

令和4年度開始廃炉・汚染水・処理水対策事業費補助金 (固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発) (分冊④)

4.処理・処分 4.1 処理技術

2025年2月

日本原子力研究開発機構

本成果報告は7分冊で構成し、本資料は分冊④である。

分冊	タイトル
①	1. 全体概要
②	2. 性状把握
③	3. 保管・管理
④	4. 処理・処分 4.1 処理技術
⑤	4.2 処分概念の提示及び安全評価手法の開発 4.2.1 処分概念提示に必要な情報・知識の調査 4.2.2 安全評価手法開発の試行 4.2.2.1 ストーリーボードのプロトタイプ検討
⑥	4.2.2.2 重要シナリオ・モデル・パラメータ検討
⑦	4.2.2.3 1F事故廃棄物の特徴を考慮した品質管理下安全評価検討

	頁
4. 処理・処分	
4.1 処理技術	
4.1.1 低温固化可能性に関する調査	4
(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討	5
(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査	58
(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討	69
4.1.2 固化体の安定性評価	98
(1) 固化体等の浸出特性等の調査	99
(2) 固化体の長期的な安定性の検討	117

2022～2023年度事業※¹における処理パートの全体像

※¹R4年度開始廃炉・汚染水・処理水対策事業の実施期間

処理技術

廃棄物

これまでに以下の汚染水処理二次廃棄物等への適用を評価

- ・炭酸塩スラリー、鉄共沈スラリー
- ・除染装置スラッジ

※²検査液体は評価対象によって以下3種類

廃棄物のみの物性評価 : 純水

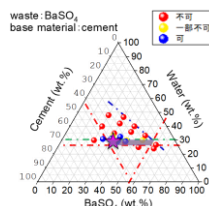
セメント固化への適用評価 : 水酸化カルシウム溶液

AAM固化への適用評価 : アルカリ活性剤

低温固化可能性に関する調査

配合検討・処理条件

固化体の基本性能



試験体
(φ5 × 10 cm)

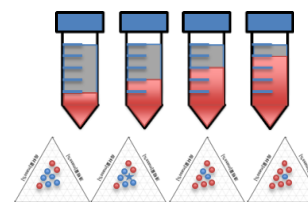
スクリーニング手法の開発

一般化、簡易化することで処理判定の加速を目指す

一次スクリーニング
(廃棄物+検査液体※²)



二次スクリーニング
(廃棄物+母材※³)



※³母材
各固化技術で
使用する材料

固化体の長期安定性評価

鉱物相変化が浸出に及ぼす影響を調査

- ・加速試験等による鉱物相の変化
- ・放射線による変質影響を確認

廃棄体性能

検討項目

安全評価データ

4.1 処理技術 研究開発の展開

項目		～2021	2022～2023
4.1.1 低温固化可能性に関する調査	4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討	固化可能範囲の抽出と廃棄体特性データの取得 (炭酸塩スラリー) (鉄共沈スラリー)	(除染装置スラッジ: 硫酸バリウム単体、フェロシアン化物混合)
	4.1.1(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査	—	- 水溶液系での分解特性調査(短期・長期) - 固体系での分解特性調査(短期・長期)
	4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討	一次、二次スクリーニング手法の整備	- 発熱基準検討 - 浸出試験、放射線による水素発生評価 - 沈降速度基準値の検討
4.1.2 固化体の安定性評価	4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査	—	浸出特性試験方法の調査、試行
	4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討	加速試験方法の抽出	加速試験の検証 A)長期変質 B)非晶質変質 C)放射線変質

4.1.1 低温固化可能性に関する調査 実施内容と目標

■ 2年間の目標

- 汚染水処理二次廃棄物等について、処理時の安全性を含めて低温処理技術の適用性を検討する

実施内容

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

除染装置スラッジ等の汚染水処理二次廃棄物への低温処理（セメント固化、AAM固化）の適用性の検討として、除染装置スラッジの模擬物を使用し、必要な処理条件および低温処理後の固化体性状を調査する

4.1.1(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査

除染装置スラッジ等に含まれるフェロシアン化物について、低温固化処理時のアルカリ環境での分解特性についての調査を行う

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

スクリーニング手法の一般化を行うために、一次スクリーニングの判定項目である発熱量に着目し基準定量化に係る検討を実施するとともに、溶出試験方法等の新たな手法についても試行する。水素発生量について、簡易的に評価できる手法を調査し、これまで得られた結果と比較する。除染装置スラッジ模擬物を使用してスクリーニング手法への適用性を検討する

目標年度	目標達成を判断する指標	目標TRL
2023年度	・ フェロシアン化物のアルカリ環境での基本的な分解特性を確認し、固化工程での分解可否を提示 ・ 選定した汚染水処理二次廃棄物等を低温処理するために必要な処理条件と低温処理した固化体の性状を提示 ・ 選定した汚染水処理二次廃棄物等についてスクリーニング手法の適用性を提示 ・ 汚染水処理二次廃棄物等を低温処理する際の放射線による影響の評価結果について提示	レベル 1⇒2

① 低温処理の適用範囲検討

- ・除染装置スラッジ実廃棄物の分析結果等から本検討に用いる模擬物を選定
- ・対象は硫酸バリウム(BaS)及び硫酸バリウム＋フェロシアン化物(FCN)の混合物(＝除染装置スラッジ模擬物 以下、BaS+FCN)
- ・フェロシアン化物(FCN)がアルカリ環境下で分解してシアンガスが発生しないことを確認(2022年度)したため、2023年度は除染装置スラッジ模擬物(BaS+FCN)を対象に試験

①-1 セメント固化処理の代表配合の検討

- ・低温処理(セメント(OPC)固化)の適用範囲の検討
- ・対象は硫酸バリウム(BaS)及び除染装置スラッジ模擬物(BaS+FCN)
- ・特性データを取得する代表配合を設定

①-2 AAM固化処理の代表配合の検討

- ・低温処理(AAM固化)の適用範囲の検討
- ・対象は硫酸バリウム(BaS)及び除染装置スラッジ模擬物(BaS+FCN)
- ・特性データを取得する代表配合を設定

①-3 固化適用範囲の比較

- ・BaS, BaS+FCNの固化適用範囲について、2020年度に取得したCS, ISの固化適用範囲と比較

② 代表配合固化体による各種データ取得

- ・上記で設定した代表配合の固化体(セメント, AAM)を作製し、圧縮強度、浸出特性、水素発生量等の特性データを取得

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①低温処理の適用範囲検討

a. フェロシアン化物も含めた模擬廃棄物の設定

- 実際の除染装置スラッジのEDX元素分析を実施(図1)し、分析結果から化合物組成を推定した(図2)
- 2022年度に実施した「除染装置スラッジ模擬物の検討」から、除染装置スラッジの主要成分は硫酸バリウムとフェロシアン化ニッケルカリウムと想定したが、フェロシアン化物のアルカリ環境下での安定性を確認するため、2022年度は模擬廃棄物として硫酸バリウムのみで試験した
- フェロシアン化物はアルカリ環境下で分解し、シアンガスの発生がないことを確認できたため、2023年度は模擬廃棄物を硫酸バリウム(BaS)とフェロシアン化物(FCN)の混合物で試験した
- ✓ 実工程で使用された試薬から確認されている元素はBa, S, Ni, Fe, O
- ✓ その他の元素は不確定な廃棄物由来である可能性が考えられるため、除外した
- ✓ BaS+FCNを100%として、BaS:83.8%, FCN:16.2% (図2)

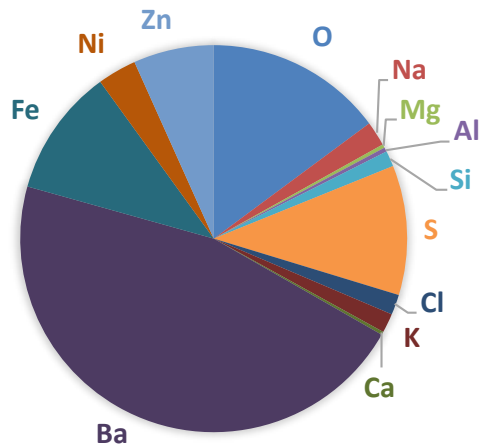


図1 実際の除染装置スラッジのEDX元素分析結果
(観察倍率5000倍)

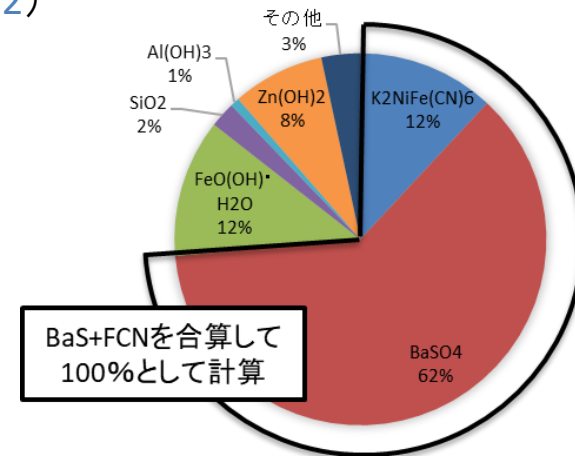


図2 EDX分析結果から推定した化合物組成

- BaS(硫酸バリウム):FCN(フェロシアン化物)=80:20の混合物を模擬廃棄物とした
- フェロシアン化物は、Cs-Treat(Fortum社製)を使用した

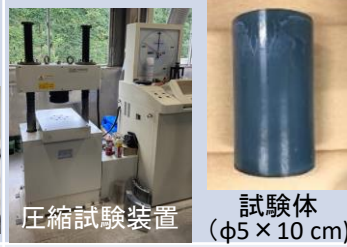
4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①低温処理の適用範囲検討

b. 代表配合検討に適用した基準

- 模擬廃棄物を含む代表配合を決定するための評価基準は以下の通り(表1)

表1 代表配合検討のための試験方法と評価基準

		流動性		凝結性・ブリーディング	圧縮強度	安定性
試験方法	評価基準	J14漏斗試験 (JSCE-F-514 充填モルタルの流動性試験方法)	小型リングフロー試験 (本事業で開発)	硬化試験 (JIS R 5201 セメントの物理試験方法)	圧縮強度試験 (JIS R 5201 セメントの物理試験方法)	固化体外観観察
						
		2～4 s	—	・(共通)硬化:24hr以内 ・(セメントのみ):ブリーディング24hr以内に消失 ・(AAMのみ):急結なし(始発時間240 min以上)	1.47 MPa以上 (材齢 28 d)	外観異常なし (材齢 28 d)
		—	90 mm以上			
		—	110 mm以上			

✓ 検討対象の固型化材は以下の3種類を使用した

- ・ セメント 1種 母材:OPC(普通ポルトランドセメント) 液体:水
- ・ AAM 2種 母材:M(メタカオリン100%) or MB40(M+高炉スラグ40%) 液体:アルカリ活性剤※1

※1アルカリ活性剤:水ガラス+水酸化ナトリウム+水

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①低温処理の適用範囲検討

b. 代表配合検討に適用した基準

○ 材料に関する用語の説明を示す(表1)

表1 材料に関する用語と各固化処理技術における対応について

用語	説明	セメント固化の場合	AAM固化の場合
母材	各固化技術で使用する材料	OPC+水	M or MB40+アルカリ活性剤※1
固型化材	母材の粉末部分	OPC	M or MB40
液体	母材の液体部分	水	アルカリ活性剤※1
粉体	模擬廃棄物を含めた粉末※2部分	OPC+模擬廃棄物	M or MB40+模擬廃棄物
固化体	模擬廃棄物を含まない母材のみで混練し、固化したもの	セメント固化体	AAM固化体

※1アルカリ活性剤: 水ガラス+水酸化ナトリウム+水

※2処理技術の検討では均質な固化体を製作し、その性状評価を行うことを想定しているため、模擬廃棄物は乾燥後粉碎した粉末状で取り扱う

○ 配合検討に使用した比率の定義を示す

$$\text{模擬廃棄物充填率 wt\%} = \frac{\text{模擬廃棄物}}{\text{固型化材} + \text{模擬廃棄物}} \times 100$$

模擬廃棄物を入れた
固化体における
模擬廃棄物の比率

$$\text{水/固型化材比} = \frac{\text{水}}{\text{固型化材}}$$

$$\text{水/粉体比 (W/P比) wt\%} = \frac{\text{水}}{\text{固型化材} + \text{模擬廃棄物}} \times 100$$

ペーストの流動性に
関与する粉体部分と
水の割合を示す比率

固化体の特性を
示す際に使用する比率

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①低温処理の適用範囲検討

c. 代表配合の検討方法

- 模擬廃棄物を含む代表配合は以下の方法で実施した

✓ C-1 代表配合検討手順(セメント固化)

セメントの代表配合ではセメント、水、模擬廃棄物の割合を変化させて代表配合を検討する必要があるため、2段階の絞り込みを行った

① 少量試験(1回の混練量300 mL程度)

広範囲(水/粉体(W/P)比:37~68 wt%、模擬廃棄物充填率:5~55 wt%)に組成を変えて絞り込み

② 実量試験(1回の混練量1000 mL以上)

①で絞り込んだ範囲を対象に水を除く母材※、水、模擬廃棄物量を変化させて固化適用範囲を抽出

✓ C-2 代表配合検討手順(AAM固化)

AAM固化の代表配合では母材(M or MB40)、水ガラス、水酸化ナトリウム、水、模擬廃棄物と変数が多いため、アルカリ活性剤(水ガラス、水酸化ナトリウム、水)の組成をパラメータとした絞り込みを行った

① アルカリ活性剤の組成検討

過去の知見から模擬廃棄物充填率を20 wt%、水/固型化材比を1.8に固定して、固化体外観に異常が見られないアルカリ活性剤の組成を決定

② 模擬廃棄物(BaS又はBaS+FCN)を入れた混練試験

決定した組成のアルカリ活性剤を用いて、水を除く母材※、水、模擬廃棄物量を変化させて固化適用範囲を抽出

* 水を除いた母材 セメント固化の場合: 普通ポルトランドセメント

AAM固化の場合: メタカオリン(+高炉スラグ)、水ガラス、水酸化ナトリウム

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-1 セメント固化処理の代表配合の検討

a. BaSのセメント固化処理の代表配合の検討

a-1 少量試験による固化適用範囲の絞り込み

- 少量試験方法により、水/粉体 (W/P) 比と模擬廃棄物充填率を変化させた際の、流動性、材料分離性 (ブリーディング消失時間、凝結性)、圧縮強度データを取得
- 前述の評価基準を満たす条件範囲を抽出

✓ 流動性

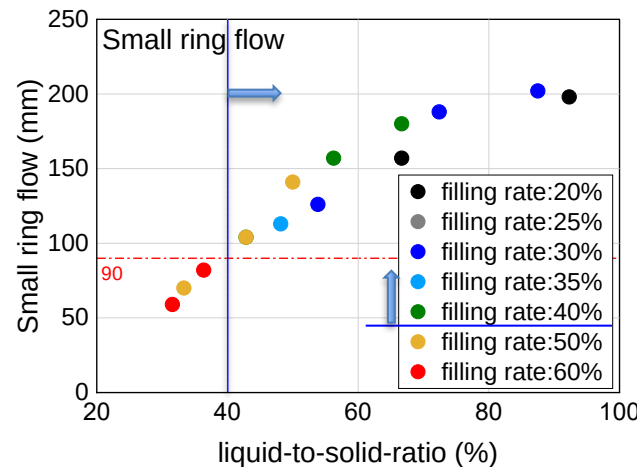


図1 配合条件と小型リングフロー値の関係

✓ 材料分離性 (ブリーディング消失時間)

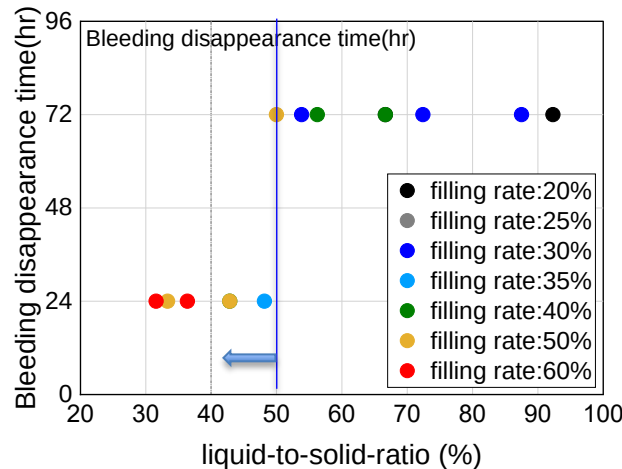


図2 配合条件とブリーディング消失時間の関係

✓ 圧縮強度

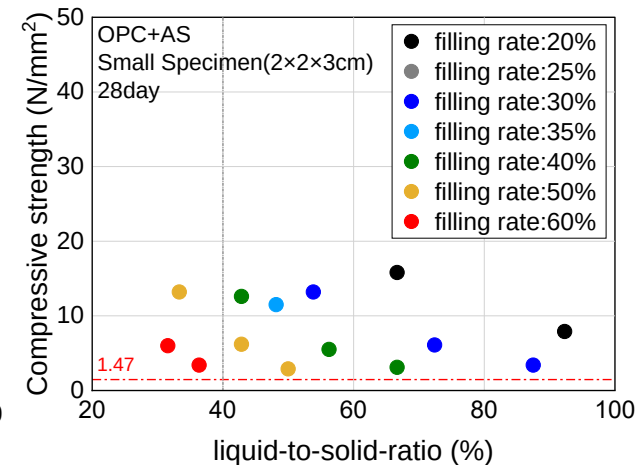


図3 配合条件と圧縮強度の関係

- ・ 流動性の基準を満たす配合は、W/P比40 wt%以上、模擬廃棄物充填率40 wt%未満 (図1)
- ・ 材料分離性の基準 (ブリーディング消失時間: 24時間以内) を満たす配合は、W/P比50 wt%以下 (図2)
- ・ 材料分離性の基準 (凝結性: 24時間以内に硬化) は、全ての配合条件で基準を満足
- ・ 圧縮強度は全ての配合条件で基準を満足 (図3)

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-1 セメント固化処理の代表配合の検討

a. BaSのセメント固化処理の代表配合の検討

a-2 実量試験による固化適用範囲の抽出

- 少量試験の結果からW/P比40～50 wt%、模擬廃棄物充填率20※～40 wt%の範囲で詳細試験を実施
- 前述の基準値を満たす配合条件より固化可能範囲を抽出し、特性データ取得に係る試験に供する代表配合を設定

※2020年度事業の模擬鉄共沈スラリー充填率20 wt%を参考にして仮設定

✓ 流動性

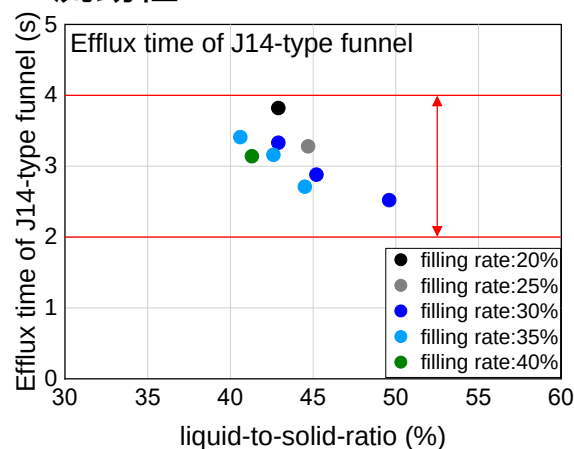


図1 配合条件とJ14漏斗流下時間の関係

✓ 材料分離性(ブリーディング消失時間)

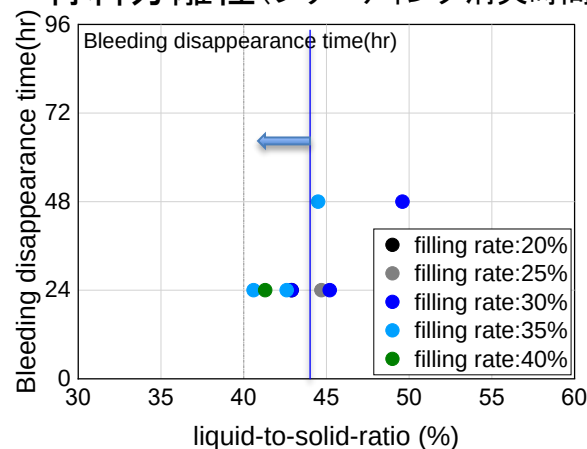


図2 配合条件とブリーディング消失時間の関係

✓ 圧縮強度

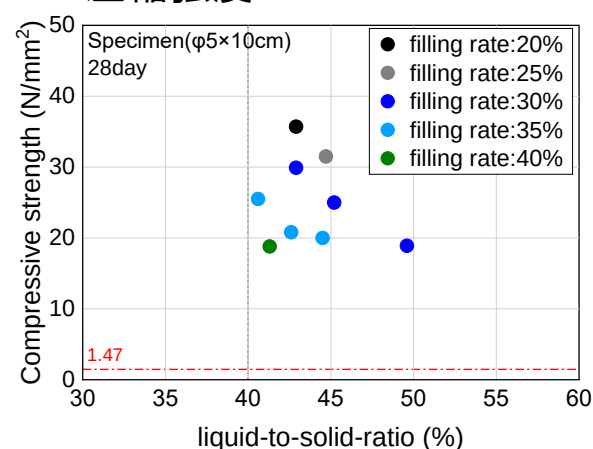


図3 配合条件と圧縮強度の関係

- ・ 流動性は全ての配合条件で基準を満足(図1)
 - ・ 材料分離性の基準(ブリーディング消失時間:24時間以内)を満たす配合は、W/P比44 wt%未満、ただし模擬廃棄物充填率によって変動(図2)
 - ・ 材料分離性の基準(凝結性:24時間以内に硬化)は全ての配合条件で基準を満足
 - ・ 圧縮強度は全ての配合条件で基準を満足(図3)
- 実量試験により、全ての基準を満足する配合は、W/P比40～44 wt%

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-1 セメント固化処理の代表配合の検討

a. BaSのセメント固化処理の代表配合の検討

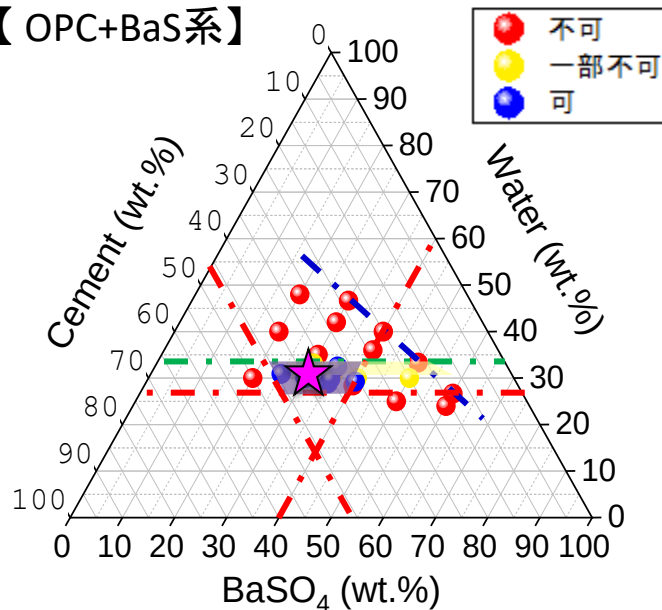
a-3 固化適用範囲の可視化と代表配合の設定

- 少量試験及び実量試験結果から、固化適用範囲を水を除く母材※と水の重量割合及び、模擬廃棄物(BaS)充填率を軸とする三角図で整理した(図1の薄紫の範囲)

※水を除く母材=セメント(OPC固化の場合)

✓ 固化適用範囲の図示

【OPC+BaS系】



✓ 代表配合の絞り込み

基準を満たした7点から固化適用範囲等を考慮し代表配合(赤字)を設定(表1)

表1 基準を満たした配合と選定した代表配合(赤字)

W/P比 [wt%]	模擬廃棄物 充填率 [wt%]	J14漏斗 流下時間 [s]	小型 リングフロー [mm]	ブリーディング 消失時間 [hr]	圧縮強度 (28d) [MPa]	外観
40.6	35	3.41	94	24	25.5	異常なし
41.3	40	3.14	93	24	18.8	異常なし
42.6	35	3.16	94	24	20.8	異常なし
42.9	30	3.33	93	24	29.9	異常なし
42.9	40	未測定	104	24	12.6	異常なし
44.7	25	3.28	103	24	31.5	異常なし
45.2	30	2.88	107	24	25.0	異常なし

図1 固化可能な配合の範囲と設定した代表配合(★)

- 基準を全て満たした試験上の配合条件は7点

表2 決定したOPC+BaS系の代表配合

	代表組成	W/P 比 [wt%]	模擬廃棄物充填率 [wt%]
2022年度	OPC+BaS	42.9	30

- OPC+BaS(硫酸バリウム)系の代表配合を設定した(表2)

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-1 セメント固化処理の代表配合の検討

b. BaS+FCNのセメント固化処理の代表配合の検討

b-1 少量試験による固化適用範囲の絞り込み

- 少量試験方法により、水/粉体 (W/P) 比と模擬廃棄物充填率を振った際の、流動性、材料分離性(ブリーディング消失時間)、凝結性)、圧縮強度データを取得
- BaS組成の結果を受け、W/P比:37~68 wt%、模擬廃棄物充填率:5~55 wt%範囲で検討

✓ 流動性

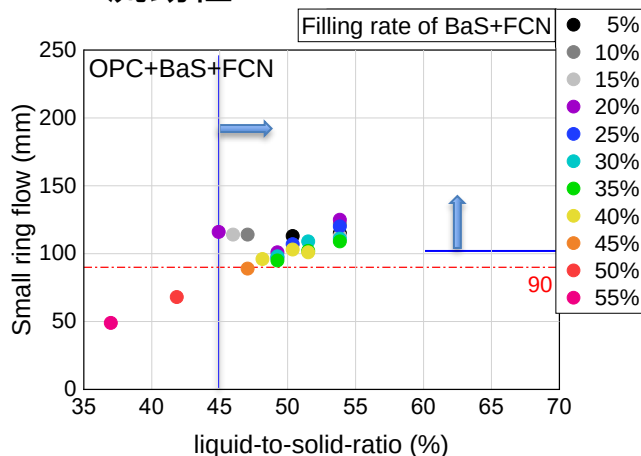


図1 配合条件と小型リングフロー値の関係

✓ 材料分離性(ブリーディング消失時間)

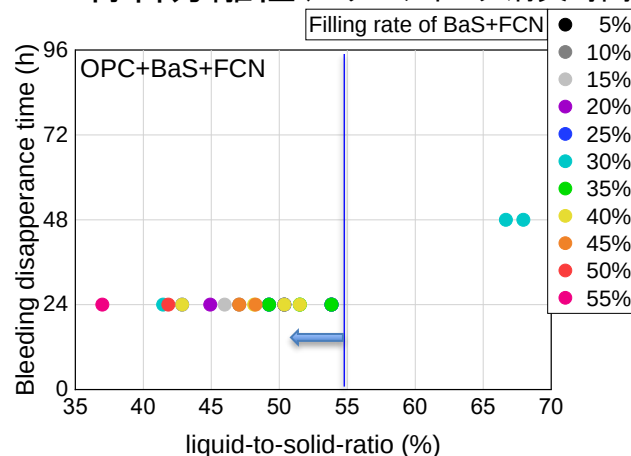


図2 配合条件とブリーディング消失時間の関係

✓ 圧縮強度

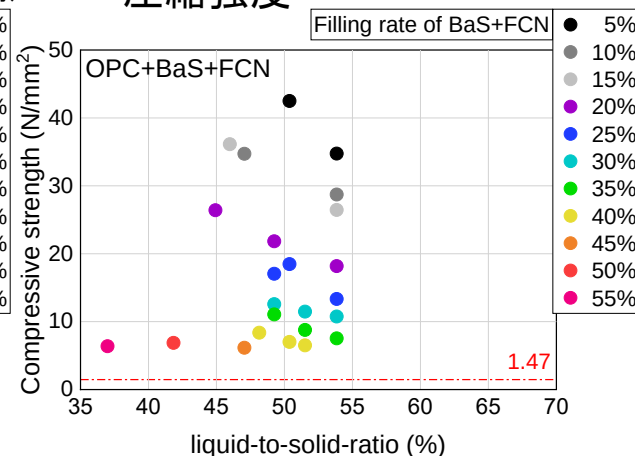


図3 配合条件と圧縮強度の関係

- ・ 流動性の基準を満たす配合は、W/P比45 wt%以上、模擬廃棄物充填率45 wt%未満 (図1)
- ・ 材料分離性の基準(ブリーディング消失時間:24時間以内)を満たす配合は、W/P比55 wt%以下 (図2)
- ・ 材料分離性の基準(凝結性:24時間以内に硬化)は、全ての配合条件で基準を満足
- ・ 圧縮強度は、全ての配合条件で基準を満足 (図3)

※ 2020年度事業の模擬鉄共沈スラリー充填率20 wt%を参考にして仮設定

➤ 少量試験の結果、W/P比45~55 wt%、模擬廃棄物充填率20*~45 wt%の範囲に絞り込めた

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-1 セメント固化処理の代表配合の検討

b. BaS+FCNのセメント固化処理の代表配合の検討

b-2 実量試験による固化適用範囲の抽出

- 少量試験の結果から、W/P比45～55 wt%、模擬廃棄物充填率20※～45 wt%の範囲で詳細試験を実施
- 前述の評価基準を満たす配合条件より固化可能範囲を抽出し、特性データ取得に係る試験に供する代表配合を設定

※ 2020年度事業の模擬鉄共沈スラリー充填率20 wt%を参考にして仮設定

✓ 流動性

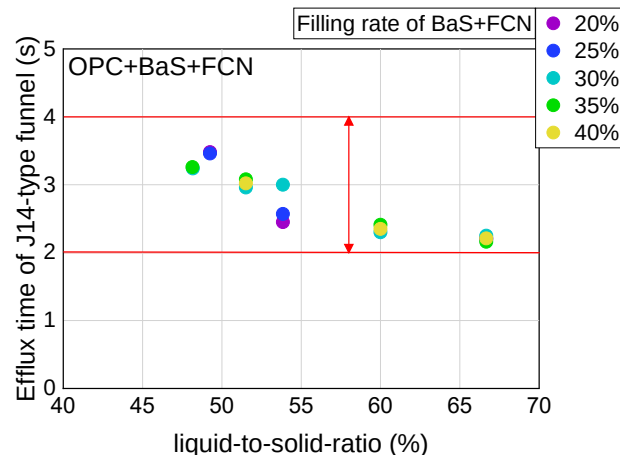


図1 配合条件とJ14漏斗流下時間の関係

✓ 材料分離性(ブリーディング消失時間)

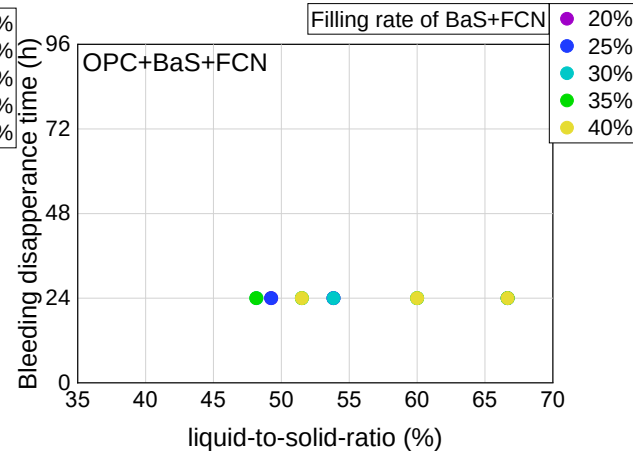


図2 配合条件とブリーディング消失時間の関係

✓ 圧縮強度

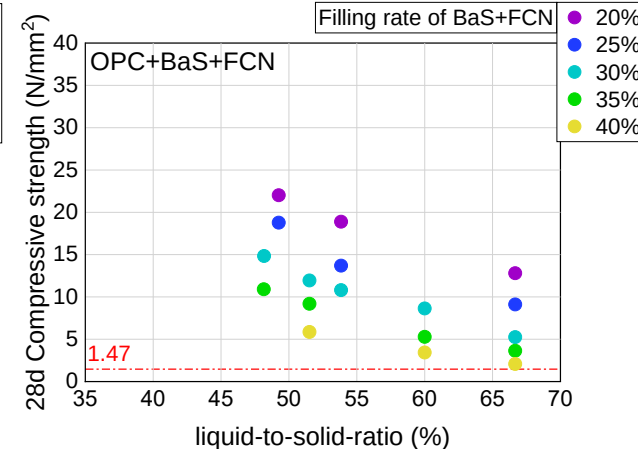


図3 配合条件と圧縮強度の関係

- ・ 流動性は、全ての配合条件で基準を満足(図1)
- ・ 材料分離性の基準(ブリーディング消失時間:24時間以内)は、全ての配合条件で基準を満足(図2)
- ・ 材料分離性の基準(凝結性:24時間以内に硬化)も、全ての配合条件で基準を満足
- ・ 圧縮強度は、全ての配合条件で基準を満足(図3)

➤ 実量試験と少量試験の結果、全ての基準を満足する配合はW/P比45～55 wt%、模擬廃棄物充填率20～45 wt%

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-1 セメント固化処理の代表配合の検討

b. BaS+FCNのセメント固化処理の代表配合の検討

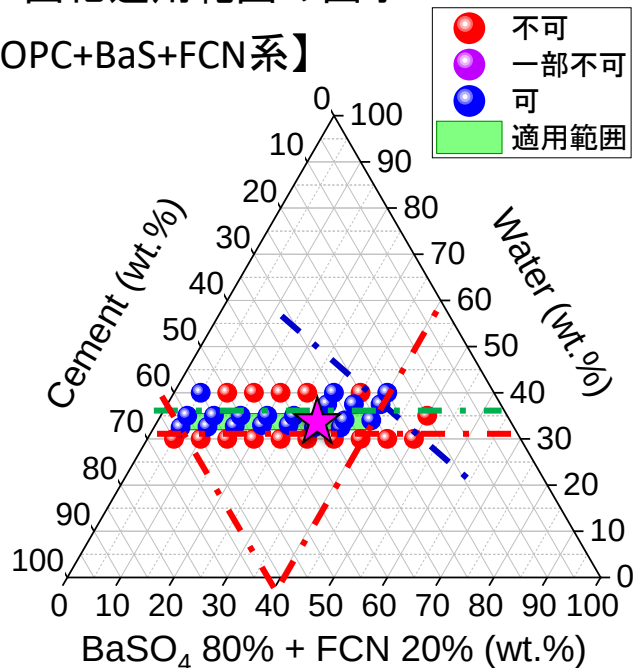
b-3 固化適用範囲の可視化と代表配合の設定

- 少量試験及び実量試験結果から、固化適用範囲を水を除く母材※と水の重量割合及び、模擬廃棄物 (BaS+FCN) 充填率を軸とする三角図で整理した(図1の薄緑の範囲)

※水を除く母材＝セメント(OPC固化の場合)

✓ 固化適用範囲の図示

【 OPC+BaS+FCN系】



✓ 代表配合の絞り込み

基準を満たした6点から固化適用範囲等を考慮し
代表配合(赤字)を設定(表1)

表1 基準を満たした配合と選定した代表配合(赤字)

W/P 比 [wt%]	模擬廃棄物 充填率 [wt%]	J14漏斗 流下時間 [s]	小型 リングロー [mm]	フリーディング 消失時間 [hr]	圧縮強度 (28d) [MPa]	外観
49.3	20	3.48	101	24	22.0	異常なし
49.3	25	3.46	97	24	18.8	異常なし
51.5	30	2.96	109	24	11.9	異常なし
53.8	30	3.00	111	24	10.8	異常なし
51.5	35	3.08	102	24	9.2	異常なし
51.5	40	3.02	101	24	5.9	異常なし

表2 決定したOPC+BaS+FCN系の代表配合

	代表組成	W/P 比 [wt%]	模擬廃棄物充填率 [wt%]
2023年度	OPC+BaS+FCN	51.5	30
2022年度	OPC+BaS	42.9	30

図1 固化可能な配合の範囲と設定した代表配合(★)

- 基準を全て満たした試験上の
配合条件は6点

➤ OPC+BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)系の代表配合を設定した(表2)

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-1 セメント固化処理の代表配合の検討

c. FCNの有無によるセメント固化適用範囲の変化

- OPC + BaS と OPC + BaS + FCNの固化適用範囲(三角図)を比較(図1, 2)

【 OPC+BaS系】

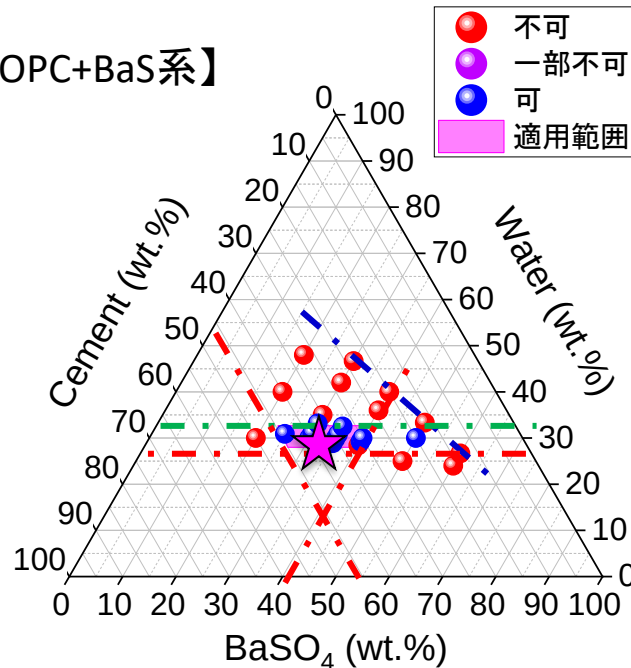


図1 固化可能な配合の範囲と設定したOPC+BaS系代表配合(★)

【 OPC+BaS+FCN系】

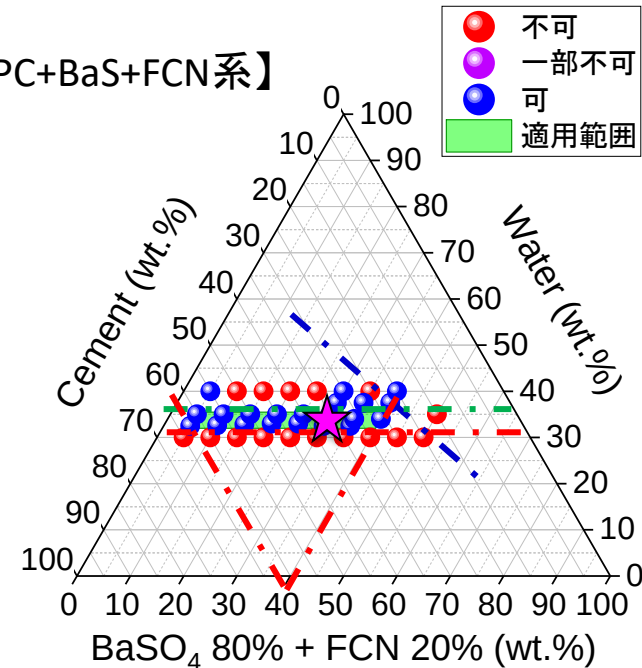


図2 固化可能な配合の範囲と設定したOPC+BaS+FCN系代表配合(★)

- ・ フェロシアン化物を入れることにより、組成における水の重量割合が増加する方に変化
- その理由として硫酸バリウムの吸水量(0.25 cc/g)に比べ、フェロシアン化物の吸水量が大きい(0.65 cc/g)ことが影響していると推察
- OPCではBaS(硫酸バリウム)のみと比較してBaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)の方が固化適用範囲が拡大した

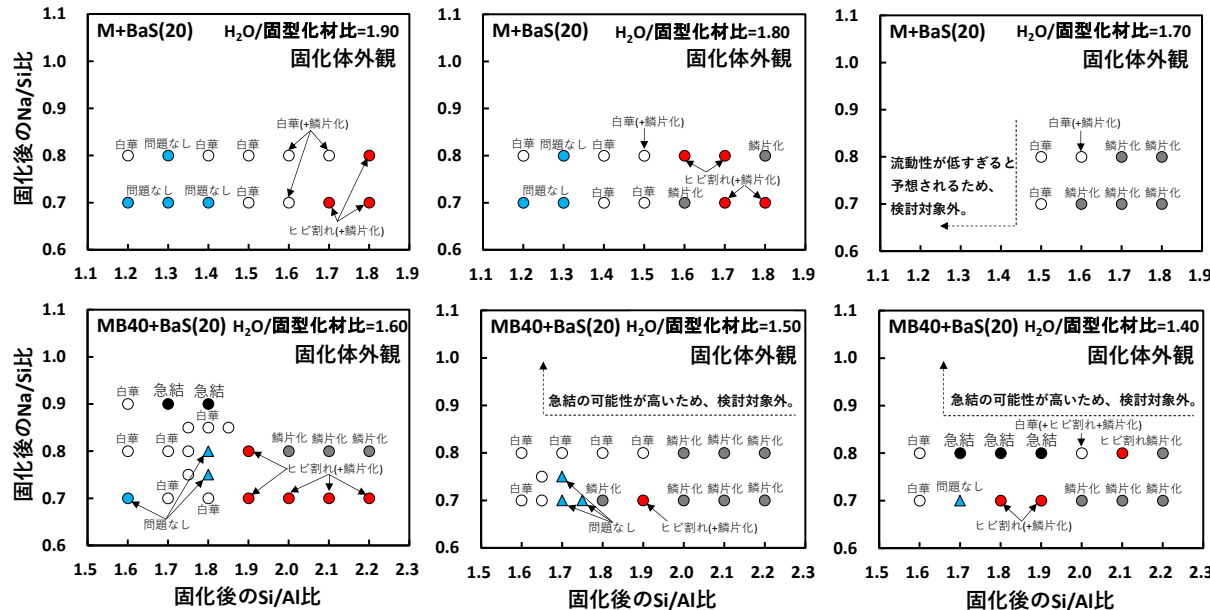
4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-2 AAM固化処理の代表配合の検討

a. BaSのAAM固化処理のためのアルカリ活性剤の組成検討

- 2022年度は模擬廃棄物(BaS)充填率を20%、水/固型化材※¹比を1.8に固定して、「Si/Alモル比」、「Na/Siモル比」を軸としたアルカリ活性剤※²の組成を検討したが、AAM+BaSの代表組成は見つからず
- AAM(M, MB40)固化の代表配合を抽出するため、アルカリ活性剤の組成を更に広い範囲で変化させて追加検討した

✓ 固化体外観に異常が見られないアルカリ活性剤の組成を調査した(図1)



※¹固型化材:
Mの場合:メタカオリン
MB40の場合:メタカオリン+高炉スラグ

※²アルカリ活性剤:
水ガラス+水酸化ナトリウム+水

凡例 <プロットの色>
青:問題なし
白、灰、赤:問題あり

白:白華、
灰、鱗片化、
赤:ヒビ割れ

図1 Si/Al比及びNa/Si比と固化体外観の関係性(上段:M+BaS、下段:MB40+BaS)

- M+BaS(硫酸バリウム):水/固型化材比を変化させてもアルカリ活性剤の組成見つからず
- MB40+BaS(硫酸バリウム):水/固型化材比=1.60、Na/Si比=0.75~0.8、Si/Al比=1.8が外観異常のないアルカリ活性剤組成

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-2 AAM固化処理の代表配合の検討

b. BaSのAAM(MB40)固化処理の代表配合の検討

b-1 模擬廃棄物を入れた混練試験(AAM(MB40)+BaS)

- 外観異常が生じないアルカリ活性剤の組成を用いて、水を除く母材※1と水の重量割合及び、模擬廃棄物充填率を変えた固化体を作製し、各基準を評価した
- 各基準の結果を三角図で整理し、組成領域を検討した

※1水を除く母材＝メタカオリン＋高炉スラグ、水ガラス、NaOH(AAM固化の場合)

✓ 流動性

評価項目	判定基準	判定結果
流動性 (小型リングフロー試験)	120 mm以上	優良
	110-120 mm	良(基準値)
	110 mm未満	不可

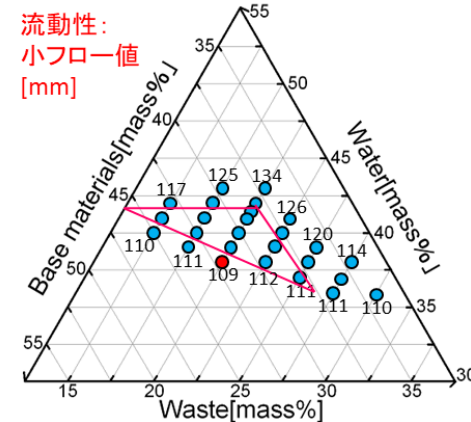


図1 流動性確認試験
(小型リングフロー試験)
の評価基準を満たす組成※3

✓ 凝結性

評価項目	判定基準	判定結果
凝結性 (始発時間)	360 min以上	優良
	240-360 min	良(基準値)
	240 min未満	不可

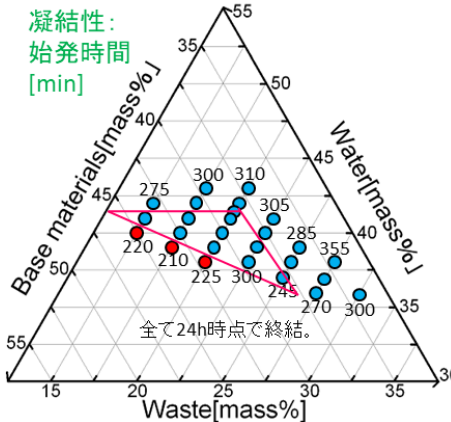


図2 凝結性確認試験の
始発時間を満たす組成分布※3

✓ 圧縮強度※2

評価項目	判定基準	判定結果
圧縮強度	5.0 MPa以上	優良
	1.47-5.0 MPa	良(基準値)
	1.47 MPa未満	不可

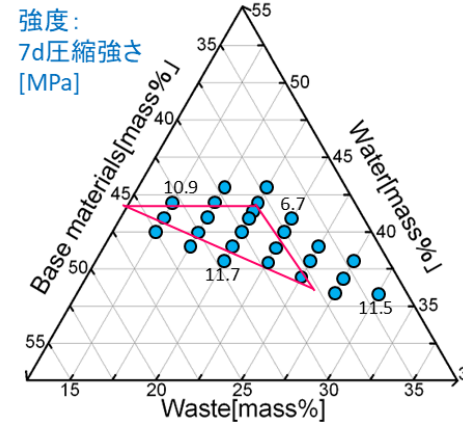


図3 圧縮強度を満たす組成分布※3

✓ 安定性

評価項目	判定基準	判定結果
固化体 外観	問題なし	良
	鱗片化	不可
	ひび割れ	不可
	白華	不可

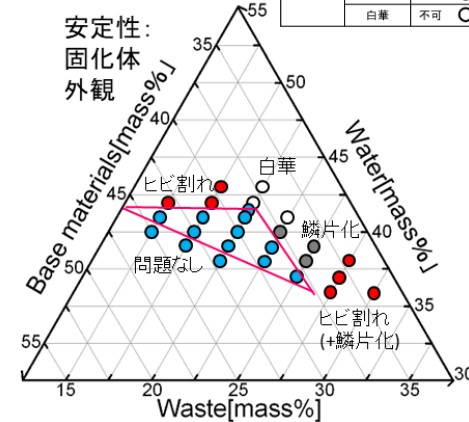


図4 固化体外観を満たす組成分布※3

※2一般的に圧縮強度は養生期間に応じて増加するため、AAM固化試験では試験期間を短縮する観点から7d時点で評価を行い、基準を満たせば28dでも問題なしと判断した

※3領域が狭いため、三角図の軸を拡大しているBase Materials: 30-60 mass%, Water: 30-55 mass%, Waste: 10-40 mass%

- 流動性、凝結性、圧縮強度の基準を満たすが、固化体外観に異常が見られ、組成領域が制限された
- 全ての基準を満たす組成は、10点確認された

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-2 AAM固化処理の代表配合の検討

b. BaSのAAM(MB40)固化処理の代表配合の検討

b-2 固化適用範囲の可視化と代表配合の設定

- 模擬廃棄物(BaS)を入れた混練試験の評価結果から、水を除く母材※と水の重量割合及び、模擬廃棄物充填率を軸とする三角図で整理した(図1の薄緑の範囲)

※水を除く母材＝メタカオリン＋高炉スラグ、水ガラス、NaOH(AAM固化の場合)

✓ 固化適用範囲の図示

【AAM(MB40)+BaS系】

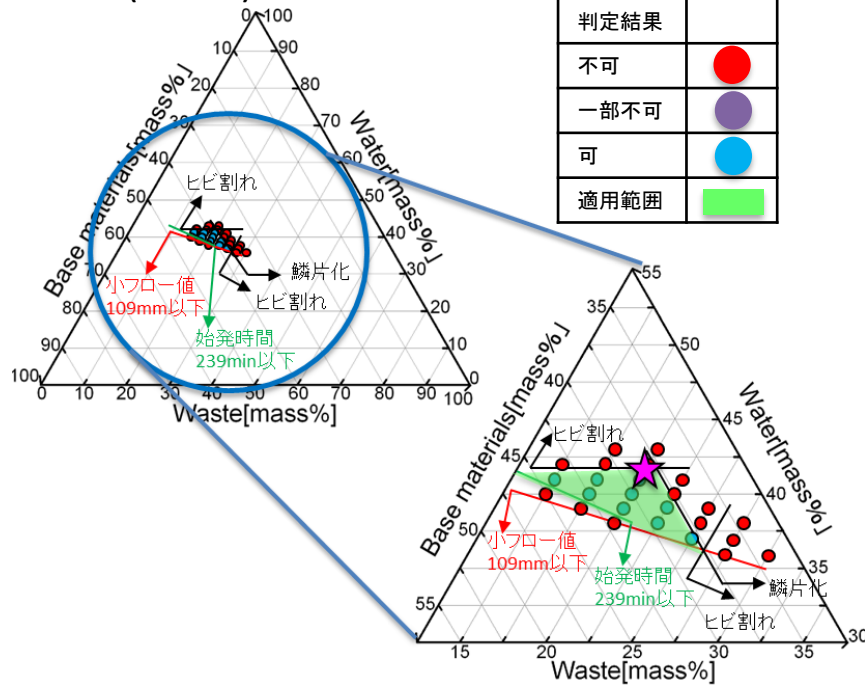


図1 固化可能な配合の範囲と設定した代表配合(★)

✓ 代表配合の絞り込み

基準を満たした10点から固化適用範囲等を考慮し代表配合(赤字)を設定(表1)

表1 基準を満足した配合と選定した代表配合(赤字)

W/P比 [wt%]	模擬廃棄物 充填率 [wt%]	小型 リングフロー [mm]	始発 時間 [min]	圧縮強さ (7d) [MPa]	外観
69.4	15.0	114	255	13.5	異常なし
69.4	17.5	120	325	11.5	異常なし
66.6	17.5	114	240	11.5	異常なし
70.8	20.0	125	330	8.9	異常なし
69.4	20.0	125	285	6.7	異常なし
66.6	20.0	117	280	14.5	異常なし
63.9	20.0	114	260	15.9	異常なし
63.9	22.5	115	325	11.9	異常なし
61.3	22.5	112	275	10.8	異常なし
58.7	25.0	111	245	11.8	異常なし

- 基準を全て満たした試験上の配合条件は10点

➤ AAM(MB40)+BaS(硫酸バリウム)系の代表配合を設定した(表1)

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-2 AAM固化処理の代表配合の検討

c. BaS+FCNのAAM(MB40)固化処理の代表配合の検討

c-1 模擬廃棄物を入れた混練試験(AAM(MB40)+BaS+FCN)

- AAM(MB40)+BaSと共通の液相組成を用いて、水を除く母材^{※1}と水の重量割合及び、模擬廃棄物充填率(BaS+FCN)を変えた固化体を作製し、各基準を測定した
- 各基準の結果を三角図で整理し、組成領域を検討した

※1水を除く母材＝メタカオリン＋高炉スラグ、水ガラス、NaOH (AAM固化の場合)

✓ 流動性

評価項目	判定基準	判定結果
流動性 (小型リングフロー試験)	120 mm以上	優良
	110~120 mm	良(基準値)
	110 mm未満	不可

✓ 凝結性

評価項目	判定基準	判定結果
凝結性 (始発時間)	360 min以上	優良
	240~360 min	良(基準値)
	240 min未満	不可

✓ 圧縮強度^{※2}

評価項目	判定基準	判定結果
圧縮強度	5.0 Mpa以上	優良
	1.47~5.0 Mpa	良(基準値)
	1.47 Mpa未満	不可

✓ 安定性

評価項目	判定基準	判定結果
固化体外観	問題なし	良
	鱗片化	不可
	ひび割れ	不可
	白華	不可

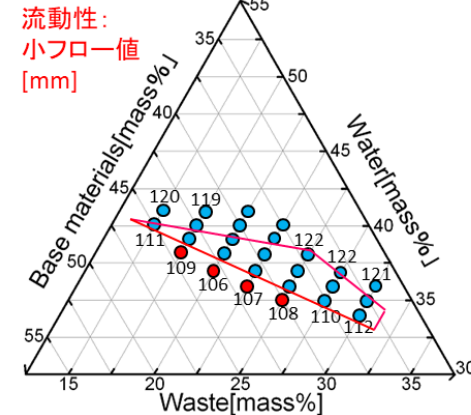


図1 流動性確認試験
(小型リングフロー試験)
の評価基準を満たす組成^{※3}

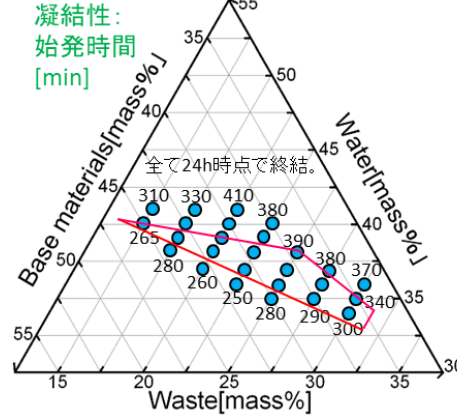


図2 凝結性確認試験の
始発時間を満たす組成分布^{※3}

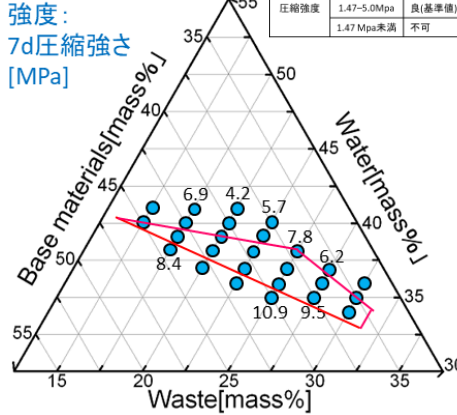
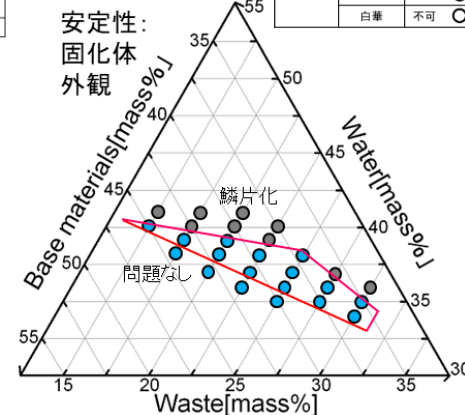


図3 圧縮強度を満たす組成分布^{※3} 図4 固化体外観を満たす組成分布^{※3}



※2一般的に圧縮強度は養生期間に応じて増加するため、AAM固化試験では試験期間を短縮する観点から7d時点で評価を行い、基準を満たせば28dでも問題なしと判断した

※3領域が狭いため、三角図の軸を拡大しているBase Materials: 30-60 mass%, Water: 30-55 mass%, Waste: 10-40 mass%

- 流動性、凝結性、圧縮強度の基準を満たすが、固化体外観に異常が見られ、組成領域が制限された
- 全ての基準を満たす組成は、13点確認された

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-2 AAM固化処理の代表配合の検討

c. BaS+FCNのAAM(MB40)固化処理の代表配合の検討

※1水を除く母材＝メタカオリン＋高炉スラグ、水ガラス、NaOH(AAM固化の場合)

c-2 固化適用範囲の可視化と代表配合の設定

- 模擬廃棄物(BaS+FCN)を入れた混練試験の評価結果から、水を除く母材※と水の重量割合及び、模擬廃棄物充填率を軸とする三角図で整理した(図1の薄緑の範囲)

✓ 固化適用範囲の図示

✓ 代表配合の絞り込み

基準を満たした13点から固化適用範囲等を考慮し代表配合(赤字)を設定(表1)

表1 基準を満たした配合と選定した代表配合(赤字)

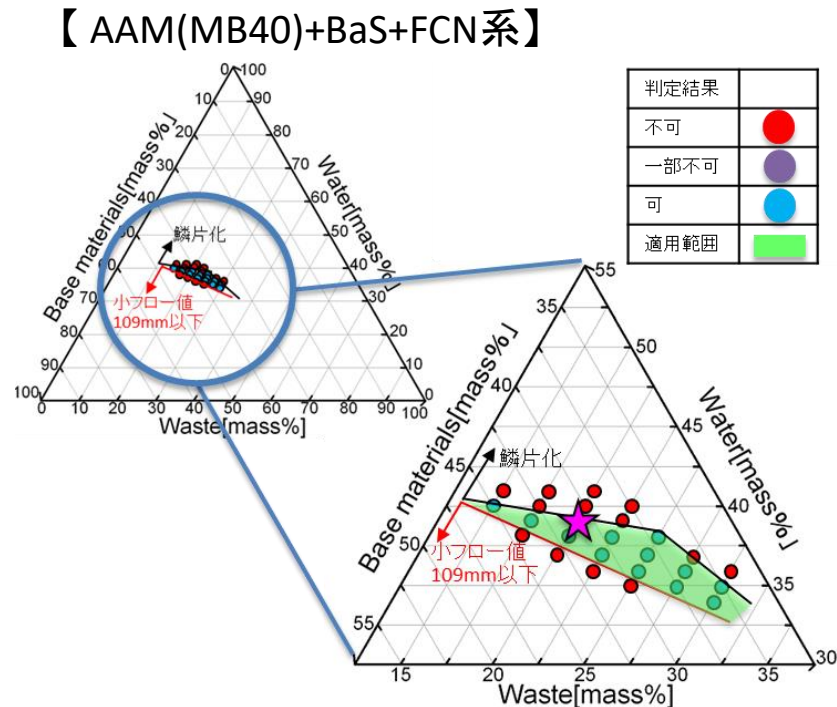


図1 固化可能な配合の範囲と設定したOPC+BaS+FCN系代表配合(★)

- 基準を全て満たした試験上の配合条件は13点

- AAM(MB40)+BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)系の代表配合を設定した(表1)

W/P比 [wt%]	模擬廃棄物 充填率 [wt%]	小型 リングフロー [mm]	始発 時間 [min]	圧縮強さ (7d) [MPa]	外観
66.6	15.0	111	265	11.5	異常なし
63.9	17.5	114	280	9.3	異常なし
63.9	20.0	116	295	7.2	異常なし
61.3	20.0	117	280	9.1	異常なし
61.3	22.5	115	330	6.9	異常なし
58.7	22.5	112	290	10.9	異常なし
61.3	25	122	390	7.8	異常なし
58.7	25.0	118	305	6.9	異常なし
56.3	25.0	115	280	5.5	異常なし
56.3	27.5	119	295	6.4	異常なし
53.9	27.5	110	290	9.5	異常なし
53.9	30	117	340	7.6	異常なし
51.5	30	113	300	7.3	異常なし

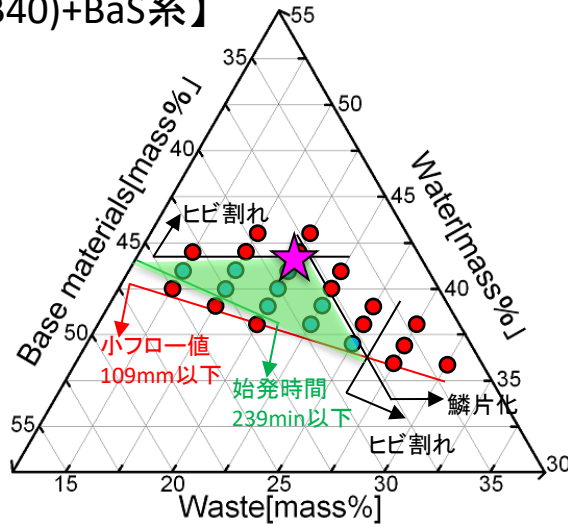
4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-2 AAM固化処理の代表配合の検討

d. FCNの有無によるAAM固化適用範囲の変化

- AAM(MB40)+BaS系およびAAM(MB40) +BaS+FCN系の固化適用範囲(三角図)を比較(図1,2)

【AAM(MB40)+BaS系】



【AAM(MB40)+BaS+FCN系】

判定結果	
不可	●
一部不可	●
可	●
適用範囲	■

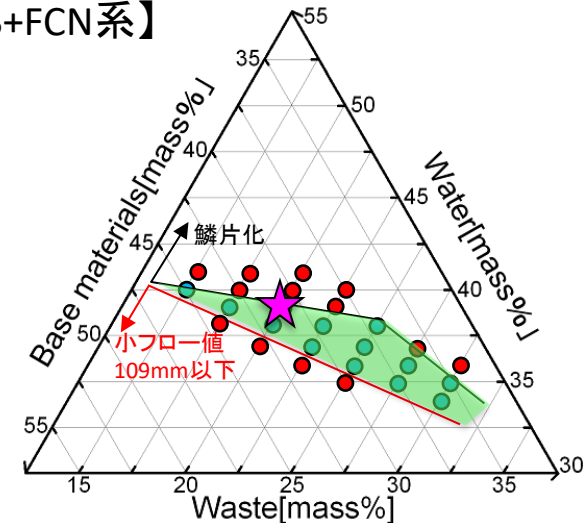


図1 固化可能な配合の範囲と設定したAAM+BaS系代表配合(★)

図2 固化可能な配合の範囲と設定したAAM+BaS+FCN系代表配合(★)

- フェロシアン化物が有る場合は無い場合よりも模擬廃棄物充填量が増加、水の重量割合が減少する方に変化
- 同一配合(三角図上の同じ点)と比較し、AAM+BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)の方が流動性は高くなり、材料分離性は悪化
- フェロシアン化物の添加による水の重量割合に対する影響は、OPC系と比較して逆方向に見られた
- AAM(MB40)ではBaS(硫酸バリウム)のみと比較してBaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)の方が固化適用範囲が拡大した

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-3 固化適用範囲の比較

a. セメント固化適用範囲の比較

- BaS, BaS+FCNのセメント固化適用範囲について、2020年度に取得したCS, ISの固化適用範囲と比較した(図1, 2, 3, 4)

【 OPC+CS系】

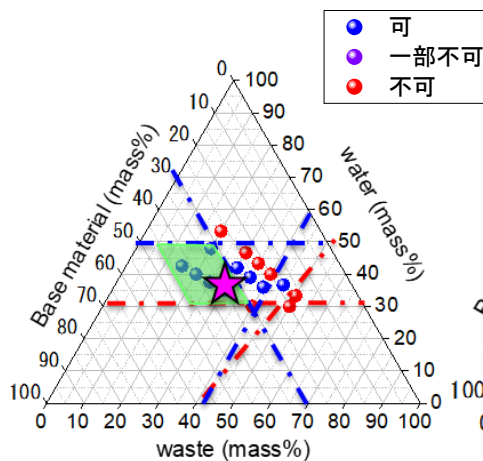


図1 固化可能な配合の範囲
(OPC+CS系)

【 OPC+IS系】

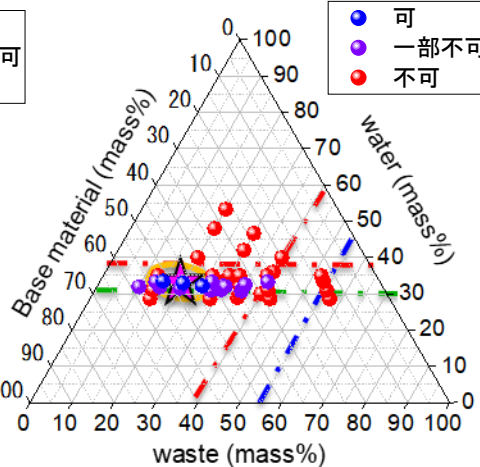


図2 固化可能な配合の範囲
(OPC+IS系)

【 OPC+BaS系】

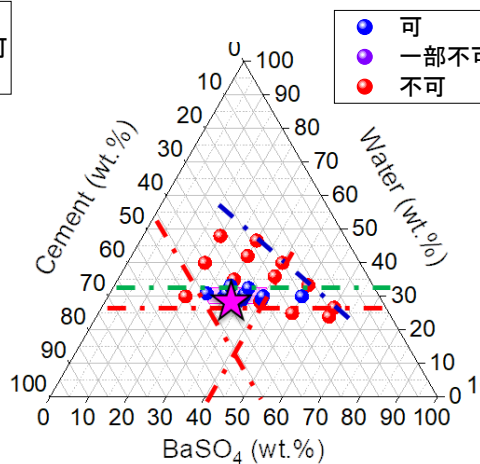


図3 固化可能な配合の範囲
(OPC+BaS系)

【 OPC+BaS+FCN系】

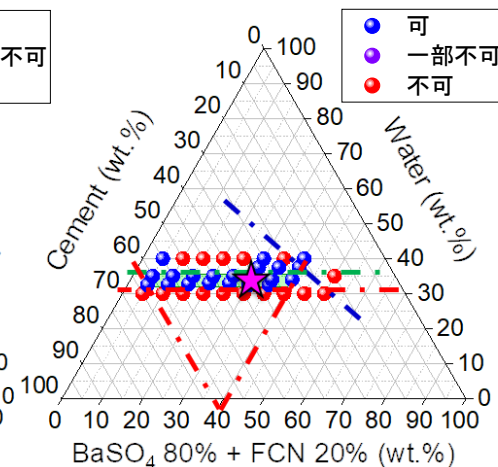


図4 固化可能な配合の範囲
(OPC+BaS+FCN系)

- 固化適用範囲はIS(模擬鉄共沈スラリー) < BaS(硫酸バリウム) < CS(模擬炭酸塩スラリー) < BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)の順に拡大
- 模擬廃棄物の種類によらず、共通して水の重量割合は30～50 wt%
- BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)の固化適用範囲が最も広がった

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

①-3 固化適用範囲の比較

b. AAM固化適用範囲の比較

- BaS, BaS+FCNのAAM(M又はMB40)固化適用範囲について、2020年度に取得したCS, ISの固化適用範囲と比較した(図1, 2, 3, 4)

【AAM(MB40)+CS系】

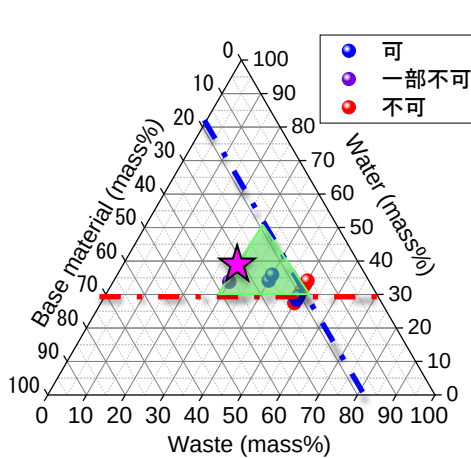


図1 固化可能な配合の範囲
(AAM(MB40)+CS系)

【AAM(M)+IS系】

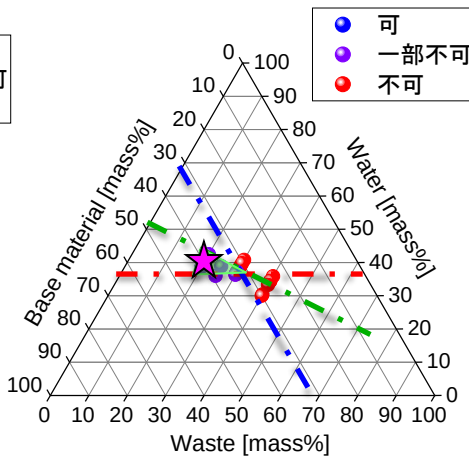


図2 固化可能な配合の範囲
(AAM(M)+IS系)

【AAM(MB40)+BaS系】

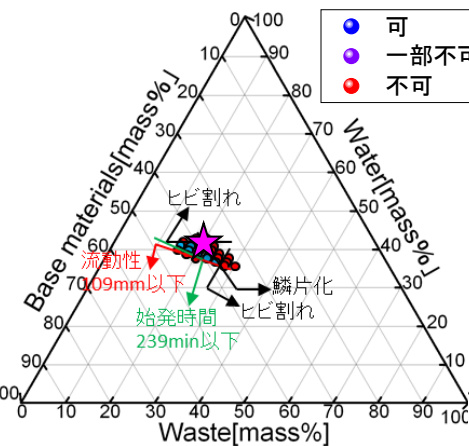


図3 固化可能な配合の範囲
(AAM(MB40)+BaS系)

【AAM(MB40)+BaS+FCN系】

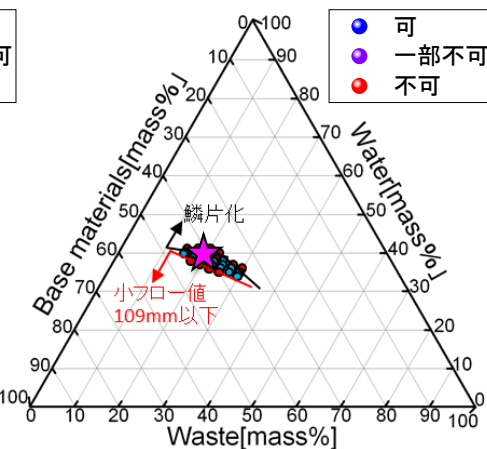


図4 固化可能な配合の範囲
(AAM(MB40)+BaS+FCN系)

- 固化適用範囲はAAM(M)+IS(模擬鉄共沈スラリー)が小さく、AAM(MB40)+CS(模擬炭酸塩スラリー)、AAM(MB40)+BaS(硫酸バリウム)、AAM(MB40)+BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)は同程度の領域となった
- セメントの固化適用範囲(P23)と比較して、AAMの固化適用範囲が小さい傾向あり
- 模擬廃棄物の種類に寄らず、共通して水の重量割合は35～45 wt%
- 最も大きい固化適用範囲になったのはBaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

② 代表配合固化体による各種特性データ取得

■ 特性データ取得試験

- 除染装置スラッジ模擬物を入れた代表配合固化体(表1)に対して、以下に示す各種特性データを取得した(表2)

表1 代表配合固化体組成

代表配合種類	模擬廃棄物 充填率 [wt%]
OPC+BaS	30
OPC+BaS+FCN	30
AAM(MB40)+BaS	20
AAM(MB40)+BaS+FCN	20

表2 取得する固化体特性データ項目

特性データ	取得方法
a. 圧縮強度	圧縮試験機
b. 空隙径分布	水銀圧入法(MIP)
c. 浸出特性	液相 pH 化学組成(ICP-AES)
d. 構成相変質等 (平衡溶解試験) (図1)	固相 X線回折試験(XRD) 示差熱重量分析(DTA/TG)
c. 浸出特性	液相 pH 化学組成(ICP-AES)
d. 構成相変質等 (非平衡溶解試験) (図2)	水銀圧入試験(MIP) X線回折試験(XRD) 断面元素組成分析(EPMA) 断面観察(SEM-EDX)
e. 水素ガス発生量 (図3)	ガス分析(GC)



図1 平衡溶解
試験の様子

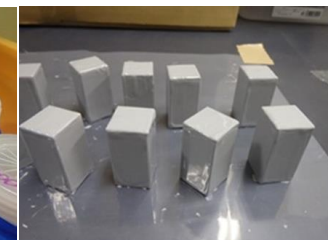


図2 非平衡
溶解試験の様子



図3 気密性照射容器と照射試験の様子

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-1 圧縮強度、空隙径分布

a. OPC+BaSの圧縮強度、空隙径分布

- 養生日数を変化させて圧縮強度、空隙径分布を測定し、その関係を整理した(図1, 2, 3)

