

# 無機流動化剤を用いたセメント系充填材の開発†

豊原尚実††、佐藤龍明††、和田幹雄††、石井友晴†††、松尾和昭††††

雑固体放射性廃棄物を長期間安定に固型化する目的のためにセメントの流動性を高める無機の流動化剤を開発した。無機の流動化剤の添加によりセメントのゼータ電位は大きな負の値を示し、セメント粒子が分散する。またゼータ電位の時間による低下は小さいことがわかった。無機流動化剤の主成分である縮合リン酸ナトリウムは、セメントからのカルシウムイオンの溶解を押さえるとともに、溶解したカルシウムイオンを取り込んでコロイドを形成する。無機流動化剤を使用したセメントは、強度、放射能吸着性能ともに無機流動化剤を添加しないセメントと同等であることを確認した。さらに雑固体廃棄物を隙間無く充填固化できることを確認した。

**Keywords:** セメント、廃棄物処理、固型化、減水剤、ゼータ電位

Inorganic admixtures to enhance the fluidity of cement material was developed. These admixtures turned into easy to immobilize the miscellaneous radioactive waste using cement material. It was found that the  $\zeta$  potential of cement particles was directly proportional to the content of the inorganic admixtures in cement paste and the particles of cement were dispersed at the high  $\zeta$  potential. The condensed sodium phosphate, which was the main component of the inorganic admixtures, retarded the dissolution of  $\text{Ca}^{2+}$  ion from the cement, and generated the colloids by incorporating dissolved  $\text{Ca}^{2+}$  ion. The cement material containing the inorganic admixtures was found to have the same mechanical strength and adsorption potential of radionuclides in comparison to normal cement materials. It was confirmed that the cement material containing the inorganic admixture was effectively filled gaps of miscellaneous radioactive waste.

**Keywords:** cement, radioactive waste treatment, immobilization, admixture,  $\zeta$  potential

## 1. はじめに

セメントは安価な材料であり、硬化物は無機物で機械的強度が高いこと、放射性核種の吸着性に優れる等の特長がある。このため長期的な安全性が求められる放射性廃棄物の固型化材料の一つとして利用されている。我が国ではポルトランドセメントを主成分とするものやそれと同等の品質を有するものが浅地中埋設できる放射性廃棄物の固型化材料とされている。しかし、一般にセメントは水と混練した際の粘性が高いため作業性が悪い欠点がある。作業性を改善するために水を多く添加するとブリーディングと呼ばれる余剰水や材料の分離が発生したり、硬化後の強度が低下する等の問題が出てくる。このため少ない水の添加量で流動性を改善することは、セメント系材料を施工する際の重要な要件の一つになっている。放射性廃棄物の固型化では、廃棄物自体をセメントと均質に練り混ぜて固型化する（均質固化と呼ばれる）ことが提案され一部については実用化されている。また雑固体廃棄物の場合にはその間隙にセメントを流し

込んで固型化する（セメント充填固化）ことが提案されている。このため均質で緻密な廃棄体を製造するためには混ぜやすく流れやすいセメント材料を開発することが望まれている。

我々は、アルミナセメント等を使用して耐火物を製造する際に使われる無機流動化剤に着目し、ポルトランドセメントに適用できる無機の流動化剤を開発した[1, 2]。この材料は、セメントと水を練り混ぜる際に添加することにより流動性を改善する機能がある。一般的土木・建築の分野では有機系の流動化剤が実用化されているが、我々が開発した流動化剤は無機系であるのが特徴である。最近の研究において、セルロース等の一部の有機物がセメント中に分解してイソサッカリン酸が生成し一部の放射性核種と錯体を形成することにより放射性核種のセメントへの吸着性能を低下させたり、溶解性を高めるとの報告がある[3, 4]。このような反応が有機系の流動化剤やその分解物と放射性核種の間に生ずるとの報告は無い。これに対し、一般には無機系材料の分解過程は比較的良く調べられており最終生成物も推定しやすい。無機系の流動化剤を開発したのは、以上に述べたようなことが放射性廃棄物の廃棄体の長期的な評価に有効と考えているためである。しかしながら無機流動化剤によるセメントペーストの流動性向上の機構や、無機流動化剤を使用した場合のセメントの強度、放射性核種の閉じ込め性への影響、廃棄物の固化特性についての報告は少ない。

