



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119856233 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 18

(21) 申请号 202380065581.4

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

(22) 申请日 2023.09.22

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(30) 优先权数据

2023-015014 2023.02.03 JP

(51) Int. Cl.

G21F 9/16 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.12

G21F 9/30 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/034564 2023.09.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/161698 JA 2024.08.08

(71) 申请人 日本原燃株式会社

地址 日本

申请人 国立大学法人东京科学大学

(72) 发明人 兼平宪男 平正晴 大和久耕平

矢野哲司 斋藤瑞登 岸哲生

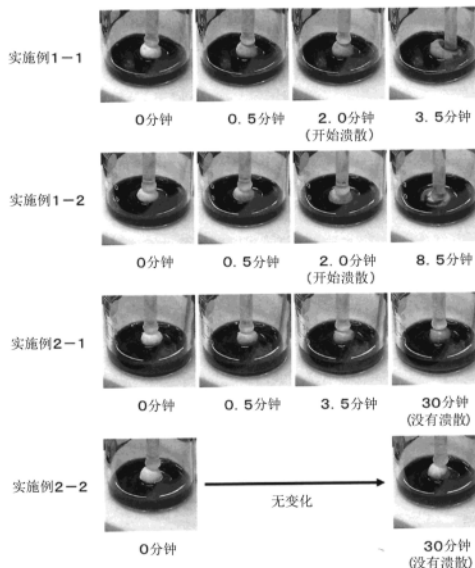
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

玻璃凝固用团块

(57) 摘要

一种放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,包含粉末状的玻璃化材料和粘合剂,并且所述粘合剂包含硼酸盐无机化合物。



1. 一种放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,包含粉末状的玻璃化材料和粘合剂,并且所述粘合剂包含硼酸盐无机化合物。
2. 根据权利要求1所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,粘合剂的含有比例为0.1质量%以上且20质量%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,堆积密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。
4. 根据权利要求1或2所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,孔隙率为10%以上且70%以下。
5. 根据权利要求1或2所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,所述玻璃化材料的平均粒径即D50小于 $100\mu\text{m}$ 。
6. 根据权利要求1或2所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,硼酸盐所含的阳离子为选自由碱金属的阳离子和碱土金属的阳离子构成的组中的至少一种阳离子。
7. 根据权利要求1或2所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,所述放射性废物的玻璃凝固用团块为球状。
8. 根据权利要求1或2所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,通过单轴加压试验测定的基于平行平面载荷的抗压强度为1N以上。
9. 一种如权利要求1或2所述的玻璃凝固用团块在放射性废物的玻璃凝固中的应用。
10. 一种放射性废物的玻璃凝固体的制造方法,其中,包括:
熔融工序,通过将如权利要求1或2所述的玻璃凝固用团块和液体状的放射性废物一边加热一边混合的处理、或在将它们混合后进行加热的处理,得到混合熔液;以及
凝固工序,将所述混合熔液冷却凝固,得到玻璃凝固体。

玻璃凝固用团块

技术领域

[0001] 本发明涉及一种玻璃凝固用团块。

背景技术

[0002] 在核电站、乏燃料后处理厂等处理放射性物质的设施中,会产生放射性物质、被放射性物质污染的放射性废物。该放射性废物不能通过与一般废物的处置方法相同的方法进行处置,因此一般而言,在用水泥、玻璃等凝固而成凝固体的状态下,被封入在大桶、不锈钢制的罐(canister)等保存容器内,然后在填埋场进行处置。作为将放射性废物凝固的方法,例如可列举出液体供给式直接通电型陶瓷熔炉法(LFCM法)等。

[0003] 与放射性废物的凝固相关的技术开发广泛进行。例如,专利文献1中公开了如下技术:通过使用地聚合物材料和硼化合物将放射性废物凝固,能减少由放射线产生的氢气的产生量。

[0004] 此外,专利文献2中公开了如下技术:通过将包含吸附有放射性元素的含有钛的吸附剂、 SiO_2 源和 M_2O 源(M为碱金属元素)的混合物加热熔融,制成玻璃凝固体,能将吸附有放射性元素的含有钛的吸附剂玻璃化,封入吸附有大量放射性元素的含有钛的吸附剂,能进一步抑制放射性元素的溶出。

[0005] 此外,专利文献3中公开了如下技术:通过以特定的组成比含有包含 Fe_2O_3 和 P_2O_5 的铁磷酸盐玻璃以及在玻璃化时去除了硫成分的污泥的残留物,能以高填充效果将包含硫酸盐的污泥玻璃化,提供化学耐久性优异的放射性废物的玻璃凝固体。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2022—116814号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2019—174482号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2014—142336号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 如专利文献1~3中公开的那样,关于用于将放射性废物凝固的凝固用材料,出于各种目的进行了开发。作为构成该凝固用材料的构成材料,使用了水泥、玻璃等,从容易长期稳定地封入放射性物质的观点考虑,能优选用于低水平和高水平中的任意种放射性废物的凝固的玻璃受到关注。

[0013] 以往,作为使用玻璃作为构成材料的用于将放射性废物凝固的凝固用材料(玻璃凝固用材料),使用了块状的玻璃。在该情况下,将固体的玻璃熔融,混合放射性废物,进行溶解处理,但块状的玻璃不易熔融,存在玻璃的熔融不稳定的问题。在放射性废物的凝固熔融炉等装置中,由于强放射能力,因此无人介入的远程自动运作和稳定运转是必须的,要求抑制玻璃的熔融不稳定。

