

2021年3月10日（水）

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業
成果報告会資料

燃料デブリ取り出しを容易にする ゲル状充填材の開発

大阪大学大学院工学研究科 環境エネルギー工学専攻
○牟田浩明*、秋山庸子、大石佑治
日比野航己（学生アルバイト）

（アドバイザー）東京電力HD 溝上伸也
（研究協力者）大阪大学 北田孝典

*経済産業省出向中

概要と研究目標

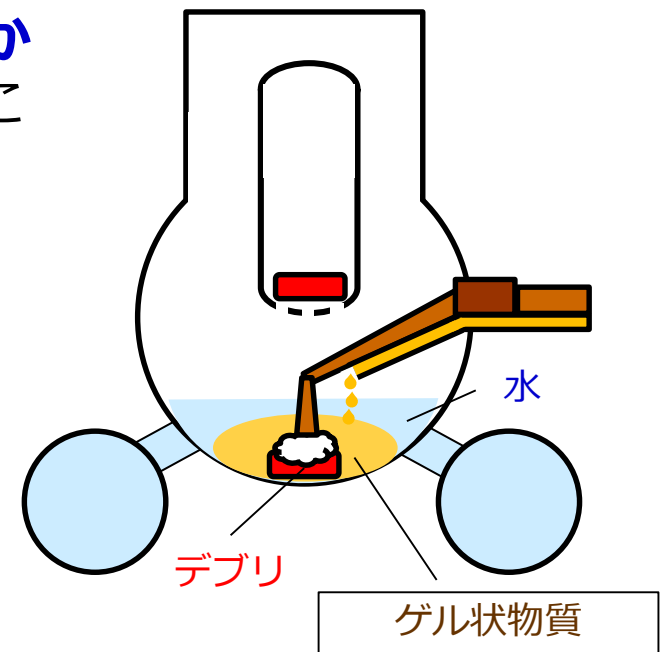
燃料デブリの取り出しにおいては、**取り出し時に生じるダスト・ヒュームの拡散を抑制し、また作業時の被ばく量を低減することが重点課題**としてあげられている*。

このために圧力容器・格納容器を冠水させることが望ましいが、現在両容器が閉じ込め機能を喪失しており、水による充填が難しい。また固化による閉じ込めは、廃棄物量を増加させる。

そこで本研究では、**粘土鉱物・高分子などからなるゲル状物質をデブリ上に塗布する****ことによるダスト拡散抑制を提案する。

本技術の実現を目指し、以下を研究目標とする。

1. ゲル状物質の特性評価に基づき、適用しうる**ゲル状物質を選定**する
2. 作業性も考慮して**本手法の妥当性を検証**する

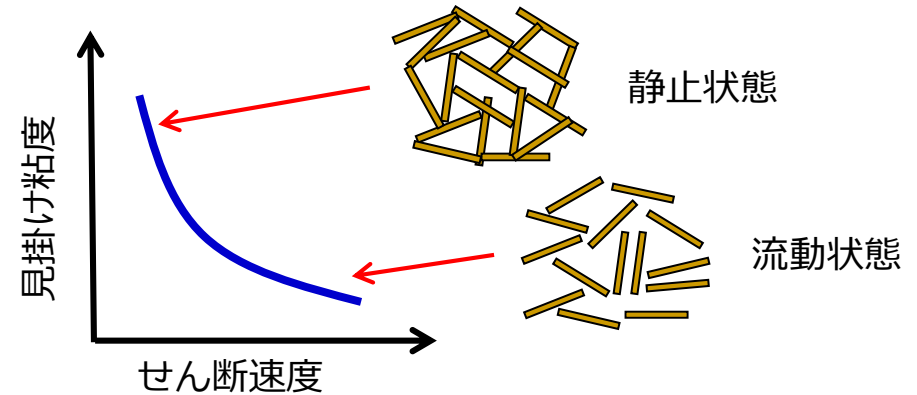
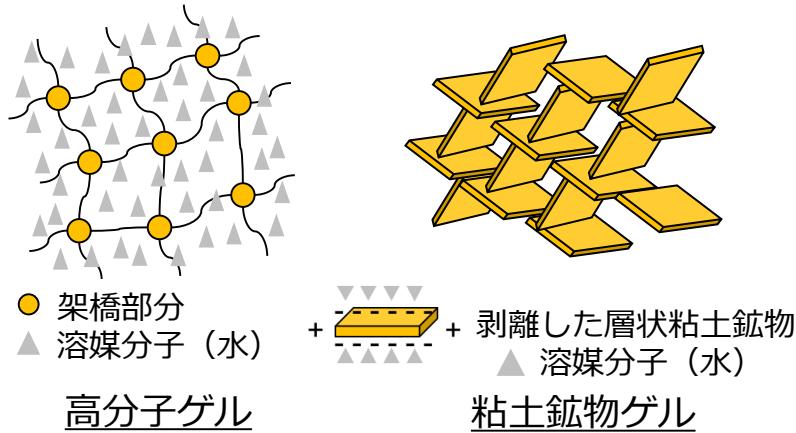


*日本原子力研究開発機構 廃炉に関する基礎・基盤研究の課題リスト(2018.2.26)

**H30年度結果を踏まえ、ゲルの充填シナリオは対象外とした

ゲル状物質の適用、チキソトロピー

ゲル：分散質のネットワーク構造によって高い粘性を持ち、一部は
チキソトロピーを示す



チキソトロピー：せん断応力をかけ続けると粘度が低下し、止めると粘度が元に戻る特性

→ 静止時は流動性を示さないため漏れ出さず、デブリ等切削時は低粘性液体状となり、切削などの作業を妨げないことが期待される

いくつかのゲルの特性（○×は発表者主観による）

種類	照射耐性*	安全性	耐熱性	廃棄物量
無機系（粘土鉱物、ケイ酸塩等）	◎	○	△～○	△～×
天然高分子系（カゼイン等）	×（分解型）	△	×	○
半合成高分子系（セルロース等）	×（分解型）	×	×～△	○
合成高分子系（ポリビニル系、ポリアクリル酸系等）	△（架橋型）	△	×	○

