一般論文

液状放射性廃棄物のゲル化について (I)

—アクリルアミド・ポリマーゲル生成に対する
共存化学成分の影響—

寺 島 泰*

(1971年1月30日受理)

On the Gelation of Liquid Radioactive Wastes —Influence of the Typical Chemical Components of the Wastes on the Formation of Crosslinked Acrylamide Polymer Gels—

Yutaka TERASHIMA*

With a view to applying the copolymerization of acrylamide with acrylamide-glyoxal condensate to the stabilization of liquid radioactive wastes into gel for safe disposal or storage, several experiments were carried out on the influence of typical chemical components of the wastes on the copolymerization. The results were promising, and it was deduced that many of the liquid wastes such as the concentrates from evaporation and chemical sludges from flocculation processes could be transformed into stable polymer gels without any operational difficulties using a small quantity of gel-forming reagents.

I 緒 言

最終処分を前提として放射性廃液を処理する方法の一つとして、廃液をゲルないしゼリー化させる方法が考えられる。通常、ゲル体の物理的な安定性はきわめて低い、液状であるよりも処分にいたる間の取扱い時の安全性は高く、また弾性に富むため投棄容器に破壊が生じた場合でもゲル体が破碎され、表面積が増大するという可能性は少ない。したがって、化学的安定性、特に放射性核種を許されうる限度内に保持する能力があれば、処分後における安全性も確保しうるといえる。

ゲル生成法にはいろいろのものがあ、たとえば珪酸コロイドや寒天、ゼラチンなどのコロイド液が単なる凝結によってゲルを形成すること、ポリアクリルアミドその他の分子コロイド液や高分子水溶液が、ホルムアルデヒドその他の化学物質と反応してゲルを形成すること、

またある種のモノマーや低度重合体水溶液が重縮合反応によってゲルまたは固体を形成することなどが知られている。しかし、放射性廃液をゲル化する場合には、ゲルを形成する素材の凝結や化学反応に対する多種多量の溶存塩、不溶物の影響が問題であり、こうしたゲル化条件や生成ゲルの安全性、ゲル生成による増容などの点から判断すると、多成分組成の放射性廃液をゲル化させるに適した方法は多くはないようである。

放射性廃液を処分するためにゲル化するという試み自体きわめて例が少ないが、White と Lahaie¹⁾ は、合成廃液に珪酸ナトリウム（水ガラス）を添加してゲル化を試みている。珪酸ナトリウムの濃度10%以上の水溶液は、アルミン酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、塩化カルシウム、珪フッ化ナトリウムと酸性物質などが共存し、pHが9.5~11であると容易にゲル化する。一般に珪酸塩は水溶液中でアルカリ金属（Li, Na, K, Rb, Cs）やアルカリ土類金属（Mg, Ca, Sr, Ba）、希薄溶液で加水分解するその他の金属塩などと反応し、珪酸ゲルを分離生成するが、放射性廃液の場合には含まれる可溶性金属

* 金沢大学工学部土木工学教室：石川県金沢市小立野（〒920）
Dept. of Civil Eng., Faculty of Eng., Kanazawa University;
Kodatsuno, Kanazawashi, Ishikawa-ken.

塩が珪酸塩と反応することになる。この方法では、廃液中成分との反応が基礎になることが利点でもあり、同時にゲル生成が廃液組成によってきわめて影響されるという点では欠点でもある。また珪酸ゲルは解膠剤で再び分散されるように、化学的安定性が高いとは認め難い。

セメントも含珪酸塩物質であり、硬化の前段階ではゲル状を呈する。筆者は、セメントと水酸化アルミニウムスラッジ、水酸化第2鉄スラッジなどとの混合体は、配合によってはゲルを形成することを確かめているが、珪酸ソーダ使用の場合と同様に、ゲル化による増容が比較的大きく、化学的安定性が低い。

一方、モノマーや低度重合体水溶液から、水溶液重合によって生成される有機ゲルのうちには、生成反応の安定性、生成ゲルの化学的安定性の良好なものが見出されており、ある種のものは土質安定や漏水防止に近年用いられつつあるが、このような、いわゆる含水硬化樹脂の利用も検討に値するものと考えられる。この場合の技術的問題としては、廃液中化学成分のゲル生成に対する影響や生成ゲルの物理化学的安定性、特に放射性核種をゲル内に安定に保持する能力の有無などがあるが、ここで