[0014] 因此,本发明的技术问题在于,提供一种能容易地熔融的放射性废物的玻璃凝固用团块。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等进行深入研究,结果发现,通过采用包含粉末状的玻璃和特定粘合剂的团块作为玻璃凝固用材料,能解决上述技术问题,从而完成了本发明。

[0017] 即本发明的主旨如下所述。

[0018] [1]一种放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,包含粉末状的玻璃化材料和粘合剂,并且所述粘合剂包含硼酸盐无机化合物。

[0019] [2]根据[1]所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,粘合剂的含有比例为0.1质量%以上且20质量%以下。

[0020] [3]根据[1]或[2]所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,堆积密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0021] [4]根据[1]或[2]所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,孔隙率为10%以上且70%以下。

[0022] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,所述玻璃化材料的平均粒径(D50)小于 $100\mu\text{m}$ 。

[0023] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,硼酸盐所含的阳离子为选自由碱金属的阳离子和碱土金属的阳离子构成的组中的至少一种阳离子。

[0024] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,所述放射性废物的玻璃凝固用团块为球状。

[0025] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,通过单轴加压试验测定的基于平行平面载荷的抗压强度为1N以上。

[0026] [9]一种如[1]~[8]中任一项所述的玻璃凝固用团块在放射性废物的玻璃凝固中的应用。

[0027] [10]一种放射性废物的玻璃凝固体的制造方法,其中,包括:熔融工序,通过将如[1]~[8]中任一项所述的玻璃凝固用团块和液体状的放射性废物一边加热一边混合的处理、或在将它们混合后进行加热的处理,得到混合熔液;以及凝固工序,将所述混合熔液冷却凝固,得到玻璃凝固体。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明,能提供一种能容易地熔融的放射性废物的玻璃凝固用团块。

附图说明

[0030] 图1是表示实施例的实验I中玻璃凝固用材料的溃散性的评价结果的图(代替附图的照片)。

具体实施方式

[0031] 以下,对本发明的实施方式详细地进行说明,但这些说明是本发明的实施方式的一个例子(代表例),本发明只要不超出其主旨,就不限定于这些内容。

[0032] 在本说明书中,用“~”表示的数值范围是指包括“~”的前后记载的数值作为下限

值和上限值的范围,“A~B”是指A以上且B以下。

[0033] 此外,在本说明书中,在记载为“C以上且D以下”的情况下,可以将它们作为不同的数值范围来处理。此外,在分开记载数值范围的下限值和上限值的情况下,所述数值范围可以设为将它们中的任意的下限值和任意的上限值组合而成的范围。

[0034] 此外,在本说明书中,“A或B”的表述可以理解为“选自由A和B构成的组中的至少一者”。

[0035] 此外,在本说明书中对多个实施方式进行说明,但可以在能应用的范围内相互应用各实施方式中的各种条件。

[0036] <玻璃凝固用团块的构成>

[0037] 本发明的一个实施方式的玻璃凝固用团块(以下也简称为“玻璃凝固用团块”或“团块”)是如下放射性废物的玻璃凝固用团块,其中,包含粉末状的玻璃化材料和粘合剂,并且所述粘合剂包含硼酸盐无机化合物。

[0038] 在本说明书中,团块是指将粉末状的物质固体化而成型的物体。

[0039] 以往,作为用于将放射性废物熔融凝固的玻璃凝固用材料(以下也称为“凝固材料”),一直使用直径1~2mm的球状的块状的玻璃。在试图将这样的块状的玻璃和放射性废物熔融的情况下,玻璃与放射性废物所反应的接触面与体积相比小,玻璃和放射性废物不易熔融,因此存在直到完全熔融为止的时间变长的问题。需要说明的是,为了通过减小玻璃的体积来缩短熔融时间,考虑使用粉末状的玻璃作为凝固材料。但是,在使用粉末状的玻璃的情况下,在粉末的制造中,此外,在凝固体的制造中,会产生粉末飞散的问题或使粉末通过的配管堵塞的问题等。

[0040] 另一方面,在使用本实施方式的玻璃凝固用团块作为凝固材料,该团块投入到放射性废物中的情况下,由于放射性废物中包含硝酸等,因此在粉末状的玻璃化材料的熔融进行的前过程中,包含硼酸无机化合物的粘合剂向放射性废物中的溶解会先进行。由此,在该情况下,团块的溃散和放射性废物向团块内部的渗透迅速发生,得到包含放射性废物、粉末状的玻璃化材料以及硼酸盐无机化合物的浆料。通过成为该浆料,放射性废物与玻璃的接触面积增加,因此与从块状的玻璃的表面缓慢进行熔融的以往的处理相比,玻璃的熔融变得容易。该玻璃的熔融的容易化具体而言是指稳定且高速地进行玻璃的熔融。此外,使用体积比以往使用的块状的玻璃体小的粉末状的玻璃化材料作为要熔融的玻璃,因此能缩短直到全部玻璃溶解为止的时间。

[0041] 需要说明的是,在本说明书中,使用“块状的玻璃”的用语作为表示体积比粉末状的玻璃化材料大的玻璃的表述。

[0042] 此外,放射性废物中包含钼等不易溶于玻璃中的元素,已知因这些不易溶于玻璃中的元素而在玻璃凝固的工序中产生钼酸盐等水溶性的化合物。该水溶性的化合物被称为黄相(YP:Yellow Phase),要求抑制未溶解于玻璃中的黄相从凝固体向外部漏出。