本研究で
着目

無機系:密度から
粘土鉱物に着目

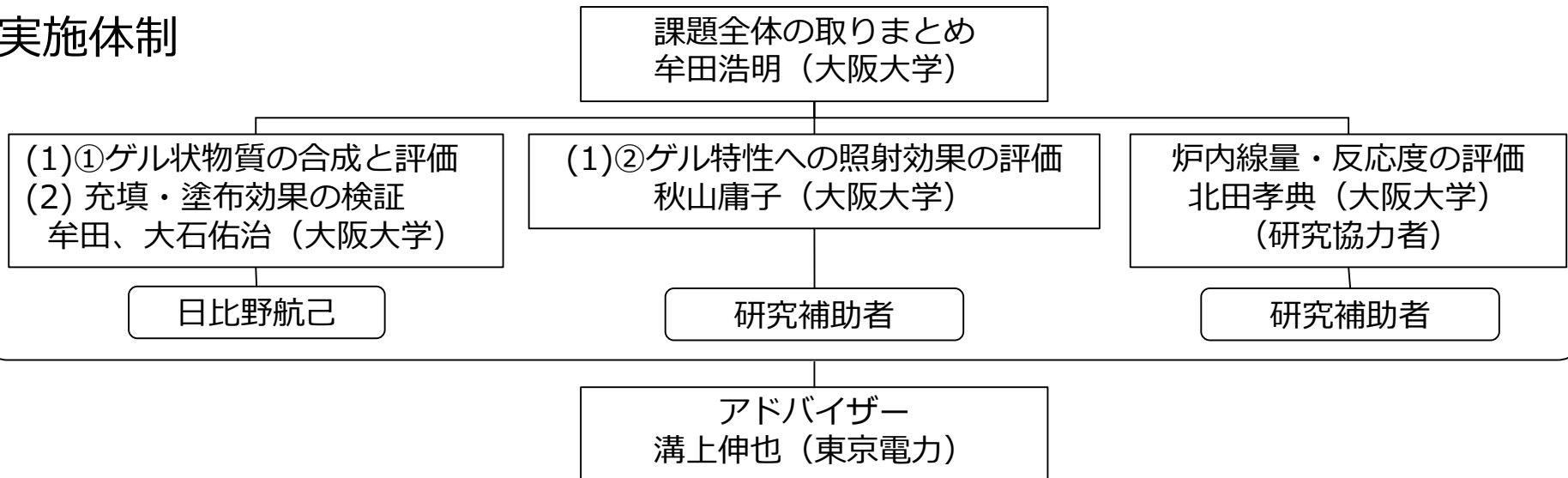
全体計画と実施体制

4/17

全体計画

研究項目	年度	H30	R1
		要素研究フェーズ（妥当性評価）	
(1) ゲル状充填・塗布材の開発		試作と評価	合成・試験評価まとめ
① ゲル状物質の合成と評価		試作と評価	試験評価まとめ
② ゲル特性への照射効果の評価			
(2) 充填・塗布効果の検証		模擬試験	模擬試験 空間線量率・反応度評価
(3) 研究推進		研究打ち合わせ、まとめ	

実施体制



合成・評価・解析ともに同機関で実施するため、密な連携が行えた

(1)ゲル状充填・塗布材の開発 ①合成

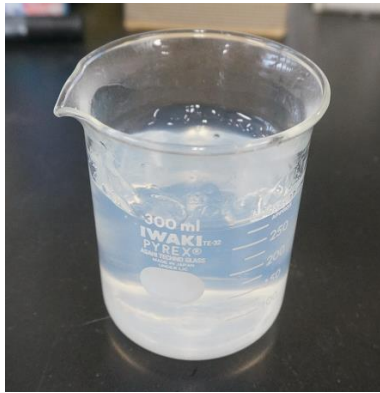
ゲル主原料の検討 (H30)

- ・クニミネ工業株式会社製の合成粘土鉱物スメクトンSWF®（透明、高粘度）およびスメクトンST®（高透明性）のゲルを合成

スメクトンSWF組成： $\text{Na}_{0.33}(\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$

スメクトンST組成： $\text{Na}_{0.33}\text{Si}_4\text{Mg}_{2.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

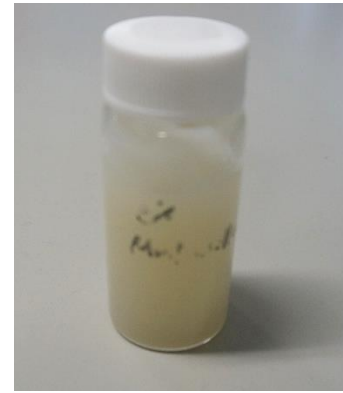
- ・5 %PVA-ホウ酸ゲルを合成



2 wt%スメクトン
STゲル



2 wt%スメクトン
SWFゲル



(参考)3 wt%
モンモリロナイトゲル



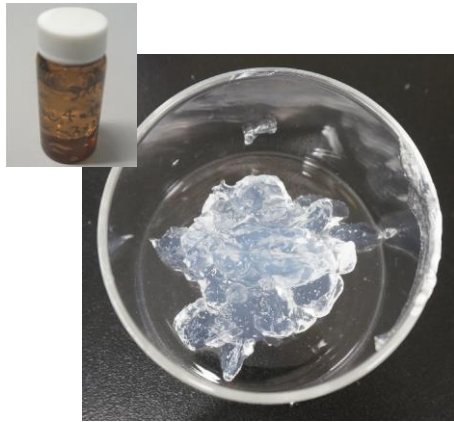
5%PVA-ホウ酸ゲル

(1)ゲル状充填・塗布材の開発 ②照射効果

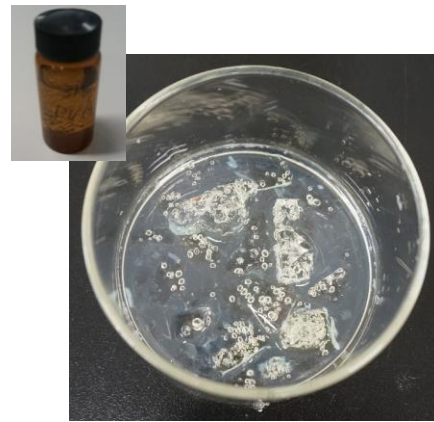
ゲル主原料の検討：照射試験（H30）

4 wt%スメクトンSWFゲルおよびPVAゲルを ^{60}Co - γ 線試験照射

照射温度：室温、照射量：3 MGy、照射率：1 MGy/day ($\approx$ 42 kGy/h)



照射後4 wt%スメクトン
SWFゲル



照射後PVAゲル

- ・ いずれも内部に気泡が見られた
- ・ 粘土鉱物（スメクトン）ゲルについては外観の変化はなかった
- ・ PVAは固体と液体に分離し、酢酸臭が生じた

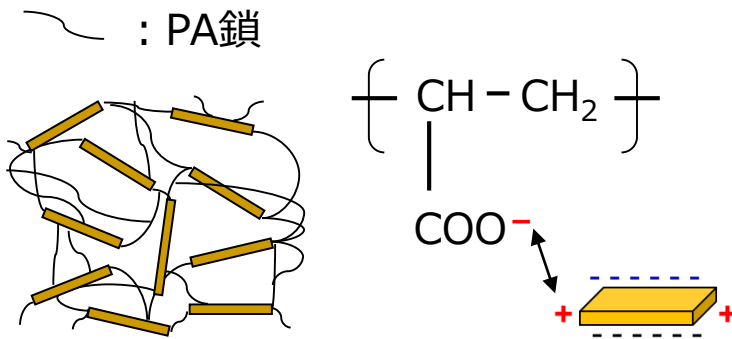
- ・ ゲルの主原料として、**高分子系の使用は難しい**と考えられる
- ・ **粘土鉱物ゲルは十分な照射耐性を有する**