✓ 圧縮強度

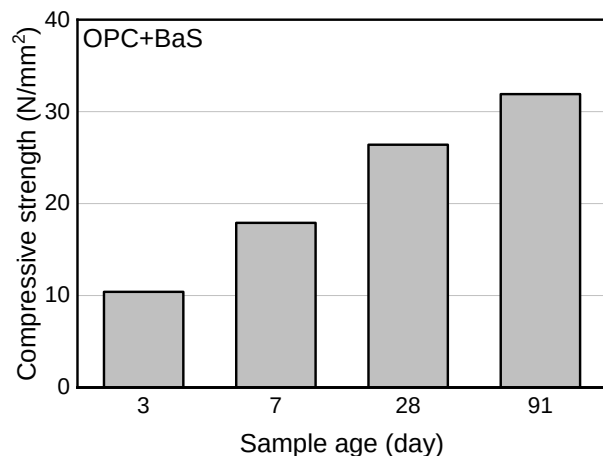


図1 養生日数と圧縮強度の関係

✓ 空隙径分布

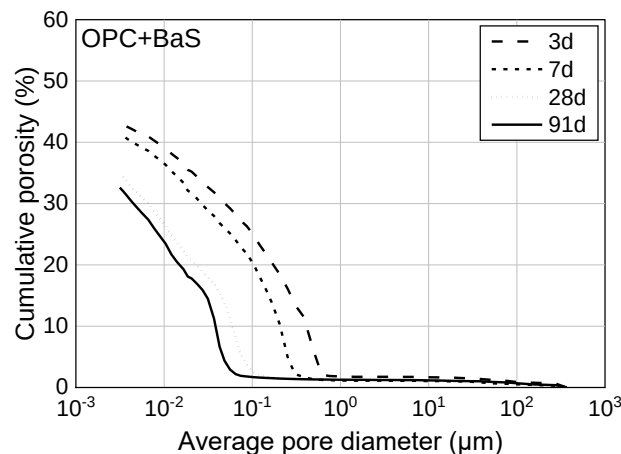


図2 養生日数別の空隙径分布

✓ 累積空隙率と圧縮強度の関係

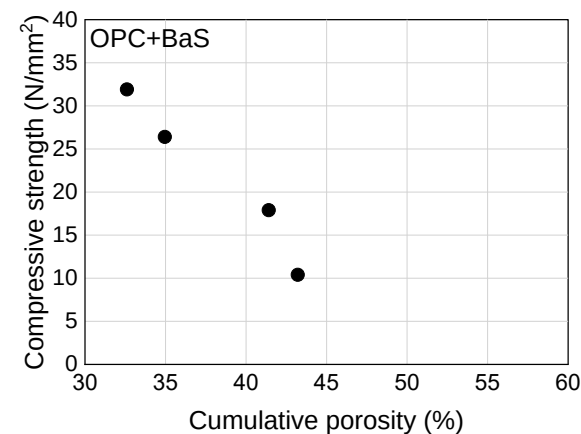


図3 累積空隙率と圧縮強度の関係

- 圧縮強度は養生28 dで26.4 N/mm²、養生91 dで31.9 N/mm²
- 圧縮強度は養生日数の経過に伴い単調に増加

- 累積空隙率※は養生28 dで34.9%、養生91 dで32.6%
- 累積空隙率と空隙径は、養生日数の経過に伴い減少

- 累積空隙率の減少に伴い圧縮強度は増加

※累積空隙率＝累積の空隙体積/固化体体積
空隙径は大きなものから計測されるため、
累積空隙率は図2グラフの左端高さが示す値
(10⁻³μmオーダー以下の空隙は測定不可)

- OPC+BaS(硫酸バリウム)では養生期間の経過に伴い、圧縮強度の増加と空隙径の減少が見られた

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-1 圧縮強度、空隙径分布

b. OPC+BaS+FCNの圧縮強度、空隙径分布

- 養生日数を変化させて圧縮強度、空隙径分布を測定し、その関係を整理した(図1, 2, 3)

✓ 圧縮強度

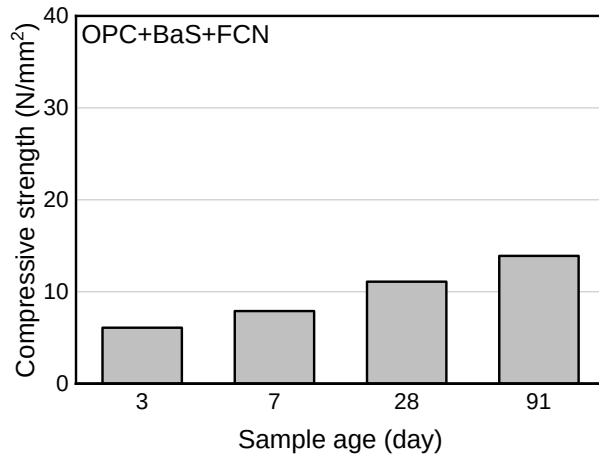


図1 養生日数と圧縮強度の関係

✓ 空隙径分布

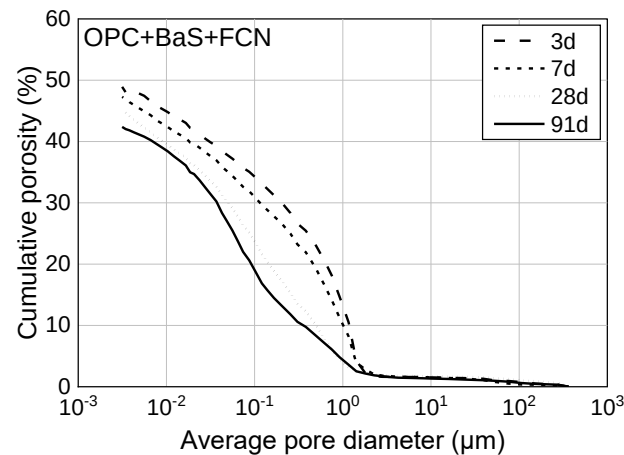


図2 養生日数別の空隙径分布

✓ 累積空隙率と圧縮強度の関係

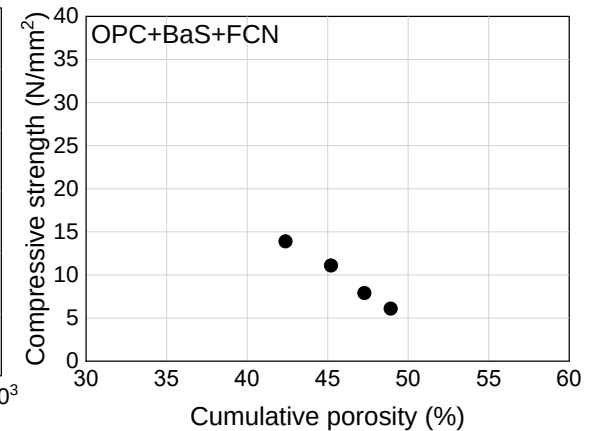


図3 累積空隙率と圧縮強度の関係

- 圧縮強度は養生28 dで11.1 N/mm²、養生91 dで13.9 N/mm²
- 圧縮強度は養生日数の経過に伴い単調に増加

- 累積空隙率※は養生28 dで45.2%、養生91 dで42.4%
- 累積空隙率と空隙径は、養生日数の経過に伴い減少

- 累積空隙率の減少に伴い圧縮強度は増加

※累積空隙率＝累積の空隙体積/固化体体積
空隙径は大きなものから計測されるため、累積空隙率は図2グラフの左端高さが示す値(10⁻³μmオーダー以下の空隙は測定不可)

- OPC+BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)では養生期間の経過に伴い、圧縮強度の増加と空隙径の減少が見られた

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-1 圧縮強度、空隙径分布

c. AAM(MB40)+BaSの圧縮強度、空隙径分布

- 養生日数を変化させて圧縮強度、空隙径分布を測定し、その関係を整理した(図1, 2, 3)

✓ 圧縮強度

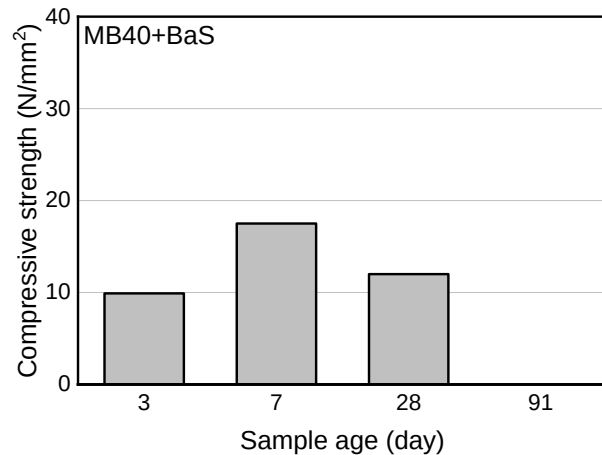


図1 養生日数と圧縮強度の関係

✓ 空隙径分布

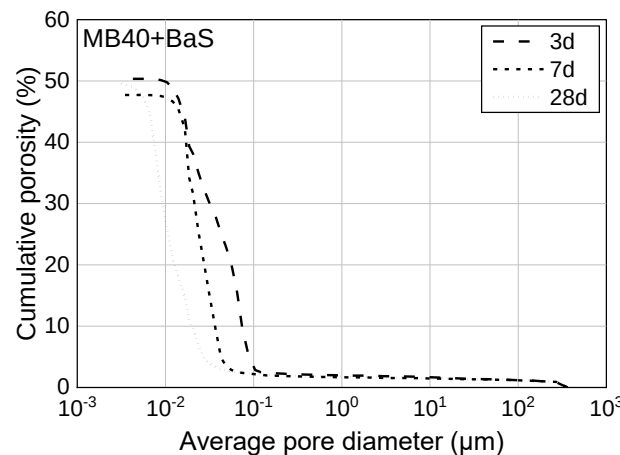


図2 養生日数別の空隙径分布

✓ 累積空隙率と圧縮強度の関係

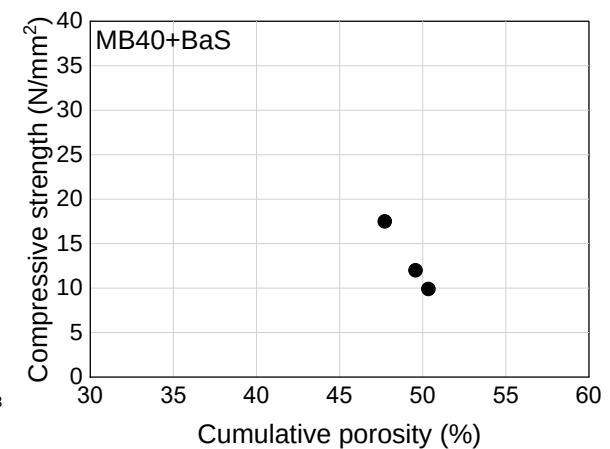


図3 累積空隙率と圧縮強度の関係

- 圧縮強度は養生28 dで12.0 N/mm²
- 養生日数3, 7 dまでは増加するが、28 dで圧縮強度が低下

- 累積空隙率※は養生28 dで47.7%

- 累積空隙率と空隙径は、養生日数の経過に伴い減少

- 累積空隙率の減少に伴い圧縮強度は増加

※累積空隙率＝累積の空隙体積/固化体体積
空隙径は大きなものから計測されるため、累積空隙率は図2グラフの左端高さが示す値(10⁻³μmオーダー以下の空隙は測定不可)

- AAM(MB40)+BaS(硫酸バリウム)では養生期間の経過に伴い、空隙径の減少が見られた

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-1 圧縮強度、空隙径分布

d. AAM(MB40)+BaS+FCNの圧縮強度、空隙径分布

- 養生日数を変化させて圧縮強度、空隙径分布を測定し、その関係を整理した(図1, 2, 3)

✓ 圧縮強度

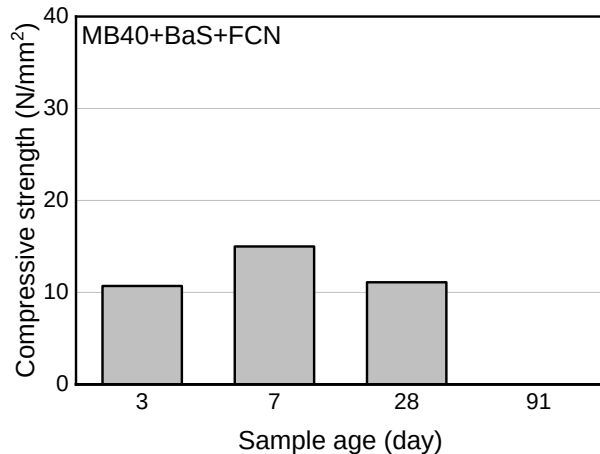


図1 養生日数と圧縮強度の関係

✓ 空隙径分布

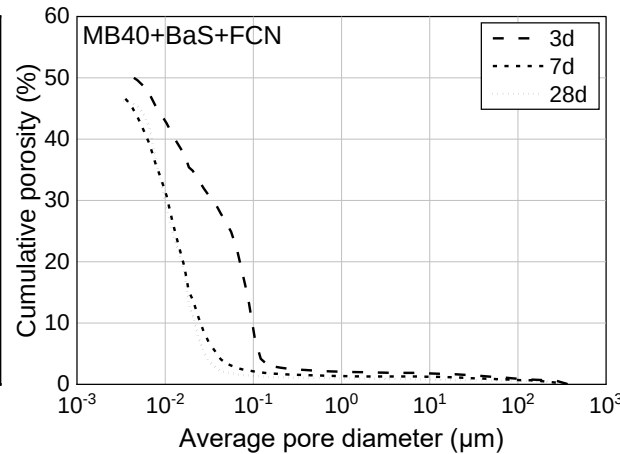


図2 養生日数別の空隙径分布

✓ 累積空隙率と圧縮強度の関係

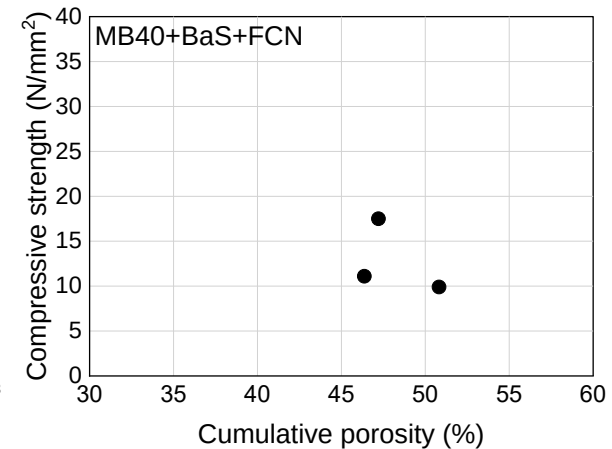


図3 累積空隙率と圧縮強度の関係

- 圧縮強度は養生28 dで 11.1N/mm²
- 養生日数3, 7 dまでは増加するが、28 dで圧縮強度が低下

- 累積空隙率※は養生28 dで 46.4%
- 累積空隙率と空隙径は、養生日数の経過に伴い減少

- 累積空隙率と圧縮強度に相関が見られない
- セメントと傾向が異なる

※累積空隙率＝累積の空隙体積/固化体体積
空隙径は大きなものから計測されるため、累積空隙率は図2グラフの左端高さが示す値(10⁻³μmオーダー以下の空隙は測定不可)

- AAM(MB40)+BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)では、養生期間の経過に伴い、空隙径の減少が見られた

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-1 圧縮強度、空隙径分布

e. セメント固化体の圧縮強度、空隙径分布の比較(模擬廃棄物)

- 過去に取得した代表配合固化体(表1)の圧縮強度、空隙径分布と比較した(図1, 2)

表1 代表組成一覧 (OPC系)

代表組成	模擬廃棄物 充填率 [wt%]	W/P比 [wt%]
OPC+BaS	30	42.9
OPC+BaS+FCN	30	51.5
OPC+CS	30	53.8
OPC+IS	20	48.0
OPC	0	45.0

✓ 圧縮強度

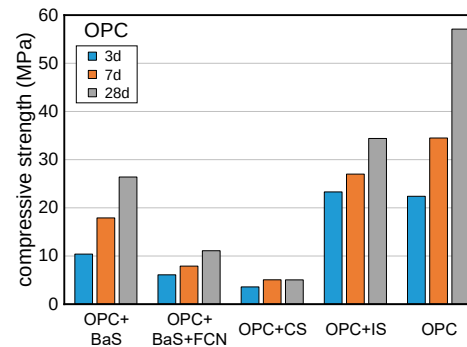


図1 養生日数と圧縮強度の関係 (OPC系)

✓ 空隙径分布

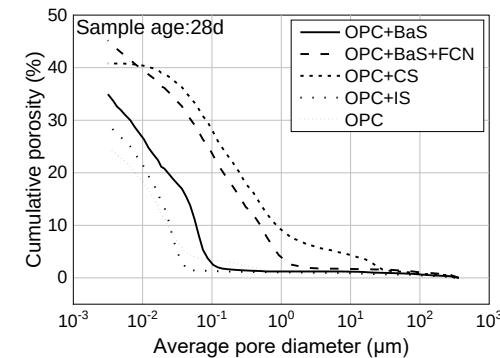


図2 模擬廃棄物種類別の空隙径分布 (OPC系)

- セメント固化体では模擬廃棄物充填率、W/P比は異なるが、圧縮強度を比較すると、CS(模擬炭酸塩スラリー) < BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物) < BaS(硫酸バリウム) < IS(模擬鉄共沈スラリー) < 固型化材のみ の順で圧縮強度(28d)が高い
- セメント固化体では模擬廃棄物を入れると、OPC母材のみと比較して圧縮強度が低下した

- セメント固化体では模擬廃棄物の種類によらず、養生日数の経過に伴い圧縮強度が増加
- セメント固化体では累積空隙率と圧縮強度には概ね負の相関が見られた

圧縮強度 : CS < BaS+FCN < BaS < IS < 母材のみ

累積空隙率 : BaS+FCN > CS > BaS > IS > 母材のみ

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-1 圧縮強度、空隙径分布

f. AAM(MB40)固化体の圧縮強度、空隙径分布の比較(模擬廃棄物)

- 過去に取得した代表配合固化体(表1)の圧縮強度、空隙径分布と比較した(図1, 2)

表1 代表組成一覧 (AAM(MB40)系)

代表組成	模擬廃棄物 充填率 [wt%]	W/P比 [wt%]
MB40+BaS	20	70.8
MB40+BaS+FCN	20	61.3
MB40+CS	30	80.1
MB40+IS	20	87.0
MB40	0	100

✓ 圧縮強度

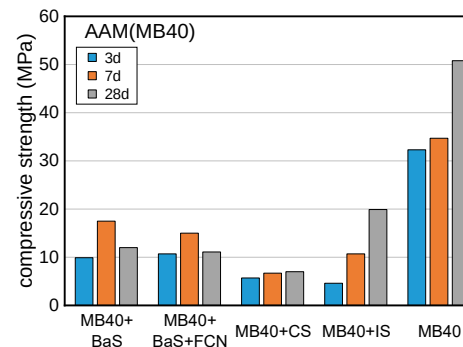


図1 養生日数と圧縮強度の関係 (AAM(MB40)系)

✓ 空隙径分布

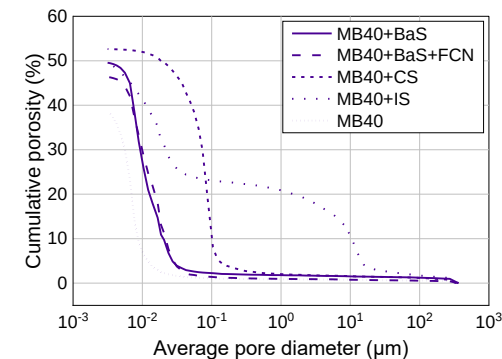


図2 模擬廃棄物種類別の空隙径分布 (AAM(MB40)系)

- AAM固化体では模擬廃棄物充填率、W/P比は異なるが、CS(模擬炭酸塩スラリー) < BaS(硫酸バリウム) ≒ BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物) < IS(模擬鉄共沈スラリー) < 固型化材のみ の順で圧縮強度(28d)が高くなった
- BaS(硫酸バリウム), BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)では養生期間7 dより28 dの圧縮強度が低くなった
- AAM固化体では母材のみ < BaS ≒ BaS+FCN < CS < IS の順で空隙径の大型化が観察され、セメント固化体とは異なる傾向が見られた

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-2 平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

- 埋設環境での長期的な変質に関するデータとして、平衡溶解試験※を行いデータを取得した
 - 試験条件および分析項目を示す
- ※ 平衡溶解試験: 粉碎した試料を液固比を変えて4 w浸漬する試験(試験温度20°C)

表1 平衡溶解試験条件

試験試料	・硫酸バリウム入りセメント固化体(OPC+BaS) ・除染装置スラッジ模擬物入りセメント固化体(OPC+BaS+FCN) ・硫酸バリウム入りAAM固化体(AAM(MB40)+BaS) ・除染装置スラッジ模擬物入りAAM固化体(AAM(MB40)+BaS+FCN)	
作製条件	混練後、室温で28日間封緘養生した 養生した固化体を不活性雰囲気中で粗砕したものを真空乾燥し、 乾燥試料を不活性雰囲気のグローブボックス中でメノウ乳鉢を用いて 微粉碎し、100 μm篩を全通させて試験試料とした	
浸漬条件	液相: 純水 液固比: 10, 100, 500, 1000, 2000 試料量: 0.5~4.0 g 浸漬期間: 4 w	
分析項目	液相	pH 化学組成(ICP-AES)
	固相	X線回折試験(XRD) 示差熱重量分析(DTA/TG) 固体NMR(Si-NMR, Al-NMR)

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-2 平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

a. OPC+BaSの特性データ

■ 浸出特性

- 平衡溶解試験後の液相について、pH, ICP-AESで化学組成を分析した
 - ✓ 液相元素濃度から浸出率(=浸出した元素量/固化体中の元素量)を計算
 - ✓ 試験後の固相中元素(=固化体中元素量※ - 浸出元素量)から試験後の固相の組成比を計算

※固化体中元素量は計算値を使用

✓ 液相中元素濃度

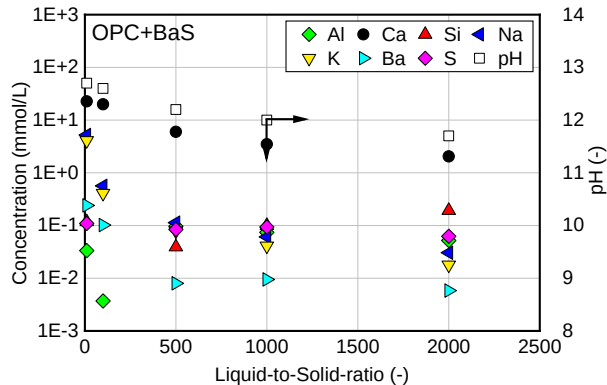


図1 平衡溶解試験の液相中元素濃度

- 液相中で濃度が最も高い元素は、Ca
- Na, Kは、セメント中の可溶性アルカリに由来

✓ 浸出率

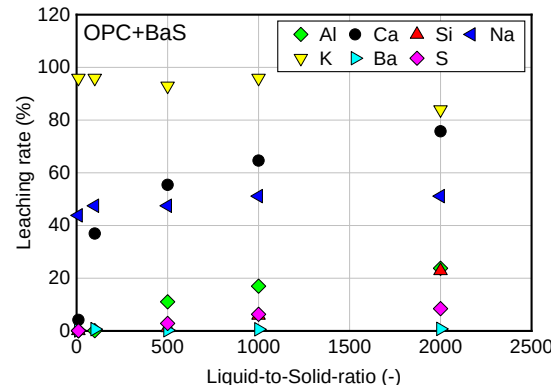


図2 平衡溶解試験の各元素の浸出率

- 液固比の増加に伴いCa, Si, Alの浸出率は増加
- BaS由来のBaが検出されているが、浸出率は1%未満
 - 主な溶解成分は、母材中のセメント水和物と推察

✓ 固相組成比の算出

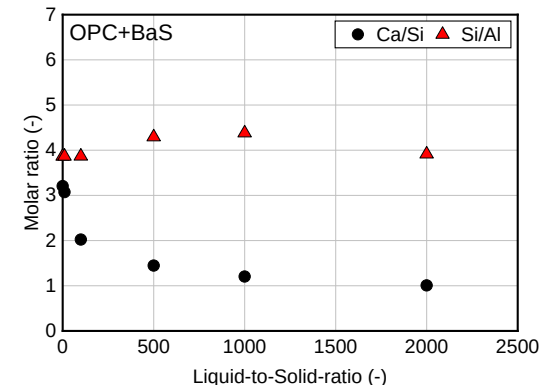


図3 浸出量から計算した母材の組成

- Ca/Si比は、液固比の増加に伴い、3.2→1.0まで徐々に低下
 - 固相組成が変化する、非調和的な溶解と推察

- 液相組成の変化は、主に、セメント水和物の溶解によるものであると推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-2 平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

a. OPC+BaSの特性データ

■ 構成相変質等

- 平衡溶解試験後の固相の変化を観察するため、XRD測定およびTG-DTA分析を実施した

✓ XRD

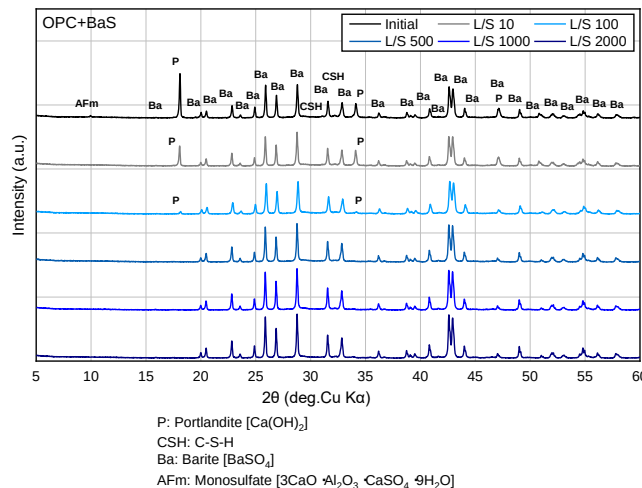


図1 XRD回折パターン

- BaS由来のBariteのピーク強度に大きな変化なし
- 液固比500以上でPortlandite(ポルトランダイト)消失、液固比10でMonosulfate(モノサルフェート)消失
- 模擬廃棄物(BaS(硫酸バリウム))に変化が見られなかった
- 液固比の増加に伴い、セメント水和物の溶解が進行

✓ TG-DTA

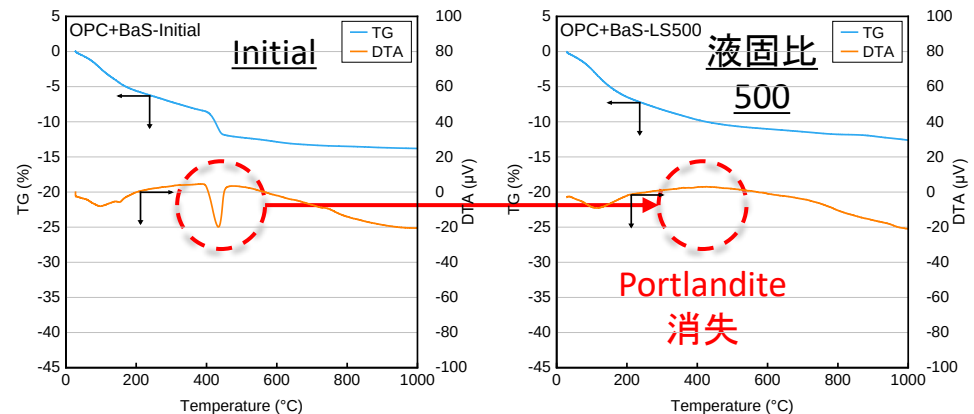


図2 TG-DTA結果の比較

- 液固比500以上で、Portlanditeは確認されず
- TG-DTAおよびXRDの結果は互いに整合しており、液固比が増大するとセメント水和物の溶解が進むが、模擬廃棄物には変化が見られなかった

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-2 平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

b. OPC+BaS+FCNの特性データ

浸出特性

- 平衡溶解試験後の液相について、pH, ICP-AESで化学組成を分析した
 - ✓ 液相元素濃度から浸出率(=浸出した元素量/固化体中の元素量)を計算
 - ✓ 試験後の固相中元素(=固化体中元素量※ - 浸出元素量)から試験後の固相の組成比を計算

※固化体中元素量は計算値を使用

✓ 液相中元素濃度

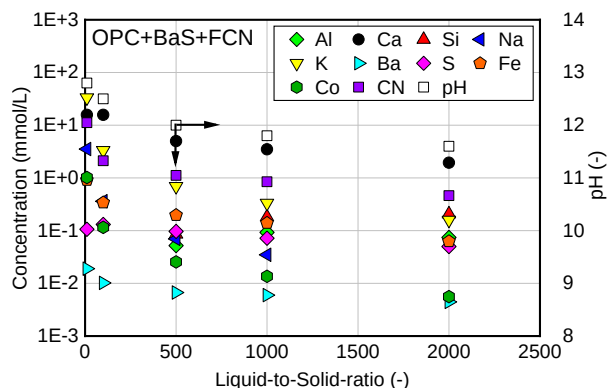


図1 平衡溶解試験の液相中元素濃度

✓ 浸出率

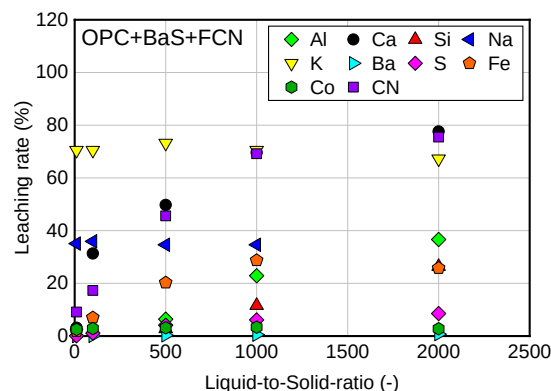


図2 平衡溶解試験の各元素の浸出率

✓ 固相組成比の算出

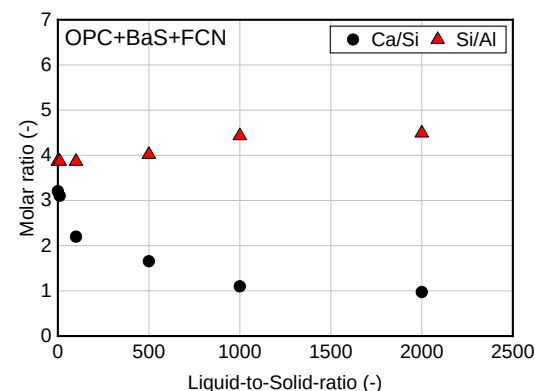


図3 浸出量から計算した母材の組成

- FCN由来のK, Fe, Co, CNを除く元素の各液相中の濃度は、概ね、OPC+BaSと同様
- 母材のセメント水和物以外に、FCNも一部溶解を示唆
- Kの浸出率が大きいのに対して、Fe, Coの浸出率が低いのは、水酸化物として沈殿した可能性あり
- As由来のBaの浸出率は1%未満
- Ca/Si比は、液固比の増加に伴い、3.2→1.0まで徐々に低下
- 固相組成が変化する、非調和的な溶解と推察
- 液相組成の変化は、セメント水和物およびFCN(フェロシアン化物)の溶解によるものと推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-2 平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

b. OPC+BaS+FCNの特性データ

■ 構成相変質等

- 平衡溶解試験後の固相の変化を観察するため、XRD測定およびTG-DTA分析を実施した

✓ XRD

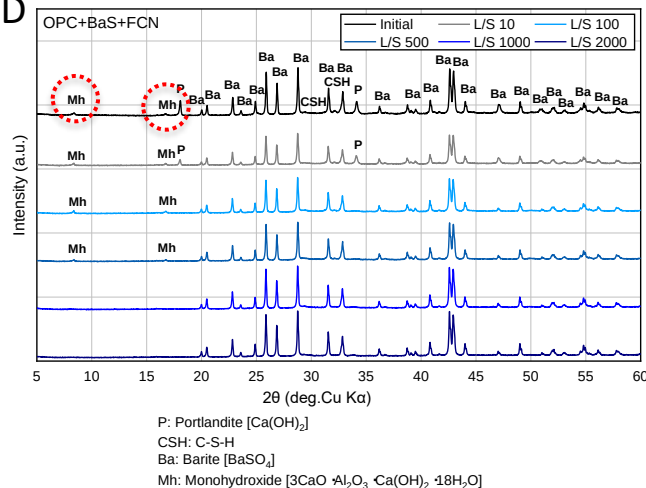


図1 XRD回折パターン

✓ TG-DTA

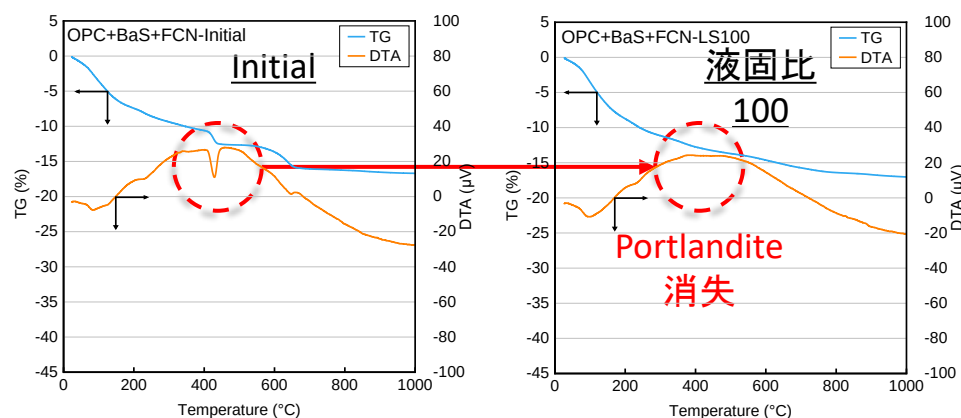


図2 TG-DTA結果の比較

- BaS由来のBarite(バライト)のピーク強度に大きな変化なし
- 液固比100以上でPortlandite(ポルトランダイト)消失、液固比1000でMonosulfate(モノサルフェート)消失
- 模擬廃棄物(BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物))に変化が見られなかった
- 液固比の増加に伴い、セメント水和物の溶解が進行
- 液固比100以上で、Portlanditeは消失
- TG-DTA及びXRDの結果は互いに整合しており、液固比が増大するとセメント水和物の溶解が進むが、模擬廃棄物には変化が見られなかった

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-2 平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

c. AAM(MB40)+BaSの特性データ

■ 浸出特性

- 平衡溶解試験後の液相について、pH, ICP-AESで化学組成を分析した
 - ✓ 液相元素濃度から浸出率(=浸出した元素量/固化体中の元素量)を計算
 - ✓ 試験後の固相中元素(=固化体中元素量×一浸出元素量)から試験後の固相の組成比を計算

※固化体中元素量は計算値を使用

✓ 液相中元素濃度

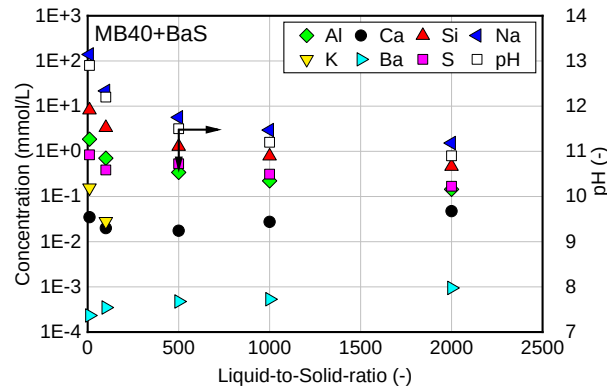


図1 平衡溶解試験の液相中元素濃度

✓ 浸出率

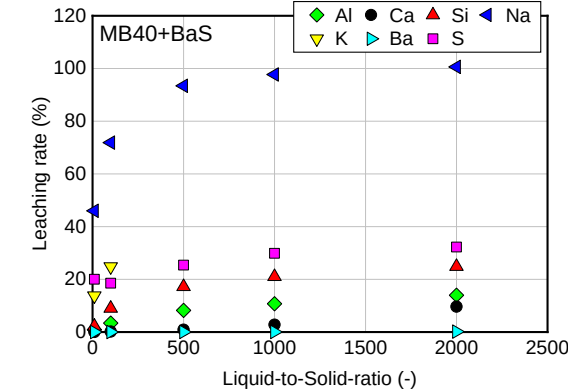


図2 平衡溶解試験の各元素の浸出率

✓ 固相組成比の算出

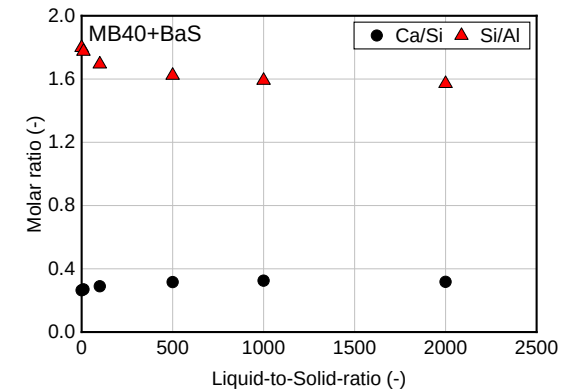


図3 浸出量から計算した母材の組成

- 液相中のNa, Si, Alの浸出率は、液固比の増加に伴い増加しており、母材のナトリウムアルミナシリケート水和物(N-A-S-H)が溶解していると推察
- BaS由来のSの浸出率がOPC+BaSと比べて高いが、Baの浸出率は、1%未満とごく僅かであり、Baは水酸化物として沈殿の可能性あり
- Si/Al比は、液固比の増加に伴い、1.8→1.6まで徐々に低下
- 固相組成が変化する、非調和的な溶解と推察
- 液相組成の変化は、AAM中のN-A-S-HとBaS(硫酸バリウム)の溶解によるものであると推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-2 平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

c. AAM(MB40)+BaSの特性データ

■ 構成相変質等

- 平衡溶解試験後の固相の変化を観察するため、XRD測定及びTG-DTA分析を実施した

✓ XRD

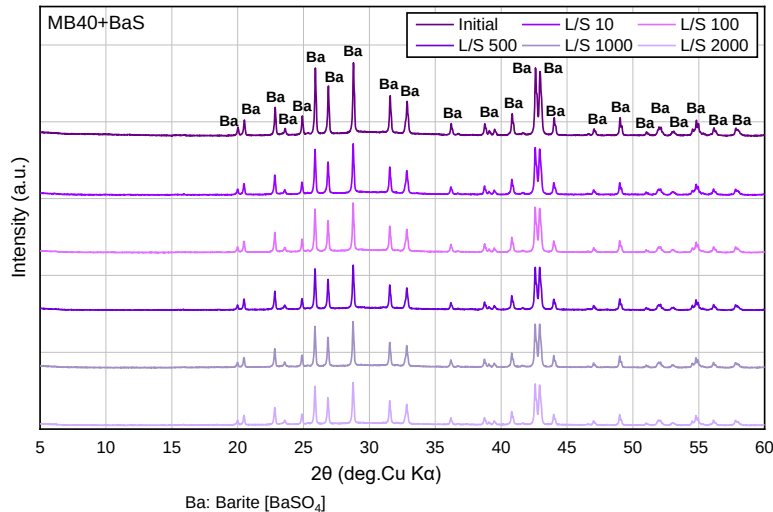


図1 XRD回折パターン

✓ TG-DTA

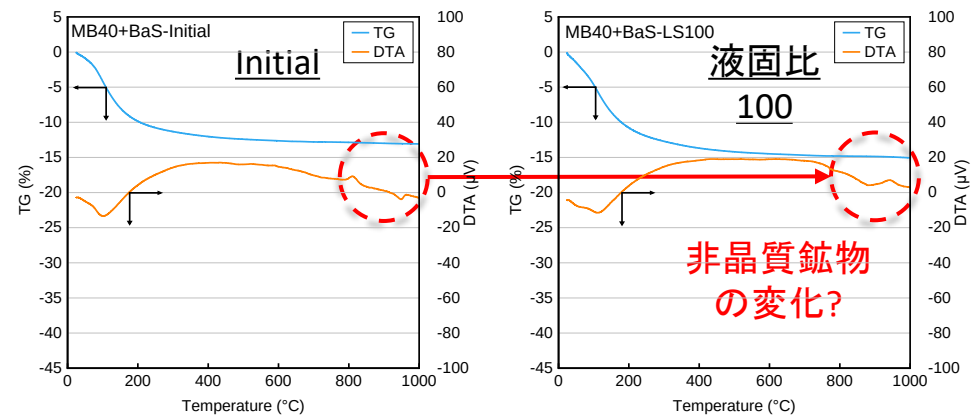


図2 TG-DTA結果の比較

- BaS由来のBariteのピーク強度は、液固比増に伴い減少
- Barite以外のピークは確認できなかった
- BaS由来のBariteの一部の溶解を示唆
- 母材のN-A-S-H以外に、BaS(硫酸バリウム)の一部が溶解している可能性を示唆
- 液固比100の800°C以上で、DTA曲線に僅かな変化があり
- 非晶質鉍物の変化に起因しているものと推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-2 平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

d. AAM(MB40)+BaS+FCNの特性データ

■ 浸出特性

- 平衡溶解試験後の液相について、pH, ICP-AESで化学組成を分析した
 - ✓ 液相元素濃度から浸出率(=浸出した元素量/固化体中の元素量)を計算
 - ✓ 試験後の固相中元素(=固化体中元素量※ - 浸出元素量)から試験後の固相の組成比を計算

※固化体中元素量は計算値を使用

✓ 液相中元素濃度

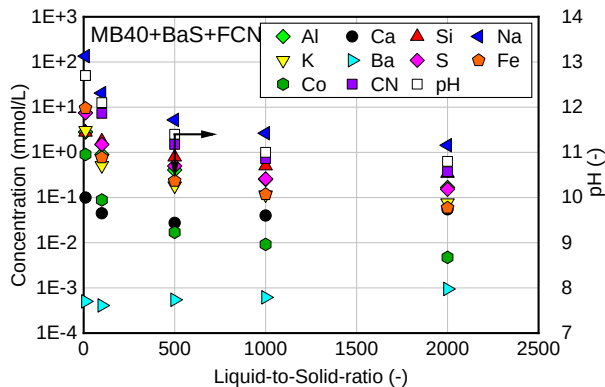


図1 平衡溶解試験の液相中元素濃度

✓ 浸出率

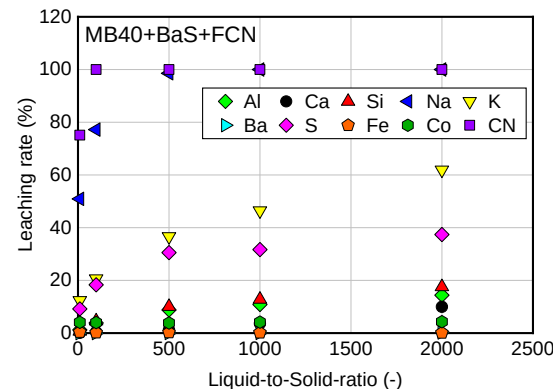


図2 平衡溶解試験の各元素の浸出率

✓ 固相組成比の算出

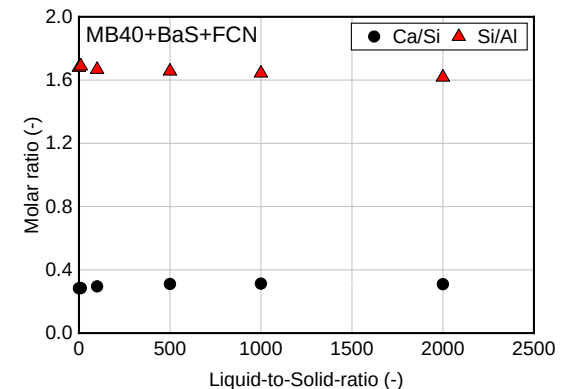


図3 浸出量から計算した母材の組成

- FCN由来のK, Fe, Co, CN, BaS由来のSを除く元素の各液相中の濃度は、概ねAAM(MB40)+BaSと同様
 - FCN由来のK、BaS由来のSの浸出率は、液固比と共に増加したが、Ba, Co, Feの浸出率は低く、水酸化物として沈殿した可能性あり
 - 母材のナトリウムアルミナシリケート水和物(N-A-S-H)以外に、BaS, FCNの一部溶解も示唆
 - 液相組成の変化は、AAM中のN-A-S-HとBaS(硫酸バリウム), FCN(フェロシアン化物)の一部溶解によると推察
- Si/Al比は、液固比の増加に伴い1.7→1.6まで徐々に低下
 - 固相組成が変化する、非調和的な溶解と推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-2 平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

d. AAM(MB40)+BaS+FCNの特性データ

■ 構成相変質等

- 平衡溶解試験後の固相の変化を観察するため、XRD測定およびTG-DTA分析を実施した

✓ XRD

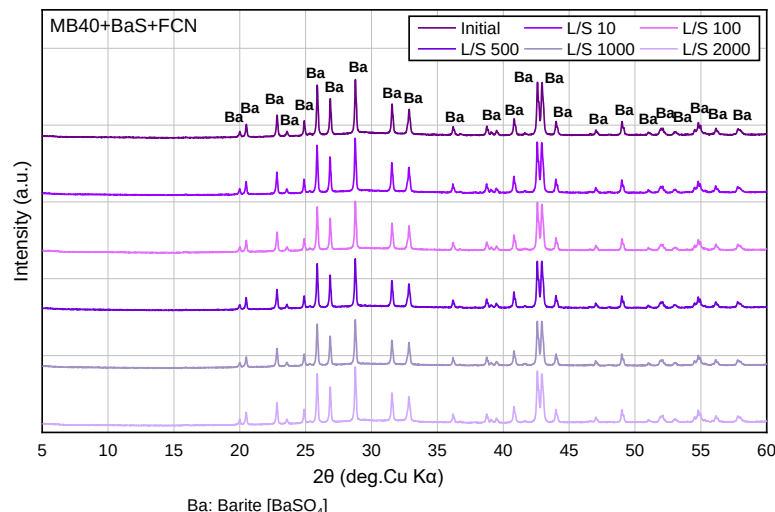


図1 XRD回折パターン

- BaS由来のBarite(バライト)のピーク強度に大きな変化なし
- Barite以外のピークは確認できなかった
- AAM(MB40)+BaSに比べて、BaSの溶解は少ないと推察

✓ TG-DTA

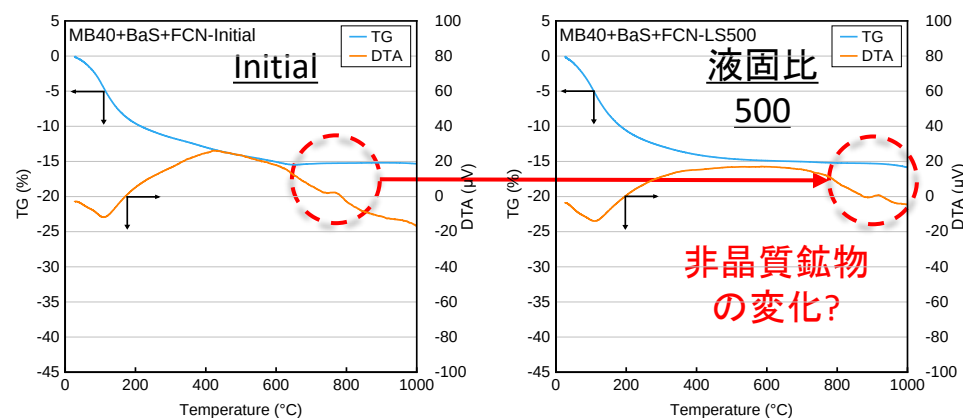


図2 TG-DTA結果の比較

- 液固比500の800°C以上で、DTA曲線に僅かな変化があり
 - 非晶質鉍物の変化に起因しているものと推察
- 母材のN-A-S-H以外に、BaS(硫酸バリウム)の一部が溶解している可能性を示唆

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

- 埋設環境での長期的な変質に関するデータとして、非平衡溶解試験※を行いデータを取得した
- 試験条件および分析項目を示す

※ 非平衡溶解試験: 1面のみを露出させた20×20×50 mmの試料を500 mLの浸出液に1, 4, 13 w浸漬する試験(試験温度20℃)

表1 非平衡溶解試験条件

試験試料	・硫酸バリウム入りセメント固化体(OPC+BaS) ・除染装置スラッジ模擬物入りセメント固化体(OPC+BaS+FCN) ・硫酸バリウム入りAAM固化体(AAM(MB40)+BaS) ・除染装置スラッジ模擬物入りAAM固化体(AAM(MB40)+BaS+FCN)	
作製条件	混練後、20℃に設定した室内で28 d養生した 養生した固化体を20×20×50 mmに切断し、20×20 mmの暴露面以外の5面をエポキシ樹脂でシーリングしたものを試験試料とした	
浸漬条件	液相: 純水(500mL) 浸漬期間: 1, 4, 13 w	
分析項目	液相	pH 化学組成(ICP-AES)
	固相	水銀圧入試験(MIP) X線回折試験(XRD) 断面元素組成分析(EPMA) 断面観察(SEM/EDS)

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

a. OPC+BaSの浸出特性と構成相変質等

■ 液相の化学組成分析

- 非平衡溶解試験後の液相について、ICP-AESによる化学組成を分析した
 - ✓ 液相元素濃度から浸出率(=浸出した元素量/固化体中の元素量)として計算
- 固相について、断面元素組成分析(EPMA)による元素の溶脱状態を評価
 - ✓ 断面の主要元素組成(EPMA)
- ✓ 主要元素の浸出率

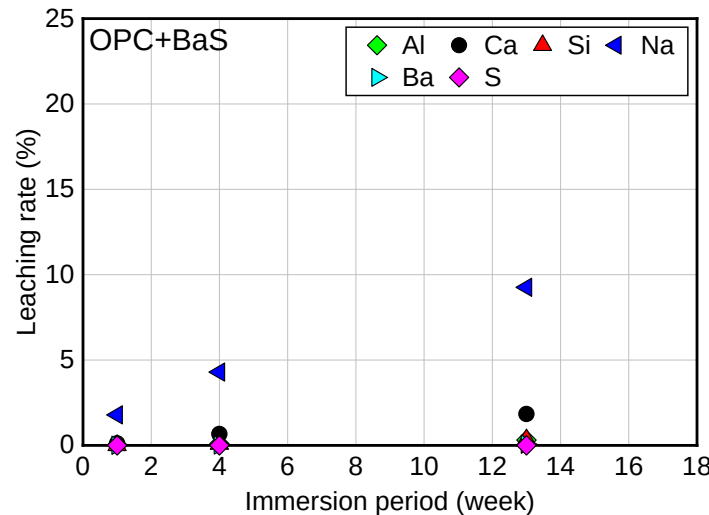


図1 非平衡溶解試験の各主要元素の浸出率

- 固化体からは、主に、Na, Caが浸出
- 浸漬期間13 wでの浸出率は、Naで10%程度、Caで2%程度
- 主な溶脱成分: 母材中のセメント水和物と推察
- セメント成分が浸出した範囲(表層から2 mm)でも、BaS(硫酸バリウム)の浸出は見られなかった

✓ 断面の主要元素組成(EPMA)

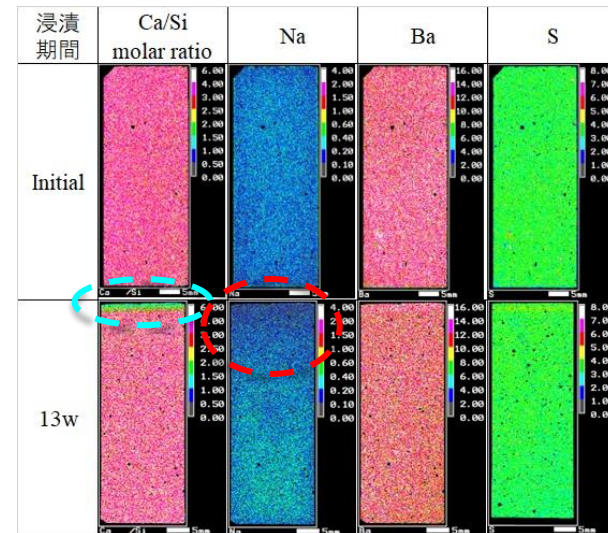


図2 固相断面の元素分布(上側が接液面)

- 浸漬期間の経過に伴い、Ca, Naが浸出し、Caの浸出範囲は、浸漬期間13 wで表層2 mm
- Ba, Sの浸出状況は確認できなかった

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

a. OPC+BaSの浸出特性と構成相変質等

■ 接液面の元素組成分析

- 非平衡溶解試験後の接液面を観察するため、固相断面元素組成分析を実施した

✓ 接液面表層の元素組成(SEM/EDS)

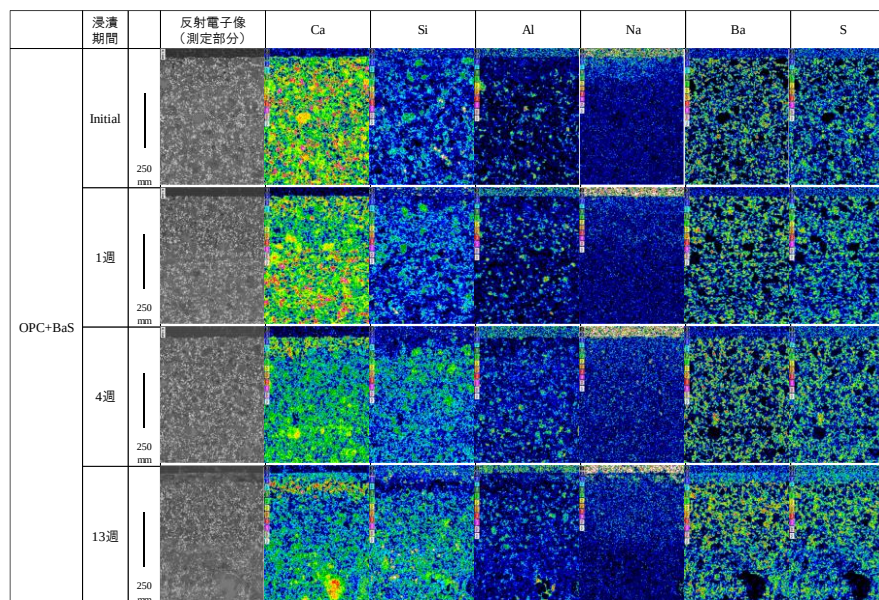


図1 接液面表層のSEM/EDS観察(上部が接液面)

- 接液面付近の空隙の増加が観察され、浸漬期間の経過に伴い、空隙が多い領域は拡大
 - 空隙が多い領域は、CaのX線強度も小さくなった
 - 表層のBa, S濃度に大きな変化はなく、表層部分の空隙増加は、Caの溶脱による影響と判断
 - 表層のNaは、浸漬期間の経過に伴い減少
- 今回の試験範囲においては、接液面においてもBaS(硫酸バリウム)の浸出は見られなかった

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

a. OPC+BaSの浸出特性と構成相変質等

■ 固相のXRD測定および空隙径分布測定

- 非平衡溶解試験後の固化体の変化を観察するため、XRD測定および空隙径分布測定を実施した

✓ XRD

試験後の固相の表層2 mm程度を変質部として採取し、測定

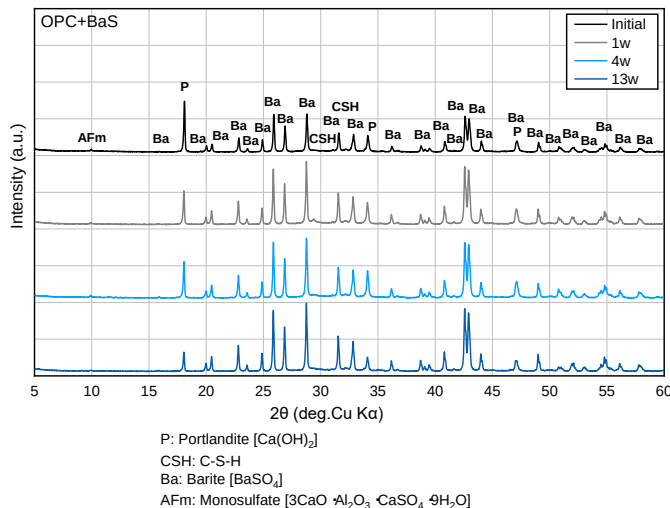


図1 X線回折パターン

- BaS由来のBarite(バライト)のピーク強度に変化なし
- Portlandite(ポルトランダイト)のピーク強度は浸漬期間の経過に伴い減少
- 主にセメント水和物が溶解していると推察

✓ 空隙径分布

試験後の固相の表層5 mm程度を変質部として採取し、測定

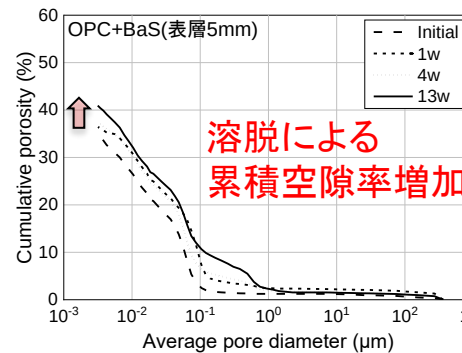
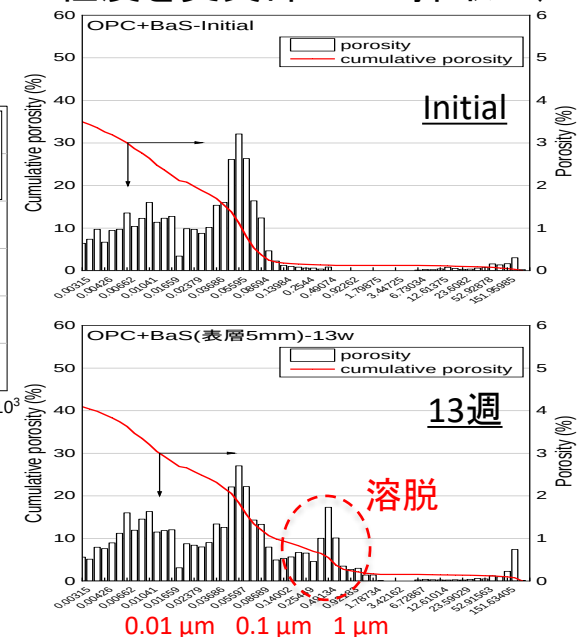


図2 変質部分の空隙径分布



- 表層部の累積空隙率は、浸漬期間の経過に伴い増加
- 主に、0.1~1 μmの空隙が増加
- 浸漬により表層からの溶脱が進行していると推察

- 表層の累積空隙率の増加は、主にセメント水和物の溶解が影響していると推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

b. OPC+BaS+FCNの浸出特性と構成相変質等

液相の化学組成分析

- 非平衡溶解試験後の液相について、ICP-AESによる化学組成を分析した
 - ✓ 液相元素濃度から浸出率(=浸出した元素量/固化体中の元素量)として計算
- 固相について、断面元素組成分析(EPMA)による元素の溶脱状態を評価
 - ✓ 主要元素の浸出率
 - ✓ 断面の主要元素組成(EPMA)

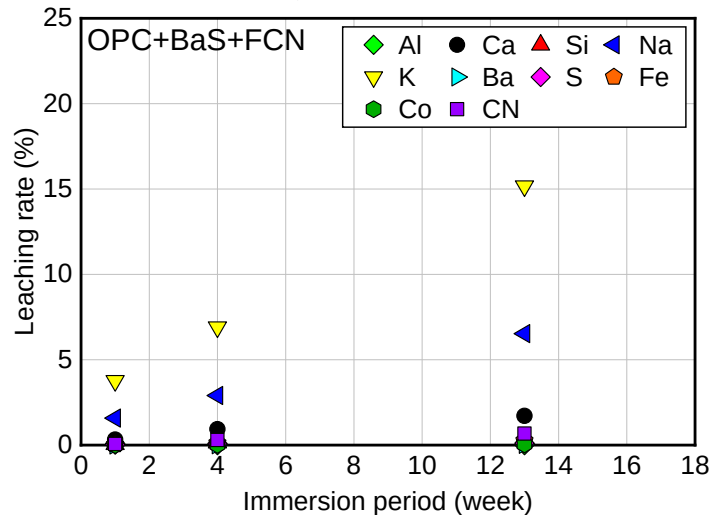


図1 非平衡溶解試験の各主要元素の浸出率

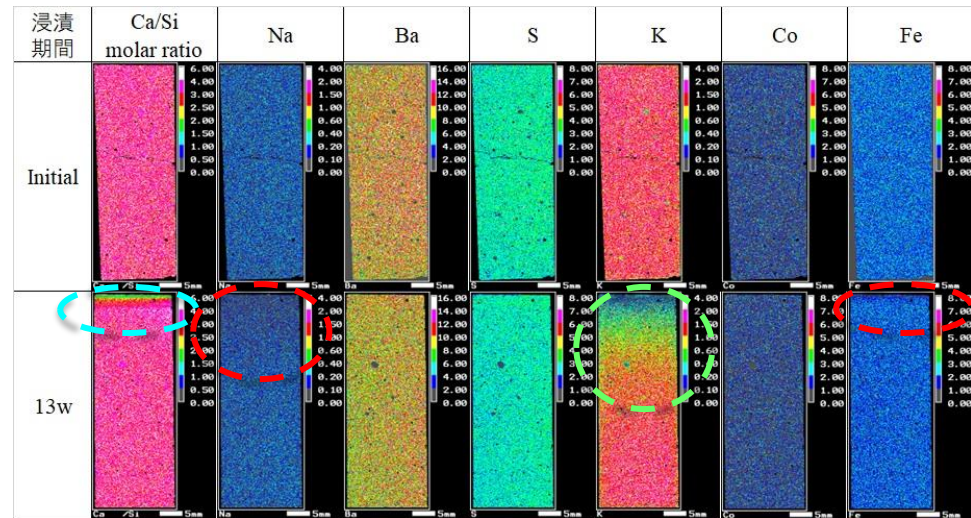


図2 固相断面の元素分布(上側が接液面)

- 主に、FCN由来のKとセメント由来のNaが浸出
- Ba、Co、Fe、CNの浸出は僅か
- 母材のセメント水和物の溶解以外に、FCNの一部が溶解していると推察
- 表層(3 mm程度)から母材のセメント水和物以外にFCN(フェロシアン化物)の一部も溶解したと推察
- 浸漬期間の経過に伴い、表層からNa, Ca, K, Feが浸出
- BaS+FCN由来のBa, S, Coの浸出は確認されず

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

b. OPC+BaS+FCNの浸出特性と構成相変質等

■ 接液面の元素組成分析

○ 非平衡溶解試験後の接液面を観察するため、固相断面元素組成分析を実施した

✓ 接液面表層の元素組成(SEM/EDS)

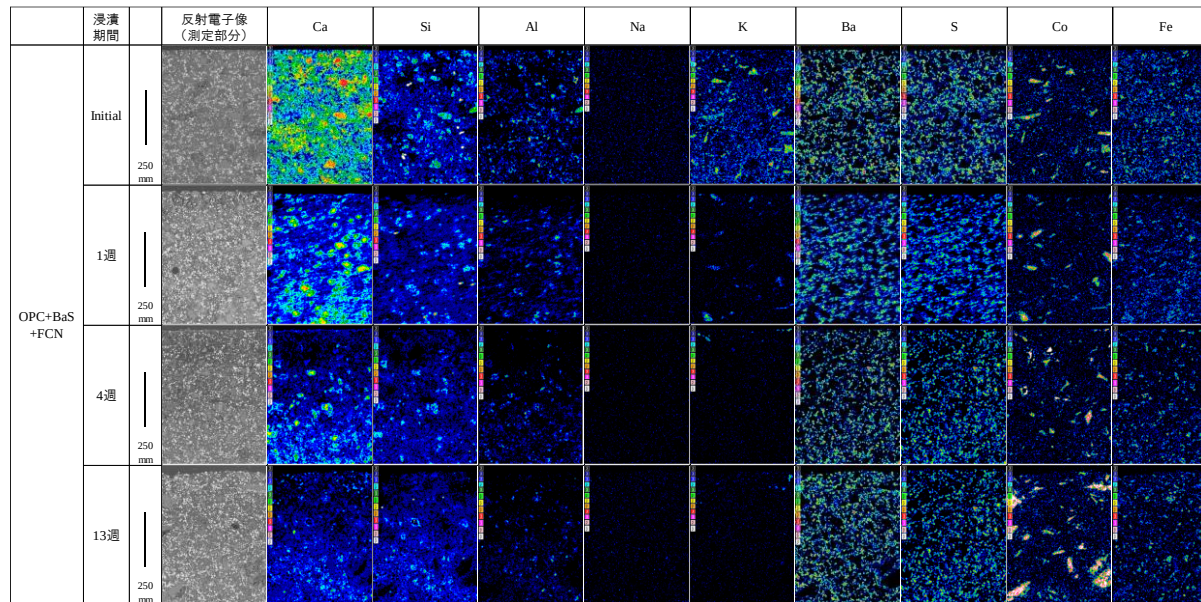


図1 接液面表層のSEM/EDS観察(上部が接液面)

- ・ 浸漬期間の経過に伴い、接液面付近の空隙が増加
- ・ 表層のCa, K, Feの濃度は、浸漬期間の経過に伴い減少
- ・ 表層のBa, S, Co濃度に大きな変化はない

➤ 表層部分の空隙増加は、セメント水和物および一部のFCN(フェロシアン化物)の溶解によると推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

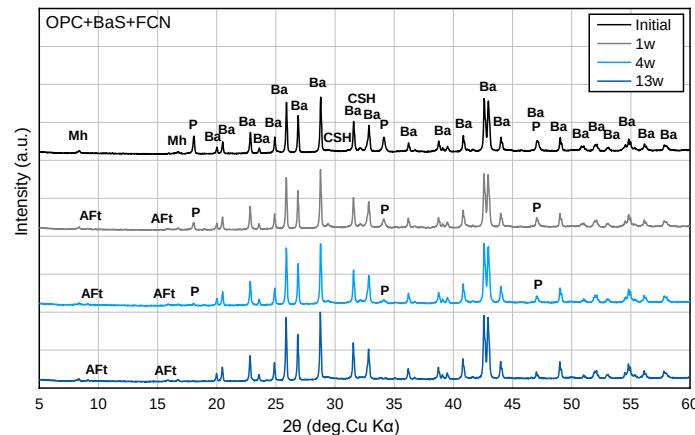
b. OPC+BaS+FCNの浸出特性と構成相変質等

■ 固相のXRD測定および空隙径分布測定

- 非平衡溶解試験後の固化体の変化を観察するため、XRD測定および空隙径分布測定を実施した

✓ XRD

試験後の固相の表層2 mm程度を変質部として採取し、測定



P: Portlandite $[Ca(OH)_2]$, CSH: C-S-H
Ba: Barite $[BaSO_4]$
Mh: Monohydroxide $[3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O]$
AFt: Ettringite $[3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O]$

図1 X線回折パターン

- BaS由来のBariteのピーク強度に変化なし
- Portlanditeのピーク強度は浸漬期間の経過に伴い減少
- 主にセメント水和物が溶解していると推察
- 表層の累積空隙率の増加は、主にセメント水和物の溶解が影響していると推察
- OPC+BaS(硫酸バリウム)と比較して変化なし

✓ 空隙径分布

試験後の固相の表層5 mm程度を変質部として採取し、測定

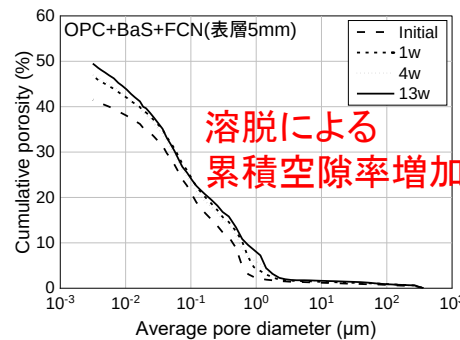
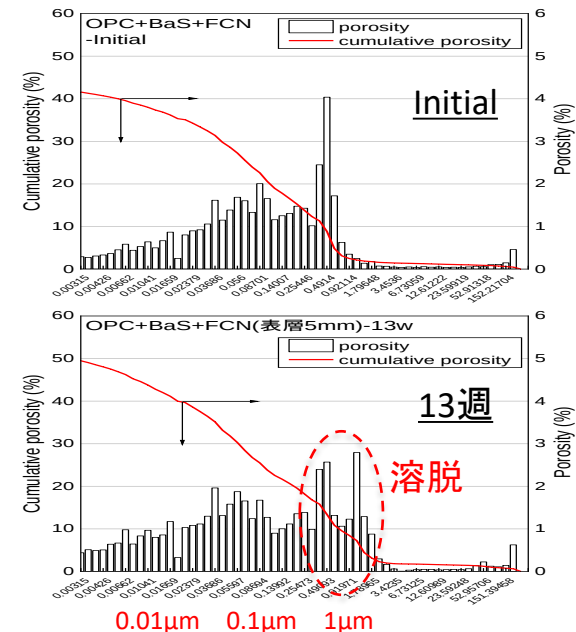


図2 変質部分の空隙径分布



- 表層部の累積空隙率は、浸漬期間の経過に伴い増加
- 主に、1 μm 程度の空隙率が増加
- 浸漬により、表層からの溶脱が進行していると推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

c. AAM(MB40)+BaSの浸出特性と構成相変質等

■ 液相の化学組成分析

- 非平衡溶解試験後の液相について、ICP-AESによる化学組成を分析した
 - ✓ 液相元素濃度から浸出率(=浸出した元素量/固化体中の元素量)として計算
- 固相について、断面元素組成分析(EPMA)による元素の溶脱状態を評価
 - ✓ 断面の主要元素組成(EPMA)

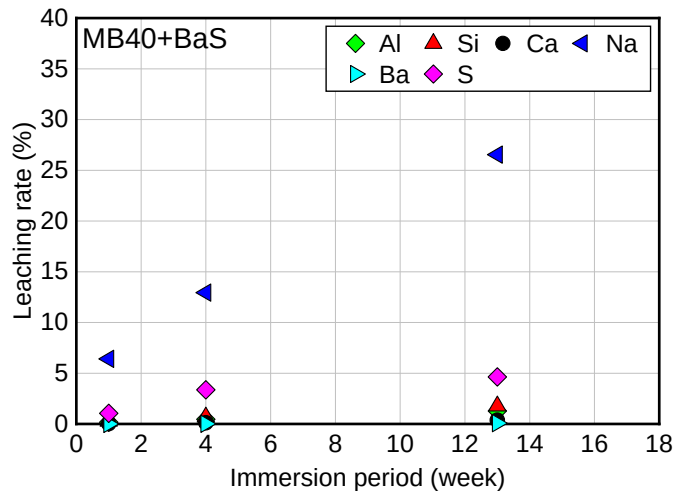


図1 非平衡溶解試験の各主要元素の浸出率

- ・ 主に、Na, S, Siが浸出
- ・ Baの浸出は僅か
- 主に、母材のN-A-S-Hが溶解していると推察
- 表層から、母材のN-A-S-H以外に、BaS(硫酸バリウム)の一部も溶解していると推察

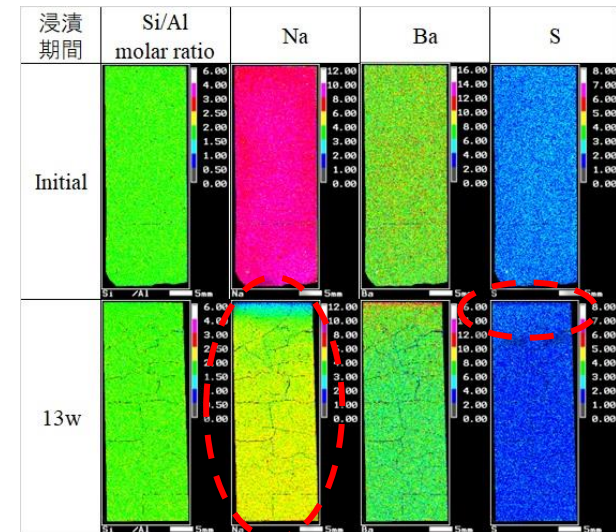


図2 固相断面の元素分布(上側が接液面)

- ・ 浸漬期間の経過に伴い、Na, Sが浸出
- ・ ごく表層でBaの濃度が高い
- Baは、表面付近に移動している可能性あり

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

c. AAM(MB40)+BaSの浸出特性と構成相変質等

■ 接液面の元素組成分析

- 非平衡溶解試験後の接液面を観察するため、固相断面元素組成分析を実施した

✓ 接液面表層の元素組成(SEM/EDS)

