低温で簡易な方法による低含水のジオポリマー固化方法

ジオポリマーの特徴

SiやAlなどを骨格とする非晶質の無機ポリマー

ジオポリマーの硬化反応後の骨格構造中には水を含まない



期待される特長

- 骨格構造が廃棄物中の元素による影響を受けにくい
 - セメントと比較して高い耐熱性を有する
 - 乾燥に伴う骨格構造への影響が小さい
- 乾燥により含水率を低減させて水素発生を抑制が可能

固化体中の水の状態

ジオポリマー固化体とセメント固化体中の水の存在状態の比較

ジオポリマー固化体中の水は
骨格には含まれず
間隙水として存在

水の化学形態
間隙水： H_2O (液体)

ジオポリマー
固化体

→脱水後も
構造を維持

セメント固化体中の水は間隙水
及びセメント鉱物中に結晶水として存在

水の化学形態

間隙水： H_2O (液体)
セメント鉱物(CSHゲル)
： $n\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (固体)
に結晶水として取り込まれている

セメント
固化体

間隙水は脱水可能
結晶水を脱水した場合
結晶形態が維持できない
→強度低下・変質により
健全性の維持が困難

固化対象廃棄物について

ジオポリマー固化方法の適用が期待される高線量廃棄物の例

廃棄物性状	事故由来の廃棄物	通常廃炉廃棄物
粒子状	使用済み吸着材 焼却灰	使用済み樹脂・残渣 焼却灰
スラリー状	MRRS_{TM}²⁾の二次廃棄物 (鉄共沈、炭酸塩沈殿)	鉄クラッド
液体状	濃縮廃液	濃縮廃液

ジオポリマー骨格の構造上

廃棄物に含まれる元素の影響を受けにくい

➡ 幅広い廃棄物への適用が期待できる

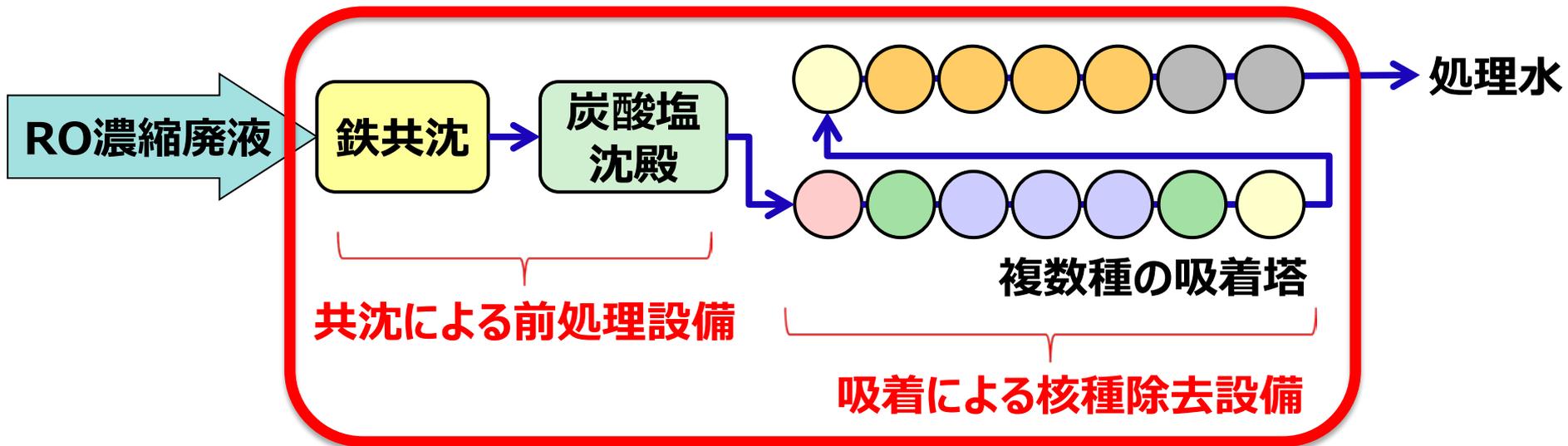
東芝多核種除去設備（MRRS™）の概要

東芝多核種除去設備（MRRS™）

Multiple Radio-nuclides Removal System

高塩濃度溶液から62核種について告示濃度限度以下まで濃度低減
(Sr-90で20万分の1)