本報では無機流動化剤を添加したセメントペーストの流動性を調べ、また流動性が向上するメカニズムについての基礎検討

† Development of Cement Material using Inorganic Additives, by  
Toyohara Masumitsu, Satou Tatsuaki, Wada Mikio, Ishi Tomoharu,  
Matsuo Kazuaki

†† 株式会社 東芝・原子力技術研究所・原子力事業部 Toshiba, Nuclear Engineering Laboratory, 〒210 川崎市川崎区浮島町4-1

††† 東芝エンジニアリング株式会社・原子力事業部 Nuclear Energy Division  
Toshiba Engineering Corporation

†††† 東芝セラミックス株式会社・セラミックス事業部 Matsuo Kazuaki Ceramic  
Division Toshiba Ceramics Corporation

を行った。さらに、無機流動化剤を添加したセメント材料の特性を一般のセメントと比較するとともに、放射性廃棄物の固型化への適用性を評価した。

## 2. 検討項目

無機流動化剤はセメント系材料に添加し流動性を向上させる物質であり、放射性廃棄物を容易に固化するための助剤である。このため、本研究では流動性が向上する原因について基礎的な検討を行った。一方、材料特性の観点からは、開発した流動化剤を使用することでセメントの持つ特性を阻害しないことが重要である。放射性廃棄物の固型化材料として重要なセメントの特性は、流動性以外では、主に強度と放射性核種の吸着性である。このため、強度が無機流動化剤の添加により低下しないこと、セメントの核種吸着性を妨害しないことの2点を検討した。具体的な目標としては、国内の原子力発電所の固型化材料として使用例の多い高炉セメントの特性と同等以上とした。さらに雑固体廃棄物の充填試験により、固型化材料として適用できることを確認した。

## 3. 試験の考え方および方法

### (1) 試料の調整

セメントはJIS R 5210およびJIS R 5211に規定されたポルトランドセメントもしくは高炉セメントを使用した。モルタルを調整する場合には、上記セメント材料に最大粒径2.5 mm以下の珪砂を混合した。無機流動化剤は、耐火物の製造に利用されるアルミナセメントや無機粒子の分散に使用されている縮合リン酸ナトリウムに、必要に応じて炭酸カリウムを混合したものを使用した[2]。縮合リン酸ナトリウムは化学成分とその形態により、水溶液が酸性、中性およびアルカリを示すため、大きく3つに分類されている。本研究ではポルトランドセメントの流動性を改善できる中性の縮合リン酸ナトリウム( $(NaPO_3)_n$ ;  $n > 6$ 、以下単に縮合リン酸ナトリウムと略)を選定した。炭酸カリウムは、縮合リン酸ナトリウムを単独で流動化剤として使用した場合、セメントペースト作製後に短時間で流動性が失われるため併用した。これらはいずれも工業試薬を使用した。セメントあるいはモルタル作製に使用した練り混ぜ水は工学試験では水道水を、それ以外ではイオン交換水を使用した。練り混ぜは専用のセメント混練機を使用し、練り混ぜ時間は各材料を投入後3分間とした。

### (2) 流動性の評価試験

セメントペーストあるいはモルタルの流動性は見かけの粘度とPロート流下時間により評価した。セメントの種類、添加する水の量(水の重量/セメントの重量、ここでセメントはポルトラ

ンドセメントと高炉スラグ微粉末の合計量を表す。以下水セメント比と呼ぶ)をパラメータとした。

見かけの粘度はRion製Viscotester VT-04の回転粘度計を用いた。セメント系材料の流動性を回転粘度計により測定するには問題があるものの、流動性の相対比較には使用できるものと考える。モルタルの流動性は、日本土木学会基準「プレパックドコンクリートの注入モルタルの流動性試験方法」に規定されたPロート測定手法によった。流動性の試験は室温が20 °C±1 °Cに調整した恒温室すべてで行い、試料、使用器具とともに20 °Cに調整して行った。

### (3) ゼータ電位の測定

無機流動化剤の添加量および添加後の経過時間をパラメータとしゼータ電位を測定した。測定は超音波法(Matec Applied Sciences社製ESA 8000を使用)によった。

