

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：51101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K07015

研究課題名(和文) 熱影響と吸着固定化性能を考慮した発熱性廃棄物のセメント固化技術の開発

研究課題名(英文) Development of Cement Solidification Technology for Exothermic Waste Considering Heat Effect and Adsorption Performance

研究代表者

庭瀬 一仁 (NIWASE, KAZUHITO)

八戸工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：00770942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライトを混入したセメント固化体は、低レベル放射性廃棄物の廃棄体に要求される圧縮強度を確保した。また、固化体の体積の半分をゼオライトが占める配合では、崩壊熱による発熱を模擬した環境においても、要求されるフレッシュ性状と圧縮強度を十分に有することが確認された。閉じ込め性能については、ゼオライトを混入したセメント固化体の実効拡散係数は、高温養生において、一般的なモルタルよりも低い値を示した。これは、ゼオライトがポゾラン反応のような化学反応を起こしているためと考えられる。また、フライアッシュを添加した供試体の実効拡散係数は、概ね $1E-13m^2/s$ オーダーの極めて低い値を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島第一原子力発電所では、事故により大量の放射性汚染水が発生している。この汚染水に含まれるセシウムは、ゼオライトに吸着して除去している。現在、セシウムを吸着したゼオライトは、二次廃棄物として保管されており、最終処分の方法を確立することが求められている。処分方法の確立に向けては、閉じ込め性能や力学的安定性、経済性を検討する必要がある。セメント固化技術は、従来の埋設処分の実績もあり、先述の要求を十分に満足できる方法として、選択肢の一つとされている。

本研究の学術的意義及び社会的意義は、以上の状況に応じたセメント固化技術の実現性検討に向けた研究を実施し、成果によりその実現性を確認できたことである。

研究成果の概要(英文)：As a result, it was confirmed that the cement solidified product can secure 1.5 N/mm² or more, which is an indicator of stability against falling and stacking of cement solidified product. Moreover, it was confirmed that the mix proportion in which the zeolite occupies half volume of the cement solidified product has sufficient required fresh property and strength property even in an environment simulating heat generation due to decay heat. As a result of experiment, the De of the cement solidification mixed with zeolite was smaller than normal mortar in high temperature curing. It is thought that this causes the chemical reaction that resembled a pozzolanic reaction by zeolite. In addition, the De of specimen which added fly ash showed an extremely low value of the $1E-13 m^2/s$ order in high temperature curing. Therefore, we confirmed that the high temperature curing promoted a pozzolan reaction and led to mass transfer resistance improvement by adding fly ash.

研究分野：原子力土木

キーワード：セシウム吸着ゼオライト セメント固化 放射性廃棄物処分 フライアッシュ 高性能AE減水剤 圧縮強度 細孔構造 実効拡散係数

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故に伴い廃炉に向けた技術開発が急務となっている。高放射性汚染水は、セシウム (以下、Cs) をゼオライトに吸着させて処理している。Cs は、発生量と被ばく線量低減の観点で最重要な核種であり、合わせて崩壊に伴う発熱性に配慮することが求められている。この発熱性は、最終処分施設の計画に重要であり、廃棄体中の Cs 濃度を制限するか、発熱が低減されるまでの中間管理 (最終処分における段階管理を含む) が想定される。

中間管理に当たっては、十分に温度低下が見込める期間に亘って物理的、化学的に安定した状態で保管される必要がある。この方法として、セメント固化技術は、ガラス固化やジオポリマーによる固化などと比較して経済性や製作性の観点で優れると考えられ、有力な選択肢の一つである。

わが国における放射性廃棄物処分は、すでに低レベル放射性廃棄物の処分が操業開始されている。低レベル放射性廃棄物は、発生量が多いため、安全性が確保されることはもとより、経済的にも合理的に処分されることが重要である。これまでの施設設計では、多くの研究成果があり、特に、低熱ポルトランドセメントとフライアッシュを併用した特殊モルタルの材料開発については、その施工実現性や長期の核種閉じ込め性が確認されている。

他方、石炭火力の副産物である石炭灰は、持続可能な社会の実現を目指した副産物利用の観点から、有効利用が期待される材料の一つである。近年、フライアッシュと水酸化アルカリ溶液を混練、水熱処理を施すことで、結晶性のゼオライトを多量に含有し優れた強度特性を有する人工ゼオライト生成型コンクリート (以下、人工ゼオライト) の製造技術開発が進んでいる。人工ゼオライトは、Cs の吸着性が高いことが知られており、放射性廃棄物の核種を吸着、固定化する材料として検討されている。

本研究は、以上の研究成果を踏まえ、発熱性廃棄物の安定固化の製作性向上と、最終的な処分方法を見据えた長期的な核種閉じ込め性能を実験により明らかにし、安全性の高い経済的な発熱性廃棄物のセメント固化技術を開発する。