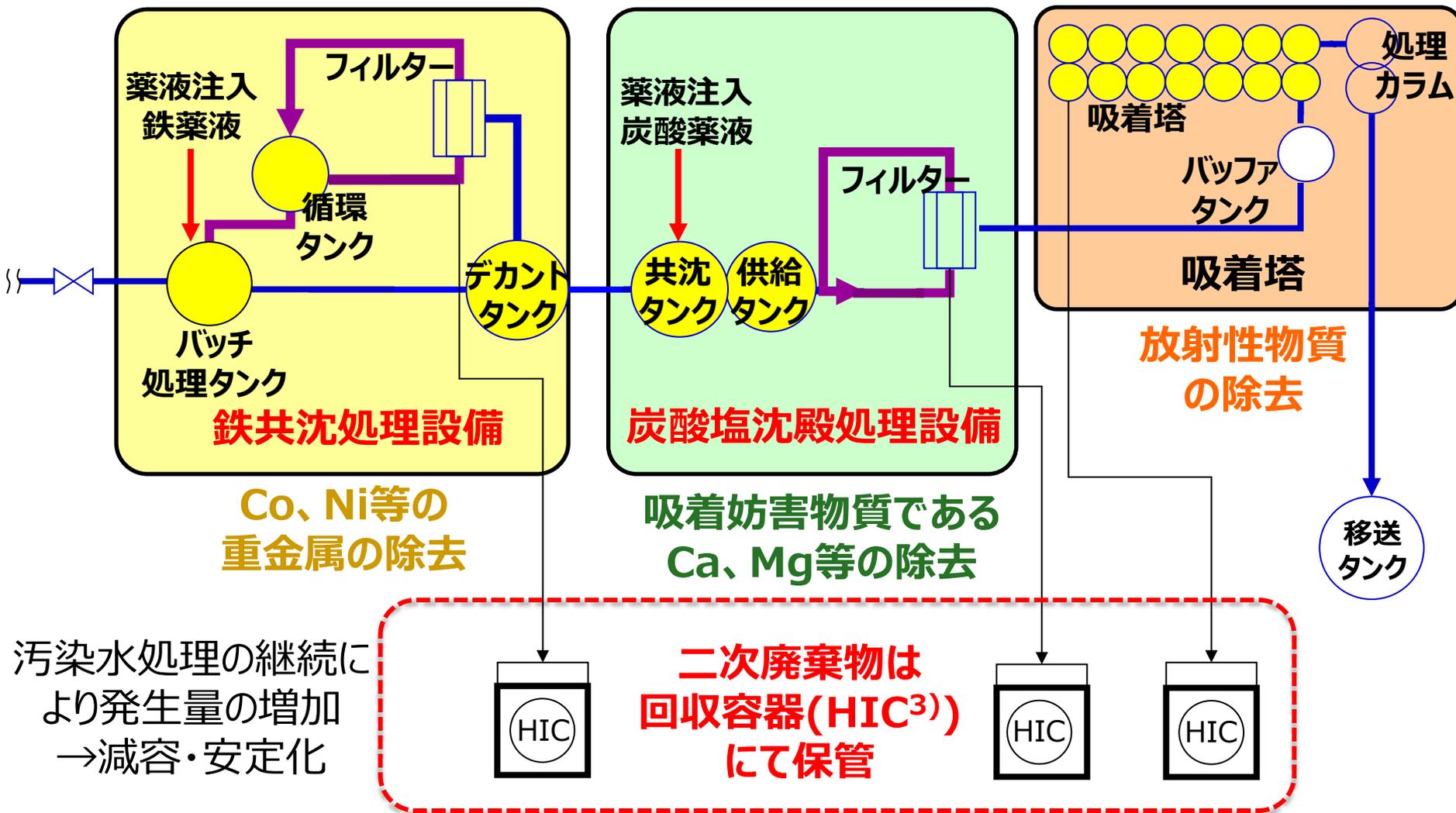
MRRS™



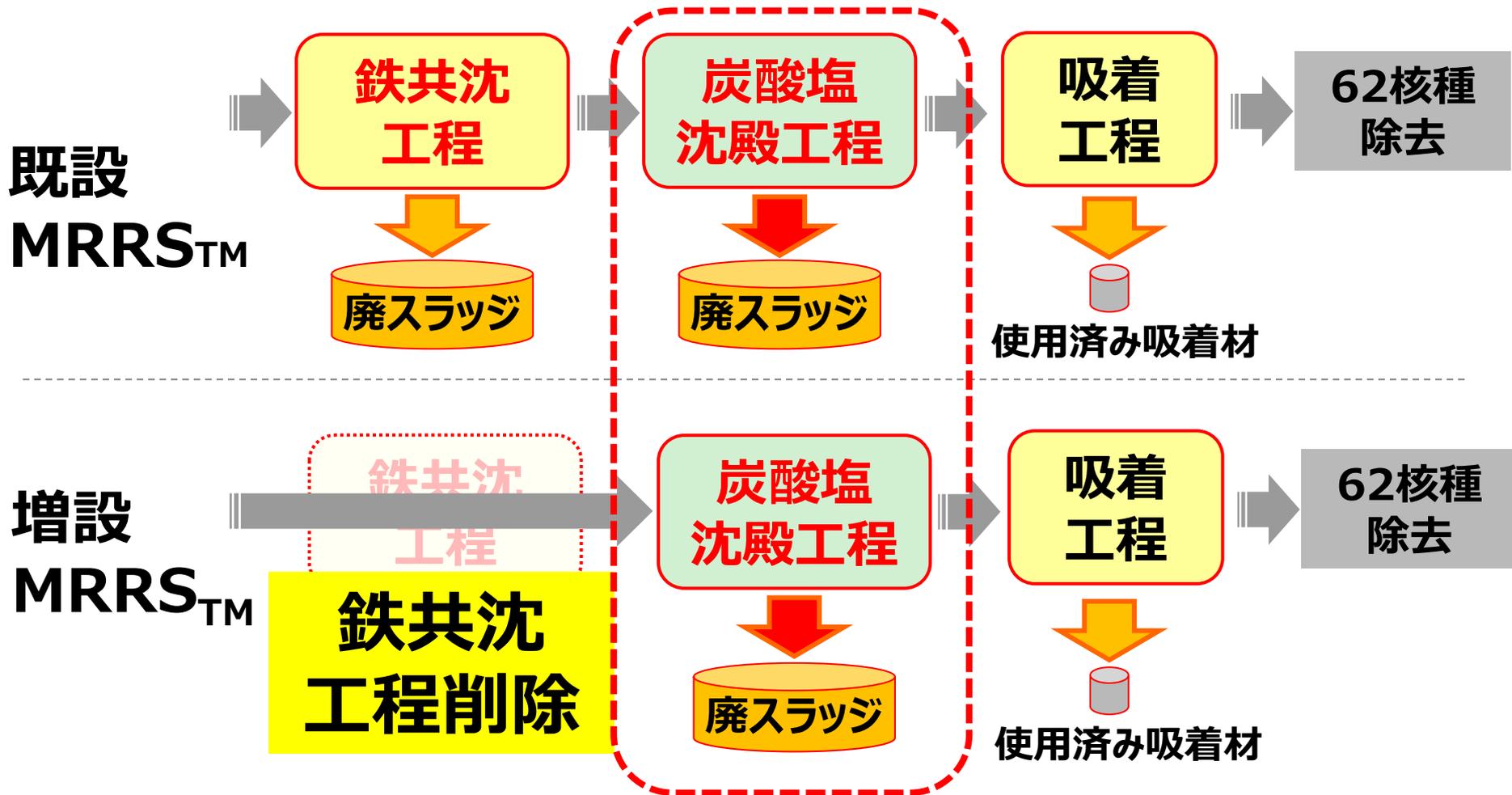
共沈 + 吸着材の組合せで多種の核種を除去可能

前処理設備の構成

2種類の共沈及びろ過により重金属や吸着材妨害物質を除去



MRRS™実機構成の概要



発生量や取扱い性の観点から炭酸塩沈殿工程の廃スラッジを対象

ジオポリマー原料について

*ここで示したジオポリマー原料は組み合わせの一例

ジオポリマー原料* =

基材

+

アルカリ刺激剤

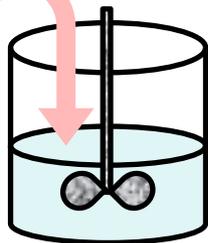
+

水

メタカオリン
高炉スラグ
フライアッシュなど

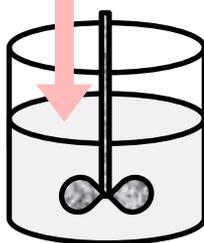
水ガラス(Na_2SiO_3)、ケイ酸カリウム (K_2SiO_3)溶液
水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カリウム(KOH)など