### (4) 無機流動化剤の吸着試験

セメントと無機流動化剤の相互作用を見るために、吸着試験を行った。無機流動化剤を溶解した液にセメントを添加して所定時間練り混ぜ、それをフィルターで濾過した。濾液の元素濃度(P、Ca、NaおよびK)、pHを測定した。リン、カリウムおよびカルシウムは誘導結合プラズマ発光分析(ICP発光分析)、ナトリウムは原子吸光分析によった。濾過は0.45 μmミリポアフィルターを使用した。コロイドの生成を評価する際には、0.45 μmフィルターで濾過した後の液をさらに1万分画分子量のフィルターにより濾過した。

### (5) 分配係数測定試験

セメントの放射性核種の閉じ込め性能を評価するために、無機流動化剤の有無をパラメータとして、セメントへの放射性核種の吸着性を調べた。放射性核種は、放射性廃棄物を埋設する際に重要であると評価されたものを対象とした。無機流動化剤の有無によるセメントの分配係数の比を求め、無機流動化剤添加による吸着性への影響を評価した。

分配係数測定試験はバッチ法によった。セメント系材料を所定の水で練り混ぜ・硬化させ、28日間養生し、これを卓上ミルで目開き42メッシュ以下に粉碎した。粉碎した試料を重量計測の後、イオン交換水と混合し、これに放射性核種の入ったトレーサー溶液を添加した。10 °Cの恒温槽の中で7日間浸漬した後、0.45 μmのミリポアフィルターにより濾過した。濾液の放射能濃度を測定し、以下の式から分配係数を求めた。

$$K_d = \frac{V}{M} \left( \frac{C_0}{C_1} \right) - 1$$

$K_d$  : 分配係数 (ml/g)

$C_0$  : 放射性核種の初期濃度 (Bq/ml)

$C_1$  : 放射性核種の浸漬後の濃度 (Bq/ml)

$V$  : 浸漬液の体積(ml)

$M$  : セメント重量(g)

なお、放射性元素およびその安定同位体元素の濃度は、対象とするセメント材料の飽和水溶液中で溶解度以下になるように添加量を調整した。

#### (5) 模擬廃棄物の充填固化試験

雑固体廃棄物については、原子力発電所で発生する金属廃棄物をドラム缶に収納した場合と、細口径の配管を最密充填した場合を想定した。雑固体廃棄物の固型化では、放射性廃棄物の隅々まで固型化材料が充填される必要があるため、固型化材料の充填率を測定した。あらかじめ廃棄物を収納した200リットルドラム缶に水を入れ、水の重量からドラム缶内の空隙の体積を求めた。次に水を除去して廃棄物を乾燥させた後、固型化材料を充填し、ドラム缶の重量の増加量と充填した固型化材料の密度から固型化材料による充填体積を求めた。固型化材料の充填率を、以下の式から求めた。

#### 固型化材料の充填率

$$= \text{固型化材料による充填体積} / \text{水浸漬により求めた空隙体積}$$

#### (6) 圧縮強度試験

圧縮強度の測定はJIS A 1108に準拠した。

### 4. 結果および考察

#### 4.1 無機流動化剤の特性

高炉セメントB種について、無機流動化剤の添加量とセメントペーストの流動性の関係を図1に示す。高炉セメントに対して無機流動化剤（縮合リン酸ナトリウムと炭酸カリウムの比が1:1）を1.2wt%添加した場合、見かけの粘度が約5dPa·sとなる。また1.2wt%以上の添加では見かけの粘度の低下は小さいことがわかる。セメントに対して縮合リン酸ナトリウムを0.6wt%添加し炭酸カリウムの添加量を変化させた場合、見か