はまず、ゲル化による増容を低くおさえるという観点からゲル生成法を選び、その方法についてゲル生成に対するいくつかの化学成分の影響を検討した。

Ⅱ 実験方法

1. ゲル生成方法

含水硬化樹脂の製法のうちわが国において工業的に開発されているものに、アクリルアミド、アクリル酸塩、ポリアミンを主剤とする方法²⁾がある。このうちアクリル酸塩、ポリアミンを主剤とするものは、薬剤の大部分を水溶液状態で用いるため、ゲル化による増容を最低限度に止めるという観点から、実験には固体状態で使用できるアクリルアミドを主剤とする方法を採用した。

N社の開発によるこの方法³⁾は、アクリルアミドとアクリルアミド・グリオキザール縮合物、他の架橋剤とを過硫酸アンモニウムを触媒として水溶液共重合させるものであるが、通常は反応を活性化、促進するためにジメチルアミノプロピオニトリルを、またゲル化時間を調節するために赤血塩を少量用いる。これらの性状をTable. 1 に示す。

Table 1 Chemicals for gelation

Chemicals	State	Specific gravity	Function
Acrylamide and crosslinking monomer	Crystalline powder	0.56	Monomer for copolymerization
Ammonium persulfate	Crystalline powder	1.98	Catalyzer
Dimethylaminopropio-nitrile	Liquid	0.87	Promoter
Potassium ferricyanide	Crystalline powder	1.89	Inhibitor

実験操作はつぎの通りである。まずゲル化しようとする液 40 ml を取り、これにアクリルアミドと架橋剤(以下共重合剤とよぶ)を 50 ml に対して所定の濃度(3~10%)となるように、またジメチルアミノプロピオニトリル(以下促進剤という)を 50 ml に対して0.4~2%の濃度となるよう添加し、じゅうぶんに攪拌して薬剤を溶解させたものをA液とした。さらにB液として、ゲル化しようとする液 10 ml に過硫酸アンモニウム(以下開始剤)を、50 ml に対して0.5~1%の濃度となるように溶解させたものを調製した。A、B両液の混合液は反応が正常に進行すればある時間後に急速にゲル化するが、ゲル化時間が極端に短い場合にはあらかじめ調製した1%濃度の赤血塩溶液(以下抑制剤という)をA液に適量添加することによってゲル化時間を調節した。

2. 廃液中化学成分

ゲル生成反応に対する影響を調べるために用いた化学成分は、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、硝酸アルミニウム、硝酸第二鉄、硝酸アルミニウムおよび硝酸第二鉄の水溶液にこれらと等規定濃度となるよう水酸化ナトリウムを加えて生成せしめた水酸化アルミニウムと硝酸ナトリウムの混合物、水酸化第二鉄と硝酸ナトリウムの混合物、さらに実際の廃水処理によって生じた水酸化第二鉄の濃縮スラッジをとりあげた。濃縮スラッジは京都大学原子炉実験所の廃棄物処理施設において生成されたものであるが、凝集沈殿処理および凍結再融解処理によって高度に脱水濃縮されており、含水率は約75%である。

濃縮スラッジを除く化学物質の濃度は $0.5 \sim 4\text{M/l}$ とし、上述の方法によってゲル化するとともに、ゲル化時間を測定し生成ゲルの性状を観察した。なお硝酸アルミニウム、硝酸第二鉄については水酸化ナトリウムを添加して変化させたもの、また蒸留水に塩酸、水酸化ナトリウムを添加して pH を変化させた場合についても同様な検討を加えた。

Ⅲ 実験結果と考察

1. ゲル生成のための薬剤配合条件の検討

良好な性状のゲルを生成させるためには、ある一定濃度以上の共重合剤、開始剤、促進剤が必要である。共重合剤濃度を 2.5, 5, 10% 開始剤濃度を 0.25, 0.5, 1% とし、促進剤濃度を 0~2.5% まで変えて水温 21°C の水道水をゲル化すると、共重合剤濃度が 25% の場合、開始剤濃度が 0.25% の場合、促進剤濃度が 0.2% 以下の場合、3 種の薬剤の配合をどのようにとってもゲルが生成されないか、あるいは良好な性状のゲルが得られない。良好な性状のゲルが得られる配合のもとでは、促進剤および開始剤濃度が高くなると、Fig. 1 に示すようにゲル化時

Fig. 1 Change of gelation time with the concentrations of catalyst and promoter

間が短縮されるが、生成ゲルの性状はほぼ同一である。共重合剤の濃度が高くなる場合にも幾分短縮されるが、開始剤、促進剤濃度に影響される割合よりも小さい。一方、共重合剤濃度の増加によってゲルの強度は大幅に向上する。以上の結果から、通常の水をゲル化させるための薬剤の最低濃度は、共重合剤、開始剤、促進剤につい