アルカリ刺激剤
+ 水

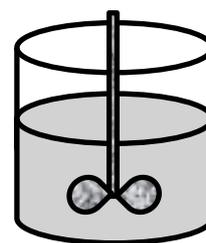


アルカリ刺激剤
と水を投入

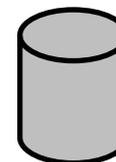
基材



基材を投入



混練

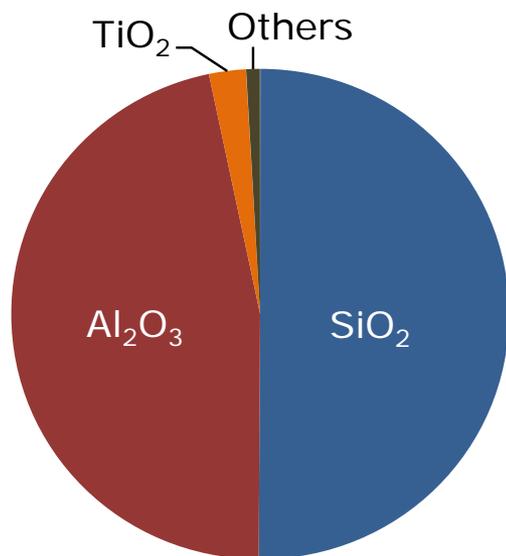


型枠に充填して
常温養生後に脱型

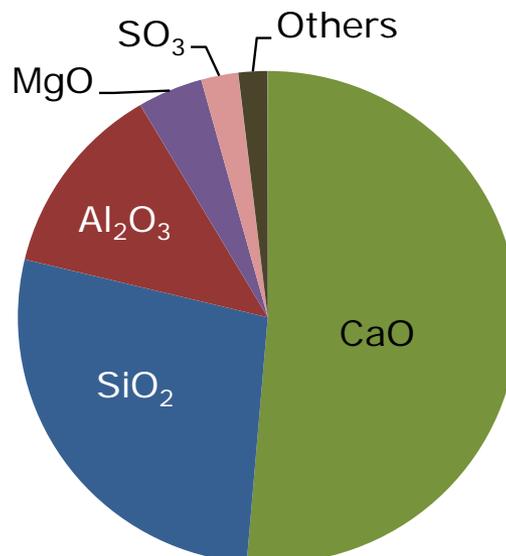
ジオポリマー基材の組成

ジオポリマー原料 = **基材** + アルカリ刺激剤 + 水

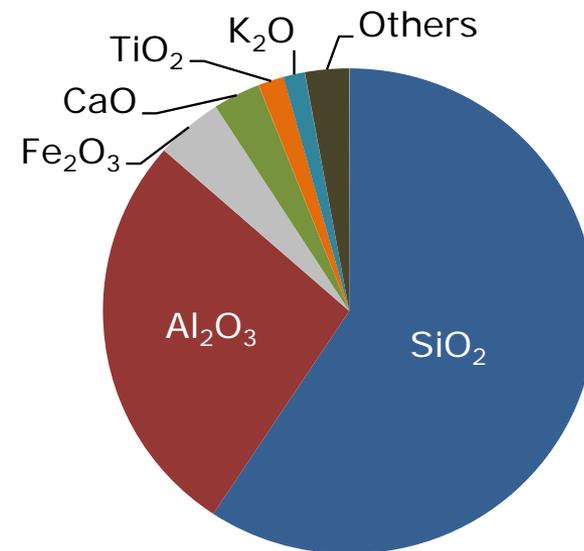
○蛍光X線(X-ray Fluorescence)分析の結果：酸化物換算(wt%)



メタカオリンの組成



高炉スラグの組成



フライアッシュの組成

基材の組み合わせや配合比でSi/Al比を調整

試験の目的と固化フロー

○試験の目的

ジオポリマーを用いた固化方法の検討にあたり、模擬炭酸塩スラリーを添加した固化体の物性変化の調査

高線量廃棄物
(炭酸塩スラリー)