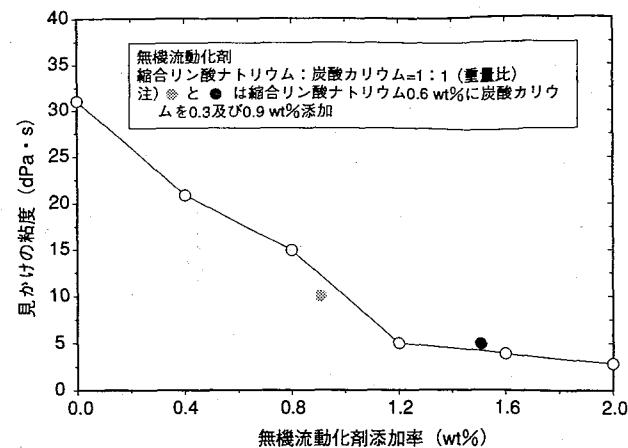


図1 無機流動化剤添加率とセメントペーストの見かけ粘度の関係

けの粘度は炭酸カリウム添加率0.6wt%以上ではほぼ一定となる。この結果から、縮合リン酸ナトリウムおよび炭酸カリウムを高炉セメントに対してそれぞれ0.6wt%添加した場合は見かけの粘度の低下が顕著であること、これ以上添加量を増やしても見かけの粘度の低下の効果は小さいと判断できる。したがって以降の検討は縮合リン酸ナトリウムおよび炭酸カリウムをそれぞれセメントに対して0.6wt%添加すること、すなわち無機流動化剤の添加量1.2wt%を標準値とした。

高炉セメントB種について、水セメント比とペーストの見かけの粘度の関係を図2に示す。無機流動化剤を使用することにより、水のみで混練した場合と比べて見かけの粘度を大幅に改善できる。水セメント比を低下させると見かけの粘度は上昇する。しかし、無機流動化剤を使用した場合には水セメント比の変動による見かけの粘度の変化は小さい。無機流動化剤を添加した場合は、添加しない場合に比べて、同じ見かけの粘度を得るために水セメント比を約0.1程度小さくできる。以上から、無機流動化剤を使用することにより少ない水の添加量でもセメントの流動性を大幅に改善できること、すなわち無機流動化剤に減水効