（調査機材の照射耐性として、10 Gy/hで100時間を耐えることが想定されている）

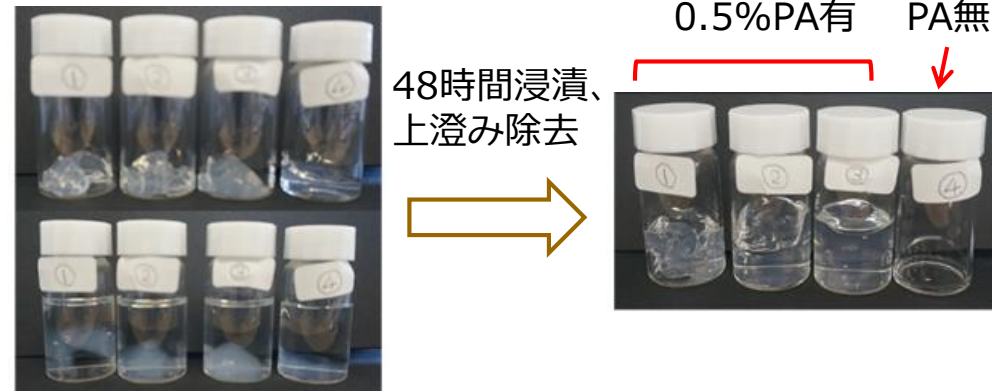
(1)ゲル状充填・塗布材の開発 ①合成

耐水性の向上：粘土鉱物－PA複合ゲルの作製（H30）

粘土鉱物は冷却水に溶出してしまう → 有機物との複合化に着目



想定する粘土鉱物－PA複合ゲルの構造



複合ゲルの水への浸漬試験

耐水性向上のため、粘土鉱物（スメクトンST）にポリアクリル酸ナトリウム（PA、東亜合成製アロンビス®、分子量200-300万）を加えた複合ゲルを作製した

→ 複合ゲルは、水への浸漬により膨張するものの、未照射条件では溶けださない

(1)ゲル状充填・塗布材の開発 ②照射効果

8/17

粘土鉱物-PA複合ゲルの照射試験 (R1)

複合ゲルの耐水性について、照射の影響を評価した

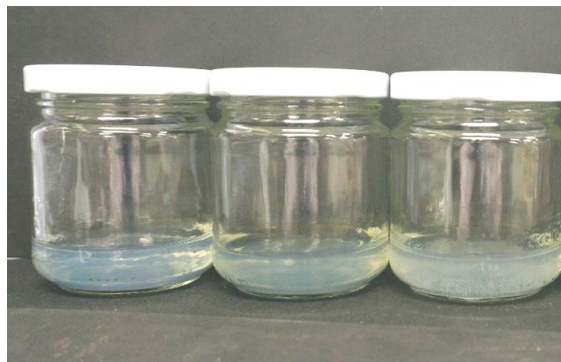
照射量： 1MGy

2MGy

3MGy



照射



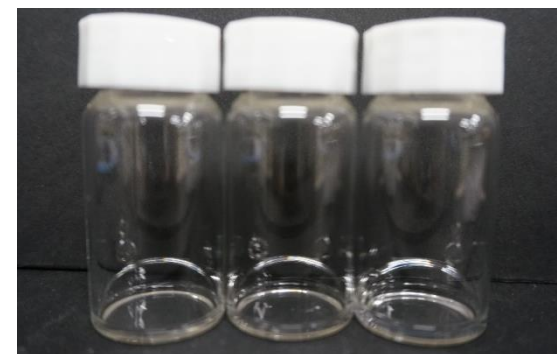
浸漬
試験



1MGy

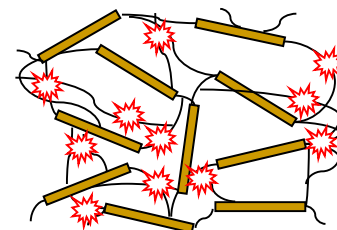
2MGy

3MGy



2wt%スメクトンST+0.05wt%PA複合ゲルの外観 (左) 照射前 (中) 後 (右) 浸漬・上澄み除去後

- ・ 1MGy照射試料でも全て水に溶出し、耐水性が失われた
- ・ 追加試験により、数kGyの照射でも水に溶出することがわかった
- ・ PA（アロンビス、分子量200万~300万）が照射により分解したためと思われる



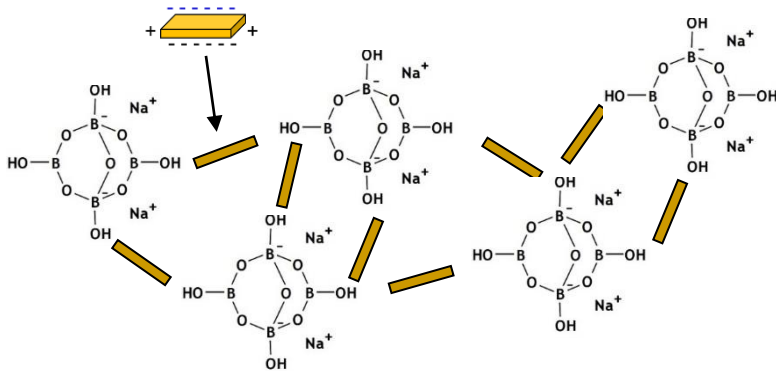
— : PA鎖

★ : 照射による切断

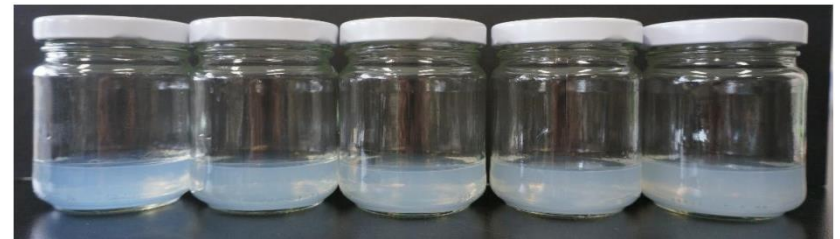
(1)ゲル状充填・塗布材の開発 ①合成②照射効果 9/17

耐水性・照射耐性の向上：粘土鉱物－ホウ砂複合ゲルの作製

無機添加物としてで、**ホウ砂** $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ に着目
スメクトンST-ホウ砂複合ゲルを合成し、1 MGyの照射を行った



想定される粘土鉱物－ホウ砂複合ゲルの構造



2wt%スメクトンST+x wt%ホウ砂複合ゲル
(左からx=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0)