ジオポリマー
原料

混練

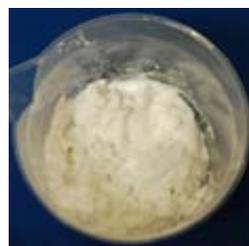
養生

固化体

乾燥

乾燥固化体

固化フロー



模擬スラリー



メタカオリン



水ガラス



KOH

ジオポリマー原料

乾燥により
固化体からの
水素発生量を低減



ジオポリマー固化体

検討内容と実施項目

○検討内容

炭酸塩スラリーの添加や加熱処理が固化体へ与える影響の把握
によりジオポリマー固化の可否を確認

ジオポリマー固化方法での減容比と含水率の取得

混練時の粘度低減の検討

○実施項目

ジオポリマーの配合選定

スラリー添加率による固化体強度の変化

加熱による固化体強度の変化

減容比の算出と含水率の測定

混練時の粘度低減の検討

ジオポリマー構造への
影響を調査

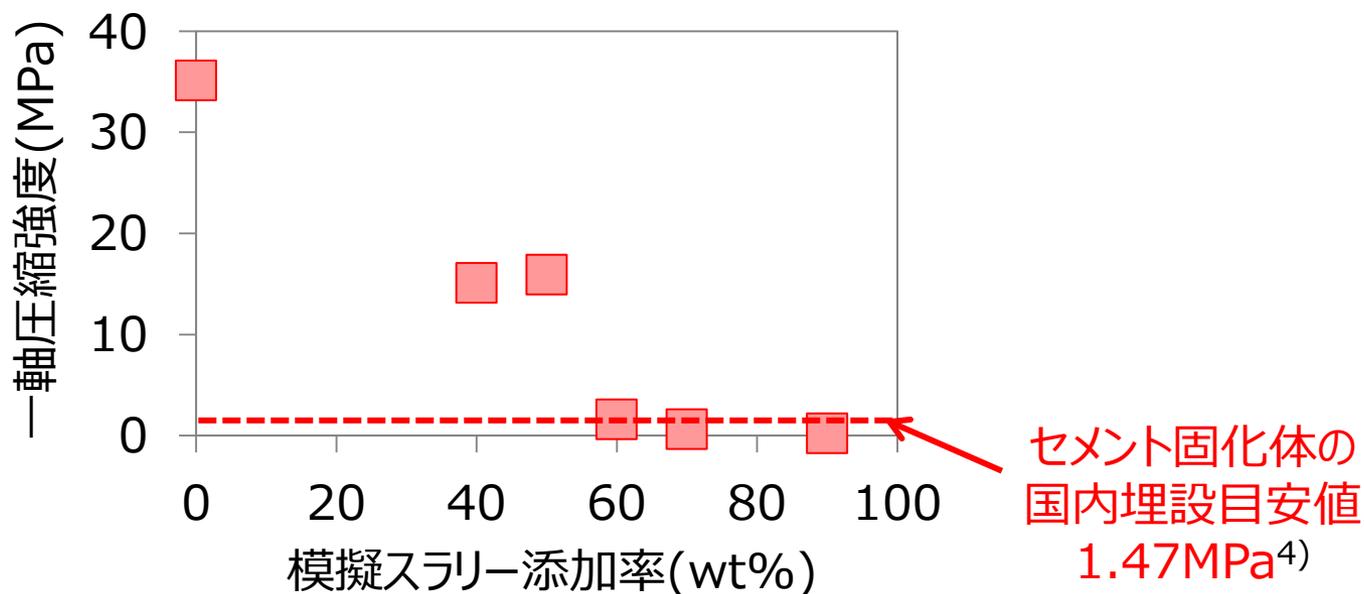
スラリー添加による固化体強度の変化

○固化体の一軸圧縮強度の測定結果

パラメータ：模擬スラリー添加率(0、40、50、60、70、90wt%)

養生温度：25℃

養生期間：14日



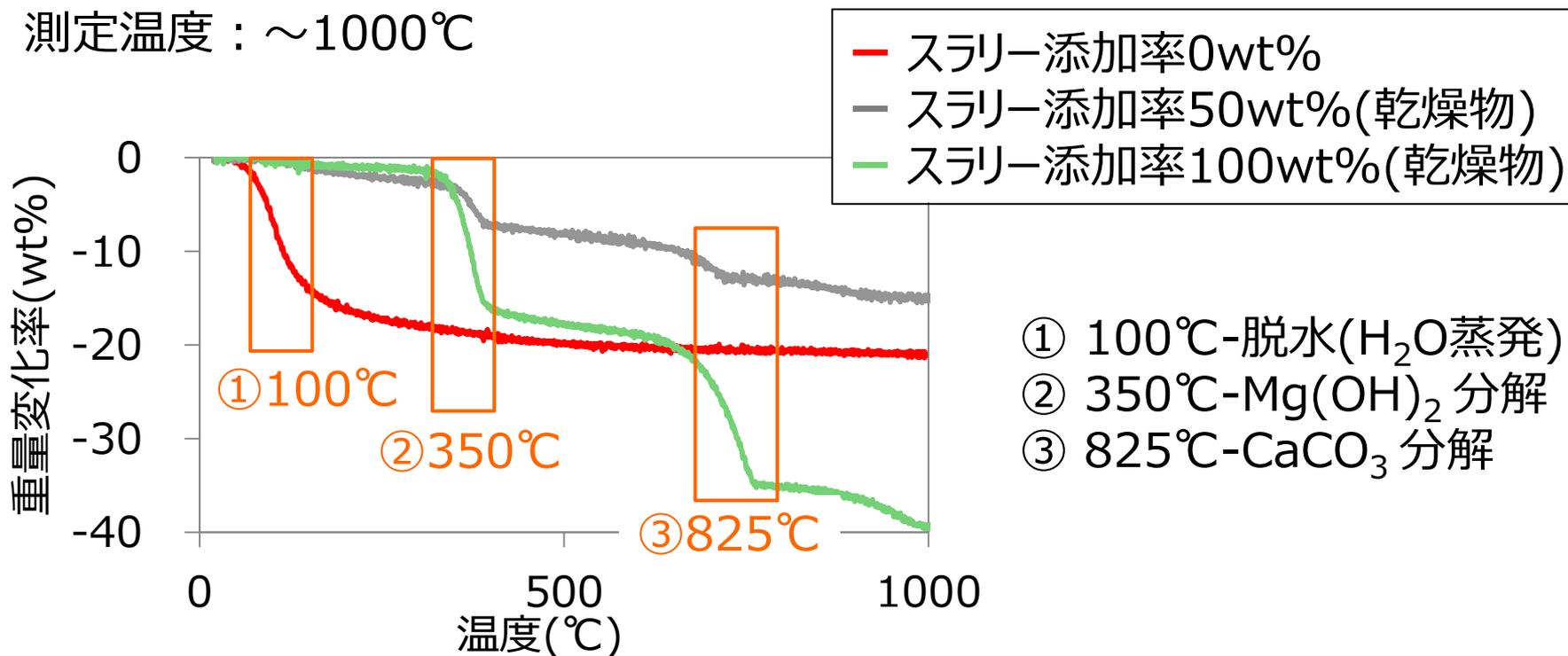
スラリー添加率50wt%以下で15MPa以上の高強度
→スラリー添加率の増加によるジオポリマーの構造への影響を調査

加熱に伴う固化体の重量変化

○熱重量(TG)測定の結果

パラメータ：スラリー添加率(0、50、100wt%)

