

都立大学
日本大学
都立大学

正員 村田 二郎
正員 堺 毅
正員 大塚 茂雄

1. まえがき

各所の原子力発電所の稼働に伴い、発生する放射性廃棄物量は、表1のようである。放射性廃棄物の処理および処分方法が重要な問題となっている。原子力発電所の種類としては、沸騰水型原子力発電所(BWR)と加圧水型原子力発電所(PWR)とがある。放射性廃棄物には、廃液、スラッジおよび使用済みイオン交換樹脂がある。本文はBWRおよびPWR型原子力発電所より発生する放射性廃棄物のセメント固化体について、海洋投棄を目的とした場合の固化方法、高水圧下における力学的安定性、海底における長期化学的安定性および放射性物質の溶出について試験し、固化体の安全性を基礎的に検討したものである。

2. 廃棄物試料

実験に用いた廃棄物試料は放射性核種を除いた模擬廃棄物試料(コールト)で、実際の化学成分は平均的なものとした。海底における長期化学的安定性試験においては、微量成分も含った廃棄物試料を用いたが、力学的安定性試験においては微量成分は用いず、主成分のみとした。BWRおよびPWR型原子力発電所より発生する放射性廃棄物試料の詳細は表2.3のとおりである。

3. 固化条件

セメント固化体の製造条件は次のようである。(1)イレッドラムミキシングによる場合、混合物のフロー値は260mm程度以上とする。(2)固化体の比重は1.2以上とする。(3)水深200m以上の海域に対し着床まで力学的に安定であることおよび長期化学的にも安定であること。

4. 配合の選定

廃棄物試料を用い多数の配合について検討した結果、2.7で述べた条件を満足すると思われる配合として表4-8に示す配合を選定し、これらの海底における力学的安定性、長期化学的安定性および放射性物質の溶出を以下に示すように確め最終的的配合を選定した。

5. 高水圧下における固化体の力学的安定性¹⁾

深海に投棄された固化体は、大きい三軸圧応状態におかれる。三軸圧応状態に保たれた固化体は、加圧力が增大しても一般に変形が進むだけで破壊せず、したがって、いわゆる破壊安全度をたしかめることがむずかしい。しかし固化体の単軸強度に比して大きい三軸圧縮力を加えれば、固化体の内部組織に弛緩またはすべりが起る。このときの三軸圧縮力から固化体の安全度のめやすをうることができると考える。

1) ボウ酸廃液固化体の場合、単軸強度が約80~140kgf/cm²の固化体に、0~400kgf/cm²までの三軸圧縮力を加え、加圧前後の動弾性係数を測定し、その変化を検討した。結果は図1のとおりと

表1 原子力発電所より発生する放射性廃棄物の今後予想される量

昭和年度	54	55	57	60
廃棄物(Mt)	9040	18900	29000	50000
(94.7%)	(6200)	(3600)	(2800)	(4100)

表2 廃棄物の主成分

廃棄物	BWR	PWR
廃液	Na ₂ SO ₄ 1~20% 廃液 Cl ⁻ イオン濃度 25% 約30℃で完全溶解可能	難溶液 (a) 難溶約20% (b) 溶解可能成分 は約10% 塩化ナトリウム 約30%
スラッジ	セラフィック 10A 含水率 60% 酸欠性 約 2770ppm	
使用済みイオン交換樹脂	IR-120L 1号 8.2 2号 2.1 IRA-400C OH型 8.1 Cl型 2.1	a. IRN-77 b. IRN-78 c. 400混合樹脂 d. 400混合樹脂

表3

Na ₂ SO ₄ 溶液に溶解する 微量成分(BWR)		使用済みイオン交換樹脂に溶解する 微量成分(BWR)	
薬品名	割合	薬品名	割合
Na ₂ SO ₄	17	ZnO	0.05
Cr ₂ (SO ₄) ₃	5.0×10 ⁻²	Cr(OH) ₃	2.45
Fe ₂ (SO ₄) ₃	3.1×10 ⁻²	WO ₃	0.19
CaSO ₄	1.5×10 ⁻²	NiO	2.35
Na ₂ SiO ₃	2.4	Fe ₂ O ₃	9.9
CaSO ₄	2.0×10 ⁻³	Co ₂ O ₃	2.3
ZnSO ₄	4.9×10 ⁻³		
Ag ₂ SO ₄	4.1×10 ⁻⁴		
NaCl	7.9×10 ⁻⁴		
水	94.7		

表4 模擬廃液(BWR)

Wt(%)	Wt(%)	C (g/m ³)	Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)
10	70	834	70	508	277	1.35	309
	80	785	80	497	147	1.44	224

表5 70-2スラッジ(BWR) (高水圧下高水圧下C種)

Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)
42	9	1158	144	46	3.6	534	1.85
45	11	1076	129	53	4.2	544	1.80

表6 使用済みイオン交換樹脂(BWR)

Wt(%)	Wt(%)	C (g/m ³)	Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)	Wt(%)
30	30	1135	144	263	203	1.83	148
30	40	1055	144	263	183	1.83	148
30	50	955	144	263	183	1.83	148
35	40	915	144	263	226	1.91	148