照射後2wt%スメクトンST+ホウ砂複合ゲル（左）浸漬前（右）浸漬・上澄み除去後

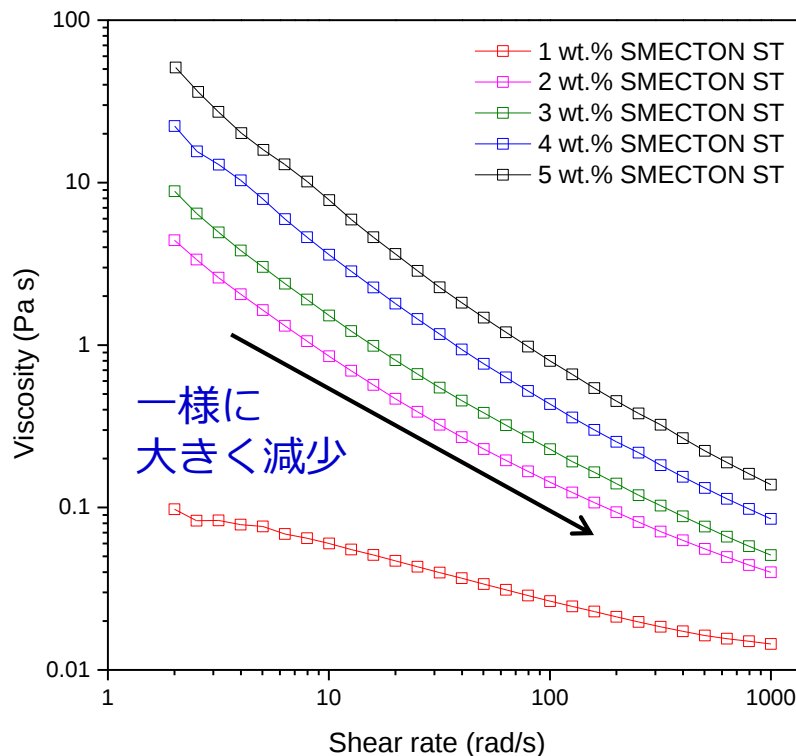
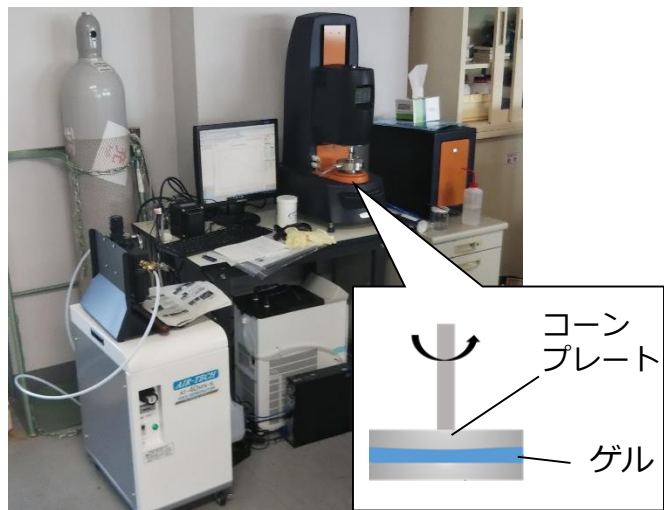
ホウ砂添加により、照射に対しても安定な耐水性ゲルが得られた

(1)ゲル状充填・塗布材の開発 ①物性評価

10/17

粘度・チキソトロピー測定 (H30-R1)

装置を購入、粘度のせん断速度依存性を測定した



水あめ
↑
マヨネーズ
↓
サラダオイル
↓
機械油

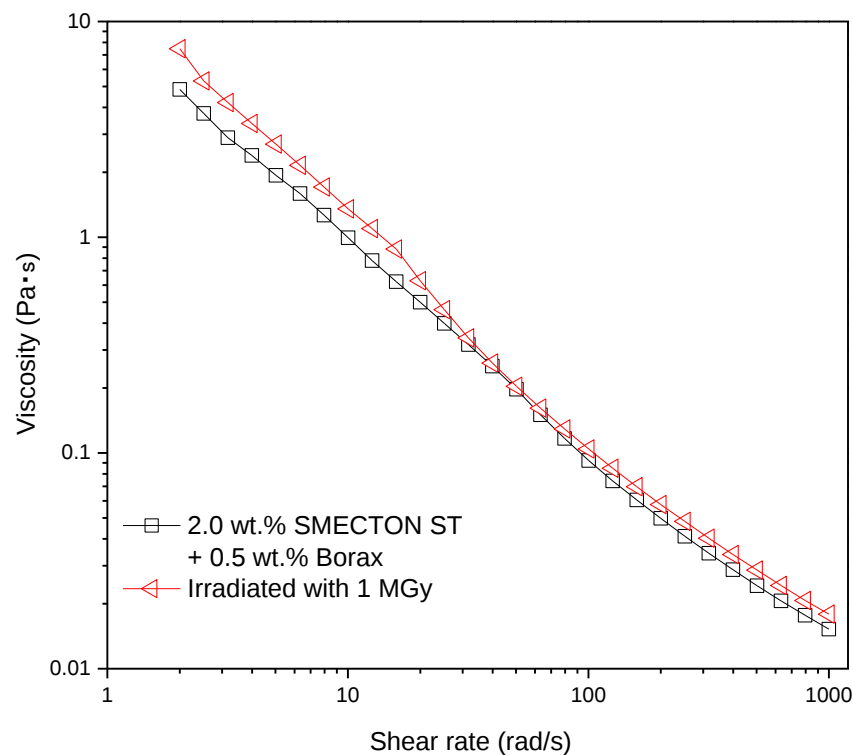
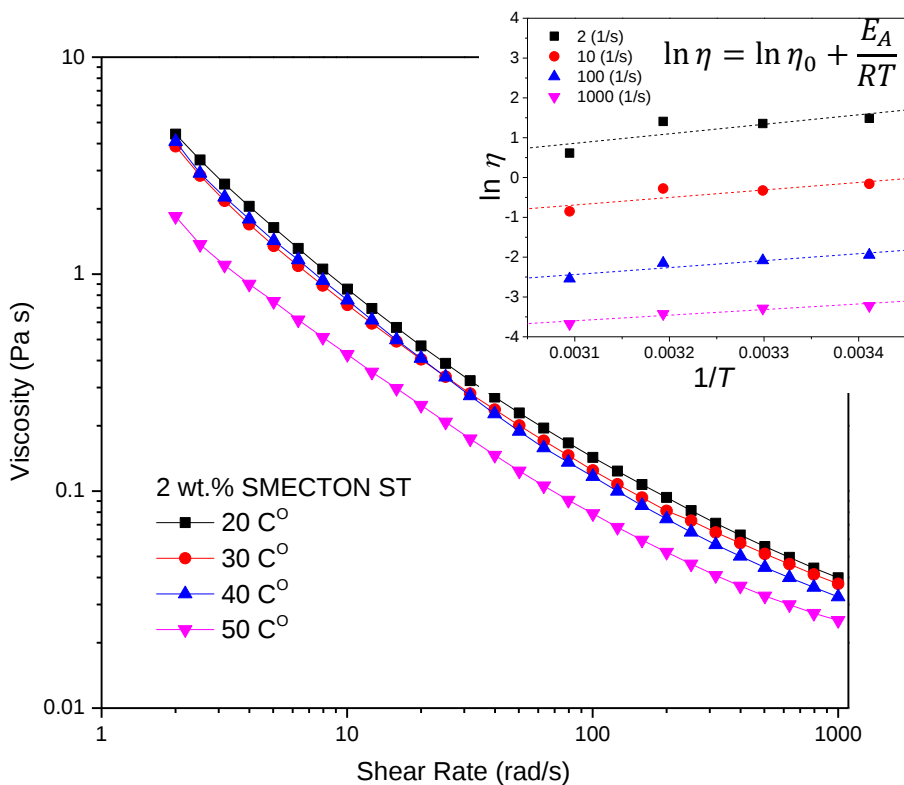
購入装置外観 (TAインスツルメント、DHR-1) と粘度のせん断速度依存性