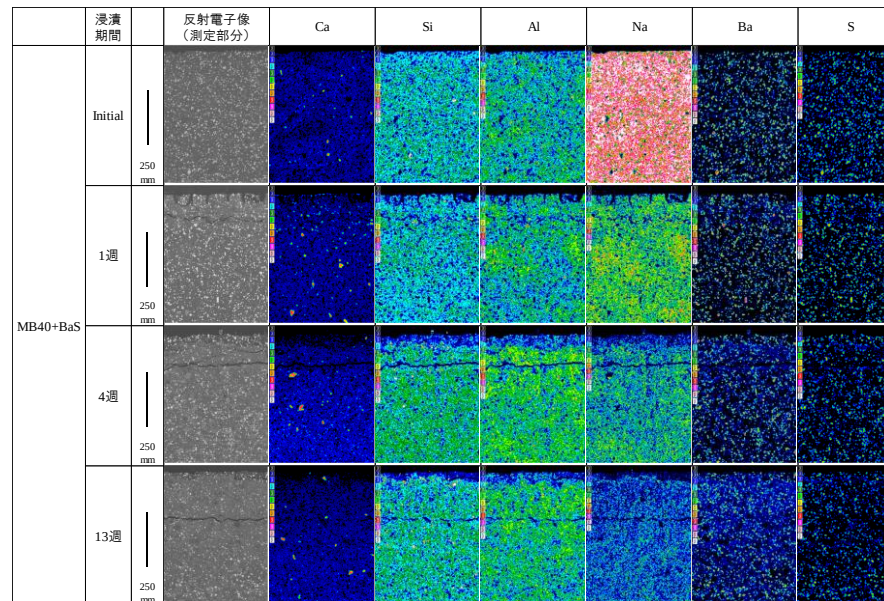


図1 接液面表層のSEM/EDS観察(上部が接液面)

- 浸漬期間の経過に伴い、接液面付近の空隙が増加
- 表層のNa濃度は、浸漬期間の経過に伴い減少
- 表層のBa濃度は、浸漬期間の経過に伴い増加

➤ 表層部分の空隙増加は、N-A-S-Hおよび一部のBaS(硫酸バリウム)の溶解によると推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

c. AAM(MB40)+BaSの浸出特性と構成相変質等

■ 固相のXRD測定および空隙径分布測定

- 非平衡溶解試験後の固化体の変化を観察するため、XRD測定及び空隙径分布測定を実施した

✓ XRD

試験後の固相の表層2 mm程度を変質部として採取し、測定

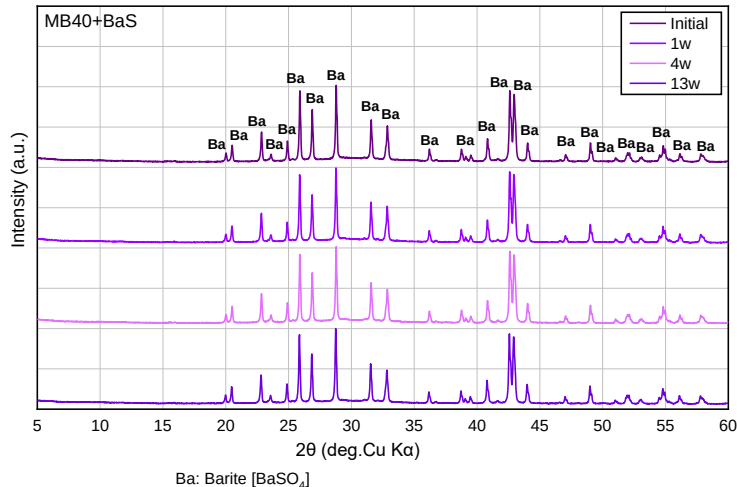


図1 X線回折パターン

- BaS由来のBariteのピーク強度に変化なし
- 他の鉱物は確認されなかった
- 主に、母材のN-A-S-Hが溶解していると推察

✓ 空隙径分布

試験後の固相の表層5 mm程度を変質部として採取し、測定

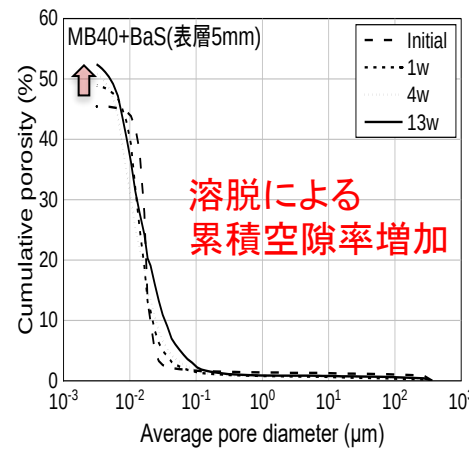
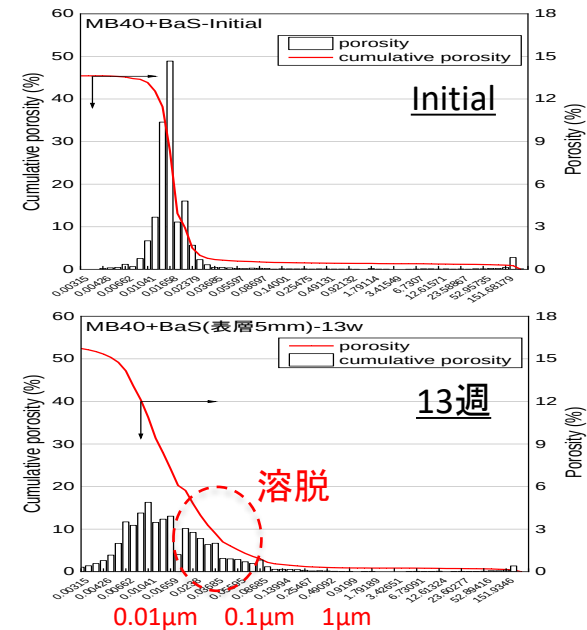


図2 変質部分の空隙径分布

- 表層部の累積空隙率は、浸漬期間の経過に伴い増加
- 主に、0.01~0.1 μmの空隙率が増加
- 浸漬により、表層からの溶脱が進行していると推察



- 表層の累積空隙率の増加は、主に、母材のN-A-S-Hの溶解が影響していると推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

d. AAM(MB40)+BaS+FCNの浸出特性と構成相変質等

■ 液相の化学組成分析

- 非平衡溶解試験後の液相について、ICP-AESによる化学組成を分析した
 - ✓ 液相元素濃度から浸出率(=浸出した元素量/固化体中の元素量)として計算
- 固相について、断面元素組成分析(EPMA)による元素の溶脱状態を評価
 - ✓ 断面の主要元素組成(EPMA)

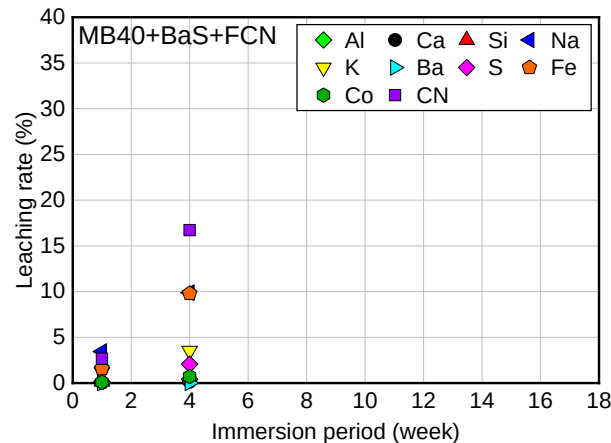


図1 非平衡溶解試験の各主要元素の浸出率

- 主に、CN, Na, Fe, Kが浸出
- Ba, Coの浸出は僅か
- 主に、母材のN-A-S-HとFCNの一部が溶解していると推察
- 表層から、母材のN-A-S-H以外に、FCN(フェロシアン化物)とBaS(硫酸バリウム)の一部も溶解していると推察

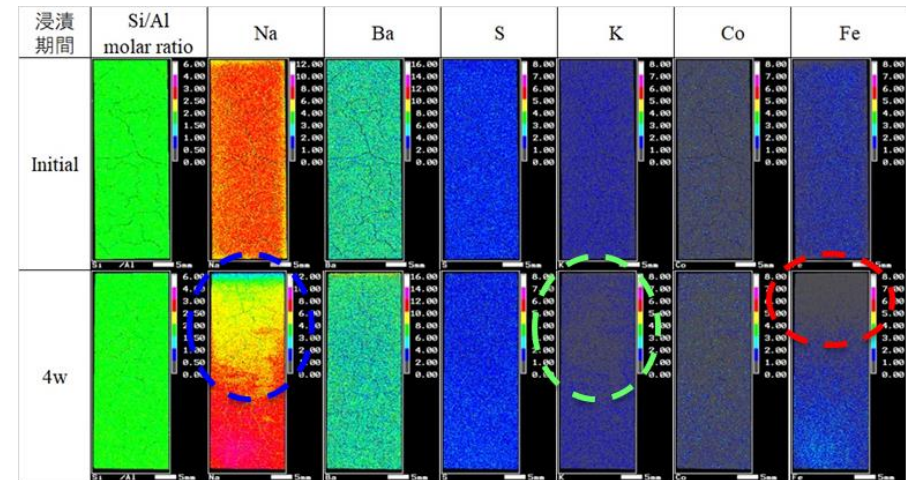


図2 固相断面の元素分布(上側が接液面)

- 浸漬期間の経過に伴い、Na, K, Feが浸出
- ごく表層でBaの濃度が高い
- FCNの一部が溶解し、溶解したBaS中のBaは、表面付近に移動している可能性あり

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

d. AAM(MB40)+BaS+FCNの浸出特性と構成相変質等

■ 接液面の元素組成分析

○ 非平衡溶解試験後の接液面を観察するため、固相断面元素組成分析を実施した

✓ 接液面表層の元素組成(SEM/EDS)

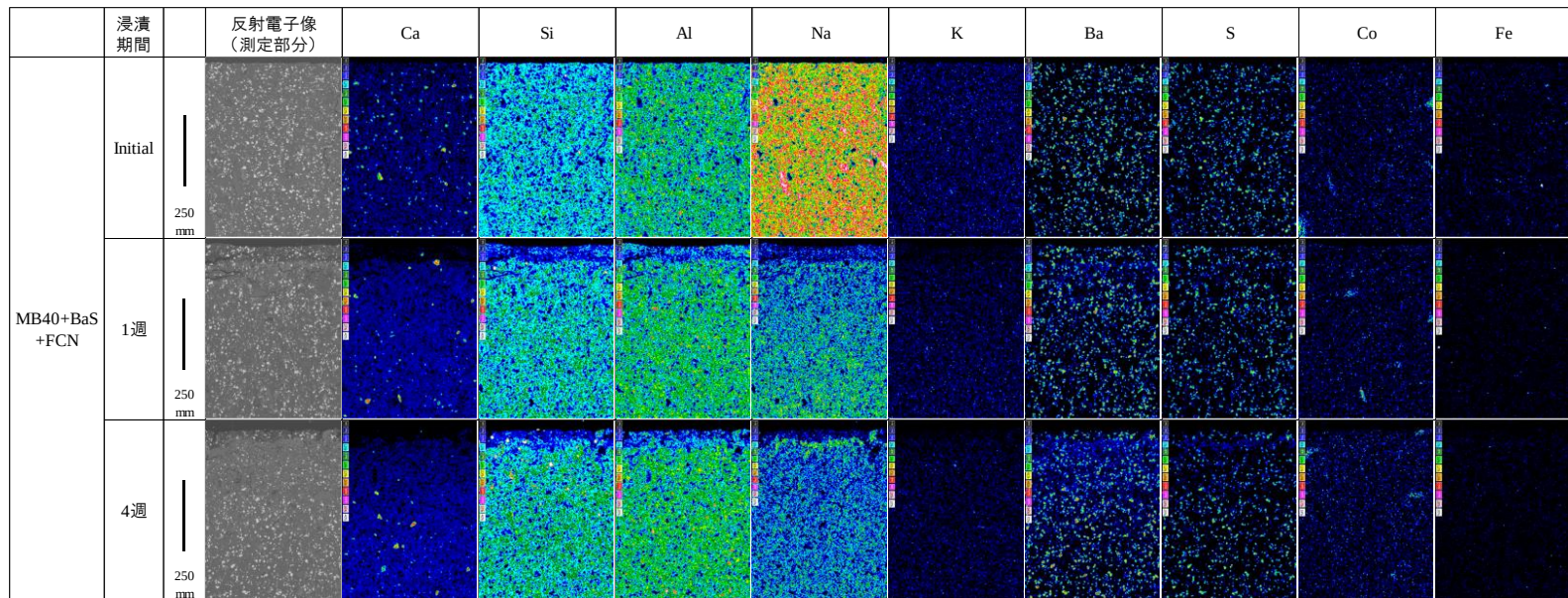


図1 接液面表層のSEM/EDS観察(上部が接液面)

- 浸漬期間の経過に伴い、接液面付近の空隙が増加
- 表層のNa濃度は、浸漬期間の経過に伴い減少
- 表層のBa濃度は、浸漬期間の経過に伴い増加

➤ 表層部分の空隙増加は、N-A-S-H、BaS(硫酸バリウム)およびFCN(フェロシアン化物)の一部の溶解によると推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-3 非平衡溶解試験(浸出特性、構成相変質等)

d. AAM(MB40)+BaS+FCNの浸出特性と構成相変質等

■ 固相のXRD測定および空隙径分布測定

- 非平衡溶解試験後の固化体の変化を観察するため、XRD測定および空隙径分布測定を実施した

✓ XRD

試験後の固相の表層2 mm程度を変質部として採取し、測定

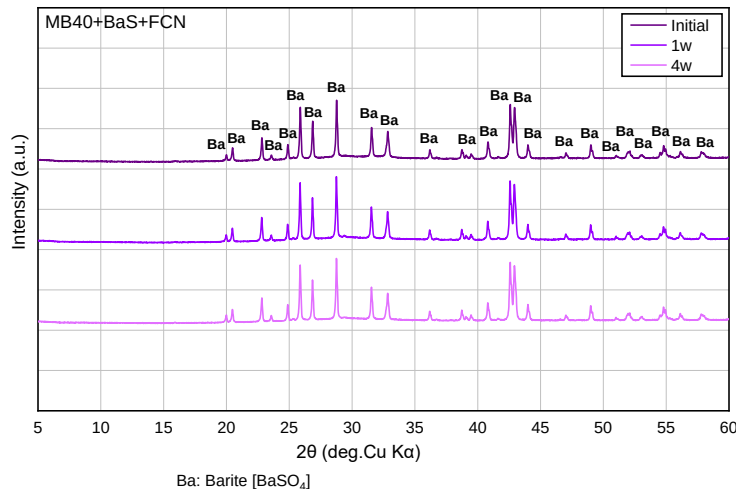


図1 X線回折パターン

- BaS由来のBariteのピーク強度に変化なし
- 他の鉱物は確認されなかった
- 主に、母材のN-A-S-Hが溶解

✓ 空隙径分布

試験後の固相の表層5 mm程度を変質部として採取し、測定

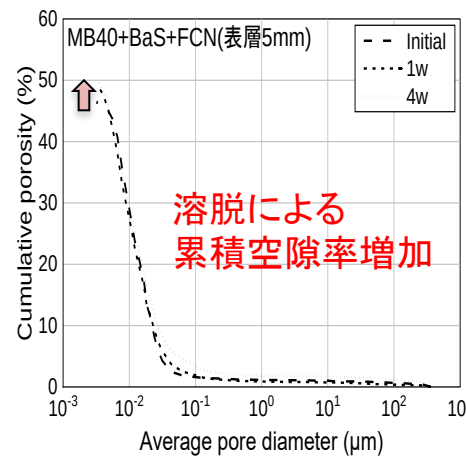
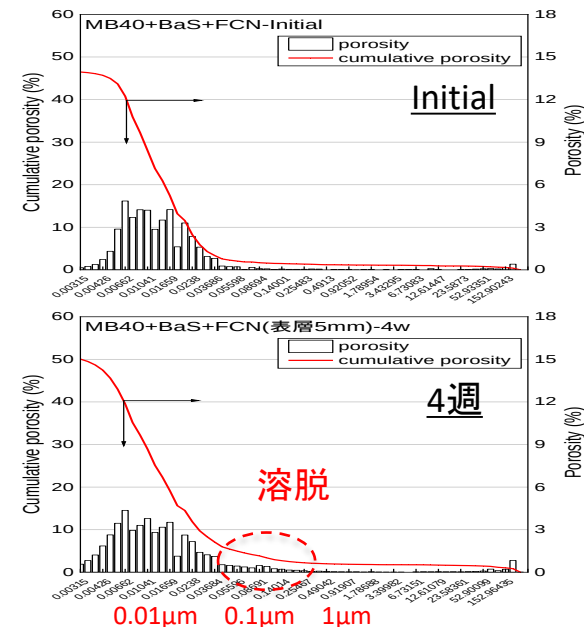


図2 変質部分の空隙径分布

- 表層部の累積空隙率は、浸漬期間の経過に伴い増加
- 主に、0.1 μm程度の空隙率が増加
- 浸漬により、表層からの溶脱が進行



- 表層の累積空隙率の増加は、主に、母材のN-A-S-Hの溶解が影響していると推察

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-4 放射線照射による水素ガス発生量

- 汚染水処理二次廃棄物等を低温処理する際の放射線による影響の評価として、 γ 線照射試験を実施し、水素ガス発生量に関するデータを取得した
- ✓ 照射試料は、模擬スラッジ(BaS, BaS+FCN)を代表配合で固化体作製後、気密性の照射容器(図1)に封入
- ✓ 表1に示す照射条件に従い照射試験を実施し、2018年度事業及び2020年度事業に取得した代表配合固化体のG値と比較した(次頁)

表1 照射条件

試験内容	模擬スラッジ入り 固化体への γ 線照射 (本事業)	模擬スラリー入り 固化体への γ 線照射 (2020年度事業)	固化体母材への γ 線照射 (2018年度事業)
試験場	高崎量子応用研究所		
供試体	OPC (BaS: 30 wt%入り) (BaS+FCN: 30 wt%入り) MB40 (BaS: 20 wt%入り) (BaS+FCN: 20 wt%入り)	OPC, M, MB20, MB40 (CS:30 wt%入り) (IS:20 wt%入り)	OPC, M, MB20, MB40 (母材のみ)
線源、線量率	Co-60、約1.8～5 kGy/h		
積算線量 (計画)	3 kGy 10 kGy 30 kGy		



図1 照射容器と照射状況

■ 水素ガス発生量から算出したG値の模擬廃棄物種類による比較

- ✓ 照射後、密閉容器内の水素ガス発生量からG値を算出し、2018年度事業及び2020年度事業に取得した模擬廃棄物(CS, IS)を入れた代表組成固化体のG値と比較した(図1, 2)

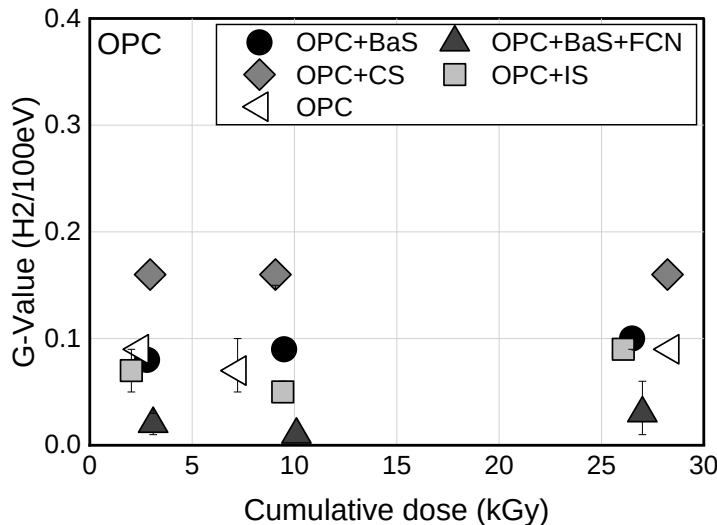


図1 積算線量に対する水素ガスのG値(セメント固化体)

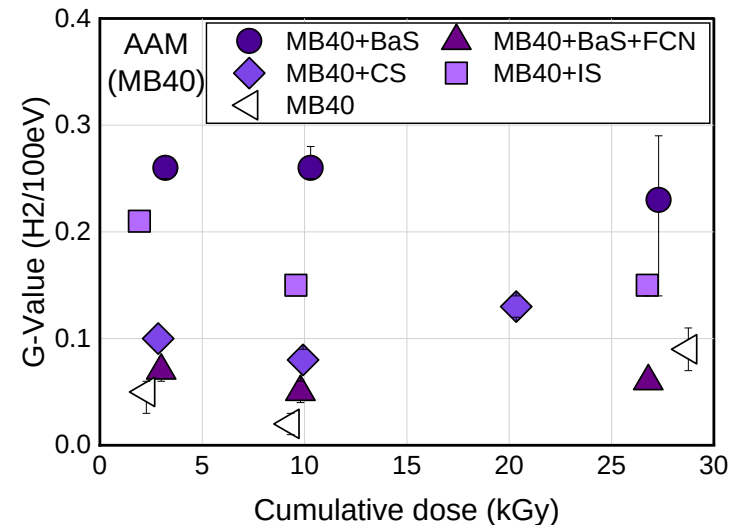


図2 積算線量に対する水素ガスのG値(AAM(MB40)固化体)

- 模擬スラッジ入りセメント固化体のG値はBaS+FCN < BaSであり、BaSは母材のみと同程度となった
- 模擬廃棄物充填率やW/P比が異なるが、G値を廃棄物毎に比較するとBaS+FCN < IS < CSとなった
- 模擬スラッジ入りAAM固化体のG値はBaS+FCN < BaSとなった
- 模擬廃棄物充填率やW/P比が異なるが、G値を廃棄物毎に比較するとBaS+FCN < CS < ISとなった

- BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)入りセメント及びAAM(MB40)固化体のG値を比較すると、どちらも0.1以下であり、水の水素発生G値は0.45と比較して十分低くなった
- 積算線量が増大してもG値には変化が見られなかった

4.1.1(1) 除染装置スラッジに対する低温処理の適用性検討

②-5 模擬廃棄物入り代表配合固化体で取得した各種特性データの比較

- これまでに実施した模擬廃棄物を入れた代表固化体の特性データを整理した(表1)

表1 模擬廃棄物入り代表固化体の特性データ

特性データ	固型化材 種類	模擬廃棄物 種類				
		なし (母材のみ)	CS	IS	BaS	BaS + FCN
模擬廃棄物 充填率 [wt%]	OPC		30	20	30	30
	AAM(MB40)		30	20	20	20
水/粉体比 (W/P比) [wt%]	OPC	45.0	53.8	48.0	42.9	51.5
	AAM(MB40)	100	80.1	87.0	70.8	61.3
圧縮強度 [N/mm ²] (養生期間28 d)	OPC	57.1	5.0	34.4	26.4	11.1
	AAM(MB40)	50.8	7.0	19.9	12.0	11.1
空隙径分布 [%] (養生期間28 d)	OPC	24.4	40.8	29.8	34.9	45.2
	AAM(MB40)	38.1	52.6	49.9	49.6	46.4
浸出特性	OPC		セメント成分+CSの 可溶性塩が浸出	セメント成分+ISの 可溶性塩が浸出	セメント成分は浸出 するものの、BaSの 浸出は見られず	セメント成分の他、 FCNが一部浸出 (K, Fe)
	AAM(MB40)		AAM成分+CSの 可溶性塩が浸出	AAM成分+ISの 可溶性塩が浸出	AAM成分の他、BaS が一部浸出 (Baが表層に移動)	AAM成分の他、BaS とFCNが一部浸出 (Ba, K, Fe)
水素ガス発生量 G値 [H ₂ /100eV]	OPC	0.08	0.16	0.07	0.09	0.02
	AAM(MB40)	0.05	0.1	0.17	0.25	0.06

③ まとめ

■ これまでの成果

- 除染装置スラッジを模擬した硫酸バリウム(BaS)とフェロシアン化物(FCN)をセメントおよびAAM(M, MB40)で固化した場合の代表組成を決定
 - セメント W/P比: 51.5 wt%、模擬廃棄物充填率: 30 wt%
 - AAM(MB40) W/P比: 61.3 wt%、模擬廃棄物充填率: 20 wt%
 - AAM(M) 全ての基準を満たす液相組成が見つからず、代表組成なし
- 決定した代表組成での特性データ(圧縮強度、空隙径分布、平衡溶解試験、非平衡溶解試験、水素ガス発生量)を取得し、2020年度事業で取得した模擬炭酸塩スラリー(CS)、模擬鉄共沈スラリー(IS)入り固化体の結果と比較し、模擬廃棄物種類により固化適用範囲が異なることが分かった
- 積算線量によらず、除染装置スラッジ模擬物(BaS+FCN)入りセメント及びAAM(MB40)固化体からの水素ガス発生量のG値は0.1以下となった
- 選定した汚染水処理二次廃棄物等を低温処理するために必要な処理条件と低温処理した固化体の性状を提示した
- 汚染水処理二次廃棄物等を低温処理する際の放射線による影響の評価結果について提示した

■ 課題

- 模擬廃棄物種類によって、固化適用範囲が異なるため、低温固化処理作業において悪影響を及ぼす化学成分の調査と実験的な検証が必要

① フェロシアン化ニッケルカリウムの分解特性試験

a. フェロシアン化ニッケルカリウムの合成

除染装置スラッジに含まれるフェロシアン化ニッケルカリウムの合成を行う

b. 水溶液系におけるフェロシアン化物分解特性試験

固化体中の環境を模擬し、それぞれ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (セメント系)及び NaOH (AAM系)を用いてpHを変化させた場合の、フェロシアン化物の分解特性についてデータを取得する
また並行してフェロシアン化物分解時の発熱量を測定する

c. 固化体系におけるフェロシアン化物分解特性試験

水溶液系での分解特性から実験上の安全性が確認された後、フェロシアン化物をセメントペースト及びAAMペーストと混合し、ペーストおよび固化体からのシアン化水素ガスの発生に関するデータを取得する

d. 浸出試験等に用いるフェロシアン化物の確認

フェロシアン化ニッケルカリウムについて、試験に必要な量(約30kg)の合成および調達が困難であったため、代替としてフェロシアン化物を含む市販のCs吸着材であるCs-Treat(フェロシアン化コバルトカリウム)を使用するにあたり、2022年度合成物との結晶構造の違いを確認する

② Cs-Treat又はBaS + Cs-Treat入り固化体からのシアン浸出試験

Cs-Treat 単体、模擬廃棄物※入りセメント及びAAM固化体からのシアンの浸出を確認する

③ Csを吸着させたフェロシアン化物の分解特性試験

Csを吸着させたCs-Treat単体、模擬廃棄物※²入りセメント及びAAM固化体からのシアンの浸出を確認する

※²模擬廃棄物は硫酸バリウム:Cs-Treat=4:1の割合で混合した物

4.1.1(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査

① フェロシアン化ニッケルカリウムの分解特性試験

a. フェロシアン化ニッケルカリウムの合成

- 試験に供するフェロシアン化ニッケルカリウムを、下記合成プロセスにて合成
- 合成した化合物をXRDで分析し確認

【合成プロセス※1】

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ soln. (200 mL, 0.5 mol/L)

← $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ soln. (150 mL, 0.5 mol/L)

ろ過、洗浄(図1)

乾燥(105°C, 24 h)

↓
緑色沈殿回収(図2)

→ XRD分析を行い、文献情報と比較(図3)



図1 沈殿ろ過の様子



図2 乾燥後のフェロシアン化ニッケルカリウム

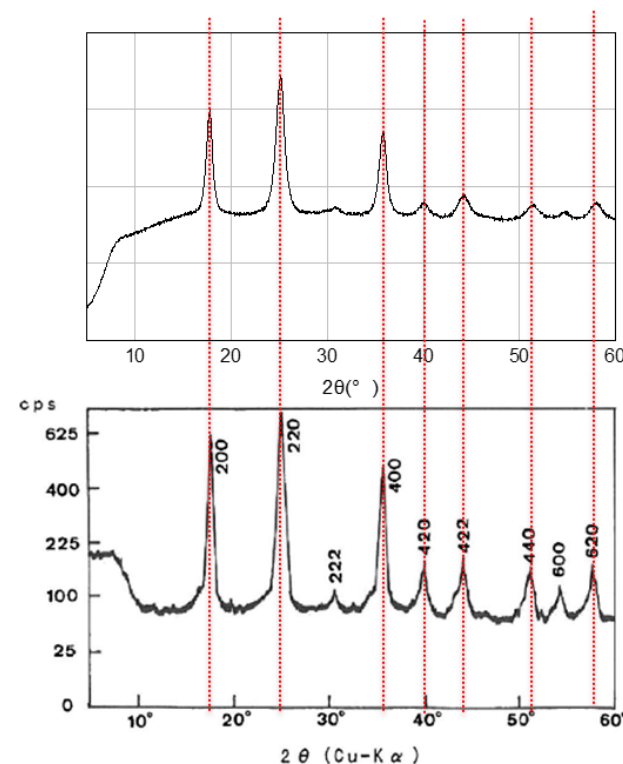


図3 フェロシアン化ニッケルカリウムのXRDパターンの比較
(上: 合成物(乾燥後)、下: 文献情報※1)

※1: 三村 均、山岸 功、日本イオン交換学会誌、23(1)、(2012)

➤ 目的とするフェロシアン化ニッケルカリウムを合成し試験に利用

4.1.1(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査

① フェロシアン化ニッケルカリウムの分解特性試験

b. 水溶液系におけるフェロシアン化物分解特性試験

- 固化処理時の、分解によるシアンガス発生の可能性を想定し、水溶液系での分解特性を確認
- 水溶液の条件は固化処理におけるpHと含まれるイオンを想定(図1)

【試験手順・条件】

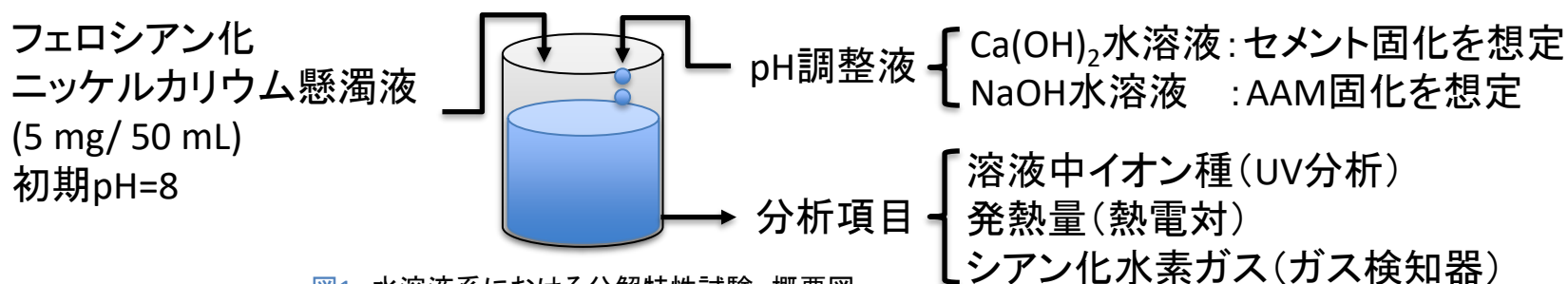


図1 水溶液系における分解特性試験 概要図

【試験結果】

- ・ シアン化水素ガスは検知されず
- ・ 発熱は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加で最大 0.7°C 上昇、NaOH添加では発熱見られなかった
- ・ 溶液中のシアン化物、フェロシアン化物イオン($\lambda_{\text{max}} = 218 \text{ nm}$)は確認されず(図2)
- ・ フェロシアン化物イオン($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)、フェリシアン化物イオン($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$)と異なるピークが発生($\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$)⇒今後検証予定

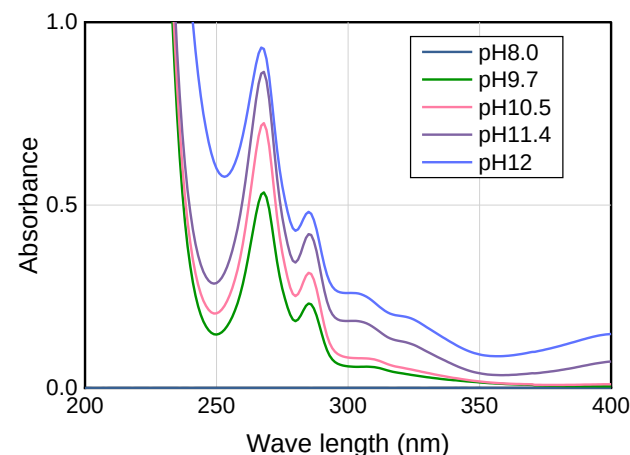


図2 溶液のUVスペクトル($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加)

- 固化試験で想定するpH条件でも、直ちにシアン化水素ガスが発生する恐れがないことを確認

4.1.1(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査

① フェロシアン化ニッケルカリウムの分解特性試験

c. 固化体系におけるフェロシアン化物分解特性試験

- フェロシアン化ニッケルカリウムをセメントペースト及びAAM(M)ペーストに添加して混練(図1)し、pH変化、温度変化、シアン化水素ガス発生について確認(図2)

【試験手順・条件】

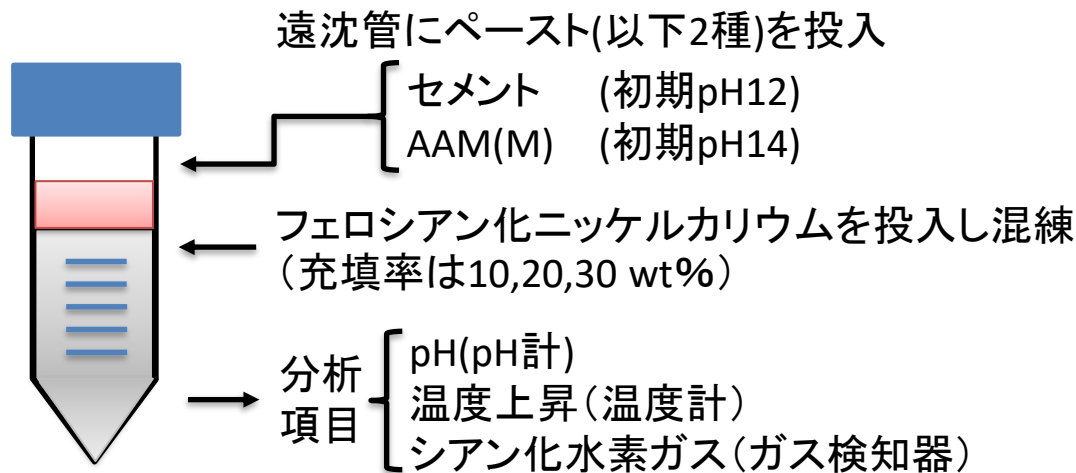


図1 固体系における分解特性試験 概要図



図2 試験状況
(例 AAM(M)ペースト 充填率30 wt%)

【試験結果】

- セメントとAAMいずれの場合もシアン化水素ガスは検出されず
 - pHおよび混練物の温度に変化なし
- セメントおよびAAM(M)ペーストに混合した場合でも、シアン化水素ガスの発生は確認されず
- 保管時の安全性等を勘案し、長期的な発生がないか今後検証予定

4.1.1(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査

① フェロシアン化ニッケルカリウムの分解特性試験

d. 浸出試験等に用いるフェロシアン化物の確認

- ✓ フェロシアン化ニッケルカリウムを、2022年度にJAEAで合成した際と同様の合成法で約30 kgの調達を検討
- ✓ 合成時にシアンガスが発生する等の理由から、必要量のフェロシアン化ニッケルカリウムの合成を委託できるメーカーが見つからなかった
- ✓ 代替品としてFortum社のCs吸着剤「Cs-Treat」(フェロシアン化コバルトカリウム、4種粒径)を調達
- ✓ 代替品と合成したフェロシアン化ニッケルカリウムの結晶構造の同一性を確認するため、XRD測定を実施

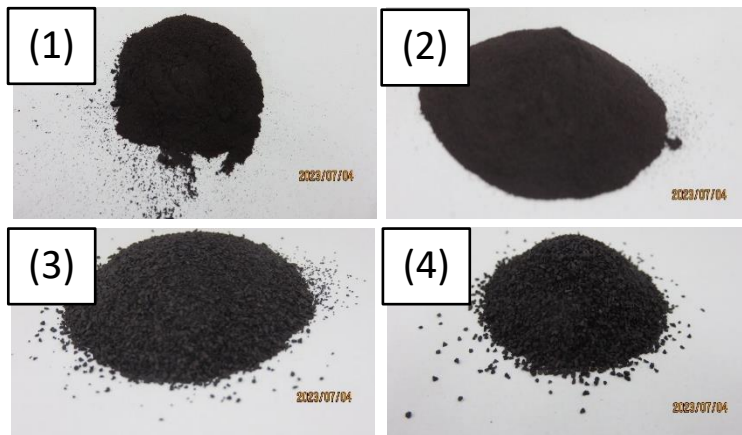


図1 Cs-Treat(1)～(4)の外観

表1 Cs-Treat(1)～(4)の粒径

	粒径 [mm]
Cs-Treat(1)	<0.15
Cs-Treat(2)	0.15-0.25
Cs-Treat(3)	0.25-0.85
Cs-Treat(4)	0.50-0.85

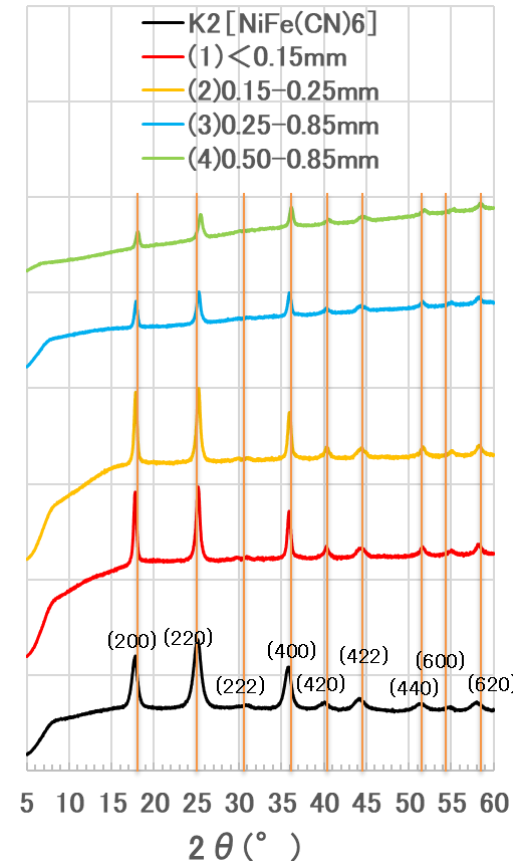


図2 Cs-Treatとフェロシアン化ニッケルカリウムのXRDパターン

- 2022年度に合成したフェロシアン化ニッケルカリウムと代替品のX線回折ピークは同一(図2)
- Cs-Treatの粒径による構造の違いはなかった
- 粒径<0.15 mmのCs-Treat(1)を除染装置スラッジに含まれるフェロシアン化物(FCN)として選定

4.1.1(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査

② Cs-TreatおよびBaS + Cs-Treat入り固化体からのシアン浸出試験

a. Cs-Treatからのシアン浸出量確認

- アルカリ環境での分解を確認する前に、Cs-Treat単体(Cs未吸着)からのシアンの浸出を確認するため、環境庁告示13号試験に準拠した浸出試験を実施

✓ 試験手順

1. 50 mL遠沈管にCs-Treat 2.5 g、純水25 mLを投入
2. 6時間水平振とう(200 回/min)([図1](#))
3. 遠心分離(3000 G × 20min)([図2](#))
4. フィルターろ過(1 μm)し、ろ液を回収
5. ろ液を分析
 - ・シアンイオン測定(デジタルパックテスト、[図3](#))
 - ・pH測定



[図1](#) 水平振とうの様子



[図2](#) 遠心分離後の試料



[図3](#) デジタルパックテスト装置

表1 Cs-Treatからのシアンイオン浸出量

	粒径 [mm]	シアンイオン濃度 [ppm]	pH
Cs-Treat(1)	<0.15	0.02以下	9.06
Cs-Treat(2)	0.15-0.25	0.02以下	8.96
Cs-Treat(3)	0.25-0.85	0.02以下	8.31
Cs-Treat(4)	0.50-0.85	0.02以下	8.66

- 全ての粒径でシアンイオンは未検出(検出下限値0.02 ppm以下)([表1](#))
- Cs-Treat単体(Cs未吸着)からのシアンイオンの浸出は見られなかった

4.1.1(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査

② Cs-TreatおよびBaS + Cs-Treat入り固化体からのシアン浸出試験

b. BaS + Cs-Treat入り固化体からのシアン浸出試験

- フェロシアン化物のアルカリ環境での基本的な分解特性を確認するため、模擬廃棄物※を入れたセメント又はAAM(M)固化体を作製し、発生するシアン化水素の測定および環境庁告示13号試験に準拠した浸出試験を実施

✓ 試験手順(シアン化水素測定)

※模擬廃棄物は硫酸バリウム:Cs-Treat=4:1の割合で混合した物を使用

1. 模擬廃棄物(Cs-Treat+硫酸バリウム)を入れたセメント又はAAM(M)固化体を作製(20°C、28日間養生)
2. 固化体を乳鉢で粉砕し、GB内で密閉保管
3. 一定期間ごとにGB内でシアン化水素濃度を測定(検出下限値:0.02 ppm)

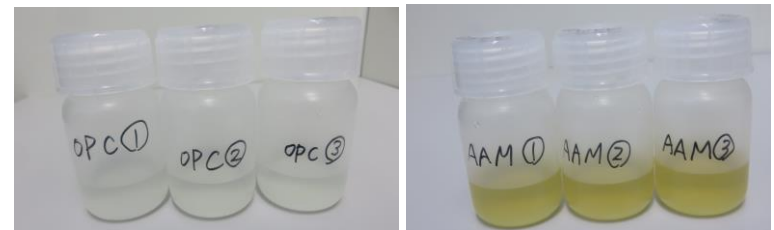


図1 回収したろ液(左:セメント固化体、右:AAM(M)固化体)

表1 模擬廃棄物入り固化体からのシアン浸出試験結果

固化体	シアンイオン濃度 [ppm]	pH
セメント	0.2	12.15
AAM	0.8	11.83

✓ 試験手順(浸出試験)

4. 50 mL遠沈管に粒径0.5-5 mmの粉砕した固化体2.5 g、純水25 mLを投入
5. 6 h水平振とう(200 回/min)
6. 遠心分離(3000 G × 20min)
7. フィルターろ過(1 μm)し、ろ液を回収(図1)
8. ろ液を分析
 - ・ シアンイオン測定(デジタルパックテスト)
 - ・ pH測定

- ・ シアン化水素は6か月間検出されず(検出下限値以下)
- ・ 浸出したシアンイオンの濃度は、セメントで0.2 ppm、AAM(M)で0.8 ppm (表1)

- 模擬廃棄物を入れたセメント又はAAM(M)固化体からのシアンイオン浸出量は、労働安全衛生法のシアン化水素管理濃度(3 ppm)を下回った

4.1.1(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査

③ Csを吸着させたフェロシアン化物の分解特性試験

a. Cs-TreatへのCs吸着

- 実際の廃棄物に含まれるフェロシアン化物はCsを吸着した状態であり、Csを吸着させることで、Cs-Treatからのシアンの浸出が変化する可能性があるため、以下の手順でCs-TreatにCsを吸着させた

✓ 吸着操作手順

1. CsClを純水に溶かし、CsCl溶液を調整(Cs濃度: 1 mol/L)
2. 50 mL遠沈管にCs-Treat 1 gと1.のCsCl溶液 30 mLを投入
3. 1 h回転振とう(60 rpm)
4. 遠心分離(3000 G × 10min)後上澄みを除去し、純水を30 mL追加(洗浄操作)
5. 4.の洗浄操作を合計3回繰り返す
6. 吸引ろ過(1 μm)で固液分離
7. 回収した沈殿を105°Cで48 h乾燥(図1)



図1 Csを吸着させたCs-Treat

- ✓ Csの吸着量を評価するため、蛍光X線分析(XRF)を実施

表1 Cs吸着前後のCs-Treat のXRF結果

	Cs吸着前 金属元素量 [%]	Cs吸着後 金属元素量 [%]
K	26.7	23.2
Fe	30.6	29.2
Co	42.3	41.2
Cs	—	6.2

- Cs-TreatへのCsの吸着量は6.2%であった

4.1.1(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査

③ Csを吸着させたフェロシアン化物の分解特性試験

b. Csを吸着させたCs-Treat単体からのシアン浸出量確認

- アルカリ環境での分解を確認する前に、Csを吸着させたCs-Treat単体からのシアンの浸出を確認するため、環境庁告示13号試験に準拠した浸出を確認

✓ 試験手順

1. 50 mL遠沈管にCsを吸着させたCs-Treat 2.5 gと純水25 mLを投入
2. 6 h水平振とう(200 回/min)
3. 遠心分離(3000 G × 20min) (図1)
4. フィルターろ過(1 μm)し、ろ液を回収
5. ろ液を分析
 - ・ シアンイオン測定(デジタルパックテスト)
 - ・ pH測定

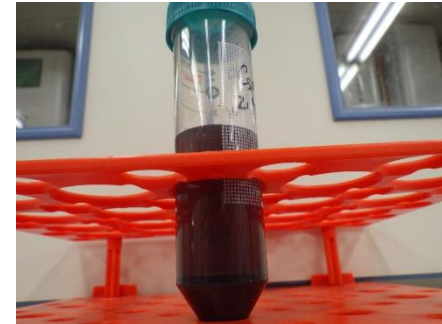


図1 遠心分離後の試料

表1 Csを吸着させたCs-Treatからのシアンイオン浸出量

	シアンイオン 濃度 [ppm]	pH
Csを吸着させた Cs-Treat	0.02以下	9.16

- Csを吸着させたCs-Treat単体からシアンイオンは検出されなかった(検出下限値0.02 ppm以下)(表1)

4.1.1(2) 固化処理環境におけるフェロシアン化物の安定性に関する調査

③ Csを吸着させたフェロシアン化物の分解特性試験

c. Csを吸着させたBaS + Cs-Treat入り固化体からのシアン浸出試験

- フェロシアン化物のアルカリ環境での基本的な分解特性を確認するため、Csを吸着させた模擬廃棄物※を入れたセメントおよびAAM(M)固化体を作製し、発生するシアン化水素の測定および環境庁告示13号試験に準拠した浸出試験を実施

※模擬廃棄物は硫酸バリウム:Cs-Treat=4:1の割合で混合した物を使用

✓ 試験手順(シアン化水素測定)

1. Csを吸着させた模擬廃棄物(Cs-Treat+硫酸バリウム)を入れたセメント、AAM(M)固化体を作製(20°C、28日間養生)
2. 固化体を乳鉢で粉碎し、GB内で密閉保管
3. 一定期間ごとにGB内でシアン化水素濃度を測定(検出下限値0.02 ppm)



図1 回収したろ液(左:セメント固化体、右:AAM(M)固化体)

✓ 試験手順(浸出試験)

4. 50 mL遠沈管に粒径0.5-5 mmの粉碎した固化体2.5 gと純水25 mLを投入
5. 6 h水平振とう(200 回/min)
6. 遠心分離(3000 G × 20min)
7. フィルターろ過(1 μm)し、ろ液を回収(図1)
8. ろ液を分析する
 - シアンイオン測定(デジタルパックテスト)
 - pH測定

表1 Csを吸着させたCs-Treat入り固化体からのシアン浸出試験結果

固化体	シアンイオン濃度 [ppm]	pH
セメント	0.1	12.39
AAM	0.5	11.94

- シアン化水素は2か月間検出なし(検出下限値以下)
- 浸出したシアンイオンの濃度は、セメントで0.1 ppm、AAM(M)で0.5 ppm(表1)
- Csの吸着によりシアンイオン浸出量が低下(P64の表1と比較)

- Csを吸着させた模擬廃棄物を入れたセメント又はAAM(M)固化体から浸出したシアンイオン量は、労働安全衛生法のシアン化水素管理濃度(3 ppm)を下回った

④ まとめ

■ これまでの成果

- フェロシアン化物の代替品としたCs-Treatが、2022年度の合成物と同じ結晶構造であることを確認
- BaS+Cs-Treatを入れたセメント固化体からのシアンイオンの浸出は
セメント固化体: 0.2 ppm
AAM固化体: 0.8 ppm
シアン化水素ガスの発生は見られなかった
- BaS+Csを吸着させたCs-Treatを入れたOPCおよびAAM固化体からのシアンイオンの浸出は
セメント固化体: 0.1 ppm
AAM固化体: 0.5 ppm
シアン化水素ガスの発生は見られなかった
- 本事業の試験実施期間(養生期間28日後に水平振とう6時間の浸出操作)においては、労働安全衛生法のシアン化水素管理濃度(3 ppm)を下回ることを確認
- フェロシアン化物のアルカリ環境での基本的な分解特性を確認し、固化工程での分解可否を提示した

■ 課題

- 代表配合の平衡溶解試験結果から、フェロシアン化物を長期間アルカリ溶液中に保持した場合、シアンイオンの浸出が見られていることから、アルカリ溶液中でフェロシアン化物が分解する条件について明確化する追加調査が必要

① 一次スクリーニングの基準値設定(発熱)に係る検討

スクリーニングへの影響の大きい発熱量に着目し、溶解熱の異なる化学物質を用いて発熱量による固化へ与える影響を比較することで、固化可能性の判定基準を設定する

② 二次スクリーニング(固化体性能評価)の評価項目に係る検討

固化体性能として必要となる浸出特性と水素ガス発生量の簡易的な評価方法を検討する

- 浸出特性簡易評価法の検討

遠沈管法による小規模試験とANS法※を比較し、遠沈管法の適用性の課題を抽出する

- 水素ガス発生量簡易評価法の検討

※ANS法:ANS/ANSI 16.1(放射性廃棄物の浸出特性試験方法)

実験室規模で試験可能なX線装置により、簡易的に水素ガス発生を評価する手法を検討する

- 流動性、圧縮強度推定式の検討

流動性、圧縮強度を推定する計算式について検討する(④に含めて実施)

③ 一次スクリーニング(材料分離性)の基準値設定に係る検討

廃棄物の密度による低温処理固化体の不具合(材料分離)を判定する基準値を設定する

④ 除染装置スラッジ模擬物に対するスクリーニング手法の適用性評価

模擬廃棄物(BaS: 硫酸バリウム、BaS+FCN: 除染装置スラッジ模擬物)を用いてスクリーニング手法への適用性を評価する

流動性、圧縮強度を推定する計算式について適用する

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討 過年度までに構築したスクリーニング手法

■ スクリーニング手法の構築状況

- 廃棄物を低温固化処理する前に小規模で簡易に対象の固化可能性を判定することを目指して以下のスクリーニング手法を開発(表1)

表1 構築したスクリーニング手法の概要

Step	目的(評価性状)	使用機器	判断基準
1	形状、かさ密度	電子天秤、遠沈管	(測定のみ)
2	吸水性、膨潤性、検査液体添加の影響(発熱性、ガス発生性)	ピペット、放射温度計	過大な体積増加がないこと ガス発生がないこと 発熱がないこと(画像判定最大Δ温度29℃) ゲル化30 min以上
3	模擬液での分散性、粒度分布 材料分離	振とう器	基準値未定
4	液性(pH)確認	pH試験紙、BTB溶液	アルカリ性であること
5	固化処理時の流動性、圧縮強度の推定	机上検討	目標流動性、圧縮強度の配合
6	固化処理時の流動性	小フローコーン	目標フロー値
7	固化処理時の凝結性	遠沈管、自動凝結試験機、 超音波測定装置	24 h以内に硬化
8	固化体強度	小型容器、圧縮強度試験器、 超音波測定装置	目標圧縮強度
9	固化処理後の材料分離性	小型容器、遠心分離機	目標時間内に発生物が消去
10	固化体からの核種浸出	遠沈管、元素分析装置等	<評価手法の開発>
11	固化体からの水素発生	遠沈管、照射装置等	<評価手法の開発>

凡例

2021年度以前の実施内容
: 黒字

2022・2023年度の実施内容
: 赤字

各STEPの性状を数値として把握し、その各々に数値的な判断基準を設定することが目標
⇒設定される判断基準との比較で除外ができるようになる

二次スクリーニングの基準は、代表配合設定と同じ基準になる

判断基準に<>が付いたものは、基準値の検討が必要なものを示す

→ 一次スクリーニング 目的: 処理プロセスの成立性を簡易評価

→ 二次スクリーニング 目的: ペースト・固化体性能を簡易評価

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

① 一次スクリーニングの基準値設定(発熱)に係る検討

■ 発熱量基準値の検討経緯と方針の変更

- ✓ 発熱量の異なる模擬廃棄物を複数設定し、その混練可否を判定することで発熱量基準の設定を模索
- ✓ 陰イオン種の影響を排除できず、基準値設定が困難
⇒ 固化プロセスにおける発熱量の制限から基準値を設定する方法に変更

■ 発熱量基準値の検討の流れ

- 各化学物質(溶解熱の異なる6種類(表1))の発熱量(画像判定 + 水和熱測定)を取得し、測定方法間での関係性を整理
- 固化材料であるOPCの発熱量をベースとして、OPC硬化時の温度上昇予測値を算出
- セメント混練が正常に行えなくなる温度を水の沸点(100℃)として、この温度になる発熱量を基準値として設定
- 熱画像測定による最大Δ温度と水和熱測定による発熱量の関係を整理し、上記発熱量を熱画像測定 of 画像で判定する

表1 溶解熱の異なる化学物質※

化学物質	溶解エンタルピー(水)[kJ/mol]
MgCl ₂	-159.8
MgSO ₄	-91.2
SrCl ₂	-51.3
Mg(OH) ₂	-2.3
Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	-
SrCl ₂ ・6H ₂ O	-

※化学便覧より引用

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

①-1 OPC硬化時の温度上昇予測値の導出

a. 化学物質の発熱量と水和熱測定値の関係

- 各化学物質と純水を混合した場合の最大 Δ 温度を画像判定装置で測定（図1）、また発熱量を水和熱測定装置で測定（図2）
- 二つの測定値の関係を整理（表1、図3）

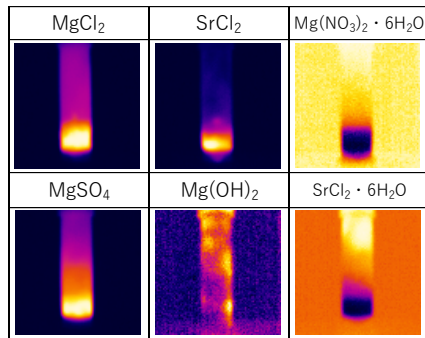


図1 画像判定装置による熱画像測定状況

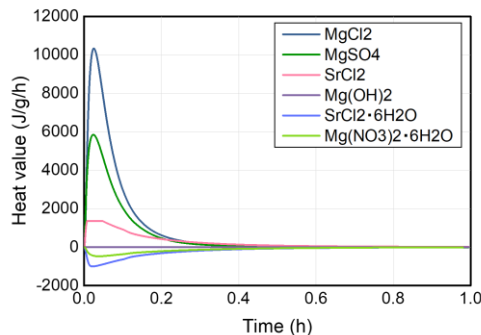


図2 水和熱測定による各化学物質の発熱量

表1 熱画像測定による最大 Δ 温度と発熱量

化学物質	最大 Δ 温度 [°C]	発熱量 [J/g]
MgCl ₂	91.2	855.0
MgSO ₄	53.5	542.0
SrCl ₂	39.2	257.7
Mg(OH) ₂	1.5	0.4
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	-6.5	-115.5
SrCl ₂ · 6H ₂ O	-9.9	-185.0

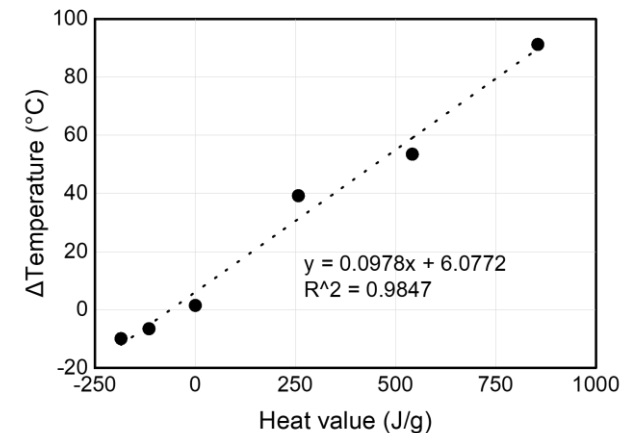


図3 発熱量と熱画像による最大 Δ 温度の関係

- 水和熱測定による発熱量と熱画像測定による最大 Δ 温度に相関があることを確認

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

①-1 OPC硬化時の温度上昇予測値の導出

b. OPC硬化時の発熱量と温度上昇の関係

- 断熱条件(図1)のOPC硬化時の温度上昇を測定
- 水和熱測定装置を用いて、OPCと純水を混合したときの発熱量を測定



図1 断熱材を用いた温度測定の様子

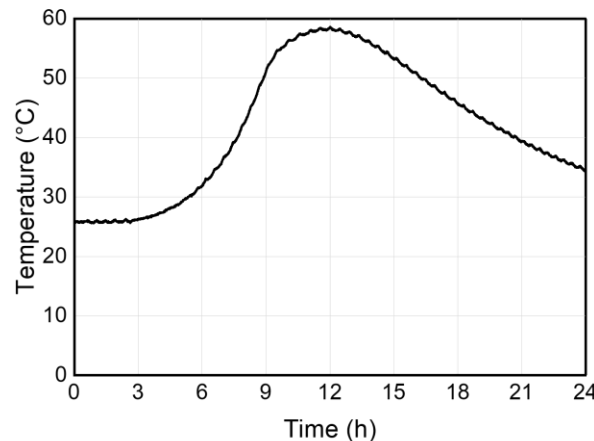


図2 断熱条件におけるOPC硬化時の中心温度

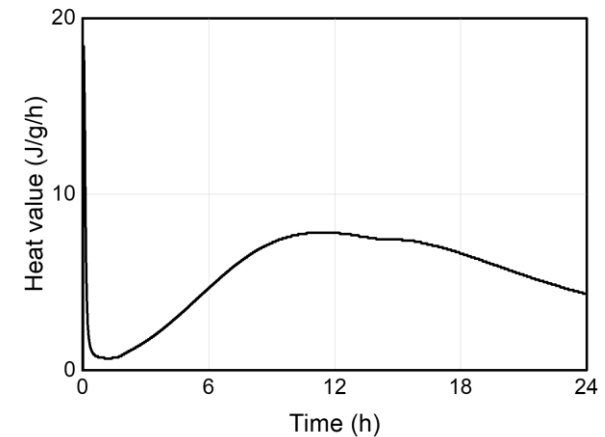


図3 OPC硬化時の水和発熱量の経時変化

- 混練後12時間でおおよそ60°Cまで温度上昇することが分かった(図2)
- 最大温度に到達するまでのOPC発熱量(積算値)を算出(図3)

- 測定結果から式1を用いて比熱を導出

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \cdots \cdots (\text{式1})$$

Q: OPCの発熱量(J)、m: 試料の重量(g)、 ΔT : 温度上昇値(°C)、c: 比熱(J/(g·K))

- OPC硬化時の発熱量と温度上昇の関係(比熱に相当するもの【1.44 J/(g·K)】)を整理

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

①-1 OPC硬化時の温度上昇予測値の導出

c. 溶解熱の異なる化学物質を混合したOPC硬化時の温度上昇予測

- 化学物質とOPCの発熱量および比熱から、セメント固化体(200 mL)の硬化時の温度上昇を予測(図1, 表1)

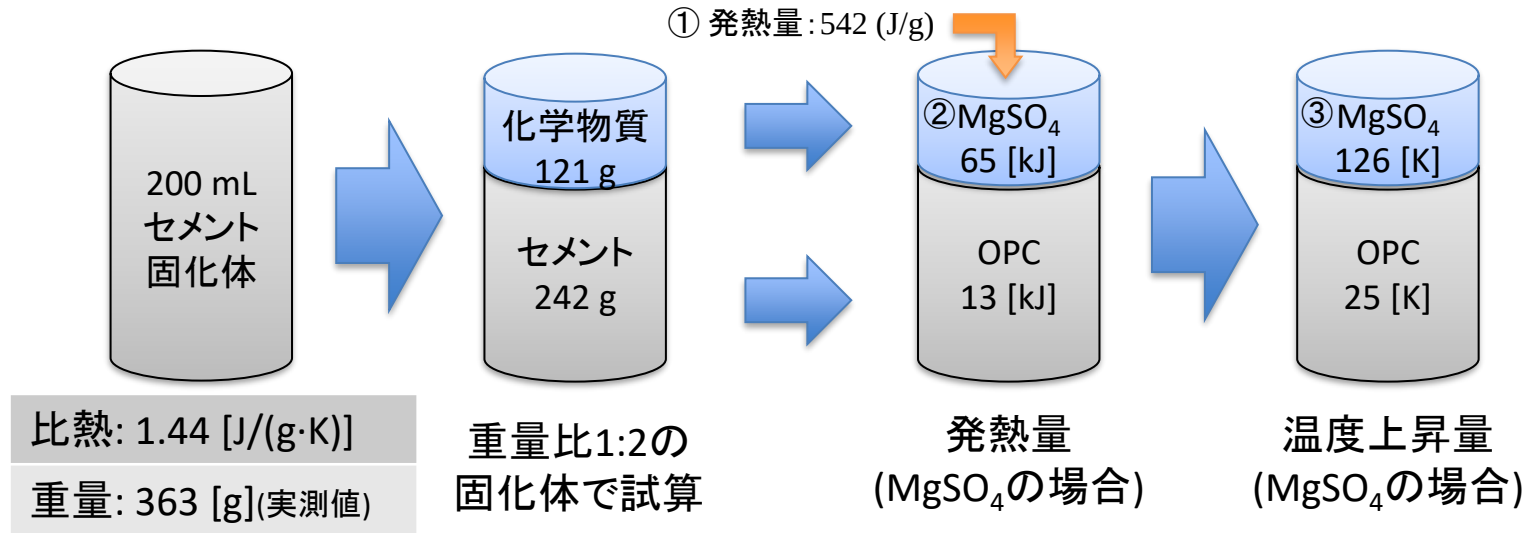


図1 模擬廃棄物を含むセメント固化体(200mLサイズ)の硬化時の温度上昇予測の考え方

表1 各化学物質の発熱量とセメント固化体の温度

	MgCl ₂	MgSO ₄	SrCl ₂	Mg(OH) ₂	SrCl ₂ ·6H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	温度予測値検討の流れ
発熱量(J/g)	855.0	542.0	257.7	0.4	-185.0	-115.5	① 水和熱測定による発熱量
発熱量(J)	103458.6	65576.3	31176.1	46.6	-22385.6	-13976.4	② 200mL固化体中の含有量換算値
温度上昇(K)	198.0	125.5	59.7	0.1	-42.9	-26.8	③ 固化体比熱から求めた温度上昇値
硬化時の廃棄物最大温度(°C)	218	146	80	20	-23	-7	④ 常温(20°C)からの硬化時の最大温度
硬化時の固化体最大温度(°C)	244	171	105	46	3	19	⑤ 常温(20°C)からの硬化時の最大温度

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

①-2 発熱に対する判定基準の設定

- 発熱量と温度上昇予測値の関係からスクリーニング手法の判定基準値を導出(図1)
- 判定基準値導出のための基準は以下の通りとした(表1)
 - ✓ 100°C: セメント混練が行えない温度(水の沸点)
 - ✓ 80°C、60°C: 処分において、60°Cで固化体に変質が生じるとされるため参考値
- 温度上昇予測値と画像判定装置の最大Δ温度の関係から基準に相当する最大Δ温度の判定基準を導出(図2)

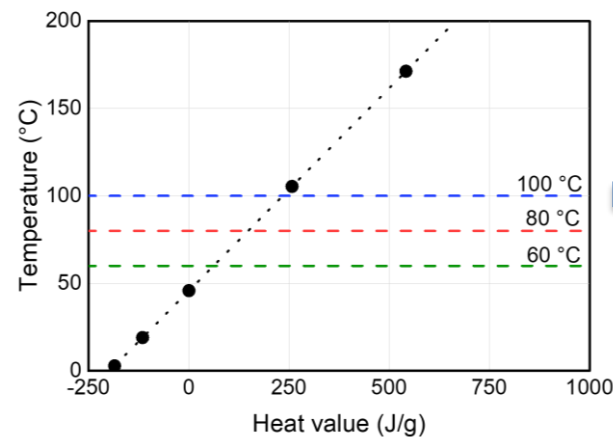


図1 試料の発熱量とセメント固化体の温度予測値の関係

表1 固化体温度が
100°C、80°Cおよび60°Cとなる基準値

	100°C ライン	80°C ライン	60°C ライン
基準発熱量 J/g	234	148	62
固化体温度 °C	100	80	60
最大Δ温度 °C (画像判定の基準値)	29	21	12

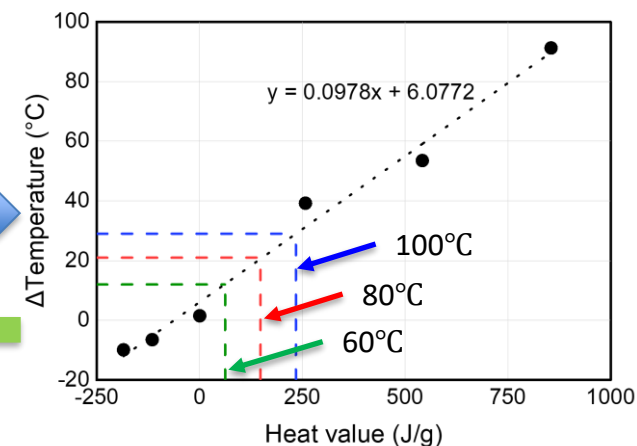


図2 試料の発熱量と画像判定による最大Δ温度の関係

- 一次スクリーニングにおける発熱に係る判定基準値として、画像判定より最大Δ温度は29°Cと設定(表1)

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

② 二次スクリーニング(固化体性能評価)の評価項目に係る検討

②-1 浸出特性簡易評価法の検討

- 50 mL遠沈管による簡易浸出試験(図1)の成立性を確認するため、ANS浸出試験(以下、ANS)と比較し、同等の結果を得るための試験条件を検討
- 2022年度は液固比・接触面積比をANSと揃えたが、小さい浸出量となった
 - ✓ 接触面積を固体上部のみとして接触面積比(表1 青字)を想定していたが、実際には容器と固化体の隙間にも液体が浸入し、接触面積が大きくなり接触面積比が小さくなった(表1 赤字)ことが考えられる
- 2023年度は接触面積比(浸漬液/試料表面積の比)が10になるように、固化体のサイズを調製し、浸出挙動の変化を評価(表1、図2)



図1 簡易浸出試験の様子
(2023年度実施)

表1 ANS浸出試験と簡易浸出試験の条件比較

実施年度 実施条件	2019 ANS浸出試験(ANS)	2021	2022			2023			
			Case1	Case2	Case3	Case1 (φ40)	Case2 (φ30)	Case3 (φ20)	Case4 (φ10)
配合	OPC系(OPC + CS)、AAM系((M + CS)、(MB20 + CS)、(MB40 + CS)) (CS充填率: 30 wt%)								
添加模擬核種	Sr, Sn, Cs, Ce								
模擬核種添加率	模擬廃棄物重量 × 0.1 wt%								
固化体重量 [g]	157.7 ~ 175.4 (約100 cc)	23.36 ~ 25.43 (約15 cc)	2.08	5.19	8.30	86.6	35.8	10.6	1.3
溶液体積 [cc]	1172.6 ~ 1265.3 (試料表面積の10倍)	30	14.56	36.33	58.10	756.4	421.2	186.7	47.0
液固比	7	1.18 ~ 1.28	7			8.7	11.8	17.7	35.8
接触面積比	10	0.91	2.50 1.08	6.25 2.26	10.0 3.10	10			
溶液回収時間 [h]	2-120, 432, 1104, 2184 (計10回)	2-120 (計7回)							

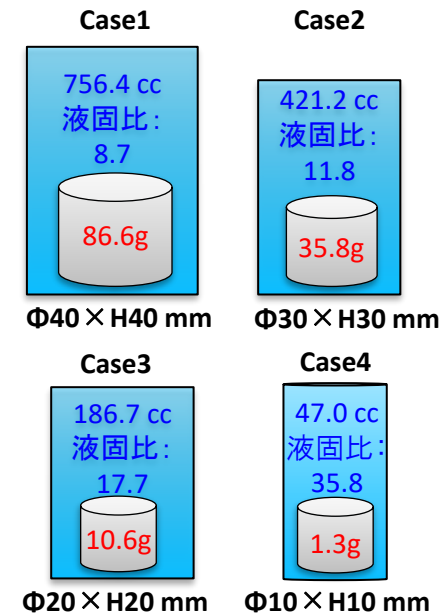


図2 簡易浸出試験条件

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

②-1 浸出特性簡易評価法の検討

a. 試料サイズによる浸出挙動の変化

- 2023年度に設定したCase1～4で測定した各浸出液の元素濃度から、 LI 値※を算出して比較(図1)

※ LI 値 = $\log(1/D)$, D : 拡散係数 [cm^2/s]・・・拡散係数は浸出速度に比例、 LI 値は浸出速度に反比例

→拡散係数(≒浸出速度)の低下に伴い、 LI 値は増大(図2)

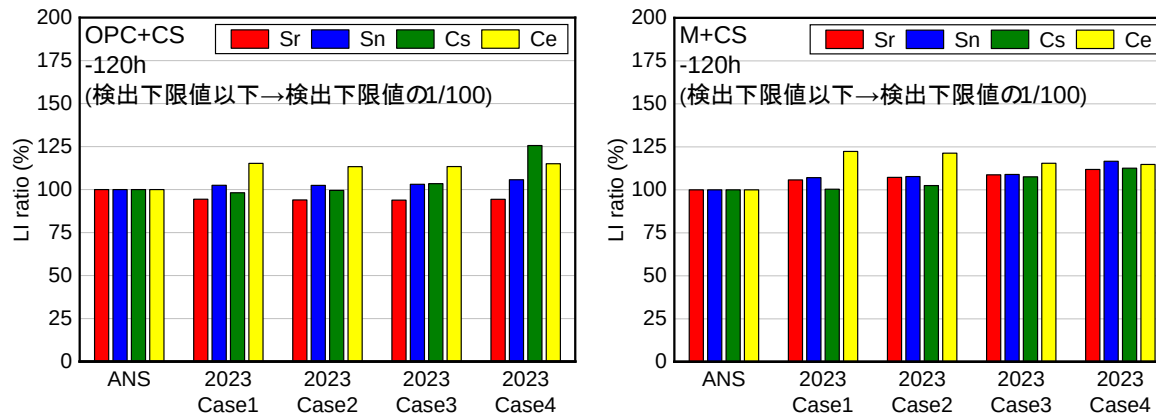


図1 OPC系(OPC+CS)/AAM系(M+CS)の簡易浸出試験とANSの結果比較

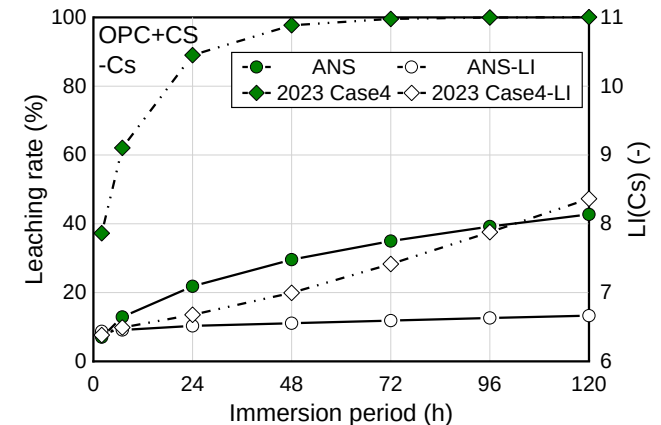


図2 OPC系(OPC+CS)の浸漬時間ごとのCsの浸出率と LI 値の推移比較

- 2023年度の検討においては、Case1又はCase2がANSに近い結果となった
- Case1・Case2の液固比は、ANSの液固比により近いため、ほぼ同等の LI 値となると推察
- いずれのCaseにおいても、浸出率が低い元素は、検出下限値を下回る場合が多く、 LI 値の算出結果に大きく影響すると推察
- 試料サイズが小さいCase4では、浸出率の高い元素(Cs)の浸出が比較的早期に収束する