[0043] 在使用本实施方式的玻璃凝固用团块的情况下,玻璃化材料的熔融容易,由此促进钼酸等放射性废物成分向玻璃中的溶解,在熔融结束阶段不易发生黄相的生成和分离,抑制析出。

[0044] 一般而言,放射性废物大致分为低水平放射性废物和高水平放射性废物。并且,一般而言,在低水平放射性废物的凝固中,使用水泥等作为构成材料,在高水平放射性废物

中,从容易长期稳定地封入放射性物质的观点考虑,使用玻璃等作为构成材料。基本上,能用于高水平放射性废物的凝固的玻璃等构成材料也能用于低水平放射性废物的凝固。

[0045] 因此,本实施方式的团块是利用玻璃封入放射性废物并凝固的物体,因此均能用于低水平放射性废物和高水平放射性废物中的任一者的凝固,优选用于高水平放射性废物的凝固。

[0046] [粉末状的玻璃化材料]

[0047] 粉末状的玻璃化材料没有特别限制,只要是通常被认知为粉末状的形状的玻璃化材料即可。

[0048] 玻璃化材料是如下材料:由构成玻璃的成分形成,在熔融凝固的情况下成为玻璃的一部分。具体而言,玻璃化材料可以是玻璃其本身,也可以是由二氧化硅、硅砂或氧化铝等构成玻璃的成分形成的物质,具体而言可列举出:玻璃、二氧化硅、硅砂、氧化铝、硼酸、碳酸钙、氧化锌或氧化硼等。这些材料可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上,从原料成本、提高玻璃化容易性、提高组成的均匀性等观点考虑,优选至少使用粉末状的玻璃。由此,作为粉末状的玻璃化材料,例如,可以仅使用粉末状的玻璃,此外,也可以使用粉末状的玻璃和粉末状的二氧化硅的混合物。

[0049] “粉末状的玻璃化材料”比以往使用的块状的玻璃小是重要的,通常,平均粒径(D50)为500 μm 以下。

[0050] 团块中的粉末状的玻璃化材料的含有比例没有特别限制,通常为80质量%以上且99.9质量%以下,优选为85质量%以上且99.9质量%以下,更优选为90质量%以上且99.9质量%以下,进一步优选为95质量%以上且99.9质量%以下。若该含有比例为上述范围的下限以上,则能确保充分封入放射性废物。此外,若该含有比例为上述范围的上限以下,则与放射性废物的熔融变得容易。

[0051] 此外,上述含有比例的上限可以为99质量%以下,也可以为98质量%以下,也可以为97质量%以下,也可以为96质量%以下。

[0052] 粉末状的玻璃化材料的平均粒径(D50)没有特别限制,通常为1 μm 以上且500 μm 以下,优选为5 μm 以上且300 μm 以下,更优选为10 μm 以上且250 μm 以下,更优选为10 μm 以上且200 μm 以下,进一步优选为10 μm 以上且150 μm 以下,特别优选为10 μm 以上且100 μm 以下,尤其特别优选为10 μm 以上且小于100 μm 。若该平均粒径为上述范围的上限以下,则制团(briquetting)变得容易,此外,在放射性废物中的熔融性提高。此外,若该平均粒径为上述范围的下限以上,则容易抑制团块制造中粉末状的玻璃化材料的飞散。

[0053] 上述平均粒径可以利用激光衍射散射式测定装置(例如,MicrotracBEL株式会社制的Microtrac)来测定。

[0054] 粉末状的玻璃化材料的形状没有特别限制,例如可列举出:粒子状、短纤维状(纤维状或晶须状)或鳞片状等。

[0055] 作为粉末状的玻璃,例如可列举出:粉碎玻璃(将玻璃粉碎而得到的)或切削玻璃(将玻璃切削而得到的)等。

[0056] 粉末状的玻璃的材料种类没有特别限制,可以使用公知的玻璃,例如可列举出:硼硅酸盐玻璃、钠钙玻璃、铝硅酸盐玻璃、铝硼硅酸盐玻璃或磷酸盐玻璃等。从获取容易性的观点考虑,优选为硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、铝硼硅酸盐玻璃或磷酸盐玻璃,更优选为

硼硅酸盐玻璃。此外,粉末状的玻璃化材料可以使用通过公知的方法或将公知的方法组合而制造出的材料,也可以使用市售品。

[0057] 粉末状的玻璃化材料中的粉末状的玻璃的含有比例没有特别限制,可以为100质量%,通常为30质量%以上且100质量%以下,优选为50质量%以上且100质量%以下,更优选为80质量%以上且100质量%以下,进一步优选为90质量%以上且100质量%以下,进一步优选为95质量%以上且100质量%以下。若该含有比例为上述范围的下限以上,则容易抑制原料成本,玻璃化变得容易。

[0058] 粉末状的玻璃可以使用通过公知的方法或将公知的方法组合而制造出的玻璃,此外,也可以使用市售品。具体而言,可以使用市售的粉末状的玻璃,此外,也可以使用将市售的玻璃粉碎或切削而得到的玻璃。

[0059] [粘合剂]

[0060] 团块包含用于粘结粉末状的玻璃化材料的粘合剂,该粘合剂包含硼酸盐无机化合物。硼酸盐无机化合物对玻璃的粘结优异,另一方面具有容易溶解于硝酸、盐酸或硫酸等强酸中的特征。因此,由于放射性废物中包含硝酸等,因此通过在粘合剂中含有硼酸盐无机化合物,能促进团块在放射性废物中的溃散,促进包含放射性废物和粉末状的玻璃化材料的浆料的形成和之后的粉末状的玻璃化材料的熔融。

