

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6839478号
(P6839478)

(45) 発行日 令和3年3月10日 (2021.3.10)

(24) 登録日 令和3年2月17日 (2021.2.17)

(51) Int. Cl.	F 1
G 2 1 F 9/30 (2006.01)	G 2 1 F 9/30 5 1 5 F
G 2 1 F 9/36 (2006.01)	G 2 1 F 9/36 5 1 1 E
C O 4 B 28/02 (2006.01)	C O 4 B 28/02
C O 4 B 22/16 (2006.01)	C O 4 B 22/16 A

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2017-28193 (P2017-28193)	(73) 特許権者	398043285
(22) 出願日	平成29年2月17日 (2017.2.17)		株式会社太平洋コンサルタント
(65) 公開番号	特開2018-132499 (P2018-132499A)		千葉県佐倉市大作2-4-2
(43) 公開日	平成30年8月23日 (2018.8.23)	(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
		(72) 発明者	藤田 英樹
			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】 放射性焼却灰の固化材及びその固化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

放射性焼却灰の固定に用いる、ヘキサメタリン酸塩およびセメントを含む固化材であって、
ヘキサメタリン酸塩がヘキサメタリン酸ナトリウムであり、放射性焼却灰が、その100質量部に対して、塩素分が、3～40質量部の高塩分濃度の可溶性塩類を含有することを特徴とする固化材。

【請求項 2】

放射性焼却灰は、乾燥重量換算で、100質量部に対して、3～40質量部の塩素分を含む可溶性塩類を含み、セメント固化部分（セメントと水分の含量で、セメント水和物と未水和物の含量）が、80～300重量部、ヘキサメタリン酸ナトリウムが0.1～3.5重量部であることを特徴とする請求項1に記載の固化材。

【請求項 3】

塩素分が、5～30質量部の可溶性塩類を含む、乾燥状態換算で100重量部の放射性焼却灰に対して、水分を50～150重量部、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.2～2.5部、及びセメント70～200部を添加して混合した後、この混合物を処分容器に移して固化することを特徴とする放射性焼却灰の固化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射性焼却灰の固化材及びその固化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

福島第一原子力発電所の事故により、放射性物質が福島県を中心に広い範囲に拡散した。この放射性物質の中でも放射性セシウム（セシウム137）や放射性ストロンチウムは、半減期が30年と長いため、長期にわたる環境汚染被害が懸念されている。そして、放射性物質を含む汚染廃棄物の焼却により放射性物質が濃縮された焼却灰が、発生している。ここで、放射性セシウムや、放射性ヨウ素等の放射性物質を含む焼却灰を放射性焼却灰と呼ぶ。

【0003】

また、放射線量が1kg当たり8千ベクレルを超える放射性物質を含む汚染廃棄物は受け入れ先の確保が難しく、放射線量が1kg当たり8千ベクレル以下であっても、放射性焼却灰からの可溶性セシウムは環境中で濃縮する可能性があり、管理型処分場においても一定の配慮が必要となる。その結果、焼却場に保管されたままの焼却灰の固化材が望まれる。

【0004】

さらに、焼却灰には、共に焼却された廃棄プラスチック等からの塩素分が比較的多量に残留し、処理物が高塩分濃度となることもあり、塩素イオンがセシウムイオン等の固定化に不利となるとの報告もある（特許文献1）。また、セメント固化する場合、焼却灰が嵩だかいため減水剤等の併用によって作業性を向上させることが望ましいが、通常のポリカルボン酸系高性能AE減水剤等では効果が小さく、流動性が不足してセメントとの混練りに比較的多量の水分を要し、固化体の強度が小さくなる。また、焼却灰のセメントに対する比率も減少し、処分容器への焼却灰の充填率が低下してしまう。

【0005】

従って、放射性物質を含む、高塩分濃度の放射性焼却灰であっても、処分容器への充填率が高く、固化体形成時の膨張によるひび割れ抑止して、セシウム等放射性物質の金属を固化体に、留置できる固化体及びその固化方法が、望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2013-231742号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、放射性物質と、高塩分濃度の塩類を含む放射性焼却灰であっても、処分容器への充填率が高く、固化体形成時の膨張によるひび割れ抑止して、放射性物質を安定に保持できる高強度の固化体及び、前記固化体を、迅速な処理で少ない工程数で、作業性良く、行なえる固化方法を提供することを課題とした。

【課題を解決するための手段】

【0008】

放射性焼却灰の固定に用いる、ヘキサメタリン酸塩およびセメントを含むことを特徴とする固化材、を提供する。

【0009】

前記ヘキサメタリン酸塩がヘキサメタリン酸ナトリウムであり、前記放射性焼却灰が高塩分濃度の可溶性塩類を含有することを特徴とする固化材、を提供する。

【0010】

前記放射性焼却灰は、乾燥重量換算で、100質量部に対して、3～40質量部の塩素分を含む可溶性塩類を含み、前記セメント固化部分（前記セメントと水分の含量で、セメント水和物と未水和物の含量）が、80～300重量部、前記ヘキサメタリン酸塩が0.1～3.5重量部であることを特徴とする固化材、を提供する。