なり、三軸圧縮力が単軸強度の5倍以上となると、三軸加圧後の動弾性係数は90%以下に低下し、固固化体の内部組織に相当な変化があったと考えられる。

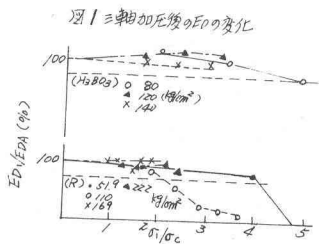
②使用済みイオン交換樹脂固固化体の場合、単軸強度が約50~200 kg/cm²の固固化体をつくり、①と同様な試験を行なった結果は図1のようであって、三軸圧縮力が単軸強度の約5倍以上となると、三軸加圧後の動弾性係数は90%以下に低下する。また加圧前後の固固化体の単軸強度の変化も上記と全く同様な傾向を示した。廃液固固化体と樹脂固固化体のこのような性状の差異は、廃液固固化体の場合は均等質となるのに対し、使用済みイオン交換樹脂固固化体の場合は樹脂自体の低強度に起因すると考えられる。これらの結果より、固固化体の製造にあたり、その単軸強度は、使用済みイオン交換樹脂固固化体の場合は海洋投棄に予想される水圧の40%以上、その他の廃棄物固固化体は20%以上とする必要がある。

表7 廃液(PWR) (高炉セメント種)

試料	W/C (%)	C (kg/m ³)	W/C (kg/m ³)	比重(P)	20℃時(%)	25℃時(%)	28℃時(%)	28℃時(%)	28℃時(%)
試料	40	1520	648	1.9	2.31	2.32	2.33	2.34	2.35
20%	50	1350	678	1.8	2.87	2.89	2.91	2.93	2.95
Solution	60	1220	732	1.73	1.87	1.89	1.91	1.93	1.95

表8 樹脂再生廃液(PWR) (高炉セメント種)

試料	W/C (%)	C (kg/m ³)	W/C (kg/m ³)	比重(P)	20℃時(%)	25℃時(%)	28℃時(%)	28℃時(%)	28℃時(%)
試料	60	1117	670	1.61	1.57	1.58	1.59	1.60	1.61
1/3	70	1012	708	1.12	1.57	1.58	1.59	1.60	1.61



6. 海底における固固化体の長期化学的安定性

樹脂再生廃液、フィルタースラッジ、ホウ酸廃液および使用済みイオン交換樹脂廃棄物を用い、表4~8に示す配合について試験した。供試体(45×100mm)は成型後、柱を28日まで湿空養生し、その後、温度約3℃、流速4 cm/secの人工海水中に長期貯蔵した。(これは水深4000mの海中に類似させたものである。ただし岸圧)海水に浸漬後3月、6月および1年に於いて固固化体の経時変化を単軸強度によって評価した。

圧縮強度の経時変化を示せば図2~4のとおりである。

①スラッジ固固化体の場合はS/(C+S)を90%以下とし、高炉セメントC種を用い、水が十分な化学的安定性の固固化体がえられる。②使用済みイオン交換樹脂固固化体の場合は水酸化カルシウムによる樹脂の前処理をしてW/C=35%、R/C=50%以下とすれば長期化学的に安定なものが得られる。③樹脂再生廃液固固化体の場合、高炉セメントC種を用いた固固化体は柱を6月まではほぼ正常な強度発現を示している。しかし6月以降は膨張ひびわれを生じ、柱を1年においては強度が消失した。普通ポルトランドセメントを用いた場合はごく初期の時点で膨張破壊を起している。そこで樹脂再生廃液固固化体の適切な製造方法がいまだ確立されていない。これらの膨張反応はNa₂SO₄の混入により主として式(1)の反応により多量の石膏が生成しその膨張反応による。(早奥-1参照)

図2 長期貯蔵における使用済みイオン交換樹脂固固化体の単軸強度(BWR)

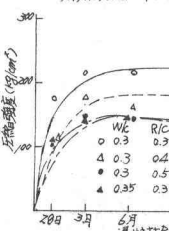


図3 長期貯蔵における樹脂再生廃液固固化体の単軸強度(BWR)

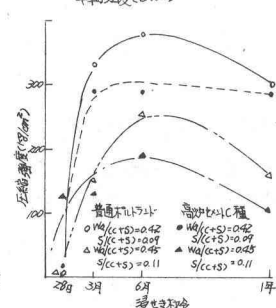
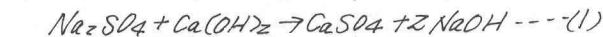
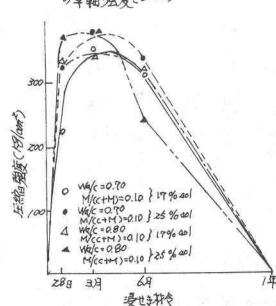


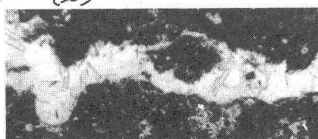
図4 長期貯蔵におけるW/C=0.42固固化体の単軸強度(BWR)