[0061] 团块中的粘合剂的含有比例没有特别限制,通常为0.1质量%以上且20质量%以下,优选为0.3质量%以上且15质量%以下,更优选为0.5质量%以上且10质量%以下,进一步优选为0.5质量%以上且5质量%以下。若该含有比例为上述范围的下限以上,则能确保充分粘结粉末状的玻璃化材料。此外,若该含有比例为上述范围的上限以下,则团块在放射性废物中的溃散变得容易。

[0062] 此外,上述团块中的粘合剂的含有比例也可以以团块中的硼酸盐无机化合物的优选含有比例的形式应用。

[0063] 硼酸盐无机化合物所含的阳离子只要能形成无机化合物,就没有特别限制,例如可列举出:锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)或铯(Cs)等碱金属的阳离子;铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)或钡(Ba)等碱土金属的阳离子;锌等的阳离子;等。它们可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0064] 这些中,从对硝酸水溶液的反应性高的观点考虑,优选为选自由碱金属的阳离子和碱土金属的阳离子构成的组中的至少一种阳离子,更优选为选自由 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 以及 Sr^{2+} 构成的组中的至少一种阳离子,进一步优选为选自由 Li^+ 和 Na^+ 构成的组中的至少一种阳离子。

[0065] 粘合剂也可以在得到本发明的效果的范围内包含硼酸盐无机化合物以外的成分。

[0066] 粘合剂中的硼酸盐无机化合物的含有比例没有特别限制,通常为50质量%以上,优选为75质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,特别优选为99质量%以上。若该含有比例为上述范围的下限以上,则能确保充分粘结粉末状的玻璃化材料。此外,不需要设定该含有比例的上限,可以为100质量%,也可以为100质量%以下,也可以为小于100质量%,也可以为99质量%以下,也可以为95质量%以下,也可以为90质量%以下。

[0067] 粘合剂在水中的溶解度没有特别限制,从在团块制造时使用水作为溶剂的情况下

的制造容易性和制造稳定性的观点考虑,在室温下在水中的饱和溶解度优选为0.1g/100mL以上,更优选为0.5g/100mL以上,进一步优选为1.0g/100mL以上,此外,上限没有特别限制,通常为10g/100mL以下,也可以为5g/100mL以下。需要说明的是,硼酸钠的该溶解度为4.7g/100mL。

[0068] [其他成分]

[0069] 团块也可以在得到本发明的效果的范围内包含上述粉末状的玻璃化材料和粘合剂以外的成分(以下也称为“其他成分”)。

[0070] 团块中的其他成分的含有比例没有特别限制,可以为0质量%,也可以大于0质量%,也可以为0质量%以上且10质量%以下,也可以为0质量%以上且5质量%以下,也可以为0质量%以上且1质量%以下。

[0071] 团块的形状没有特别限制,例如,可以是三棱柱状、四棱柱状或五棱柱状等多棱柱状、球状(包括大致球状)或扁平球状。从输送性的观点考虑,优选为球状。

[0072] 团块的体积没有特别限制,通常为 0.1mm^3 以上,也可以为 15cm^3 以下,也可以为 0.1mm^3 以上且 10cm^3 以下,也可以为 0.1mm^3 以上且 5cm^3 以下,也可以为 1mm^3 以上且 5cm^3 以下,也可以为 0.1cm^3 以上且 5cm^3 以下,也可以为 0.3cm^3 以上且 3cm^3 以下。此外,例如在团块为球状的情况下,其直径可以为1mm以上且3cm以下,也可以为1mm以上且2cm以下,也可以为5mm以上且2cm以下。

[0073] 若该体积为上述范围的下限以上,则与废液混合时的溃散性优异。此外,若该体积为上述范围的上限以下,则能提高粉末状的玻璃化材料在放射性废物中的熔融性。

[0074] 团块的堆积密度没有特别限制,通常为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,优选为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更优选为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,进一步优选为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。若该堆积密度为上述范围的下限以上,则能确保充分的硬度。此外,若该堆积密度为上述范围的上限以下,则能提高粉末状的玻璃化材料在放射性废物中的熔融性。

[0075] 上述堆积密度可以通过调整玻璃化材料的粒径等来调整。

[0076] 此外,上述堆积密度可以通过液中重量法来评价。

[0077] 团块的孔隙率没有特别限制,通常为5%以上且80%以下,优选为10%以上且70%以下,更优选为20%以上且60%以下,进一步优选为30%以上且50%以下。若该堆积密度为上述范围的下限以上,则能促进废物向团块中的渗入,提高粉末状的玻璃化材料的熔融性。此外,若该堆积密度为上述范围的上限以下,则能确保充分的硬度。

[0078] 上述孔隙率可以通过调整玻璃化材料的粒径等来调整。

[0079] 此外,上述孔隙率可以根据比较堆积密度和真密度来评价,此外,也可以通过压汞法来评价。

[0080] 团块优选在相互接触或与其他构件接触的搬运等工序中不发生变形,因此优选具有一定程度的硬度。在本说明书中,作为团块的硬度,使用通过单轴加压试验测定的基于平行平面载荷的抗压强度的指标。

[0081] 通过抗压强度试验测定的团块的抗压强度没有特别限制,通常为1N以上,优选为3N以上,更优选为5N以上,进一步优选为10N以上。若该抗压强度为上述范围的下限以上,则不易在搬运等工序中发生变形。此外,不需要设定该抗压强度的上限,但若为上述范围的上