- せん断速度とともに大きく粘度が減少する、**チキソトロピー**を示した
- スメクトンST2-5%程度が適すると考えられる

(1)ゲル状充填・塗布材の開発 ①物性評価

11/17

粘度・チキソトロピー測定 (H30-R1)



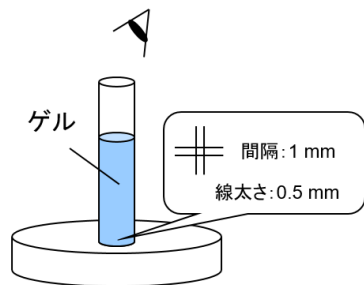
粘度の (左) 温度依存性と (右) 照射の影響評価

- ・ 粘度は温度増加により減少傾向を示した
- ・ ホウ砂複合ゲルの粘度は照射によりほぼ変化しない

(1)ゲル状充填・塗布材の開発 ①物性評価

12/17

透視度測定 (H30-R1)



透視度：
目視により十字
印が識別でき
る時の試料高さ

透視度の定義



使用装置 (共立理化学研究所製デジタル
クリンメジャーDCM-200)

透視度のPA/ホウ砂添加および照射による変化

γ 線照射量 (^{60}Co)	透視度 (cm)		
	2%ST	+0.05% PA	+0.5% ホウ砂
0 MGy	65	45	43
1 MGy	-	53	38
2 MGy	-	36	-
3 MGy	27*	27	-

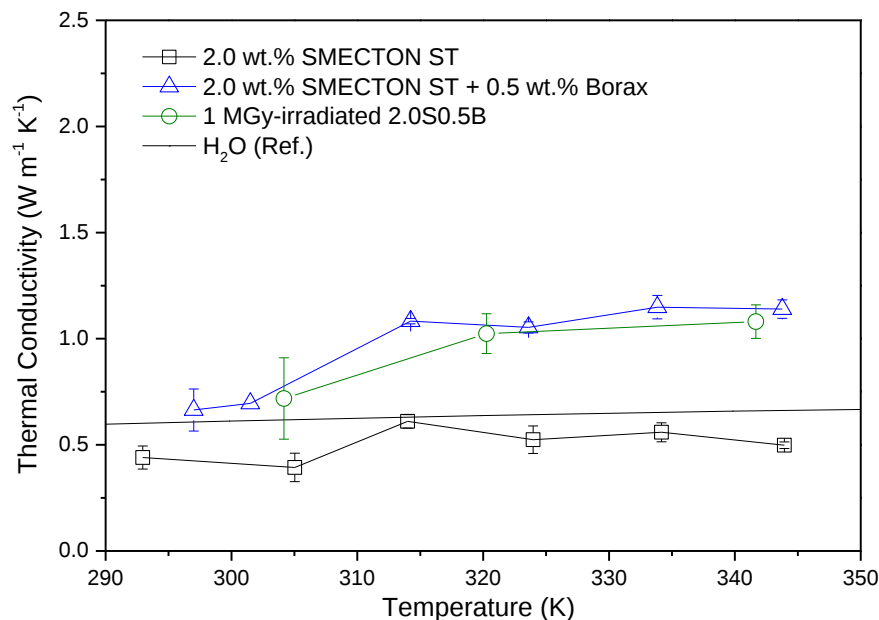
*気泡の影響と考えられる

- ・ PA・ホウ砂ともに添加により白みがかかり、透視度は低下するが、**30-40 cm程度の透視度**が保たれる
- ・ 1 MGy程度の照射では透視度に大きな影響は見られない

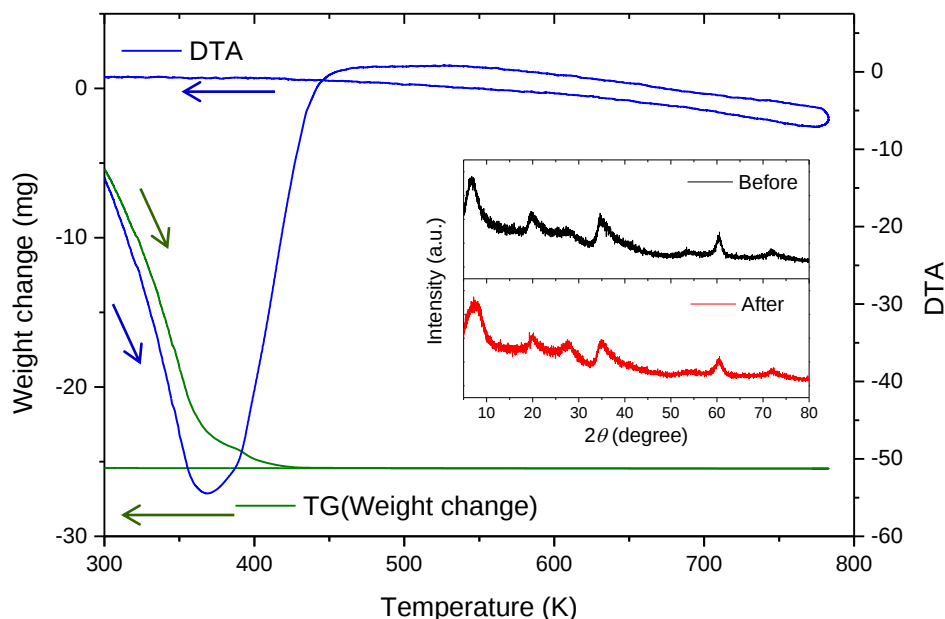
(1)ゲル状充填・塗布材の開発 ①物性評価

13/17

熱伝導率測定、熱的安定性評価 (H30-R1)



熱伝導率の温度依存性



TG-DTA測定結果 (粘土鉱物のみ)

- ・ 作製したゲルの熱伝導率はばらつきが大きいものの、純水 ($\sim 0.6 \text{ W/mK}$) に近く、低い $\rightarrow$ 塗布面積の制限、冷却等が必要
- ・ 150度まで加熱による脱水が起こり、その後は変化しない

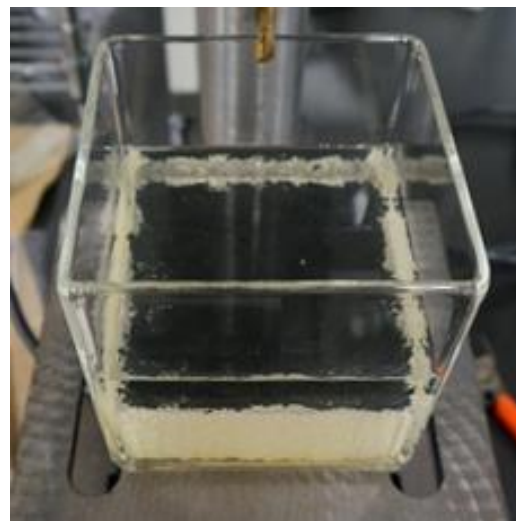
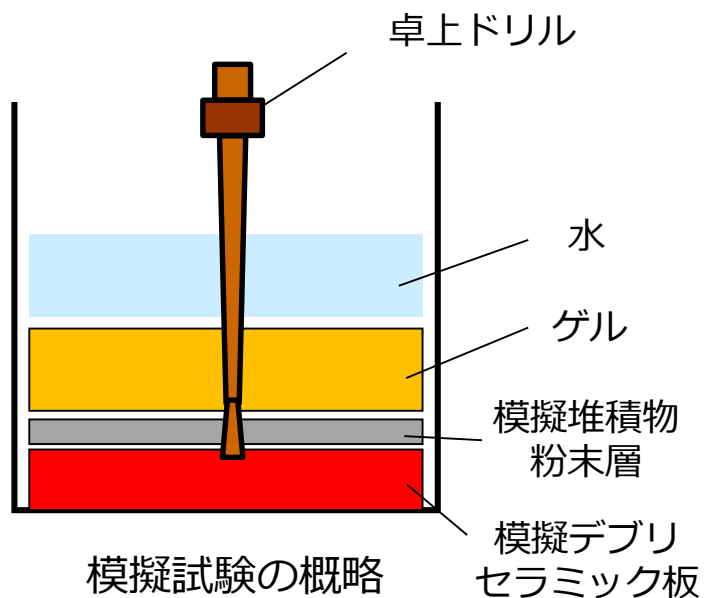
$\rightarrow$ 照射試験の結果とあわせ、粘土鉱物-ホウ砂複合ゲルを選定した