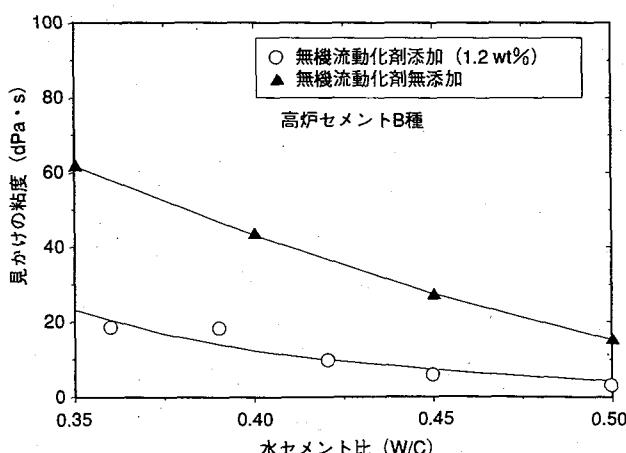


図2 水セメント比とセメントペーストの見かけ粘度の関係

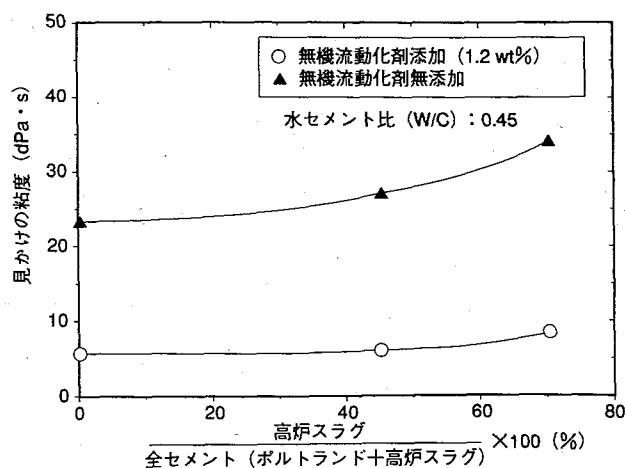


図3 高炉スラグの含有率と見かけ粘度の関係

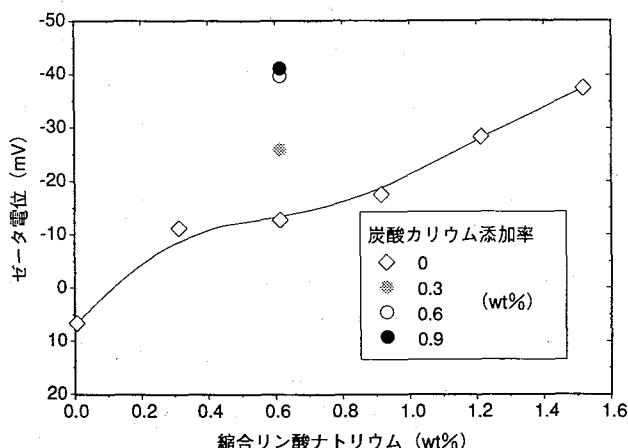


図4 無機流動化剤の添加率とゼータ電位の関係

果があることを確認した。

次に、低レベル放射性廃棄物の埋設に許可されているセメントへの無機流動化剤の適用性を評価した。高炉スラグ微粉末の置換率をパラメータとして、セメントペーストの流動性を調べた結果を図3に示す。水セメント比は0.45に設定し、無機流動化剤の有無による流動性を比較した。無機流動化剤の有無に関わらず見かけの粘度は高炉スラグ微粉末の添加割合が増加するにつれて徐々に増加する傾向が見られる。無機流動化剤を添加した場合、ポルトランドセメントで約6dPa·s、最も高炉スラグ微粉末の添加量が多い高炉セメントC種組成(高炉スラグ微粉末置換率70wt%)で約9dPa·sであった。高炉セメントの種類は高炉スラグ微粉末の添加割合により3種類に分類され(JIS A 5211)、各々の高炉スラグ微粉末の組成は約10wt%から30wt%程度の変動範囲が規定されている。しかしながらこれらの変動範囲では見かけ粘度はほとんど変化しないことがわかる。以上から、無機流動化剤は低レベル放射性廃棄物の埋設に許可されているセメント組成についても流動性を改善できることが判明した。

#### 4.2 流動性向上のメカニズム検討

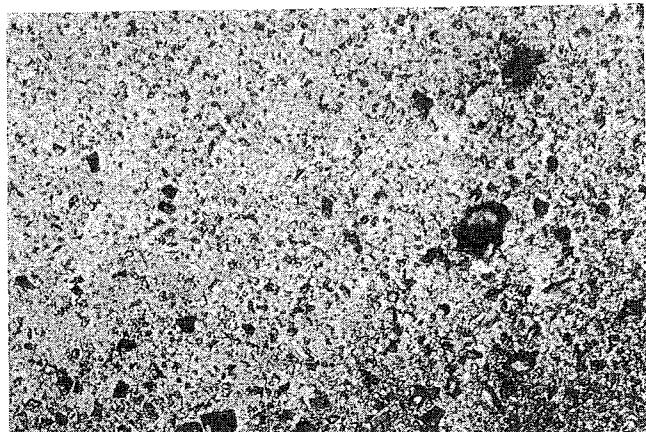
アルミニセメントに縮合リン酸ナトリウムを添加すると流動性が向上するのは、セメント粒子が負に帯電し粒子どうしが反発して分散したり、凝集イオンである $\text{Ca}^{2+}$ を縮合リン酸ナトリウムが取り込み粒子が凝集しにくくなるためと考えられている[5, 6]。一方ポルトランドセメントに対する有機流動化剤の作用は、粒子表面への有機流動化剤の吸着によりセメント粒子は大きな負電荷を示し、静電的反発力により粒子を分散させるためと考えられている[7]。このように粒子の表面電荷から流動性向上のメカニズムが検討されている。

高炉セメントB種に対する縮合リン酸ナトリウムの添加量とゼータ電位の関係を図4に示す。水セメント比はゼータ電位測定の都合から1とした。縮合リン酸ナトリウムを添加しない場合、ゼータ電位は+7.1mVであるが、縮合リン酸ナトリウムを

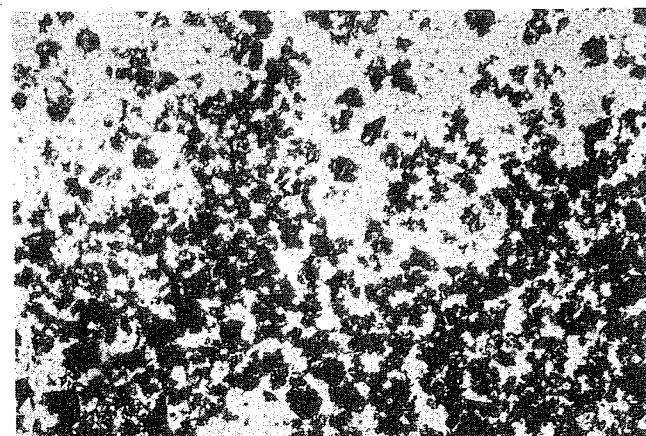
添加してゆくと-10.7mVから-37.3mVと負の方向に増加する。混練直後のセメント粒子の状態を確認するための光学顕微鏡による観察結果を図5に示す。無機流動化剤の添加によりセメント粒子が均一に分散することがわかる。