限以下,则能确保充分的硬度。此外,该抗压强度不需要设定上限。

[0082] 上述抗压强度可以通过粘合剂的种类和量等来调整。

[0083] 此外,上述抗压强度可以在加压速度:1mm/分钟、载荷:平行平面载荷的条件下通过单轴加压试验来测定。

[0084] <玻璃凝固用团块的制造方法>

[0085] 制造上述玻璃凝固用团块的方法没有特别限制,例如,可以通过作为本发明的另一实施方式的玻璃凝固用团块的制造方法(以下也简称为“玻璃凝固用团块的制造方法”或“团块的制造方法”),具体而言通过包括如下工序的放射性废物的玻璃凝固用团块的制造方法来制造:混合物准备工序,得到包含粉末状的玻璃化材料和硼酸盐无机化合物的混合物;成型工序,将所述混合物成型,得到成型体;以及热处理工序,对所述成型体进行热处理。

[0086] 需要说明的是,本实施方式的团块的制造方法也可以在得到本发明的效果的范围内包括上述各工序以外的工序。

[0087] [混合物准备工序]

[0088] 本实施方式的团块的制造方法包括:混合物准备工序,得到包含粉末状的玻璃化材料和硼酸盐无机化合物的混合物。

[0089] 将粉末状的玻璃化材料和硼酸盐无机化合物混合的方法没有特别限制,可以采用公知的方法,例如可列举出:将粉末状的玻璃化材料和硼酸盐无机化合物投入到容器中,使用球磨机、擂溃机或振动混合器等混合装置来混合的方法。

[0090] 在使用上述粘合剂中可能包含的硼酸盐无机化合物以外的成分、团块中可能包含的其他成分的情况下,在混合时,可以将这些成分与粉末状的玻璃化材料和硼酸盐无机化合物一起混合。

[0091] 如上所述,粉末状的玻璃化材料可以使用通过公知的方法或将公知的方法组合而制造出的材料,此外,也可以使用市售品。具体而言,在将玻璃粉碎来制造粉末状的玻璃的情况下,该粉碎的方法没有特别限制,例如,可以采用喷射磨机、珠磨机、球磨机、锤磨机、涡轮磨机、砂磨机或冷冻粉碎等方法。

[0092] 硼酸盐无机化合物可以使用通过公知的方法或将公知的方法组合而制造出的化合物,此外,也可以使用市售品。

[0093] 在混合时,也可以使用分散介质或溶剂。作为分散介质或溶剂,例如可列举出水等。它们可以单独使用一种,也可以并用两种以上。这些溶剂只要在最终制造出团块之前从团块中去除即可,但也可以在得到本发明的效果的范围内残留在团块中。

[0094] 在混合物准备工序中,可以将玻璃凝固用团块的各构成材料以及分散介质或溶剂等同时混合,从制造容易性的观点考虑,也可以在将玻璃凝固用团块的各构成材料以及分散介质或溶剂等的一部分混合之后,加入其余部分。例如,可以在将粘合剂溶解于水等溶剂中之后,加入其他各构成材料。

[0095] [成型工序]

[0096] 本实施方式的团块的制造方法包括:成型工序,将上述混合物成型,得到成型体。该成型可以在加压下进行,也可以在不加压下进行。

[0097] 将上述混合物成型,得到成型体的方法没有特别限制,例如,可以使用成型模进

行,此时,可以采用压制成型、挤出成型或注射成型等方法。

[0098] 成型工序中的成型温度没有特别限制,例如可以为 0°C 以上且 30°C 以下。

[0099] 成型的次数没有特别限制,可以为一次,也可以为两次以上,优选为两次以上。在成型的次数为两次以上的情况下,具体而言,成型工序可以至少包括如下工序:在将上述混合物成型,得到第一形状的成型体之后,进一步使用所述第一形状的成型体进行进一步的成型,得到第二形状的成型体。

[0100] [冷冻工序]

[0101] 本实施方式的团块的制造方法也可以包括:冷冻工序,对上述成型体进行冷冻处理。在该冷冻工序中,通过将混合物中的分散介质或溶剂冻结,能提高团块的构成材料之间的密合性和一体性,成品率良好地得到成型体。

[0102] 冷冻的温度没有特别限制,优选为分散介质或溶剂的熔点以下。

[0103] [热处理工序]

[0104] 本实施方式的团块的制造方法包括:热处理工序,对上述成型体进行热处理。通过该热处理工序,能进行干燥,具体而言,能减少成型体中的水分、分散介质或溶剂等的含量。

[0105] 对成型体进行热处理的方法没有特别限制,例如,可以采用通过电炉或燃气炉等进行热处理的方法。

[0106] 热处理工序中的热处理的次数没有特别限制,可以为一次,也可以为两次以上。

[0107] 热处理工序中的热处理温度没有特别限制,例如,可以为室温以上且分散介质或溶剂的沸点以下。

[0108] <玻璃凝固用团块在放射性废物的玻璃凝固中的应用>

[0109] 本发明的另一实施方式是上述玻璃凝固用团块在放射性废物的玻璃凝固中的应用。在本实施方式中,使用上述玻璃凝固用团块,因此与使用以往的玻璃凝固用材料的方案相比,用于玻璃凝固的玻璃的熔融变得容易,能实现高效的凝固。