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

②-1 浸出特性簡易評価法の検討

b. 検出下限値以下の元素濃度入力値の見直し

- 液相分析で検出下限値以下の元素について、検出下限値の1/100 (0.00001 mg/L)を入力すると、LI値が大きく算出される(浸出性が過小評価される)ため、見直しを行った(図1, 2)

- 液相分析における
検出下限値以下の元素で、
検出下限値の1/100
(0.00001 mg/L)を入力

↓

検出下限値 (0.001 mg/L)
を入力に見直し

- ANSより大きいLI値は、
検出下限値の見直しにより、
ANSのLI値に近くなった

- 液相分析結果の取扱いを
変更し、浸出率の低い元素で
浸出性が過小評価される
問題を解決できた

- 以降の検討では、
検出下限値を見直した上で、
評価を実施した

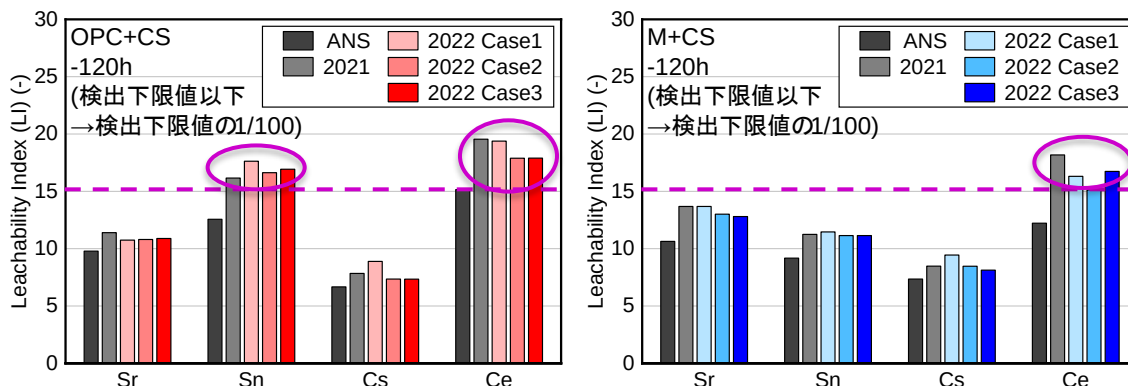


図1 OPC系(OPC+CS)/AAM系(M+CS)の簡易浸出試験とANSの結果比較
(2022年度)検出下限値見直し前:0.00001 mg/L

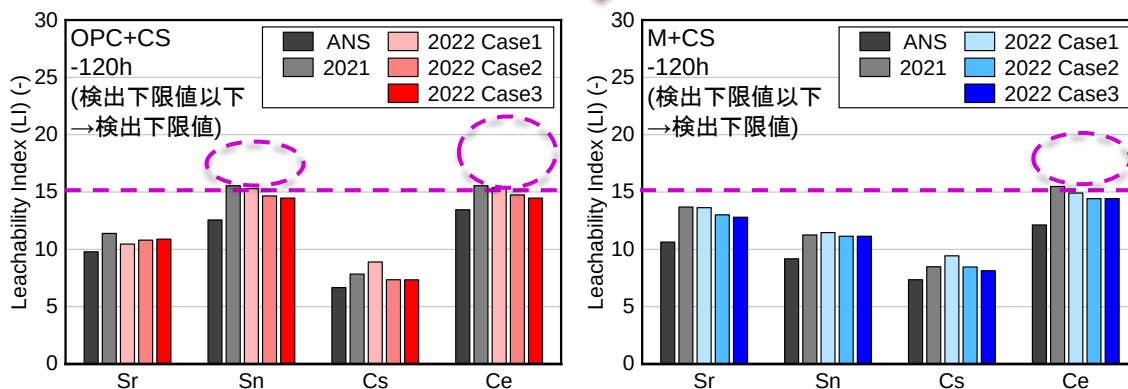


図2 OPC系(OPC+CS)/AAM系(M+CS)の簡易浸出試験とANSの結果比較
(2022年度)検出下限値見直し後:0.001 mg/L

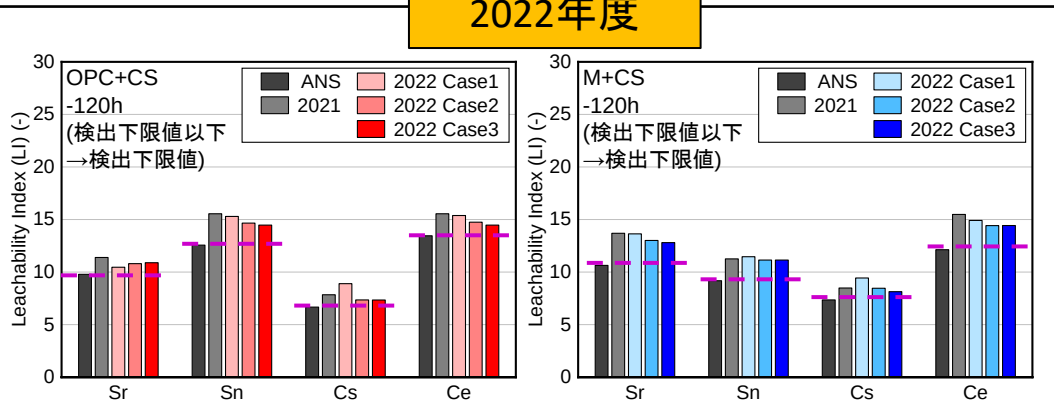
4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

②-1 浸出特性簡易評価法の検討

c. 浸出特性簡易評価法の検討(1/2)

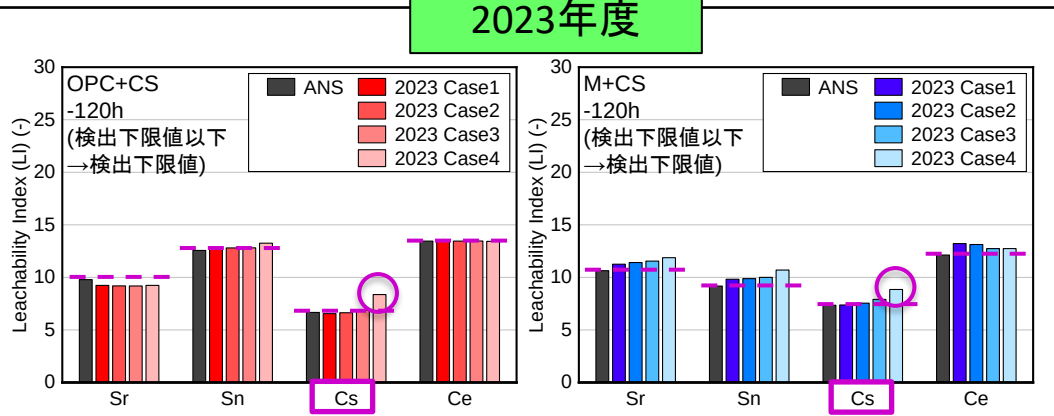
- 2023年度の液相分析で検出下限値以下になった元素について、検出下限値(0.001 mg/L)を入力し、簡易浸出試験とANSのLI値を、2022年度のLI値と比較評価した(図1)

2022年度



- 2022年度と比較して、2023年度では、ANSにより近いLI値を取得できた
- 試料サイズが小さいCase4では、浸出率の高い元素(Cs)において、120 hまでの平均値でLI値を算出すると、ANSより高いLI値となり、浸出性を過小評価する可能性あり

2023年度



- 浸出率の高い元素(Cs)では、比較的早期に浸出が収束することが原因と推察
- そこで、LI値を算出する評価時間の見直しについても検討した

図1 OPC系(OPC+CS)/AAM系(M+CS)のANSと簡易浸出試験の結果比較

2022年度と2023年度の比較

(検出下限値変更、LI値: 120 hまでの平均値)

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

②-1 浸出特性簡易評価法の検討

c. 浸出特性簡易評価法の検討(2/2)

- 液相分析における評価時間の見直しを検討した

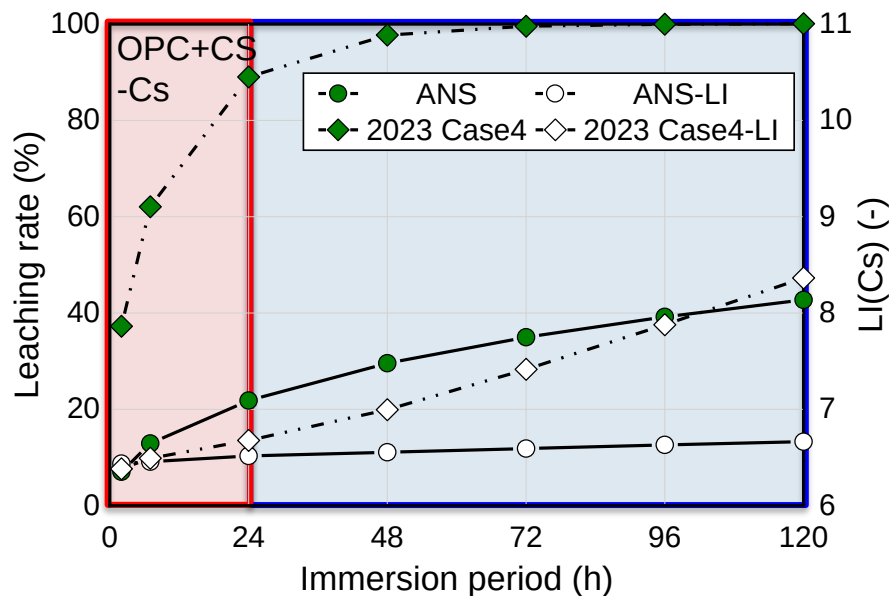


図1 OPC系(OPC+CS)の浸漬時間ごとの浸出率とLI値※の推移の比較

※LI値 = $\log(1/D)$, D : 有効拡散係数 [cm^2/s]

有効拡散係数は浸出速度に比例、LI値は浸出速度に反比例

→有効拡散係数(≒浸出速度)の低下に伴い、LI値は増大

- LI値は、浸出速度に反比例するため、試験期間が大きく影響(図1)
- CsのLI値が大きくなってしまったため、ANSにより近いLI値を得るには、浸出が収束傾向とならない早期の段階でLI値を算出する必要がある
- そこで、早期の液相分析結果に着目し、LI値の算出方法を、
120 hまでの平均値(青枠)
↓
24 hまでの平均値(赤枠)
に変更し、検証を行った

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

②-1 浸出特性簡易評価法の検討

d. 浸出特性簡易評価法の見直し(評価時間)

- 2023年度のLi値の算出方法を24 hまでの平均値に変更し、検証を行った(図1, 2)

- Li値の算出方法を、24 hまでの平均値に変更
- 遠沈管内で実施できる簡易浸出試験水準(Case4)で、ANSより大きく算出されたLi値(Cs)は、評価時間の見直しで、ANSの結果により近づいた

- 遠沈管内実施を考慮した簡易浸出試験において、最適であると考えられる試験条件は、以下の通り

実施条件	2023年度
固化体サイズ	Case4(φ10 mm)
評価時間	24 h

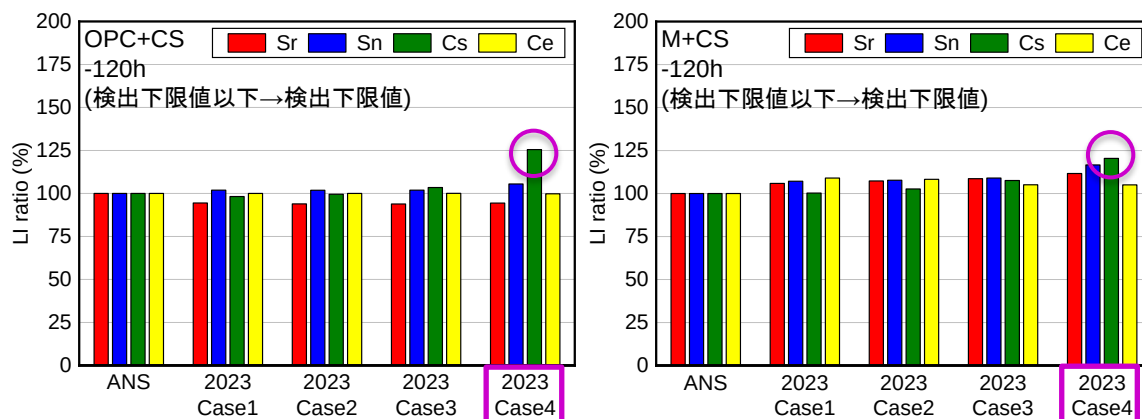


図1 OPC系(OPC+CS)/AAM系(M+CS)の簡易浸出試験とANSの結果比較
見直し前:Li値・・・120 hまでの平均値で算出

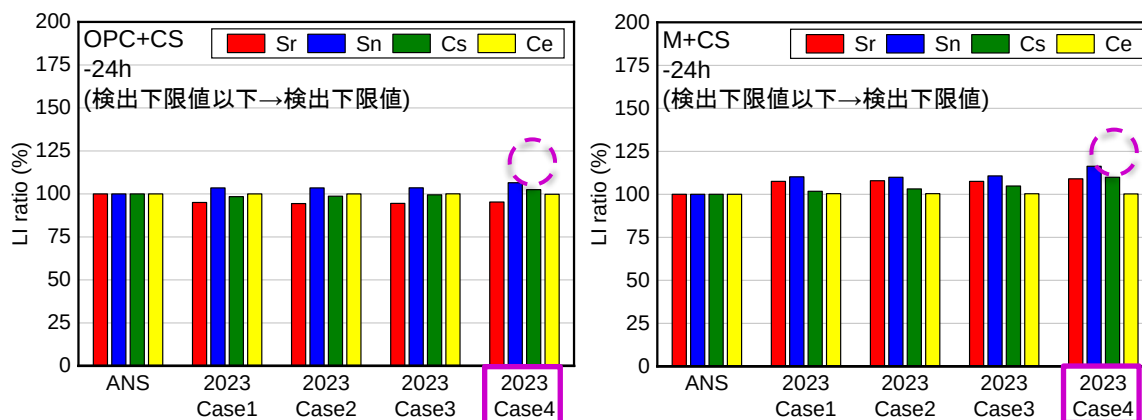


図2 OPC系(OPC+CS)/AAM系(M+CS)の簡易浸出試験とANSの結果比較
見直し後:Li値・・・24 hまでの平均値で算出

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

②-2 水素ガス発生量簡易評価法の検討

- 2022年度に製作したX線照射装置を用い、遠沈管に入れた固化体の水素ガス発生量評価を実施
- 外部照射施設とX線照射装置で得られた水素ガス発生量の比較を実施

- ✓ スクリーニング手法で使用している遠沈管（PP製、50 mL）にセメントペーストを投入
- ✓ セメント固化体が入った遠沈管と空の遠沈管にX線照射装置のX線を照射（表1、図1）
- ✓ 照射後、密閉容器内の水素ガスを測定し、外部照射施設での結果と比較

表1 試験条件

試料条件	水セメント比	0.45
	養生期間	28 d
照射条件	線量率	108 Gy/h
	照射時間	27 h

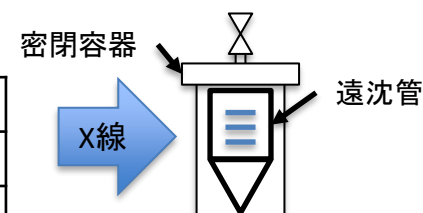


図1 遠沈管を使用した簡易評価手法の試験体系

表2 試験結果

	水素ガス発生量 [nmol]
遠沈管（セメント固化体）	0.9
遠沈管（空）	0.4

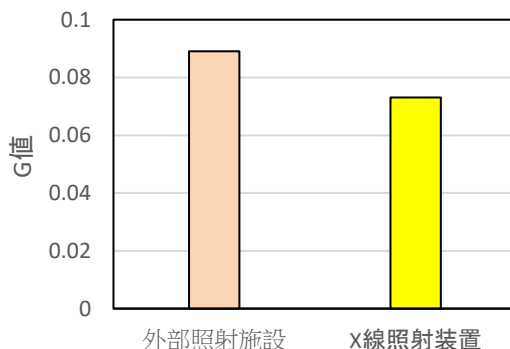


図2 外部照射施設及びX線照射装置により取得したG値

- セメント固化体が入った遠沈管と空の遠沈管の両方から水素ガスが発生することを確認した（表2）
- 空の遠沈管の水素発生量の差をとり、水素ガス発生量をG値に換算し比較した結果、外部照射施設より約2割低い結果を得た（図2）
- X線照射装置と遠沈管を使用することにより水素ガス発生量のG値を取得し、外部照射施設のG値と比較ができた
- 水素ガス発生量の簡易評価法を開発することができた

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

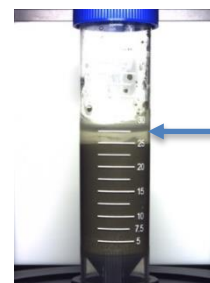
③ 一次スクリーニング(材料分離性)の基準値設定に係る検討

■ 廃棄物の密度による低温処理固化体の不具合(材料分離)を判定する基準値設定

- 廃棄物を低温固化する前に、材料分離発生の有無を判別可能にするため、スクリーニング手法における判断基準値の検討を行う
 - ✓ 2022年度AAM固化体配合検討で、材料分離が原因とみられる鱗片化現象が発生(図1)、固型化材と廃棄物の沈降速度(密度・粒子径)の差が材料分離によるブリーディングの原因と推測(図2)
 - ✓ 多種多様な性状の廃棄物に対し、スクリーニング手法により沈降速度(密度・粒子径)を測定することで、小規模かつ簡易的にOPC・AAM混練時の材料分離の有無を判断できるようにする
 - ✓ 1次スクリーニング手法のStep.3(模擬液中における分散性、粒度分布)の項目に、新たに材料分離に関する評価基準値を設定する(表1)



図1 AAM固化体の鱗片化の様子



OPCに対して、密度および粒子径
が大きいジルコン($\phi 500 \mu\text{m}$)を
模擬廃棄物として混合したとき、
ブリーディング水が発生

図2 セメント固化体のブリーディングの様子

表1 スクリーニング手法における材料分離性確認の項目

Step	目的(評価性状)	使用機器	判断基準	検討状況
3	模擬液中での分散性、粒度分布、 材料分離(追加)	振とう器	基準値未定	基準値設定が必要
9	固化処理後の 材料分離性	小型容器、遠心分離機	目標時間内に発生物が消去	

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

③ 一次スクリーニング(材料分離性)の基準値設定に係る検討

a. 材料分離性に係る基準値検討の方針

- 材料分離発生と沈降速度差の関係性から、材料分離が生じる基準値を検討する

✓ 手順

① 固型化材(OPC, AAM)と模擬廃棄物を混練した際に、材料分離を検知できるか確認(図1)

② 画像判定装置を用いて固型化材と模擬廃棄物の沈降速度を測定し、沈降速度差を算出

Step: 9 固化処理後の材料分離性

Step: 3 廃棄物の材料分離

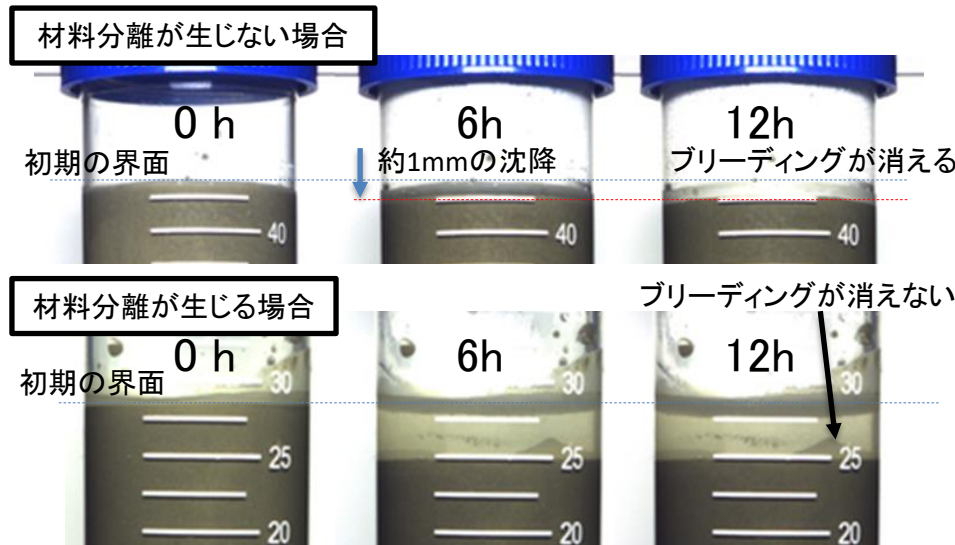


図1 画像判定装置で観察した沈降とブリーディングの様子
(上: OPC、下: OPC+ジルコン(500 μm))

表1 測定試料の物性と沈降速度(計算値)

試料	密度 [g/cm ³]	粒子径 [μm]	沈降速度 (計算値)
OPC	3.2	13.6	88.7
メタカオリン	2.6	5.5	10.7
硫酸バリウムA※1	4.5	1.0	0.8
硫酸バリウムB※1	4.5	5.0	19.3
硫酸バリウムC※1	4.5	7.0	37.8
硫酸バリウムD※1	4.5	9.0	62.5
硫酸バリウムE※1	4.5	12.0	111.1
炭化ケイ素	3.2	10.0	48.5
アルミナ	3.9	10.0	63.9
ジルコニア	5.7	15.0	233.0
ジルコン	4.6	500.0	2.0E+5

固型化材

硫酸バリウムCは、
2022年度の組成
検討で用いた試料

模擬廃棄物

※1: 同一密度で粒子径の異なる試料をA,B・・・とした

- ✓ 固型化材と模擬廃棄物の沈降速度の差が一定以上大きくなると材料分離が起きると予想し、ストークスの式(式1)による計算上の沈降速度が異なる物質を選定(表1)

$$\text{沈降速度 } v = g(\rho_s - \rho)d^2/18\mu \quad \cdots \cdots \text{(式1)}$$

g: 重力加速度 [cm/s²]、 ρ_s : 粒子密度 [g/cm³]、
 ρ : 水の密度 [g/cm³]、d: 粒子径 [cm]、 μ : 水の粘度 [g/(cm·s)]

➤ 材料分離性を判断する基準値の検討手順を設定

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

③ 一次スクリーニング(材料分離性)の基準値設定に係る検討

b. OPCでの材料分離の発生確認(Step9)

- OPCと沈降速度の異なる模擬廃棄物の混練時、材料分離(ブリーディング)が発生するか確認した

OPC混練の条件: 水/粉体(W/P)比 0.43、模擬廃棄物充填率 30 wt% (2022年度検討のOPC混練の代表配合)

✓ OPC+硫酸バリウムのブリーディング



図1 OPC+硫酸バリウムCのブリーディングの状態(左:1 h, 右:24 h)

- OPC+硫酸バリウムAの場合、ブリーディングは生じなかった(粒子径の最も小さい条件)
- OPC+硫酸バリウム(B~E)の場合、硬化中にブリーディングが生じるが、硬化後に消失した(図1)
- 密度が同一で粒径の異なる模擬廃棄物のとき、ブリーディング発生に違いがあった

✓ OPC+アルミナ、ジルコンのブリーディング

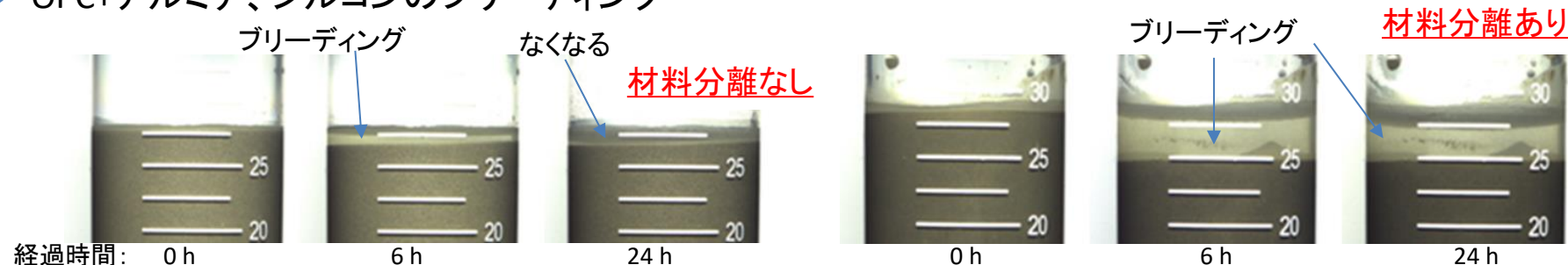


図2 ブリーディングの状態(左:OPC+アルミナ10 μm, 左:OPC+ジルコン500 μm)

- 混練後24 hでアルミナでは、ブリーディングが消失し、ジルコンではブリーディングが残留した
- 沈降速度の異なる模擬廃棄物のとき、ブリーディングの有無、発生量に違いがあった
- 液固比が同じで、沈降速度の異なる試料のOPC混練時、ブリーディング発生に違いが確認できた

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

③ 一次スクリーニング(材料分離性)の基準値設定に係る検討

c. AAMでの材料分離の発生確認(Step9)

- AAMと沈降速度の異なる模擬廃棄物の混練時、材料分離(ブリーディング)が発生するか確認した

AAM混練の条件: 水/粉体(W/P)比 0.71、水/固型化材比:1.6、模擬廃棄物充填率 20 wt%、(2023年度検討のAAM(MB40)の標準配合)

✓ AAM+硫酸バリウムのブリーディング

- AAM+硫酸バリウム(A~E)で、ブリーディングは生じなかった(図1)

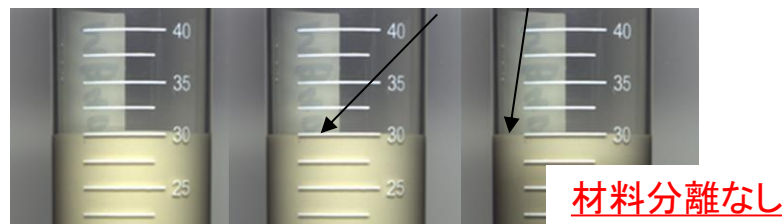


図1 AAM+硫酸バリウムCのブリーディングの状態(左:0 h, 右:24 h)

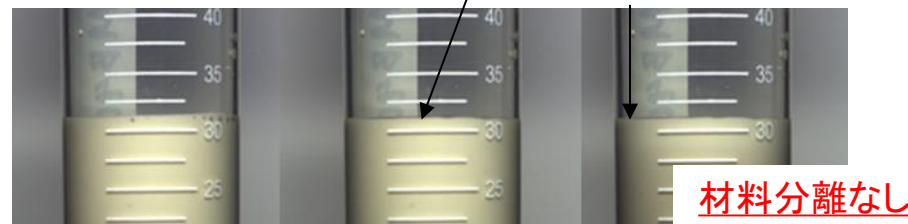
- 沈降速度計算値が1~110 cm/hの模擬廃棄物の混練時、ブリーディング発生に違いはなかった

✓ AAM+アルミナ、ジルコンのブリーディング

ブリーディング発生なし



ブリーディング発生なし



経過時間: 0 h

6 h

24 h

0 h

6 h

24 h

図2 ブリーディングの状態(左:AAM+ジルコニア15 μ m, 左:AAM+ジルコン500 μ m)

- AAM+アルミナ、ジルコンの混練において、ブリーディングは生じなかった(図2)
- 沈降速度計算値が50~2 $\times 10^5$ cm/hの模擬廃棄物でも、ブリーディング発生に違いはなかった
- 液固比が同じ条件で、沈降速度計算値が1~2 $\times 10^5$ cm/hの模擬廃棄物をAAM混練した場合に、ブリーディング発生に違いは得られなかった

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

③ 一次スクリーニング(材料分離性)の基準値設定に係る検討

d. 固型化材の沈降速度の測定(Step3)

- 画像判定装置を用いて、固型化材(OPC、メタカオリン※)を対象に試料界面の経時的変化量から試料の沈降速度を測定した(図1)

※AAMの原料

✓ 沈降速度の測定条件

遠沈管に試料と検査溶液(純水)を入れ、振とう後、画像判定装置にセットし、試料界面の経時変化を撮影した

- ・ 試料:8g 検査溶液(純水):40 g
- ・ 試料の沈降深さ:最大7 cm程度
- ・ 振とうの条件:振動数25 Hz、振とう時間40 s

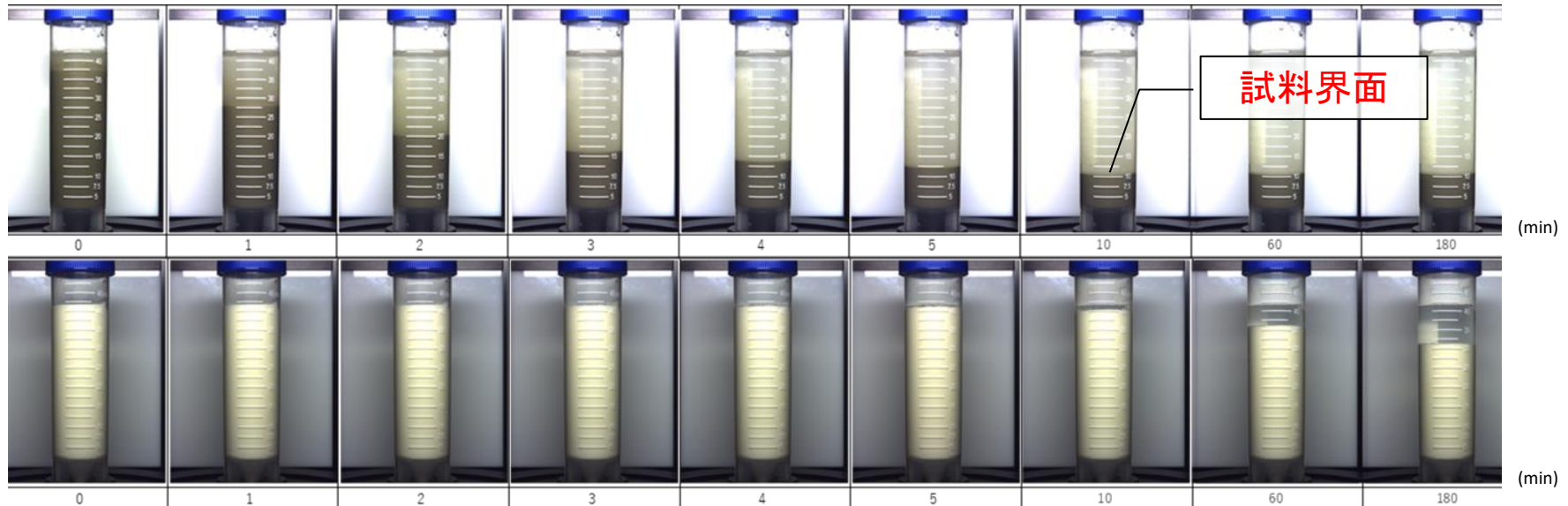


図1 画像判定装置により撮影した試料の沈降の様子(OPC(上)、メタカオリン(下))

表1 試験で得られた
沈降速度と計算値の比較 [cm/h]

	計算値	測定値
OPC	88.7	111
メタカオリン	10.7	2.2

- 画像判定装置を用いて撮影した試料界面の経時的変化量から、固型化材の沈降速度を算出した(表1)
- 画像判定装置により、計算値とは差があるものの、沈降速度を得ることができた

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

③ 一次スクリーニング(材料分離性)の基準値設定に係る検討

e. 模擬廃棄物の沈降速度の測定(Step3)

○ 画像判定装置を用いて、模擬廃棄物を対象に試料界面の経時的変化量から沈降速度を測定した(図1)

- ✓ 模擬廃棄物として密度が異なる試料(ガラス、ジルコニア、硫酸バリウム等)又は同一密度で粒子径が異なる試料(ガラスA、B等)を対象に沈降速度を取得した(表1)

表1 模擬廃棄物の沈降速度(計算値、測定値)

試料	密度 [g/cm ³]	粒子径 (カタログ値) [μm]	沈降速度 (計算値) [cm/h]	沈降速度 (測定値) [cm/h]
ガラスA※1	2.5	47	700.4	399
ガラスB※1	2.5	120	4377.4	>786
炭化ケイ素	3.2	10	48.5	34
アルミナ	3.9	10	63.9	34
硫酸バリウムA※2	4.5	1	0.8	3
硫酸バリウムB※2	4.5	5	19.3	203
硫酸バリウムC※2	4.5	7	37.8	230
硫酸バリウムD※2	4.5	9	62.5	289
硫酸バリウムE※2	4.5	12	111.1	301
ジルコニアA※3	5.7	1	1.0	6
ジルコニアB※3	5.7	15	233.0	372
ジルコン	4.6	500	2.0E+5	>786

撮影開始前に底まで沈降したため、正確な値が取得できなかった

※1,2,3: 同一密度で粒子径の異なる試料をA,B,...とした

- 硫酸バリウムBなど試料によって、沈降速度の計算値と測定値に最大で10倍の違いがあった(表1)
- 画像判定の沈降速度は、計算値と一致しないことがわかった
- 実際の模擬廃棄物の沈降速度の情報を得るには画像判定装置を用いた測定が必要であることを確認した

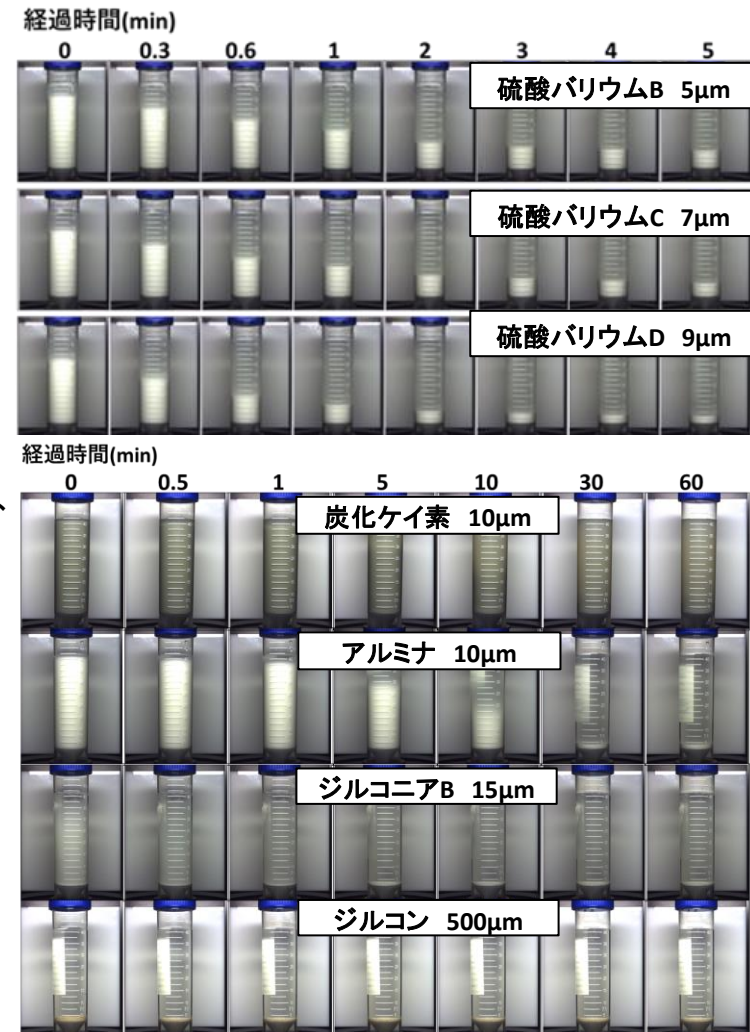


図1 模擬廃棄物の試料界面の経時変化(一部抜粋)

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

③ 一次スクリーニング(材料分離性)の基準値設定に係る検討

f. 沈降速度差と材料分離発生の関係性による基準値の検討(Step3)

- 画像判定による沈降速度の測定値から、固型化材(OPC、メタカオリン)と模擬廃棄物との速度差を算出(表1)

表1 固型化材の沈降速度

試料	OPC	メタカオリン
測定値 [cm/h]	110.7	2.2

- セメント混練では、沈降速度差190～261 cm/hの間でブリーディング発生境界が得られた(表2)
- AAM(MB40)では、全ての条件でブリーディングが発生せず、境界が得られなかった(表3)
- セメント混練では、沈降速度差190 cm/hまでブリーディングがないので、200 cm/hを材料分離の境界値とした
- AAM(MB40)では、模擬廃棄物の充填率が20 mass%とOPCより低く、固型化材と比較して沈降速度が過大なジルコンでも材料分離が見られず、本試験範囲では境界値はなしと判定した
- 一次スクリーニング手法の評価項目(Step3:材料分離)に係る基準値
セメント固化ではOPCとの沈降速度差を200 cm/h未満
AAM(MB40)固化では材料分離が発生しなかったため、
基準値はなしとした

表2 OPC+模擬廃棄物におけるブリーディングの発生確認

試料	密度 [g/cm ³]	粒子径 (測定値) [μm]	沈降速度 (測定値) [cm/h]	OPC 沈降速度 との差	ブリー ディング の発生
炭化ケイ素	3.2	13.2	34	76	なし
アルミナ	3.9	12.8	34	76	なし
硫酸バリウムB	4.5	5.3	203	-92	なし
ジルコニアA	5.7	1.8	6	105	なし
硫酸バリウムA	4.5	3.2	3	108	なし
硫酸バリウムC	4.5	6.0	230	-119	なし
硫酸バリウムD	4.5	8.4	289	-178	なし
硫酸バリウムE	4.5	10.5	301	-190	なし
ジルコニアB	5.7	19.1	372	-261	あり
ガラスA	2.5	47.1	399	-288	あり
ガラスB	2.5	120.3	>786	>-675	あり
ジルコン	4.6	500.0	>786	>-675	あり

表3 AAM+模擬廃棄物におけるブリーディングの発生確認

試料	密度 [g/cm ³]	粒子径 (測定値) [μm]	沈降速度 (測定値) [cm/h]	AAM 沈降速度 との差	ブリー ディング の発生
硫酸バリウムA	4.5	3.2	3	-1	なし
アルミナ	3.9	12.8	34	-32	なし
硫酸バリウムC	4.5	6.0	230	-228	なし
硫酸バリウムE	4.5	10.5	301	-299	なし
ジルコニアB	5.7	19.1	372	-369	なし
ガラスA	2.5	47.1	399	-396	なし
ジルコン	4.6	500.0	>786	>-784	なし

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

④ 除染装置スラッジ模擬物に対するスクリーニング手法の適用性評価

a. 除染装置スラッジ模擬物に対する一次スクリーニング手法の適用性評価

- 模擬廃棄物 (BaS, BaS+FCN) を対象に、一次スクリーニング (Step1～4) を実施し、適用性を確認した

表1 BaS, BaS+FCNの一次スクリーニング検証結果

Step		1	2	3	4	5
評価性状		形状・大きさ かさ密度	膨潤性, 吸水性 発熱性, ガス発生	分散性 粒度分布	セメント・AAM模擬液の 影響 (発熱性, ガス発生)	液性 (pH)
操作 状況	BaS					
	BaS+FCN					
条件・操作など		試料 8g 20回タッピング	試料 8g 10mL目盛まで純水を滴下	純水滴下量 (累積) 40mL 振とう終了から60分後	セメント混練模擬液添加 AAM混練模擬液添加	遠心分離後 (3000rpm, 5min) 上澄み液にBTB滴下
判定	BaS	粉末状 かさ密度1.28 g/cm ³	膨潤なし 発熱基準以下 (1.2<29℃) ガス発生なし ゲル化なし	※	・セメント液: ガス発生なし 発熱基準以下 (1.1<29℃) ・AAM液: ガス発生なし 発熱基準以下 (0.4<29℃)	純水: 青 (アルカリ性) セメント液: 青 (アルカリ性) AAM液: 紫 (強アルカリ性)
	BaS+FCN	粉末状 かさ密度1.15 g/cm ³	膨潤なし 発熱基準以下 (0.4<29℃) ガス発生なし ゲル化なし	※	・セメント液: ガス発生なし 発熱基準以下 (2.6<29℃) ・AAM液: ガス発生なし 発熱基準以下 (0.1<29℃)	純水: 青 (アルカリ性) セメント液: 青 (アルカリ性) AAM液: 色の識別不可 (アルカリ性: pH12.8) ※pHメーターで測定
次のStep移行可否		○	○	○	○	○

※検証時には一次スクリーニング
(材料分離)に関する基準が
未設定だったため、判定結果なし

BaS(硫酸バリウム)、BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)に対して一次スクリーニングを実施した結果、処理プロセスの成立に致命的となる現象などは確認されなかった

➤ 一次スクリーニングの適用性を確認した結果、問題点は抽出されなかった

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

④ 除染装置スラッジ模擬物に対するスクリーニング手法の適用性評価 b. 分散性、粒径分布(Step3)

- 一次スクリーニング(分散性、粒径分布)の結果を2020年度事業にて取得したCS, ISと比較(表1、図1)

表1 BaS+FCN(Step3:追加検討)の評価結果(セメント系)

Step3	混練水中での分散性・沈降性					
溶液種類	純水			セメント懸濁模擬液		
経過時間 [min]	5	30	60	5	30	60
分散・沈降状況						
条件・操作など	試料8 g 投入し、純水又はセメント懸濁模擬液40 cc添加し、振とう可視画像:振とう後5, 30, 60 minに取得					
粒子沈降界面高さ [ml]	7.5	6.0	5.5	10	7.0	7.0
判定	沈降が速い			沈降がやや速い		

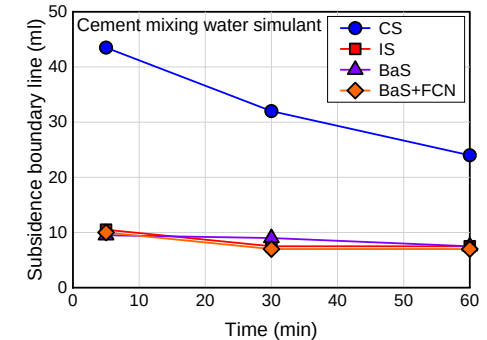
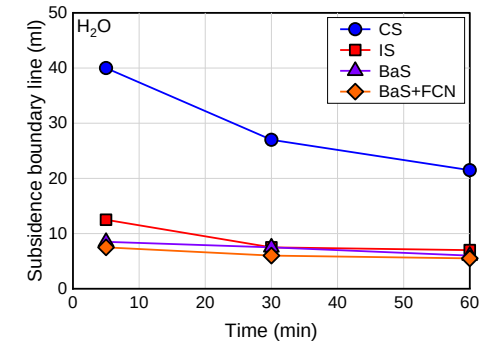


図1 BaS+FCN, BaS, CS, IS粒子沈降状況の比較(セメント系)

- 純水中での振とう後5分のBaS+FCNの粒子沈降は、BaSよりわずかに遅く、IS、CSと比べて早かった
振とう後30, 60 minの沈降状況は、CS, IS, BaSより早かった
- セメント懸濁模擬液中での、BaS+FCNの粒子沈降は、BaS, ISとほぼ同等
- 密度が大きく影響しているものと推察(BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物):3.94、BaS(硫酸バリウム):4.39、IS(模擬鉄共沈スラリー):3.12、CS(模擬炭酸塩スラリー):2.43 g/cm³)

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

④ 除染装置スラッジ模擬物に対するスクリーニング手法の適用性評価

c. 流動性・圧縮強度推定式の検討(Step5)

○ 流動性・圧縮強度推定式への除染装置スラッジ模擬物(BaS+FCN)の適用

- ✓ 除染装置スラッジ模擬物(BaS+FCN)を対象に、吸水量から想定自由水量を式1で算出し、式2～式3より混練物のセメント固化適用範囲(流動性90 mm以上、圧縮強度5.0 N/mm²以上)を推定(図1: 三角図上に図示)
- ✓ 流動性(簡易リングフロー(φ40×H40 mm))と圧縮強度(円柱試験体(φ50×H100 mm、材齢28 d))の実測値で検証

$$W_f = W - \left(0.35V_c + \frac{R_x}{0.41}V_x\right) \quad \dots \text{式 1}$$

$$F_s = 0.5892W_f - 186.64 \quad \dots \text{式 2}$$

$$\sigma_s = 13.454 \frac{M_c}{M_f} - 6.437 \quad \dots \text{式 3}$$

W_f : 混練物1 Lの想定自由水量 [cc/L], W : 混練物1 Lの混練水量 [cc/L],
 V_c : 混練物1 Lのセメントの体積 [cc/L], R_x : 模擬廃棄物の吸水量 [cc/g],
 V_x : 混練物1 Lの模擬廃棄物の体積 [cc/L]

F_s : 小型リングフロー(φ40×H40 mm) 推定値 [mm],
 W_f : 混練物1Lの想定自由水量 [cc/L]

σ_s : 材齢28 d圧縮強度推定値 [N/mm²],
 M_c : 混練物1Lのセメントの重量 [g/L], M_f : 混練物1Lの想定自由水量 [g/L]

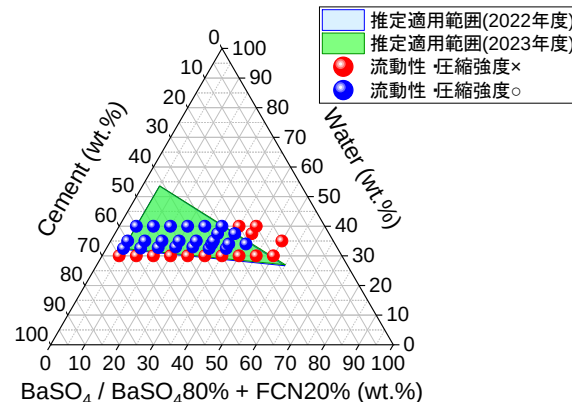


図1 除染装置スラッジ模擬廃棄物セメント固化体の
固化処理推定適用範囲と実測値の関係

- 流動性・圧縮強度の推定適用範囲は2022年度に算出した範囲(図1: 水色枠)と比較して、模擬廃棄物充填率が高い方では水分量が高くなる方にごくわずかに移動したが、全体としてはほぼ一致した
- 流動性と圧縮強度の実測値が推定適用範囲内であることを確認した

➤ 流動性・圧縮強度の推定式は、除染装置スラッジ模擬物(硫酸バリウム+フェロシアン化物)にも適用可能であることを確認

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

④ 除染装置スラッジ模擬物に対するスクリーニング手法の適用性評価

d. 凝結性・固化体強度の確認(Step7, 8)

- Step7:凝結性 小型容器(容積:20 cc程度のプラ容器)の中で固めた種々の配合の除染装置スラッジ模擬物(BaS+FCN)入りセメント固化体を対象に、簡易凝結試験を実施(図1)
- Step8:固化体強度 代表配合で超音波法(伝搬速度測定)を確認し、適用性を確認した(図2)
合わせて始発・終結時間を自動凝結試験機を用いて測定し、同じグラフ上にプロットすることで関係性を確認した

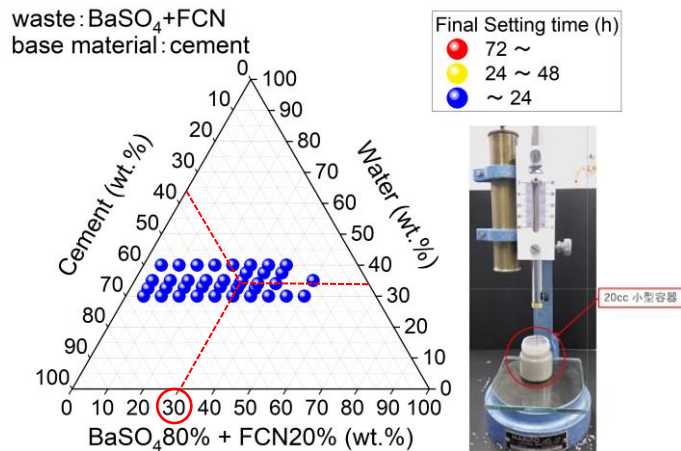


図1 BaS+FCN入りセメント固化体の簡易凝結試験の様子と試験結果

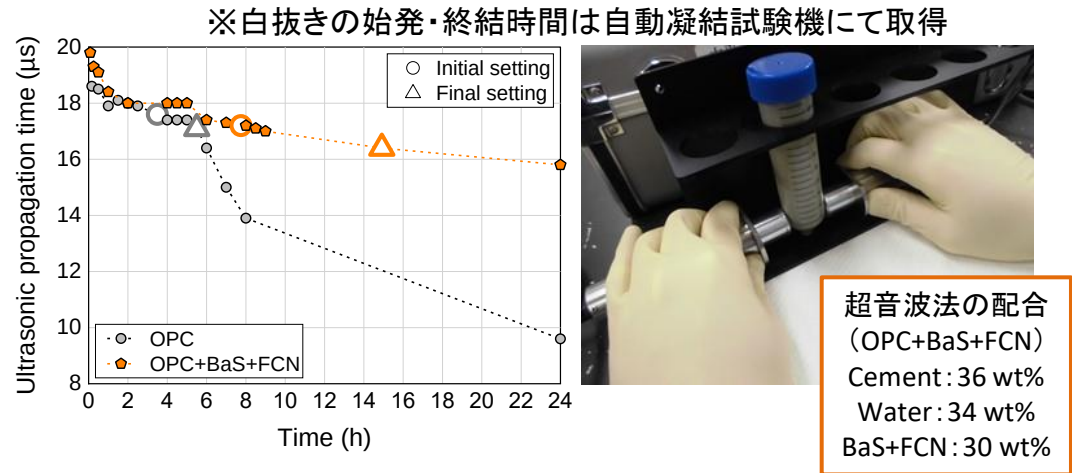


図2 BaS+FCN入りセメント固化体の超音波試験の様子と試験結果

- 簡易凝結試験結果より、検討した全ての配合で急結は見られず、24 h以内に終結した(図1)
- 超音波伝播時間は、時間経過に伴い減少(図2)
- 混練物の硬化の有無判定や固化体の性状変化の確認方法として適用できる可能性あり(始発・終結時間を、超音波伝搬速度測定結果から推定するのは困難)

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

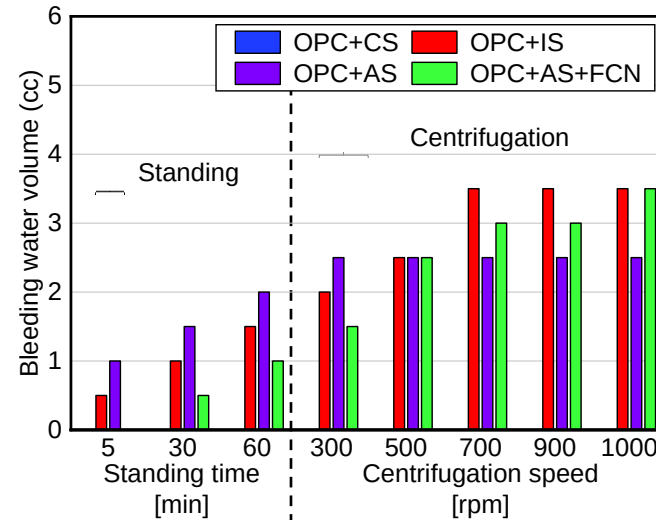
④ 除染装置スラッジ模擬物に対するスクリーニング手法の適用性評価

e. ブリーディング発生量評価試験(Step9)

○ 遠沈管を用いたブリーディング発生量評価試験を実施

- ✓ セメント、模擬廃棄物、水を一定の割合で混練して遠沈管内に投入し、最大60 min静置し、ブリーディング量を評価
- ✓ その後、回転速度を変えながら遠心分離を1 min行い、更に発生するブリーディング量を評価(図1)

水準	混練後経過時間 [分]			遠心分離処理条件 [(rpm), 各1分]				
	5	30	60	300	500	700	900	1000
OPC+CS								
BD量	壁面付着	#	#	#	#	#	#	#
OPC+IS								
BD量	0.5 [cc]	1 [cc]	1.5 [cc]	2 [cc]	2.5 [cc]	3.5 [cc]	#	#
OPC+BaS								
BD量	1 [cc]	1.5 [cc]	2 [cc]	2.5 [cc]	#	#	#	#
OPC+BaS+FCN								
BD量	0 [cc]	0.5 [cc]	1 [cc]	1.5 [cc]	2.5 [cc]	3 [cc]	#	3.5 [cc]



各水準の配合
セメント:33.3 wt%
水:33.3 wt%
模擬廃棄物:33.3 wt%

図1 CS, IS, BaS, BaS+FCN入りセメント固化体のブリーディング量の比較結果

- IS(模擬鉄共沈スラリー)とBaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)はBaS(硫酸バリウム)よりブリーディングが発生しやすい(CS(模擬炭酸塩スラリー)はブリーディング発生なし)
- 静置した場合のブリーディング発生量と傾向が一致するのは遠心分離回転速度300 rpmまでであり、それ以上は傾向が異なる
- 模擬廃棄物の種類によって、遠心分離で発生するブリーディング量が最大になる回転速度が異なる
- 模擬廃棄物種類ごとにブリーディングの発生しやすさを評価することができた

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

④ 除染装置スラッジ模擬物に対するスクリーニング手法の適用性評価

f. 簡易浸出試験(Step10)(遠沈管サイズでの浸出試験)

- 模擬廃棄物(BaS, BaS+FCN)の代表組成に模擬元素を添加したペーストを遠沈管に入れ、28 d養生後に簡易浸出試験(ANSを模擬した遠沈管サイズでの浸出試験)を実施(表1)

✓ FCNはCsを吸着させていないものを使用

表1 簡易浸出試験条件

	実施条件
配合	(OPC + BaS, BaS+FCN) AAM(MB40 + BaS, BaS+FCN) (模擬廃棄物充填率: 30 wt%)
添加模擬核種	Sr, Sn, Cs, Ce(塩化物試薬)
模擬核種 添加率	模擬廃棄物重量 × 0.1 wt%
固化体重量[g]	8.30
溶液体積[cc]	58.10
液固比	7
接触面積比	3.10
溶液回収時間[h]	2, 7, 24, 48, 72, 96, 120 (計7回)

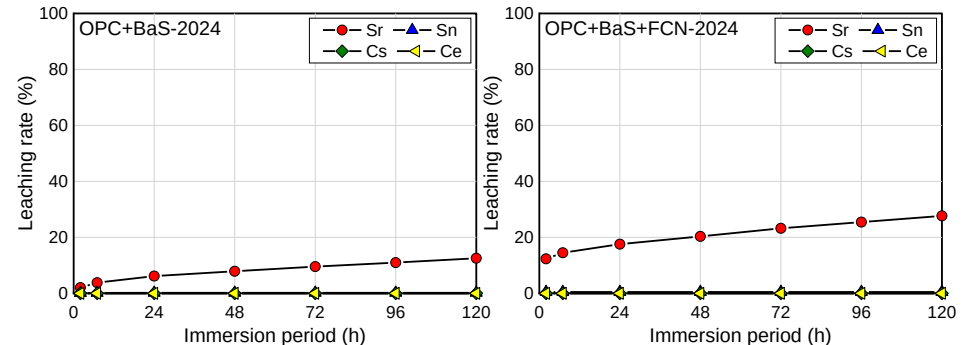


図1 模擬スラッジ入りセメント固化体の簡易浸出試験結果(左: BaS、右: BaS+FCN)

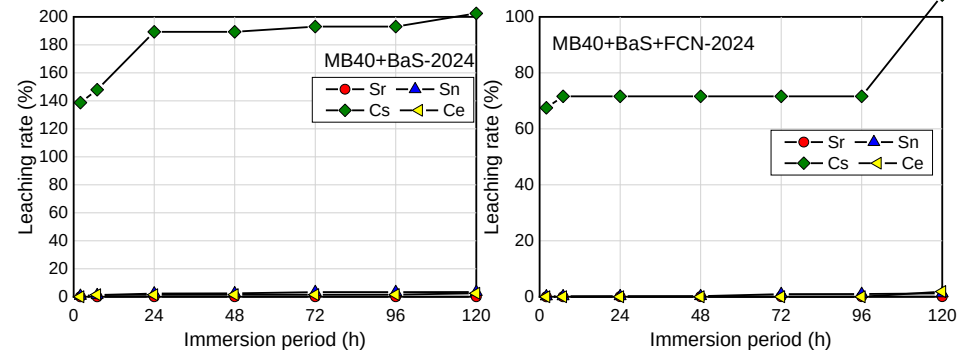


図2 模擬スラッジ入りAAM(MB40)固化体の簡易浸出試験結果(左: BaS、右: BaS+FCN)

- セメント固化体では、Srの浸出率が最も高く、浸出率はBaS(硫酸バリウム) < BaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物)(図1)
- AAM(MB40)固化体では、Csの浸出率が100を超え、浸出率はBaS+FCN < BaS(図2)
- 除染装置スラッジ模擬物入り固化体に対して本手法を適用し、浸出率のデータを取得できた

4.1.1(3) スクリーニング手法の一般化に関する検討

④ 除染装置スラッジ模擬物に対するスクリーニング手法の適用性評価

g. 水素ガス量の測定(Step11)

- 遠沈管に入れた模擬廃棄物(BaS、BaS+FCN)の代表組成固化体にX線照射を行い、発生した水素ガス量を測定(養生期間28 d)

✓ スクリーニングに必要な時間を短縮するため、固化体作製後の養生期間を7 dに短縮

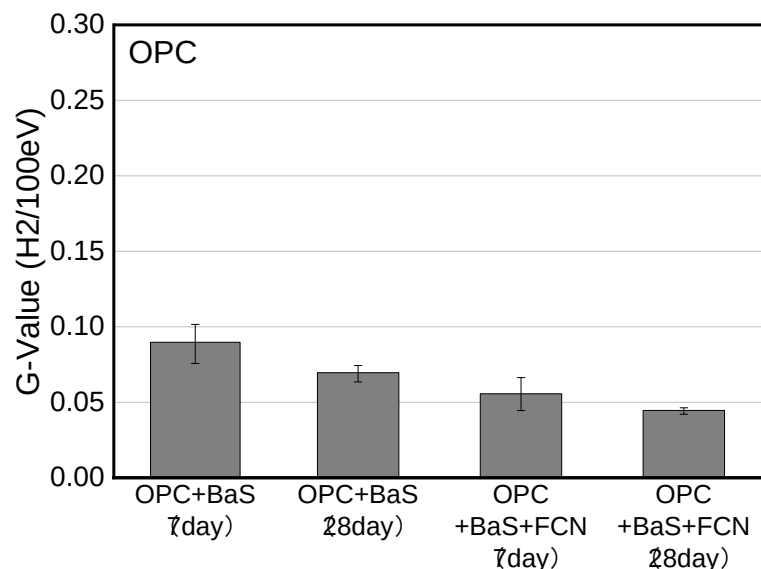


図1 模擬スラッジ入りセメント固化体の水素ガスG値

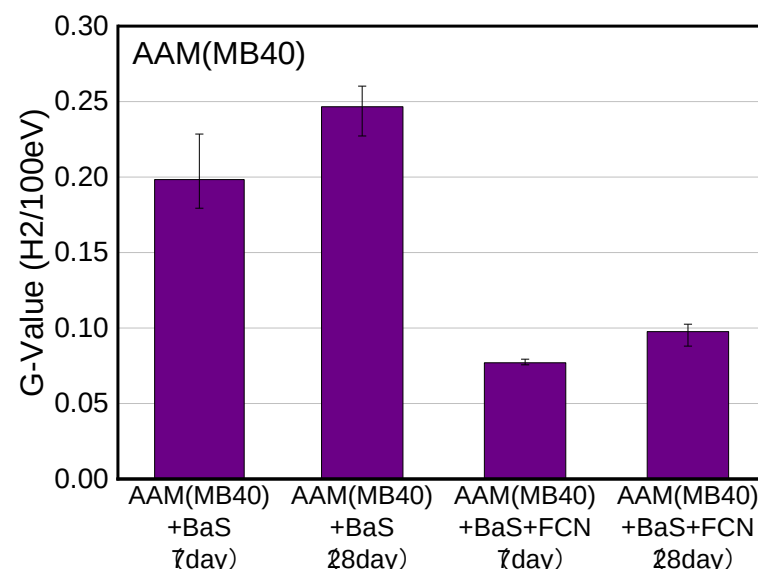


図2 模擬スラッジ入りAAM(MB40)固化体の水素ガスG値

- 養生期間を短縮することでG値が高めに出る傾向が見られたものの、誤差範囲内で一致(図1)
- OPCと異なり、養生期間の短縮によって、G値が低下する結果となった(図2)

- 固化体材質によって養生期間の短縮による影響に違いが見られた
- 除染装置スラッジ模擬物入り代表組成固化体に対してスクリーニング手法を適用し、水素ガス発生量のG値を取得できた

■ これまでの成果

- 遠沈管を用いた浸出特性簡易評価法について、ANS浸出試験に近いLI値を取得できる手法を確認した
 - 一次スクリーニングにおける材料分離の基準値を設定した(セメント系のみ: 200 cm/h)
 - 模擬廃棄物(BaS(硫酸バリウム)及びBaS+FCN(除染装置スラッジ模擬物))に対して、これまでに構築したスクリーニング手法の各項目を実施し、データを取得した
 - 遠沈管を用いた水素ガス発生量簡易評価法を用いて、除染装置スラッジ模擬物を入れたセメント及びAAM(MB40)固化体からの水素ガス発生量を測定し、G値を取得することができた
- 選定した汚染水処理二次廃棄物等についてスクリーニング手法の適用性を提示した
- 汚染水処理二次廃棄物等を低温処理する際の放射線による影響の評価結果について提示した

■ 課題

- 固化体の凝結性について、廃棄物性状の簡易測定(1次スクリーニング)から推定する手法の検討
- 固化可能性の判定基準として、固化体処分時に重要となる放射性核種以外の化学成分の把握が必要

4.1.2 固化体の安定性評価 実施内容と目標

■ 2年間の目標

- 各種処理技術により作製される固化体について、その安定性について評価する手法を検討する。

実施内容

4.1.2.1 固化体等の浸出特性等の調査

様々な処分環境を統一して評価可能な試験方法を検討するため、浸出特性試験方法及び処分環境を調査し、処分環境を想定した試験を代表的な固化体を対象に実施し、固化体の浸出特性等の評価する。

4.1.2.2 固化体の長期的な安定性の検討

- A) 長期観察用固化体の変質と加速試験(加温養生、促進中性化、白華試験)による変質との比較を行い、加速試験の変質度合いと加速時間の関係を整理する。
- B) 保管環境中での固化体の非晶質相の変遷について実験値の理解を深めるため、合成した非晶質相を用いた鉱物相変遷に関する測定を行い、変化速度を検討する。
- C) 放射線によるセメント固化体の長期的な変質過程の調査を行い、放射線の物理学的影響と化学的影響による長期的な変質を再現するための方策を検討する。

目標年度	目標達成を判断する指標	目標TRL
2022年度	・固化体の浸出率等の基準、測定方法を調査・整理し、処分環境を念頭とした固化体の浸出特性試験方法、試験計画を提示	レベル 1⇒2
2023年度	・2021年度に抽出した加速試験方法に対して、標準条件で長期間保管した固化体等との比較結果を提示 ・調査した浸出特性試験方法を用いて、特徴的な試料(セメント系、ガラス)およびスラグの浸出特性試験を実施し、試験方法による結果の違いを提示 ・各種放射線発生装置等を用いた照射試験を試行し、固化体の放射線による長期的な変質の再現結果を提示	レベル 1⇒2

① 固化体の浸出特性の試験方法等の調査、整理

a. 浸出特性試験方法の調査

各種放射性固化体、公定法、学協会などで示されている方法を中心に既存の様々な浸出特性試験方法や基準を幅広く調査し、整理する。

b. 処分環境の条件調査

最終的に様々な処分環境を統一して評価可能な試験方法を検討するため、処分環境の条件を調査、整理する。

② 特徴的な試料を対象とした浸出試験の試行

②-1 固化体の浸出試験の試行

①で調査した浸出特性試験方法を用いて、模擬元素を添加した代表的な(セメント、ガラス、スラグ)固化体を作製して浸出試験を実施し、各固化体の浸出特性を評価する。

②-2 浸出試験条件による浸出率等の比較

浸出特性に影響を及ぼすと考えられる条件(液交換の有無、浸出雰囲気)について、それぞれ比較するための試験条件を設定し、浸出試験を実施する。

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

① 固化体の浸出特性の試験方法等の調査、整理

a. 浸出特性試験方法の調査

- 各種放射性固化体、公定法、学協会などで示されている浸出特性の試験方法を調査
 - ✓ 各種固化体：補助事業でこれまでに検討してきた代表的な固化体としてセメント、ガラス、スラグを想定
- 試験方法の調査範囲
 - ✓ ①放射性廃棄物固化体を対象とした浸出特性試験方法
 - ✓ ②国内外の政府機関によって定められた浸出特性試験方法（公定法）
 - ✓ ③各学協会によって定められた浸出特性試験方法
- 調査した試験方法を特徴に応じて整理
 - ✓ 処分環境と比較して浸出方法を区分するため、浸出液の動き（液交換の有無（2通り）、動きの有無（3通り））及び試験体の形状（2通り）で合計12通りに整理（表1）

表1 浸出特性試験方法の調査結果

浸出液の交換 浸出液の動き 試験体の形状	液交換なし						液交換あり					
	静置		攪拌		フロー（還流）		静置		攪拌		フロー（通水）	
	粒/粉	塊	粒/粉	塊	粒/粉	塊	粒/粉	塊	粒/粉	塊	粒/粉	塊
手法名	ASTM C1285	MCC-1	MCC-3	SRCA法		MCC-5		ANSI/ANS 16.1			PUF法	MCC-4
	EN 12457	MCC-2	US EPA 1313			VHT法		US EPA 1315			SPFT法	SPFT法
		ASTM C1220	ASTM D3987			ASTM C1663		ASTM C1308			US EPA 1314	MCFT法
						ASTM D5369		EN 15863			ASTM C1662	ASTM C1662
						EN 14405					ASTM D4874	
						ISO 16797					ISO 21268-3	

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

① 固化体の浸出特性の試験方法等の調査、整理

b. 処分環境の条件調査(1/2)

- 様々な処分における地下環境に基づき、共通した試験方法・条件等の検討に資するため、各処分区分における環境因子を整理(表1, 2)
 - ✓ 日本国内の既往の放射性廃棄物処分検討や地下水の種別に関する情報を収集
- 把握された環境因子の傾向
 - ✓ 地温勾配により、深度に応じて温度が変化(3°C/100 mで上昇)
 - ✓ 深度が深くなるほど地下水中の溶存酸素濃度は低くなる

表1 処分環境条件の調査結果※(沿岸部 = 海水(高Cl⁻濃度))(空欄はデータなし)

沿岸部 (海水)	処分概念	温度 [°C]	pH	地下水流速 [m/s]	溶存化学種 [mol/L]							
					炭酸	硫黄	Na	K	Mg	Ca	Fe	Cl
深成岩	トレンチ	15		1.16E-05	2.13E-02	2.97E-02	1.47E-01	4.00E-04	3.83E-02	4.67E-02		2.08E-01
	ピット	16										
	中深度	17-18		1.35E-05								
	地層	24-45	7.56	1.35E-08	2.16E-04	2.03E-05	1.72E-02	1.02E-04	6.17E-05	1.60E-02	4.92E-07	4.90E-02
堆積岩 (新第三紀)	トレンチ	15	7.45	1.16E-05	6.79E-03	6.85E-04	1.58E-02	4.03E-04	3.96E-04	5.13E-04		9.69E-03
	ピット	16										
	中深度	17-18	7.61	2.94E-05	3.35E-02	1.09E-04	8.74E-02	1.70E-03	1.25E-03	1.13E-03		6.20E-02
	地層	24-30	6.54	1.74E-08	4.00E-02	4.09E-06	2.18E-01	3.18E-03	4.95E-03	3.45E-03	3.25E-05	2.08E-01
堆積岩 (先新第三紀)	トレンチ	15	8.65	1.16E-05	6.49E-04	4.48E-04	2.04E-02	2.87E-04	1.70E-03	1.37E-03		2.50E-02
	ピット	16										
	中深度	17-18		3.15E-05								
	地層	24-45	6.33	2.35E-08	4.66E-02	4.09E-06	2.19E-01	3.18E-03	4.95E-03	3.45E-03	3.25E-05	2.08E-01

表2 処分概念ごとの深さ

処分概念	深さ
トレンチ	数 m
ピット	素掘り(〜50 m)
中深度	50 m以深(〜100 m)
地層	300 m以深(〜1000 m)

※引用元

- [1]「包括的技術報告書:わが国における安全な地層処分の実現」-NUMO-TR-20-03- (原子力発電環境整備機構, 2021)
- [2]「わが国における浅地中埋設処分深度に分布する岩石の透水係数に関するデータ」-JAERI DATA/CODE 2004-003- (日本原子力研究所, 2004)
- [3]「研究施設等廃棄物浅地中処分施設の概念設計」-JAEA Technology 2012-031- (日本原子力研究開発機構 埋設事業推進センター, 2012)
- [4]「塩水化地下水の地球化学的水質特性」-地下水学会誌 第44巻 第3号- (Hirishiro et al, 2002)
- [5]「幌延深地層研究計画で得られた地下水の水質データ(2011年度〜2013年度)」-JAEA DATA/CODE 2014-033- (日本原子力研究開発機構 幌延深地層研究センター, 2015)
- [6]「沿岸域の水理地質環境」(地質調査総合センター, 2014)

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

① 固化体の浸出特性の試験方法等の調査、整理

b. 処分環境の条件調査(2/2)

- 前頁の処分時の周囲環境条件に加えて、処分施設の人工構造物(ベントナイト、オーバーパック等)の影響による変化も合わせて整理(表1)

表1 人工構造物による処分環境条件の変化に関する調査結果※(空欄はデータなし)

沿岸部 (淡水)	概要	温度 [°C]	pH	地下水流速 [m/s]	溶存化学種 [mol/L]							
					炭酸	硫黄	Na	K	Mg	Ca	Fe	Cl
堆積岩 (先新第三紀)	地層処分	24-45	8.15	2.35E-08	1.73E-03	1.24E-04	2.82E-03	3.01E-05	1.47E-05	2.26E-04	8.45E-07	1.11E-03
	ベントナイト 間隙水	24-45	7.1-9.6	5.0E-13	1.7E-03- 8.6E-03	1.2E-04- 7.8E-02	2.8E-03- 1.6E-01	3.0E-05- 8.2E-04	4.1E-07- 3.6E-04	1.4E-05- 4.3E-03	8.3E-07- 9.0E-07	1.1E-03- 3.3E-03
	オーバーパック 間隙水	24-45	7.1-9.6		1.7E-03- 8.6E-03	1.2E-04- 7.8E-02	2.8E-03- 1.6E-01	3.0E-05- 8.2E-04	4.1E-07- 3.6E-04	1.4E-05- 4.3E-03	1.7E-09- 1.2E-06	1.1E-03- 3.3E-03

- 浸出特性に影響する因子として、以下を抽出
 - ✓ 自然環境: 温度、地下水流速、地下水中の溶存酸素濃度
 - ✓ 人工構造物: pH、地下水流速(自然環境に比べて遅い)、溶存化学種
- 以降の試験方法の検討においては、浸出元素の種類に依らず、浸出量に寄与することが想定されるpH、温度、地下水流速に着目

※引用元:

[1]「包括的技術報告書: わが国における安全な地層処分の実現」- NUMO-TR-20-03- (原子力発電環境整備機構, 2021)

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

② 特徴的な試料を対象とした浸出特性試験の試行

■ 固化体種類の違いを比較するための浸出特性試験方法の検討

- 材料の追加や浸出温度及び試験雰囲気(低酸素条件)の拡張、金属溶融試験で入手したスラグの量を考慮し、浸出特性試験方法を検討(表1)

表1 浸出特性試験方法調査結果

試験方法	固化体	雰囲気	液交換の有無	浸出液	温度	浸出期間/液交換時期											
						5 h	13 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	7 d	10 d	2 w	3 w	4 w
ANS(Short)	バルク	大気	有	純水	40, 70, 90	●	●	●	●	●	●	●					
ANS(Long)	バルク	大気	有	純水	15～30			●		●			●	●	●	●	●
MCC-1	バルク	大気	無	地下水	40, 70, 90					●			●		●		●
MCC-2	バルク	大気	無	地下水	110, 150, 190					●			●		●		●
PCT法	粉末	大気	無	純水	90								●				
Kdバッチ法	粉末	大気/ 低酸素	無	地下水	25								●				

- 代表的な固化体(セメント、ガラス、スラグ)を比較するための試験方法を設定

試験方法	バルク	大気	有	純水	20, 70, 90, 150			●	●	●			●		●		●
------	-----	----	---	----	-----------------	--	--	---	---	---	--	--	---	--	---	--	---