測定温度：～1000℃



ジオポリマーのみでは100℃程度で水分を除去可能
固化体の照射による水酸化物の安定性調査が必要

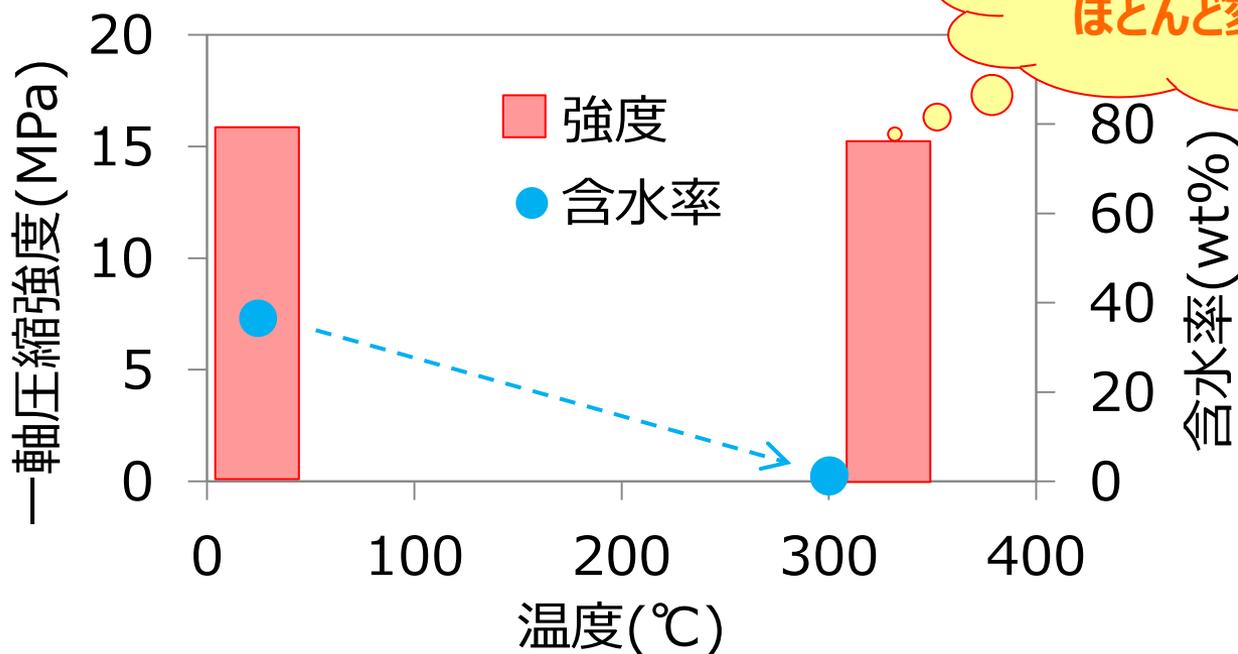
加熱による固化体強度の変化

○固化体の強度と含水率の測定結果

パラメータ：加熱温度(25℃、330℃) 加熱時間：6時間

含水率測定：JISK0068(乾燥減量法105℃、カールフィッシャー法300℃)