[0110] 将玻璃凝固用团块用于放射性废物的玻璃凝固的方法可以采用与将公知的玻璃凝固用材料用于放射性废物的玻璃凝固的方法相同的方法。例如,玻璃凝固用团块如后述的放射性废物的玻璃凝固体的制造方法中记载的那样,为了得到作为凝固对象的玻璃凝固用团块和放射性废物的混合物,一边加热一边与放射性废物混合来使用。

[0111] 将玻璃凝固用团块与放射性废物混合的方法与后述的放射性废物的玻璃凝固体的制造方法中记载的方法相同。

[0112] <放射性废物的玻璃凝固体的制造方法>

[0113] 本发明的另一实施方式的放射性废物的玻璃凝固体的制造方法(以下也简称为“放射性废物的玻璃凝固体的制造方法”或“玻璃凝固体的制造方法”)是如下放射性废物的玻璃凝固体的制造方法,其中,包括:熔融工序,通过将上述玻璃凝固用团块和液体状的放射性废物一边加热一边混合的处理、或在将它们混合后进行加热的处理,得到混合熔液;以及凝固工序,将所述混合熔液冷却凝固,得到玻璃凝固体。

[0114] 需要说明的是,本实施方式的团块的制造方法也可以在得到本发明的效果的范围包括上述各工序以外的工序。

[0115] [熔融工序]

[0116] 本实施方式的玻璃凝固体的制造方法包括:熔融工序,通过将上述玻璃凝固用团

块和液体状的放射性废物一边加热一边混合的处理(以下也称为“第一处理”)、或在将它们混合后进行加热的处理(以下也称为“第二处理”),得到混合熔液。

[0117] 将玻璃凝固用团块和液体状的放射性废物混合的方法没有特别限制,例如可列举出:将玻璃凝固用团块和液体状的放射性废物投入到熔融炉等公知的容器中并混合的方法。在第二处理的情况下,可列举出:将玻璃凝固用团块和液体状的放射性废物投入到与熔融炉不同的容器中并混合的方法,在该情况下,可以将在此得到的混合物投入到熔融炉等容器中,进行之后的加热处理。

[0118] 加热方法没有特别限制,可以通过公知的方法进行加热。

[0119] 放射性废物只要包含放射性物质,就没有特别限制,优选为液体状。如上所述,上述玻璃凝固用团块均能用于低水平放射性废物和高水平放射性废物中的任一者的凝固,但放射性废物可以是低水平放射性废物或高水平放射性废物中的任一者,从长期稳定地封入放射性物质的必要性高的观点,此外从硝酸的浓度较高的观点考虑,优选应用于高水平放射性废物。

[0120] 在上述第二处理中,将上述玻璃凝固用团块和液体状的放射性废物混合时的温度没有特别限制,通常为20°C以上且150°C以下,也可以为20°C以上且100°C以下。若该温度为上述范围内,则能稳定地处理放射性废物。

[0121] 上述第一处理和第二处理中的加热温度没有特别限制,通常可以为900°C以上且1300°C以下。若该温度为上述范围内,则能稳定地将玻璃凝固用团块熔融。

[0122] [凝固工序]

[0123] 本实施方式的玻璃凝固体的制造方法包括:凝固工序,将上述混合熔液冷却凝固,得到玻璃凝固体。

[0124] 冷却优选在最终保存凝固体的保存容器内封入混合熔液的状态下进行。由此,本实施方式的玻璃凝固体的制造方法优选在熔融工序之后且凝固工序之前包括如下工序:将上述混合熔液容纳在不锈钢制的罐等保存容器内。

[0125] 将混合熔液冷却凝固的方法没有特别限制,可以采用公知的方法。例如,可以采用使用冷却液将容纳有混合熔液的保存容器冷却的方法;或使用冷却气体将保存容器、混合熔液冷却的方法等。

[0126] 实施例

[0127] 以下,示出实施例对本发明进一步具体地进行说明。不过,本发明不限定解释为以下实施例。

[0128] <各特性的评价方法>

[0129] [粉末状的玻璃的平均粒径(D50)]

[0130] 粉末状的玻璃的平均粒径(D50)通过激光衍射—散射式粒径分布测定法来测定。

[0131] [玻璃凝固用材料的体积]

[0132] 玻璃凝固用材料的体积通过重量—密度换算来求出。

[0133] [玻璃凝固用材料的溃散性]

[0134] 将稳定同位素元素的试剂混合,制造放射性废物的模拟溶液。具体而言,以最终得到的溶液中的稳定同位素元素的浓度成为:Cs、Rb等碱金属元素为0.26mol/L;Sr等碱土金属元素为0.06mol/L;Cr、Fe等过渡金属元素为0.15mol/L;La、Ce等稀土金属元素为

0.30mol/L;Ru等铂族元素为0.10mol/L;Zr等其他元素为0.11mol/L的方式将各元素的硝酸盐化学试剂溶解于2mol/L硝酸水溶液中,制造放射性废物的模拟溶液。

[0135] 接着,在使用玻璃棒对一个玻璃凝固用材料施加重量30g的负荷的状态下,以浸泡玻璃凝固用材料的一半的方式投入该放射性废物的模拟溶液,观察玻璃凝固用材料在放射性废物的模拟溶液中的溃散。将从投入该放射性废物的模拟溶液的时间点起直到施加30g的负荷的玻璃棒使玻璃凝固用材料开始溃散的时间点为止的时间示于表1。此外,关于实验I,将观察结果示于图1。图1中示出,在实施例1中在经过2.0分钟的时间点开始溃散,在实施例2中在经过2.0分钟的时间点开始溃散,在比较例1和2中即使在经过30分钟的时间点也没有发生溃散。各玻璃凝固用材料的测定结果示于表1。表1中记载的“—”的表述是指即使在经过30分钟的时间点也没有发生溃散。

