

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6801938号
(P6801938)

(45) 発行日 令和2年12月16日 (2020. 12. 16)

(24) 登録日 令和2年11月30日 (2020. 11. 30)

(51) Int. Cl.	F 1
G 2 1 F 9/16 (2006.01)	G 2 1 F 9/16 5 2 1 C
	G 2 1 F 9/16 5 2 1 F
	G 2 1 F 9/16 5 2 1 G

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2016-224272 (P2016-224272)	(73) 特許権者	398043285
(22) 出願日	平成28年11月17日 (2016. 11. 17)		株式会社太平洋コンサルタント
(65) 公開番号	特開2018-84412 (P2018-84412A)		千葉県佐倉市大作2-4-2
(43) 公開日	平成30年5月31日 (2018. 5. 31)	(74) 代理人	100137970
審査請求日	令和1年7月31日 (2019. 7. 31)		弁理士 三原 康央
(31) 優先権主張番号	特願2016-221603 (P2016-221603)	(72) 発明者	藤田 英樹
(32) 優先日	平成28年11月14日 (2016. 11. 14)		千葉県佐倉市大作2-4-2 株式会社太
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		平洋コンサルタント内
		(72) 発明者	原澤 修一
			千葉県佐倉市大作2-4-2 株式会社太
			平洋コンサルタント内
		審査官	鳥居 祐樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射性廃棄物の固化処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫酸ナトリウムを乾燥状態換算で100重量部と、水分を130～400重量部含有するように水分調整をした放射性廃棄物含有放射性廃液を32以上に加温し、前記放射性廃液に対して、シリカフューム30～90重量部、ヘキサメタリン酸ソーダ0.3～5.2重量部、及びセメント170～230重量部を混合して固化することを特徴とする放射性廃棄物の固化処理方法。

【請求項 2】

硫酸ナトリウムを乾燥状態換算で100重量部と、水分を169～312重量部含有するように水分調整をした放射性廃棄物含有放射性廃液を32以上に加温し、前記放射性廃液に対して、シリカフューム42～83重量部、ヘキサメタリン酸ソーダ0.5～3.9重量部、及びセメント177～218重量部を混合して固化することを特徴とする放射性廃棄物の固化処理方法。

【請求項 3】

硫酸ナトリウムを乾燥状態換算で100重量部と、水分を195～260重量部含有するように水分調整をした放射性廃棄物含有放射性廃液を32以上に加温し、前記放射性廃液に対して、シリカフューム52～78重量部、ヘキサメタリン酸ソーダ0.8～2.6重量部、及びセメント182～208重量部を混合して固化することを特徴とする放射性廃棄物の固化処理方法。

【請求項 4】

10

20

前記ヘキサメタリン酸ソーダを予め前記セメントに含ませておき、前記混合を32以上の温度に保持する請求項1乃至3のいずれかの放射性廃棄物の固化処理方法。

【請求項5】

前記セメントは、中庸熱ポルトランドセメント、又は低熱ポルトランドセメントであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかの放射性廃棄物の固化処理方法。

【請求項6】

処分容器中の前記混合して固化することを35以上の温度で、養生しておこなうことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかの放射性廃液の固化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、原子力発電所等から発生する中レベルないし低レベルの放射性廃棄物について、水硬性の固化材を用いて安定に固化処理する放射性廃棄物の固化処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

沸騰水型原子力発電所から発生する濃縮廃液は、イオン交換樹脂の再生処理に伴って発生する硫酸ナトリウムが主成分である。この廃液には、放射性核種も含まれているため、最終的にそれを固定化する必要がある。この方法としては、廃液を直接セメント固化、又は乾燥粉体にしてプラスチック固化やセメント固化、あるいはペレット化して固化する技術が開発されている。

20

【0003】

硫酸ナトリウム主成分の濃縮廃液をセメント固化する場合、廃液中の硫酸塩がセメント成分と反応してエトリンガイトを生成する。エトリンガイトは針状結晶であり、その生成中に結晶圧により膨張して固化体に破損を生ずることが知られている。エトリンガイトは、 $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ で示される。ここで、 C_3A は、 $3CaO \cdot Al_2O_3$ である。