前述したように、無機流動化剤は縮合リン酸ナトリウムと炭酸カリウムの混合物から成り、これにより比較的長い時間流動性を維持できる。練り混ぜ後の流動性の維持時間を評価するにはゼータ電位の経時変化を測定する手法が用いられている[8]。高炉セメントB種に縮合リン酸ナトリウムを0.6wt%添加した場合について、炭酸カリウムの有無によるゼータ電位の変化、およびゼータ電位の経時変化を調べた結果を図6に示す。縮合リン酸ナトリウムを添加しない場合、ゼータ電位は+7.1mVから3時間後には+15.6mVに変化する。また縮合リン酸ナトリウムを添加した場合にはゼータ電位は-12.4mVから-3.3mVに変化する。縮合リン酸ナトリウムと炭酸カリウムを添加した場合、セメントペースト作製直後のゼータ電位は-39.1mVであり、さらに3時間後でも-12.5mVである。3時間後のゼータ電位は、縮合リン酸ナトリウムのみを添加した場合のセメントペースト作製直後の電位とほぼ同じであることがわかる。

服部らは高性能減水剤を添加したセメントペーストの流動性の向上を検討するために、セメントペーストへの高性能減水剤



(a) 無機流動化剤添加



(b) 無機流動化剤無添加

図5 セメント粒子の分散状態

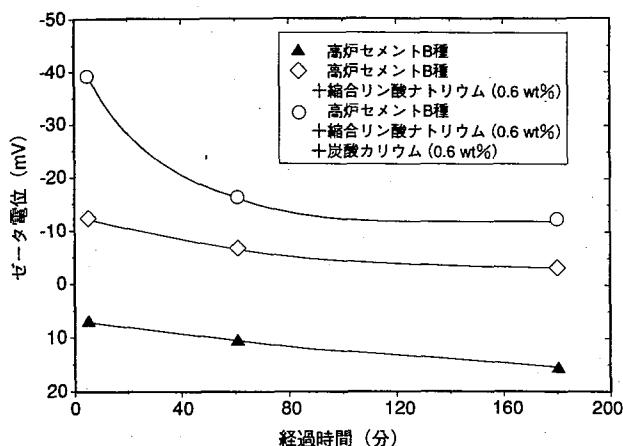


図6 ゼータ電位の経時変化

の添加量と見かけの粘度、ゼータ電位、さらに高性能減水剤のセメントへの吸着量の関係を調べた[7]。その結果、高性能減水剤を含まないセメントペーストのゼータ電位は+9.7 mVであり高性能減水剤の添加により約-35 mVに変化すること、ゼータ電位が負の方向に高くなるにしたがってセメントペーストの見かけの粘度が低下することを確認した。さらにこの結果から、流動性の向上は、高性能減水剤がセメント粒子に吸着して粒子が大きな負のゼータ電位を示し、粒子間の反発により分散することに起因すると評価している。図1、図4および図5の結果を服部らの試験結果と比較すると、ゼータ電位の絶対値の上昇と見かけの粘度の低下の傾向は服部らの報告と同様であることがわかる。以上の結果から、縮合リン酸ナトリウムの添加によるセメントの流動性の向上は、それがセメント粒子に吸着しセメント粒子が負の電荷を示すことによる分散効果が原因の一つと推定される。また縮合リン酸ナトリウムに炭酸カリウムを添加するとゼータ電位の絶対値が増加し、セメント粒子の分散力が縮合リン酸ナトリウムのみを添加した場合に比べて高くなり、粒子の分散に寄与するものと考えられる。さらに練り混ぜ後の時間経過によりゼータ電位が低下してもその絶対値が比較的高く