固化体形状 : 1×1×0.5 cm

試験体系 : 10 cm (= 浸出液体積 40cm³/表面積4cm²)

固化体種類 : セメント、ガラス、スラグ

添加元素 : Ce, Cs, Sn, Sr (スラグはSrのみ)

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

② 特徴的な試料を対象とした浸出特性試験の試行

■ 浸出特性試験方法と分析項目

○ 試験方法

- ✓ 浸出特性試験に供する模擬元素入りの固化体を作製(表1)
- ✓ 20, 70, 90°CはPP容器、150°Cは耐圧容器内に固化体を浸漬(図1)
- ✓ 所定の期間経過後、浸出液を交換し、浸出液を回収した
- ✓ 浸出期間終了後、固化体をデシケータ内で24時間乾燥し、切断した(図2)

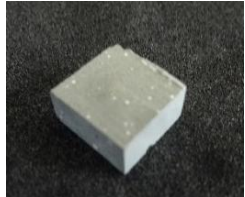
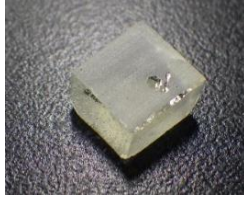
○ 分析項目

- ✓ 浸出液: ICP-AES測定、pH測定
(固化体の主要な元素: Ca, Al, B, Na, K, Si)
(模擬元素: Ce, Cs, Sn, Sr)
- ✓ 固体: 結晶構造分析(XRD)、SEM観察、元素分布測定



図1 浸漬特性試験に使用した容器

表1 浸出特性試験に供する固化体の作製方法

	セメント	ガラス	スラグ
作製方法	模擬元素を添加し、混練後切断し成型 20°Cで28 d養生	模擬元素を添加して溶融後、切断し成型 1200°Cで3h保持	金属溶融処理の検討を行っている電力中央研究所より提供を受けたスラグを溶融後、切断し成型 1500°Cで3h保持
外観			
模擬元素	Ce, Cs, Sn, Sr (300 ppm)	Ce, Cs, Sn, Sr (3000 ppm)	Sr (8800 ppm) (XRF分析からの計算値)

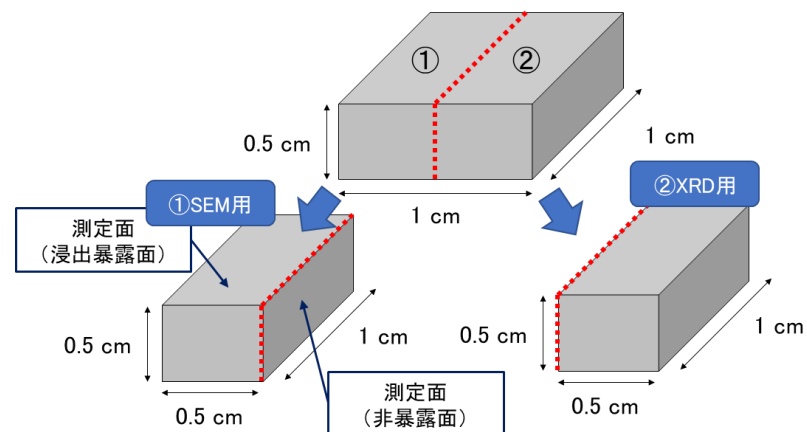


図2 浸出特性試験後試料の分析手順

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

②-1 固化体の浸出特性試験の試行

a. 各種固化体の累積浸出率の比較

- ICP-AESによる各浸出液の元素濃度分析から累積浸出量を求め、累積浸出率を算出した
 - ✓ 模擬元素の累積浸出率 [%] = 累積浸出量 [g] / サンプル中の模擬元素量 [g]※
 - ✓ 試験温度70℃における累積浸出率をプロットした(図1)

※添加割合 × サンプル重量より算出

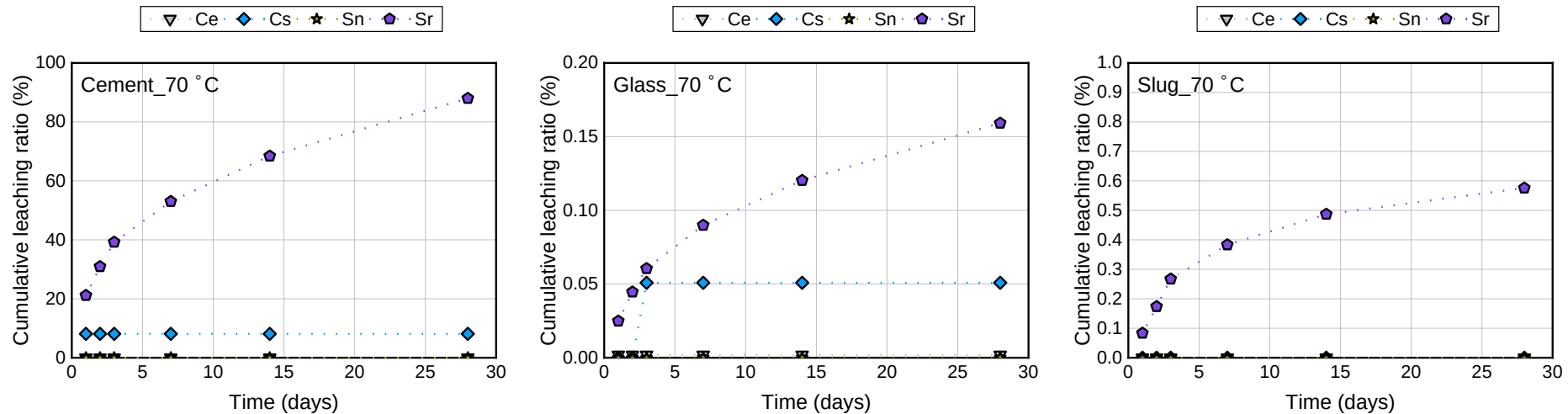


図1 試験温度70℃における累積浸出率の経時変化(左:セメント、中:ガラス、右:スラグ)

- Srの累積浸出率はガラス(0.16%) < スラグ(0.8%) < セメント(90%) の順で大きくなった

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

②-1 固化体の浸出特性試験の試行

b. 累積浸出量から算出したLI値による固化体種類の比較

- 累積浸出量からSrのLI値 (Leachability Index) ※を算出し、各固化体ごとに比較した(図1, 2, 3)

※LI値 (Leachability Index) 算出方法 (ANSI/ANS16.1-2019に規定)

$$LI値 = \log(1/D)$$

浸出時間の平方根($\sqrt{t}$)を横軸、累積浸出量を縦軸にプロットした場合の傾き m から拡散係数 D を求めて計算

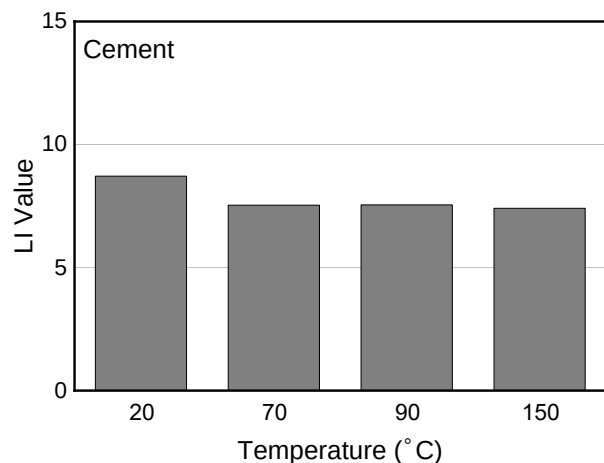


図1 SrのLI値の浸出試験
温度依存性(セメント)

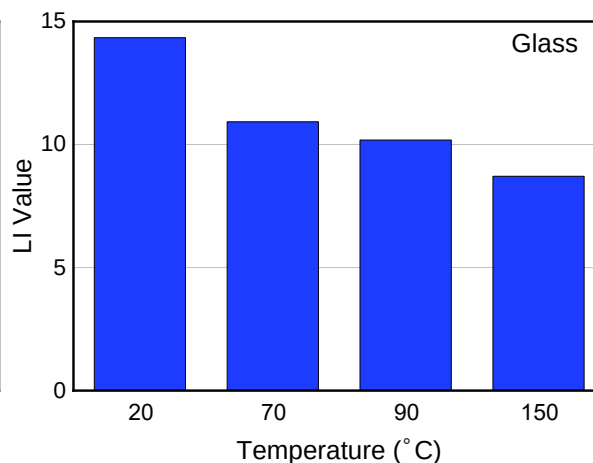


図2 SrのLI値の浸出試験
温度依存性(ガラス)

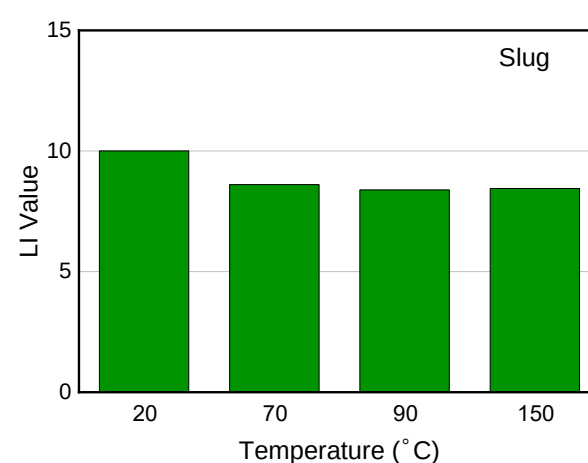


図3 SrのLI値の浸出試験
温度依存性(スラグ)

- セメント、スラグは試験温度70-150°CでLI値が横ばいになり、温度上昇による影響が見られなかった
- ガラスのLI値は浸出試験温度によって影響を受けやすい傾向が見られた
- Srに対して本試験条件で最も高いLI値を示したのはガラスであった

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

②-1 固化体の浸出特性試験の試行

c. 浸出後のセメントの変化

- 浸出特性試験後のセメントを切断し、構造変化を観察
 - ✓ 粉碎したものをXRD分析した(図1)
 - ✓ 切断面をSEM-EDX分析した(表1)

表1 浸出特性試験後のセメント断面
(液交換有、浸出期間28 d、大気条件)

温度 (°C)	接写画像	反射電子像 (測定部分)	Si
20			
70			
90			
150			

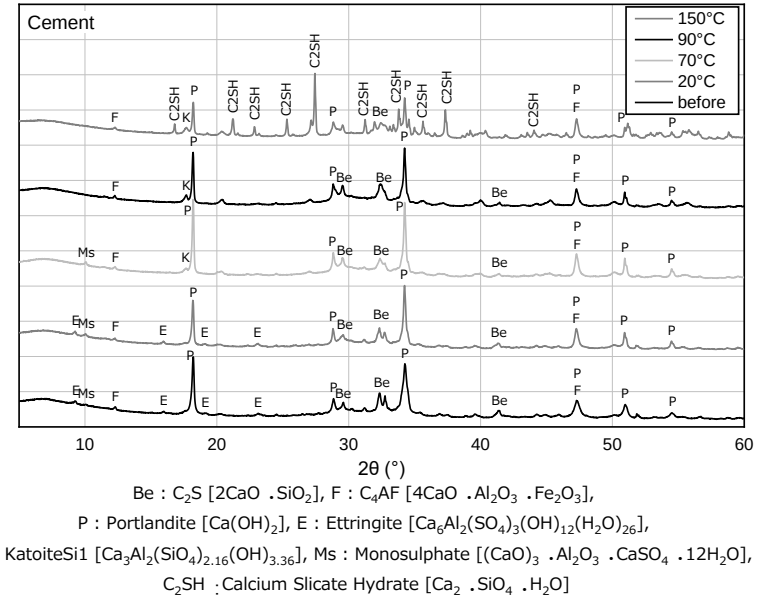


図1 浸出前後のセメントのX線回折パターン

- 試験温度の上昇に伴い、固化体断面の周囲がもろくなっていく傾向あり(表1)
- 試験温度150°Cでは液に触れている面から約0.5 mmの深さでマトリクスを構成するSiが抜けている様子が見られた(表1)
- 150°CのみC₂SHのピークを確認(図1)
 - 試験温度の上昇に伴い、元素が溶脱する様子を確認
 - 試験温度150°Cで内部方向へ約0.5 mm浸食

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

②-1 固化体の浸出特性試験の試行

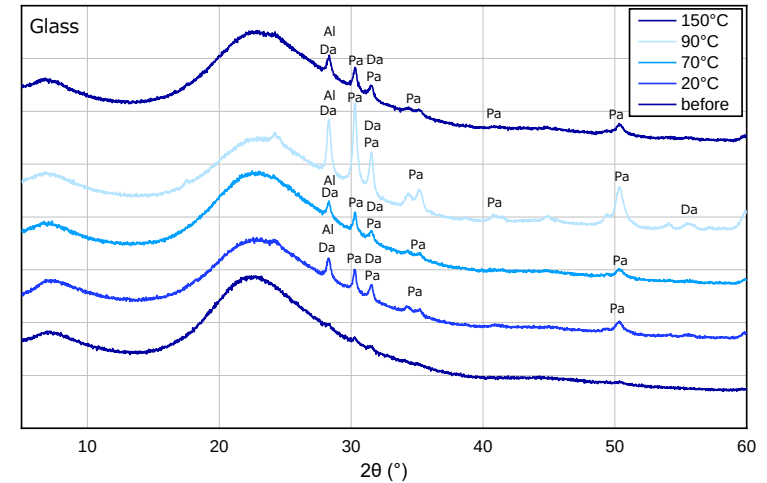
d. 浸出後のガラスの変化

○ 浸出特性試験後のガラスを切断し、構造変化を観察

- ✓ 粉碎したものをXRD分析した(図1)
- ✓ 切断面をSEM-EDX分析した(表1)

表1 浸出特性試験後のガラス断面
(液交換有、浸出期間28 d、大気条件)

温度 (°C)	接写画像	反射電子像 (測定部分)	Si
20			
70			
90			
150			



Pa : Parasibirskite $\text{CaH}(\text{BO}_3)$,
Da : Datolite $\text{CaB}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$,
Al : Albite $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

図1 浸出前後のガラスのX線回折パターン

- 目視及び反射電子像での変化は見られなかった(表1)
- 浸出特性試験後のガラスからホウ酸塩鉱物(Pa)及びケイ酸塩鉱物(Da, Al)のピークが見られた(図1)

➤ 試験温度150°Cでもガラス固化体内部への浸食は確認されなかった

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

②-1 固化体の浸出特性試験の試行

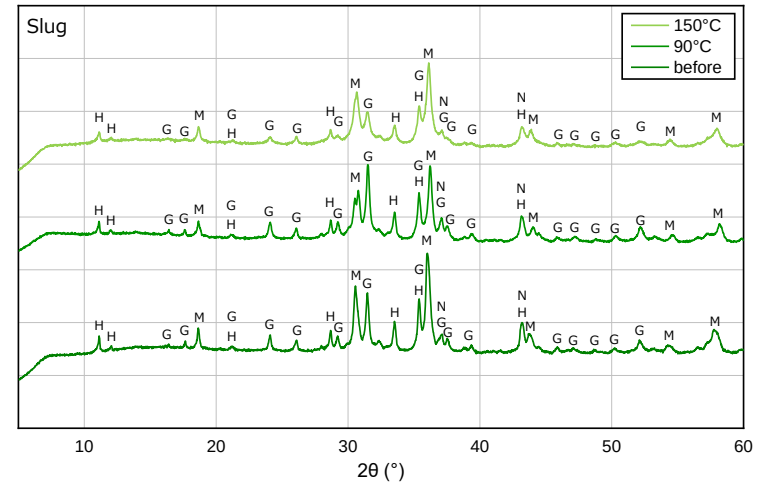
e. 浸出後のスラグの変化

○ 浸出特性試験後のスラグを切断し、構造変化を観察

- ✓ 粉碎したものをXRD分析した(図1)
- ✓ 切断面をSEM-EDX分析した(表1)

表1 浸出特性試験後のスラグ断面
(液交換有、浸出期間28 d、大気条件)

温度 (°C)	接写画像	反射電子像 (測定部分)	Si
20			
70			
90			
150			



M : Magnesium iron aluminum tetraoxide [$\text{Mg}(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_4$],
N : Nickel Oxide [NiO], G : Gehlenite [$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$]
H : Hogtvaite [$(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Sn})_6(\text{Si}, \text{Be}, \text{Al})_6\text{O}_{20}$]

図1 浸出前後のスラグのX線回折パターン

- 目視及び反射電子像での変化は見られなかった(表1)
- 浸出特性試験前後でX線回折ピークに変化は見られなかった(図1)

➤ 試験温度150°Cでもスラグ固化体内部への浸食は確認されなかった

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

②-1 固化体の浸出特性試験の試行

f. 固化体種類ごとの浸出量の推移

- 各固化体のマトリクスを構成する元素の累積浸出量のモル比の推移から、浸出の進行に伴う浸出挙動の変化を評価した(図1, 2, 3)

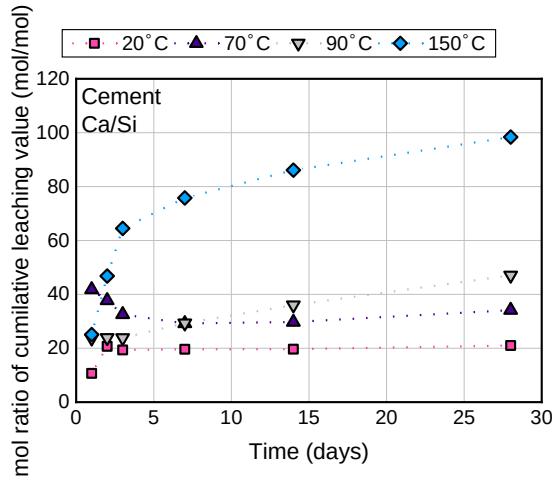


図1 累積浸出量Ca/Siモル比(セメント)

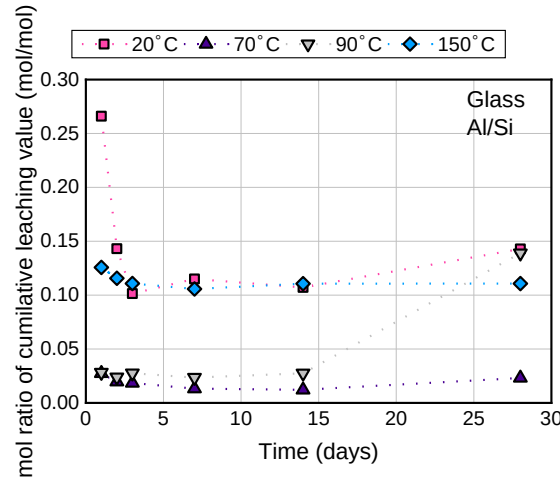


図2 累積浸出量Al/Siモル比(ガラス)

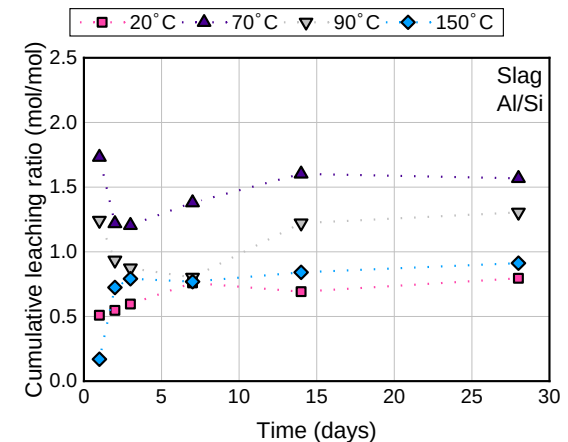


図3 累積浸出量Al/Siモル比(スラグ)

- 20°C、70°Cでは横ばい
 - セメントの骨格を形成するCaとSiが一定の比で溶解(=調和溶解)しているものと推察
- 90°C、150°Cでは右肩上がり
 - Caの方が優先して溶解(=非調和溶解)しているものと推察
 - セメントは浸出試験温度によって、浸出挙動が変化することが分かった
- 20°Cの初期の点を除き、概ね横ばいになる傾向
 - ガラスの骨格を形成するAlとSiは試験温度に寄らず、一定の比で溶解しているものと推察
- 全ての温度が約1-2で横ばい
 - スラグの骨格を形成するAlとSiは試験温度に寄らず、一定の比で溶解しているものと推察

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

②-2 浸出特性試験条件による浸出率等の比較

- 浸出特性試験条件の中で、固化体材質の比較とは別に浸出特性に影響を及ぼすと考えられる条件について、それぞれ比較するための試験条件を以下の通り設定し、実施した(表1, 2)

表1 浸出液の交換の有無に関する比較試験の条件

試験の目的	固化体	雰囲気	液交換の有無	浸出液	温度	浸出期間/液交換時期											
						5h	13 h	1d	2d	3d	4d	5d	7d	10 d	2 w	3 w	4 w
液交換の有無の影響比較	セメント、ガラス	大気	有、無	純水	20, 70, 90, 150			●	●	●			●		●		●

- ・ 液交換有: 同一サンプルで定められた時期に浸出液を交換
- ・ 液交換無: 異なるサンプルを複数設置し、定められた時期ごとにサンプル及び浸出液を回収

表2 浸出雰囲気の影響についての比較試験の条件

試験の目的	固化体	雰囲気	液交換の有無	浸出液	温度	浸出期間時期											
						5h	13h	1d	2d	3d	4d	5d	7d	10d	2w	3w	4w
浸出雰囲気の 影響比較	セメント	大気、 低酸素	無	純水	20, 70, 90, 150			●	●	●			●		●		●

- ・ 大気 : 浸出液は脱気なしの純水を使用し、大気条件下で浸出操作を実施
- ・ 低酸素 : 浸出液は脱気して溶存酸素量を5 ppm以下にしたものを使用
: 酸素分圧5 ppm以下のGB内で固化体を浸出液中に投入し気密容器に封入して、GBから取出し、大気下の恒温槽にて保管後に再度GB内で固液分離(元素分析は大気下で実施)

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

②-2 浸出特性試験条件による浸出率等の比較

a. 液交換の有無による固化体の浸出量の比較

- 液交換の有無によるセメント、ガラス固化体からのSr浸出量を比較するため、液交換有では累積浸出量、液交換無では浸出量をそれぞれプロットした

✓ 代表として試験温度70℃および150℃のみを示す(図1, 2)

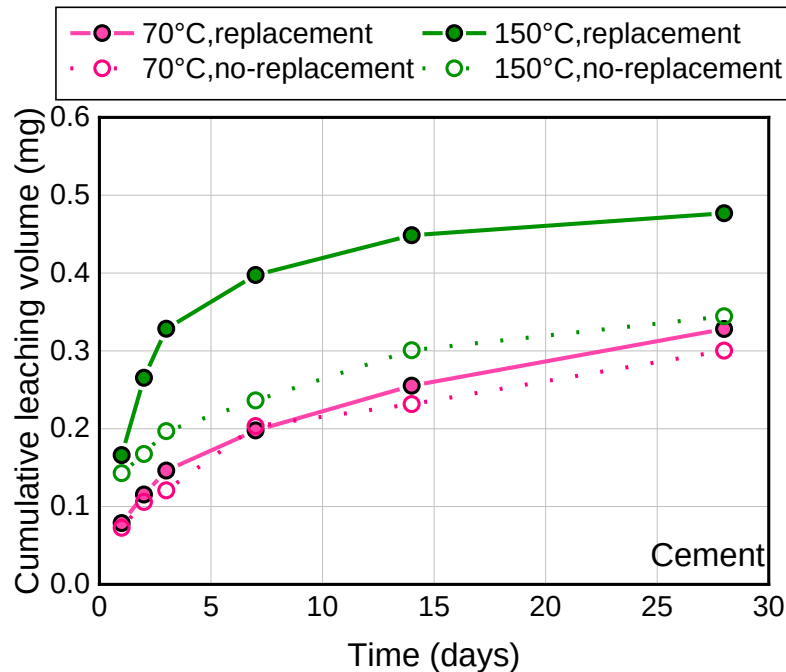


図1 液交換の有無によるSrの(累積)浸出量の比較(セメント)

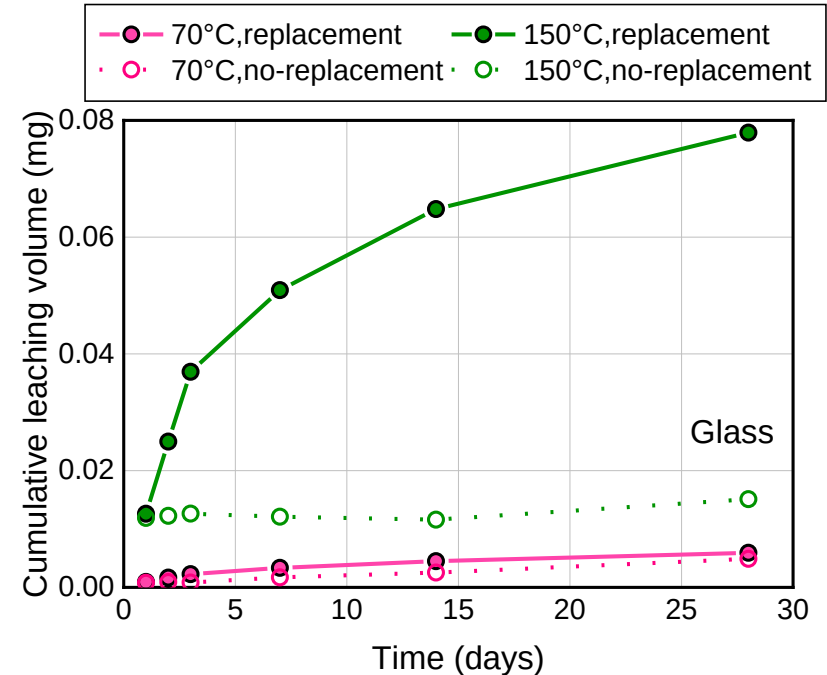


図2 液交換の有無によるSrの(累積)浸出量の比較(ガラス)

- 液交換の有無によって試験温度150℃でのみ、Srの浸出量に差が見られた

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

②-2 浸出特性試験条件による浸出率等の比較

b. 液交換の有無による固化体のLI値の比較

- セメント、ガラス固化体からの累積浸出量からSrのLI値を算出し、液交換の有無の影響を比較した
 - ✓ 液交換有は縦軸を累積浸出量 [mg]として拡散係数を求めてLI値を算出し、試験温度で比較した
 - ✓ 液交換無は縦軸を浸出量 [mg]として拡散係数を求めてLI値を算出し、試験温度で比較した

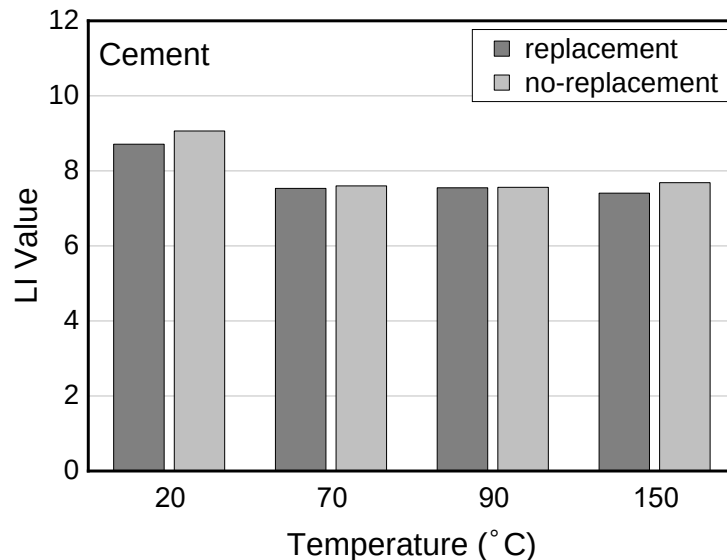


図1 液交換の有無によるセメント固化体のLI値(Sr)比較

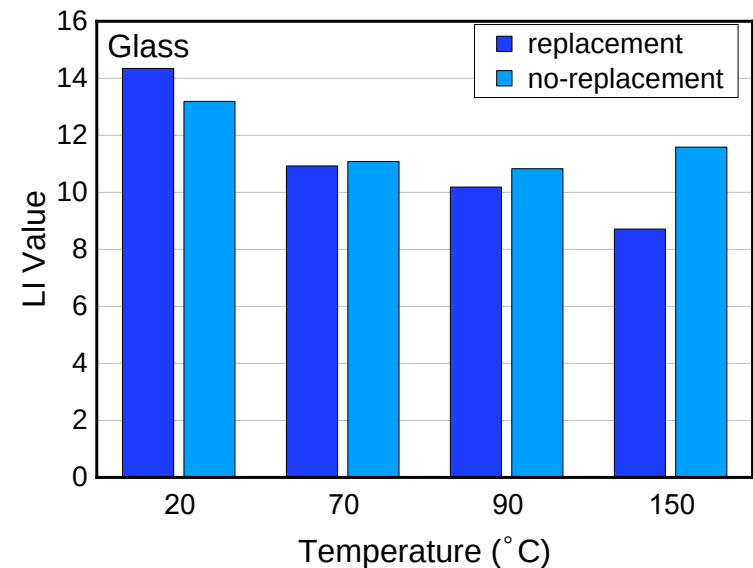


図2 液交換の有無によるガラス固化体のLI値(Sr)比較

- 浸出液を交換することで浸出液中の元素濃度が初期値に戻ることで浸出が促進され、浸出量が増加することから、液交換有の方が累積浸出量が増加する＝LI値が高くなると予測した
 - しかし、本試験結果のLI値(Sr)ではあまり差が見られなかった

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

②-2 浸出特性試験条件による浸出率等の比較

c. 浸出雰囲気の違いによるセメント固化体の浸出量、浸出率の比較

- ICP-AESによる浸出液の元素濃度分析から、Sr浸出量を算出した(図1)
- セメントに添加したSr量と浸出量から、Sr浸出率を算出した(図2)

✓ Srの浸出率 [%] = 浸出量 [g] / サンプル中のSr量※ [g]

※添加割合 × サンプル重量より算出

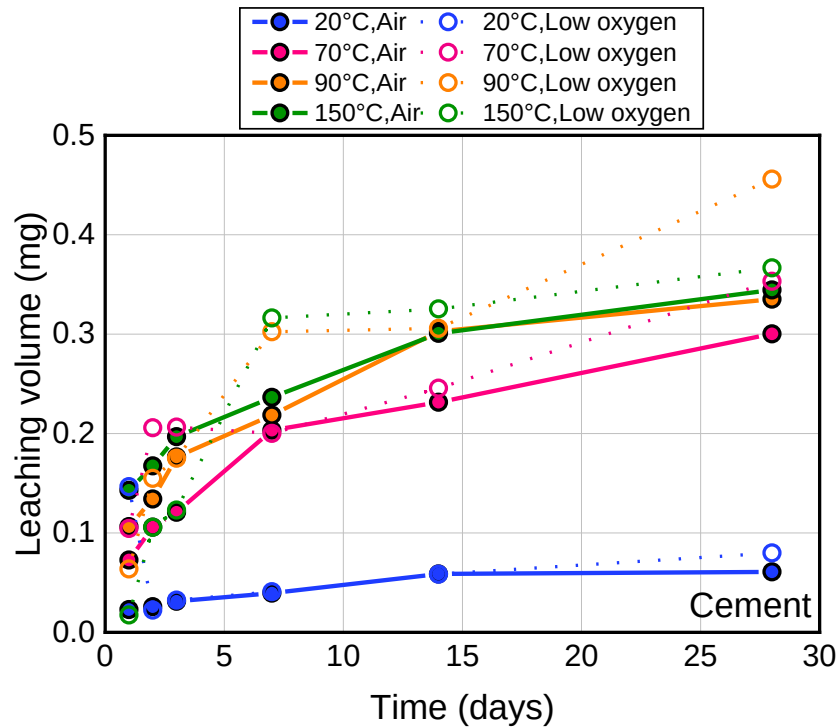


図1 浸出雰囲気を変えたセメント固化体からSrの浸出量

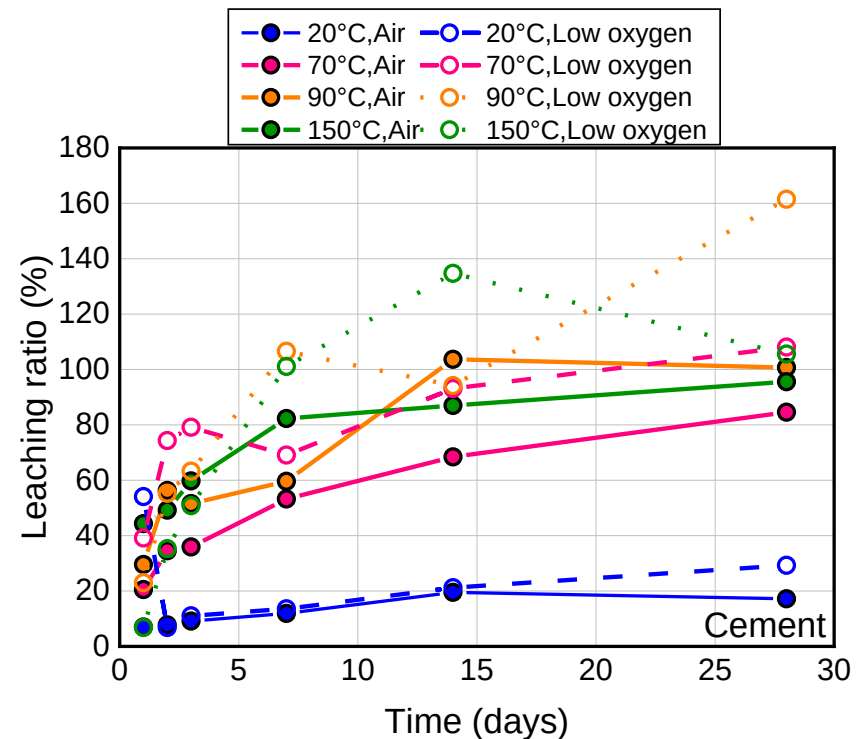


図2 浸出雰囲気を変えたセメント固化体からSrの浸出率

- 低酸素雰囲気の方が大気雰囲気と比べて、僅かに浸出量および浸出率が高くなる傾向が見られた

4.1.2(1) 固化体等の浸出特性等の調査

②-2 浸出特性試験条件による浸出率等の比較

d. 浸出雰囲気の違いによるセメント固化体のLI値の比較

○ 浸出量からSrのLI値を算出し、浸出雰囲気の影響を比較した

- ✓ 通常LI値を算出する場合は液交換有で累積浸出量を縦軸に使用するが、本試験は浸出雰囲気保持のため液交換無で実施した
- ✓ 液交換無における浸出量 [mg]を縦軸としたグラフから拡散係数を求めてLI値を算出した
- ✓ 得られたLI値を試験温度で比較した

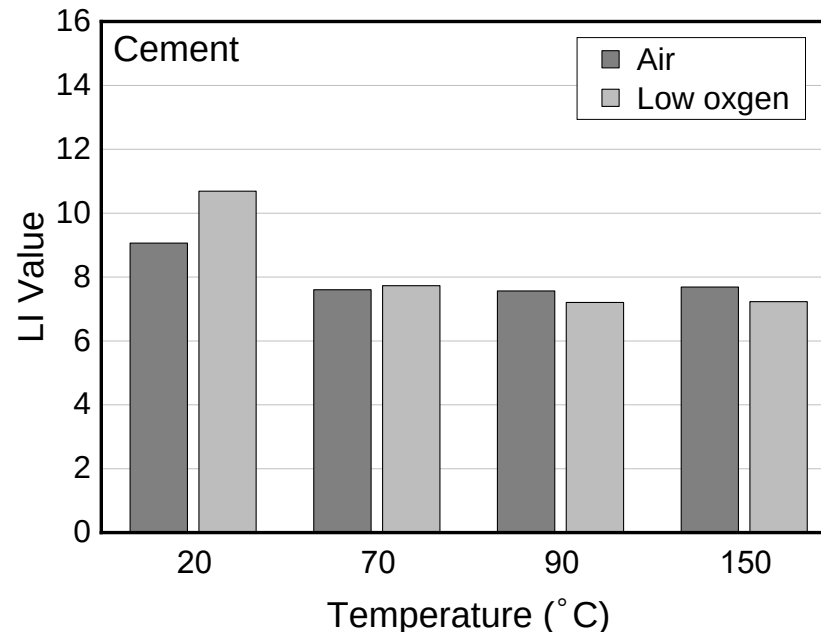


図1 浸出雰囲気を変えたセメント固化体のLI値(Sr)比較

- 浸出雰囲気によらず、試験温度の上昇に伴い、LI値は下がって試験温度70℃以降で横ばいになった
- 浸出雰囲気によるLI値の違いは、試験温度によって大小関係が変化し、一定の傾向が見られなかった
- セメント固化体からのSr浸出に対する浸出雰囲気の影響は一定の傾向が見られなかった

■ これまでの成果

- 代表的な固化体(セメント、ガラス、スラグ)の浸出特性の比較試験結果
 - ✓ セメントは試験温度によって、浸出挙動が変化することが分かった
 - ✓ ガラス、スラグでは20-150℃の範囲で浸出メカニズムが変化しないことを確認
 - セメントでは深さ方向で約0.5 mmの浸食が見られたが、ガラス、スラグでは固化体断面において変化は見られず、浸出速度の差が顕著であった
- 液交換をすることで浸出量の増加が見られたが、I値としては顕著な差は見られなかった
- 浸出雰囲気(大気と低酸素)を変化させても浸出量、浸出率及びI値に差は見られなかった
- セメント固化体に対する浸出雰囲気の影響は一定の傾向が見られなかった
- 調査した浸出特性試験方法を用いて、特徴的な試料(セメント系、ガラス)およびスラグの浸出特性試験を実施し、試験方法による結果の違いを提示した

■ 課題

- 固化体種類によって、浸食深さが異なるため、固化体内部からの元素浸出挙動を考慮した比較が課題

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

① 鉱物相の変化に着目した加速試験の定量化検討

- 長期観察用試料(標準条件で養生)の継続的データ(鉱物相、細孔径分布等)の取得
- セメントの劣化加速試験方法から選定した3種類の加速試験による試料の継続的データを取得し、各加速試験の変質度合いと加速時間の関係を整理
 - ①-1 加温養生試験 …変質因子: (水)、温度 加速期間: ~18 m
 - ①-2 促進中性化試験 …変質因子: 炭酸ガス 加速期間: ~18 m
 - ①-3 白華試験 …変質因子: 水 通過水分量: ~約150 g

② 鉱物相変遷の指標となる鉱物の調査

- 熱力学平衡計算によって算出した最終安定相と、実際の鉱物相の経時変化を比較することで、鉱物相変遷の経緯および進行度の予測について検討
 - ✓ 観察期間: ~18 m

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

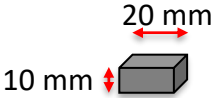
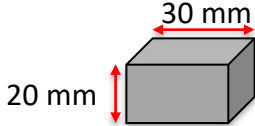
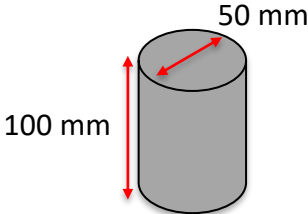
A) 加速試験による長期変質の評価

① 鉱物相の変化に着目した加速試験の定量化検討

■ 長期観察用試料(標準試料)の作製と分析

- 加速試験を評価するための基準となるデータを長期間に渡って取得する
- 標準試料を2022年度に作製し、長期間養生後に分析を継続する(表1)
 - ✓ 固化体種類 : セメント固化体、AAM(M, MB40)固化体
 - ✓ 試験条件(温度) : 標準条件(20℃)、加速条件(50、80℃)(図1)
 - ✓ 試験期間※ : 0 d, 1, 2, 3 m, 6, 9, 12, 18 m ※太字+下線:2023年度実施
(打設後28 dで養生開始)
 - ✓ 分析項目 : XRD測定、MIP測定、圧縮強度・超音波伝搬速度

表1 作製した長期観察用固化体の一覧

固化体サイズ			
分析用途	XRD測定 MIP測定	超音波伝搬速度 圧縮強度	超音波伝搬速度 圧縮強度

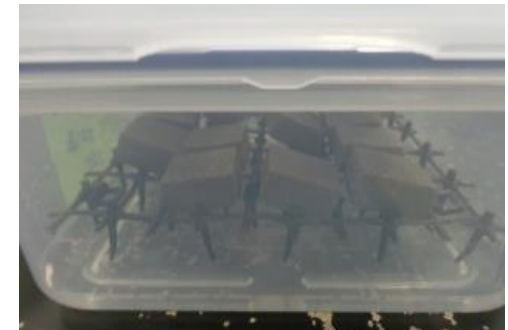


図1 湿空養生の様子

➤ 得られた結果は各加速試験の標準条件として用いた

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験

■ 実施内容

- 反応を加速させる温度因子に着目し、試料を50, 80℃で加温養生した固化体における鉱物相の生成量を観察・定量化し、標準試料における鉱物相の生成量と比較することで加速度合いを評価
- 2022年度の結果を元に、2023年度は試験期間を拡張して実施
 - ✓ 鉱物相の変化速度が遅いものを詳細に観察するため、長期の試験を追加
 - ✓ 鉱物相の初期変化を観察するため、短期の試験を追加

【試験条件等(図1)】

- ✓ 固化体種類 : セメント固化体、AAM(M, MB40)固化体
- ✓ 試験条件 : 標準条件(20℃)、加速条件(50, 80℃)
- ✓ 加温試験期間※ : 0, 1, 3 d、1, 2, 3 w、1, 2, 3 m、6, 9, 12, 18 m
- ✓ 分析項目 : XRD測定(生成する鉱物相確認)

※打設後28 dで加温養生開始
 ※9 mは20℃のみ実施
 ※太字+下線: 2023年度実施

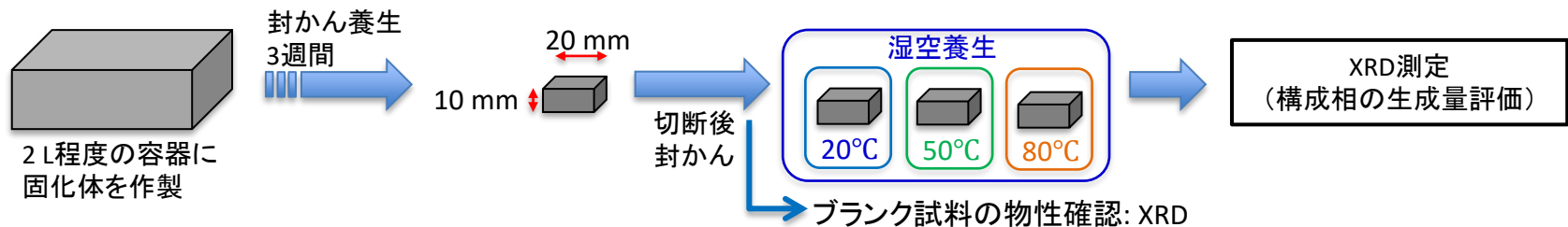


図1 試験方法・条件等の概要

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 a. セメント固化体の加速度合いの検討

a-1 鉱物相の変化(1/2)(セメント固化体)

○ 試験条件(養生温度)の違いによるセメント固化体の鉱物相の変化をXRDにより確認(図1)

✓ 特に変化が大きく見られた50℃の試験期間2 m以上について抜き出して示す(図2)

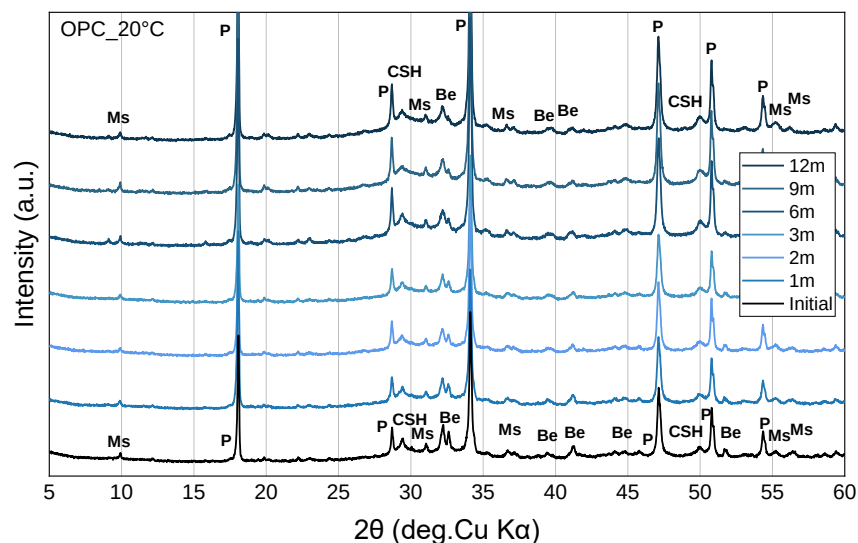


図1 セメント固化体のXRD回折パターン(養生温度: 20℃)

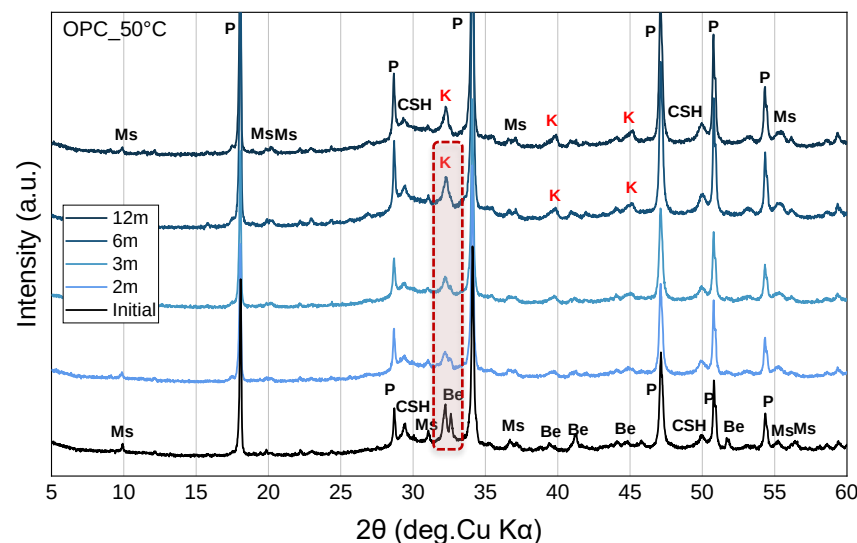


図2 セメント固化体のXRD回折パターン(養生温度: 50℃)

Be: Belite [Ca_2SiO_4], CSH: C-S-H, K: Katoite [$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], Ms: Monosulfate [$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], P: Portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]

- Belite(ビーライト)は標準条件(20℃)では12 m後も残存するが、加速条件(50℃)では6 mで消失
- Katoite(カトアイト)は標準条件(20℃)では生成が見られないが、加速条件(50℃)では6 mで生成

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 a. セメント固化体の加速度合いの検討

a-1 鉱物相の変化(2/2)(セメント固化体)

- セメント固化体のXRD測定結果をもとに試験条件(養生温度)別に生成された鉱物相を同定

表1 セメント固化体のXRD同定結果

試験条件	標準条件(20℃)					加速条件(50℃)					加速条件(80℃)				
試験期間	Be	CSH	K	Ms	P	Be	CSH	K	Ms	P	Be	CSH	K	Ms	P
初期試料	○	△		△	○	○	△		△	○	○	△		△	○
1 d	○	△		△	○	○	△		△	○	△	△	○		○
3 d	○	△		△	○	○	△		△	○	△	△	○		○
1 w	○	△		△	○	○	△		△	○	△	△	○		○
2 w	○	△		△	○	○	△		△	○	△	△	○		○
3 w	○	△		△	○	○	△		△	○	△	△	○		○
1 m	○	△		△	○	○	△		△	○	△	△	○		○
2 m	○	△		△	○	○	△		△	○	△	△	○		○
3 m	○	△		△	○	○	△		△	○	△	△	○		○
6 m	○	△		△	○		△	○	△	○	△	△	○		○
9 m	○	△		△	○		△	○	△	○	△	△	○		○
12 m	○	△		△	○		△	○	△	○	△	△	○		○
18 m	○	△		△	○		△	○	△	○	△	△	○		○

Monosulfateが
Katoiteへ変化

Belite
消失

表 凡例
○:ピーク強度 大
△:ピーク強度 小
—:測定対象外の期間
(9 mは標準条件のみ
実施)

Be: Belite[Ca₂SiO₄], CSH: C-S-H
K: Katoite[3CaO・Al₂O₃・SiO₂・4H₂O]
Ms: Monosulfate[CaO・Al₂O₃・CaSO₄・12H₂O]
P: Portlandite[Ca(OH)₂]

- Belite(ビーライト)が80℃では試験期間2 w、50℃では6 mで消失
- Katoite(カトアイト)が80℃では試験期間1 d、50℃では6 mで生成

➤ 養生温度を上げてても生成する鉱物の種類、順序に違いはなく、鉱物変化の加速のみが生じているものと推察

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

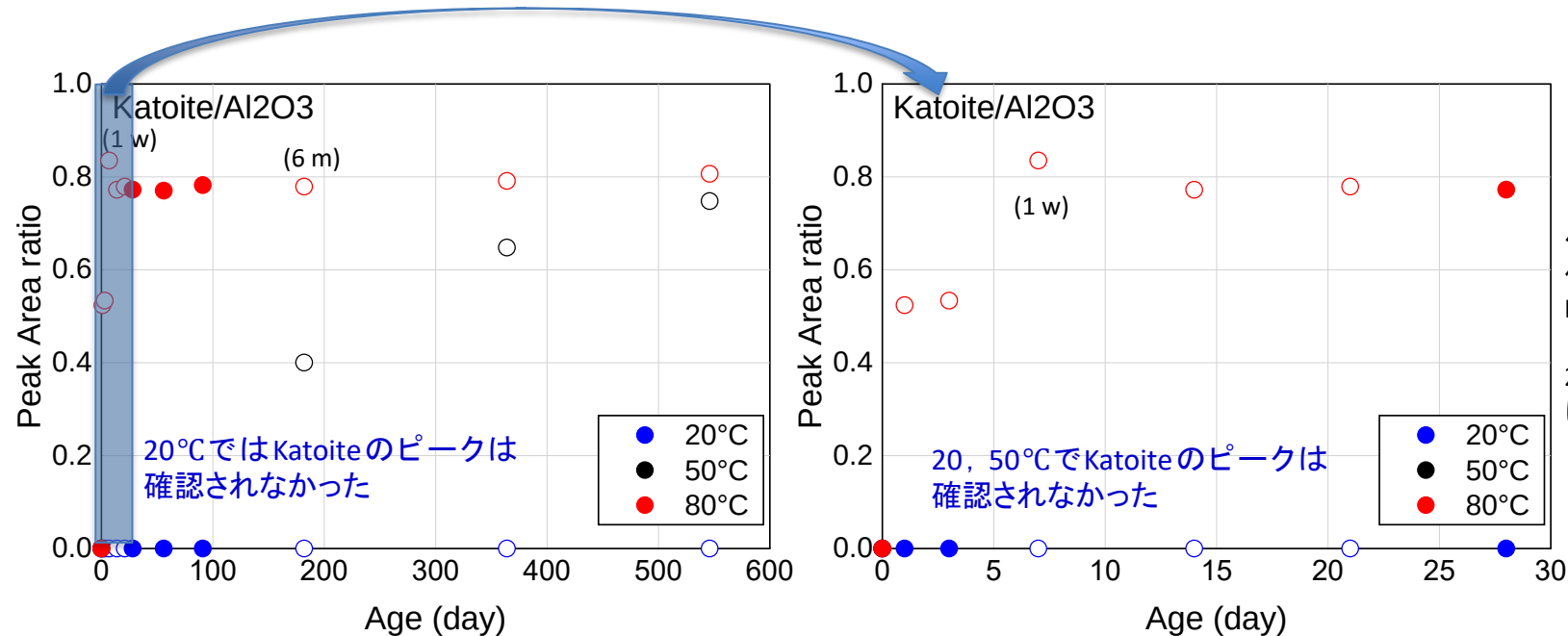
A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 a. セメント固化体の加速度合いの検討

a-2 試験期間とピーク面積比の関係(セメント固化体)

- 加温養生により生成された鉱物(Katoite(カトアイト))について、ピーク面積の変化から、加速度合いを算出(内部標準物質としてCorundum(コランダム Al_2O_3)を使用)(図1)

✓ Katoite(カトアイト)のピークが急激に変化する試験期間1 mまでのデータを抽出(図2)



(注)
作図に用いたピーク位置
Katoite: $2\theta=39.9$
2023年度取得データは白抜きで表示

図1 セメント固化体の試験期間とピーク面積比の関係(全データ)

図2 セメント固化体の試験期間とピーク面積比の関係(試験期間1 mまでのデータ)

- 80°CにおけるKatoite(カトアイト)のピーク面積比は試験期間1 wから横ばい(試験期間1 wで収束)
- 50°CにおけるKatoite(カトアイト)のピーク面積比は試験期間6 mから徐々に大きくなる傾向

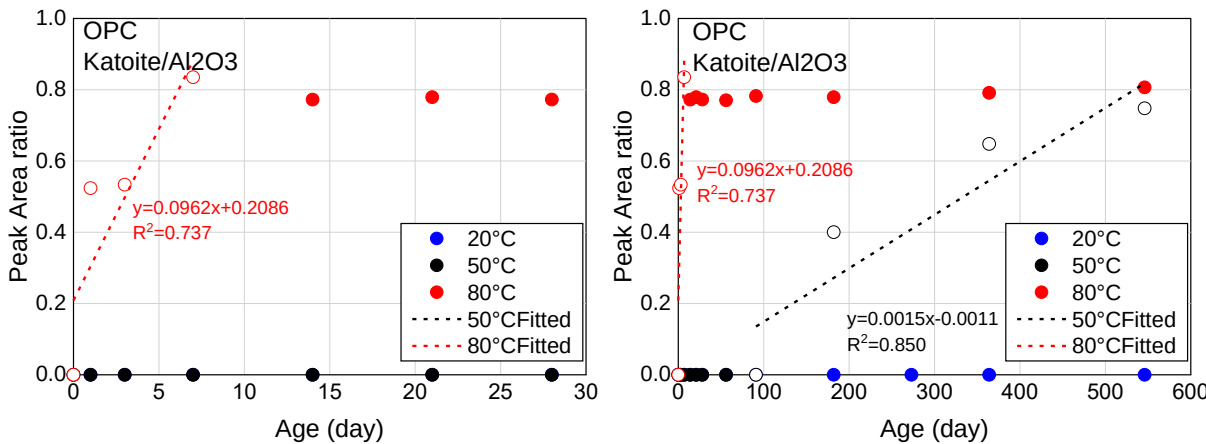
4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 a. セメント固化体の加速度合いの検討

a-3 加速度の評価(1/2) 線形近似による評価

- 加温による加速度合いを評価するため、得られたピーク面積比の結果に対して線形近似を行い、Katoite(カトアイト)生成の速度定数を求め、速度定数からKatoite生成の加速度合いを評価(図1)



- ① Katoiteの生成開始から生成量が最大となる(ピーク面積比が概ね一定となる)までの期間のピーク面積比の変化を生成速度として評価
- ② ピーク面積比が概ね一定となる点までの範囲で線形近似を実施
- ③ 得られた近似曲線の傾きをKatoite生成の速度定数 k (day⁻¹)とした

図1 セメント固化体のピーク面積比の線形近似結果(左:試験期間1 mまでのデータ 右:全データ) (注)近似に用いたデータは白抜きで表示

表1 線形近似により得られたKatoite生成の速度定数 k と標準条件を基準としたKatoite生成の加速度合い(セメント固化体)

試験条件	温度 [°C]	速度定数 [kday ⁻¹]	標準条件を基準とした加速度合い[倍]	50°Cを基準とした加速度合い[倍]
標準条件	20	—	—	—
加速条件	50	0.0015	—	—
	80	0.0962	—	$k_{80°C}/k_{50°C} = 64.1$

- 加速条件(50, 80°C)でピーク面積比が得られ、加速の傾向を確認(表1)
- 標準条件(20°C)はKatoiteが生成されず、試験結果のみでは加速の傾向を確認できず(表1)
- 加速条件について、Katoiteの速度定数を取得 (50°Cに対する80°Cの加速度合い:64.1倍)(表1)

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 a. セメント固化体の加速度合いの検討

a-3 加速度の評価(2/2) アレニウスプロットによる20℃の速度定数の推定

- ピーク面積比の線形近似で得た50, 80℃の速度定数から、温度と速度定数の関係は一定と仮定し、アレニウスプロットにより20℃の速度定数を推定し、Katoite(カトアイト)生成の加速度合いを評価

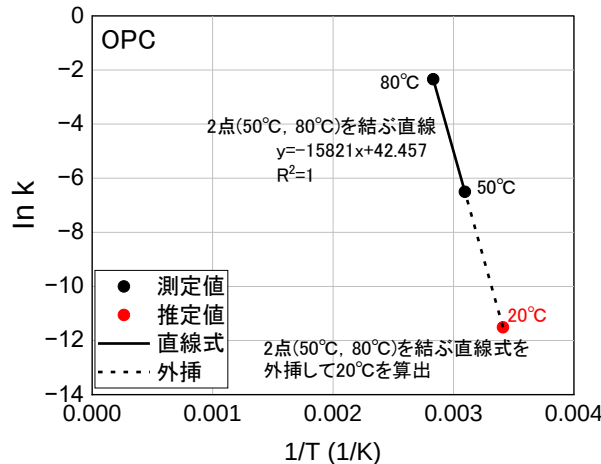


図1 温度とKatoite生成の速度定数 k の関係

- 50℃と80℃で得られた速度定数と温度の関係をアレニウスプロットで表記(図1)
- 50℃および80℃の結果を直線で結び、得られた直線式から外挿で20℃速度定数の自然対数 $\ln k$ を算出 → 20℃の $\ln k = -11.51$ (表1)
- $\ln k$ から20℃の速度定数の推定値を算出 → $k = 1.00 \times 10^{-5}$ (表1)

表1 温度ごとの速度定数 k と速度定数の自然対数 $\ln k$ (セメント固化体)

試験条件	温度 t [℃]	絶対温度 T [K]	$1/T$	速度定数 k [day ⁻¹]	$\ln k$
標準	20	293.15	0.0034	0.00001	-11.51
加速	50	323.15	0.0031	0.0015	-6.502
	80	353.15	0.0028	0.0962	-2.341

表2 Katoite生成の速度定数 k と標準条件を基準としたKatoite生成の加速度合い(セメント固化体)

試験条件	温度 [℃]	速度定数 k [day ⁻¹]	標準条件を基準とした加速度合い [倍]
標準条件	20	0.00001(推定値)	—
加速条件	50	0.0015(実験値)	$k_{50^\circ\text{C}}/k_{20^\circ\text{C}} = 150$
	80	0.0962(実験値)	$k_{80^\circ\text{C}}/k_{20^\circ\text{C}} = 9620$

図1および表1より、50℃と80℃の速度定数と $\ln k$ から20℃の速度定数と $\ln k$ を求めた

※ 温度と速度定数の関係を一定と仮定していることやアレニウスプロット2点の結果を外挿して得た結果のため、速度定数や加速度合いの精度に課題

- アレニウスプロットで得た標準条件(20℃)の速度定数(推定値)より、加速度合いを算出
- 50℃の加速度合い:150倍 80℃の加速度合い:9620倍(表2)
- 速度定数や加速度合いを取得することで、加温による鉱物相変化の加速度を数値化※

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 a. セメント固化体の加速度合いの検討

a-4 評価方法変更した鉱物相の変化(セメント固化体)

- 試験条件(養生温度)の違いによるセメント固化体の鉱物相の変化をXRDにより確認
- 標準条件でKatoite(カトアイト)は 39.9° にはピークが見られなかったが、 17.6° ではわずかにピークが見られたため、着目するピーク位置を変更し、再度加速度合いの評価を検討した(図1,2)

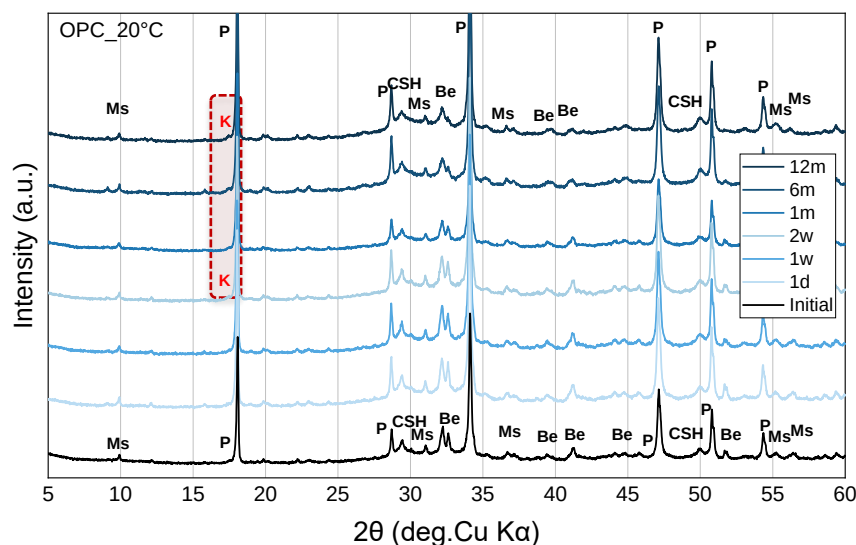


図1 セメント固化体のXRD回折パターン(養生温度: 20°C)

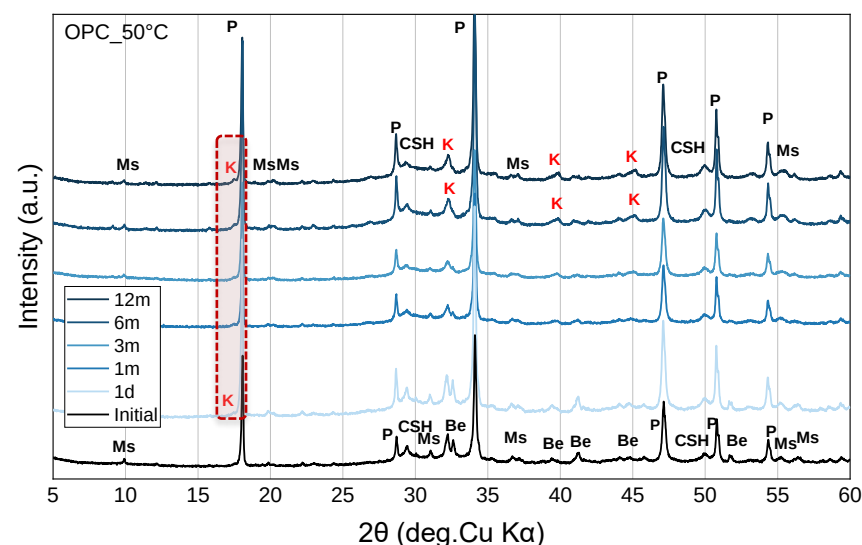


図2 セメント固化体のXRD回折パターン(養生温度: 50°C)

Be: Belite [Ca_2SiO_4], CSH: C-S-H, K: Katoite [$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], Ms: Monosulfate [$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], P: Portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]

- Katoite(カトアイト)は標準条件(20°C)では試験期間4 w、加速条件(50°C)では1dで生成

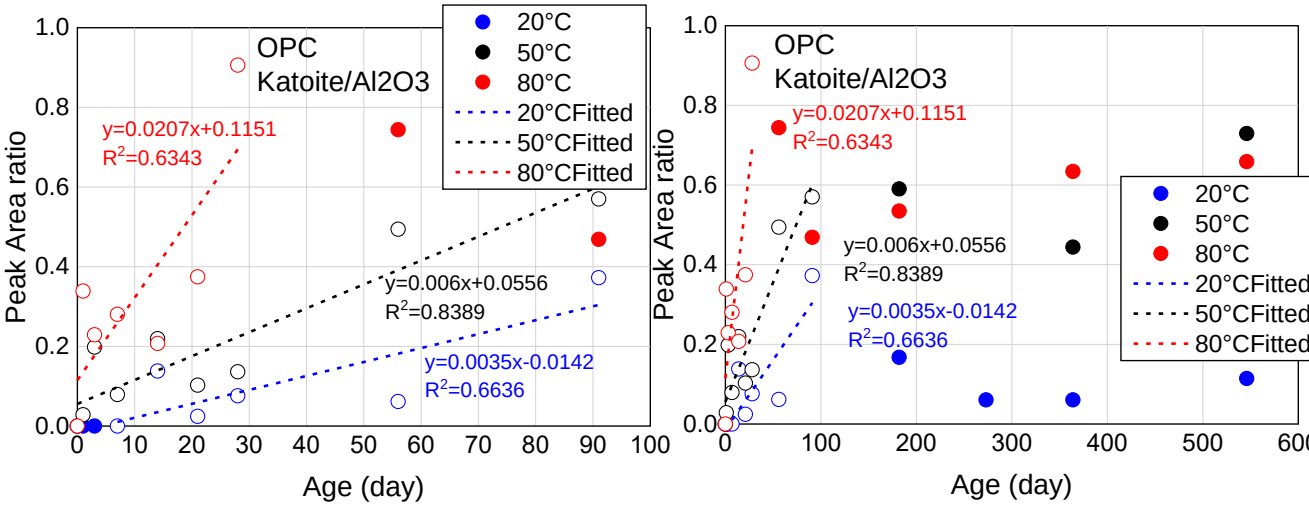
4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 a. セメント固化体の加速度合いの検討

a-5 評価方法変更した加速度合いの検討 線形近似による評価(セメント固化体)

- 加温による加速度合いを評価するため、得られたピーク面積比の結果に対して線形近似を行い、Katoite生成の速度定数を求め、速度定数からKatoite生成の加速度合いを評価(図1)



- ① Katoiteの生成開始から生成量が最大となる(ピーク面積比が概ね一定となる)までの期間のピーク面積比の変化を生成速度として評価
- ② ピーク面積比が概ね一定となる点までの範囲で線形近似を実施
- ③ 得られた近似曲線の傾きをKatoite生成の速度定数 k (day⁻¹)とした

(注) 近似に用いたデータは白抜きで表示

図1 セメント固化体のピーク面積比の線形近似結果(左:試験期間3 mまでのデータ 右:全データ)

表1 線形近似により得られたKatoite生成の速度定数 k と標準条件を基準としたKatoite生成の加速度合い(セメント固化体)

試験条件	温度(°C)	速度定数 k (day ⁻¹)	標準条件を基準とした加速度合い(倍)
標準条件	20	0.0035	—
加速条件	50	0.0060	$k_{50°C}/k_{20°C} = 1.7$
	80	0.0207	$k_{80°C}/k_{20°C} = 5.9$

- すべての温度で線形近似から速度定数が求められたため、加速度合いを算出
- 50°Cの加速度合い:1.7倍 80°Cの加速度合い:5.9倍(表1)
- ピーク位置を変更して加速度合いの算出はできたが、評価法により加速度の数値に大きな差がある

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 b. AAM(M)固化体の加速度合いの検討

b-1 鉱物相の変化(1/2) (AAM(M)固化体)

○ 試験条件(養生温度)の違いによるAAM(M)固化体の鉱物相の変化をXRDにより確認(図1)

✓ 変化が大きく見られた80℃の試験期間1d、1w、12m以上について抜き出して示す(図2)

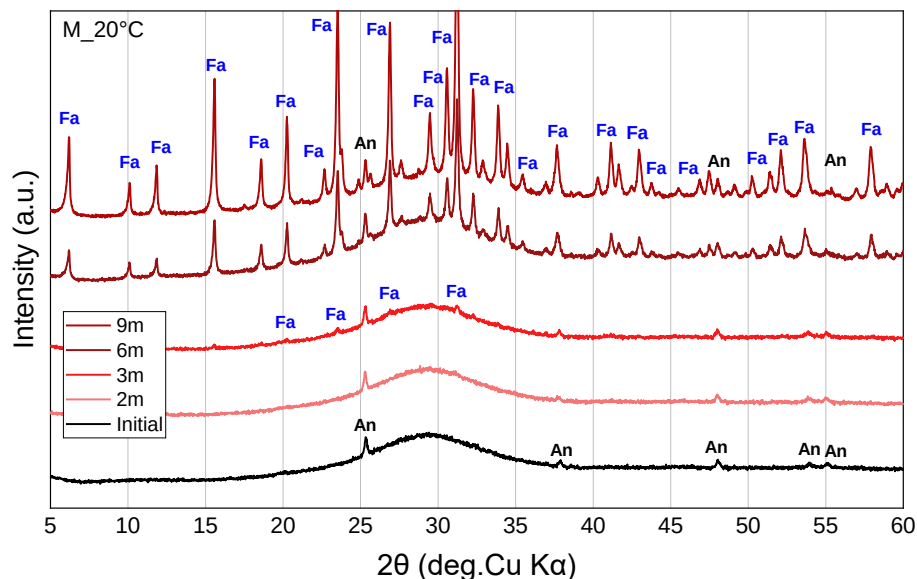


図1 AAM(M)固化体のXRD回折パターン(養生温度: 20℃)

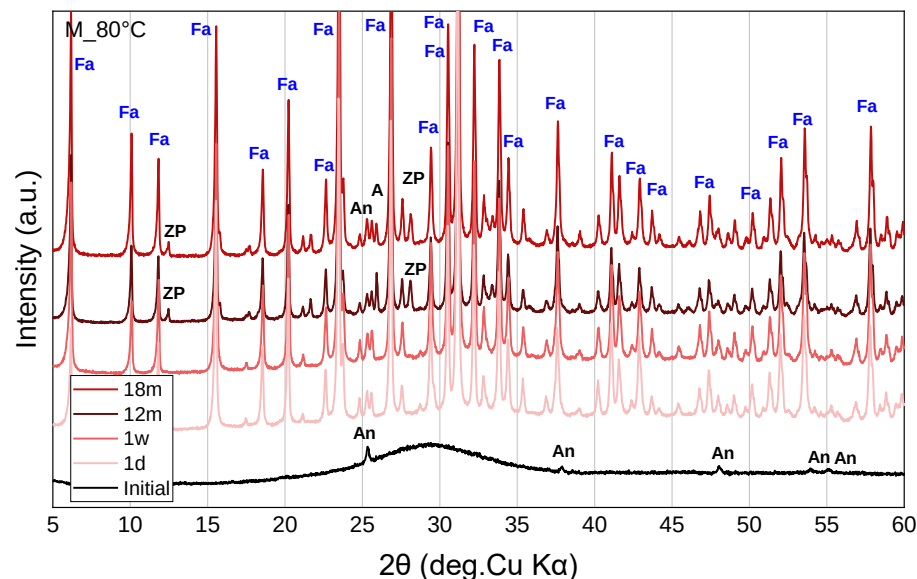


図2 AAM(M)固化体のXRD回折パターン(養生温度: 80℃)

An: Anatase [TiO_2], Fa: Faujasite [$\text{Na}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_{10}\text{O}_{28} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$], ZP: Zeolite P1 [$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], A: Analcime [$\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]

- Faujasite(フオージャサイト) が標準条件(20℃)では3 m、加速条件(80℃)では1 dで生成
- ゼオライト相のZeolite(ゼオライト) P1, Analcime(アナルシム)が加速条件(80℃)の12 m以降で生成
- 80℃ではより安定なゼオライト相へ変化したと推察(Faujasite(フオージャサイト)→Zeolite(ゼオライト) P1→Analcime(アナルシム))

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 b. AAM(M)固化体の加速度合いの検討

b-1 鉱物相の変化(2/2)(AAM(M)固化体)

- AAM(M)固化体のXRD測定結果をもとに試験条件(養生温度)別に生成された鉱物相を同定

表1 AAM(M)固化体のXRD同定結果

試験条件	標準条件(20℃)			加速条件(50℃)			加速条件(80℃)		
試験期間	Fa	ZP	A	Fa	ZP	A	Fa	ZP	A
初期試料									
1 d							○		
3 d				△			○		
1 w				○			○		
2 w				○			○		
3 w				○			○		
1 m				○			○		
2 m				○			○		
3 m	△			○			○		
6 m	○			○			○		
9 m	○			—	—	—	—	—	—
12 m	○			○			○	△	△
18 m	○			○			○	△	△

表 凡例

○:ピーク強度 大

△:ピーク強度 小

—:測定対象外の期間

(9 mは標準条件のみ実施)

CSH: C-S-H

Fa: Faujasite[Na₂CaAl₄Si₁₀O₂₈・20H₂O]

ZP: Zeolite(P1,Na) [Na₆Al₆Si₁₀O₃₂・12H₂O]

A: Analcime[NaAl(SiO₃)₂・H₂O]