2. 研究の目的

核種の閉じ込めを要求機能とするセメント系材料は、力学特性、低拡散性、吸着特性、長期劣化抵抗性などを評価する必要がある。他方、硬化段階で高温履歴を付与されたコンクリートは、その与えられた温度と期間に応じて水和生成物の鉱物組成や空隙構造などが変化する。

本研究は、発熱性廃棄物の貯蔵と処分に向けた検討の一環として、炉心冷却による高放射性汚染水の処理に伴って発生するセシウム吸着ゼオライトの貯蔵と処分を取り上げ、硬化時の高温履歴と水の放射線分解を考慮した充てん材の材料設計、模擬廃棄体作製、物性評価などにより、放射性廃棄物の貯蔵と処分の手法検討に資するセメント固化技術を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、セメント固化体の製作性、力学的安定性および長期的な核種閉じ込めシステムの成立性を検討し、放射性廃棄物の貯蔵と処分の手法検討に資するセメント固化技術を開発する。

研究方法は、高温環境でのセメント固化の製作性について、数種の充てん材配合により水和速度を変化させ、充てん性と均質性を確認する。また、Cs に対する吸着性能と充てん性を高めるための形態 (粒~球とする形状と粒径) の最適化を図り、人工ゼオライトの製造技術を開発する。その上で、硬化時の高温履歴と水の放射線分解を再現した模擬廃棄体を作製し、各種実験による物性評価や廃棄体の製作性を検討する。

4. 研究成果

研究実施計画に基づいて、固化体の製作性、固化体の力学安定性及び長期的な核種閉じ込めシステムの成立性検討を実施し、以下の成果を得た。

(1) 固化体の製作性及び力学安定性 (製作性を満足するフレッシュ性状の供試体におけるゼオライト混合率と圧縮強度の相関)

圧縮強度試験結果を Fig.1 に示す。圧縮強度は、ゼオライト混合率の増加に伴い減少することが確認された。また、封緘養生では、長期材齢において強度低下が発生した。一方、フライアッシュの混合により、強度特性が向上した。このことから、ゼオライトを固化する場合においても、フライアッシュを使用することの有効性が確認された。総じて、セメント固化体は、すべての配合で、養生条件によらず十分な強度を有することが確認された。

流動性の検討により、実用性を有するフレッシュ特性の指標を、フロー値 150mm と定めた。そして、ゼオライト混合率は、確実な充填性を得るために 200%とした。化学混和剤の検討により、フロー値は、MG よりも ME を使用した場合に大きくなった。また、フロー値は、フライアッシュと MXS の使用により低下する傾向も

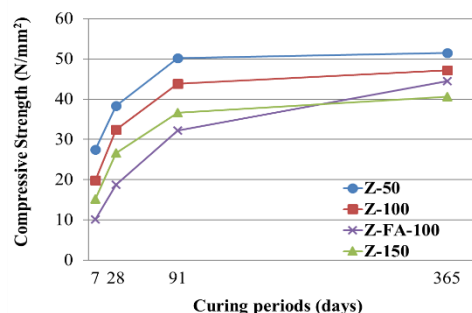


Fig.1 Result of compressive strength test (Water curing)

示した。加えて、MXS を添加した封緘養生の圧縮強度は、水中養生に比べて大きく減少した。この結果から、MXS の効果により強度発現を促進させるためには、一定量の水分が必要であると推測される。

(2) 長期的な核種閉じ込めシステムの成立性検討（模擬廃棄体の細孔構造や実効拡散係数）

供試体は、発熱性を模擬するため高温養生を施した。養生温度は 20°C、50°C、80°C、養生期間は 1 ヶ月、3 ヶ月とした。実施した試験は、電気泳動による塩化物イオンの実効拡散係数測定及び、関連情報として、水銀圧入式ポロシメータを用いた細孔径分布の測定、TG-DTA による水酸化カルシウム量の推定である。

実効拡散係数の測定結果を Fig. 2 に示す。実験の結果、ゼオライトを混入したセメント固化体の実効拡散係数は、高温養生において、Mortar よりも低い値を示した。これは、ゼオライトがポズラン反応のような化学反応を起こしているためと考えられる。また、フライアッシュを添加した供試体の実効拡散係数は、概ね $1E-13$ オーダーの極めて低い値を示した。

この結果より、フライアッシュを添加することで、高温養生が、ポズラン反応を促進し、物質移動抵抗性の向上に繋がることが確認された。しかし、細孔径分布の結果では、実効拡散係数との整合性が得られなかった。この理由としては、実効拡散係数に影響しない空隙の存在や、高温の付加により内部構造が変化していることが考えられる。

以上の実験結果により、発熱性廃棄物の安定固化の製作性向上と、最終的な処分方法を見据えた長期的な核種閉じ込め性能について、十分に可能性があることを明らかにし、安全性の高い経済的な発熱性廃棄物のセメント固化技術の開発に資する研究成果を得ることができた。