維持できるため(図6)、セメント粒子の分散力の低下が防止され、これが流動性が長く維持できる原因の一つと考えられる。

次に、無機流動化剤とセメント粒子の作用を検討するため、練り混ぜた溶液中の元素濃度、セメントへのリンの吸着率の関係を調べた。その結果を図7に示す。水セメント比は1とした。この結果によれば、溶液中のリンの濃度は縮合リン酸ナトリウムの添加により増加し、またセメント中のリンの含有率も増加することがわかる。溶液中のリン濃度とセメント中のリンの含有率の増加傾向が異なるのは、溶液中のリン濃度に比べてセメント中のリン濃度が高いためにセメント中のリン濃度の変化が顕著に現れるためと考えられる。溶液中のリン濃度とセメント中のリンの含有率の関係を図8に示す。セメントに対して縮合リン酸ナトリウムを0.6 wt%添加した場合の溶液中のリン濃度は約 $1.5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>であり、セメント中のリンの含有率は約 $5.5 \times 10^{-5}$  mol/g (1.7 mg/g)である。一方縮合リン酸ナトリウム0.6 wt%の添加量において炭酸カリウムを添加した場合、溶液中のリン濃度は炭酸カリウムの添加量に比例して増加し、セメント中のリンの含有率はわずかに低下する傾向が見られる。縮合リン酸ナトリウムおよび炭酸カリウムの添加量がセメントに対して各々0.6 wt%の場合、溶液中のリン濃度は約 $3.9 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>になり、炭酸カリウムを併用しない場合の約2倍以上の濃度になる。この結果から、炭酸カリウムはセメントへのリンの移行を抑え、溶液中に安定化させることができた。このようなリンの存在状態を調べるために、1万分画分子量のフィルターで溶液を濾過して、いわゆるコロイド状のリンの存在割合を調べた。縮合リン酸ナトリウムをセメントに対して0.6 wt%添加した場合、およびこれに炭酸カリウムを0.6 wt%添加した場合の結果を表1に示す。この結果から、溶液中のリンの約80 wt%は1万分画分子量では濾過できない粒径であることがわかり、コロイドを形成しているものと考えられる。以上の結果から、縮合リン酸ナトリウムがセメントと接触した場合、セメントにリンが移行することがわかった。また溶液中のリンは大部分がコロイドで存在するも