【0004】

また、硫酸ナトリウム主成分の廃液を固化する場合、減容性を高めるため、また、保管の容易さから、廃液の水分を蒸発乾燥して乾燥粉体とした後、固化材と混合して固化する方法がある。硫酸ナトリウムの乾燥粉体をセメント固化する場合、体積膨張を起こして固化体が破損を生ずることが知られている。

30

【0005】

このようなことから、硫酸ナトリウムを乾燥粉体化して減容した場合、水和物化させないためにプラスチック等で固化するか、ペレット化して固化されることが多い。また、セメント固化材で固化する場合は、この際の溶液投入量を200Lの容積の固化容器の場合120L程度に抑えて固化している。その他、特許文献1や特許文献2のように、セメント固化時の水が少量でも高い流動性が得られるセメント固化材を用いた固化方法が提案されている。

【0006】

前述したように、硫酸ナトリウム主成分の放射性廃液をセメント固化材で固化する場合、硫酸塩がセメント成分や水と反応して膨張し、固化体が破損することがあった。また、これを防止するため、セメント固化する際は混合する廃液の量が抑えられるため、固化体の発生量が多くなることがあった。

40

【0007】

一方、硫酸ナトリウム主成分の廃液を乾燥粉体化して減容後に固化する場合は、プラスチックで固化する方法やペレット化する方法も用いられている。プラスチック固化の場合、硫酸塩との反応や水和物化することがないため、減容性を高くできる。しかし、固化材保管時の固形化防止のため保冷が必要である等、この取扱いの観点から機器運用等のコストが高くなる。

【0008】

50

また、ペレット化した場合は、それ自体が処分体とはならず、何らかの固化材で固定化する必要がある。この場合、セメント固化すると上記理由により膨張し、固化体が破損する可能性がある。

【 0 0 0 9 】

そこで、硫酸ナトリウム 25 wt % 水溶液を模擬廃液として、これを縦型薄膜乾燥機により蒸発乾燥して乾燥粉体とし、次いで、この乾燥粉体と反応してサルホカルシウムアルミネート鉱物を生成するカルシウムアルミネートが主成分であるアルミナセメントもしくは酸化カルシウムアルミニウム及びこれらの混合物を前処理材として、さらに水を加えて混合機で 30 分間混合して前処理を行った後、水硬性無機固化材としてポルトランドセメントもしくは高炉セメントを投入して混合し、この混合物を固化容器に投入してセメント固

10

【 0 0 1 0 】

しかし、前記方法は、サルホカルシウムアルミネート鉱物を生成する前処理工程を要するという煩雑さがあった。さらに、固化体の安定性能についても十全とはいえなかった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 特公平 7 - 2 7 0 7 4 号公報

【 特許文献 2 】 特公平 7 - 2 7 0 7 5 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 1 - 9 9 9 9 0 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

そこで、本発明は上記課題を解決するためになされたもので、硫酸ナトリウムを主成分とする放射性廃棄物との固化体形成の反応による膨張を防止し、減容化と、長期に亘る強度を維持し、安定な固化体を実現できる、迅速な処理で工程数の少ない放射性廃棄物の固化処理方法を、提供することにある。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

本発明は、放射性核種を含む可能性のある硫酸ナトリウム主体の廃液を、硫酸ナトリウム濃度が 20 ~ 33 重量 % 濃度となるように、前記硫酸ナトリウムが乾燥状態換算で、100 重量部含有する放射性廃棄物に対して、水分を 130 ~ 400 重量部含有するように水分調整をした状態で、32 以上に加温し、前記放射性廃液に対して、シリカフェーム 30 ~ 90 重量部、ヘキサメタリン酸ソーダ 0.3 ~ 5.2 重量部、及びセメント 170 ~ 230 重量部を混合して固化することを特徴とする放射性廃棄物の固化処理方法、を提供するものである。

