

放射性廃棄物のセメントガラス固化技術

Solidification of Radioactive Waste Using Cement Glass

原子力発電所から発生する放射性廃棄物(ラドウェスト)処理については、放出放射能のよりいっそうの低減、設備信頼性の向上、発生源での廃棄物発生量低減、発生した廃棄物の減容及び安定化処理の基本方針と経済性向上に力点を置き種々の新技術開発・改善がなされ、国産技術として定着したと考えられる。

廃棄物処理の最近の焦点は、昭和66年に運開が予定されている廃棄物の埋設施設に対応した減容性、長期安定性に優れた廃棄物の固化処理技術の開発である。日立製作所では岩石などの無機材建造物の耐久性に着目し、廃棄物の無機固化技術の開発を進めてきたが、このほど国産初の固化技術であるセメントガラス固化法の実用化の見通しを得た。以下に実規模パイロットプラント実証試験、固化体物性試験などの開発成果について述べる。

堀内 進* *Susumu Horiuchi*

菊池 恂** *Makoto Kikuchi*

千野耕一*** *Kōichi Chino*

1 緒 言

原子力発電所で発生する気体状、液体状、固体状の放射性廃棄物は各々それらの種類、性状に応じて適切な処理が行われている。廃棄物の低減と減容システムの概要を図1に示す。日立製作所では、総合プラントメーカーとしての立場から、原子力発電所での放射性廃棄物処理システム及びその構成要素技術について、以下の基本方針に基づき独自の開発・改善に取り組んできた。

基本方針と主な対象技術・製品を図1と対応づけて表1に示す。

表1に示すとおり、これらの基本方針に対しいずれも既に対象技術・製品により開発済みであり、またNo. 3, 4は一部発電プラント全体の改良標準化の中に反映させてきている。

日立製作所が昭和44年当初から鋭意取り組んできた一連のラドウェスト技術の開発・改善のうち、残された課題として表1中のNo. 5の方針に対応する「固化体が最終処分環境下で長期間にわたって安定であることが可能」な固化技術の開発があった。

一方、ドラム缶に詰められた固体廃棄物は、現在、固体廃棄物貯蔵庫に保管されているが、昭和61年度末現在約40万本に達している。

これらの固体廃棄物は最終的に発電所から搬出され最終的に埋設処分されることになっており、現在、青森県六ヶ所村で日本原燃産業株式会社による埋設施設(0.2 m³{200 l}ドラム缶100万本相当、最終的にはドラム缶約300万本相当)が、昭和66年の操業開始を目標に準備が進められている。

表1中のNo. 5を満足する固化技術を開発するに際し、主に以下の技術目標を設定し推進してきた。

- (1) 減容比が大きく、かつ最終処分時の固化体が長期安定性に優れ、設備が単純で、かつ、より経済的な固化法であること。
- (2) 長期にわたり安定性を維持することが可能な固化体とすること。
- (3) 固化材の原料は、国内存在量が豊富、かつ、半永久的な供給が可能で低コストであること。

固化技術開発の考え方を図2に示す。

- (1) 高減容比の確保→乾燥粉体化ペレット固化(一元化処理^{※1)})
 - (a) 廃棄物の乾燥粉体化及び造粒化処理による減容
 - (b) 廃棄物の無機化処理(焼却)による減容
- (2) 固化体物性の長期安定性確保→無機固化
 - (a) 有機廃棄物の無機化処理(焼却など)
 - (b) 無機固化材による固化(セメントガラス固化)
 - (c) 無機容器への固化(複合コンクリート容器)

このうち乾燥粉体化ペレット化設備は既に昭和59年から実機が稼動しており、現在2プラントが運転中であり、このほかに建設中1プラント、計画中1プラントの実用化状況にある。ここでは固化体の長期安定性の確保の観点から、電力共通研究などを通じて開発・実証を進めてきたセメントガラス固化技術について以下に紹介する。

※1) 一元化処理：複数の廃棄物を可能な限り一つの設備で一定性状・形状に処理することを意味し、これにより設備の単純化、運転・保守性・経済性の向上及び最終処分への対応が容易となる。