10

20

30

40

50

【0011】

塩素分が、5～30質量部の可溶性塩類を含む、乾燥状態換算で100重量部の放射性焼却灰に対して、水分を50～150重量部、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.2～2.5部、及びセメント70～200部を添加して混合した後、この混合物を処分容器に移して固化することを特徴とする放射性焼却灰の固化方法、を提供する。

【0012】

放射性焼却灰の固化、即ち焼却灰中の放射性物質の溶出を抑止した状態で固化体とするために、ヘキサメタリン酸塩を使用したセメント固化が有効である。

【0013】

ヘキサメタリン酸塩のうち、水への溶解度の点からも、ヘキサメタリン酸ナトリウムが好ましい。ヘキサメタリン酸塩は、常温で粉末状態であり、セメントへの添加の順番は、任意であるが、セメントと比較して少量であって全体に均斉に混ざりがたく、粉末状態で予めセメントと混合すると、添加物内での均一性が向上する。

10

【0014】

セメントは、例えば、ポルトランドセメントが使用できる。

【0015】

また、ポルトランドセメントには、放射性物質の不溶化剤・吸着剤を含めることができる。例えば、クリノプチロライト、モルデナイト等の天然ゼオライト、合成ゼオライト、シリカゲル、アルミノシリケート系化合物、活性アルミナ、活性炭、ケイチタン酸塩も好ましい。更に、フェロシアン化コバルト、フェロシアン化鉄、フェロシアン化ニッケル等のフェロシアン化塩、酸化マンガン、マンガ砂等のマンガ系吸着剤が好適に用いられる。これらの不溶化剤・吸着剤を含めたものも、セメントとする。

20

【0016】

前記放射性焼却灰中の塩素分を含む可溶性塩類は、焼却で生じる塩酸除去や重金属固定のために消石灰を吹き込むことから生じる塩化カルシウム等であり、乾燥重量換算で、焼却灰100質量部に対して、3～40質量部の塩素分を含む可溶性塩類である。塩素分が3質量部未満、又は40質量部を超えると、ヘキサメタリン酸塩の添加効果は、明瞭でない。

【0017】

前記焼却灰の、可溶性塩類を含めた100質量部に対して、前記セメント固化部分（前記セメントと水分の含量で、セメント水和物と未水和物の含量）が、80～300重量部、前記ヘキサメタリン酸塩が0.1～5.0重量部を混合する。

30

【0018】

前記セメント固化部分が、80質量部未満では、固化体の強度面で不足であり、300重量部を超えても物性面では過剰スペックであり焼却灰充填率低下も招く。また、前記ヘキサメタリン酸塩が0.1未満では、効果が明瞭でなく、5.0重量部を超えても効果の増大は顕著でなくなる。

【0019】

セメントには、固化する焼却灰に応じて、前記放射性物質の不溶化剤・吸着剤を所定量含めることができる。セシウムについて例示すると、その吸着剤量は、式（1）から算出した分配係数 K_d から式（2）により求める。

40

【0020】

【数 1】

$$K_d = (C_0 - C) / C \times V / m \quad (1)$$

 C_0 :汚染セシウムイオン濃度 C :吸着後のセシウムイオン濃度

10

 V :水溶液量 [l] m :吸着剤量 [kg]

【0021】

式（1）に、吸着剤の分配係数の計算式を示した。分配係数 K_d は、水相から固相にセシウムイオンを吸着して移行させる実験により算出できる。その実験方法は、所定濃度 C_0 のセシウムイオン水溶液の所定量（ V ）と吸着剤所定量（ m ）を混合、振盪して、吸着後のセシウムイオン濃度 C を測定して、 K_d を算出する。即ち、 C_0 は、模擬水のセシウムイオン濃度であり、蒸留水を用いて希釈する。 C は、吸着剤で吸着後に測定した前記模擬水中のセシウム濃度である。 m は実験に用いた吸着剤量である。ここで算出された K_d から、添加する吸着剤の使用量を求めることができる。このとき、セシウムは、放射性セシウムを含む全量である。

20

【0022】

【数 2】

$$m = 1 / K_d \times (C_0 - C) / C \times V \quad (2)$$

30

 C_0 :汚染セシウムイオン濃度 C :吸着後のセシウムイオン濃度 V :水分の体積 [l]

40

 m :吸着剤量 [kg]

【0023】

式（2）は、測定した分配係数から、添加する吸着剤量を算出する式である。 V は、使用した水分の体積であり、 C_0 は、焼却灰中のセシウムが前記水分にすべて抽出したと仮定したときのイオン濃度であり、 C は、セシウムが吸着剤に吸着されて、前記水分量が変化しないと仮定して、残存すべく設定したセシウム濃度となる。分配係数 K_d が大きいと使用する吸着剤量は少なくて済む。これに 1 以上の安全係数、例えば、1.5 を乗じた吸着