【 0 0 1 4 】

前記条件で、エトリンガイトが生成することなく、これを原因とする膨張を抑止可能である。

40

【 0 0 1 5 】

硫酸ナトリウムを乾燥状態換算で 100 重量部と、水分を 169 ~ 312 重量部含有するように水分調整をした放射性廃棄物を 32 以上に加温し、前記放射性廃液に対して、シリカフェーム 42 ~ 83 重量部、ヘキサメタリン酸ソーダ 0.5 ~ 3.9 重量部、及びセメント 177 ~ 218 重量部を混合して固化することを特徴とする放射性廃棄物の固化処理方法、を提供する。

【 0 0 1 6 】

前記ヘキサメタリン酸ソーダを予め前記セメントに含ませておき、前記混合を 32 以上

50

の温度に保持する放射性廃棄物の固化処理方法、を提供する。

【 0 0 1 7 】

硫酸ナトリウムを乾燥状態換算で 1 0 0 重量部と、水分を 1 9 5 ~ 2 6 0 重量部含有するように水分調整をした放射性廃棄物を 3 2 以上に加温し、前記放射性廃液に対して、シリカフューム 5 2 ~ 7 8 重量部、ヘキサメタリン酸ソーダ 0 . 8 ~ 2 . 6 重量部、及びセメント 1 8 2 ~ 2 0 8 重量部を混合して固化することを特徴とする放射性廃棄物の固化処理方法、を提供する。

【 0 0 1 8 】

前記セメントは、中庸熱ポルトランドセメント、又は低熱ポルトランドセメントであることを特徴とする放射性廃棄物の固化処理方法、を提供する。

10

【 0 0 1 9 】

処分容器中の前記混合物を 3 5 以上の温度で、養生することを特徴とする放射性廃液の固化処理方法、を提供する。

【 0 0 2 0 】

一度水分が蒸発し、或いは、乾燥させた硫酸ナトリウム含有廃棄物も、加水して前記濃度に調整して用いることができる。使用水は、3 2 を下回らないように加温しておくことが好ましい。

【 0 0 2 1 】

硫酸ナトリウムの混合処理時の濃度が、2 0 重量%濃度を下回ると、廃棄物充填率が低下して、処分効率が小さくなり、3 3 質量%濃度を超えると、ハンドリングが困難となる。2 2 ~ 3 0 重量%が、効率よく、処分可能で好ましく、より好ましい範囲は、2 4 ~ 2 8 重量%である。

20

【 0 0 2 2 】

水分調整した放射性廃液を 3 2 以上に加温し、前記放射性廃液に対して、シリカフューム、ヘキサメタリン酸ソーダ、及びセメントと混合する。混合時も 3 2 以上に保つことが好ましい。

【 0 0 2 3 】

シリカフュームが、3 0 重量部より少ないと、初期の固化時にセメント水和によって生ずる水酸化カルシウムが、エトリンガイト生成に因与するためか、固化による膨張が抑制できない。一方、9 0 重量部を超えると、混合物の流動性が低下して、十分な混合や、アウトドラム方式の場合は、処分容器に移す作業性が、比較的困難となる。

30

【 0 0 2 4 】

シリカフュームが、4 2 ~ 8 3 重量部の範囲では、固化体の十分な強度が確保でき、長期に亘って、エトリンガイトの生成を抑制して膨張が生起しない。5 2 ~ 7 8 重量部の範囲が、良好な流動性を保持でき、エトリンガイトの生成の抑制とセサナイトの生成を促進して、膨張を抑える効果が著しい、より好ましい範囲となる。

【 0 0 2 5 】

ヘキサメタリン酸ソーダは、粉末状態であり、他の材料との添加の順番は、任意であるが、セメントやシリカフュームと比較して少量であって全体に均斉に混ざりがたく、予め乾式でセメントおよびシリカヒュームと混合すると、混合物内での均一性が向上する。なお、セメントとシリカヒュームも、ヘキサメタリン酸ソーダと併せて、事前に混合しておくことが、好ましい。

40

【 0 0 2 6 】

ヘキサメタリン酸ソーダが、0 . 3 重量部より少ないと、良好な混練、流動性の確保が困難となる。5 . 2 重量部を超えると、硬化による強度発現が遅くなる虞がある。0 . 5 ~ 3 . 9 重量部の範囲で、アウトドラム混練での処分容器への移送性がよく、強度発現もよい。更に、0 . 8 ~ 2 . 6 重量部の範囲で、流動性も更によく、強度発現もより好ましい。