てそれぞれ約 5%, 0.5%, 0.4% 程度であると推定される。またゲルの強度を高めるためには、ゲル固相構成物質である共重合剤濃度を高める必要があるが、ゲル化時間を問題としない場合、ゲル生成反応の触媒である開始剤、促進剤の濃度は必ずしも大きくとる必要はないといえる。

2. ゲル生成に対する共存化学成分の影響

代表的な可溶性の塩類、難溶性水酸化物を含む液や、実廃水処理によって生成されたスラッジをゲル化した場合の、ゲル生成状態、ゲル化時間を Table. 2 に示す。共重合剤の濃度が 3, 4% の時には、開始剤、促進剤を幾分過大な濃度、すなわちともに 1% としても、粘性をもった流動体となるか、振とうによって破壊されシネリシスを生じるような不安定なゲルを生成するものがほとんどである。しかし、4 モル濃度の硝酸ナトリウム、2 モル濃度の塩化カルシウム、1 モル濃度のリン酸二水素ナトリウム溶液は、共重合剤濃度 4% の場合に幾分安定な弾性ゲルを生成する。また凝集沈殿処理によって生成され、凍結再融解法によって濃縮された水酸化第二鉄のスラッジの場合は、A, B 液の混合と同時に局部的にゲル化が始まるが、均質なゲルが生成されず、しかもシネリシスが大である。共重合剤濃度が 5% の場合は、凝集沈殿処理によって生成された水酸化第二鉄スラッジを含めてほとんどすべてが安定な弾性ゲルを生成する。ただし、0.5 モル濃度の水酸化アルミニウムと 1.5 モル濃度の硝酸ナトリウムとの混合液は、上記の溶液のゲルに比べると幾分安定性と弾性が低い。4 モル濃度の硝酸ナトリウム溶液が安定なゲルを生成することから考えて、不溶物である水酸化アルミニウムの特性によるものと思われる。また水酸化第二鉄の濃縮スラッジは、A, B 液の混合攪拌中にゲル化するために塊状に分離する。

つぎに共重合剤濃度は 5% とし、開始剤、促進剤濃度をともに 0.5% に低下させた場合は、全体にゲル化時間は遅延されるが、開始剤、促進剤濃度が 1% の場合と同様な性状のゲルが生成される。またいずれの場合においても、生成ゲルの性状は、水道水を同一条件下でゲル化したものに比べて幾分安定である。すなわち、水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄の濃縮スラッジを除けば、共存する化学成分はゲルをより安定させる作用を持っているといえる。化学成分の相異によってゲルの性状がほとんど異なること、また硝酸ナトリウム、塩化カルシウムの場合は、共重合剤濃度が 4% であっても塩濃度が高いとゲルが安定化することなどから考えて、ゲル固相との化学的な相互作用も否定はできないが、化学成分を含むことにより同一体積の水に比べて実質的な水量が幾分

Table 2 State of the gels containing salts and thier gelation time

Salts	Conc. (M)	pH	Conc. of monomer, catalyzer, and promotor (%)			
			3, 1, 1	4, 1, 1	5, 1, 1	5, 0.5, 0.5
NaNO ₃	1	6.15	flowable	10 sec, plastic, very unstable	10 sec, elastic, stable	30 sec, elastic, stable
	4	6.23	20 sec, plastic, very unstable	20 sec, elastic,	10 sec, elastic, stable	20 sec, elastic, stable
NaCl	1	6.15	flowable	40 sec, plastic, very unstable	20 sec, elastic, stable	30 sec, elastic, stable
NH ₄ Cl	1	5.56	flowable	1 min, elastic, unstable	15 sec, elastic, stable	30 sec, elastic, stable
Na ₂ SO ₄	1	6.30	flowable	2 min, elastic, unstable	20 sec, elastic, stable	20 sec, elastic, stable
NaH ₂ PO ₄	1	3.60	15 min, plastic, very unstable	2 min, elastic	30 sec, elastic, stable	50 sec, elastic, stable
CaCl ₂	1	5.75	flowable	1 min, plastic, very unstable	25 sec, elastic, stable	30 sec, elastic, stable
	2	5.66	30 sec, plastic, very unstable	10 sec, elastic	10 sec, elastic, stable	20 sec, elastic, stable
Al(OH) ₃ + NaNO ₃	0.5 1.5	7.55	flowable	8 min, plastic, very unstable	2 min, elastic,	2 min, elastic,
Fe(OH) ₃ + NaNO ₃	0.5 1.5	6.77	flowable	5 min, elastic, unstable	45 sec, elastic, stable	1 min, elastic, stable
*Fe(OH) ₃ Sludge			flowable	6 min, elastic, unstable	30 sec, elastic, stable	50 sec, elastic, stable
**Fe(OH) ₃ Conc. sludge			20 sec, plastic, very unstable	5 sec, plastic, segregate	5 sec, elastic, segregate	5 sec, elastic, segregate
Tap water		6.98	flowable	1 min, plastic, very unstable	35 sec, elastic,	45 sec, elastic,