養生期間：14日



加熱処理がジオポリマーの骨格構造に与える影響は小さい

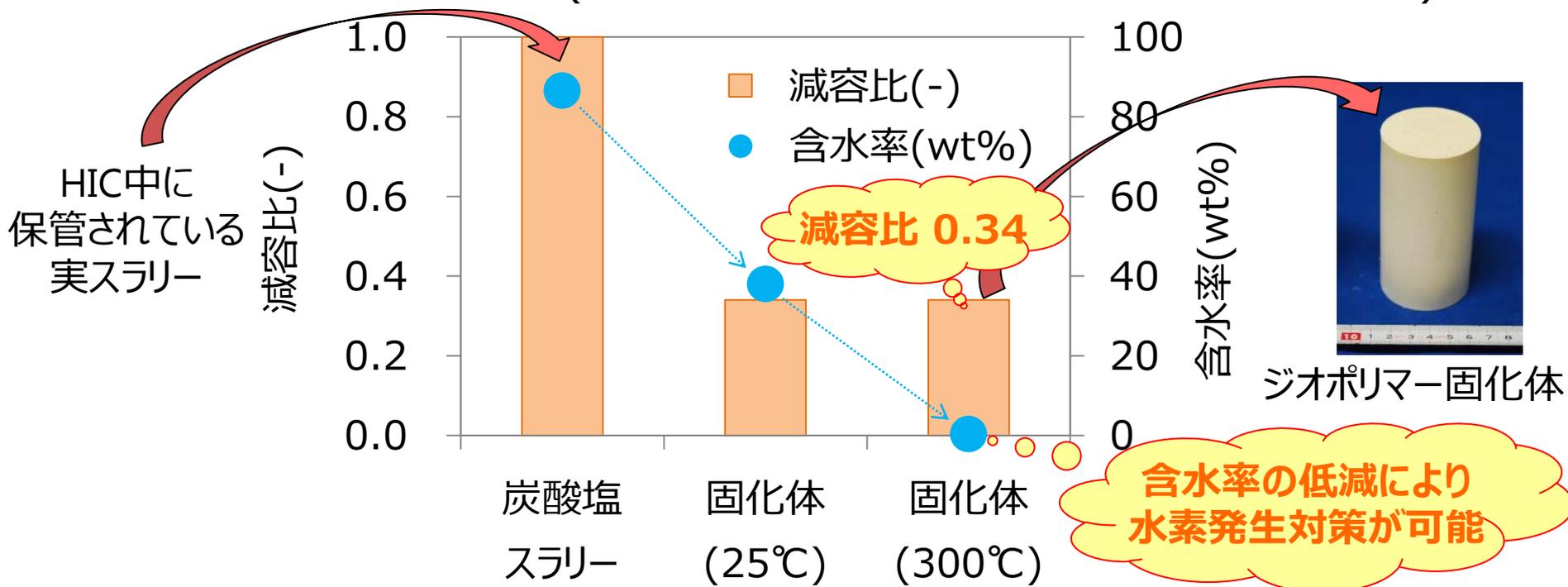
減容比と含水率の変化

○減容比の算出と含水率の測定結果

減容比の算出条件

模擬スラリー添加率：50wt% 模擬スラリー含水率：50wt%

含水率測定：JISK0068(乾燥減量法105℃、カールフィッシャー法300℃)