(2)充填・塗布効果の検証

14/17

① 切削の模擬試験（H30-R1）

下図に示す模擬試験で、ダスト飛散を防止できるかを検討した



模擬デブリ板：耐火レンガ（白）10x10 cm²
模擬堆積物：Fe₃O₄粒子（2 μm）0.05 g/cm²
ドリル径：5 mm （回転速度1350 rpm）

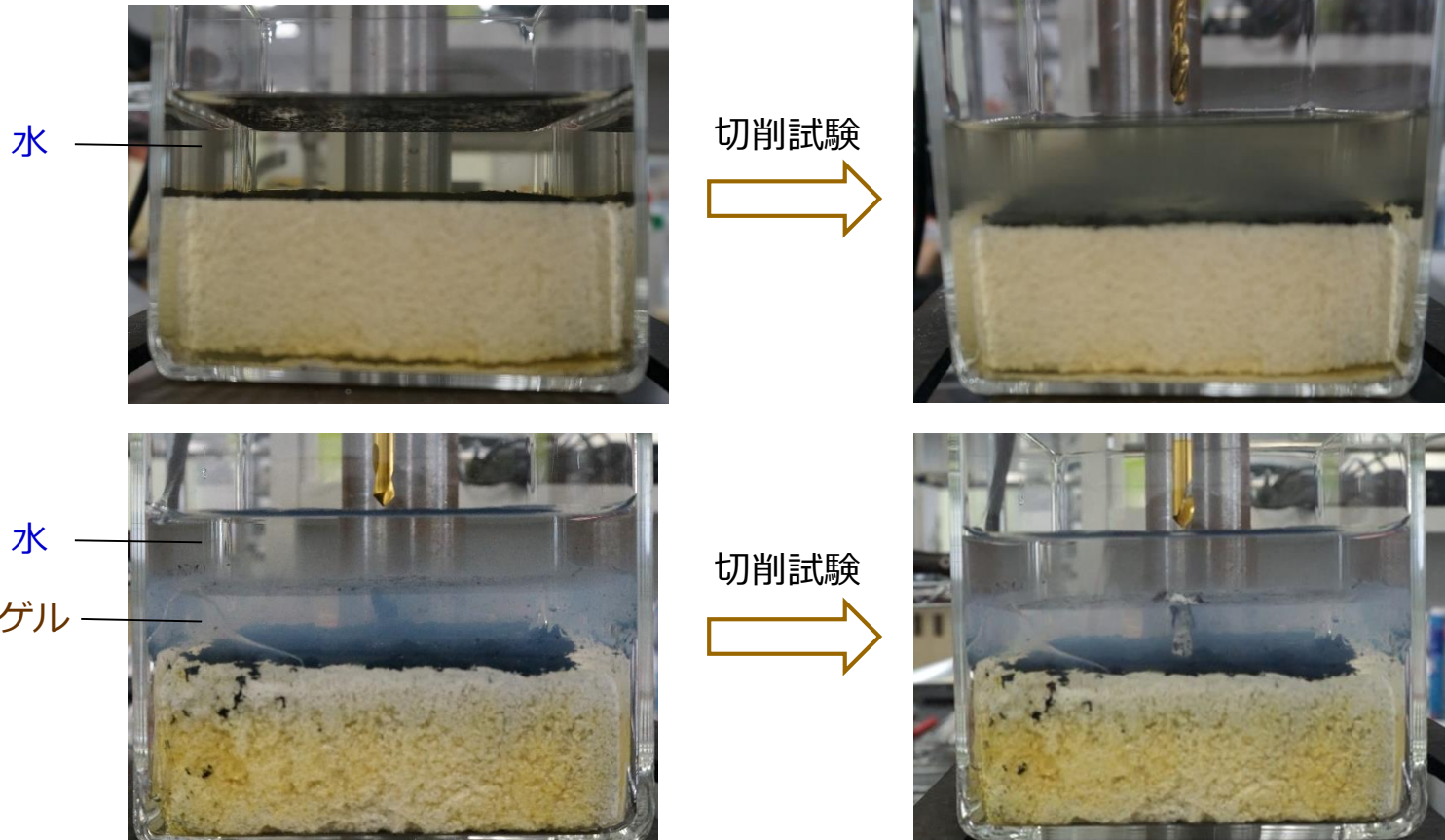
② 作業性評価（H30） 粘性抵抗を簡易計算（省略）

③ 臨界性評価（R1） ゲル塗布による実効増倍率を計算（省略）

(2)充填・塗布効果の検証

15/17

模擬切削試験



切削中の（上）水のみおよび（下）ゲル塗布試料の様子

- ・ **ゲル塗布により切削粉の拡散が抑制された**
- ・ ドリル近傍で切削粉の巻き上げがみられ、ドリル形状等に工夫が必要と考えられる

目標1. ゲル状物質の特性評価に基づいたゲル状物質の選定

- ・ダスト拡散を抑制するデブリ塗布用ゲルとして、MGyオーダーの γ 線照射に耐え、冷却水にも溶出しない粘土鉱物－ホウ砂複合ゲルを**新たに見出した**
- ・複合ゲルは熱伝導率は低いものの、適切な粘度、チキソトロピー、高い透視度、高い熱的安定性を有していることが確かめられた
- ・以上より、**粘土鉱物－ホウ砂複合ゲルを塗布用ゲルとして選定した**
→ 所期の目標を達成、照射耐性を有する耐水性無機複合ゲルの合成は初

目標2. 作業性を考慮した本手法の妥当性の検証

- ・模擬切削試験より、**ゲルの塗布によって切削粉の拡散の抑制が確認できた**
- ・粘性抵抗を簡易計算で求めたところ、その値は小さく、アームの移動や切削作業に与える影響は小さいことが推定された
- ・実効増倍率の計算より、ゲルの塗布が臨界性に与える影響は軽微であることを確かめた
- ・以上より、選定ゲルの塗布によりダスト拡散を抑制できると考えられる
→ 所期の目標を達成