* ; Produced from the low-activity waste water treatment process at the Research Reactor Institute of Kyoto University

** ; Concentrated by freezing and thawing to about 75% water content

少なくなり、したがってまた実質的な水に対する共重合剤濃度が幾分高くなるという物理的な原因によるものと考えられる。

ゲル化時間は水酸化第二鉄の濃縮スラッジを除けば20~60秒であって、ゲル化操作に支障を来すことはないが、ゲル化を遅延させる必要のある場合には抑制剤を用いることができる。**Fig. 2** は4規定の硝酸カルシウム、硝酸ナトリウム溶液のゲル化が抑制剤濃度の増加に伴って遅延される様子を示したものであるが、抑制剤濃度の高い場合にはゲルの性状が幾分そこなわれる。

水酸化第二鉄の濃縮スラッジは、上述のような薬剤配合のもとでは他の化学成分の場合に比べてゲル化が急速であり、均質なゲルが得られないが、抑制剤を用い、触

Fig. 2 Change of gelation time with the concentration of inhibitor

媒量を減らすことによってゲル化が可能である。すなわち、共重合剤濃度が5%の場合、促進剤を用いずに開始剤濃度を1%、抑制剤濃度を0.05~0.2%とすると、ゲル化時間は5~30秒となって、ほぼ均質な弾性ゲルが得られる。抑制剤濃度が0.2%以上では、ゲルの強度が低下するとともにシネリシスが大きくなる。水や他の塩溶液をゲル化する場合に上記のような抑制剤濃度を採用すると、安定なゲルが得られないが、水酸化第二鉄の濃縮スラッジの場合には反応促進の触媒作用が大きいのか、あるいは赤血塩による抑制作用が阻害されているものと考えられる。

3. ゲル化に対する水素イオン濃度、アルミニウムおよび鉄イオンの影響

Fig. 3 は、水道水および1モル濃度の硝酸アルミニウム、硝酸第二鉄溶液のPHを塩酸および水酸化ナトリウムによって調整し、共重合剤濃度を5%、開始剤および促進剤濃度をともに0.5%としてゲル化させた場合のゲ

メて悪くなる。安定なゲルが得られるpH領域は7以上であって、pH5では強度も低く、シネリシスが大きい。したがって、アルミニウムや鉄イオンを含む液をゲル化する場合には、pH調整によってそれらを水酸化物に変化させておくことが必要である。

IV 結 論

アクリルアミドを主剤とする含水硬化樹脂生成法を放射性廃液のゲル化に適用することを試み、ゲル生成に対するいくつかの化学成分の影響を検討した。塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウムなどはゲル生成を化学的に阻害することではなく、またアルミニウム、鉄なども水酸化物として存在すれば阻害作用を示さず、通常5%以上の濃度の共重合剤と少量の触媒、反応抑制剤を使用することによって、塩溶液やスラッジを安定にしかも簡単な操作でゲル化することができた。他の多くの化学物質、特に金属イオンや酸化あるいは還元性物質の影響など、検討すべきことは多いが、含水硬化樹脂の製法を濃縮放射性廃液やスラッジ類のゲル化に適用することは、技術的には多くの場合に可能であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) J. M. White and G. Lahaie; Ultimate fission product disposal 11. The disposal of moderately radioactive solutions in a cement mortar, AECL-1085, Chalk River, (1960).
- 2) 野田道宏: 含水硬化樹脂の生成と漏水防止への利用, 用水と廃水, 7(11), 13(1965).
- 3) 交野政明: ケミカルグラウト「日東SS」について, 用水と廃水, 7(11), 71(1965).

Fig. 3 Influence of Al^{3+} , Fe^{3+} and H^+ on gelation

ル化時間の変化を示したものである。水道水の場合は、pH 6 以下ではゲル化が遅延されるが、生成ゲルの性状は pH 5~9 の範囲で安定である。一方、硝酸アルミニウム、硝酸第二鉄が共存する場合には、アルミニウム、鉄がイオンとして存在する pH の低い領域でゲル化時間が急激に大きくなるとともに、生成ゲルの安定性がきわ