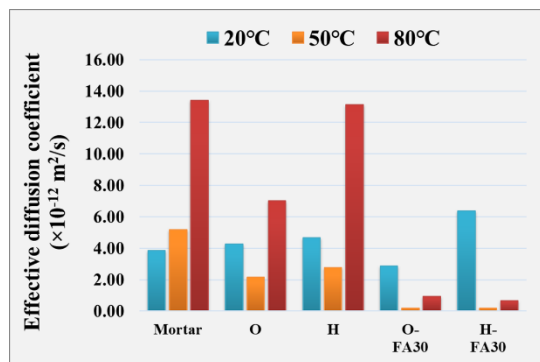


Fig.2 Effective diffusion coefficient (1 month)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 馬渡 大壮、庭瀬 一仁、佐藤 正知	4. 巻 71
2. 論文標題 セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術における早強セメントとフライアッシュ併用系充填材の物性評価	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 653 ~ 660
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.14250/cement.71.653	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 須藤大空，庭瀬一仁
2. 発表標題 セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術に関する基礎研究～化学混和剤によるセメント固化体の製作性及び力学安定性への影響～
3. 学会等名 セメント協会 第72回セメント技術大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Imabuchi and Kazuhito Niwase
2. 発表標題 COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT SOLID FORM MIXED WITH ZEOLITE FOR SOLIDIFICATION OF CESIUM ADSORBED ZEOLITE
3. 学会等名 43rd Conference on Our World in Concrete & Structures（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taisei SAKAI and Kazuhito NIWASE
2. 発表標題 Basic Study of Cement Solidification Technology for Solidification of Cesium Adsorbed Zeolite Evaluation of Microscopic Structure of Cement Solidification
3. 学会等名 8th Int. Conf. on Geotechnique, Construction Materials and Environment（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sora SUTO and Kazuhito NIWASE
2. 発表標題 Basic Study of Cement Solidification Technology for Solidification of Cesium Adsorbed Zeolite ~ About Influence on Manufacturability and Strength of Cement Solidification by Chemical Admixture ~
3. 学会等名 8th Int. Conf. on Geotechnique, Construction Materials and Environment (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋本龍, 庭瀬一仁
2. 発表標題 発熱性セメント固化廃棄体の模擬供試体による圧縮強度の熱影響評価
3. 学会等名 平成30年度土木学会北海道支部論文報告集第75号 G-06
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 酒井大誠, 庭瀬一仁
2. 発表標題 高温養生したフライアッシュ併用ゼオライト混入セメント固化体の物質移行抵抗性の評価
3. 学会等名 平成30年度土木学会北海道支部論文報告集第75号 G-07
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今淵敦史, 庭瀬一仁
2. 発表標題 セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術に向けたゼオライト混合固化体の圧縮強度
3. 学会等名 平成30年度土木学会北海道支部論文報告集第75号 G-08
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川守田祥吾, 庭瀬一仁
2. 発表標題 セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術確立の基礎研究
3. 学会等名 NDEC-4 (The Fourth Conference for R&D Initiative on Nuclear Decommissioning Technology by the Next Generation)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 酒井大誠, 庭瀬一仁
2. 発表標題 高温養生したフライアッシュ併用ゼオライト混入セメント固化体の物質移動抵抗性及び内部空隙の評価
3. 学会等名 NDEC-4 (The Fourth Conference for R&D Initiative on Nuclear Decommissioning Technology by the Next Generation)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 馬渡 大壮, 庭瀬 一仁, 長谷川 章
2. 発表標題 セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術に向けたゼオライトを混入した固化体の空隙構造評価
3. 学会等名 土木学会北海道支部 平成29年度年次技術研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 酒井 大誠, 馬渡 大壮, 庭瀬 一仁
2. 発表標題 セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術に関する基礎研究 ゼオライト混入セメント固化体の物質透過性評価
3. 学会等名 土木学会北海道支部 平成29年度年次技術研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 須藤 大空, 今淵 敦史, 庭瀬 一仁
2. 発表標題 セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術に関する基礎研究～化学混和剤によるセメント固化体の製作性及び力学的安定性への影響～
3. 学会等名 土木学会北海道支部 平成29年度年次技術研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今淵 敦史, 須藤 大空, 庭瀬 一仁
2. 発表標題 セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術に向けたゼオライト混合固化体の圧縮強度測定
3. 学会等名 土木学会北海道支部 平成29年度年次技術研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 庭瀬 一仁, 酒井 大誠, 馬渡 大壮
2. 発表標題 セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術に向けた ゼオライトを混入した固化体の設計に関する基礎研究
3. 学会等名 原子力学会 2018年春の年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 須藤大空, 庭瀬一仁
2. 発表標題 セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術に関する基礎研究～化学混和剤によるセメント固化体の製作性及び力学安定性への影響～
3. 学会等名 セメント協会 第72回セメント技術大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	山本 武志 (YAMAMOTO TAKESHI) (30371545)	一般財団法人電力中央研究所・地球工学研究所・上席研究員 (82641)	