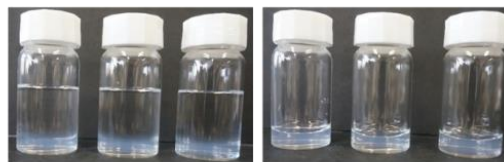
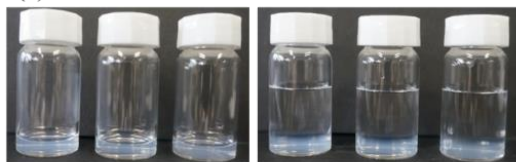
ご清聴頂き誠に有難うございました

本事業にあたり貴重なアドバイスを頂いた溝上伸也様（東電HD）、鈴木俊一先生（東大）、斉藤拓巳先生（東大）、中島節夫様（NDF）、田川明広様（CLADS）に感謝申し上げます

参考：水浸漬による体積変化

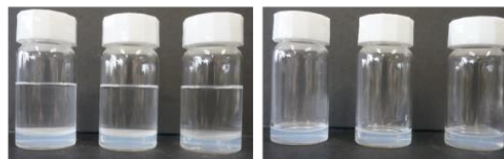
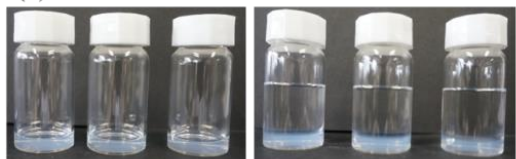
蒸留水、海水、高pH水浸漬に対する体積変化

(a) 蒸留水



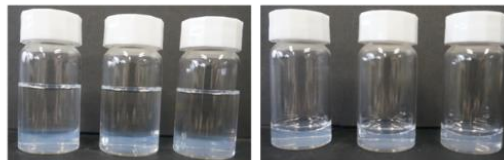
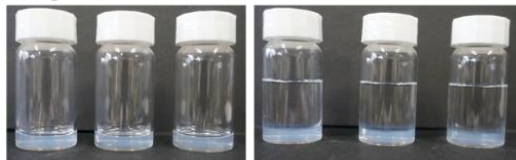
→～3割体積増加

(b) 海水



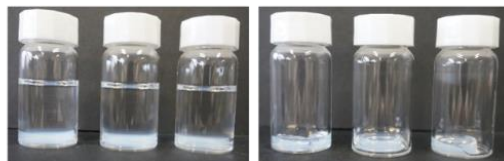
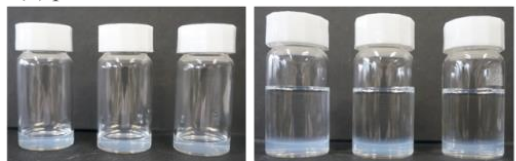
→～体積変化なし

(c) pH 13



→～3割体積増加

(d) pH 14



→～4割体積減少

(a)蒸留水、(b)海水、(c)pH=13、(d)pH=14水溶液に
対する浸漬前後の外観

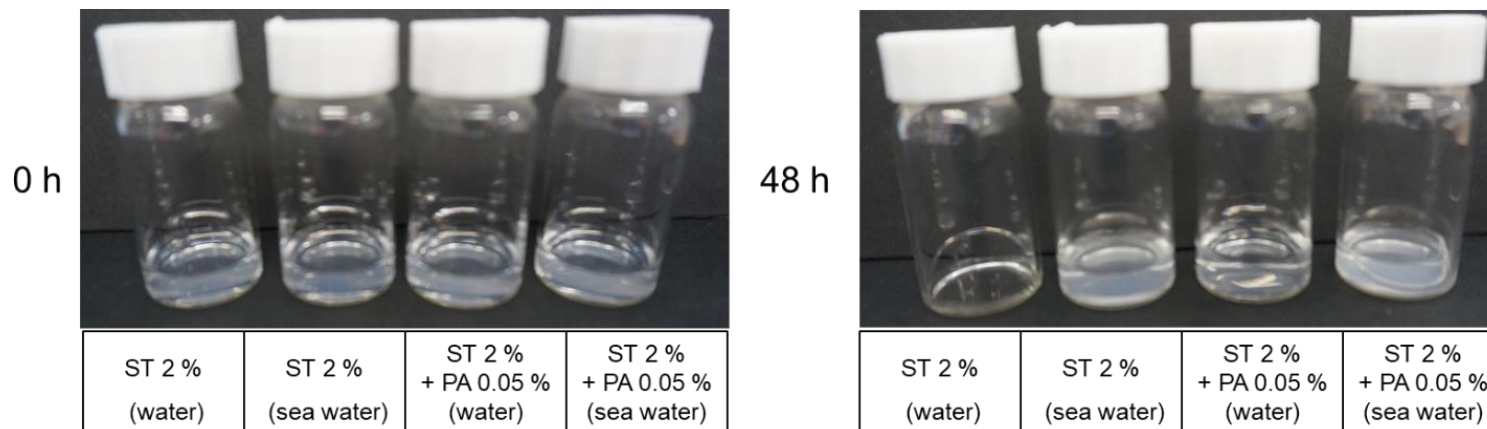
- ・ 溶媒によって大きな膨張あるいは収縮が見られた
→ 長時間にわたるゲルの使用においては考慮が必要

参考：海水とpHの影響

耐水性の向上：海水の影響評価

これまで純水に対する耐水試験を行ったが、海水の混在やpHが変化したときの影響を評価する必要がある

人工海水に対して、48時間の浸漬試験を行った



(左) 浸漬前および (右) 浸漬後+上澄み除去後の試料外観

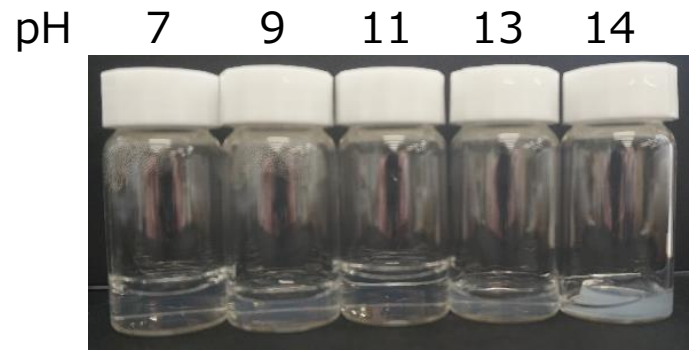
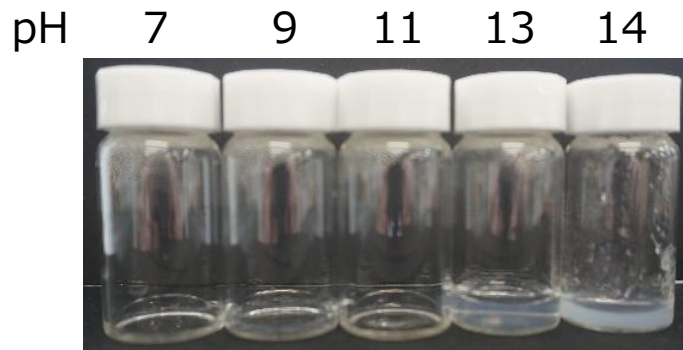
- ・ PA複合ゲルは水と人工海水に対して溶けず、粘土鉱物のみを用いたゲルでも人工海水に対しては溶け残った
- ・ 海水の高いイオン濃度のためと考えられる (類似の報告あり)