* 日立製作所日立工場 ** 日立製作所日立工場 理学博士 *** 日立製作所エネルギー研究所 工学博士

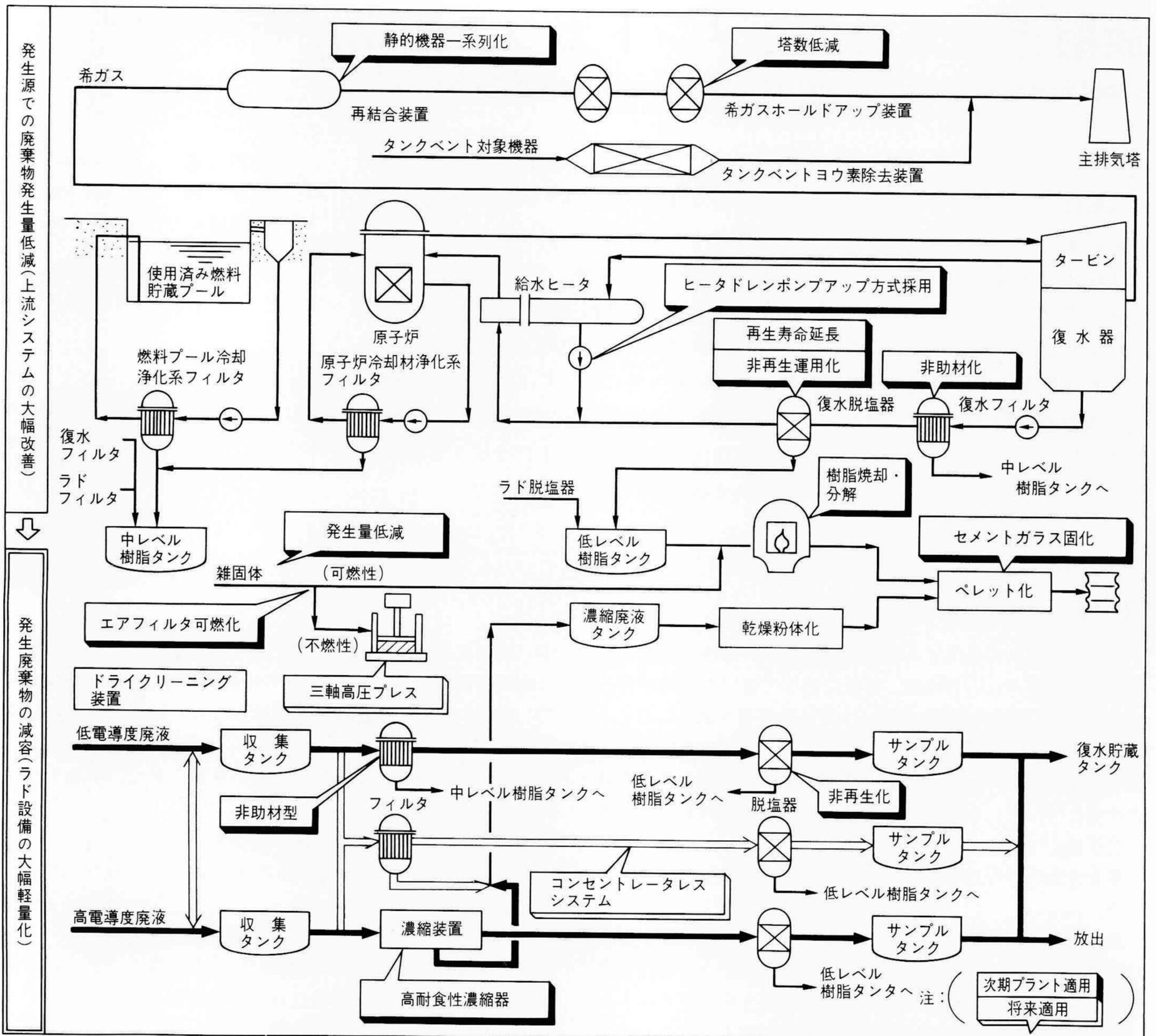


図1 廃棄物の低減と減容システムの概要(BWRプラント例) 実証新技術の採用, 先行機運転実績の反映, 及び上流設備の改善により, 次期プラント, 将来プラント向けに大幅に合理化したラドシステムを計画している。

表1 基本方針と主な対象技術・製品 上流側設備と放射性廃棄物処理設備双方に各種新技術の適用を進めている。

No.	基本方針	主な対象技術・製品
1	放出放射能のよりいっそうの低減	(1) 希ガスホールドアップ装置 (2) タンクベントヨウ素除去装置 (3) ドライクリーニング装置
2	設備信頼性の向上	(1) 高耐食廃液濃縮器 (2) 金属触媒式再結合器
3	発生源での廃棄物発生量低減	(1) 非助材型フィルタ (2) ヒータドレンポンプアップ方式 (3) 復水浄化系脱塩器非再生運用化 (4) 高電導度廃液の汙過+脱塩処理
4	発生した廃棄物の減容	(1) 粉体化・ペレット化装置 (2) 樹脂焼却・分解 (3) 不燃性雑固体高圧プレス (4) エアフィルタ可燃化
5	最終処分環境下での廃棄物の長期安定化	(1) セメントガラス固化 (2) 複合コンクリート容器

2 セメントガラス固化法の概要

2.1 セメントガラス固化処理システム

図3にセメントガラス固化処理システムのフローを示すが, 濃縮廃液や使用済み樹脂などの廃棄物を乾燥・造粒するプロセスと, それらを固化するプロセスで構成される。

(1) 乾燥・造粒プロセス

BWR(沸騰水型原子炉)プラント及びPWR(加圧水型原子炉)プラントから発生する濃縮廃液は, 貯蔵タンクで必要に応じて放射能減衰を図った後, 遠心薄膜乾燥機(セブコン)で乾燥粉体化され, 造粒機で(アーモンド状)又は(円筒状)のペレットに圧縮成形される。使用済み樹脂, 可燃性雑固体を焼却した焼却灰についても同様にペレット化される。ペレットはドラム缶などの容器に充てんされる。