[0136] [玻璃凝固用材料的基于平行平板载荷的抗压强度]

[0137] 玻璃凝固用材料的通过单轴加压试验测定的基于平行平板载荷的抗压强度在加压速度:1mm/分钟的情况下,通过使用自动绘图仪的基于平行平板载荷的单轴加压试验法来测定。各玻璃凝固用材料的测定结果示于表1。

[0138] [玻璃凝固用材料的堆积密度]

[0139] 玻璃凝固用材料的堆积密度根据由形状尺寸求出的体积和重量计算出。各玻璃凝固用材料的测定结果示于表1。

[0140] [玻璃凝固用材料的孔隙率]

[0141] 玻璃凝固用材料的孔隙率根据堆积密度和粉末玻璃的真密度计算出。各玻璃凝固用材料的测定结果示于表1。需要说明的是,真密度根据针对不含空孔的块状玻璃的阿基米德法求出。

[0142] <实验I>

[0143] <玻璃凝固用材料的制造>

[0144] (实施例1-1)

[0145] 使用球磨机将玻璃粉碎,得到粉末状的玻璃(平均粒径(D50):10.08 μm)。

[0146] 接着,将作为原料玻璃的上述粉末状的玻璃40g、作为粘合剂的硼酸钠0.3g、水14g投入到聚丙烯制容器(一次性杯子)中,使用自转/公转搅拌机(株式会社THINKY制的Awatori Rentaro)混合,得到混合物。

[0147] 接着,将混合物填入能得到体积0.52 cm^3 的球状(半径0.5cm)的成型体的、半球状的Teflon(注册商标)制合模中,在成型温度20 $^{\circ}\text{C}$ 下组合合方,进行压制成型成球状。

[0148] 接着,将该成型体在填充在模中的状态下放入保持在-4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中保持1天以上,使溶剂冻结,将成型为球状的成型体从合模中取出。然后,为了去除水,使用恒温干燥器内在25 $^{\circ}\text{C}$ 下保持24小时,在50 $^{\circ}\text{C}$ 下保持1小时,进一步在85 $^{\circ}\text{C}$ 下保持3小时,恢复到室温,制造玻璃凝固用材料(团块)。将该玻璃凝固用材料中的各成分的含有比例示于表1。需要说明的是,表1中的成分栏中的“—”表示未添加。这在后述的表2中也同样。

[0149] (实施例1-2)

[0150] 将硼酸钠的装料量从0.3g变更为1.0g,除此以外,通过与实施例1-1相同的方法制造玻璃凝固用材料(团块)。将该玻璃凝固用材料中的各成分的含有比例示于表1。

[0151] (比较例1-1)

[0152] 使用与实施例1-1相同的粉末状的玻璃作为原料玻璃,将粉末状的玻璃40g、作为粘合剂的水玻璃0.4g、水14g投入到聚丙烯制容器(一次性杯子)中,使用自转/公转搅拌机(株式会社THINKY制的Awatori Rentaro)混合,得到混合物。

[0153] 将上述实施例1中的混合物变更为上述混合物,除此以外,通过与实施例1-1相同的方法制造玻璃凝固用材料。将该玻璃凝固用材料中的各成分的含有比例示于表1。

[0154] (比较例1-2)

[0155] 将水玻璃的装料量从0.4g变更为1.2g,除此以外,通过与比较例1-1相同的方法制造玻璃凝固用材料(团块)。将该玻璃凝固用材料中的各成分的含有比例示于表1。

[0156] [表1]

		实施例 1-1	实施例 1-2	比较例 1-1	比较例 1-2	
[0157]	粉末状的玻璃	质量%	99.25	97.56	99	97
	硼酸钠	质量%	0.75	2.44	-	-
	水玻璃	质量%	-	-	1	3
	溃散性	分钟	2.0	2.0	-	-
	抗压强度	N	7.20	34.0	6.45	15.9
	堆积密度	g/cm ³	1.35	1.35	1.35	1.35
	孔隙率	%	44.4	44.4	44.4	44.4

[0158] 由表1可知,在使用了粉末状的玻璃作为原料玻璃,并且使用了包含硼酸盐无机化合物的物质作为粘合剂的实施例1-1和1-2的玻璃凝固用材料(团块)中,在溃散性的评价中在2.0分钟开始溃散,另一方面,在使用了水玻璃作为粘合剂的比较例1-1和1-2的玻璃凝固用材料中,在溃散性的评价中即使经过30分钟以上也没有发生溃散。

[0159] <实验II>

[0160] <玻璃凝固用材料的制造>

[0161] (实施例2-1)

[0162] 通过与实施例1-1中记载的方法相同的方法制造玻璃凝固用材料(团块)。将该玻璃凝固用材料中的各成分的含有比例示于表2。

[0163] (实施例2-2)

[0164] 通过与实施例1-2相同的方法制造玻璃凝固用材料(团块)。将该玻璃凝固用材料中的各成分的含有比例示于表2。

[0165] (比较例2-1)

[0166] 通过与比较例1-1相同的方法制造玻璃凝固用材料(团块)。将该玻璃凝固用材料中的各成分的含有比例示于表2。

[0167] (实施例2-4)