50

剤量を最低量として、設定することが好ましい。吸着剤の同一サイトに吸着する陽イオンが存在すること、吸着平衡に至る時間と、水和時間とを勘案するためである。添加においては、焼却灰と水を先に混練りし、ヘキサメタリン酸塩を添加し、次いでセメントの一部としての吸着剤を添加し、さらにポルトランドセメント等を添加することが好ましい。焼却灰中の放射性物質の吸着を円滑にし、さらにヘキサメタリン酸塩の効果を高めるためである。

【0024】

そして、更に、塩素分が、5～30質量部の可溶性塩類を含む、乾燥状態換算で100重量部の放射性焼却灰に対して、水分を50～150重量部、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.2～4.0部、及びセメント70～200部を添加して混合した後、この混合物を処分容器に移して固化して放射性焼却灰の固化することが好ましい。セメントには、不溶化剤・吸着剤が含まれることがより好ましい。

10

【0025】

ヘキサメタリン酸ナトリウムを使用すると、放射性焼却灰に塩分濃度の高い可溶性塩類が含まれていても、流動性、作業性を向上させ、低水セメント比で、混練りを可能とし、硬化体強度が向上し、硬化体からの重金属等の溶出を防止することが判明した。その使用量は、0.1～5.0部である。この範囲をはずれると、前述の効果が小さなものとなる。有機系の減水剤を用いると、特に、錯形成によって長期保存の硬化体からの重金属の溶出防止が不十分であり、放射性物質を含む廃棄物には、不適當であることが判明した。従って、通常のセメント、コンクリートの硬化体製造に持いる各種の有機系減水剤を併用しないことが好ましい。

20

【0026】

添加後の混合は、パドルミキサー、ヘンシェルミキサー、スクリュウ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。

【0027】

混練後の混合物は、処分容器に移して、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、より好ましい。常温より高い温度での養生で、強度も短期に向上する。

【0028】

処分容器は、ドラム缶等を用いる。ドラム缶等の遮蔽された密閉容器では、水和熱の発生、蓄積が放熱量を上回り、45℃以上の養生にするのが容易となる。密閉容器でなくとも、水分の蒸散が適度に抑えられる容器であれば、45℃以上の養生条件が満たさなくとも、20℃程度の常温で、水和反応が進行する。

30

【発明の効果】

【0029】

放射性物質と、高塩分濃度の塩類を含む放射性焼却灰であっても、処分容器への充填率が高く、固化体形成時の膨張によるひび割れ抑止して、放射性物質を安定に保持できる高強度の固化体及び、前記固化体を、迅速な処理で少ない工程数で、作業性良く、行なえる固化方法が実現できた。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0030】

[実施の形態]

1. 使用材料

焼却灰：一般ごみの焼却灰であり、化学組成（Cl以外は酸化物表示）を表1に示した。

セメント：太平洋セメント社製普通ポルトランドセメント（以下、OPC）

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）

有機系分散剤：ポリカルボン酸系エーテル系高性能AE減水剤（SP）

水：イオン交換水

【0031】

【表 1】

成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
含有量(wt%)	22.8	6.5	19.3	6.3	13.2	8.4	22.1

【0032】

2. 硬化体作製

テーブルミキサーで焼却灰と水を2分間混練りし、SHMP又はSPを添加した。配合等は表2のとおりである。

10

【0033】

【表 2】

	重量部					フロー値 (mm)
	OPC	水 (含 SP)	焼却灰	SHMP	SP	
実施例 1	100	70	73	0.5	—	114
比較例 1	100	70	73	—	—	51
比較例 2	100	70	73	—	1.0	58

20

【0034】

次いで、セメントであるOPCを添加し、その後、2分間混練を継続した。比較例1では、分散剤を用いず、比較例2では、実施例1におけるSHMPをSPで置換した。

【0035】

フロー試験は、JASS 15M-103 セルフレベリング材の品質基準 に、準拠して行った。

【0036】

比較例1については、分散剤無添加で、ようやく混練りできる配合であり、焼却灰の充填率が、30質量%で、ドラム缶等処分容器への充填には、強い振動付与やプレスが必要な流動性であった。

30

【0037】

比較例2については、有機系であるSPを使用したか、比較例1と同等のフロー値を示し、流動性の改善は見られなかった。焼却灰無添加の固練りセメントペーストでは、SP1.0%は十分な流動性向上が認められる添加量であることから、焼却灰及びその含有する塩類の影響が現れている。

【0038】

一方、実施例1では、流動性にすぐれて、処分容器への移動も容易で、充填率も確保され、固化体形成時の膨張によるひび割れ抑止して、放射性物質を安定に保持できる高強度の固化体を得られた。

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2000-506059 (JP, A)

特開昭60-115900 (JP, A)

特開平11-030698 (JP, A)

特開平10-274696 (JP, A)

特開平09-211194 (JP, A)

特開平08-166492 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21F 9/30

G21F 9/36

G21F 9/16

C04B 22/16

C04B 28/02

F23G 5/00- 7/14