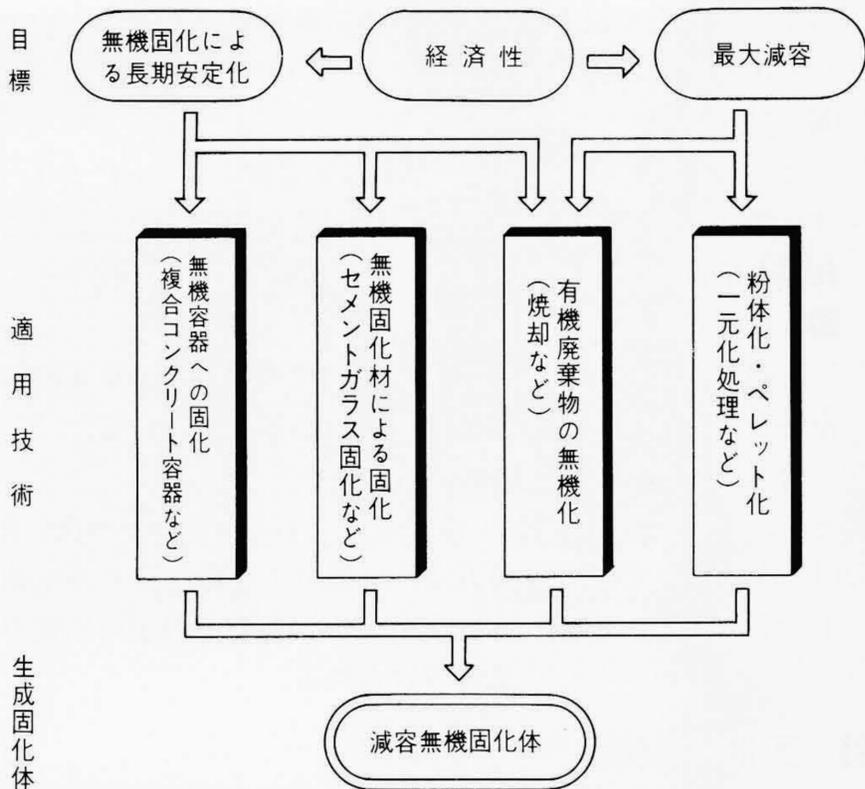


図2 放射性廃棄物セメントガラス固化技術の位置づけ 高い減容比で耐久性・安定性に優れた固化技術の中心技術として、セメントガラス固化技術を開発した。

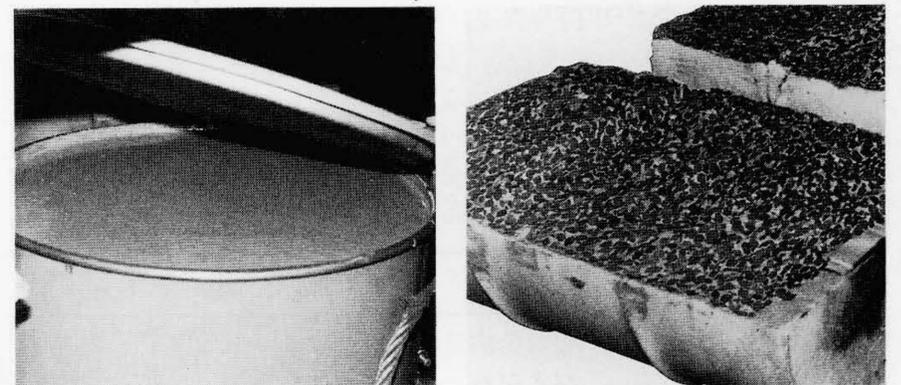
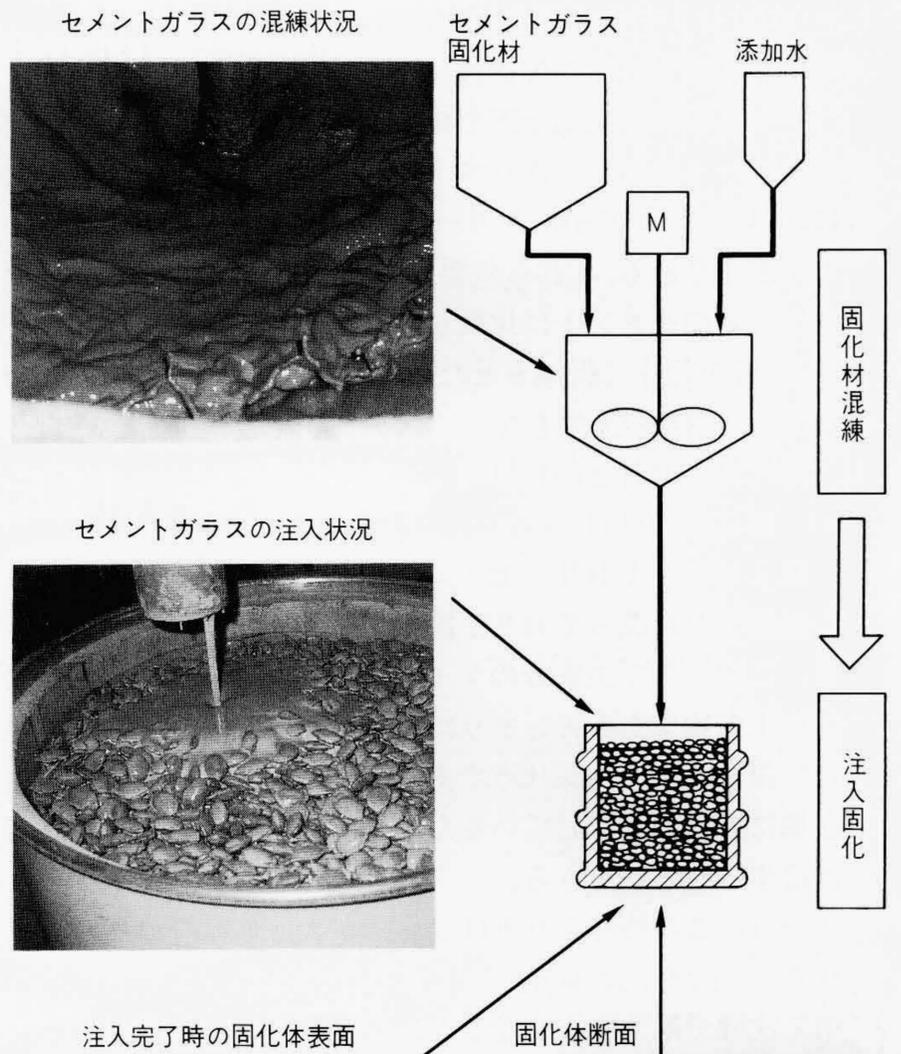
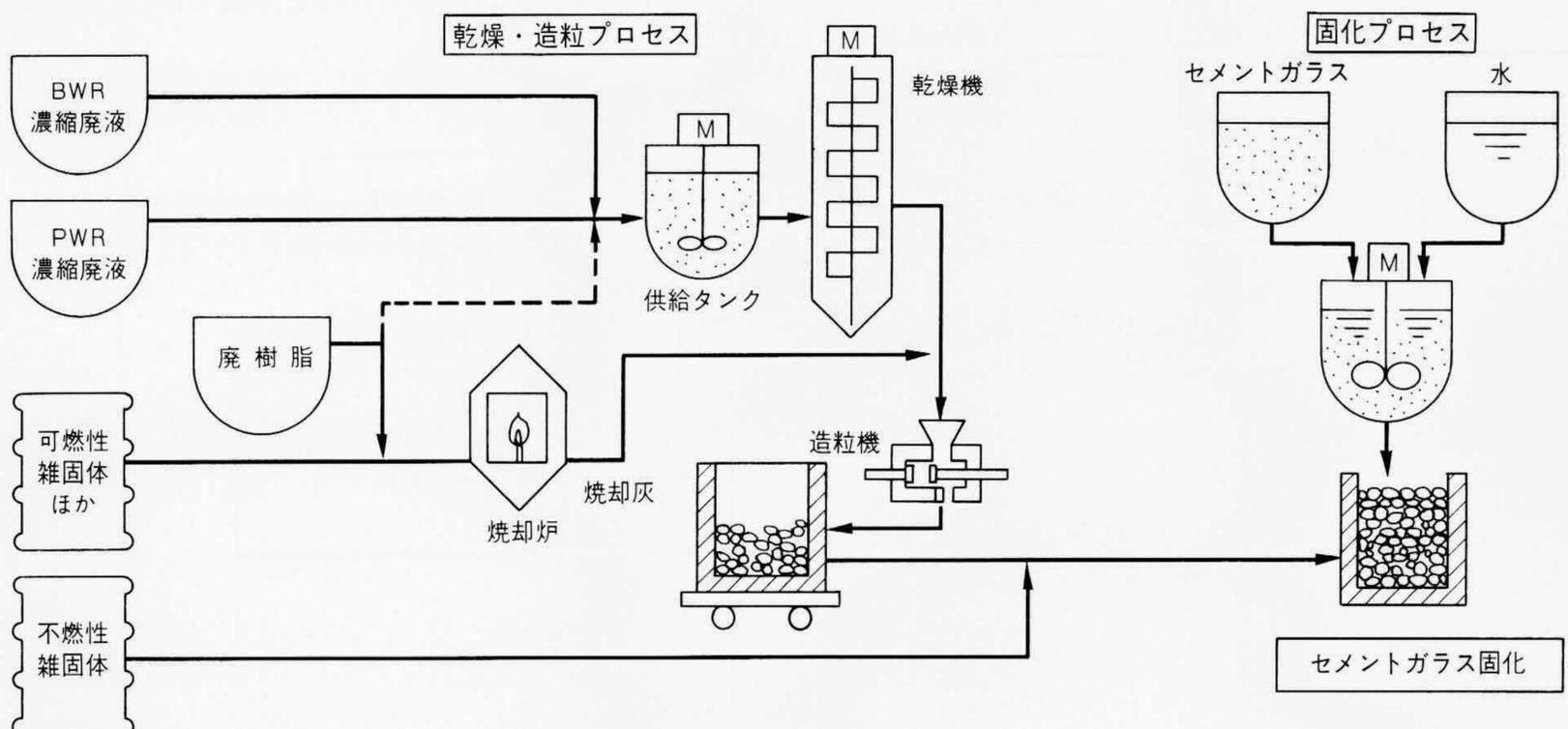


図4 固化システムフロー 固化材は従来のセメントと同じように、適量の水と混練することによって流動性に優れたペーストができる。生成固化体はポイドもなく、ち密な固化体が形成されていることを確認している。

(2) 固化プロセス

ペレットの固化システムフローを図4に示すが、粉末状のセメントガラス固化材と添加水とを所定量混練した後、既にペレットが充てんされている容器に重力で注入するだけでペレット間のすき間に浸透し、ボイドのない均一な固化体を生成することができる。ペレットの代わりに廃棄物として不燃性雑固体の場合でも同様な固化操作で固化が可能である。

なお本システムでは、廃棄物との混練操作がないため、固化装置は非汚染機器として取り扱えるため保守・点検が容易であるとともに、水による洗浄を行うため洗浄水の再利用が可能となり二次廃棄物を低減できる。



注：略語説明 BWR(沸騰水型原子炉), PWR(軽水炉加圧水型原子炉), M(電動機)