【 0 0 2 7 】

セメントは、例えば、ポルトランドセメントが使用できる。アルミン酸三カルシウム（以

50

下、C₃A)の含有割合が少なく、初期水和で水酸化カルシウムの濃度を高めないセメントが好ましい。例えば、中庸熱ポルトランドセメントや低熱ポルトランドセメントが好ましい。セメント量が170重量部より少ないと、固化強度が十分でなくなる可能性があり、230重量部以上であると、混合物の流動性が低下して、十分な混合やアウトドラム方式の場合は、処分容器に移す作業性が、比較的困難となる。また、廃棄物の充填率も低下することになる。

【0028】

セメント量が177～218重量部で、固化強度が確保でき、かつ長期に亘りエトリンサイト生成を抑制することができ好ましい。さらに、182～208重量部で、良好な流動性と適度な粘性を併せ持ち、加温条件が適切であると、セサナイトの生成を促進して膨張がみられず、より好ましい。

10

【0029】

ヘキサメタリン酸ソーダを使用すると、流動性、作業性を向上させ、嵩密度が小さなシリカヒュームを使用するにあたって所定の水セメント比で、混練りを可能とし、硬化体強度が向上することが判明した。また、セメントの水和反応に対し適度な遅延効果を有するヘキサメタリン酸ソーダは、高い温度で混合する場合に流動性の経時的な低下を抑制するのに有効である。

【0030】

水分調整後の廃棄物に、シリカフューム、ヘキサメタリン酸ソーダ、及びセメントを混合する時も32 以上に保つことが好ましい。32 以上に保たないと、濃度によっては混練中に硫酸ナトリウム十水塩が析出して流動性が大きく低下し、良好な混練ができない虞がある。

20

【0031】

混合は、パドルミキサー、ヘンシェルミキサー、スクリュース攪拌型ミキサー等の通常の混練機を用いることができる。混練時間は、最低2分以上が好ましい。混練時も、32 以上に保つことが好ましい。32 以上に保たないと、濃度によっては混練中に流動性が大きく低下して良好な混練ができない虞がある。これは、溶解度が温度に依存し、とくに、転移温度の約32 以下では硫酸ナトリウムが次反応のように水和物化し、水量が減少し、固相として現れる不溶解部分が原因になるものと思われる。
$$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ (ミラビライト)}$$

30

【0032】

混練後の混合物20 の常温で保管養生することが好ましい。このとき、より高温、例えば、45 で養生することが、好ましい。常温より高い温度での養生で、膨張がより抑制され、強度も短期に向上する。この高温の期間は2日以上あることが好ましい。200リットルドラム缶サイズでは、環境温度が常温であればセメント水和熱の蓄積量が放熱を上回り、この程度の高温を得ることができる。即ち、保存環境が、45 以上の養生条件が満たさなくとも、20 程度の常温以上であれば健全な廃棄体を得ることができる。特に、35 以上で、セサナイトが生成し、エトリンサイト生成の抑制効果と相俟って、ひび割れを抑制し、膨張の抑止効果が顕著であり、好ましい。

【0033】

7日材齢の硬化体を、テストピースとして、同条件で作製し、粉末エックス線回折を行った結果、いずれも、エトリンサイトが生成していないことが確認された。処分容器内での膨張が抑制されるのは、セメントの水和により生成した水酸化カルシウムが、反応活性の高いシリカフュームと早期に反応し、C-S-H等となり、エトリンサイトの生成を抑止するためとおもわれる。

40

【発明の効果】

【0034】

硫酸ナトリウムを主成分とする放射性廃棄物との固化体形成の反応による膨張を防止し、減容化と、長期に亘る強度を維持し、安定な固化体を得るための、迅速な処理で工程数の少ない放射性廃棄物の固化処理方法を実現した。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

[実施の形態]