[0168] 通过与比较例2-1相同的方法制造玻璃凝固用材料(团块)。将该玻璃凝固用材料中的各成分的含有比例示于表2。

[0169] 将一个玻璃凝固用材料(团块)与放射性废物的模拟溶液一起加入玻璃制沉降管中,制成使玻璃凝固用材料浸于模拟溶液中的状态,将沉降管放入保持在200°C的硅油浴中

保持1分钟。然后,使用X射线CT装置观察沉降管内部的玻璃凝固用材料,将进行的溃散的评价结果示于表2。

[0170] 溃散的评价的基准如下所述。

[0171] A:未观察到成型体的具有球形状或被视为其一一部分的组织的形状的组织,发生了溃散。

[0172] B:观察到成型体的具有球形状或被视为其一一部分的组织的形状的组织,溃散不充分。

[0173] [表2]

		实施例 2-1	实施例 2-2	比较例 2-1	比较例 2-2	
[0174]	粉末状的玻璃	质量%	99.25	97.56	99	97
	硼酸钠	质量%	0.75	2.44	-	-
	水玻璃	质量%	-	-	1	3
	利用X射线CT进行的溃散的评价		A	A	B	B

[0175] 由表2可知,在成型体和模拟废液被加热保持的情况下,实施例2-1、2-2的成型体在1分钟以内溃散,比较例2-1、2-2的成型体溃散不充分。本发明人等推测,粘合剂的硼酸钠与模拟废液的反应因加热而加速,因此成型体的溃散的进展变得容易。

[0176] 产业上的可利用性

[0177] 根据本发明,能提供一种与以往的玻璃凝固用材料相比能容易地熔融的放射性废物的玻璃凝固用团块。

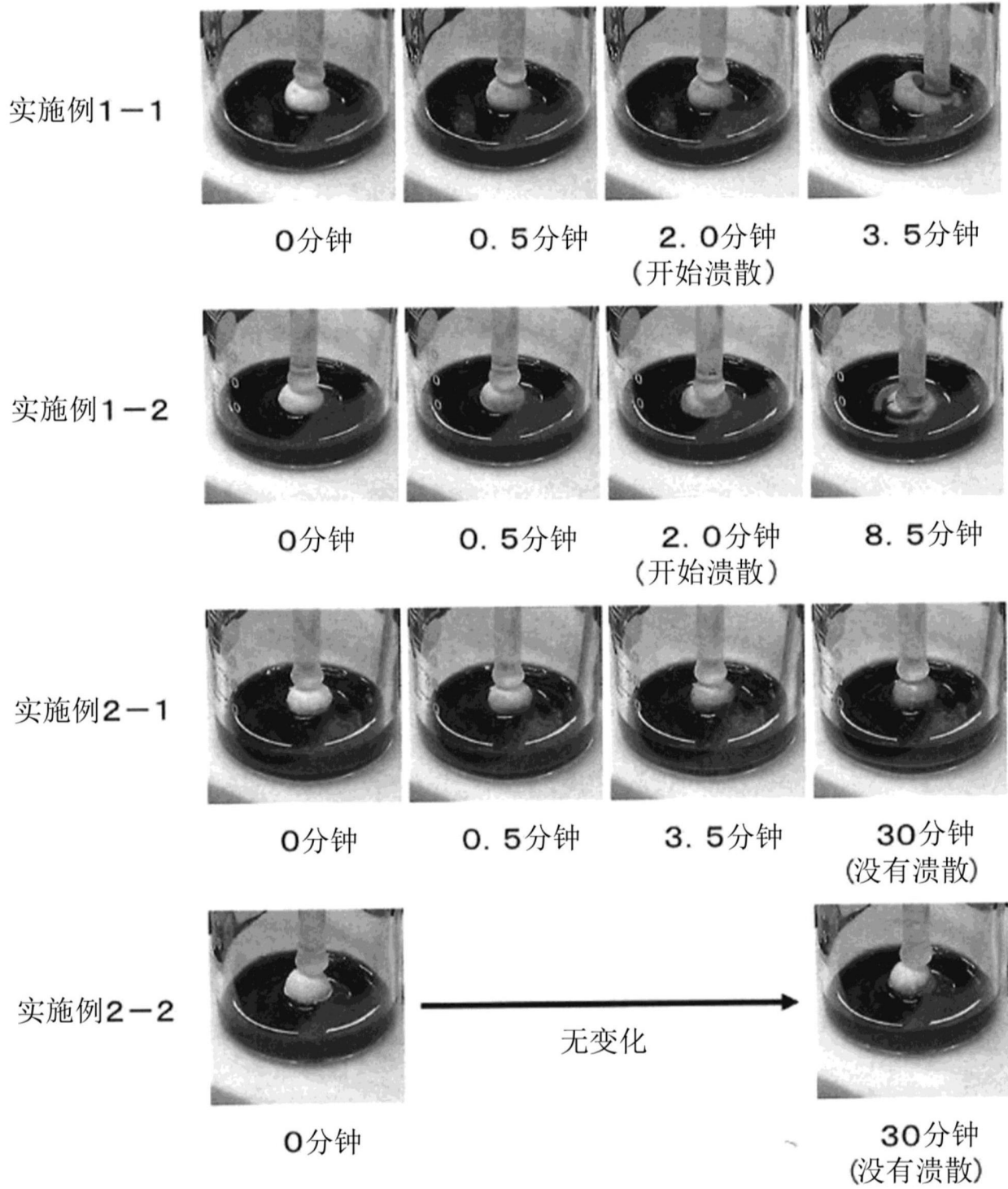


图1