図3 セメントガラス固化処理システムフロー 発電所から発生する廃棄物を一元的に減容安定固化する。

2.2 セメントガラス固化材の特徴

(1) 低粘性で自由水の無活性化が可能

ペレット状の廃棄物を固化するためには固化材は粘性が低くペレットすき間を満たす十分な流動性を持っているとともに、ペレットに自由水(ブリージング水)を与え膨潤させないことが要求される。これらの要求を満たすため、セメントガラスでは従来のセメントに比較して添加水量を約 $\frac{2}{3}$ とするとともに、粘度を約 $\frac{1}{4}$ に低減させたものである。その結果、固化時の余剰な自由水の発生もなくペレットの固化が可能となった。

(2) 固化材の原料と硬化原理

(a) 固化材の原料

表2に示すとおり、セメントガラスの主要成分はいずれも無機物から成っており、固化体の長期安定性が期待できる。このうちで主成分のケイ酸ナトリウムとリン酸ケイ素は粘土鉱物であるモンモリロナイト系の酸性白土を酸処理して得られる特殊シリカである。したがって、原料は国内各地に豊富に存在しているため低コストで、かつ安定して供給することができる。

一方、この特殊シリカは表面積が大きい微細粒子から成り立っており、コロイドとしての特性を持っているため水中で沈降分離するようなことはない。また、無機ポリマーの性質をも合わせ持っており、一般産業でトンネル掘削時

の土壌硬化材や耐火れんがなどの耐熱性無機結合剤などとして広く使用されている。

(b) 硬化原理

セメントガラス固化材に、水を加え混練することにより、リン酸ケイ素とケイ酸ナトリウムが重合反応を起こし、これにより順次O-Si-Oの3次元網目構造が成長し硬化する。

図5に硬化反応の模式図を示す。

このようにして硬化したセメントガラスは、ガラスのち密性とセメントの強度を合わせた特性を持っている。

(3) セメントガラス固化材の分類

セメントガラス固化材は、混合セメントの一種でかつJIS R 5201「セメントの物理試験方法」に基づく物性試験で規定値を十分満たしていることより、「セメントと同等以上の品質を持っているもの」として位置づけられる。

3 固化特性試験

実用規模パイロットプラントにより、各種実証試験を実施した。図6に実用規模パイロットプラント試験の外観を示す。試験対象廃棄物としてBWR濃縮廃液(硫酸ソーダ主成分)、PWR濃縮廃液(ホウ酸ソーダ主成分)、使用済み樹脂並びに可燃性雑固体の焼却灰及び不燃性雑固体を用い以下のような各種の固化特性試験を実施した。

(1) 注入性

セメントガラスは、粘性が低く流動性に優れており、ペレットが充てんされた0.2 m³{200 l}サイズ容器上部から注入して自重で容器底部まで流下し、有害な空げきもなくペレットすき間が充てんされることを可視実験で確認した。なお、生成固化体を2分割し、比重分布や硬度分布を測定した結果、その変動幅は約2%以内であり、ボイドもなく均一に固化されていることを確認した。

(2) 硬化条件

廃棄物処理建屋の設計条件である283 K~313 K{約10℃~約40℃}の雰囲気温度で、セメントガラスは外部加熱などの操作なく所定の強度を持つ固化体を作製できることを確認した。

(3) 硬化発熱温度

表2 セメントガラスの主要成分 国産の天然粘土を原料としており、固化材は粉末状でセメントと同じ取り扱いが可能である。

主成分	機能	備考
ケイ酸ナトリウム	3次元網目構造を形成する母材となる。ガラス質のち密な構造を作る。	天然に存在する酸性白土が原料。
リン酸ケイ素	ケイ酸ナトリウムと重合硬化反応する。	常温で硬化する。
セメントほか	反応生成水を結晶水として取り込む。固化体中の骨材の役目をする。	—