1. 使用材料

セメント：太平洋セメント社製中庸熟ポルトランドセメント（以下、MPC）

硫酸ナトリウム：関東化学製特級硫酸ナトリウム

シリカフューム：エジプト産フェロシリコン副産シリカフューム（以下、SF）

分散剤：ラサ工業社製ヘキサメタリン酸ナトリウム（以下、SHMP）

水：イオン交換水

【0036】

2. 硬化体作製

模擬廃液を、硫酸ナトリウム30重量%となるようにイオン交換水を用いて調製した。硫酸ナトリウム等の配合等は表1のとおりである。

【0037】

【表1】

材料等	配合 重量部					初期3日間 の養生温度 ℃
	MPC	SF	SHMP	硫酸ナトリウム	水	
実施例1	191	64	1.3	100	233	45
実施例2	191	64	1.3	100	233	20
比較例1	256	—	—	100	233	45

【0038】

表1の硫酸ナトリウムと水からなる30%硫酸ナトリウムの模擬廃液333gをテーブルミキサーに入れ、ヒーターで43℃に加熱した。MPC、SF、SHMPを表1の配合で、配合物を予め乾式混合し、その合計量256.3gを前記模擬廃液に、パドルを回転させながら32℃を保ちながら、1分間で配合した混合物を投入（室温、配合物とも32℃の保持）し、その後、3分間混練を継続した。比較例1では、MPCのみを256g用いた。

【0039】

混練物を型枠に入れ、実施例1、比較例1では45℃恒温槽で加熱養生をし、実施例2は20℃の室温で、それぞれ密封養生した。型枠は、粉末エックス線回折分析用が50mLのキャップ付きポリエチレン製容器、膨張確認用がφ5×10cm型枠（1つずつビニール袋で密封養生）とした。

【0040】

比較例1については、分散剤無添加で、材料分離が顕著なため、適度な粘性が発現するまで、45℃で2時間後まで、3回、混練を繰り返してから、型枠に入れた。

【0041】

実施例1と比較例1は実機ドラム缶サイズでの水和熱による発熱を想定し、3日間は45℃での養生を継続し、その後は20℃で密封養生した。

【0042】

粉末エックス線回折は、7日経過後に硬化した試料を粉砕し、結晶相を同定した。膨張確認用は、7日経過後に脱型して高さ寸法を測定し、その後、材齢91日まで20℃の湿気箱（湿度ほぼ100%）中で養生し、再度寸法を測定して膨張の有無を評価した。

【0043】

結果

表2は、7日材齢の硬化体の生成物（未水和ピーライト以外）を示した。

【0044】

10

20

30

40

50

【表 2】

	XRDによる7日材齢試験体中の結晶相				
	水酸化カルシウム	エトリンガイト	セサナイト	ミラビライト	CSH
実施例1	×	×	○	×	○
実施例2	×	×	×	○	○
比較例1	○	○	×	○	○

10

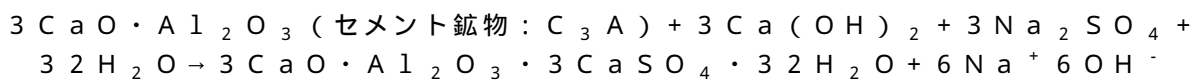
【0045】

図1、図2、図3は、実施例1、実施例2、比較例1の7日材齢の粉末エックス線回折図を示す。図中、▲：水酸化カルシウム、●：エトリンガイト、○：ミラビライト、セサナイト、C-S-H、B：未水和ピーライトの回折線を同定したものである。

【0046】

未水和ピーライトとCSHは全てで確認された。比較例1は水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）のほか、膨張性の鉱物であるエトリンガイト（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ）が7日材齢生成している。エトリンガイト生成は下記反応による。

【0047】



20

【0048】

実施例1、実施例2では水酸化カルシウムは検出されなかった。シリカフュームと反応し消費されたものと判断される。水酸化カルシウムはセメント水和反応が活発な材齢7日においても検出されなかったことから、シリカフューム量を考えると、さらに長期でも生成されないと考えられる。水酸化カルシウムが生成しないことで、エトリンガイトも生成しないことが両実施例で確認された。

【0049】

実施例2では、エトリンガイトは見られなかったものの、ミラビライト（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）が検出された。養生時の温度が低下し硫酸ナトリウム溶液から析出したものと判断される。無水塩であるテナルダイトとの転移が約32であることから、環境条件によっては転移を繰り返し、膨張の原因となる可能性が排除できない。30重量%硫酸ナトリウム廃液処理ではミラビライトが生成したものの、濃度が低い溶液では、問題ない処理条件である。