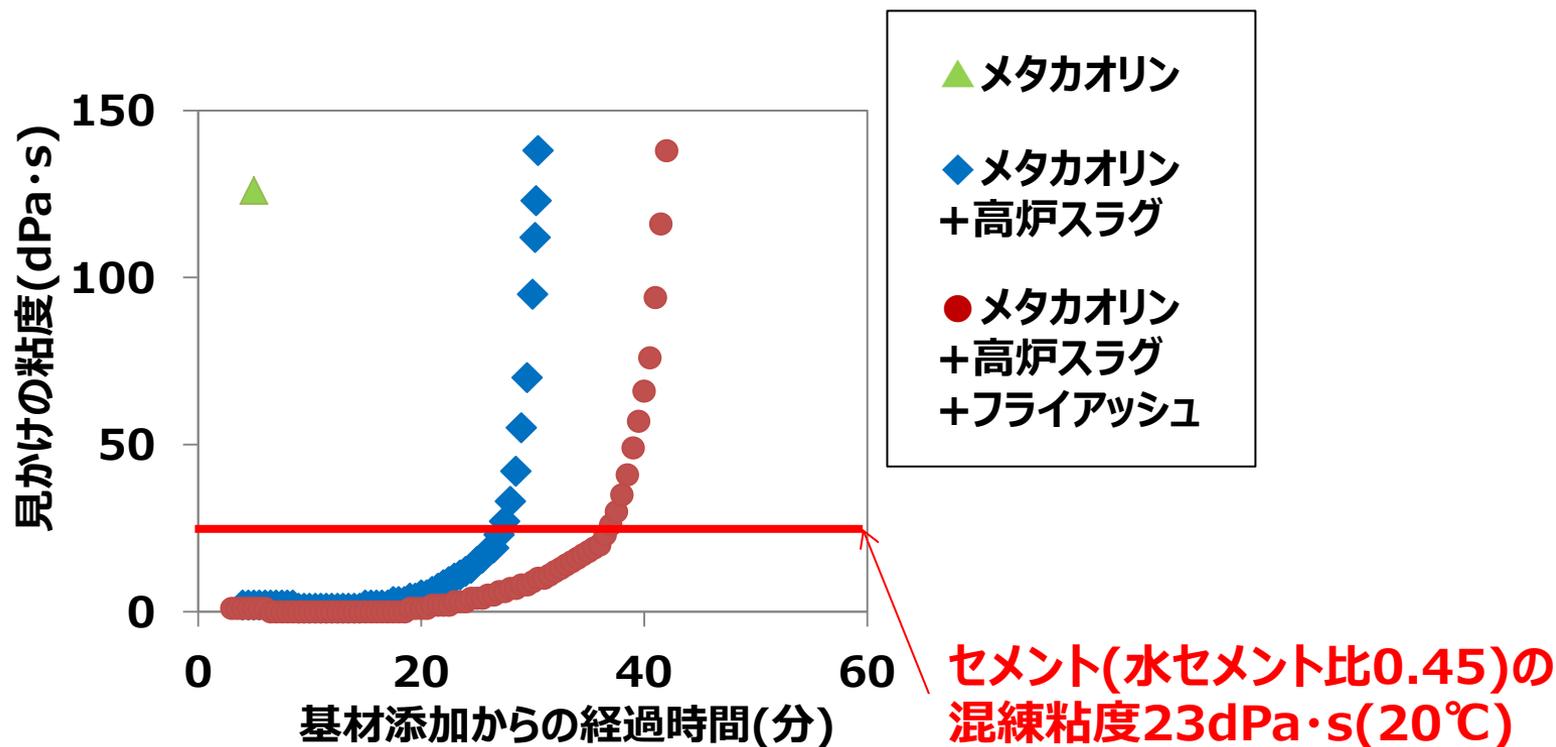
減容比1/3、低含水率のジオポリマー固化方法に目途

混練粘度の抑制検討

○混練粘度の測定結果

パラメータ：基材の種類(メタカオリン、高炉スラグ、フライアッシュ) 廃棄物添加率：50wt%

見かけの粘度測定：円筒形回転式粘度計を用いて見かけの粘度を経時的に測定



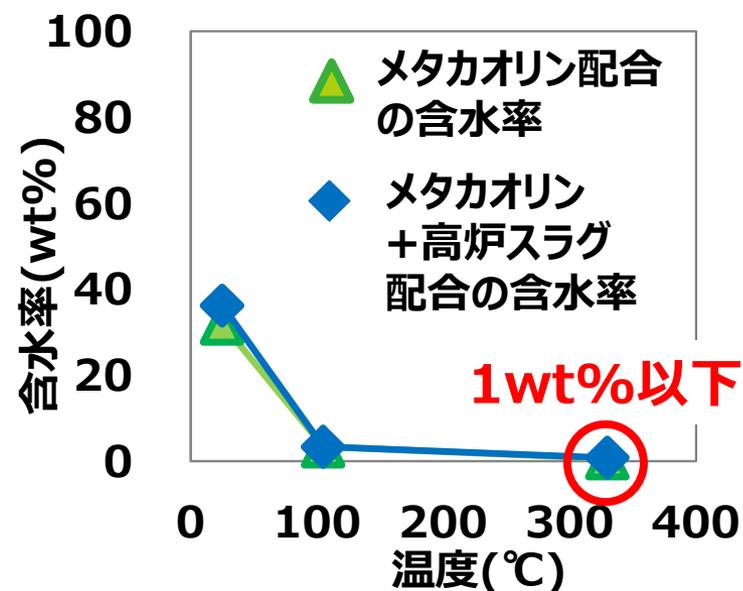
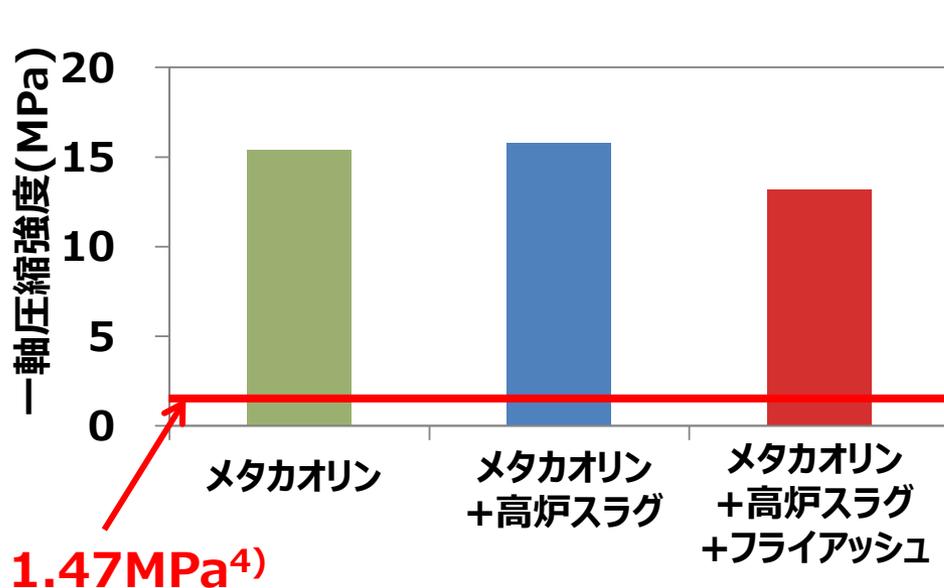
高炉スラグなどを添加することでセメントと同程度まで粘度を抑制

基材の配合による物性の変化

○固化体の一軸圧縮強度と含水率の測定結果

パラメータ：粘度抑制の検討で調整した3種類の配合(メタカオリンの配合、メタカオリン+高炉スラグの配合、メタカオリン+高炉スラグ+フライアッシュの配合) 廃棄物添加率：50wt%

養生期間：14日



配合による固化体強度、含水率の大幅な変化はないことを確認
→物性を維持しながら粘度の抑制が可能

まとめと今後の課題

まとめ

- ・ 模擬炭酸塩スラリー50wt%固化体の強度15MPa以上を取得
- ・ ジオポリマー固化体は乾燥により含水率を低減でき
加熱後の固化体強度は低下しないことを確認
- ・ 炭酸塩スラリーの添加や固化体の乾燥が
ジオポリマーの骨格構造に与える影響は小さいと考えられる
- ・ **減容比1/3、低含水率のジオポリマー固化方法に目途**

今後の課題

- ・ 配合の最適化
- ・ ジオポリマー構造の変化に伴う核種閉じ込め性への影響調査
- ・ 照射試験による水素ガス発生G値の取得

TOSHIBA

Leading Innovation >>>