※原料のメタカオリンに含まれる不純物としてAnatase(アナターゼ: TiO₂)は全てのXRDピークで観察

- Faujasite(フォージャサイト) が20℃では試験期間3 m、50℃では3 d、80℃では1 dで生成

➤ 加温によるN-A-S-Hの結晶化が促進

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 b. AAM(M)固化体の加速度合いの検討

b-2 試験期間とピーク面積比の関係 (AAM(M)固化体)

- 加温養生により生成した鉱物 (Faujasite (フオージャサイト)) について、ピーク面積の変化から、加速度合いを算出 (内部標準物質として Corundum (コランダム [Al_2O_3]) を使用) (図1)

✓ Faujasite (フオージャサイト) のピークが急激に変化する試験期間 1 m までのデータを抽出 (図2)

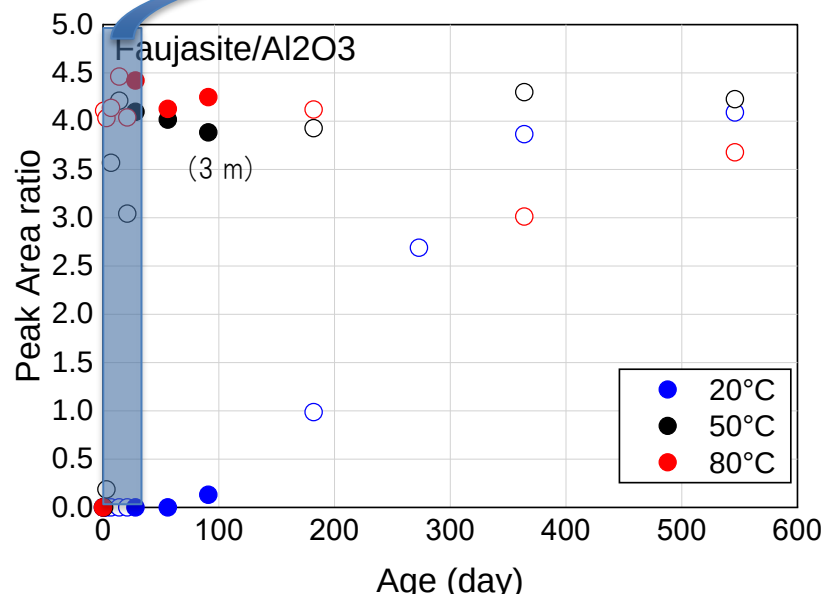


図1 AAM(M)固化体の試験期間とピーク面積比の関係 (全データ)

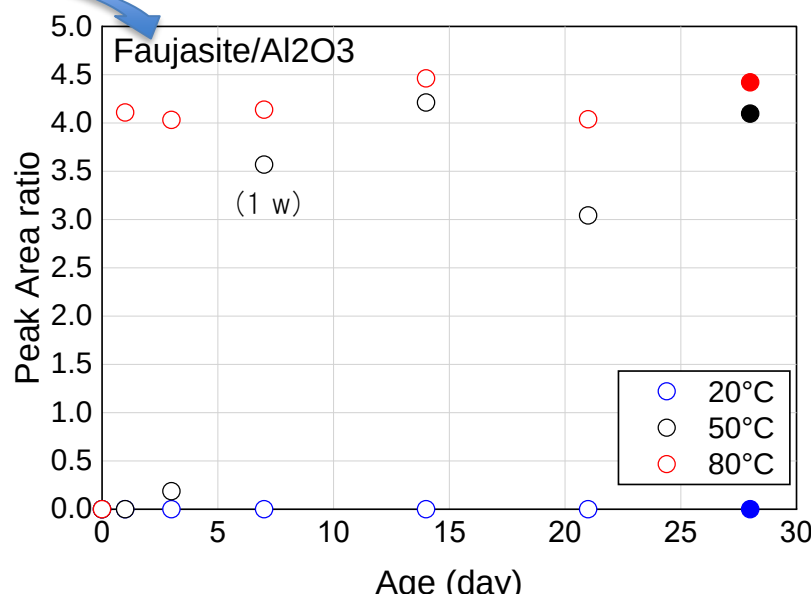


図2 AAM(M)固化体の試験期間とピーク面積比の関係 (試験期間 1 m までのデータ)

(注)
作図に用いた
ピーク位置
Faujasite: $2\theta=15.6$
Anatase: $2\theta=25.3$

2023年度取得データは白抜きで表示

- ・ 養生温度が高くなるに従い、ピーク面積比が増加
- ・ 20°Cのピーク面積比は試験期間 3 m から徐々に増加し 12 m で収束
- ・ 50°Cのピーク面積比は試験期間 1 w で収束
- ・ 80°Cのピーク面積比は試験期間 1 d で収束

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 b. AAM(M)固化体の加速度合いの検討

b-3 加速度合いの検討 線形近似による評価(AAM(M)固化体)

- 加温による加速度合いの評価のため、得られたピーク面積比の結果に対して線形近似を行い、Faujasite生成(結晶化反応)の速度定数を求め、速度定数からFaujasite生成の加速度合いを評価(図1)

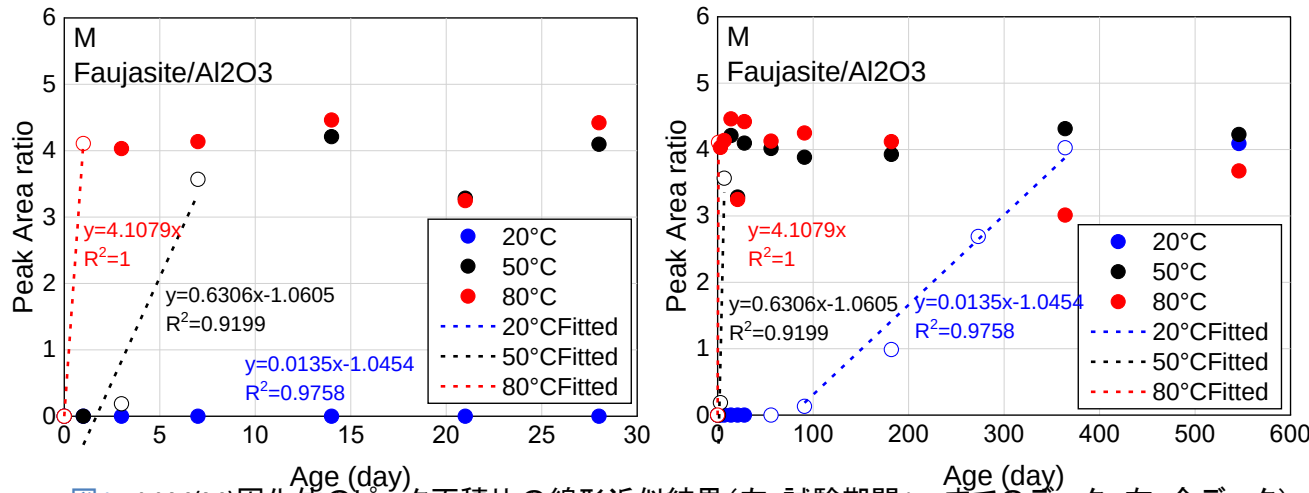


図1 AAM(M)固化体のピーク面積比の線形近似結果(左:試験期間1 mまでのデータ 右:全データ)

表1 線形近似により得られたFaujasite生成の速度定数kと標準条件を基準としたFaujasite生成の加速度合い(AAM(M)固化体)

試験条件	温度 [°C]	速度定数k [day ⁻¹]	標準条件を基準とした加速度合い [倍]
標準条件	20	0.0135	—
加速条件	50	0.6306	$k_{50^{\circ}\text{C}}/k_{20^{\circ}\text{C}}=46.7$
	80	4.1079	$k_{80^{\circ}\text{C}}/k_{20^{\circ}\text{C}}=304.3$

※1:80°Cでは、試験期間1 dで収束したため、2点を結ぶ直線の式で表した

- すべての温度で線形近似※1から速度定数が求められたため、加速度合いを算出
- 50°Cの加速度合い:46.7倍 80°Cの加速度合い:304.3倍(表1)
- 速度定数や加速度合いを取得することで、加温による鉱物相変化の加速度を数値化できた

- ① Faujasiteの生成開始から生成量が最大となる(ピーク面積比が概ね一定となる)までの期間のピーク面積比の変化をFaujasite生成の速度として評価
- ② ピーク面積比が概ね一定となる点までの範囲で線形近似を実施
- ③ 得られた近似曲線の傾きをFaujasite生成の速度定数k(day⁻¹)とした

(注)近似に用いたデータは白抜きで表示

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 c. AAM(MB40)固化体の加速度合いの検討

c-1 鉱物相の変化(1/2) (AAM(MB40)固化体)

- 試験条件(養生温度)の違いによるAAM(MB40)固化体の鉱物相の変化をXRDにより確認

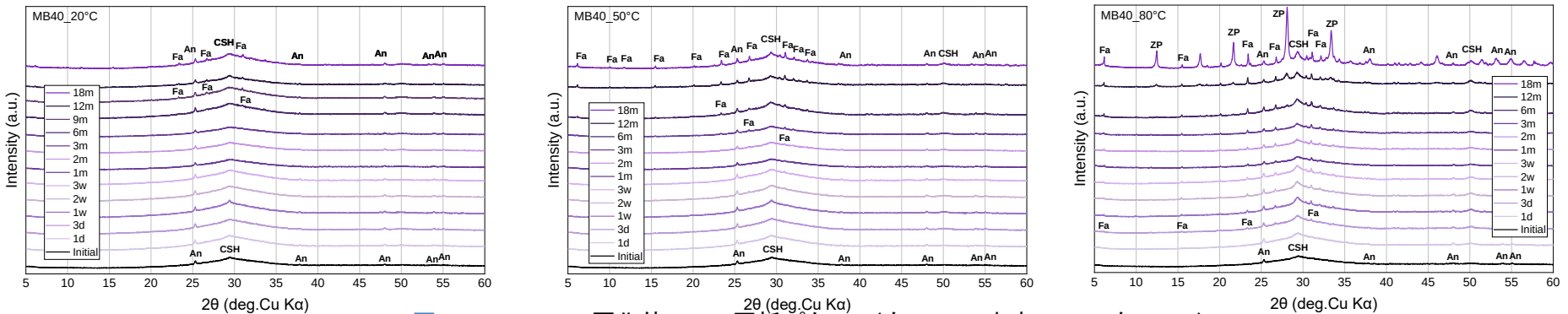


図1 AAM(MB40)固化体のXRD回折パターン(左:20°C、中央:50°C、右:80°C)

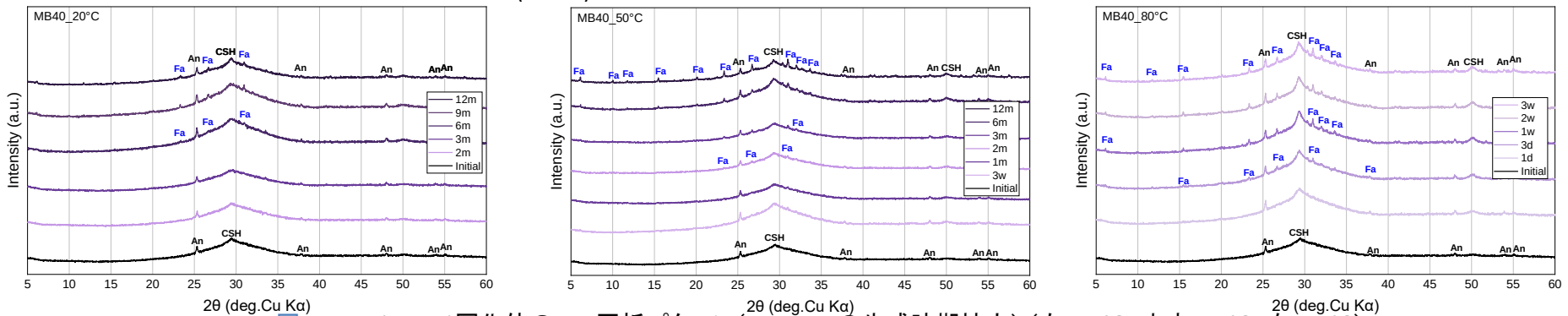


図2 AAM(MB40)固化体のXRD回折パターン(Faujasiteの生成時期拡大)(左:20°C、中央:50°C、右:80°C)

An: Anatase [TiO_2], CSH: C-S-H, Fa: Faujasite [$\text{Na}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_{10}\text{O}_{28} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$], ZP: Zeolite P1 [$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$]

- Faujasite(フオージャサイト)が20°Cでは試験期間6 m、50°Cでは2 m、80°Cでは3 dで生成
- ゼオライト相であるZeolite(ゼオライト) P1 が80°Cの試験期間12 mで生成
- 80°Cでより安定なゼオライト相へ変化したと推察(Faujasite(フオージャサイト)→Zeolite(ゼオライト) P1)
- 加温によるN-A-S-Hの結晶化が促進

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 c. AAM(MB40)固化体の加速度合いの検討

c-1 鉱物相の変化(2/2)(AAM(MB40)固化体)

- AAM(MB40)固化体のXRD測定結果をもとに試験条件(養生温度)別に生成された鉱物相を同定

表1 AAM(MB40)固化体のXRD同定結果

試験条件	標準条件(20℃)			加速条件(50℃)			加速条件(80℃)		
試験期間	CSH	Fa	ZP	CSH	Fa	ZP	CSH	Fa	ZP
初期試料	△			△			△		
1 d	△			△			△		
3 d	△			△			△	△	
1 w	△			△			△	△	
2 w	△			△			△	△	
3 w	△			△			△	△	
1 m	△			△			△	△	
2 m	△			△	△		△	△	
3 m	△			△	△		△	△	
6 m	△	△		△	△		△	△	
9 m	△	△		—	—	—	—	—	—
12 m	△	△		△	△		△	△	△
18 m	△	△		△	△		△	△	○

表 凡例

○:ピーク強度 大

△:ピーク強度 小

—:測定対象外の期間

(9 mは標準条件のみ実施)

CSH: C-S-H

Fa: Faujasite[Na₂CaAl₄Si₁₀O₂₈・20H₂O]

ZP: Zeolite(P1,Na) [Na₆Al₆Si₁₀O₃₂・12H₂O]

※原料のメタカオリンに含まれる不純物としてAnatase(アナターゼ: TiO₂)は全てのXRDピークで観察

- Faujasite(フォージャサイト)が20℃では試験期間6 m、50℃では2 m、80℃では3 dで生成
- ゼオライト相であるZeolite(ゼオライト) P1 が80℃の試験期間12 mで生成
- 80℃でより安定なゼオライト相へ変化したと推察(Faujasite(フォージャサイト)→Zeolite(ゼオライト) P1)
- 加温によるN-A-S-Hの結晶化が促進

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 c. AAM(MB40)固化体の加速度合いの検討

c-2 試験期間とピーク面積比の関係(AAM(MB40)固化体)

- 加温養生により生成した鉱物(Faujasite(フォージャサイト))について、ピーク面積の変化から、加速度合いを算出(内部標準物質としてCorundum(コランダム[Al_2O_3])を使用)(図1)

✓ Faujasite(フォージャサイト)のピークが急激に変化する試験期間1 mまでのデータを抽出(図2)

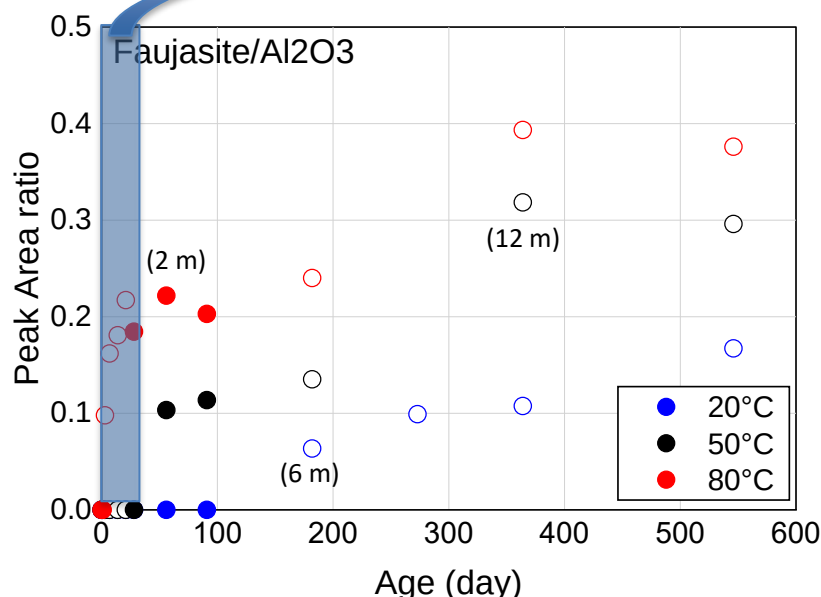


図1 AAM(MB40)固化体の試験期間とピーク面積比の関係(全データ)

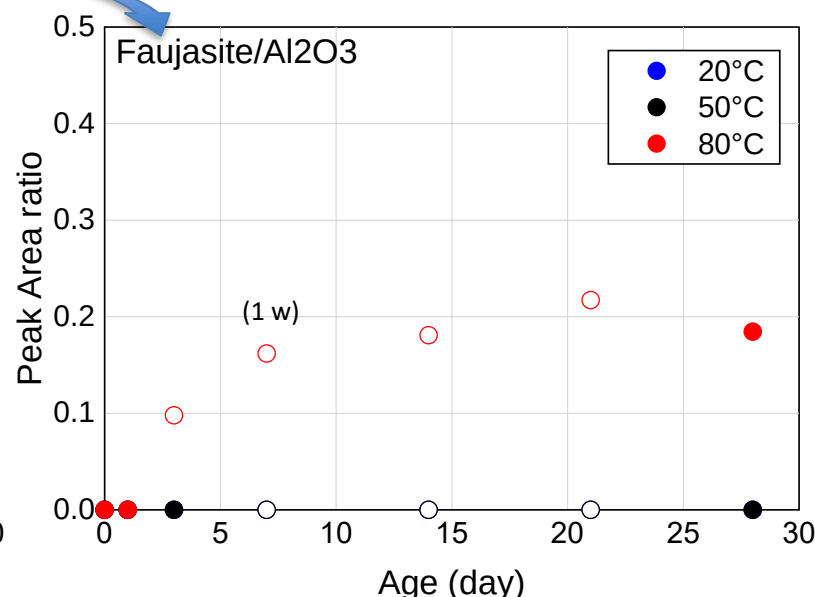


図2 AAM(MB40)固化体の試験期間とピーク面積比の関係(試験期間1 mまでのデータ)

(注)
作図に用いた
ピーク位置
Faujasite: $2\theta=30.9$
Anatase: $2\theta=25.3$

2023年度取得データは白抜きで表示

- 養生温度が高くなるに従い、Faujasite(フォージャサイト)のピーク面積比が増加
- 80°Cのピーク面積比は、1 wで収束する傾向であるが12 mで増加
- 50°Cのピーク面積比は、2 mで収束する傾向であったが12 mで増加
- 20°Cのピーク面積比は、6 mから徐々に増加する傾向

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 c. AAM(MB40)固化体の加速度合いの検討

c-3 加速度合いの検討 線形近似による評価(AAM(MB40)固化体)

- 加温による加速度合いを評価するため、得られたピーク面積比の結果を線形近似し、得られたFaujasite(フォージャサイト)生成(結晶化反応)の速度定数からFaujasite生成の加速度合いを評価(図1)

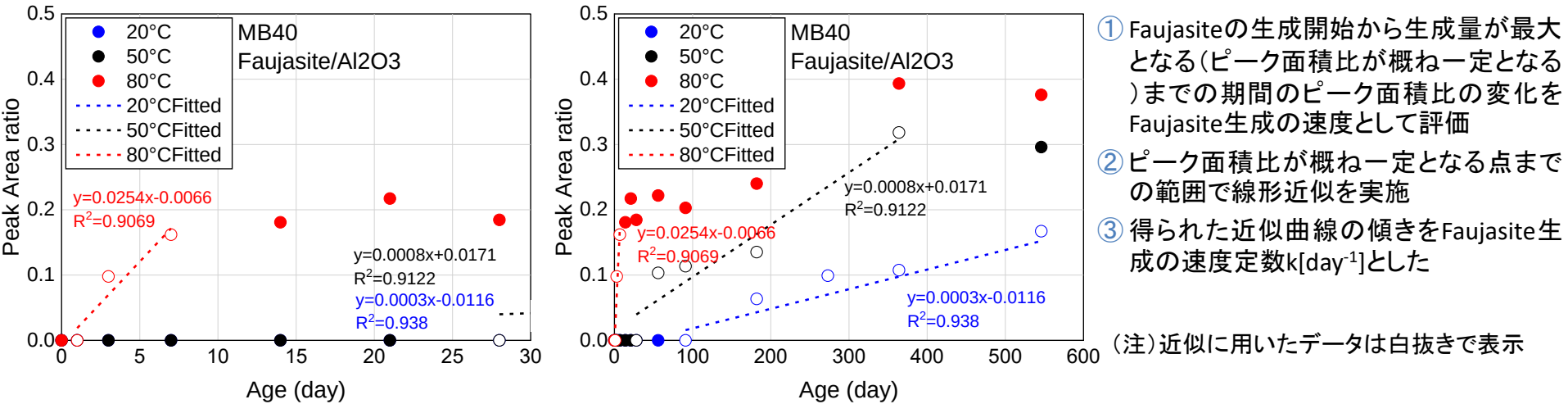


図1 AAM(MB40)固化体のピーク面積比の線形近似結果(左:試験期間1 mまでのデータ 右:全データ)

表1 線形近似により得られたFaujasite生成の速度定数 k と標準条件を基準としたFaujasite生成の加速度合い(AAM(MB40))

試験条件	温度 [°C]	速度定数 k [day ⁻¹]	標準条件を基準とした加速度合い [倍]
標準条件	20	0.0003	—
加速条件	50	0.0008	$k_{50^\circ\text{C}}/k_{20^\circ\text{C}}=2.7$
	80	0.0254	$k_{80^\circ\text{C}}/k_{20^\circ\text{C}}=84.7$

- すべての温度で線形近似から速度定数が求められたため、加速度合いを算出
- 50°Cの加速度合い:2.7倍 80°Cの加速度合い:84.7倍(表1)
- 速度定数や加速度合いを取得することで、加温による鉱物相変化の加速度を数値化できた

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-1 加温養生試験 d. まとめ

○ 加温養生試験結果をまとめる

※加速試験(加温)によって標準条件で生じる反応とは異なる経路の反応

固化体の種類	セメント固化体	AAM(M)固化体	AAM(MB40)固化体
加温による別の反応※の発生	別の生成物なし	Zeolite(ゼオライト)、Analcime(アナルシム)が生成したが、別の反応経路ではなくFaujasite(フォージャサイト)からの変化と推定	Zeolite(ゼオライト)が生成したが、別の反応経路ではなく、Faujasite(フォージャサイト)からの変化だと推定
加速度の評価に使用できそうな鉱物相	Katoite(カトアイト)	Faujasite(フォージャサイト)	Faujasite(フォージャサイト)
加速度の評価	80℃, 50℃の速度定数から評価可	可	可
	18 m、20℃でKatoiteが生成されていないため、20℃の速度定数を推定して加速度合いを評価		
標準条件を基準とした加速度合い	50℃:150.0倍 80℃:9600.0倍	50℃:46.7倍 80℃:304.3倍	50℃:2.7倍 80℃:84.7倍

- 標準条件を基準とした加速度の評価には、加速度の評価に使用する鉱物が標準条件で発生するまでの期間以上の試験期間が必要となる

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験

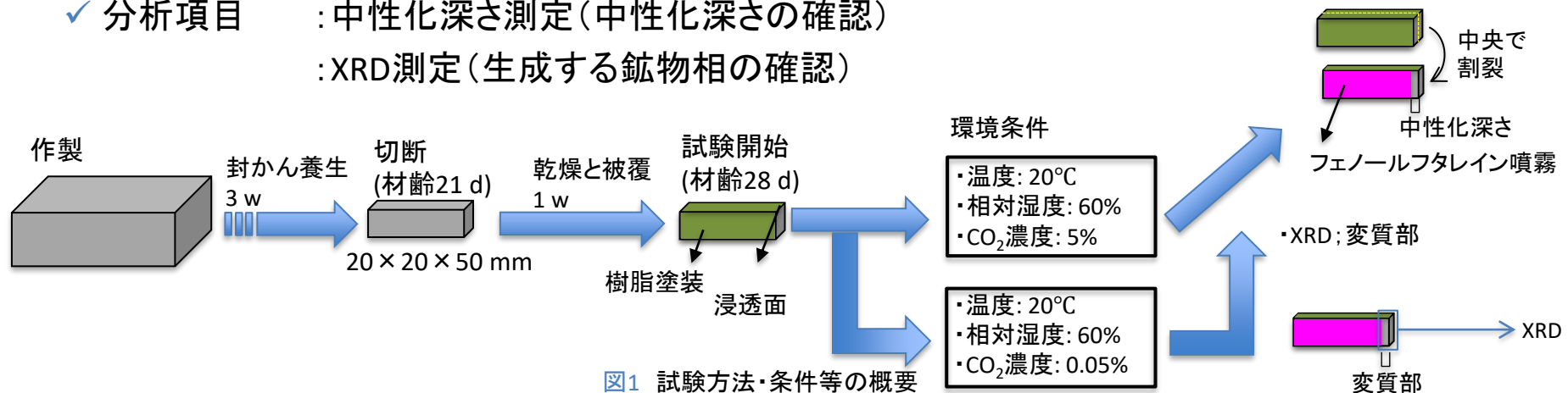
■ 実施内容

- 気相の成分による鉱物相の変質に着目し、試料をCO₂濃度5%で養生した固化体の鉱物相の変化を観察・定量化し、標準試料の鉱物相の変化と比較することで加速度合いを評価
- 2022年度の結果を元に、2023年度は試験期間を拡張して実施
 - ✓ 鉱物相の変化速度が遅いものを詳細に観察するため、長期の試験を追加
 - ✓ 鉱物相の初期変化を観察するため、短期の試験を追加
- 炭酸化により生成される鉱物について確認を行う

【試験条件等(図1)】

- ✓ 固化体種類 : セメント固化体、AAM(M, MB40)固化体
- ✓ 養生条件 : 標準条件(温度20℃、湿度60%、CO₂濃度0.05%)
加速条件(温度20℃、湿度60%、CO₂濃度5%)
- ✓ 試験期間※ : 0 d, 1, 3 d, 1, 2, 3 w, 1, 2, 3 m, 6, 9, 12, 18 m
- ✓ 分析項目 : 中性化深さ測定(中性化深さの確認)
: XRD測定(生成する鉱物相の確認)

※打設後28 dで加温養生開始
※Mは4 w以降のみ実施
※太字+下線: 2023年度実施



4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験

■ 中性化深さ

- 供試体の割裂面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し、暴露面からの中性化深さを測定※

中性化深さ50mm以上＝試験体全体が中性化

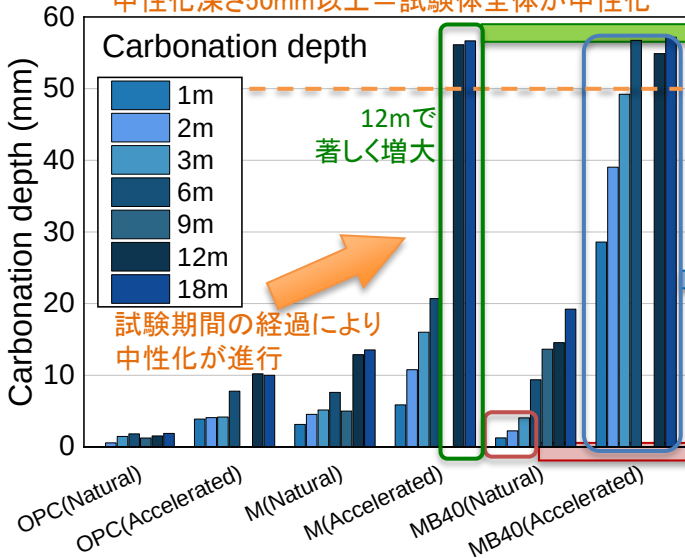


図1 中性化深さの測定結果



図2 AAM(M)固化体の暴露面の状況(加速条件)

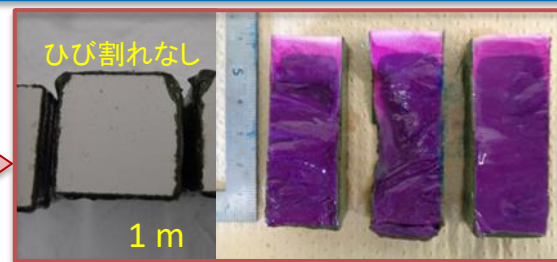


図3 AAM(MB40)固化体の割裂面の状況(標準条件)

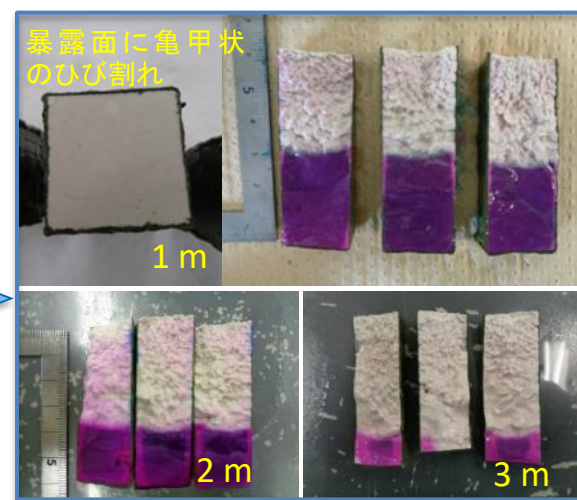


図4 AAM(MB40)固化体の割裂面の状況(加速条件)

- ・ 中性化深さの傾向は標準条件CO₂濃度0.05% (図1 Natural) < 加速条件CO₂濃度5% (図1 Accelerated)、セメント固化体 < AAM固化体 (図1) であった
- ・ 試験期間の経過に伴い、中性化深さが増大 (図1)
- ・ AAM(M)固化体では、暴露面の劣化により、加速条件12 mで中性化深さが著しく増大 (図2)
- ・ AAM(MB40)固化体は、試験開始直後から加速条件でひび割れが発生、中性化が著しく進行 (図3、4)
- セメント固化体は、AAM固化体より空隙率が小さく緻密であるため、CO₂の浸透を抑制したものと推察
- 暴露面にひび割れが発生すると中性化が加速
- CO₂濃度が高くなると、中性化が加速

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

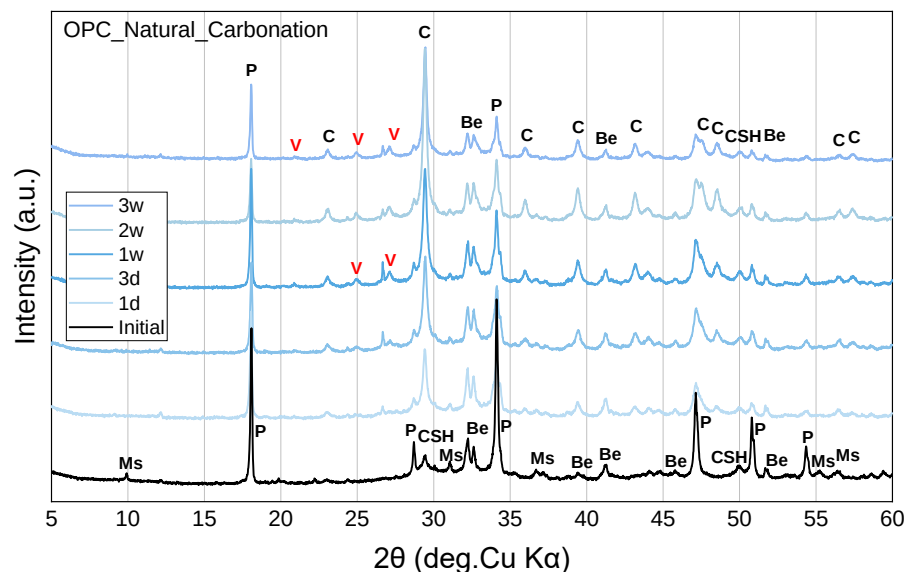
A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 a. セメント固化体の加速度合いの検討

a-1 鉱物相の変化(1/2)(セメント固化体)

○ 試験条件(CO₂濃度)の違いによるセメント固化体の鉱物相の変化をXRDにより確認

✓ 変化が見られた試験期間を抜き出して示す(図1,2)



Be: Belite [Ca₂SiO₄], C: Calcite [CaCO₃], CSH: C-S-H, Ms: Monosulfate, [CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O], P: Portlandite [Ca(OH)₂], V: Vaterite [CaCO₃]

図1 セメント固化体のXRD回折パターン(標準条件)

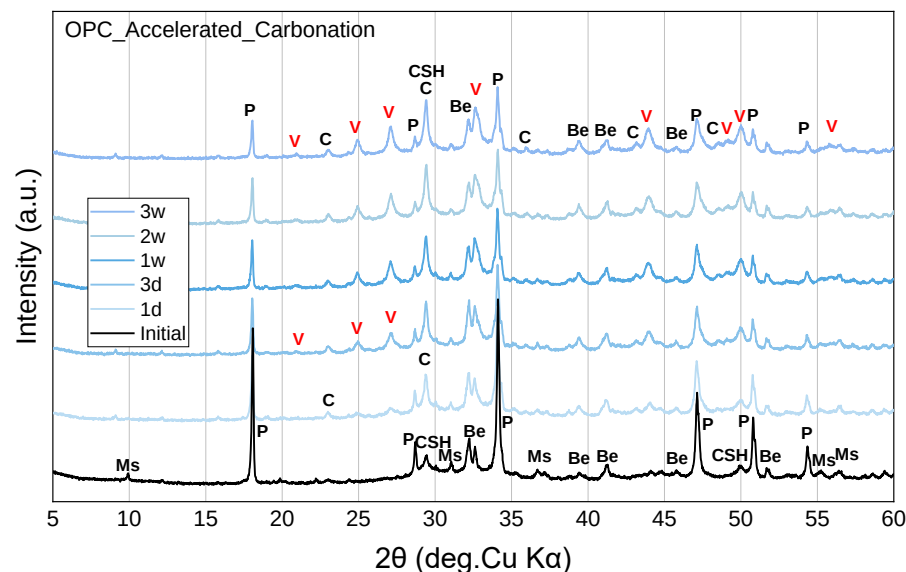


図2 セメント固化体のXRD回折パターン(加速条件)

- 標準条件および加速条件ともに試験期間1 dでCalcite(カルサイト)が生成
- 加速条件では3 d、標準条件では1 wでVaterite(バテライト)が生成
- CO₂濃度を高くすることにより、Vaterite(バテライト)の生成が加速されることを示唆

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 a. セメント固化体の加速度合いの検討

a-1 鉱物相の変化(2/2)(セメント固化体)

- セメント固化体のXRD測定結果をもとに試験条件(CO₂濃度)別に生成された鉱物相を同定

表1 セメント固化体のXRD同定結果

試験期間	標準条件						加速条件					
	Be	C	CSH	Ms	P	V	Be	C	CSH	Ms	P	V
初期試料	○		△	△	○		○		△	△	○	
1 d	○	○	△		○		○	○	△		○	
3 d	○	○	△		○		○	○	△		○	△
1 w	○	○	△		○	△	○	○	△		○	○
2 w	○	○	△		○	△	○	○	△		○	○
3 w	○	○	△		○	△	○	○	△		○	○
1 m	△	○	△		△	△	△	○	△		△	○
2 m	△	○	△		△	△	△	○	△		△	○
3 m	△	○	△		△	△	△	○	△		△	○
6 m	△	○	△		△	△	△	○	△		△	○
9 m	△	○	△		△	△	—	—	—	—	—	—
12 m	△	○	△		△	△	△	○	△		△	○
18 m	△	○	△		△	△	△	○	△		△	○

表 凡例

○:ピーク強度 大
△:ピーク強度 小

Be: Belite
[Ca₂SiO₄]
C: Calcite [CaCO₃]
CSH: C-S-H
Ms: Monosulfate
[CaO・Al₂O₃・
CaSO₄・12H₂O]
P: Portlandite
[Ca(OH)₂]
V: Vaterite
[CaCO₃]

- 標準条件および加速条件ともに試験期間1 dでCalcite(カルサイト)が生成
- 加速条件では3 d、標準条件では1 wでVaterite(バテライト)が生成
- CO₂濃度を高くすることにより、Vaterite(バテライト)の生成が加速されることを示唆

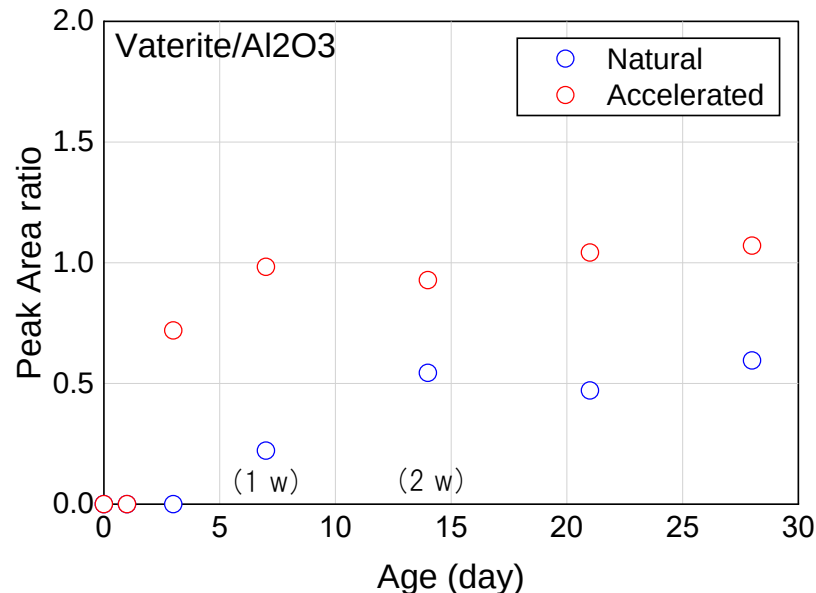
4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 a. セメント固化体の加速度合いの検討

a-2 試験期間とピーク面積比の関係(セメント固化体)

- 促進中性化により生成された鉱物(Vaterite(バテライト))に着目して、ピーク面積の変化から、加速度合いを算出(内部標準物質としてCorundum(コランダム[Al_2O_3])を使用)(図1)



(注)
作図に用いたピーク位置
Vaterite: 20=24.9

2023年度取得データは白抜きで表示

図1 セメント固化体の試験期間とピーク面積比の関係

- Vaterite(バテライト)のピーク面積比: 標準条件 < 加速条件
- Vaterite(バテライト)の生成時期: 標準条件 < 加速条件
- Vaterite(バテライト)のピーク面積比は、標準条件では2 w、加速条件では1 wで収束傾向

➤ CO_2 濃度が高くなると、鉱物相の変化が加速されていることを示唆

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 a. セメント固化体の加速度合いの検討

a-3 加速度合いの検討 線形近似による評価(セメント固化体)

- 促進中性化による加速度合いを評価するため、得られたピーク面積比の結果を線形近似し、Vaterite (バテライト) 生成の速度定数を求め、速度定数からVaterite生成の加速度合いを評価した(図1)

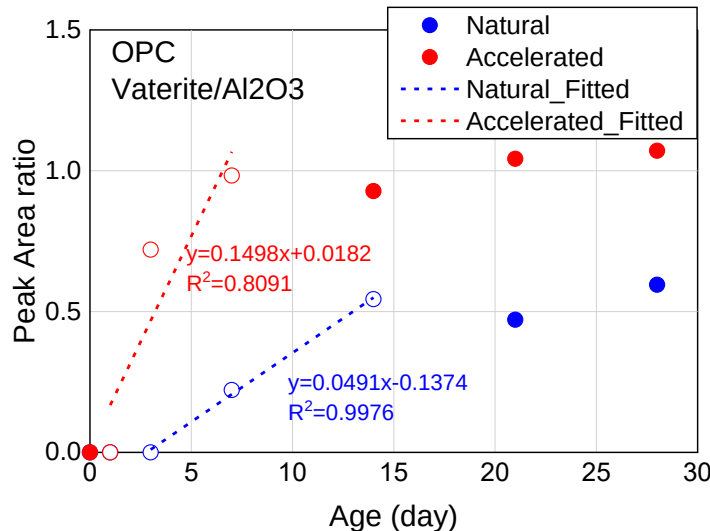


図1 セメント固化体のピーク面積比の線形近似結果

- ① Vateriteの生成開始から生成量が最大となる(ピーク面積比が概ね一定となる)までの期間のピーク面積比の変化を生成速度として評価
- ② ピーク面積比が概ね一定となる点までの範囲で線形近似を実施
- ③ 得られた近似曲線の傾きをVaterite生成の速度定数 k [day^{-1}]とした

(注) 近似に用いたデータは白抜きで表示

表1 線形近似により得られたVaterite生成の速度定数 k と標準条件を基準としたVaterite生成の加速度合い(セメント固化体)

試験条件	速度定数 k [day^{-1}]	標準条件を基準とした加速度合い[倍]
標準条件	0.0491	—
加速条件	0.1498	$k_{\text{Accelerated}}/k_{\text{Natural}}=3.1$

- 標準条件および加速条件ともに線形近似から速度定数が求められたため、加速度合いを算出
- 標準条件に対する加速条件の加速度合い: 3.1倍(表1)
- 速度定数や加速度合いを取得することで促進中性化の加速度を数値化できた

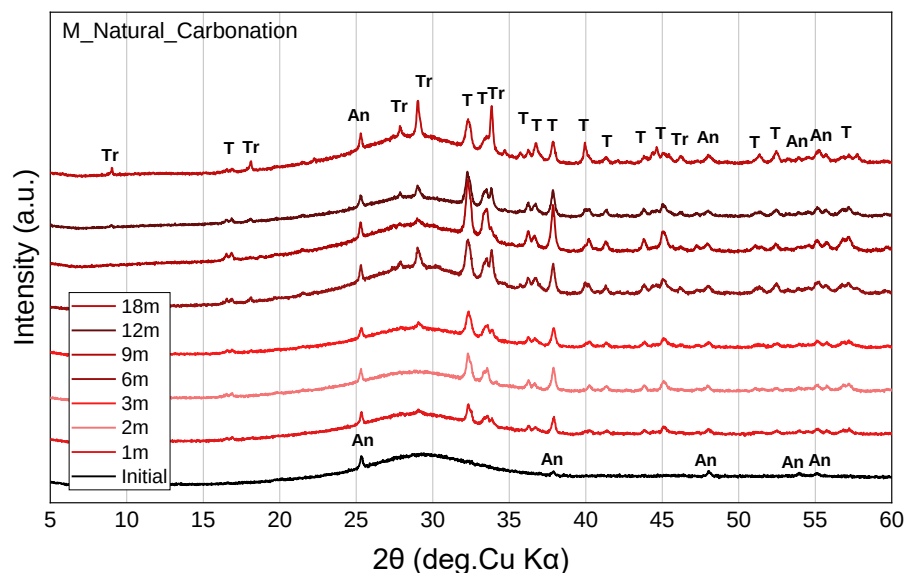
4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 b. AAM(M)固化体の加速度合いの検討

b-1 鉱物相の変化(1/2) (AAM(M)固化体)

- 試験条件(CO₂濃度)の違いによるAAM(M)固化体の鉱物相の変化をXRDにより確認(図1,2)



An: Anatase [TiO₂], T: Thermonatrite [Na₂CO₃ · H₂O], Tr: Trona [Na₃(CO₃)(HCO₃)(H₂O)₂], Nc: Nahcolite [NaHCO₃]

図1 AAM(M)固化体のXRD回折パターン(標準条件)

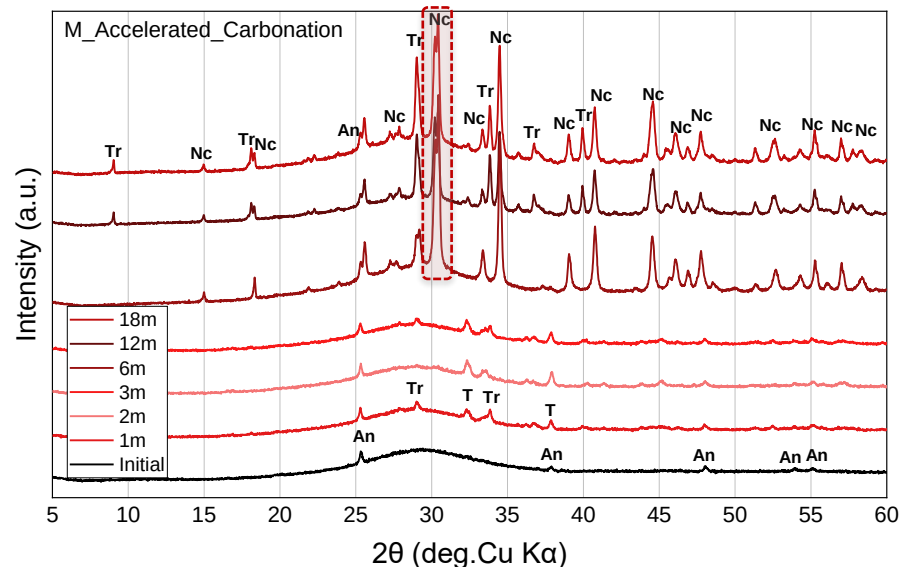


図2 AAM(M)固化体のXRD回折パターン(加速条件)

- 標準条件および加速条件ともに試験期間1 dにThermonatrite(サーモナトライト)が生成
 - 標準条件および加速条件ともにTrona(トロナ)(重炭酸水素Na鉱物で不安定な構造)が生成
 - 加速条件では6 mでThermonatrite(サーモナトライト)が消失、Nahcolite(ナコライト)(炭酸化により生成)が生成
- 標準条件と加速条件では生成される炭酸化鉱物が異なる可能性を示唆

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 b. AAM(M)固化体の加速度合いの検討

b-1 鉱物相の変化(2/2)(AAM(M)固化体)

- AAM(M)固化体のXRD測定結果をもとに試験条件(CO₂濃度)別に生成された鉱物相を同定

表1 AAM(M)固化体のXRD同定結果

試験期間	標準条件			加速条件		
	Nc	Tr	T	Nc	Tr	T
初期試料						
1 m		△	○		△	△
2 m			○			△
3 m		△	○		△	△
6 m		○	○	○		
9 m		○	○	—	—	—
12 m		○	○	○	○	
18 m		○	○	○	○	

表 凡例

○:ピーク強度 大

△:ピーク強度 小

T: Thermonatrite [Na₂CO₃·H₂O]

Tr: Trona [Na₃(CO₃)(HCO₃)(H₂O)₂]

Nc: Nahcolite [NaHCO₃]

※原料のメタカオリンに含まれる不純物としてAnatase(アナターゼ: TiO₂)は全てのXRDピークで観察

- 標準条件および加速条件ともに試験期間1 mにThermonatrite(サーモナトライト)が生成
- 標準条件および加速条件ともにTrona(トロナ)(重炭酸水素Na鉱物で不安定な構造)が生成
- 加速条件では6 mでThermonatrite(サーモナトライト)が消失、Nahcolite(ナコライト)(炭酸化により生成)が生成
- 標準条件と加速条件では生成される炭酸化鉱物が異なる可能性を示唆

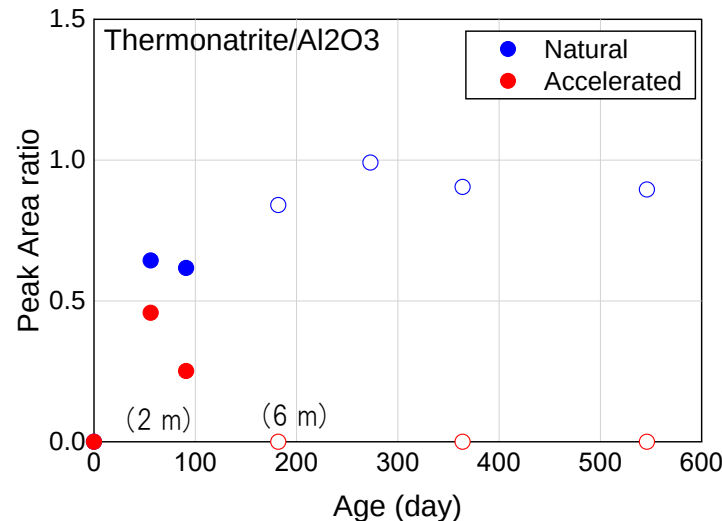
4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 b. AAM(M)固化体の加速度合いの検討

b-2 試験期間とピーク面積比の関係(AAM(M)固化体)

- 促進中性化により生成した鉱物(Thermonatrite(サーモナトライト))に着目して、ピーク面積の変化から、加速度合いを算出(内部標準物質としてCorundum(コランダム $[Al_2O_3]$)を使用)([図1](#))



[図1](#) AAM(M)固化体の試験期間とピーク面積比の関係

(注)
作図に用いたピーク位置
Thermonatrite: $2\theta=32.4$
Anatase : $2\theta=25.3$

2023年度取得データは白抜きで表示

- 加速条件に比べて、標準条件のピーク面積比の方が大
- 標準条件では試験期間2 mでピーク面積比が収束する傾向
- 加速条件では試験期間6 m以降でThermonatrite(サーモナトライト)のピークを確認できず
- Thermonatrite(サーモナトライト)は加速を評価可能な鉱物としては不適の可能性
- Trona(トロナ)は試験期間により生成の有無があり、Nahcolite(ナコライト)は促進環境のみ生成したため評価が困難

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 b. AAM(M)固化体の加速度合いの検討

b-3 加速度合いの検討 線形近似による評価(AAM(M)固化体)

- 促進中性化による加速度合いを評価するため、得られたピーク面積比の結果を線形近似し、得られたThermonatrite(サーモナトライト)生成の速度定数からThermonatrite生成の加速度合いを評価(図1)

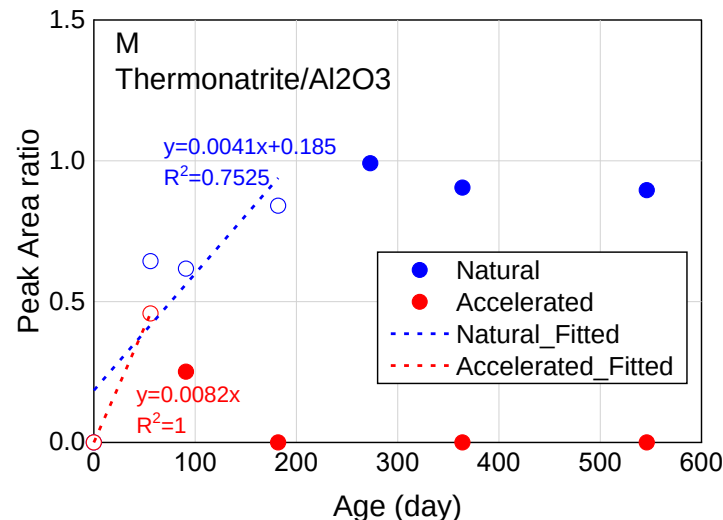


図1 AAM(M)固化体のピーク面積比の線形近似結果

- ①Thermonatriteの生成開始から生成量が最大となる(ピーク面積比が概ね一定となる)までの期間のピーク面積比の変化を生成速度として評価
- ②ピーク面積比が概ね一定となる点までの範囲で線形近似を実施
- ③得られた近似曲線の傾きをThermonatrite生成の速度定数 k [day^{-1}]とした

(注) 近似に用いたデータは白抜きで表示

表1 線形近似により得られたThermonatrite生成の速度定数 k と標準条件を基準としたThermonatrite生成の加速度合い(AAM(M)固化体)

試験条件	速度定数 k [day^{-1}]	標準条件を基準とした加速度合い [倍]
標準環境	0.0041	—
促進環境	0.0082	$k_{\text{Accelerated}}/k_{\text{Natural}} = (2.0)$

※1: 加速条件では、ピーク面積比が1 d低下傾向のため、2点を結ぶ直線の式で表した

- 標準条件は線形近似、加速条件は2点を結ぶ直線式※1から速度定数が求められたものの、加速条件におけるThermonatrite(サーモナトライト)のピーク面積比が低下(図1)
- 加速を評価可能な鉱物ではない可能性が高く、加速度合いの評価は困難と判断した

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

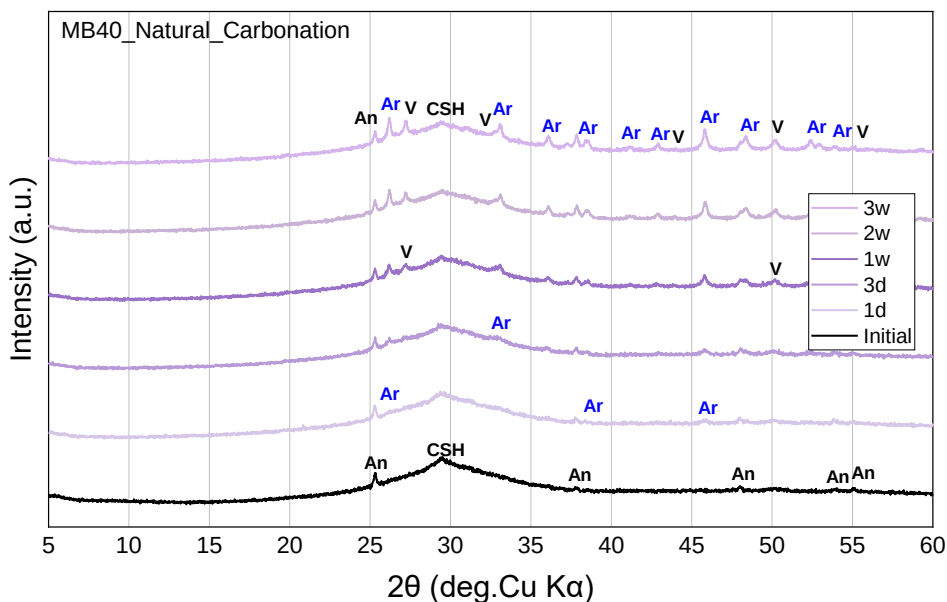
A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 c. AAM(MB40)固化体の加速度合いの検討

c-1 鉱物相の変化(1/2) (AAM(MB40)固化体)

○ 試験条件(CO₂濃度)の違いによるAAM(MB40)固化体の鉱物相の変化をXRDにより確認

✓ 変化が見られた試験期間を抜き出して示す(図1, 2)



An: Anatase [TiO₂], Ar: Aragonite [CaCO₃], C: Calcite [CaCO₃], V: Vaterite [CaCO₃], CSH: C-S-H, Nc: Nahcolite [NaHCO₃]

図1 AAM(MB40)固化体のXRD回折パターン(標準条件)

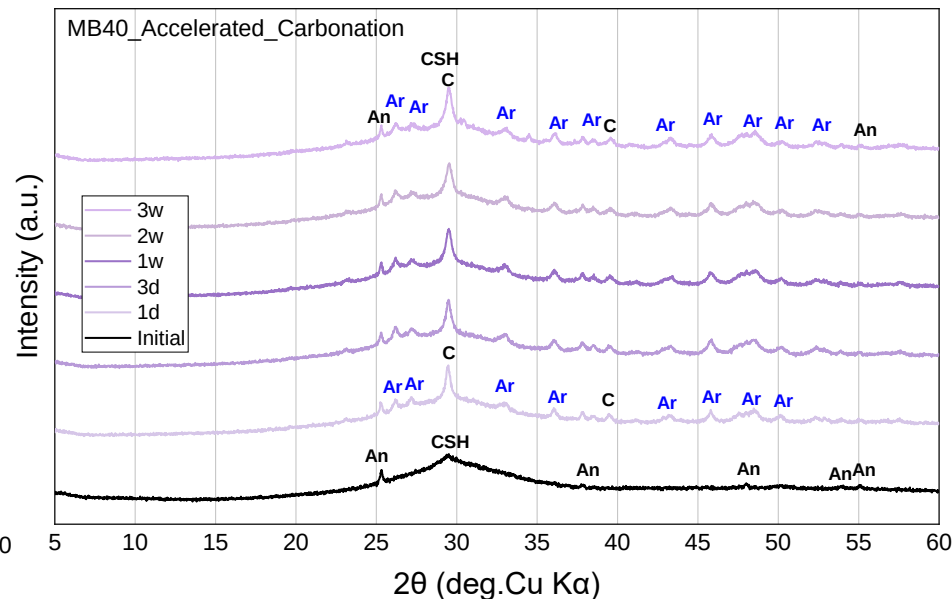


図2 AAM(MB40)固化体のXRD回折パターン(加速条件)

- 標準条件および加速条件ともにAragonite(アラゴナイト)が試験期間1 dで生成
- 標準条件でのみVaterite(バテライト)が試験期間1 wで生成

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 c. AAM(MB40)固化体の加速度合いの検討

c-1 鉱物相の変化(2/2)(AAM(MB40)固化体)

- AAM(MB40)固化体のXRD測定結果をもとに試験条件(CO₂濃度)別に生成された鉱物相を同定

表1 AAM(MB40)固化体のXRD同定結果

試験期間	標準条件					加速条件				
	Ar	CSH	V	Nc	C	Ar	CSH	V	Nc	C
初期試料		△					△			
1 d	△	△				△	△			△
3 d	△	△				△	△			△
1 w	△	△	△			△	△			△
2 w	△	△	△			△	△			△
3 w	△	△	△			△	△			△
1 m	○	△	○			○	△		△	△
2 m	○	△	○			○	△		△	△
3 m	○	△	○			○	△		△	△
6 m	○	△	○			○	△		○	△
9 m	○	△	○			—	—	—	—	—
12 m	○	△	○			○	△		○	△
18 m	○	△	○			○	△		○	△

表 凡例

○:ピーク強度 大

△:ピーク強度 小

Ar: Aragonite [CaCO₃]

C: Calcite [CaCO₃]

V: Vaterite [CaCO₃]

CSH: C-S-H

Nc: Nahcolite [NaHCO₃]

※原料のメタカオリンに含まれる不純物としてAnatase(アナターゼ:TiO₂)は全てのXRDピークで観察

- 標準条件および加速条件ともにAragonite(アラゴナイト)が試験期間1 dで生成
- 標準条件でのみVaterite(バテライト)が試験期間1 wで生成
- 加速条件のみNahcolite(ナコライト)が試験期間1 mで生成
- 両条件ともに生成されたAragonite(アラゴナイト)は加速の評価が可能な鉱物候補

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 c. AAM(MB40)固化体の加速度合いの検討

c-2 試験期間とピーク面積比の関係(AAM(MB40)固化体)

- 促進中性化により生成した鉱物(Aragonite(アラゴナイト))に着目して、ピーク面積比の変化から、加速度合いを算出(内部標準物質としてCorundum(コランダム[Al_2O_3])を使用)(図1)

✓ Aragonite(アラゴナイト)のピークが急激に変化する試験期間1 mまでのデータを抽出(図2)

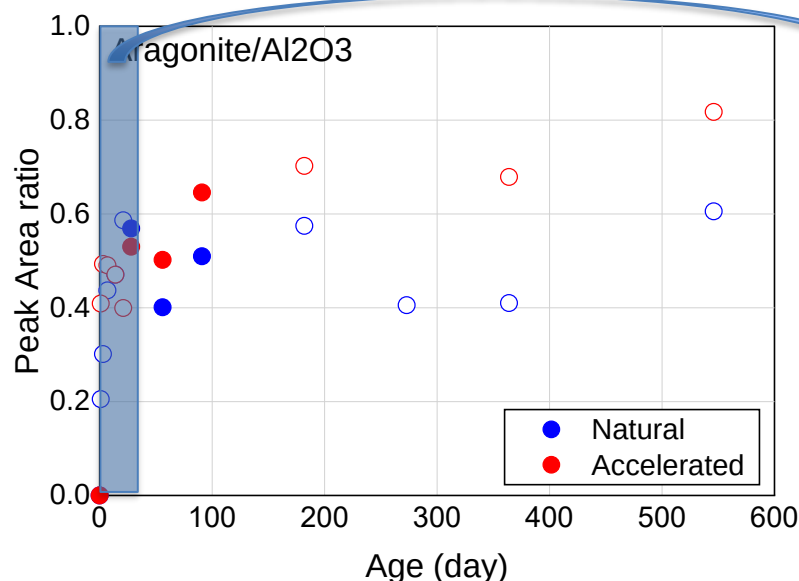


図1 AAM(MB40)固化体の試験期間とAragoniteのピーク面積比の関係(全データ)

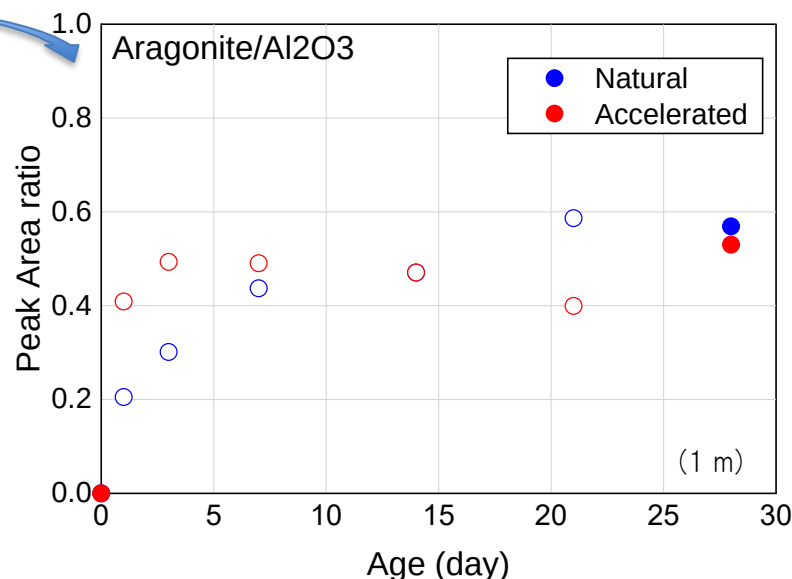


図2 AAM(MB40)固化体の試験期間とAragoniteのピーク面積比の関係(試験期間1 mまでのデータ)

(注)
作図に用いた
ピーク位置
Aragonite: $2\theta=48.4$
Anatase: $2\theta=25.3$

2023年度取得データ
は白抜きで表示

- 標準条件に比べて、加速条件のピーク面積比の方が大
- 標準条件では試験期間1 mでピーク面積比が収束する傾向
- 加速条件では試験期間3 dでピーク面積比が収束する傾向
- Aragonite(アラゴナイト)を加速を評価可能な鉱物として加速度合いの評価に適用

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 c. AAM(MB40)固化体の加速度合いの検討

c-3 加速度合いの検討 線形近似による評価(AAM(MB40)固化体)

- 促進中性化による加速度合いを評価するため、得られたピーク面積比の結果を線形近似し、Aragonite (アラゴナイト) 生成の速度定数を求め、速度定数からAragonite生成の加速度合いを評価(図1)

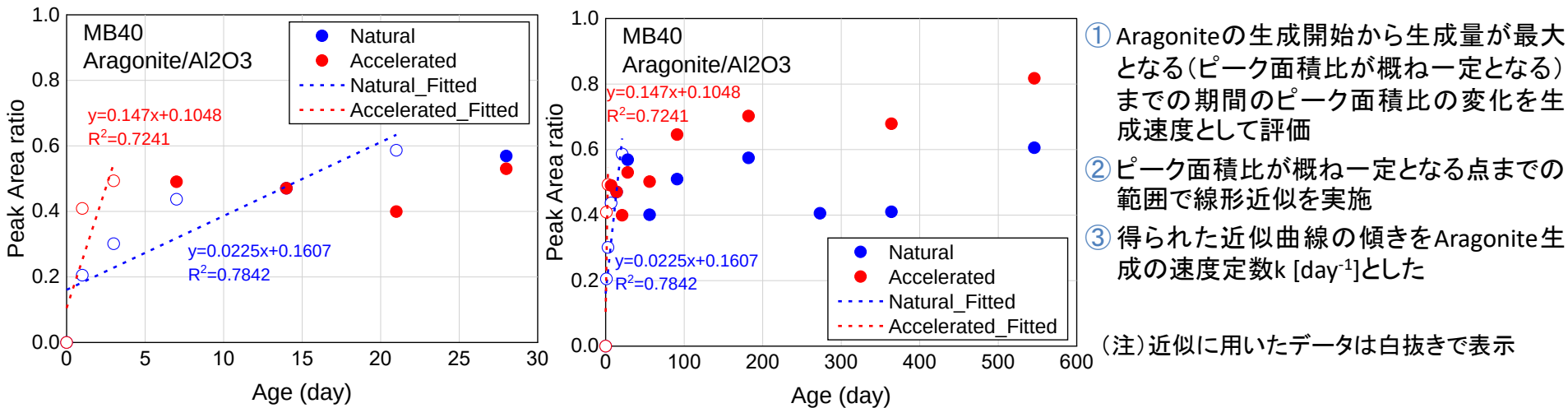


図1 AAM(MB40)固化体のピーク面積比の線形近似結果(左:試験期間1 mまでのデータ 右:全データ)

表1 線形近似により得られたAragonite生成の速度定数 k と
標準条件を基準としたAragonite生成の加速度合い(AAM(MB40)固化体)

試験条件	速度定数 k [day^{-1}]	標準条件を基準とした加速度合い[倍]
標準条件	0.0225	—
加速条件	0.1470	$k_{\text{Accelerated}}/k_{\text{Natural}}=6.5$

- 標準条件および加速条件ともに線形近似から速度定数が求められたため、加速度合いを算出
- 標準条件に対する加速条件の加速度合い:6.5倍(表1)
- 速度定数や加速度合いを取得することで促進中性化の加速度を数値化できた

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 d. 炭酸化により生成される鉱物相の変化

d-1 炭酸化により生成される鉱物の文献調査

- 主にAAMの炭酸化に関する文献を対象とした

定量方法や加速度の算出方法に関する文献が少ない場合は、炭酸化やAAMに限定せず、調査範囲を広げることも想定した

調査項目	加速の指標となる鉱物の調査(炭酸化により生成される鉱物の調査)
	炭酸化による構造変化
	炭酸化による物理特性の変化
検索サイト	Science Direct、CiNii Resarch、J-stage
調査年数	2004年～2023年4月(過去20年)
検索ワード	ジオポリマー※、炭酸化、中性化、geopolymer※、alkali activated、carbonation、metakaolin
文献数	27件

※AAM(Alkali Activated Materials)の別の表現としてジオポリマー(geopolymer)も追加

- 炭酸化により生成される鉱物はジオポリマーの母材やアルカリ活性剤の成分、試験条件によって異なるが、以下に示す傾向が考えられる
 - メタカオリンやカルシウムが少ない母材(例:フライアッシュ)を用いた場合、加速条件では重炭酸塩[NaHCO₃]、標準条件では炭酸塩[Na₂CO₃]が炭酸化により生成
 - カルシウムを多く含んだ母材(例:スラグ)を用いた場合、炭酸カルシウム[CaCO₃]が生成されるが、加速条件ではVaterite(バテライト)もしくはAragonite(アラゴナイト)、標準条件ではCalcite(カルサイト)が生成
- フライアッシュを用いたジオポリマーでは炭酸化による構造変化はほとんどない

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 d. 炭酸化により生成される鉱物相の変化

d-2 炭酸化により生成される鉱物の確認(実験)

- 作製した固化体を粉末状にすることにより炭酸化を加速し、炭酸化により最終的に生成される鉱物を確認

【試験条件等(図1)】

- ✓ 固化体種類 : セメント固化体、AAM(M, MB40)固化体
- ✓ 養生条件 : 標準条件(温度20°C、湿度60%、CO₂濃度0.05 %)
 - 加速条件(温度20°C、湿度60%、CO₂濃度5 %)
- ✓ 養生期間※ : 0, 1, 2, 3, 4 d、1, 2, 3 w、1, 2, 3, 6 m
- ✓ 分析項目 : XRD測定(生成する鉱物相の確認)

※打設後28 dで加温養生開始

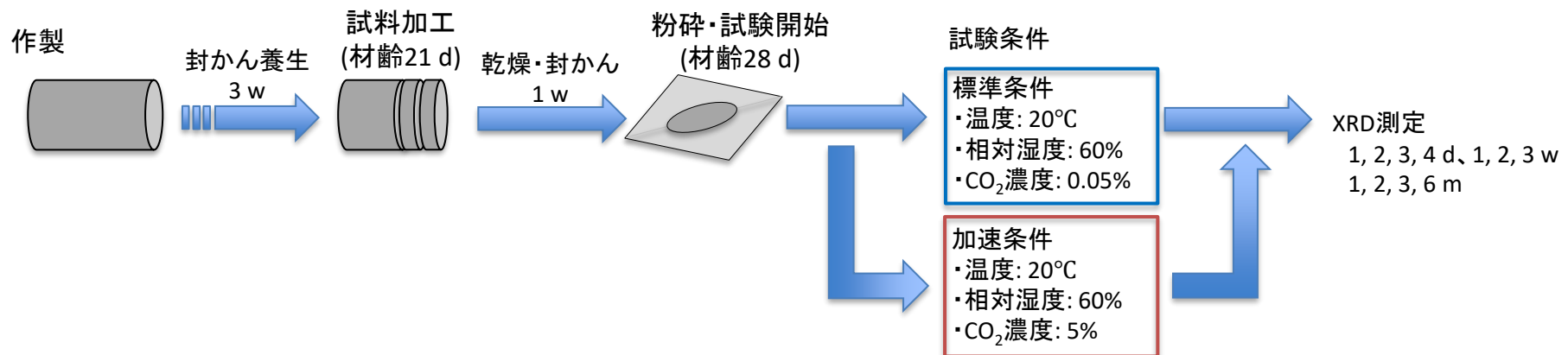


図1 試験方法・条件等の概要

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 d. 炭酸化により生成される鉱物相の変化

d-3 鉱物相の変化(1/3)(セメント固化体粉末試料)

- 試験条件(CO_2 濃度)の違いによるセメント固化体粉末試料の鉱物相をXRDにより測定し、炭酸化により最終的に生成される鉱物を確認(図1)

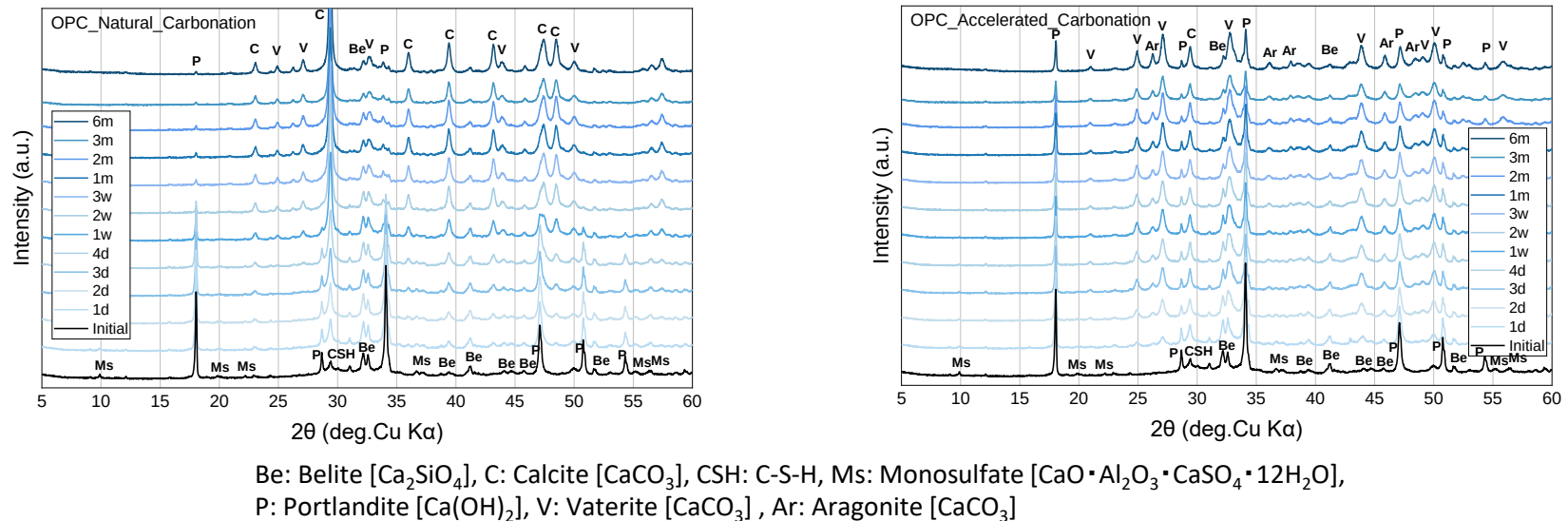


図1 セメント固化体粉末試料のXRD回折パターン(左:標準条件(CO_2 濃度:0.05%) 右:加速条件(CO_2 濃度:5%))