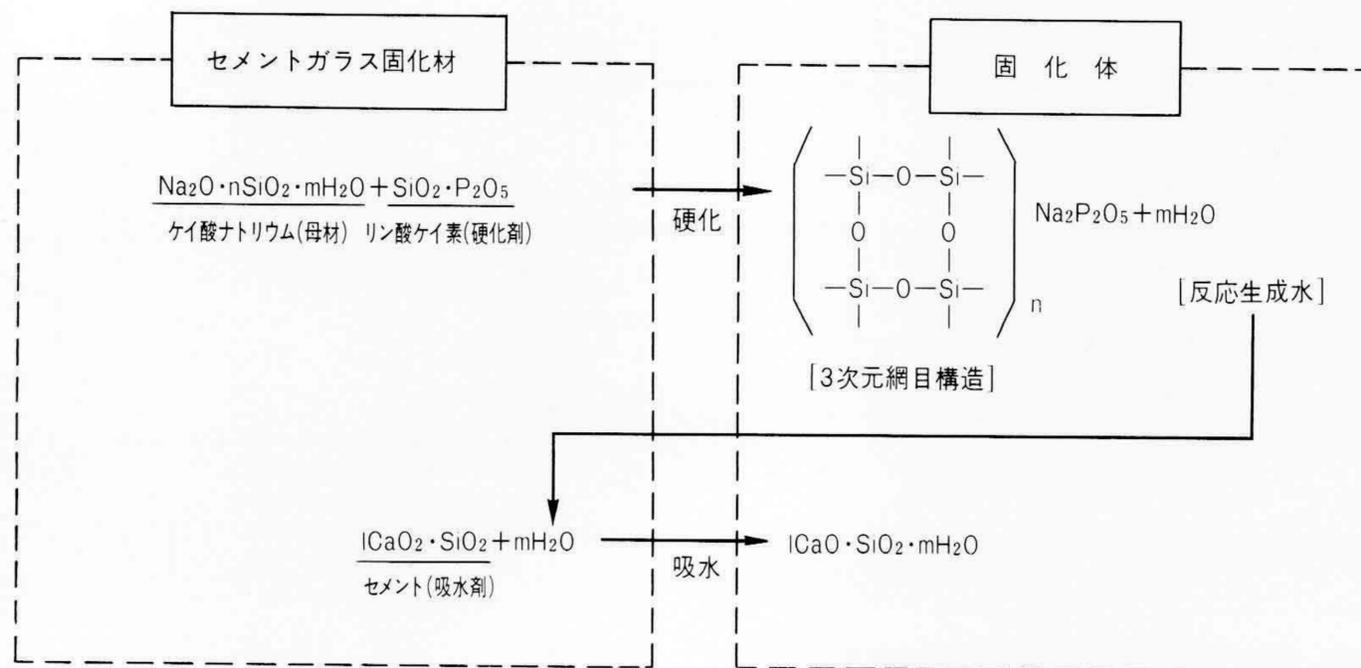


図5 硬化反応の模式図 ガラスと類似のち密な3次元網目構造が形成される。

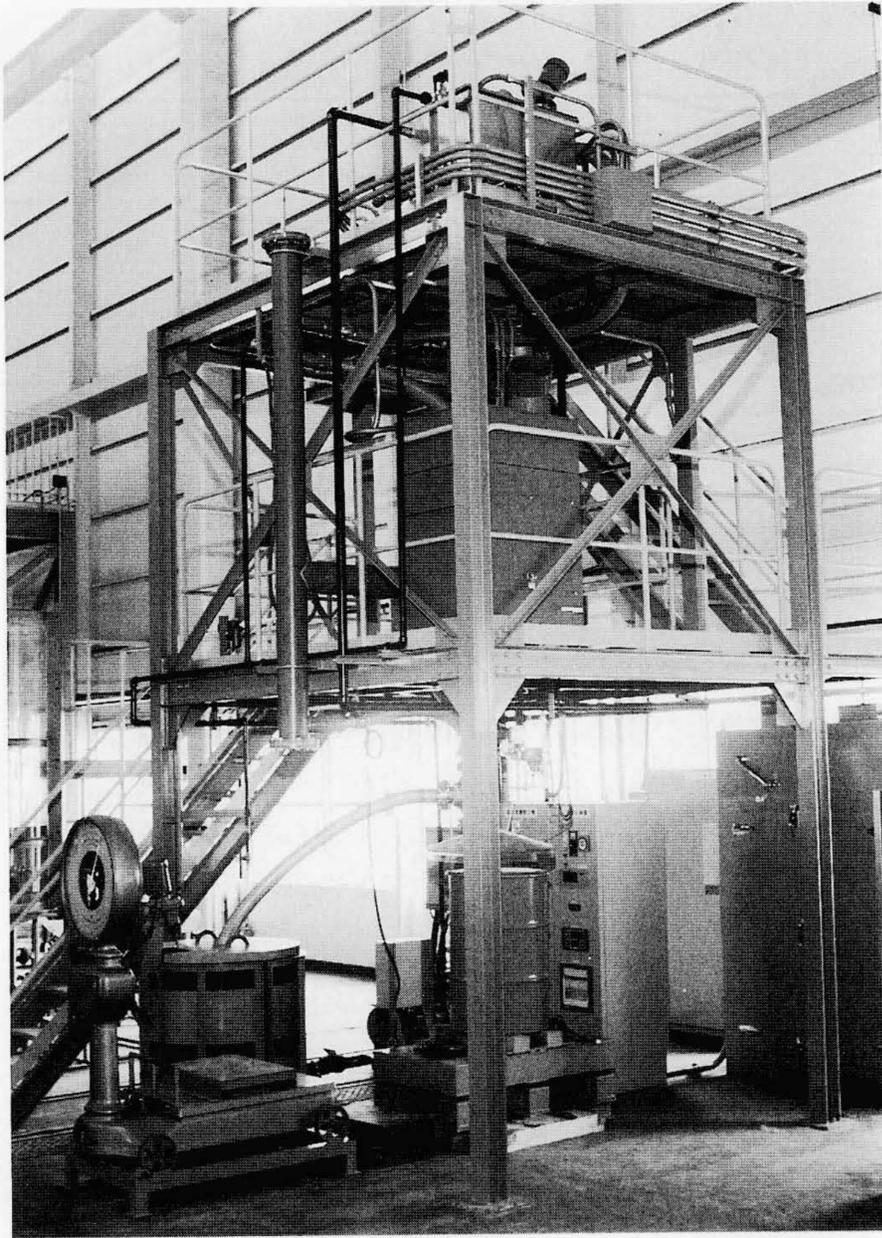


図6 実用規模パイロット試験装置の外観 0.2 m³ {200 l} 固化体の作製が可能なセメントガラス注入固化設備を示す。

0.2 m³ {200 l} 規模の固化試験でのセメントガラスの硬化反応は、マイルドに進展するように素材が調合されているため、発熱は小さく硬化時の固化体内部温度はたかだか約323 K {約50℃} と低い。したがって、熱収縮による容器とのすき間ができることもなく、また熱応力によるクラックが発生することもない。