参考：海水とpHの影響

耐水性の向上：pHの影響評価

pHについてはコンクリートが存在することから、pHが高くなった際の影響を評価する必要がある

NaOH溶液、HCl溶液でpHを変化させ、48時間の浸漬試験を行った



浸漬後の（左）2%スメクトンSTゲルおよび（右）2%スメクトンST+0.05%PA複合ゲル

- ・ PA複合ゲルは全てのpH溶液に対して溶け残り、粘土鉱物のみのゲルでも高pH溶液に対しては溶け残った
- ・ 海水同様に、溶媒のイオン濃度に依存すると考えられる

参考：(2)充填・塗布効果の検証

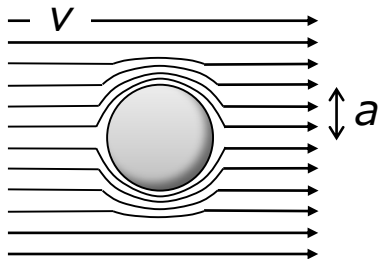
粘度と作業性の評価

- ・切削作業について

高せん断速度（ $\sim 140 \text{ rad s}^{-1} \div 1350 \text{ rpm}$ ）においてはチキソトロピーにより粘度は $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度であり、これは潤滑油の粘度（ $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）に近く、影響は小さいと考えられる

- ・アームの移動等について

低せん断速度における粘度は $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のオーダーになる。低速で移動するアーム等にかかる応力は $\sim 1 \text{ kgf}$ 程度であり、作業に大きな影響はないと考えられる

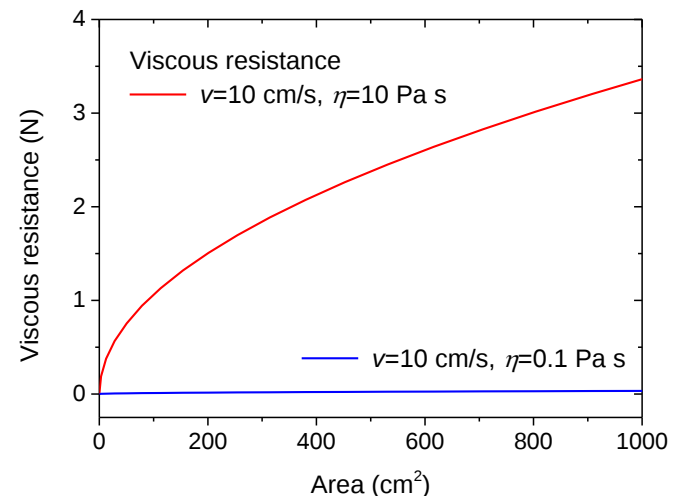


$$F = \eta S \frac{dv}{dt} = 6\pi a \eta v$$

a : 球の半径

η : 粘度

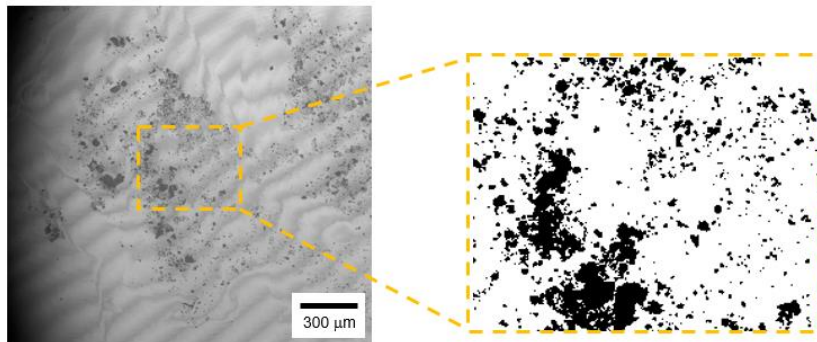
v : 流速/球の速度



参考：(2)充填・塗布効果の検証

臨界性の評価

- ・ゲルに含まれるデブリ濃度



ドリル近傍のゲルのレーザー顕微鏡観察像と
画像解析結果（黒色部が切削紛）

最も多く含まれる部分で
20 vol%程度と見込まれる

- ・実効増倍率の変化

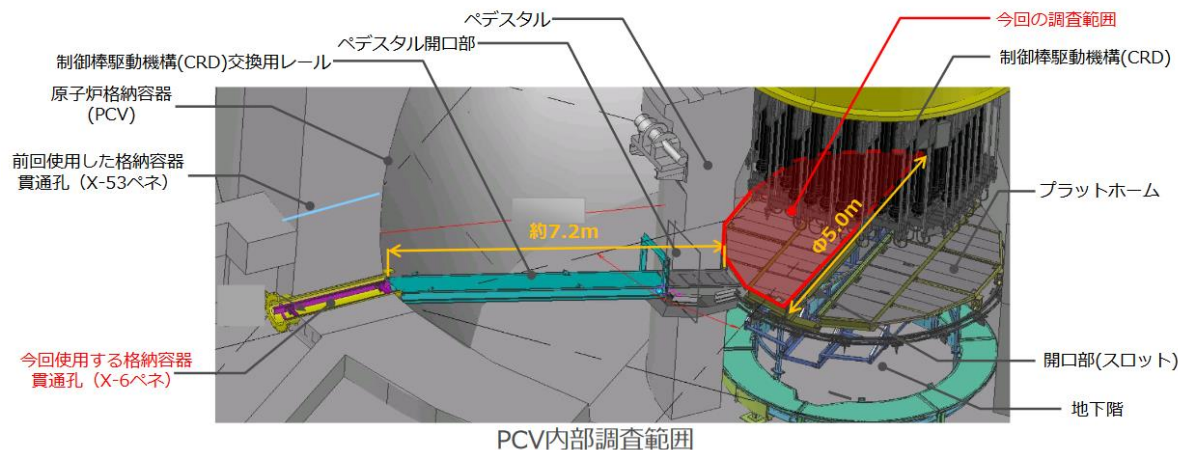
ゲル塗布による実効増倍率の増加率

ゲル相厚さ	濃縮度		
	1.0 wt%	2.0 wt%	5.0 wt%
5.0 cm	0.770 %	0.779 %	0.811 %
10.0 cm	3.151 %	3.523 %	3.939 %

デブリを純 UO_2 と仮定しても、
ゲル塗布による実効増倍率の増
加分は数%に過ぎず、臨界に
至る可能性は十分小さいと考え
られる

参考：ゲルの投入経路と廃棄物増加量

ゲルは調査に用いた経路（X-6ペネ等）から投入することを想定。



図：東京電力HD、福島第一原子力発電所2号機PCV内部調査の実施について(2016.11.25)より

廃棄物増加量は必要なゲル厚さが決まればゲルの濃度（粘土鉱物～2 wt%、ホウ酸～0.5 wt%）から推定できる

5 mφに厚さ20-30 cm分のゲル：約5トンの水+125 kgの固形成分
～150℃の乾燥処理で水分はほぼ除去できる見込み