- 標準条件では、試験期間1 dでPortlandite(ポルトランダイト)が CO_2 の反応により生成するとされるCalcite(カルサイト)が見られ、試験期間1 wで低Ca/Si比となったC-S-Hの炭酸化により生成するとされるVaterite(バテライト)が見られた
- 加速条件では、Vaterite(バテライト)とCalcite(カルサイト)が試験期間1 dで同時に生成され、その後試験期間3 dでAragonite(アラゴナイト)が生成
- CO_2 濃度が異なることにより、炭酸化鉱物の生成過程が異なるが、標準条件及び加速条件ともにVaterite(バテライト)が生成
- 加速度の指標としてVaterite(バテライト)を適用しても問題ないと判断

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 d. 炭酸化により生成される鉱物相の変化

d-3 鉱物相の変化(2/3) (AAM(M)固化体粉末試料)

- 試験条件(CO_2 濃度)の違いによるAAM(M)固化体粉末試料の鉱物相をXRDにより測定し、炭酸化により最終的に生成される鉱物を確認(図1)

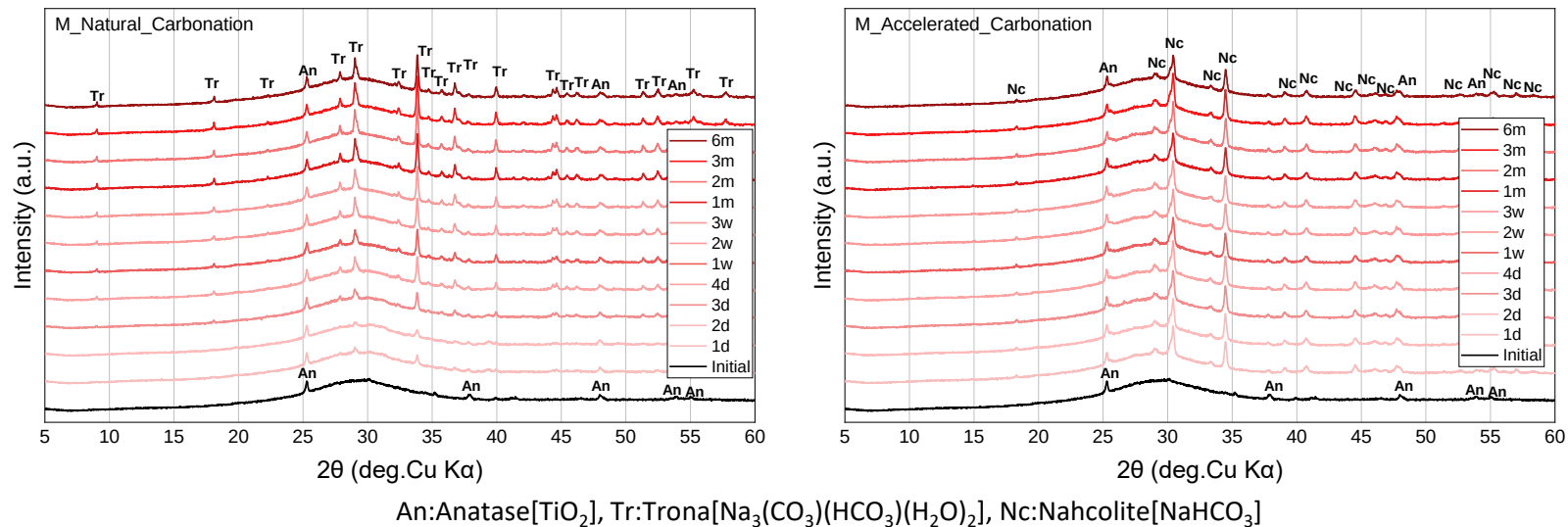


図1 AAM(M)固化体粉末試料のXRD回折パターン(左:標準条件(CO_2 濃度:0.05%) 右:加速条件(CO_2 濃度:5%))

- AAM(M)固化体では標準条件と加速条件では生成される鉱物が異なる
加速条件: Nahcolite(ナコライト) 標準条件: Trona(トロナ)
 - 試験期間の経過により、鉱物の変化は見られない
- 文献調査の結果と同様に、 CO_2 濃度によって生成物が異なった
- 鉱物相の変化による加速度の評価は難しく、加速度を評価する別の手法を検討する必要

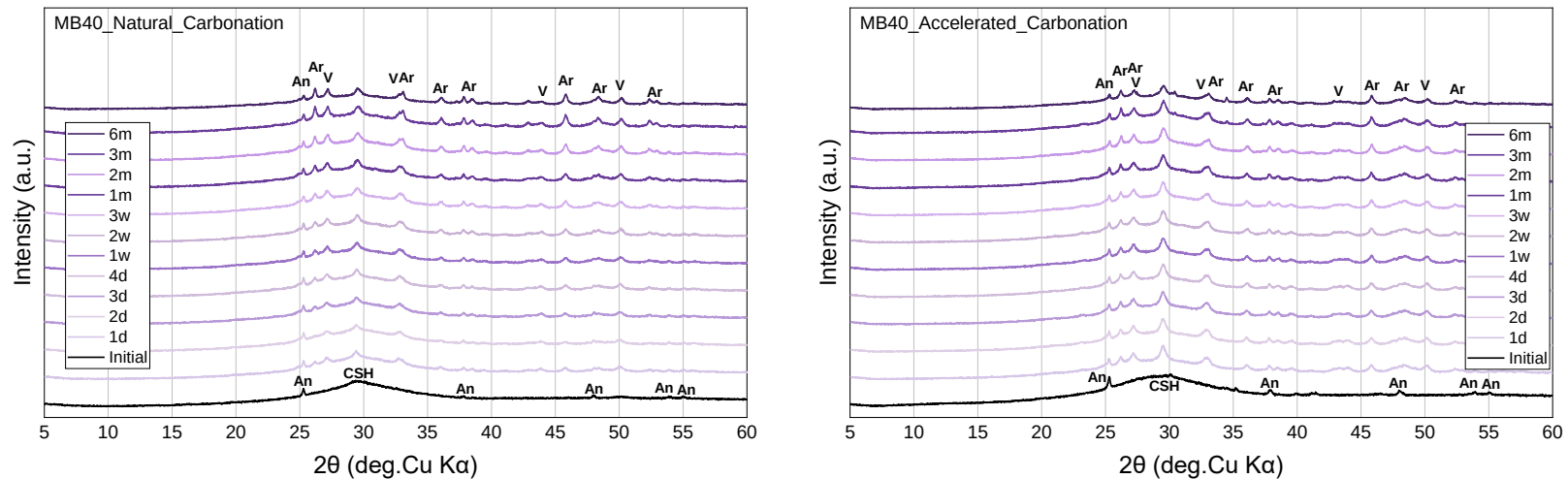
4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 d. 炭酸化により生成される鉱物相の変化

d-3 鉱物相の変化(3/3) (AAM(MB40)固化体粉末試料)

- 試験条件(CO₂濃度)の違いによるAAM(MB40)固化体粉末試料の鉱物相をXRDにより測定し、炭酸化により最終的に生成される鉱物を確認(図1)



An: Anatase [TiO₂], Ar: Aragonite [CaCO₃], C: Calcite [CaCO₃], V: Vaterite [CaCO₃], CSH: C-S-H, Nc: Nahcolite [NaHCO₃]

図1 AAM(MB40)固化体粉末試料のXRD回折パターン(左:標準条件(CO₂濃度:0.05%) 右:加速条件(CO₂濃度:5%))

- 標準条件および加速条件ともに試験期間1 dからVaterite(バテライト)、Aragonite(アラゴナイト)の生成を確認
- 標準条件と加速条件では生成される鉱物は同一である
- 標準条件および加速条件ともにAragonite(アラゴナイト)の生成を確認でき、加速度の指標としてAragonite(アラゴナイト)を適用しても問題ないと判断

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 e. まとめ

○ 促進中性化試験結果をまとめる

※加速試験(促進中性化)によって標準条件で生じる反応とは異なる経路の反応

固化体種類	セメント固化体	AAM(M)固化体	AAM(MB40)固化体
加速による別の反応※の発生	別の生成物なし	標準条件ではTrona(トロナ) 加速条件ではNahcolite(ナコライト)	標準条件ではVaterite(バテライト) 加速条件ではNahcolite(ナコライト), Calcite(カルサイト)が生成
加速度的評価に使用できそうな鉱物相	Vaterite (バテライト)	該当なし	Aragonite (アラゴナイト)
加速度的評価可否	可	不可	可
標準条件を基準とした加速度	3.1倍	—	6.5倍

- 標準条件(CO_2 濃度:0.05%)と加速条件(CO_2 濃度:5%)で生成される炭酸化鉱物が同一の場合、ピーク面積比と時間の関係から線形近似し、加速度合いを算出した
- AAM(M)固化体のように、標準条件と加速条件で最終的に生成される炭酸化鉱物が異なる場合、基準とする鉱物を選定できないため、加速度合いの評価は困難

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-2 促進中性化試験 f. 加速度合いの算出方法に関する検討

- 既往の研究^{1, 2)}において、ゼオライト等の鉱物の結晶化速度の算出に用いられている JMAK (Johnson-Mehl-Aveami-Kolmogorov) モデルを採用し、加速度合いを検討した(図1, 2、表1, 2)

$$A = A_{MAX} (1 - e^{-k(t-t_0)^n})$$

A: 面積, A_{MAX} : 最大面積, k: 速度定数,
t: 時間, t_0 : 誘導時間, n: Avrami指数(ただし, $n \leq 4$)

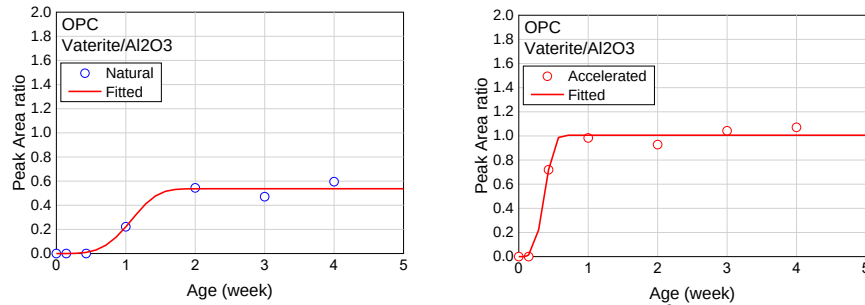


図1 促進中性化試験におけるセメント固化体のピーク面積比のフィッティング結果(左:標準条件、右:促進条件)

$t_0=0$ と仮定し、非線形最小二乗法により、パラメータ(k, n)を推定した
(ピーク面積比が減少傾向にある領域のデータはフィッティングから除外)

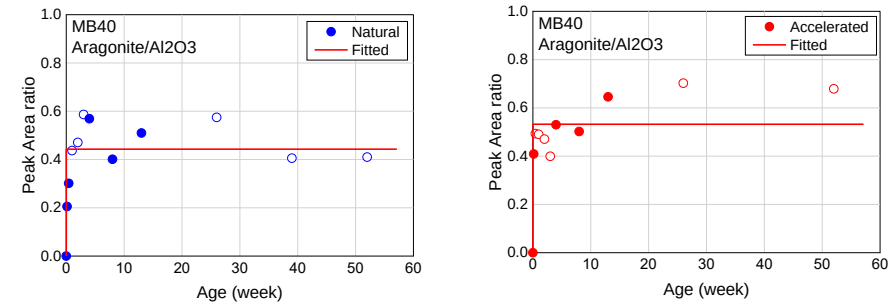


図2 促進中性化試験におけるAAM(MB40)固化体のピーク面積比のフィッティング結果(左:標準条件、右:促進条件)

表1 フィッティングから算出した速度定数と加速度合い(セメント固化体)

環境条件	速度定数 k [day ⁻ⁿ]	標準環境に対する 加速度合い[倍]
標準条件	2.21×10^{-4}	—
促進条件	1.55×10^{-2}	$k_{\text{加速}}/k_{\text{標準}} = 0.70 \times 10^2$

表2 フィッティングから算出した速度定数と加速度合い(AAM(MB40)固化体)

環境条件	速度定数 k [day ⁻ⁿ]	標準環境に対する 加速度合い[倍]
標準条件	3.30×10^4	—
促進条件	3.90×10^4	$k_{\text{加速}}/k_{\text{標準}} = 1.18$

- セメント固化体ではよくフィットした(図1)が、AAM(MB40)固化体ではあまりフィットせず(図2)、本モデルの適用性に課題が見られた

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-3 白華試験

■ 実施内容

- 通水環境下で養生した固化体の鉱物相の変化を観察・定量化し、標準試料の鉱物相の変化と比較することで加速度合いを評価
- 2022年度からの改良・追加点
 - ✓ 固化体と白華試験装置の隙間から水分が抜けた恐れがあるため、隙間のコーキングを実施(図1)
 - ✓ 2022年までの通水量で鉱物変化が見られなかったためより通水量を増やす

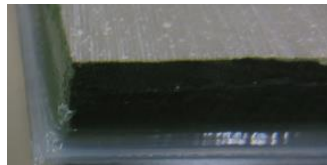
【試験条件等(図2)】

- ✓ 固化体種類 : セメント固化体、AAM固化体(M, MB40)
- ✓ 通水期間※1 : セメント固化体 4, 5, 6, 7, 8, 12, 16, 20, 24 w
: AAM (M, MB40)固化体 2, 3, 4, 8, 12, 16, 20, 24 w

※1 打設後28 dで通水開始
太字+下線: 2023年度実施



コーキングなし(2022年度)



コーキングあり(2023年度)

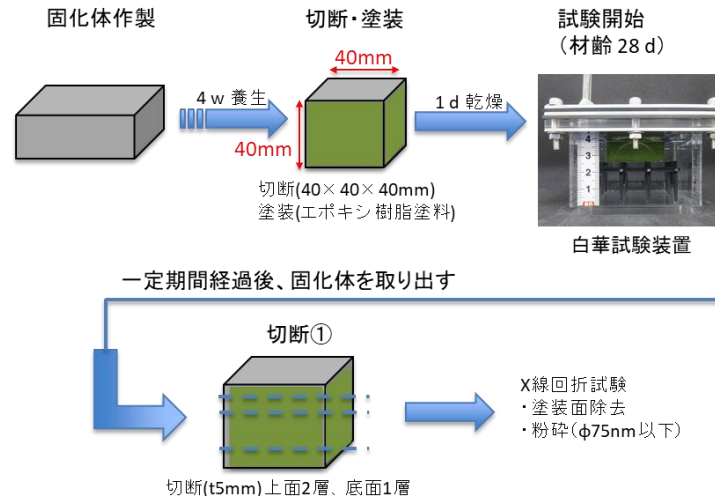
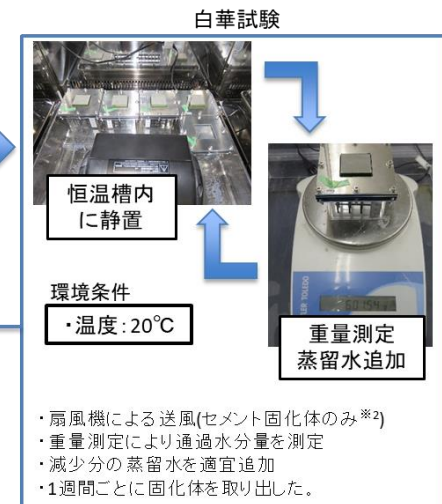


図1 固化体と白華試験装置の隙間

図2 白華試験の手順イメージ



※2 予備試験の結果から、AAM固化体と比較してセメント固化体の通水量が少ないため、固化体表面の水分蒸発を促進させるための送風を実施した

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-3 白華試験 a. 通過水分量のバラつき改善

a-1 通過水分量のバラつき改善の検討

- 固化体と白華試験装置の隙間をコーキングすることでより通過水分量のバラつき改善を検討(図1,2)

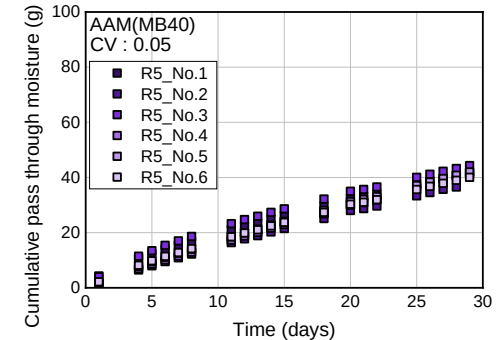
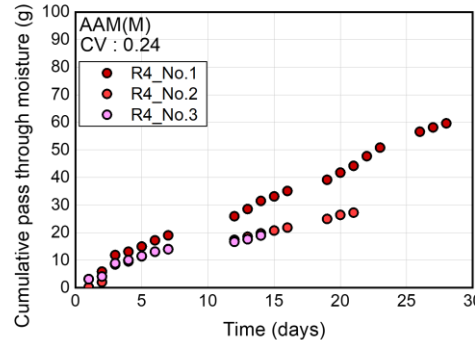
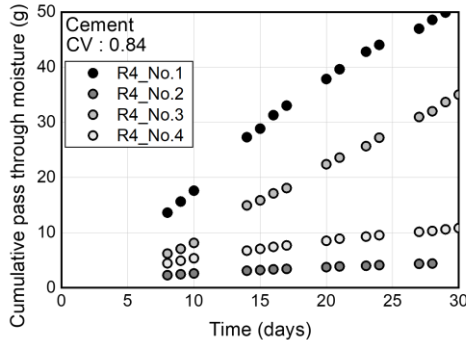


図1 2022年度の積算通過水分量のばらつき

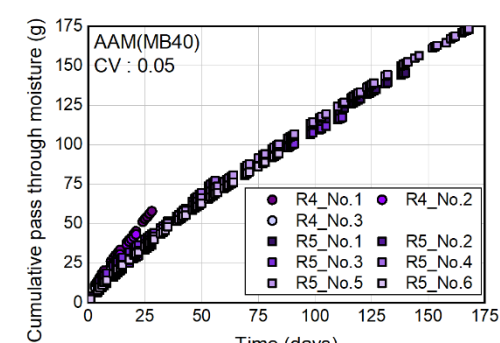
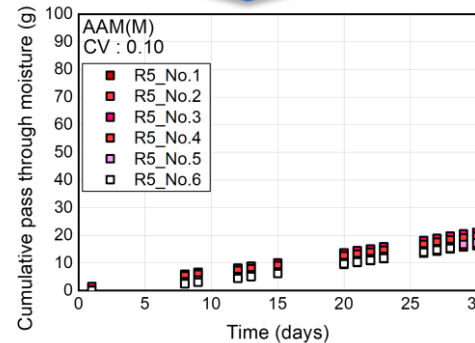
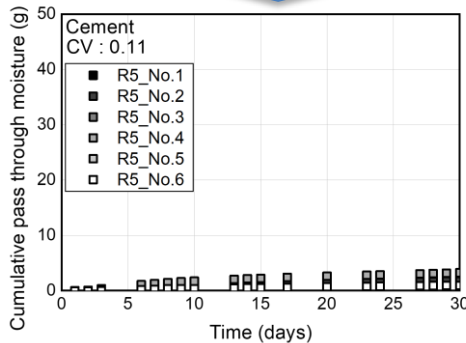


図2 2023年度の積算通過水分量のばらつき

- セメント及びAAM(M)固化体では2022年度と比較して、2023年度の通過水分量の変動係数(CV)が改善
- 2022年度と比較して、2023年度は1 d当たりの通過水分量が少ない
- 固化体のより正確な積算通過水分量が算出可能になった
- 隙間からの漏れ分が無くなり、正確な固化体の通過水分量が求められていると推察

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-3 白華試験 a. 通過水分量のバラつき改善

a-2 通過水分量の改善結果

○ 2023年度の通過水分量(バラつき改善)の結果(表1)と試料の取出し日(図1～3:★印)を示した

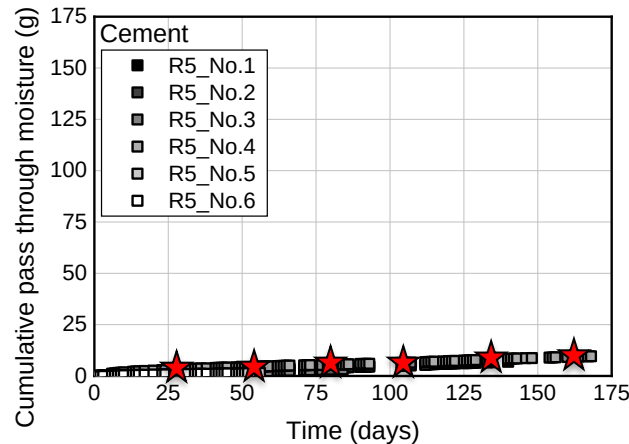


図1 積算通過水分量の時間変化
(セメント固化体)

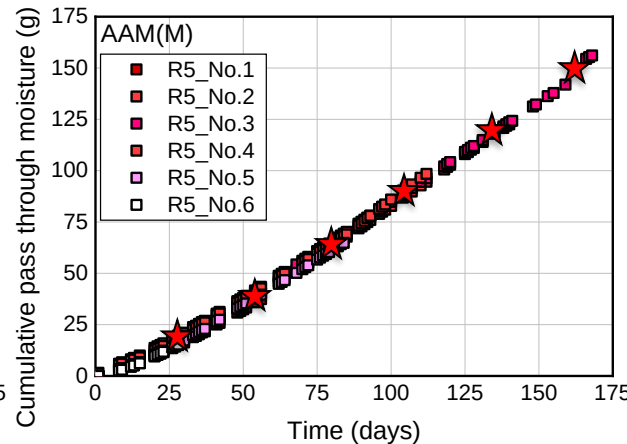


図2 積算通過水分量の時間変化
(AAM(M)固化体)

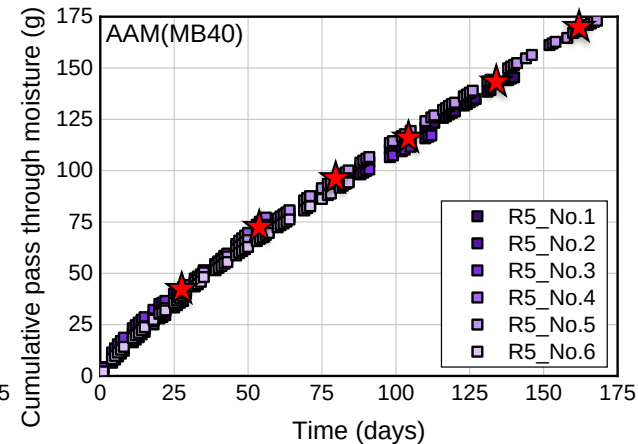


図3 積算通過水分量の時間変化
(AAM(MB40)固化体)

表1 各固化体の通過水分量 [g]

固化体	経過週数(weeks)										
	2	3	4	5	6	7	8	12	16	20	24
セメント(2022)			(1.43)	(9.26)	(44.71)	(66.88)					
セメント(2023)			0.37				1.50	3.20	5.35	6.92	9.59
AAM(M)(2022)	(18.96)	(27.26)	(59.62)								
AAM(M)(2023)			15.26				37.41	64.81	98.45	122.55	156.12
AAM(MB40) (2022)	(27.17)	(43.19)	(57.82)								
AAM(MB40) (2023)			36.52				77.12	94.28	117.13	145.41	172.99

- 各固化体の通過水分量は表1参照
- 図1～3 ★の固化体の結晶構造をXRD分析

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-3 白華試験 b. セメント固化体の鉱物相の変化

b-1 XRD分析(セメント固化体)

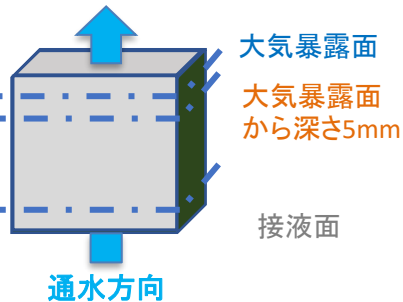
- 所定期間通水後、外観観察及びXRD分析を行った(表1)

表1 経過週数に応じた通水・非通水の比較(セメント固化体)

経過週数		4 w	8 w	12 w	16 w	20 w	24 w
固化体 上面写真 (通水)							
鉱物相変化 (XRD結果) (※1)	大気暴露面	-	-	-	-	-	-
	深さ5 mm	-	-	-	-	-	-
	接液面	-	-	-	-	-	-
固化体 上面写真 (非通水)							
鉱物相変化 (XRD結果) (※2)	大気暴露面	-	-	-	-	-	-
	深さ5 mm	-	-	-	-	-	-
	接液面	-	-	-	-	-	-

(※1, 2) XRDスペクトルに有意な変化が見られたもの:○、変化が見られないもの:-

- 通水の有無によらず、本試験期間(24 w)では白華生成物は見られず、鉱物相変化も見られなかった
 - セメント固化体では本試験条件(最大積算通過水分量9.59 mL、経過週数24 w)では通水による鉱物相の変化が確認されなかった



4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-3 白華試験 b. セメント固化体の鉱物相の変化

b-2 SEM-EDX測定(セメント固化体)

※SEI(Secondary Electron Image): 反射電子像

- 通水後及び非通水の試料を切断し、その断面の上面端及び下面端をSEM-EDX分析した

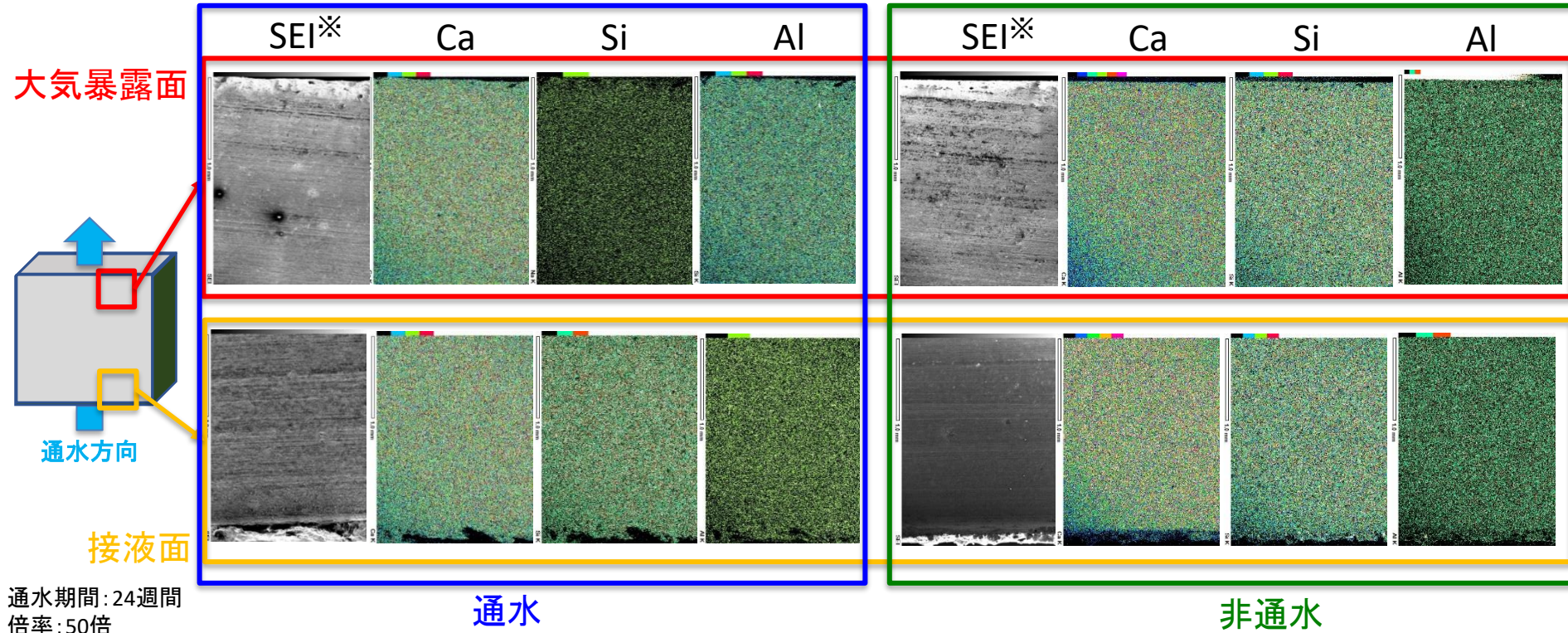


図1 SEM-EDX画像(セメント固化体)

- 通水の有無によらず、大気暴露面及び接液面どちらも、元素の移動は確認されなかった
- セメント固化体では本試験条件(最大積算通過水分量9.59 mL、経過週数24 w)では通水による元素の移動は確認されなかった

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

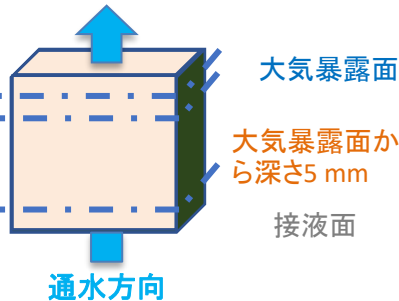
①-3 白華試験 c. AAM(M)固化体の鉱物相の変化

c-1 XRD分析(AAM(M)固化体)

- 所定期間通水後、外観観察及びXRD分析を行った(表1)

表1 経過週数に応じた通水・非通水の比較(AAM(M)固化体)

白華析出物
が見られた



経過週数		4 w	8 w	12 w	16 w	20 w	24 w
固化体 上面写真 (通水)							
鉱物相変化 (XRD結果) (※1)	大気暴露面	-	-	-	○	○	○
	深さ5 mm	-	-	-	○	○	○
	接液面	-	-	-	-	-	-
固化体 上面写真 (非通水)							
鉱物相変化 (XRD結果) (※2)	大気暴露面	-	-	-	-	-	-
	深さ5 mm	-	-	-	-	-	-
	接液面	-	-	-	-	-	-

(※1, 2) XRDスペクトルに有意な変化が見られたもの: ○、変化が見られないもの: -

- 通水では20 w以降、非通水では8 w以降に白華析出物(炭酸塩鉱物)が見られた
- 通水により、試験期間16 w以降は大気暴露面と上部5 mmにFaujasite(フォージャサイト)が生成
- 2022年度の試験で確認された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークは確認されず
- 白華析出物の発生と固化体の鉱物相の変化が生じるまでの時間が異なった

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-3 白華試験 c. AAM(M)固化体の鉱物相の変化

c-2 SEM-EDX測定 (AAM(M)固化体)

※SEI(Secondary Electron Image): 反射電子像

- 通水後の試料を切断し、その断面の上面端及び下面端をSEM-EDX分析した

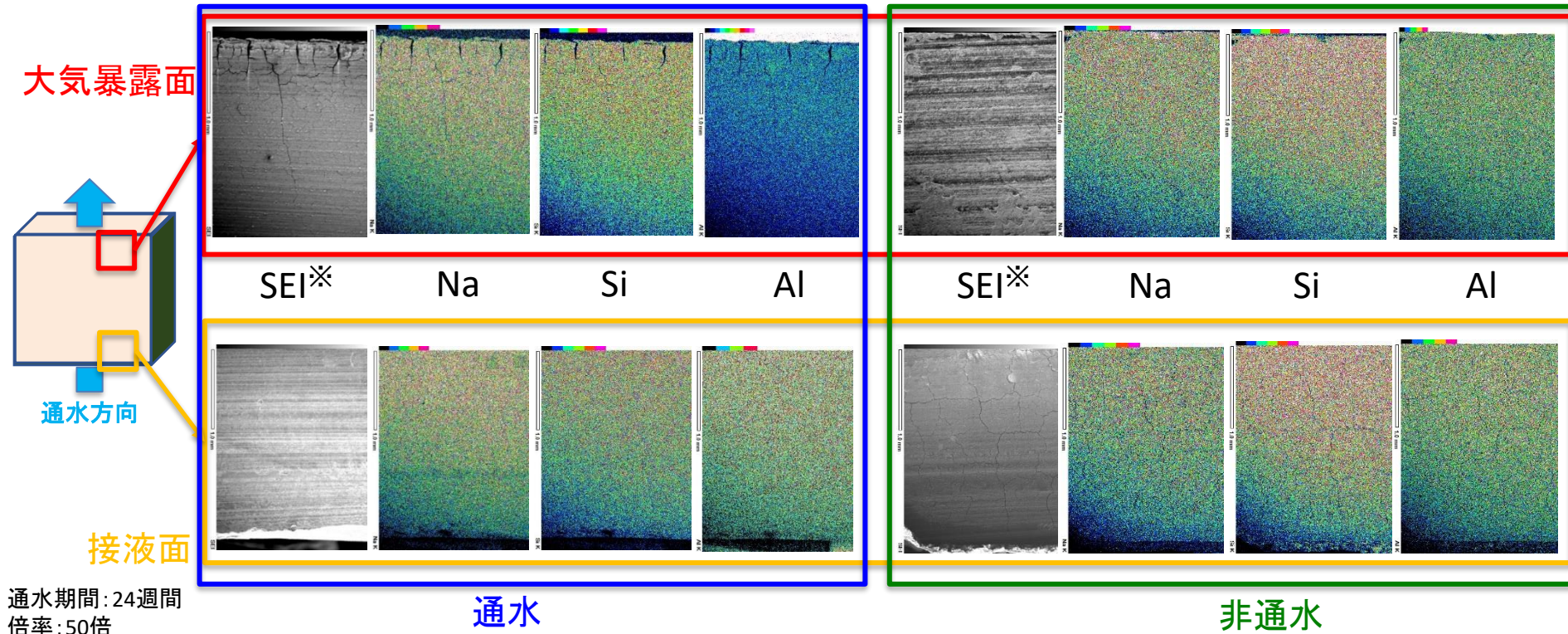


図1 SEM-EDX画像 (AAM(M)固化体)

- 通水した固化体の大気暴露面にひび割れを観察
- 通水しても元素分布に変化は見られなかった
- 元素の溶脱は固化体全体で均一に生じている可能性が示唆された

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

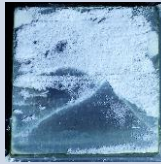
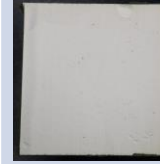
①-3 白華試験 d. AAM(MB40)固化体の鉱物相の変化

d-1 XRD分析(AAM(MB40)固化体)

- 所定期間通水後、外観観察及びXRD分析を行った(表1)

8W以降で
白華析出物が発生

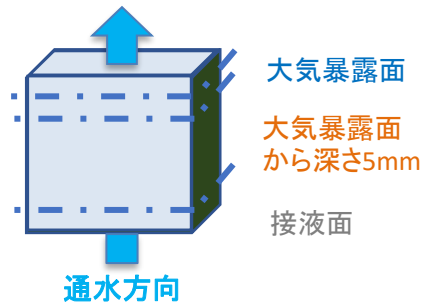
表1 経過週数に応じた通水・非通水の比較(AAM(MB40)固化体)

経過週数		4 w	8 w	12 w	16 w	20 w	24 w
固化体 上面写真 (通水)							
鉱物相変化 (XRD結果) (※2)	大気暴露面	-	○	○	○	○	○
	深さ5mm	-	○	○	○	○	○
	接液面	-	-	-	-	-	-
固化体 上面写真 (非通水)							
鉱物相変化 (XRD結果) (※3)	大気暴露面	-	-	-	-	-	-
	深さ5mm	-	-	-	-	-	-
	接液面	-	-	-	-	-	-

(※2,3) XRDスペクトルに有意な変化が見られたもの:○、変化が見られないもの:-

- 通水では8 w以降に白華析出物(炭酸塩鉱物)が見られた
- 通水により、試験期間8 w以降は大気暴露面と上部5 mmにFaujasite(フォージャサイト)が生成
- 通水により8 w以降で元素の移動に伴う鉱物相の変化と白華が発生したものと推察される

※1 上面が白く変色したが、析出物は見られないため、“白華析出物なし”と判定した



4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-3 白華試験 d. AAM(MB40)固化体の鉱物相の変化

d-2 SEM-EDX測定(AAM(MB40)固化体)

※SEI(Secondary Electron Image): 反射電子像

- 通水後の試料を切断し、その断面の上面端及び下面端をSEM-EDX分析した

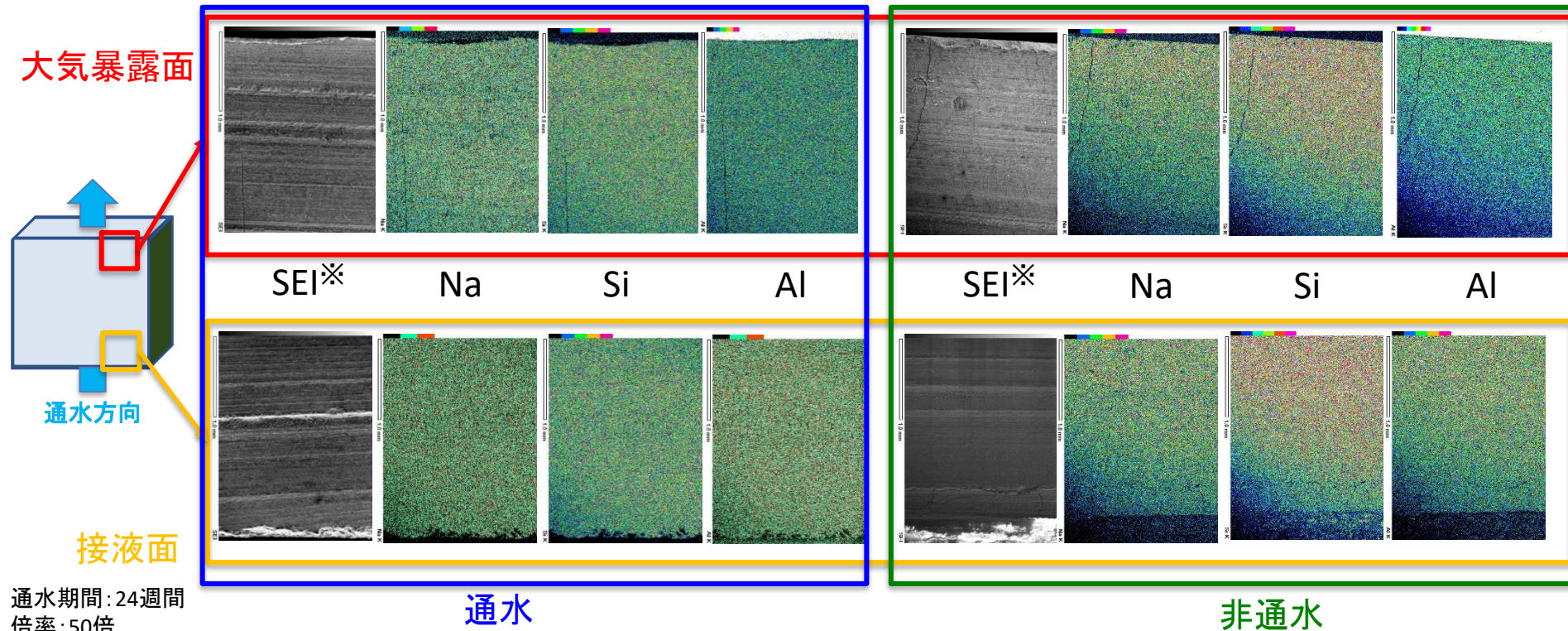


図1 SEM-EDX画像(AAM(MB40)固化体)

- 構造の変化及び元素分布の変化は確認されなかった
 - 元素の溶脱は固化体全体で均一に生じている可能性が示唆された
 - 溶脱した成分が通水によって移動し、Faujasite(フォージャサイト)を形成したと推察

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-3 白華試験 e. 加速度合いの評価

- AAM(M)およびAAM(MB40)固化体で生成したFaujasite(フォージャサイト)に着目し、変質の可能性が低いAnatase(アナターゼ)を内部標準物質として加速度の評価を実施した(図1, 2)
- 得られたFaujasite/Anatase回折強度比に対して線形近似を行い、Faujasite生成の速度定数を算出

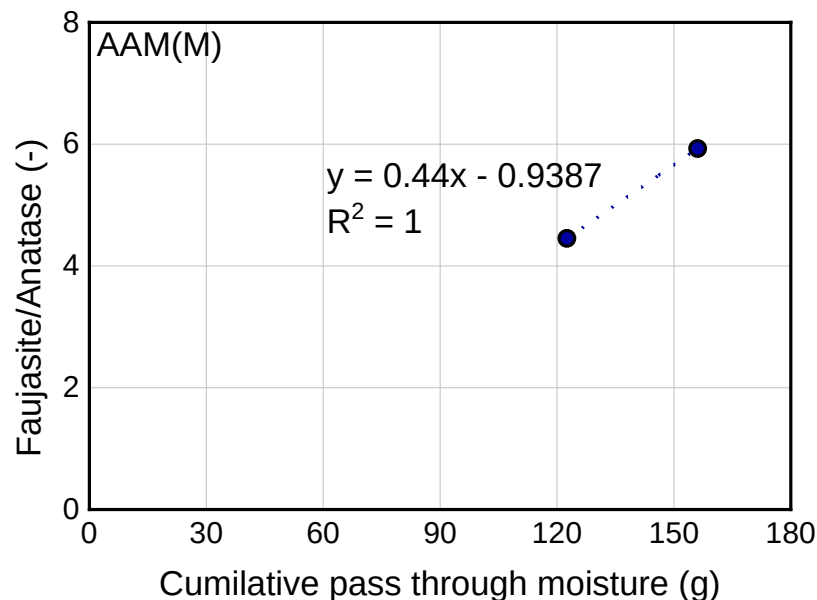


図1 通過水分量に応じたFaujasite/Anatase回折強度比の関係 (AAM(M)固化体)

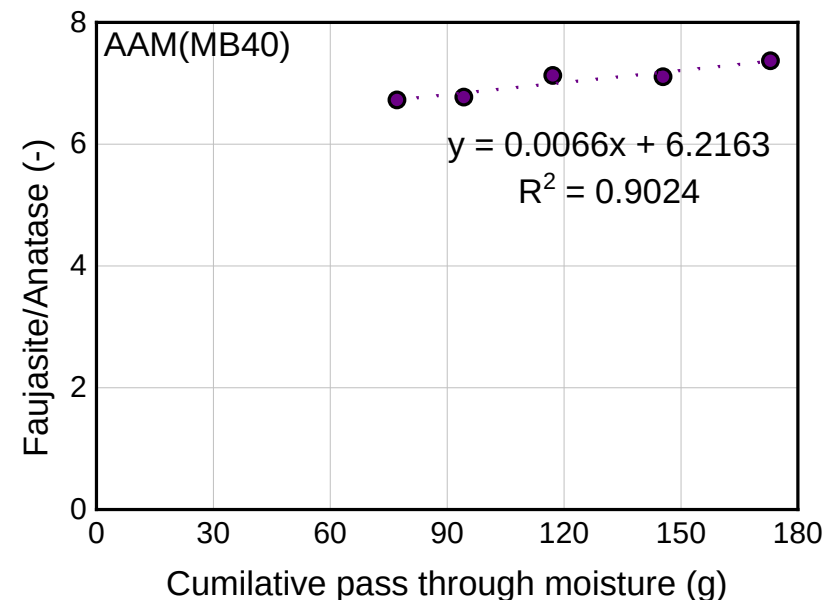


図2 通過水分量に応じたFaujasite/Anatase回折強度比の関係 (AAM(MB40)固化体)

- ・ 通過水分量の増加に伴い、鉱物相変化が加速されていることが示唆された
- ・ AAM(MB40)に対してAAM(M)の傾きは66.7倍となり、固化体種類によって変質速度が異なることが分かった

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

①-3 白華試験 f. まとめ

○ 白華試験結果をまとめる

※加速試験(通水)によって標準条件で生じる反応とは異なる経路の反応

	セメント固化体	AAM(M)固化体	AAM(MB40)固化体
通水による別の反応※の発生	変化なし	通水により16 w以降Faujasite (フォージャサイト)が生成 非通水では鉱物相変化なし	通水により8 w以降Faujasite (フォージャサイト)が生成 非通水では鉱物相変化なし
外観	○白華生成物無	○経過週数20 w以降 大気暴露面に白華析出物有	○経過週数8 w以降 大気暴露面に白華析出物有
通過水分量	○個体間のばらつきが収束 ●最大通過水分量: 9.59 mL (試験期間: 24 w)	○個体間のばらつきが収束 ●最大通過水分量: 156.12 mL (試験期間: 24 w)	○個体間のばらつきが収束 ●最大通過水分量: 172.99 mL (試験期間: 24 w)
鉱物相	○変化なし	○経過週数20 wでFaujasite (フォージャサイト)のピークが生成	○通過水分量の増加に伴い、Faujasite (フォージャサイト)のピークが増大

- 同一材料の通過水分量のバラつき改善
 - 材料ごとに通過水分量を揃えることが難しい(セメント固化体は少ない、AAM系固化体は多い)
 - 通過水分量をコントロールすることはできないため、試験期間中で変化が確認できない
- AAM系固化体では鉱物相の変化が観察され、通過水分量に対する変化の割合を示すことができた
- 白華析出物が生成したAAM系においてもSEM-EDXの元素分布に偏りが見られなかった
 - 構造に組み込まれない余剰分の陽イオンが通水により移動し、析出(白華)しているものと推察

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

② 鉱物相変遷の指標となる鉱物の調査

■ 実施内容

- 鉱物相変遷の加速の定量化に資するため、化学組成はほぼ同一で初期の鉱物相の割合が異なるセメント中での実験による鉱物相変遷の測定値と計算による最終安定鉱物相を比較し、セメントの鉱物相変遷の指標となるような鉱物相変遷の進行度合いの追跡に有用な鉱物を調査
- 2022年度の結果から、より長期および短期の試験が必要となったため、2023年度はより少量のサンプルで試験を行うことで、試験期間を拡張し観察した
- 多くのサンプルを効率的に試験するため、混練方法・量の違いが鉱物相に与える影響について確認した

【試験条件等(図1)】

- ✓ 固化体種類 : 早強、中庸熱、低熱ポルトランドセメント(水/固体比:45%)
- ✓ 混練方法 : 2022年度は混練機を用いて1200 mLを一度に混練
2023年度は振とう機を用いて30 mLずつ混練
- ✓ サンプルサイズ : $\phi 2$ cm、高さ4 cmの円筒
- ✓ 養生期間 : 1 d, 1, 4, 13, 26, 39, 52 w (養生温度:20°C)
- ✓ 分析項目 : XRD測定 / リートベルト解析(Siroquant)

※太字+下線:2023年度実施

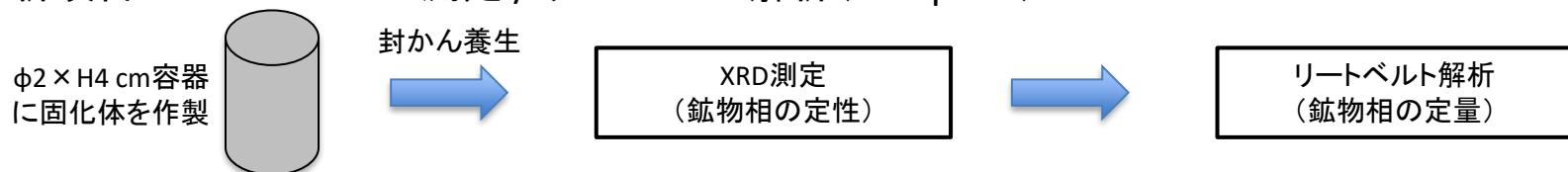


図1 試験方法の概要

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

② 鉱物相変遷の指標となる鉱物の調査 a. 混練方法の違いによる鉱物相の差の確認

- 実施した短期・長期の試験について、混練機を用いて実施した1200 mL量の混練に比べ小規模な振とう機を用い30 mL量を混練したサンプルを用いた
- 同じ養生日数のデータを比較する

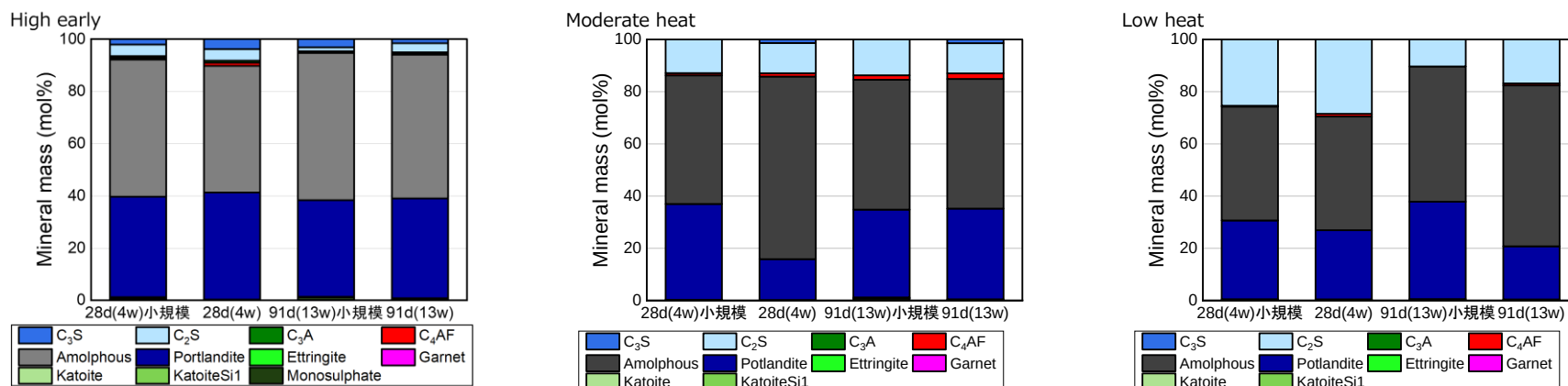


図1 混練方法が鉱物相に与える影響(左から早強(High early)、中庸熱(Moderate heat)、低熱(Low heat)ポルトランドセメント)

※ポルトランドセメントに含まれる初期鉱物は以下の4種類

C₃S: エーライト($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、C₂S: ビーライト($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

C₃A: アルミネート($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、C₄AF: フェライト($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)

✓ 混練方法の違いによる鉱物相の違い

- 混練機を用いた場合と比較して、小規模混練の場合では早強(High early)セメントでは初期鉱物※がより減少し、Portlandite(ポルトランダイト)[$\text{Ca}(\text{OH})_2$]の他にEttringite(エトリンガイト)[$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{26}$]、KatoiteSi1(シリケートドカトアイト)[$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{2.16}(\text{OH})_{3.36}$]が生成した
 - 混練機を用いた場合と比較して、小規模混練の場合では中庸熱(Moderate heat)セメントではC₃S(エーライト)[$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$]が消失、4 wのPortlandite(ポルトランダイト)が約2倍になった
 - 混練機を用いた場合と比較して、小規模混練の場合では低熱(Low heat)セメントは初期鉱物※が減少、生成鉱物が増加し、91 d(13 w)でPortlandite(ポルトランダイト)が1.5倍程度になった
- 混練方法を変えることで生成する鉱物種には違いがなかったが、その生成量には差が見られた

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

② 鉱物相変遷の指標となる鉱物の調査 b. 実験による鉱物相変遷の測定

- セメント鉱物相の経時変化を定量し、熱力学平衡計算で得た最終安定相と比較(図1)
- 例として、早強(High early)ポルトランドセメントの結果を提示

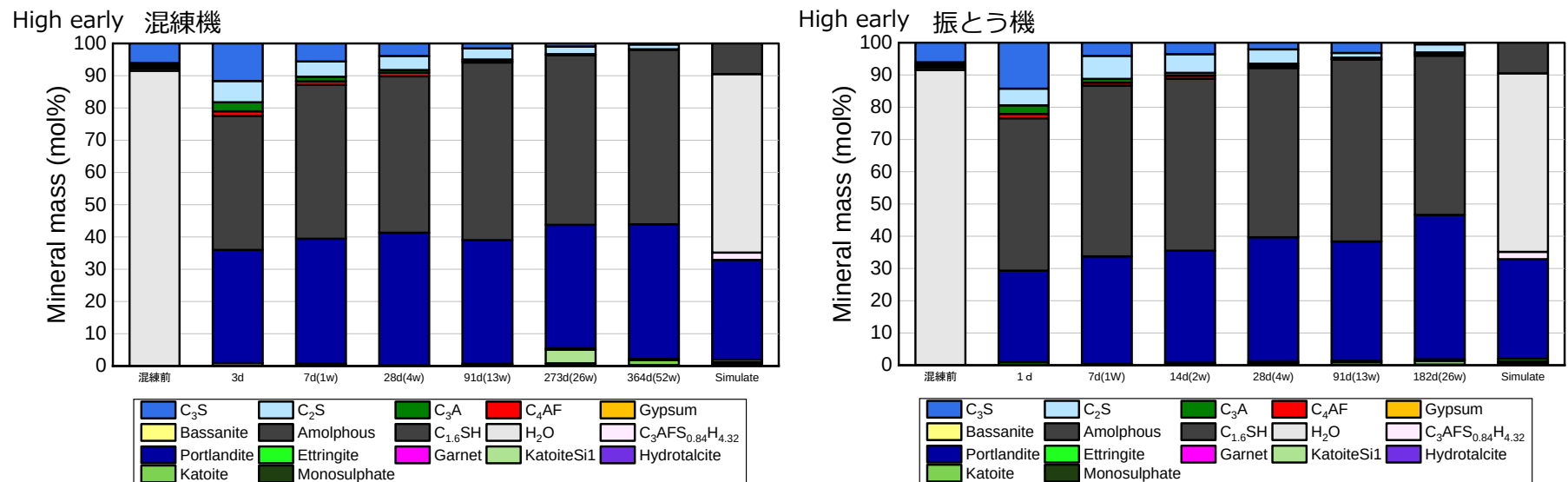


図1 計算値と実験値の比較(例: 早強(High early)ポルトランドセメント)

- 大まかな流れとして、時間経過に伴ったPortlandite(ポルトランダイト) $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ の増加、初期鉱物の減少傾向が見られた
- 混練機を用いた364 d(52 w)試料においても初期鉱物である $\text{C}_2\text{S}[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2]$ が残存した
- Simulationにおける水とAmorphousの取り扱いにもよるが、Simulationで推定された最終安定相の生成鉱物量(Portlandite)より、実験から得られた生成鉱物量(Portlandite)の方が大きくなった

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

② 鉱物相変遷の指標となる鉱物の調査 c. 測定値を用いた鉱物相変遷進行度の検討

- セメントに水和前から含まれる鉱物(＝初期鉱物)の減少と、水和により生成する鉱物(＝生成鉱物)から、鉱物相変遷の進行度を評価することが可能か検討する(表1)

【追跡に使用する鉱物】

- ✓ 初期鉱物: Portlanditeへ変遷する物
 - » C_3S (エーライト) [$3CaO \cdot SiO_2$]
 - » C_2S (ビーライト) [$2CaO \cdot SiO_2$]
- ✓ 生成鉱物
 - » Portlandite(ポルトランダイト) [$Ca(OH)_2$]
 - » Ettringite(エトリンガイト) [$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(H_2O)_{26}$]

表 1 鉱物の増減傾向(混練機)

		セメント種類		
		早強 (High early)	中庸熱 (Moderate heat)	低熱 (Low heat)
初期鉱物	C_3S	減少	減少 273d(39w)で消失	減少 28d(4w)で消失
	C_2S	減少	減少	減少
生成鉱物	Portlandite	増加	増加	増加
	Ettringite	飽和	飽和	飽和

- 初期鉱物について、3種のセメント全てで C_3S は減少し続けた
- 生成鉱物について、3種のセメント全てでPortlandite(ポルトランダイト)は増加し、Ettringite(エトリンガイト)は飽和した

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

② 鉱物相変遷の指標となる鉱物の調査 d. 濃度変化の近似式による鉱物相変遷進行度の検討 ¹⁷²

- セメントの鉱物相変遷の進行度合いの評価のため、鉱物の反応速度式を導出する
- 鉱物相全体に占める初期鉱物の割合の推移(図1)と0, 1, 2次反応の濃度式(図2)の比較により、近似式の導出に用いる濃度式の次数を決定した

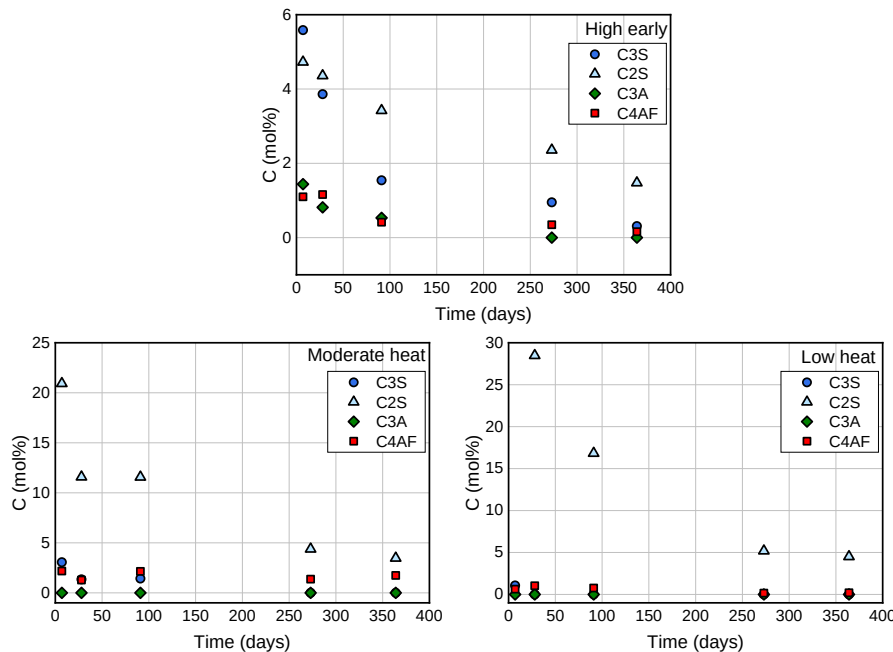


図1 鉱物相全体に占める初期鉱物の割合の推移

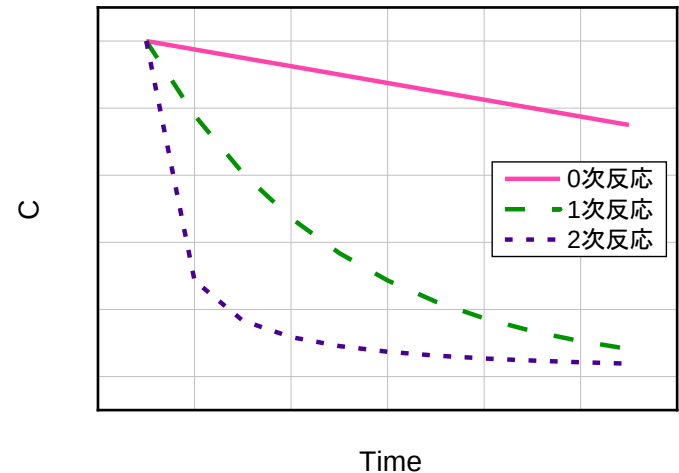


図2 各反応次数の濃度変化イメージ

- 鉱物相全体に占める初期鉱物の割合は、徐々に減少幅が小さくなる傾向であった
- 鉱物相全体に占める初期鉱物の割合の推移は2次反応に近いと考えられる
- 鉱物相全体に占める初期鉱物の割合の推移を、二次反応としてプロットし、式を導出することとした

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

② 鉱物相変遷の指標となる鉱物の調査 e. 測定値を用いた初期鉱物相の割合推移式の導出

- 鉱物相全体に占める初期鉱物の割合の推移を二次反応($1/C = 1/C_0 + kt$)としてプロットし(図1)、近似式と R^2 値を導出した(表1)

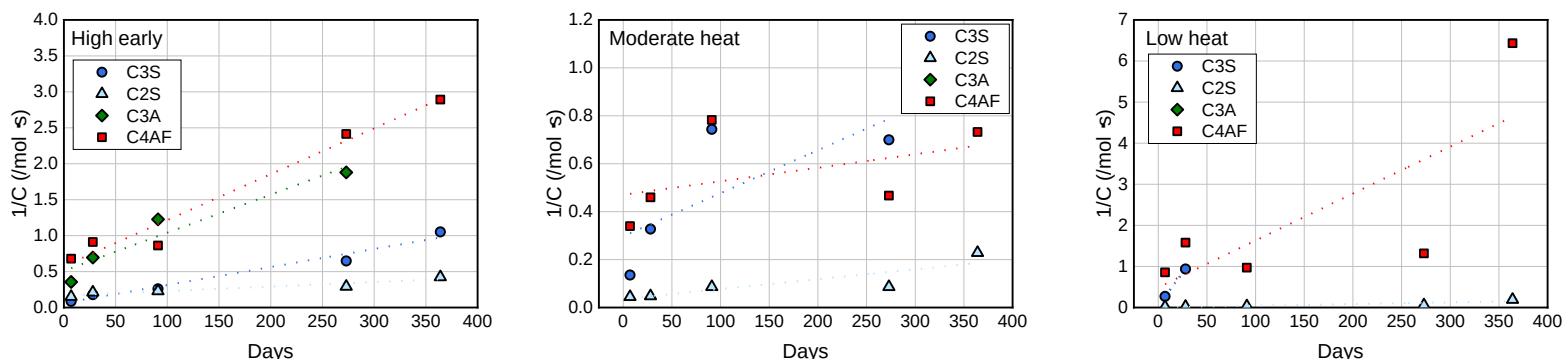


図1 鉱物相全体に占める初期鉱物の割合の推移(左から早強(High early)、中庸熱(Moderate heat)、低熱(Low heat)ポルトランドセメント)

表1 鉱物相全体に占める初期鉱物の割合の推移の近似式と R^2 値

鉱物	High early		Moderate heat		Low heat	
	近似式	R^2	近似式	R^2	近似式	R^2
C ₃ S	$1/C = 0.0628 + 0.0025t$	0.97	$1/C = 0.2975 + 0.0018t$	0.54	$1/C = 0.0484 + 0.0317t$	1.00
C ₂ S	$1/C = 0.1666 + 0.0006t$	0.90	$1/C = 0.0361 + 0.0004t$	0.74	$1/C = 0.0031 + 0.0004t$	0.77
C ₃ A	$1/C = 0.5110 + 0.0053t$	0.93	-※	-	-※	-
C ₄ AF	$1/C = 0.5779 + 0.0064t$	0.97	$1/C = 0.4704 + 0.0006t$	0.22	$1/C = 0.4902 + 0.0114t$	0.58

- 初期鉱物が異なるセメントでは近似式の傾きが異なった
- 初期鉱物の割合の推移は、初期鉱物比によって異なった
- 廃棄物を混練するとセメントの初期鉱物相は変化することが想定されるが、初期鉱物相が異なるセメントでは鉱物相変遷の速度が同一にならないため、廃棄物を混練したセメントの長期挙動に関する実験値の取得が必要になる

※初期鉱物であるC₃Aは反応に使用されて1d以降では観察されなかったため、濃度変化を算出できなかった

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

A) 加速試験による長期変質の評価

③ まとめ

■ これまでの成果

- 標準条件と加速条件で生成した鉱物を比較して加速度合いを算出した
- 加温養生試験
加温によって別の反応が生じることはなく、加速度合いを評価可能であった
例えば、AAM(M)固化体：Faujasite(フォージャサイト)の標準を基準とした加速度：46.7倍で50℃、304倍で80℃
- 促進中性化試験
セメント固化体：Vaterite(バテライト)の標準条件と基準とした加速度：3.1倍
- 白華試験
✓ AAM(MB40)固化体で通過水分量の増加に伴い、Faujasite(フォージャサイト)のピークが増大
- 鉱物相変遷の指標となる鉱物の調査
初期鉱物相の種類が同一であってもその比が異なるセメントでは、鉱物生成速度が異なる
- 2021年度に抽出した加速試験方法に対して、標準条件で長期間保管した固化体等との比較結果を提示した

■ 課題

- 標準条件で変化が見られない固化体は、試験期間の長期化又は評価方法の見直しが必要
- 白華試験において固化体種類ごとの通過水分量を揃えることが難しい
- 廃棄物入り固化体の長期挙動評価には、固化体種類や廃棄物を想定した実験値取得が必要

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

① 非晶質相の変遷鉱物相の調査

固化体中で見られる非晶質相の組成領域での安定性に関する情報を整理する

② 合成した非晶質相の結晶化試験

異なる温度条件下で封緘養生した非晶質シリケート水和物に対してXRD測定や構造分析を行い、生成した結晶質鉱物の種類と量、構造の変化などの経時的なデータを取得する。得られたデータから、変化の速度(結晶化速度)について検討する(図1)

加速期間: 2,6,10 hr、1,2,3,5,7,14,28 d、3,6,9,12 mまで

③ 合成した非晶質相を原料としたバルク試験体の結晶化試験

2種類の構造が異なるゼオライト(FAU、GIS型)の生成を確認したN-A-S-Hについてバルク試験体を調製し、加温養生試験で結晶化を確認する

加速期間: 1,3,7,28,91 d

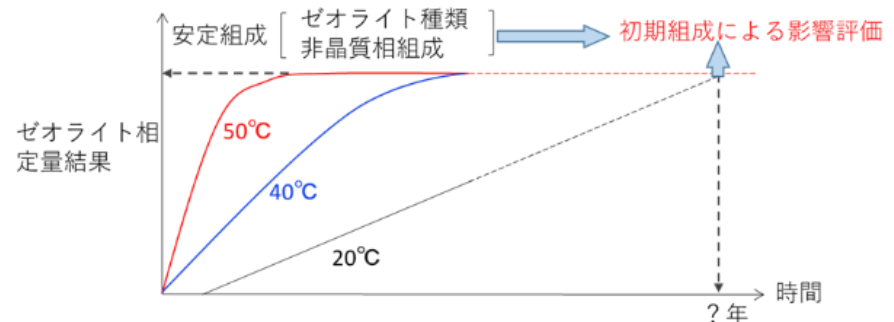


図1 非晶質相がゼオライト相に変化する時の反応速度の検討 (イメージ図)

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

① 非晶質相の変遷鉱物相の調査

- 2021年度事業で実施した試験において、AAM固化体の一部で比較的早期に非晶質相の結晶化（ゼオライト鉱物の生成）を確認
- 固化体中に存在する非晶質相部分の変化についての知見を得るため、時間・温度のみによる変質に着目（図1）し、非晶質相の変質に係る既往知見の整理と、非晶質相を用いた鉱物相変遷に関する試験を実施

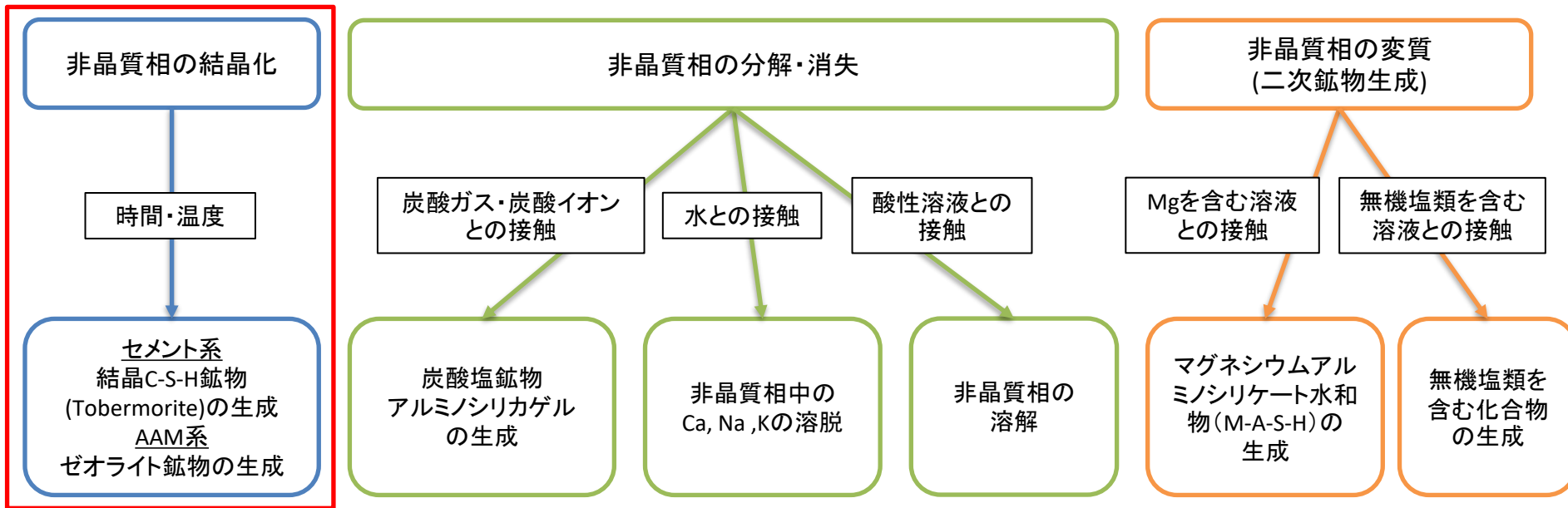


図1 固化体の長期的な変質によって想定される現象

本事業検討範囲

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

① 非晶質相の変遷鉱物相の調査

■ 非晶質相の変質に係る既往知見の調査

- 非晶質相から生成する可能性がある鉱物を明らかにするため、固化体中の非晶質相の組成と、同様の組成域での生成が知られている鉱物種について調査

【セメント系($\text{CaO}-(\text{Al}_2\text{O}_3)-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系)】

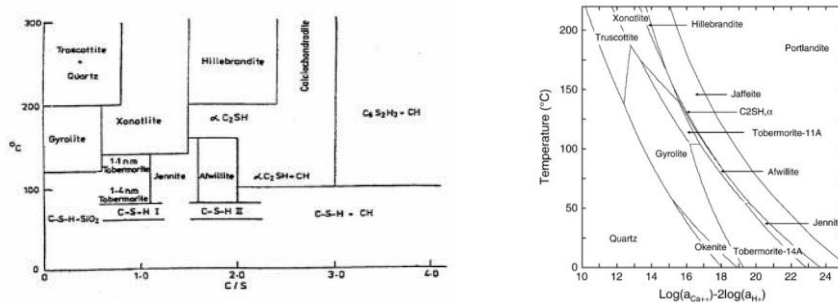


図1 C-(A)-S-Hの安定相図

(左: Atkinson et al., 1995; 右: Blanc et al., 2010)

- 100°C以下で安定なC-S-H鉱物は以下

初期 Ca/Si比	Ca rich	• Jaffeite (Ca/Si = 3.00)	100°C以下の 実験において 生成が報告
		• $\alpha\text{C}_2\text{SH}$ (Ca/Si = 2.00)	
		• Afwillite (Ca/Si = 1.50)	
		• Jennite (Ca/Si = 1.50)	
		• Tobermorite (Ca/Si = 0.83)	
	Si rich	• Gyrrolite (Ca/Si = 0.67)	

- C-A-S-Hの結晶化では、Alを取り込んだAl-Tobermorite(トバモライト)の生成が報告

【AAM系($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系)】

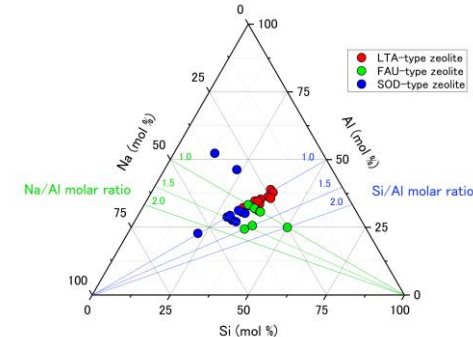


図2 AAMの組成比(Na, Al, Si)と生成するゼオライトの関係

- 生成するゼオライトは、Si/Al比の違いで以下の2つのグループに大別される
 - Si/Al比 = -1.0 $\Rightarrow$ LTA型、SOD型
 - Si/Al比 = 1.0-2.0 $\Rightarrow$ FAU型
- ゼオライト間でも安定性に差があり、ゼオライト間転換による骨格構造変化が生じる (LTA型 < SOD型、FAU型 < GIS型が安定)

※図2には、ゼオライト間転換途中のデータを含む可能性あり

- セメント系、AAM系ともに、非晶質相の初期組成比の違いが、生成する鉱物の種類に影響
- 実験上の目標組成比: セメント系 (Ca/Si比 = 0.8, 1.5, 3.0)、AAM系 (Si/Al比 = 1.2, 1.5, 1.8)

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

② 合成した非晶質相の結晶化試験 a. 非晶質相の結晶化試験方法

- 反応を加速させるため、合成した非晶質相を加温して、鉱物相の変化を確認(表1、図1)
- 2022年度の結果から、N-A-S-Hでは結晶化が速く、C-A-S-Hでは結晶化が遅かったため、2023年度は試験期間を拡張して観察した

表1 非晶質相の結晶化試験条件

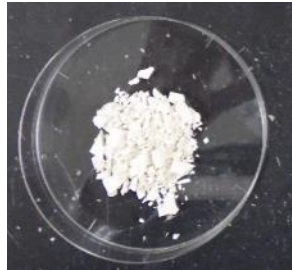
試験名称	評価項目	試料状態	温度 [°C]	養生	測定項目	試験期間※2,3
加温	結晶相の生成	粒状 (粗砕品)	20 50 80	合成した非晶質相を PET/AL/PEラミネート 袋内に密封	XRD分析 顕微ラマン分光※1	20°C: 1、3、6、9、12 m、長期 50°C: 1、2、3、5 d、1、2 w、1、3、6、12 m、長期 80°C: 2、6、10 hr、1、2、3、5 d、1、2 w、 1、3、6、12 m、長期

※1既往知見の少ないN-A-S-Hについては、結晶化による構造変化を確認するため、いくつかのサンプルを抽出し、分析を実施

※2下線 : 2023年度に実施

※3下破線 : 2023年度にN-A-S-H系のみで実施

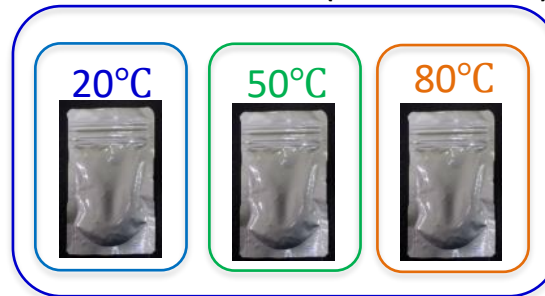
合成した非晶質相
(未乾燥・粗砕品)



所定量を
PET/AL/PE
ラミネート
袋内に密封



結晶化試験開始(混練後28 d)



結晶化試験後の
鉱物相の確認

初期試料の鉱物相確認

図1 結晶化試験方法のフロー

N-A-S-H合成方法の違い

N-A-S-H①: 純薬合成Al-Siゲルを使用

N-A-S-H②: メタカオリンを使用

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

② 合成した非晶質相の結晶化試験 b. C-A-S-Hの変化(1/2)

- 結晶化試験前後の試料のXRD分析結果の比較により、C-A-S-Hの変化を確認
(Ca/Si比= 0.8, 1.5, 30、80°C条件のみ掲載)

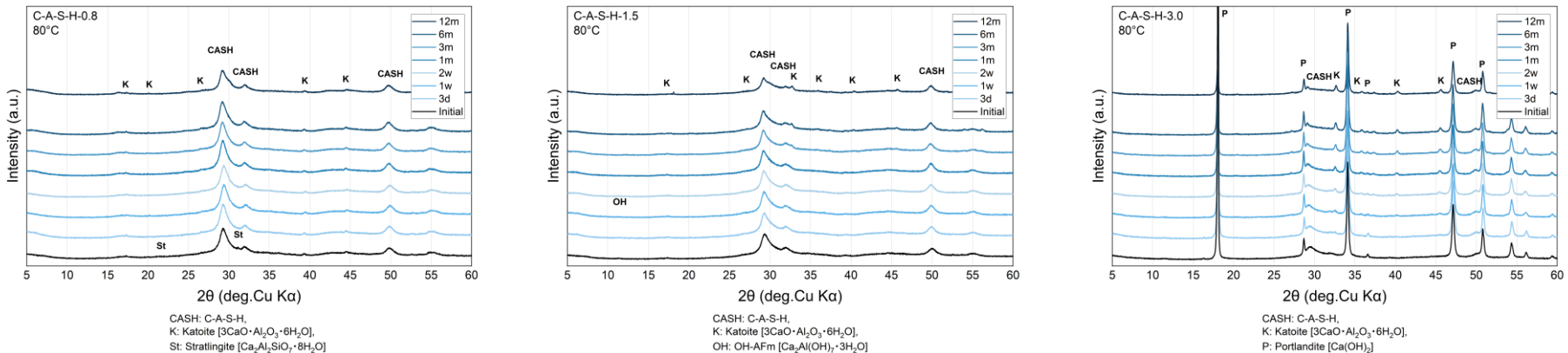


図1 C-A-S-H試料のXRD測定結果(左: Ca/Si=0.8、中: Ca/Si=1.5、右: Ca/Si=3.0)

- Ca/Si 比 = 0.8、1.5では、合成直後の試料でC-A-S-Hの生成と微量のAl入り鉱物(Katoite(カトアイト)、Stratlingite(ストラトリンガイト)、Al系鉱物(OH-AFm))の存在を確認
 - Ca/Si比 = 3.0では、C-A-S-Hの生成と微量のAl入り鉱物(Katoite(カトアイト))に加えて、Portlandite(ポルトランダイト)の存在を確認
 - 試験温度(20,50,80°C)に関わらず、12 mまでC-A-S-Hのピークに大きな変化は確認されなかった
 - 50°C、80°C条件では、試験期間の経過とともに、Stratlingite(ストラトリンガイト)とAl系鉱物(OH-Afm)のピークが減少、消失した一方、熱力学的により安定なKatoite(カトアイト)のピークはより明瞭となっていた
- 加温により、Al入り鉱物の鉱物変化が加速されることが示された

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

② 合成した非晶質相の結晶化試験 b. C-A-S-Hの変化(2/2)

- 先行研究では、100℃以下の条件で結晶C-S-H鉱物(Tobermorite(トバモライト)等)の生成が報告されているため、結晶化が確認できなかった本試験との試験条件の違いを検討した

表1 先行研究と本試験での試験条件の比較

	本試験	Cong and Kirkpatrick (1996)	Glasser et al. (2003)	原 (2000)	松井 (2017)	斎藤ら (2021)	Wang et al. (2022)
トバモライトの生成	なし	あり					あり
試験条件	合成C-A-S-Hを密閉袋内で養生	出発物質と水を混合した懸濁状態で養生 (C-A-S-Hの合成と結晶化が連続的に生じる条件)					合成したC-A-S-Hを蒸気養生
Ca/Si比	0.8, 1.5, 3.0	0.9, 1.4	0.83～3.0	0.6～1.7	0.8	1.0	0.83
水/固体比 (水と水以外の成分の割合)	0.5～3 (合成時) 2～4 (結晶化試験開始時)	20 (合成、養生時)	10 (合成、養生時)	20 (合成、養生時)	10 (合成、養生時)	20 (合成、養生時)	10 (合成時)
温度	20, 50, 80℃	80℃	55℃	60～90℃	80℃	40℃	80℃
試験期間	～12 m	133, 355 d	730 d	10～100 d	7 d	14 d	6 hr

- Cong and Kirkpatrick (1996), Advanced Cement Based Materials., 3, 133-143.
- Glasser et al. (2003), Cement and Concrete Research, 33, 271-279.
- 原(2000), Journal of the society of inorganic materials, Japan 7, 133-142.
- 松井(2017), 無機マテリアル学会第135回学術講演会講演要旨集, 116-117.
- 斎藤ら(2021), セメント・コンクリート論文集, 75, 1, 10-17.
- Wang et al. (2022), Construction and Building Materials, 333, 127388.