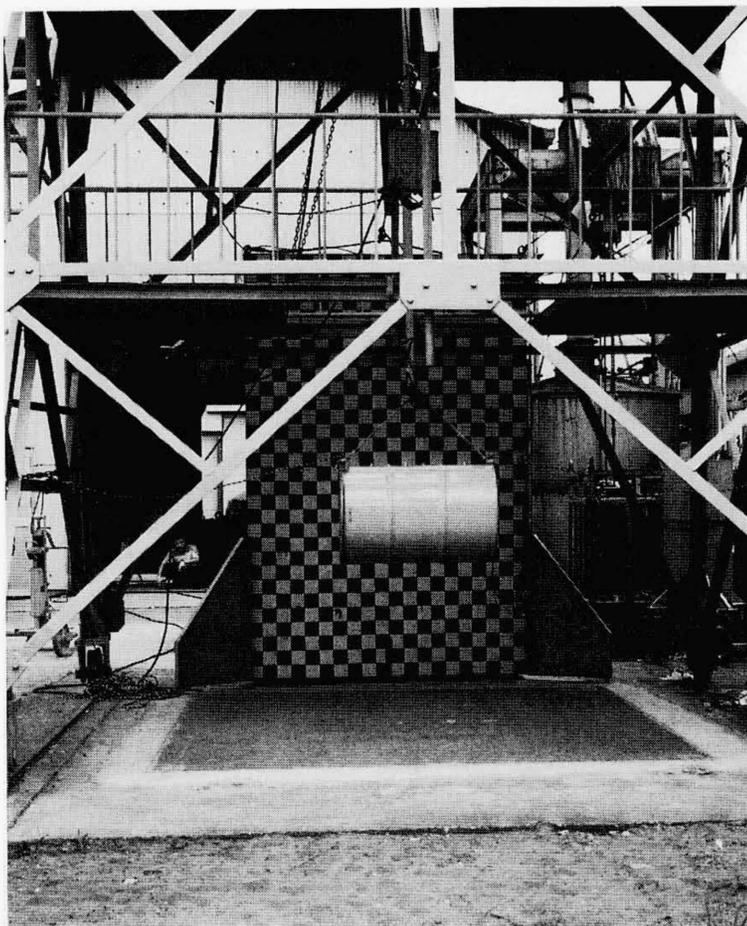
(4) 密着性

セメントガラスは、硬化時での体積収縮がほとんどないこと、及びセメントガラスはそもそも無機接着材として開発されたため、容器との密着性も良く、容器と一体化した固化体を製作できることを確認した。

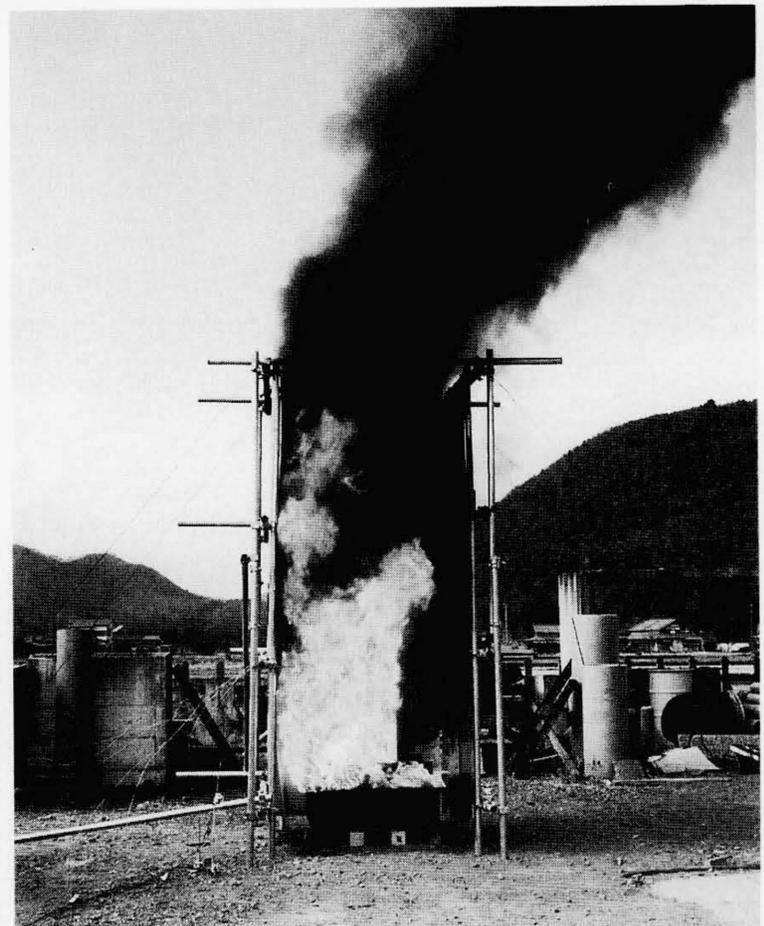
4 固化体物性試験

各種廃棄物についてビーカー規模及び0.2 m³ {200 l} 実規模セメントガラス固化体を作製し、それらの物性評価試験を実施した。落下試験及び耐火試験の状況を図7に、また物性評価結果を表3にまとめて示す。