30

【0050】

実施例1ではセサナイト（ $\text{Na}_3\text{Ca}_2(\text{SO}_3(\text{OH}))$ ）が生成した。硫酸ナトリウム成分はセサナイト生成で消費されたと考えられ、ミラビライトは確認されなかった。これは、実施例2よりも良好な条件である。実施例2では確認されなかったことから、セサナイト生成にはある程度的高温環境が必要である。ただし、エトリンガイトが生成する条件（比較例1）でセサナイトは生成せず、活性な SiO_2 （シリカフューム）と高温の両方が必要である。なお、実施例と同じ配合条件、初期3日間の高湿期間の場合、ミラビライト全ては消費されないものの35以上でセサナイトが生成することが確認されている。

40

【0051】

膨張率測定は、0.01mmまで測定できるノギスを使用した。

【0052】

表3は寸法変化等の試験結果を示した。

【0053】

【表 3】

	寸法変化等
実施例1	寸法変化0.05%未満
実施例2	寸法変化0.1%未満
比較例1	0.9%膨張、表面に微細なひび発生

10

【0054】

寸法変化は実施例1および実施例2ではほとんど確認されず。特に、実施例1で良好であった。比較例1では1%近く膨張し、表面に微細なひびが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0055】

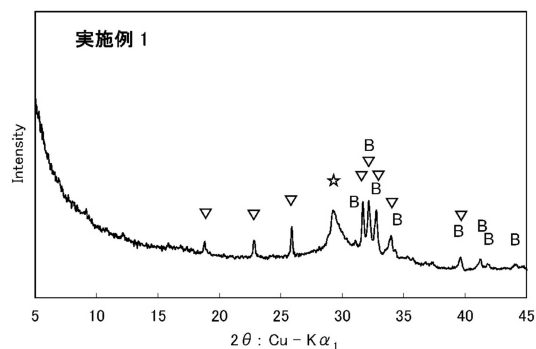
【図1】実施例1の7日材齢の粉末エックス線回折図を示した図である。

20

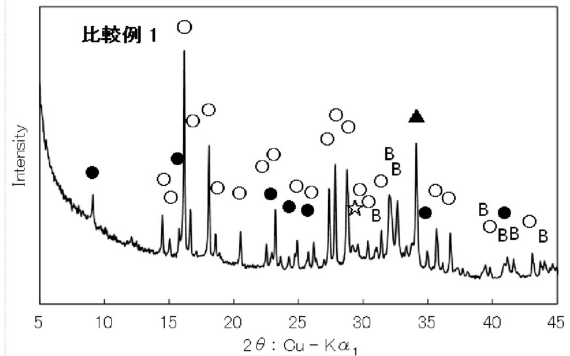
【図2】実施例2の7日材齢の粉末エックス線回折図を示した図である。

【図3】比較例1の7日材齢の粉末エックス線回折図を示した図である。

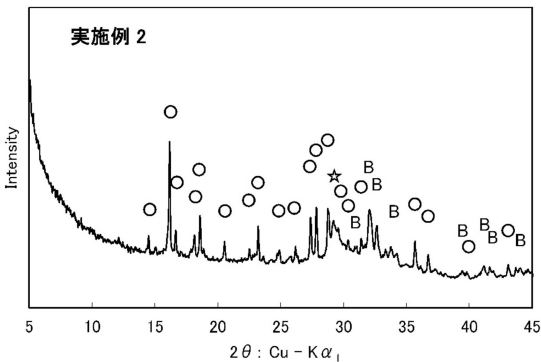
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 08 - 285995 (JP, A)

特開 2009 - 121940 (JP, A)

特開 2001 - 099990 (JP, A)

山本 和夫、東 邦和、小西 正郎, 「放射性廃棄物処分施設への分級フライアッシュコンクリートの適用性研究」, 奥村組技術研究年報, 日本, 株式会社 奥村組 技術研究所, 1992年 11月10日, No. 18, 139 - 144ページ

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21F 9/16