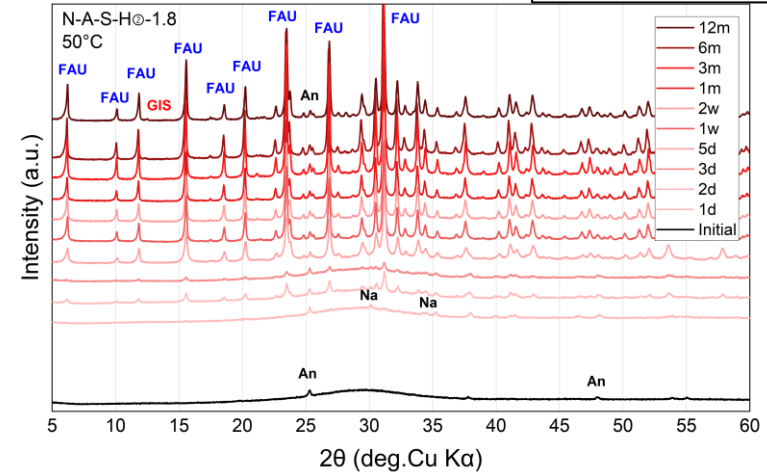
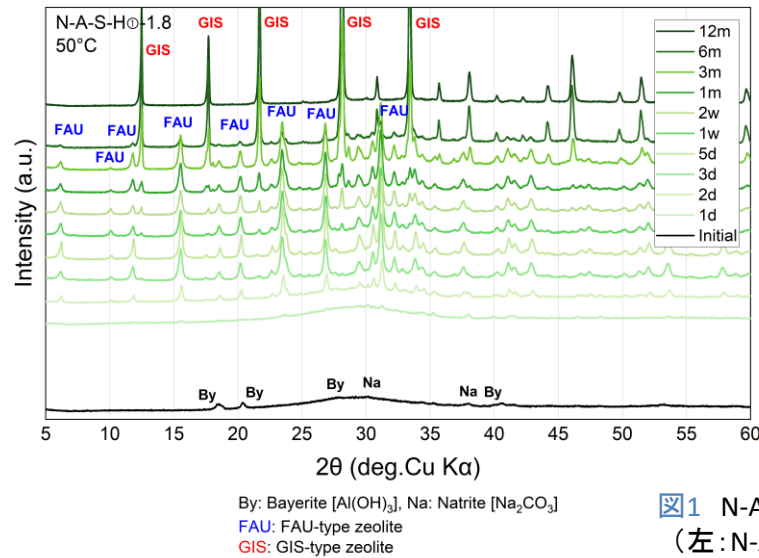
- 先行研究で設定されたCa/Si比や試験温度、試験期間は本研究と概ね同様であった
- 先行研究でのC-A-S-H合成時の水分量は、本試験での合成時の水分量の3～40倍程度と多く、本試験での結晶化試験開始時の水分量と比べても2～10倍程度多い条件であった (蒸気養生を行う場合は、加えて外部から蒸気としての水分供給がある)
- C-(A-)S-Hの結晶化は十分な水分が存在する条件下で生じると示唆

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

② 合成した非晶質相の結晶化試験 c. N-A-S-Hの変化

- 結晶化試験前後の試料のXRD分析結果の比較により、N-A-S-Hの変化を確認 (Si/Al比= 1.8のみ掲載)



FAU: FAU-type zeolite,
GIS: GIS-type zeolite
By: Bayerite $[\text{Al}(\text{OH})_3]$,
Na: Natrite $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$
An: Anatase $[\text{TiO}_2]$

図1 N-A-S-H試料のXRD測定結果
(左: N-A-S-H① 右: N-A-S-H②)

※¹N-A-S-H原料の違い

N-A-S-H①: 純薬合成Al-Siゲルを使用

N-A-S-H②: メタカオリンを使用

- 原料が異なる※¹N-A-S-H①/②いずれも、明確なピークが見られず、非晶質であった
- N-A-S-H①/②のいずれも、初期では時間経過とともにFAU型ゼオライトのピークが認められ、温度が高いほど早期に生成が確認された
- N-A-S-H①の50°C及び80°C、N-A-S-H②の80°Cでは、途中からFAU型ゼオライトのピーク強度が減少し、GIS型ゼオライトが新たに生成した
- 出発物質の違いによらず、結晶相の変遷は同様の傾向を示すことが分かった
- N-A-S-H①は、N-A-S-H②に比べ結晶化及び鉱物相変遷の速度が速いことが示唆された

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

② 合成した非晶質相の結晶化試験 d. N-A-S-Hの結晶化度合いの検討

- N-A-S-H①、②の中に生成した結晶相(FAU型ゼオライト、GIS型ゼオライト)の量の変化を評価した
 - ✓ 内部標準物質として添加したRutile(ルチル[TiO_2])に対する各ゼオライトのピーク面積比を評価に使用

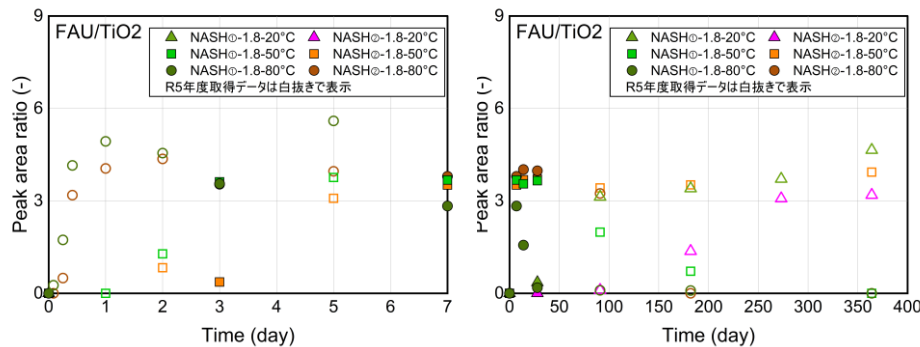


図1 FAU型/Rutileピーク面積比の経時的変化
(左: 1 wまでを拡大、右: 試験全期間)

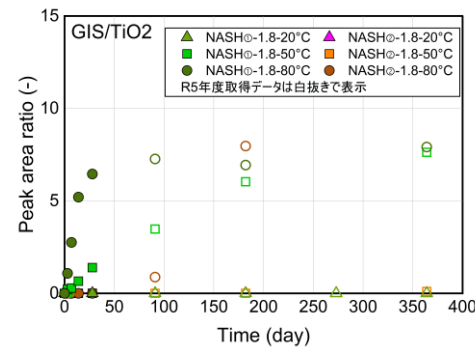


図2 GIS型/Rutileピーク面積比の経時的変化 (試験全期間)

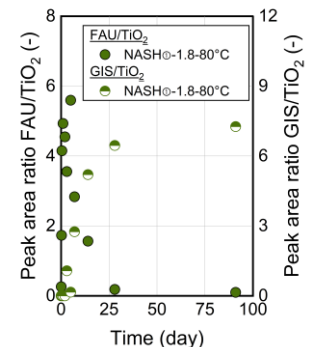


図3 FAU型とGIS型の経時的変化の比較

表1 非晶質相結晶化試験で生成したゼオライトの結晶化傾向

試験温度	FAU型ゼオライト(図1)	GIS型ゼオライト(図2)
20°C	28 d以降で増加傾向	～12 mでは生成せず
50°C	7 dまでに生成し、以降変化なし N-A-S-H①では、28 d以降減少傾向	N-A-S-H①では2 d以降で増加傾向 N-A-S-H②では12 mでわずかに確認
80°C	1 d以内に生成し、その後減少傾向	N-A-S-H①では3 d以降で増加傾向、91 d以降変化なし N-A-S-H②では91 d以降で増加傾向

- N-A-S-H①、②で生成時期に差はあるが、FAU型ゼオライトの結晶化過程は概ね同様であった(図1)
- GIS型ゼオライトの増加は、FAU型ゼオライトの減少と対応して生じていることが示された(図3)
- GIS型ゼオライトはFAU型ゼオライトのゼオライト間転換によって生成したことを示唆した

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

② 合成した非晶質相の結晶化試験 e. 線形近似による結晶化速度および加速度合いの評価

- 線形近似により得られた結晶化反応の速度定数から、結晶化反応の加速度合いを評価した

表1 線形近似により得られた結晶化反応の速度定数kと
20℃を基準とした結晶化反応の加速度合い

試料	Si/Al 比	速度定数k [day ⁻¹]			結晶化反応の加速度合い	
		20℃	50℃	80℃	50℃/20℃	80℃/20℃
N-A-S-H ①	1.2	1.96E-02	5.53E-01	4.60E+00	28.2	235.1
	1.5	1.19E-02	4.99E-01	5.32E+00	41.8	445.6
	1.8	1.21E-02	1.81E+00	1.01E+01	150.1	835.9
N-A-S-H ②	1.5	1.11E-02	8.78E-01	4.66E+00	79.2	420.1
	1.8	1.10E-02	6.34E-01	4.44E+00	57.5	402.7

得られた速度定数kを
アレニウスプロット

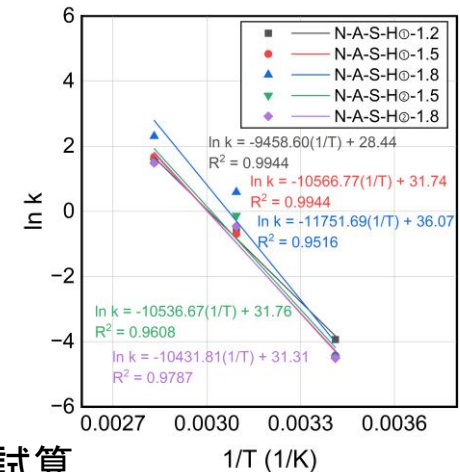


表2 FAU型ゼオライトの結晶化反応の活性化エネルギー E_a

試料	N-A-S-H①			N-A-S-H②	
	Si/Al=1.2	Si/Al=1.5	Si/Al=1.8	Si/Al=1.5	Si/Al=1.8
E_a [kJ/mol]	78.64	87.86	97.71	87.61	86.74

結晶化反応の
活性化エネルギーを試算

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

図1 FAU型ゼオライトの
結晶化速度定数kの
温度変化

- 試料ごとに多少のばらつきがあるが、FAU型ゼオライトの結晶化反応は50℃では20℃の数十倍程度、80℃では20℃の数百倍程度、加速されていることが示された(表1)
- 本試験でのFAU型ゼオライト結晶化反応の見かけの活性化エネルギー試算値は、水熱処理によるFAU型ゼオライト結晶化時の活性化エネルギーの報告値(62.5~72kJ/mol)¹⁻³⁾よりも高い傾向にあった(表2)

1) Zhdanov & Samulevich (1980) Proceedings of the fifth international conference on zeolites, Naples, Italy.

2) Cundy & Cox (2003) Chem. Rev., 103, 3, p.663-702. 3) Yang & Navrotsky (2002) Microporous Mesoporous Mater., 52, 2, p.93-103.

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

③ 合成した非晶質を原料としたバルク試験体の結晶化試験 a. バルク試験体の結晶化試験

- ゼオライトへの結晶化の振る舞いを外部環境をパラメータとして評価するためバルク試験体による結晶化試験を実施
- これまでに実施した粉末試料での結晶化試験と比較する
- 異なる環境条件で結晶化試験を実施することで、結晶化に及ぼす水分の影響も検討
 - ✓ 封緘養生
(外部からの水分供給が無く、試験体に含まれる水分のみが存在)
 - ✓ 真空乾燥＋気中養生
(自由水を失った乾燥状態)
- 試験条件等について予察検討を行い、試験に反映した
 - ✓ 事前に冷却した材料を使用することで試料の急結を抑制
 - ✓ 現実的に試験可能な試験体サイズ及び加工方法を選定(図1)

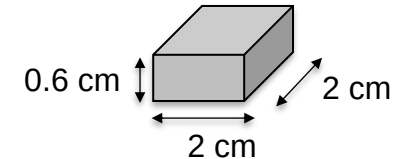
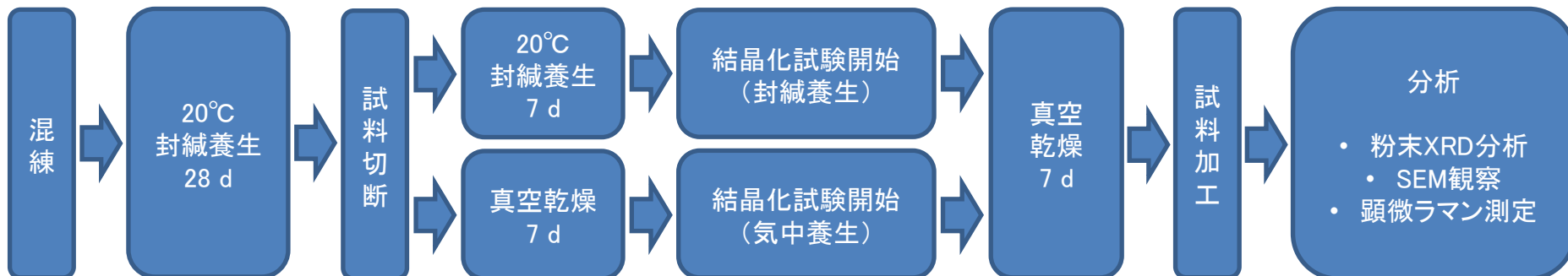


図1 バルク試験体寸法

試験の流れ



4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

③ 合成した非晶質を原料としたバルク試験体の結晶化試験 b. 試験水準

- 先行実施した非晶質相の結晶化試験の結果を参考に、バルク試験体の結晶化試験水準を設定

✓ バルク試験体の結晶化試験実施水準

表1 バルク試験体の結晶化試験水準表

試料	養生方法	Si/Al比	温度	試験期間					
				Initial	1 d	3 d	7 d	28 d	91 d
N-A-S-H①	- 封緘養生 - 真空乾燥＋気中養生	1.2	20℃	○			○	○	○
			50℃		○	○	○	○	
			80℃		○	○	○	○	
		1.5	20℃	○			○	○	○
			50℃		○	○	○	○	
			80℃		○	○	○	○	
		1.8	20℃	○			○	○	○
			50℃		○	○	○	○	
			80℃		○	○	○	○	
N-A-S-H②		1.8	80℃	○	○	○	○	○	

✓ 試験開始時の試料中の水/固体比

28 d封緘養生後の試料における、500℃加熱による減量を試料中に含まれる水分量とし、28 d封緘養生後から試験開始までに生じた重量変化は水分量の変化によると仮定して推定

- 封緘養生 : 0.79～0.85 (28 d封緘養生試料と同等)
- 真空乾燥＋気中養生 : 0.29～0.39 (真空乾燥により試料中の水分が減少)

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

③ 合成した非晶質を原料としたバルク試験体の結晶化試験 c. 粉末XRD分析

○ 結晶化試験後のバルク試験体を粉砕し、XRD分析を実施

表1 バルク試験体において同定されたゼオライト鉱物一覧(封緘養生試料)

試料	Si/Al 比	20°C			50°C				80°C			
		7d	28d	91d	1d	3d	7d	28d	1d	3d	7d	28d
N-A-S-H ①	1.2	—	—	FAU	—	—	FAU	FAU LTA	FAU LTA	FAU LTA	FAU LTA	FAU LTA GIS
	1.5	—	FAU LTA	FAU LTA	FAU LTA	FAU LTA	FAU LTA	FAU LTA	FAU LTA GIS	FAU LTA GIS	FAU GIS	FAU GIS
	1.8	—	FAU	FAU	FAU	FAU	FAU	FAU GIS	FAU GIS	FAU GIS	FAU GIS	GIS
N-A-S-H ②	1.8								FAU	FAU	FAU	FAU GIS

—: ゼオライト未生成、FAU: FAU型ゼオライト、GIS: GIS型ゼオライト、LTA: LTA型ゼオライト

真空乾燥+気中養生試料では全ての試料でゼオライトが生成しなかったため、掲載しない

FAU: FAU-type zeolite,
GIS: GIS-type zeolite,
AH: Aluminium hydroxide [Al(OH)₃],
Na: Natrite [Na₂CO₃],
T: Thermonatrite [Na₂CO₃·H₂O]

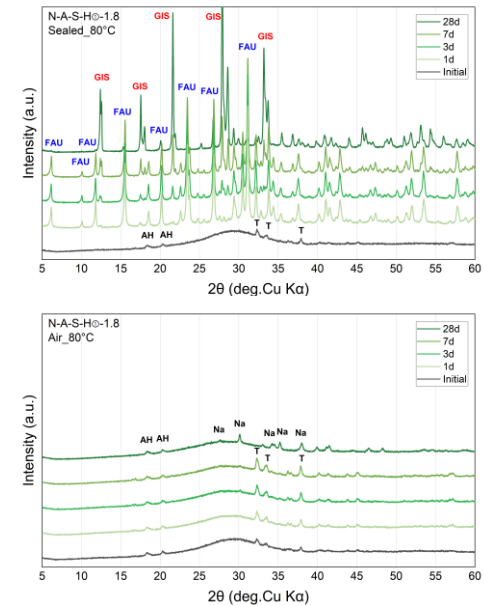


図1 結晶化試験後試料のXRD分析結果
(Si/Al=1.8, 80°C)

(上: 封緘養生、下: 真空乾燥+気中養生)

- 封緘養生試料では、全ての温度条件においてゼオライトが生成した
 - 粉末試料での試験では見られなかったLTA型ゼオライトが見られた
 - 粉末試料での試験と同様に、時間経過とともにFAU型が減少しGIS型が増加する傾向も見られた
- 真空乾燥+気中養生試料では、いずれの条件においても結晶化は生じなかった
 - 水分量が結晶化の重要因子であることが示唆された

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

③ 合成した非晶質を原料としたバルク試験体の結晶化試験 d. SEM観察

- 結晶化試験前後でのバルク試験体の微細構造の変化を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察

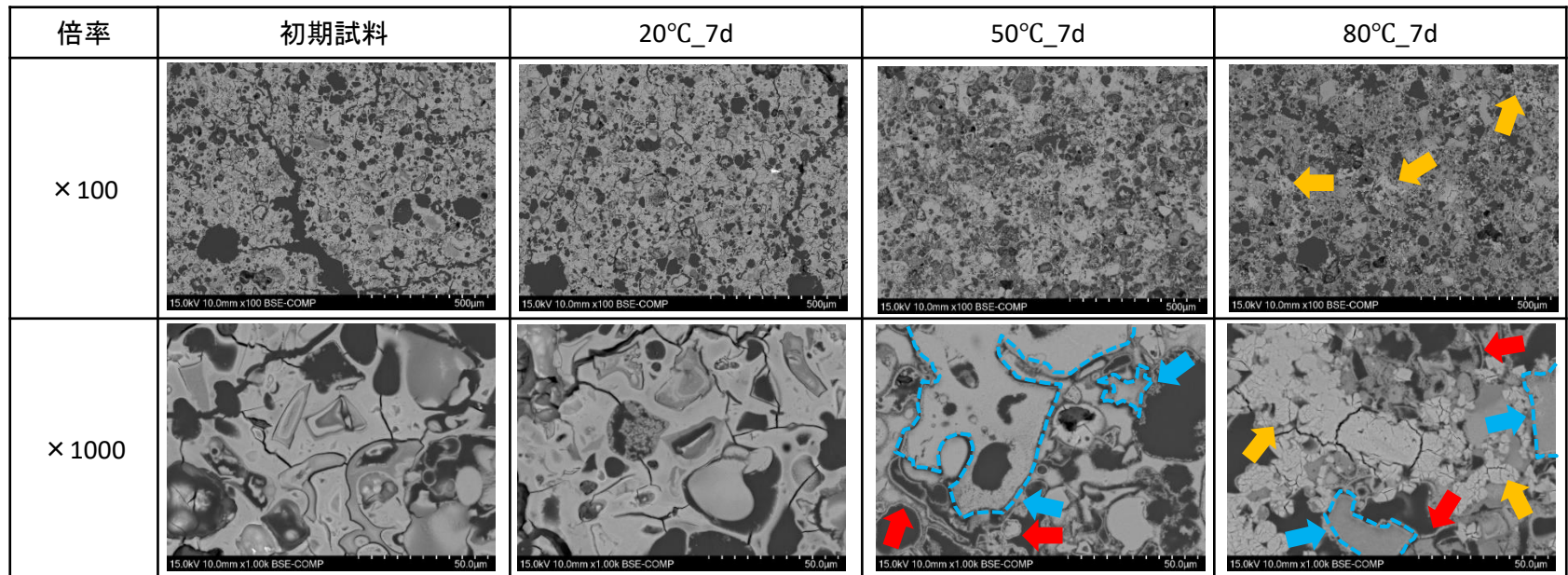


図1 SEM観察結果(反射電子像_N-A-S-H①-Si/Al=1.8-封緘養生試料)

- N-A-S-H①は混練直後に急結したため、初期試料の時点で空隙(黒い部分)が多く確認された
 - 20°C_7 d試料では、初期試料から大きな形態の変化は見られなかった
 - 50°C_7 d試料と80°C_7 d試料では、組織の細分化、数μm厚の膜状組織の形成(→)、微細粒子の形成による組織内部の多孔化(→)等の形態変化が確認された
 - 80°C_7 d試料では、白く明るい領域(→)が偏在する様子も確認された(GIS型ゼオライトの可能性)
- XRD結果から、これらの変化はゼオライト生成によるものと示唆されているが、SEM観察の結果からはゼオライトを特定できなかった

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

③ 合成した非晶質を原料としたバルク試験体の結晶化試験 e. 顕微ラマン分光分析

- 結晶化によるゼオライトの分布を明らかにするために、結晶化試験後のバルク試験体の顕微ラマン分光分析(面分析)を実施
- 841点の分析結果からFAU型ゼオライトを示す 500 cm^{-1} 付近、又はGIS型ゼオライトを示す 478 cm^{-1} 付近のラマンシフトを選択し、各ピーク強度又はピーク強度比で色分けしてマッピングした(図2,3)

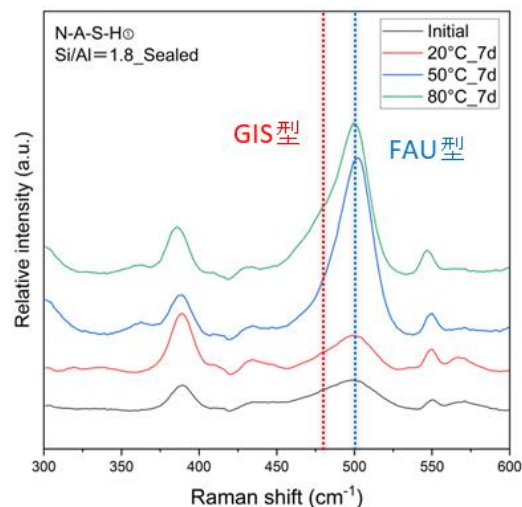


図1 測定面(140×140 μm , 841点)における平均ラマンスペクトル

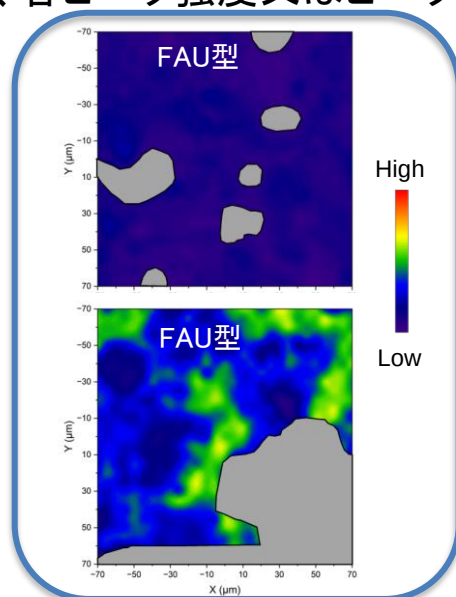


図2 ラマンマッピング結果
(上:20°C_7 d試料, 下: 50°C_7 d試料)

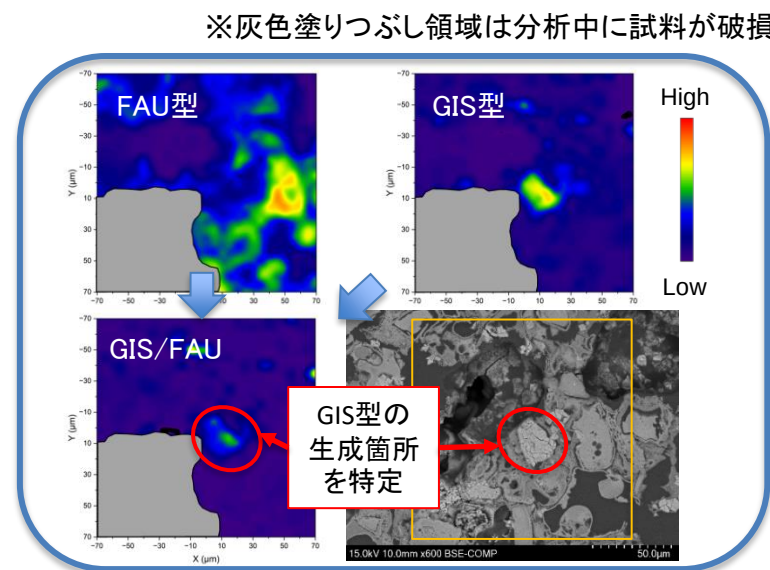


図3 ラマンマッピングおよびSEM観察結果(80°C_7 d試料)
(上段左:FAU型, 右: GIS型; 下段左:GIS/FAU比, 右:SEM像)

- 50°C_7 d試料では、測定面全体で 500 cm^{-1} 付近のピークが初期試料よりも大きく、鋭く変化(図1, 2)
 - FAU型ゼオライトは試料中に一様に生成しているものと考えられる
- 80°C_7 d試料では、FAU型が測定面全体で生成、GIS型ゼオライトが測定面の中に点在(図3)
 - GIS型ゼオライトがFAU型ゼオライトのゼオライト間転換によって生成したことを示唆し、XRD分析結果と整合

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

B) 非晶質相の変化及び変化速度に関する検討

④ まとめ

■ これまでの成果

- 非晶質相の組成と生成する結晶相の関係について文献調査を行い、初期組成が生成する結晶相の種類に影響を及ぼすことを確認
- 非晶質シリケート水和物の合成方法を調査し、それぞれ目標組成比の非晶質シリケート水和物を合成できた。合成した非晶質相の結晶化試験を行い、N-A-S-Hにおいては、結晶相として生成するゼオライトの変遷が出発物質の違い(N-A-S-H①と②)や初期組成比(Si/Al比)によらず、同様の傾向を示すことが分かった
- FAU型ゼオライトおよびGIS型ゼオライトは、加速度評価の指標鉱物候補と考えられ、特にFAU型ゼオライトの結晶化速度および加速度合いは線形近似により評価することができた
- 気中養生したN-A-S-H試料では全ての試料で結晶化が生じず、試料に含まれる水分量が結晶化の重要因子であることが示唆された
- バルク試験体に対して顕微ラマン分析やSEM/EDS分析を行うことで、結晶化により生成したゼオライトの種類を区別して、分布等を可視化できることが示された

■ 課題

- C-A-S-Hにおいては、試験期間(～12 m)内での結晶C-A-S-H相(Al-Tobermorite(トバモライト)等)の生成が確認できず。既往文献との比較から、C-A-S-Hの結晶化においては、一定以上の水分が存在する条件が必要であると示唆
- N-A-S-Hにおいては、比較的結晶化速度が遅いGIS型ゼオライトは、12 m時点では未だ結晶化の途中段階と予想。結晶化速度や加速度合いの評価には、より長期のデータ取得が必要

C) 放射線による長期変質の評価

固化体を浸漬した状態で蒸留水にUV光を一定期間照射して、固化体表面に生じる変質を比較・評価

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

① 過酸化水素水を用いた変質模擬試験

■ 試験方法

- 過酸化水素水に固化体を一定期間浸漬し、変質を観察した
- 2022年度の結果では1 mで変質が見られなかったため、2023年度は試験期間を最大6 mまで拡張

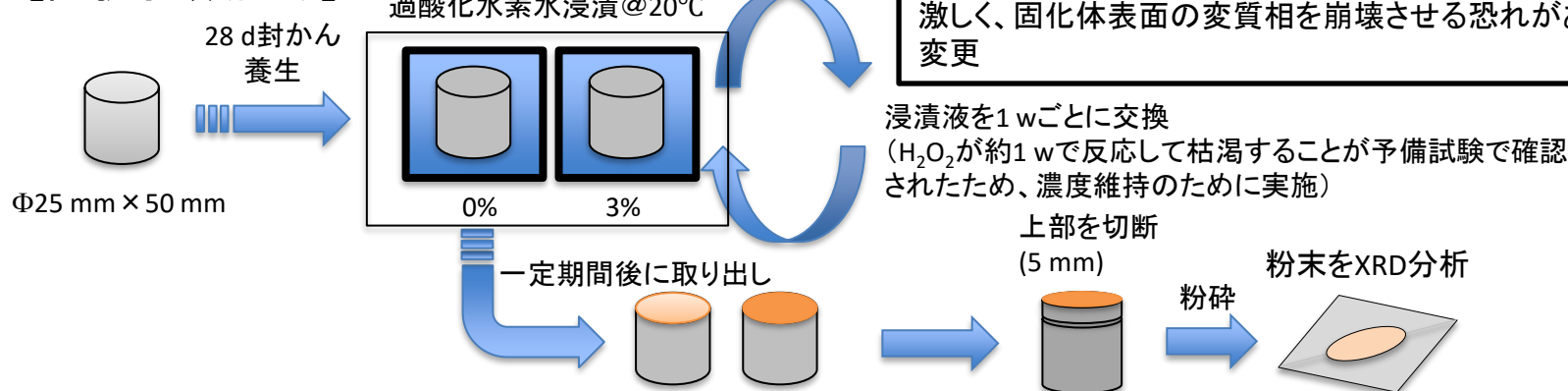
【試験条件】

- ✓ 固化体種類 : セメント固化体、AAM(M)固化体(Φ25 mm × 50 mm)
- ✓ 浸漬液 : 浸漬液量493 mL(H_2O_2 の初期濃度はそれぞれ0%、3%)
- ✓ 浸漬期間※ : 1、2、3、4、12、24 w
- ✓ 分析項目 : 固相 XRD分析、圧縮強度 固化体が受けた影響の確認
: 液相 H_2O_2 濃度、pH 固化体との反応による消費の有無及びそれに伴うpH変化

※打設後28 dで浸漬試験開始

※太字+下線: 2023年度実施

【試験手順(図1)】



2022年度と2023年度の変更点

影響を受ける面を限定するため、2022年度は固化体上面以外を塗装したが、浸漬(過酸化水素)によって劣化することが分かったため、2023年度は塗装は実施なし

2022年度は浸漬液の過酸化水素濃度を10%としたが、気泡発生が激しく、固化体表面の変質相を崩壊させる恐れがあったため、3%に変更

図1 変質模擬試験の試験手順

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

① 過酸化水素水を用いた変質模擬試験 a. 放射線照射で生成する活性種量と試験条件の整理¹⁹²

- 放射線照射で生成する活性種の量を文献情報から整理し、実施する変質模擬試験における試験条件の位置づけを確認

- ✓ 水の放射線分解によって生成する活性種の量をG値※を用いて算出(表1)

表1 水の放射線分解による活性種の生成量(γ線)

照射量	$-e_{aq}$	OH	H^+	H	H_2	H_2O_2
3 MGy	8.399×10^{-1}	8.399×10^{-1}	8.399×10^{-1}	1.866×10^{-1}	1.400×10^{-1}	2.177×10^{-1}
10 "	2.800	2.800	2.800	6.221×10^{-1}	4.666×10^{-1}	7.258×10^{-1}
30 "	8.399	8.399	8.399	1.866	1.400	2.177

※原子炉水化学ハンドブック参照

- ✓ 1週間での過酸化水素(H_2O_2)消費量を測定(図1)し、浸漬期間の積算線量を算出(表2)

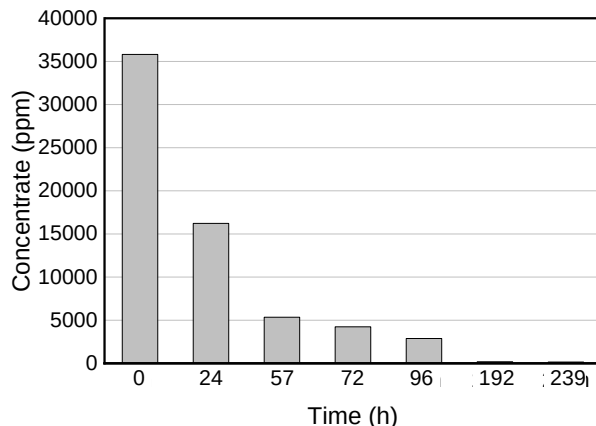


図1 H_2O_2 濃度の経時変化

表2 H_2O_2 消費量の経時変化と相当する積算線量の関係

		1 w (実測)	4 w (積算)	12 w (積算)	24 w (積算)
セメント 固化体	H_2O_2 消費量[mol]	0.508	2.030	6.091	12.182
	相当積算線量[MGy]	7.0	28.0	83.9	167.9
AAM(M) 固化体	H_2O_2 消費量[mol]	0.505	2.020	6.060	12.120
	相当積算線量[MGy]	7.0	27.8	83.5	167.0

- 1 wに一度、 H_2O_2 水を交換しながら浸漬することで、24 w(6 m)でセメント固化体で約168 MGy相当、AAM(M)固化体で約167 MGy相当のγ線照射で生じる H_2O_2 に相当

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

① 過酸化水素水を用いた変質模擬試験 b. 外観変化

- 所定の期間浸漬を行った後の固化体外観の変化と期間中の累積 H_2O_2 消費量を整理(表1)

セメント固化体

表1 固化体外観の経時変化

AAM(M)固化体

	7d (1week)	28d (4week)	84d (12week)	168d (24week)	7d (1week)	28d (4week)	84d (12week)	168d (24week)
H_2O_2 濃度 0%								
H_2O_2 濃度 3%								
累積 H_2O_2 消費量[mol]	0.508 (実測値)	2.030 (積算値※)	6.091 (積算値※)	12.182 (積算値※)	0.505 (実測値)	2.020 (積算値※)	6.060 (積算値※)	12.120 (積算値※)
相当積算 線量[MGy]	7.0	28.0	83.9	167.9	7.0	27.8	83.5	167.0

※予備試験の結果、1 wで H_2O_2 が消費されることを確認したため、濃度維持のため1 w単位で液交換を実施
4,12,24 wにおける累積 H_2O_2 消費量は(1 wでの H_2O_2 消費量) × (浸漬週数) の積算により求めた

- H_2O_2 濃度3%

浸漬直後から気体が発生 ⇒ GC分析により酸素と同一

セメント固化体: 固化体表面が黄褐色に変色

AAM(M)固化体: 固化体表面が象牙色に変色し、浸漬直後から気泡により表面に欠けが発生

- H_2O_2 濃度0%

気体の発生、及び顕著な変色は無し

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

① 過酸化水素水を用いた変質模擬試験 c. 変色した固化体の分析

- 所定の期間浸漬を行った後のセメント固化体は黄褐色に変化していたため、変色部分のみを削り取ってXRD分析を実施

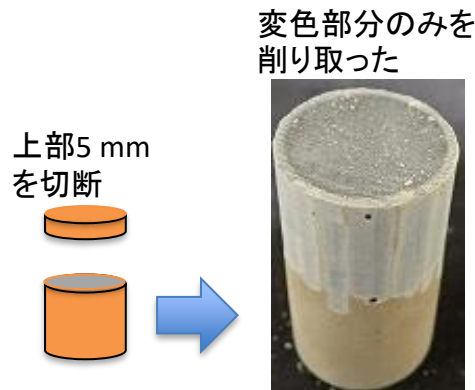


図1 過酸化水素浸漬試験後のセメント固化体
変色部分の採取方法

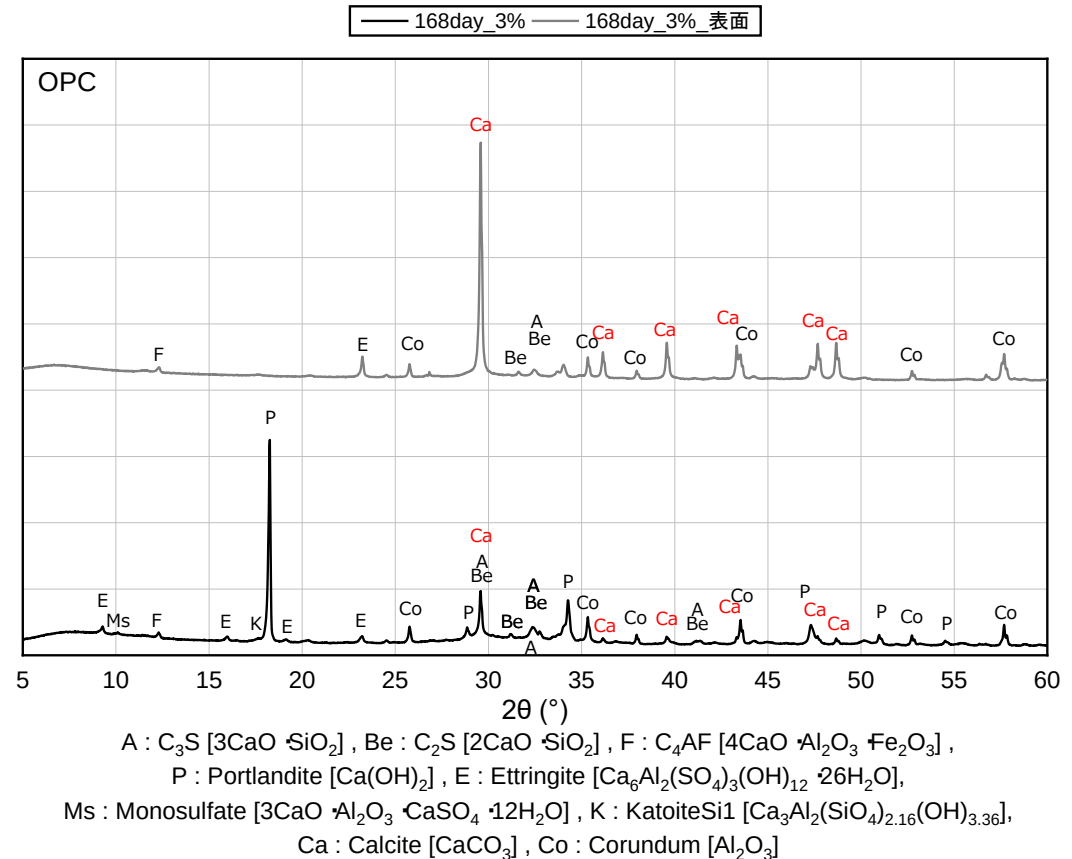


図2 過酸化水素浸漬試験後のセメント固化体変色部分のXRD回折パターン(浸漬期間24w)

- 黄褐色に変色した部分からはCalcite(カルサイト)のピークを確認(図2)
 - H_2O_2 への浸漬により、セメント固化体表面に炭酸カルシウム鉱物のCalcite(カルサイト)が生成

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

① 過酸化水素水を用いた変質模擬試験 d. 浸出後の固化体の圧縮強度と鉱物相の変化

- 浸出試験後の固化体の圧縮強度を測定(図1, 2)
- 浸出試験後の固化体の上部5 mmを切断し、粉碎したものをXRD測定(図3, 4)

✓ 圧縮強度

【浸漬期間: 1, 4, 12, 24 w】

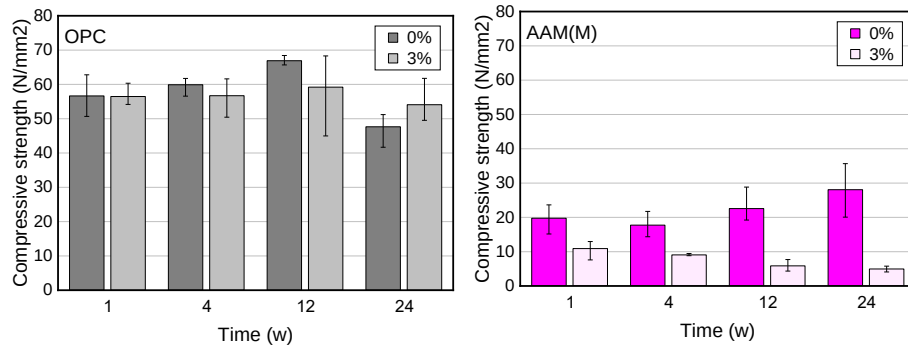


図1 浸漬後セメント固化体の圧縮強度

図2 浸漬後AAM(M)固化体の圧縮強度

✓ 鉱物相のX線回折

【浸漬期間: 1, 4, 12, 24 w】

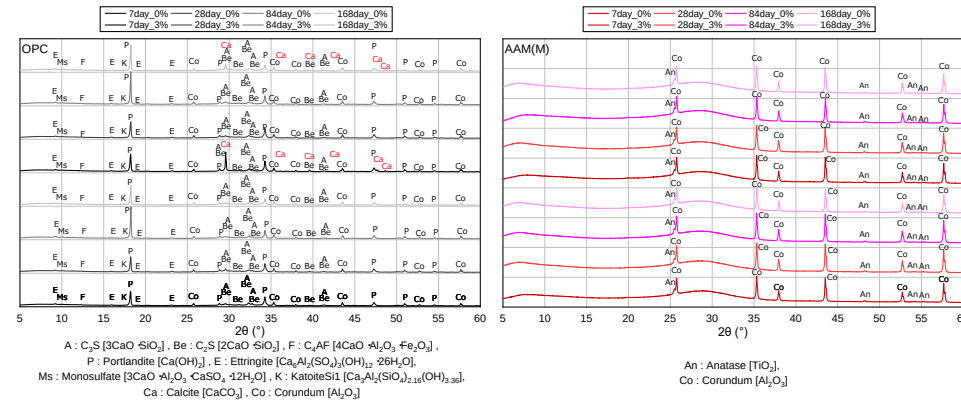


図3 浸漬後セメント固化体のXRD回折パターン

図4 浸漬後AAM(M)固化体のXRD回折パターン

- セメント固化体: H_2O_2 濃度3%では浸漬期間の経過に伴い、圧縮強度が低下する傾向が見られた
- AAM(M)固化体: H_2O_2 濃度3%では浸漬期間の経過に伴い、圧縮強度が徐々に小さくなったことを確認
- セメント固化体: 浸漬期間1 wと24 wの H_2O_2 濃度3%の条件でCalcite(カルサイト)を確認
- AAM(M)固化体: 浸漬期間の違いによる鉱物相の変化は見られなかった

➤ 過酸化水素水への浸漬により、セメント固化体の圧縮強度に低下し、Calciteのピークが生成したが、AAM(M)固化体では圧縮強度は低下したが、結晶構造には変化が見られなかった

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

① 過酸化水素水を用いた変質模擬試験 e. 浸出液の分析(pH、固化体からの浸出元素)

- 浸出期間中に過酸化水素水の交換を実施した前後のpHの経時変化を測定(図1,2)
- 1-4 wまでの浸出試験後の液相についてICP-AESで浸出した元素(Al, Ca, Na, K)を測定(図3,4)

✓ pH

【浸漬期間: 1, 4, 12, 24 w】

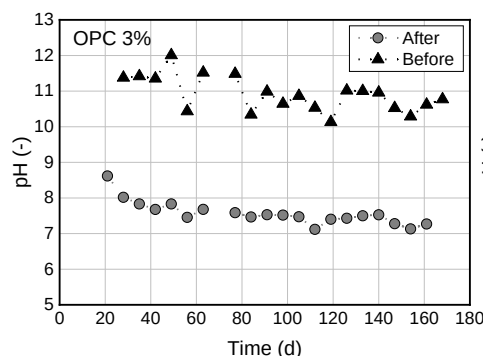


図1 浸漬液pHの経時変化
(セメント固化体)

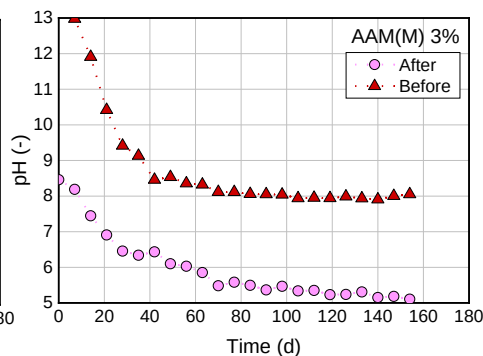


図2 浸出液pHの経時変化
(AAM(M)固化体)

✓ 浸出元素

【浸漬期間: 1, 2, 3, 4 w】

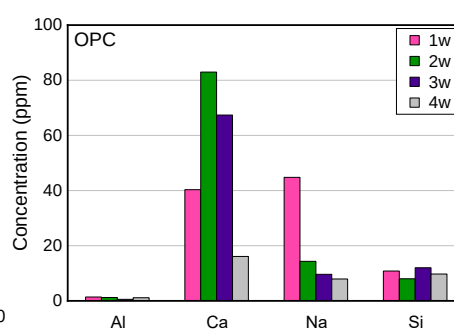


図3 浸漬したセメント固化体
からの浸出元素

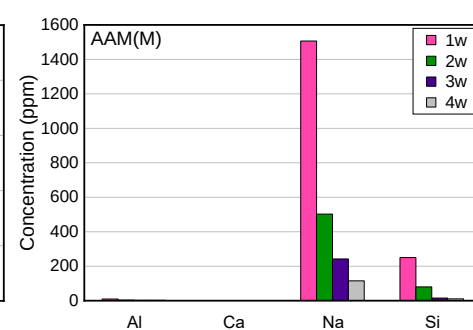


図4 浸漬したAAM(M)固化体
からの浸出元素

凡例 Before: 浸出液の液交換前に測定
After: 浸出液を新しい過酸化水素水に交換後に測定

- セメント固化体: 浸漬後1 wでpHが7-8から11まで上昇し、その傾向が試験期間終了時(6 m)まで継続した
- AAM(M)固化体: 試験開始後70 d程度でpHの上昇が横ばいになり、pH8で収束
- 過酸化水素水への浸漬期間を通して、セメント固化体からは浸出が継続しているが、AAM(M)固化体から最初の10 w程度で顕著に浸出していることが推察された
- セメント固化体: 主要成分であるCaが4 wまで継続して浸出
- AAM(M)固化体: Naの浸出量が突出して多いが、4 wまでで急激に低下(4 wのNa浸出量は1 wの1/10程度)
- セメント固化体からの主要構成元素の浸出はAAM(M)固化体と比較して緩やかに推移

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

② UV光を用いた変質模擬試験 a. 変質模擬試験

- 放射線による長期的な変質を模擬するため、UV照射によるヒドロキシラジカル $\cdot\text{OH}$ の生成を利用して、固化体を入れた水中にヒドロキシラジカルを生成させ、変質を確認

- ✓ 試験に用いるUV照射試験装置を設計・製作(図1)
- ✓ 予備試験として、水へのUV照射による $\cdot\text{OH}$ 生成を確認し、照射期間と生成量の関係进行评估

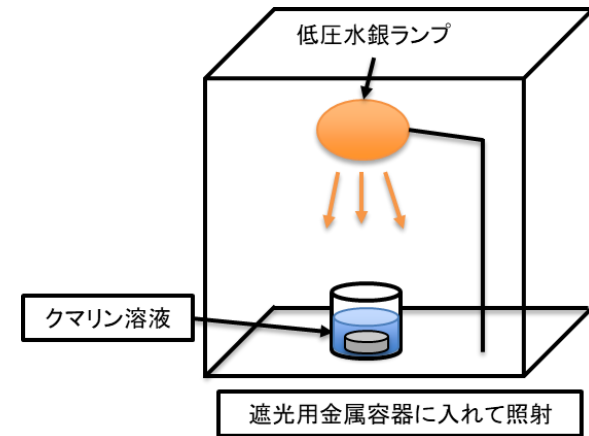


図1 UV照射試験装置

【予備試験条件】

- ✓ 光源: 低圧水銀ランプ(セン特殊光源(株)製 公称電力110 W)
- ✓ 浸出液: セメント固化体及びAAM(M)固化体を1 d純水に浸漬したもの
- ✓ ラジカル検出試薬: クマリン(図2)

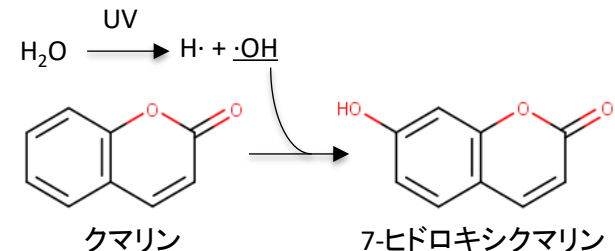


図2 UV照射による $\cdot\text{OH}$ 生成及びクマリンとの反応

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

② UV光を用いた変質模擬試験 b. 予備試験結果(装置内温度、UV光量分布、クマリンの減少) 198

○ 装置内の温度上昇を確認(図1,2)

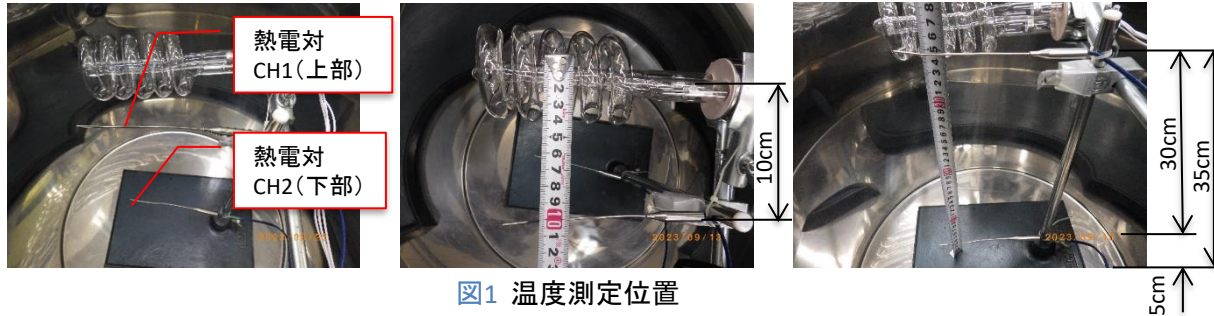


図1 温度測定位置

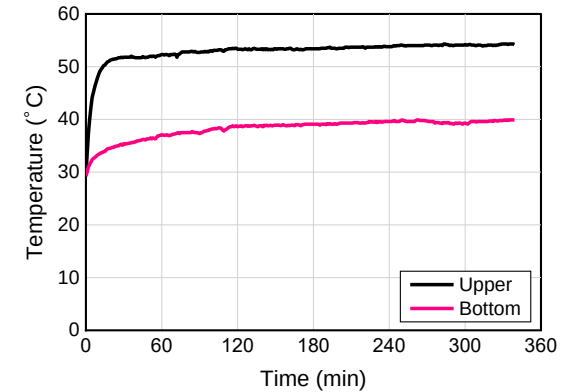


図2 装置内の温度変化

○ UV光量が均一であることを確認(図3)

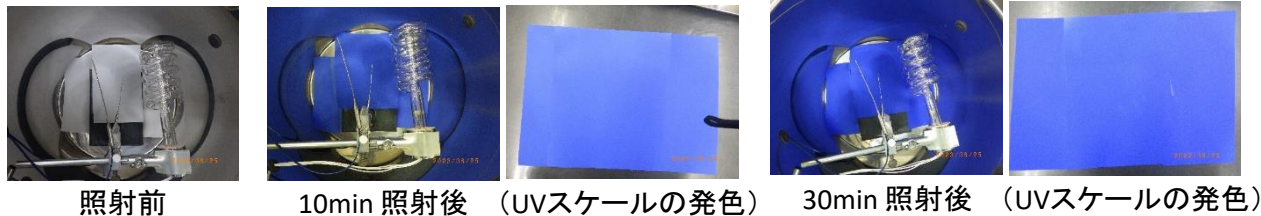


図3 UVスケールによる装置内のUV光量分布確認

- 装置内上部で55°C、下部で40°Cとなることを確認したため、浸出液の蒸発を防ぐため、容器をラッピングすることとした

○ UV照射時間の変化によるクマリンの減少

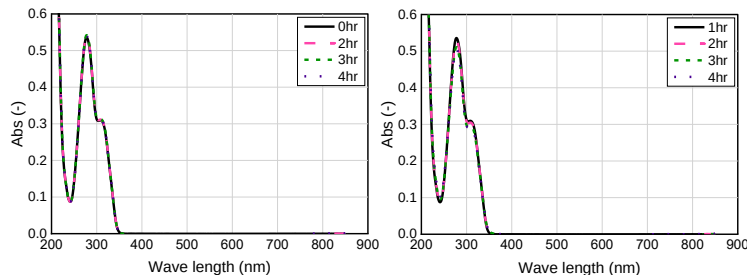


図4 室内照明

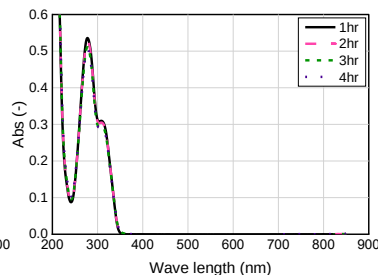


図5 UV照射
(セメント浸出液中)

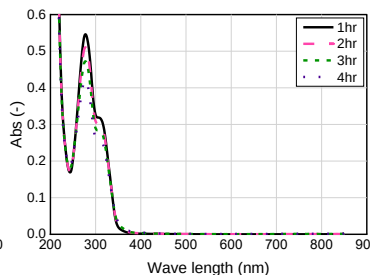


図6 UV照射
(AAM(M)浸出液中)

- 室内照明でクマリンは消費しない(図4)が、UV照射でクマリン消費を確認
- セメント浸漬液よりもAAM(M)浸漬液の方がクマリンの消費量が多い(図5,6)
- 浸出液の種類によってクマリン消費量(=ラジカル発生量)が異なることが分かった

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

② UV光を用いた変質模擬試験 c. 生成するヒドロキシラジカルと相当する積算線量の関係

- 照射時間に対するクマリンの減少量(図1,2)から相当する積算線量を算出 ※原子炉水化学ハンドブック参照

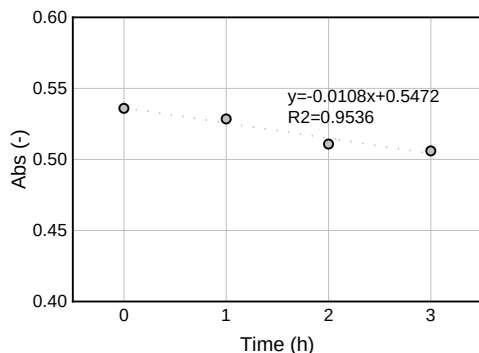


図1 照射時間に対するクマリン減少量
(純水中)

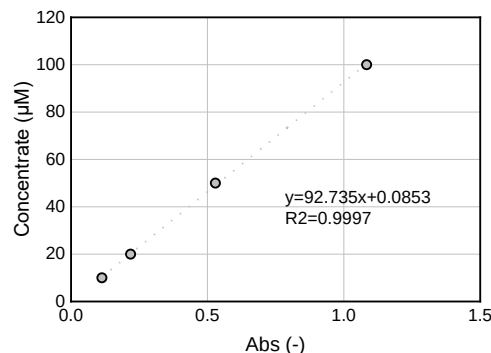


図2 クマリン溶液検量線

- ✓ 照射対象: クマリン溶液(50 μM/50mL)
- 照射によるクマリン減少速度: 0.0501 μmol/hr
 - 3kGyに対する・OH生成量は、 8.399×10^{-4} mol ※から放射線(γ線)照射の場合に相当する積算線量を計算(表1)

表1 クマリン減少量(=OH生成量)に相当する積算線量

	1 h	1 d	1 w
積算線量[MGy]	0.18	4.29	30.05

- セメント及びAAM(M)固化体浸漬液中でのヒドロキシラジカル生成量と積算線量の関係

表2 セメント及びAAM(M)固化体浸漬液中での積算線量

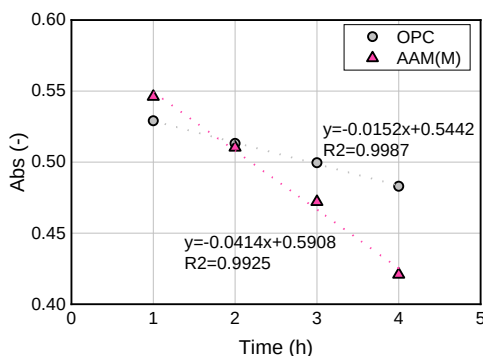


図3 照射時間に対するクマリン減少量
(セメント及びAAM(M)固化体浸漬液)

	1 h	1 d	1 w	4 w	相当する ・OH生成量 [mol]
セメント固化体浸漬液中での 積算線量 [MGy]	0.25	6.0	42.3	169.2	47
AAM(M)固化体浸漬液中での 積算線量 [MGy]	0.69	16.5	115.2	460.8	129

- クマリン濃度減少速度は純水中の傾き(0.0108)(図1)と比較して、セメント固化体浸出液中では1.4倍(0.0152)、AAM(M)固化体浸出液中では3.8倍(0.0414)になった(図3)
- 照射期間4 wではセメント固化体浸漬液中で169 MGy相当、AAM(M)固化体浸漬液中で460 MGy相当の・OHが生成(表2)

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

② UV光を用いた変質模擬試験 d. 変質模擬試験

- 放射線による長期的な変質を模擬するため、予備試験で算出した照射時間と相当する積算線量の関係を用いて、UV光照射の照射により固化体を入れた水中にヒドロキシラジカルを生成させ、変質を確認する

【試験条件】

- ✓ 固化体種類 : セメント固化体、AAM(M)固化体
- ✓ 試験期間 : 1, 2, 3, 4 w (打設後28 dで試験開始)
- ✓ 浸出液 : 純水
- ✓ 分析項目 : 固相分析 XRD分析 鉱物相の変化を確認

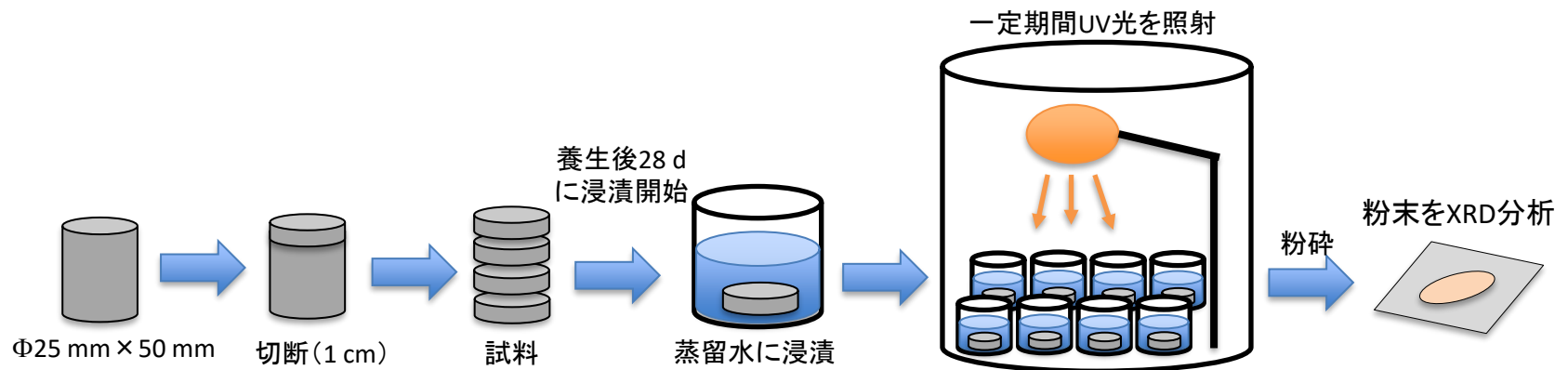


図1 UV照射試験の試験方法・手順の概要

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

② UV光を用いた変質模擬試験 e. UV照射後の固化体外観と鉱物相の変化

○ 所定の期間UV照射後の固化体に対して、外観観察及び粉碎してXRD測定を実施

✓ 固化体の外観変化

表1 固化体外観の経時変化

	0 d (0 w)	7 d (1 w)	14 d (2 w)	21 d (3 w)	28 d (4 w)
セメント 固化体					
AAM(M) 固化体					

✓ 鉱物相のX線回折

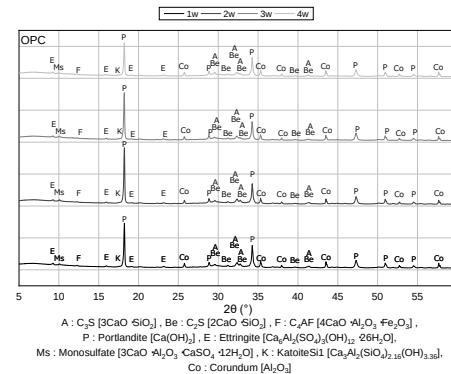


図1 UV照射後セメント固化体のXRD回折パターン

【照射期間: 1, 2, 3, 4 w】

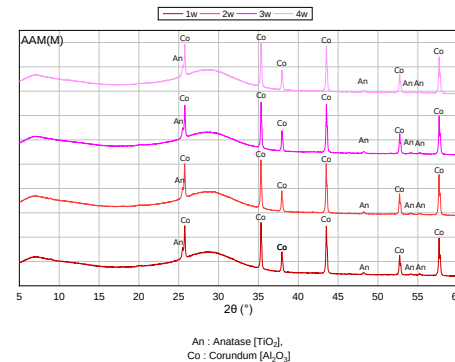


図2 UV照射後AAM(M)固化体のXRD回折パターン

【照射期間: 1, 2, 3, 4 w】

- セメント固化体は、照射期間が長いほど黒みを帯びたように見えるが、時間経過後（乾燥）では外観の変化は確認できなくなった
- AAM(M)固化体は、照射期間の変化による外観の変化は確認されなかった
- 4週間の照射後、セメント及びAAM(M)固化体の外観に変化は見られなかった

- セメント及びAAM(M)固化体ともに、UV照射後の鉱物相に変化は確認されなかった
- 本試験条件（最大照射期間: 4 w）においては、鉱物相の変化は確認されなかった

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

③ 放射線による長期変質評価試験結果

○ 放射線による長期変質模擬試験の結果をまとめる

表1 放射線による長期変質評価試験結果

	H ₂ O ₂ 浸漬試験	UV光照射試験
セメント 固化体	・浸漬期間24 w (H₂O₂消費量12 mol＝積算線量167 MGy相当) ・炭酸塩鉱物(カルサイト)の生成を確認 ・H₂O₂による圧縮強度の低下は見られず	・照射期間4 w (・OH生成量47 mol＝積算線量169 MGy相当) ・外観及び結晶相に変化なし
AAM(M) 固化体	・浸漬期間24 w (H₂O₂消費量12 mol＝積算線量167 MGy相当) ・結晶相に変化なし ・浸漬期間の経過に伴い、圧縮強度の低下を確認	・照射期間4 w (・OH生成量129 mol＝積算線量460 MGy相当) ・外観及び結晶相に変化なし

H₂O₂浸漬試験

- ・ セメント固化体に炭酸塩鉱物の生成が確認されたが、期間の経過に伴う圧縮強度の変化なし
- ・ AAM(M)固化体では結晶相に変化は見られなかったが、浸漬期間の経過に伴い圧縮強度が低下

UV光照射試験

- ・ セメント及びAAM(M)固化体のどちらにおいても、外観及び結晶相の変化なし
- 一部AAM(M)固化体のH₂O₂浸漬試験では圧縮強度の低下が見られたが、全体として結晶相の変化が見られなかったことから、より活性種量を増やすことで、放射線による影響の確認が必要

4.1.2(2) 固化体の長期的な安定性の検討

C) 放射線による長期変質の評価

④ まとめ

■ これまでの成果

- 放射線による長期変質を模擬するため、生成する活性種である H_2O_2 及び $\cdot\text{OH}$ に着目し、 H_2O_2 浸漬試験及びUV光照射試験を実施
 - H_2O_2 浸漬試験
 - ・ セメント固化体：炭酸塩鉱物の生成が確認されたが、期間の経過に伴う圧縮強度の変化なし
 - ・ AAM(M)固化体：結晶相に変化は見られなかったが、浸漬期間の経過に伴い圧縮強度が低下
 - UV光照射試験
 - ・ セメント及びAAM(M)固化体のどちらにおいても、外観及び結晶相の変化なし
- 各種放射線発生装置等を用いた照射試験を試行し、固化体の放射線による長期的な変質の再現結果を提示した

■ 課題

- 設定した試験条件においては鉱物相の変化が確認されず、より明確に変質を観察するためには、活性種量が不足している可能性が示唆された

○ 処理技術に関する用語の説明を示す(表1)

表1 処理技術に関する用語説明

用語	説明
低温処理	セメント固化又はAAM(Alkali-Activated-Material)固化処理のこと
硬化	セメント/AAMペーストが硬くなること (流動性が低下する)
固化	セメント/AAMペーストが固まること (流動性なし)
セメントペースト AAMペースト	廃棄物を含まないセメント/AAM母材のみで混練し、硬化前の状態のもの
セメント固化体(図1) AAM固化体(図2)	模擬廃棄物を含まないセメント/AAM母材のみで混練し、固化したもの
模擬廃棄物入りセメント固化体 模擬廃棄物入りAAM固化体	模擬廃棄物をセメント/AAM母材に入れて混練し、固化したもの



図1 セメント固化体



図2 AAM固化体