なお式(2)の反応により若干のエトリンガイトの生成も膨張に寄与する。これらの現象は図5のX線回折結果に明瞭に示されている。



したがって樹脂再生廃液の固固化にあつては、現在C₃A 0~3%のセメントに高炉スラグ微粉(大割50~70%)を混入したセメント固固化体について検討中である。



(早奥-1)(X60)

7. 放射性物質の溶出

放射性廃棄物固に年かうの放射性核種の溶出を検討することは、安全化から必要である。セメント固に年の品質、放射性物質の含有量、廃棄物の種類および量が溶出量におよぼす影響について試験した。①溶出試験はAEA法に準じて行なった。ただし放射性核種は用いずCsClを用いたコールドテストとし、微量分析によって行なった。②セメント固に年の溶出試験はAEA法では7日検査法で行なうことを規定しているが7日検査法試年の溶出はアスファルト固に年に比べて著しく大となる³⁾。(図7)

しかし28日検査法試年の溶出はアスファルト固に年の溶出に極く近い値となる。固に年の海洋投棄は一般に相当長期の貯蔵期間を経たうえであるからセメント固に年の養生期及び28日養生とすのが妥当である。したがって本実験においても原則として28日養生試年の溶出試験を行なうこととした。③固に年の溶出期間と溶出量の関係は表9のとおりである。すなわち6Wまでの最終値に比べ1W、2Wおよび4Wまでの測定値からの最終値はそれぞれ59%、82%および99%となる。したがって溶出期間は4Wまで測定すれば十分信頼できる最終値が得られると考えられる。

④セメントの種類およびW/C比が溶出量におよぼす影響

結果は図9のとおりである。W/C=0.6の場合、0.4の場合の約2倍となっている。耐硫酸塩セメントを用いた固に年の溶出は普通セメントの場合よりも若干大きい。

⑤塩化セシウム含有量が溶出量におよぼす影響

結果は図8のとおりであり従来知られているように含有量と溶出量の関係は半対数グラフで表々に直線関係となる。

⑥廃棄物固に年の溶出試験

結果は図10のとおりである。この結果から、粒状廃棄物の場合は同一W/Cのプレーンペーストとほぼ同じ溶出量を示すが粉状または粒状廃棄物の場合は同一W/Cのプレーンペーストより大きい溶出量を示す。またボウ酸液固に年の溶出量は同一W/Cのプレーンペーストに比べてかなり小さい値となっている。これは主として微量分析におけるボウ酸の干渉によると思われる。したがってこの場合の溶出量の測定は他の分析方法を検討する必要がある。

図5 X線分析結果(供試体内部)

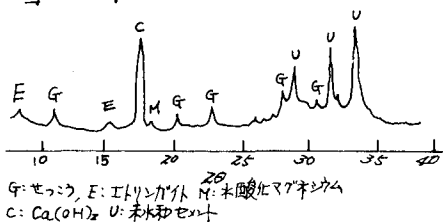


表9 溶出期間と溶出量

	W/C	CsCl (gr)	1W	2W	4W	6W
7日養生	1	1	6.07	16.4	31.2	29.5
			(0.21)	(0.55)	(1.06)	(1.00)
	3	3	63.6	68.8	71.2	75.1
28日養生	1	1	5.57	8.88	10.3	10.7
			(0.52)	(0.83)	(0.96)	(1.00)
	50	1	15.3	19.3	20.2	20.2
			(0.76)	(0.96)	(1.00)	(1.00)

図6 検査装置



図7 セメントおよびアスファルト固に年

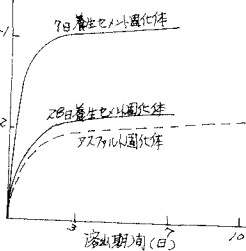


図8 CsCl含有量と溶出量

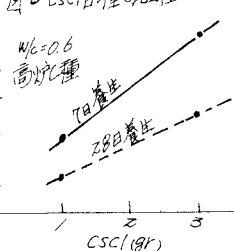


図9 ベースの品質の影響

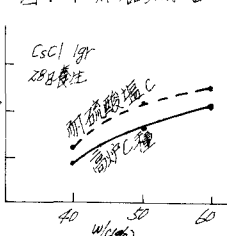
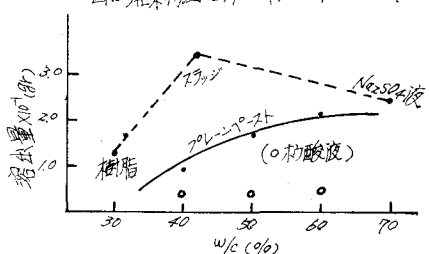


図10 廃棄物固に年の試験結果



参考文献 1) 村田二郎, 南川浩治, 大塚茂雄 セメント技術年報 XXIV 昭45, XXV 昭47
2) 村田二郎, 堀毅, 大塚茂雄 セメント技術年報 XXVII 昭48
3) 原子力安全協会「試験研究要録報告書」