- (1) 一軸圧縮強度はいずれの固化体も14 kPa {150 kg/cm²} 以上を持ち、海洋廃棄基準をも十分満足する。
- (2) 放射性核種の浸出率 (Cs-134, Co-58 使用) は10~100 μg/m²·d {10⁻⁷~10⁻⁶ g/cm²·d} と非常に小さい。このように放射能浸出率が小さい理由は、ち密な構造 (平均細孔径数マイクロメートル以下) を持っていることのほかに吸着特性に優れているためであると考えられる。固化材の放射性核種の吸着能力を評価する指標の一つに分配係数がある。表4にCs及びSrに対するセメントガラスとセメントの分配係数を比較して示すが、セメントガラスはセメントに比べ約10~60倍の吸着性を



(a) 落下試験



(b) 耐火試験

図7 固化体物性試験状況 (a) 落下試験, (b) 耐火試験など所定の基準に準じて各種物性試験を実施している。

表3 セメントガラス固化体の主要物性試験結果 各種物性試験の結果、従来の固化体と同等以上の物性を持っていることを確認した。

項目	規模*	試験方法	セメントガラスペレット 固化体の物性
1. 固化体比重	○	—	約1.3以上
2. 圧縮強度	○	一軸圧縮強度	約 $1.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ {180 kg/cm ² } 以上
3. 耐候性	○	温度サイクル (260~288 K -19℃~-15℃) 300サイクル負荷	質量変化率 約0.3%以下 寸法変化率 約0.1%以下
4. 耐火性	◎	1,073 K {800℃} 30分加熱	質量減少率 約1.5wt%以下
5. 浸出率	○	¹³⁴ Cs, ⁵⁸ Co の 浸出量測定	$10 \sim 100 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ { $10^{-7} \sim$ $10^{-6} \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ }
6. 落下強度	◎	1.2m自由落下	内容物飛散なし
7. 耐放射線性	○	10^8 rad 照射	強度変化率 約3%以下 質量変化率 ≈ 0
8. 固化体発熱 特性	◎	固化体中心部の 発熱温度測定	約323 K {50℃} 以下
9. 容器との密 着性	◎	0.2 m ³ {200 l} 規模 載荷試験	密着性良好

注：* ○(小規模固化体), ◎(実規模固化体)

表4 セメントガラスの吸着性(分配係数) モンモリロナイト(montmorillonite)系粘土を原料としているため、吸着特性に優れている。

測定試料及び条件		分配係数 K_d (cm ³ /g)*	
		Cs	Sr
セメントガラス	純水	210	640
セメント		21	11

注：* 分配係数 K_d : 固化材の放射性核種の吸着能力を示すもので、次式で求められる。

$$\text{分配係数 } K_d (\text{cm}^3/\text{g}) = \frac{\text{放射エネルギー}/\text{固化材の質量}(\text{g})}{\text{放射エネルギー}/\text{浸せき水量}(\text{cm}^3)}$$

火性、強度及び浸出率の点で優れていることを実証し、実用化の見通しを得た。なお、現在、実機の詳細設計段階である。

今回開発した減容固化技術に、別途検討を続けている発生量低減化技術を合わせ、将来プラントではドラム缶発生量を約100本/年プラントまでに低減できる見通しである。

今後は、セメントガラスの耐久性、耐熱性、放射能吸着性、低粘性などの特性を生かし再処理プラントから発生する廃棄物の安定固化への適用拡大を図っていく考えである。

終わりに、本研究は、PWR・BWR全電力会社の御協力で実施したもので、多大な御指導をいただいた各電力会社、電力中央研究所の関係各位に対し深く感謝申し上げます。また、本研究の推進には、水沢化学工業株式会社殿、秩父セメント株式会社殿、小沢コンクリート工業株式会社殿から多大の御協力をいただき感謝する次第である。

参考文献

- 1) 菊池, 外: 放射性廃棄物処理技術の開発, 日立評論, **66**, 4, 297~300(昭59-4)
- 2) 堀内, 外: 放射性廃棄物処理設備の軽量化(スリムラド), 日立評論, **68**, 4, 301~306(昭66-4)
- 3) 岡本, 外: 放射性廃棄物の無機固化技術の開発(1), (2), 日本原子力学会 S59年秋の分科会G37, G38
- 4) 岡本, 外: 放射性廃棄物の無機固化処理技術の開発(1)~(4), 日本原子力学会 S62年会J52~J55
- 5) T. Izumida, et al.: Stability of Cement Glass Packages Containing Sodium Borate Salt Generated in Pressurized Water Reactor Power Plants Nucl. Tec. **78**, 185~190(1987)
- 6) M. Okamoto, et al.: Leading Studies of Cement Glass Package Containing Sodium Borate, Mat. Res. Symp. Proc. **84**, 393~398(1987)

持っており、放射性物質を固定化する能力に優れていることが分かる。

(3) 輸送基準に基づく1.2mの実規模固化体落下試験(電力中央研究所で実施)では、内容物の飛散は認められず健全であり、A型輸送基準を満足している。

(4) 耐候性試験として一般にコンクリート構造物の評価試験と同じ凍結融解試験を行い、物性変化がほとんどないことを確認した。

これらのことから、セメントガラス固化体が、従来の固化体と同等又はそれ以上の物性を持っていることが総合的に確認された。

5 結 言

放射性廃棄物の埋設処分動向に対応して、減容性、長期安定性に優れたセメントガラス固化技術を開発した。実用規模パイロットプラント固化試験装置により0.2 m³{200 l}ドラム缶への注入固化試験を実施し、その実証性を確認するとともに、各種物性試験により無機固化材の特徴である耐久性、耐