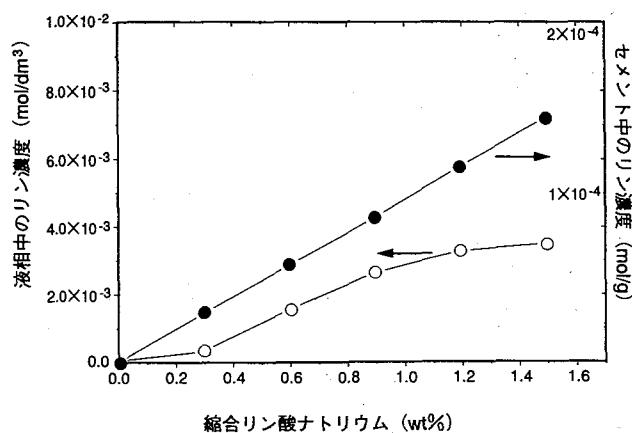


図7 縮合リン酸ナトリウム添加率とセメント及び液相中のリン濃度の関係

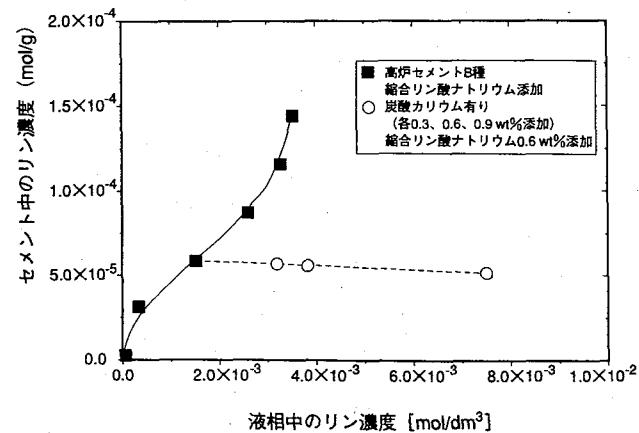


図8 液相中のリン濃度とセメント中のリン濃度の関係

のと推定される。さらに炭酸カリウムの添加はセメントへのリンの移行を抑え、溶液中で安定化させるが、コロイドの生成率には関与しないものと考えられる。

図9は、同様の条件において溶液中のカルシウム濃度とリンの濃度の関係を調べたものである。縮合リン酸ナトリウムの添加により溶液中のカルシウム濃度は低下する。一方、炭酸カリウムを添加した場合、リンが高い濃度においてもカルシウムは溶液中に存在できることがわかる。なお、溶液中のリン濃度が $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ におけるカルシウム濃度は炭酸カルシウムの溶解度に相当している。溶液のpHは溶液中の $\text{Ca}^{2+}$ に対応する水酸イオン濃度から求めた計算値と良く一致しており、縮合リン酸ナトリウムや炭酸カリウムのナトリウムおよびカリウムの濃度には関係しない。前の試験と同様に、 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターにより処理した溶液を1万分画分子量のフィルターで濾過してもナトリウムとカリウムの濃度の変化は見られなかったがカルシウムについてはわずかに濃度低下が生じた(表1参照)。以上から縮合リン酸ナトリウムの増加はセメントからのカルシウムの溶解を抑制すること、溶解した一部のカルシウムを取り込みコロイドを形成するものと考えられる[6]。また炭酸カリウムの添加によって溶液中のカルシウムは比較的高い濃度まで存在することから、リンのセメントとの反応を抑制する効果があることが考えられる。

以上から次が結論できる。縮合リン酸ナトリウムの添加によるセメントペーストの流動性の向上は、セメント粒子に負の電荷を与えることによる粒子間の反発によると考えられる。縮合リン酸ナトリウムと炭酸カリウムの併用により長い時間にわたりセメントペーストの流動性が維持できるのは、粒子のゼータポテンシャルの絶対値の増加であり、約3時間後もゼータ電位が約 $-12 \text{ mV}$ と比較的大きいためと推定される。また、縮合リン酸ナトリウムはセメントの水和を遅延させ、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンの溶出を抑制している。添加量の増加とともにセメントへのリンの吸着量は増加し、炭酸カリウムを添加すると溶液中に存在するリンは増加している。リンのほとんどは溶液中でコロイド状で存在している。炭酸カリウムはセメントの水和により縮合リン酸ナトリウムが水和物に取り込まれ消費されることを防ぎ、その結果流

動性を長時間維持できる作用があると考えられる。しかしながら、本研究ではセメント中のリンの含有率が低く(約 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、重量では $1.7 \text{ mg/g}$ )生成物の詳細な検討はできなかった。したがって生成しているコロイド状物質の詳細については今後の課題である。

#### 4.3 無機流動化剤を使用したセメントの特性

##### (1) 強度

高炉セメントB種について、無機流動化剤の有無による一軸圧縮強度の比較を図10に示す。一軸圧縮強度は水セメント比に大きく影響を受けるため、ここではほぼ同一の水セメント比で28日材齢について比較した。なお、無機流動化剤を添加した場合については、リンによる凝結遅延を防止するための調整剤を添加している[2]。水セメント比0.45では、高炉セメントB種のみでは約38MPa、無機流動化剤を含む場合約40MPaであった。以上の結果から、材齢28日では一軸圧縮強度については無機流動化剤を添加してもしなくてもほぼ同等であることが確認された。リン酸系の流動化剤を添加したにも関わらず材齢28日で強度が発現されるのは、縮合リン酸ナトリウムの添加量がセメントに対して0.6wt%と小さく、セメントの初期の水和には影響するが、水和反応の進行によりリン酸カルシウム型の化合物となって消費

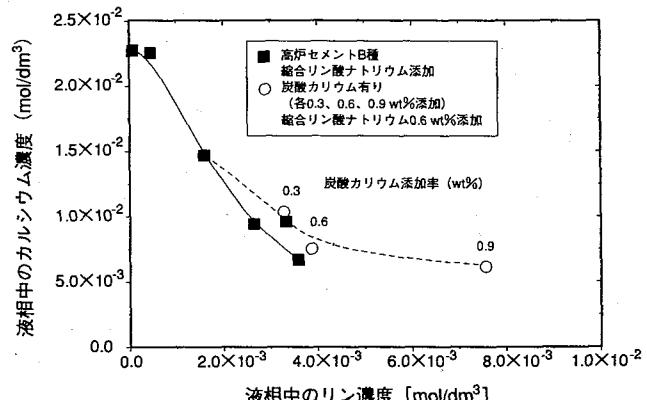


図9 液相中のリン濃度とカルシウム濃度の関係

表1 濾過の差による元素の濃度

組成	濾過方法注1) (フィルター)	濾液の元素濃度 (mol/dm³)	
		リン	カルシウム
縮合リン酸ナトリウムのみ	0.45μm	1.5	15
	1万分画分子量	0.3	14
	コロイド比	0.8	—
縮合リン酸ナトリウム 十炭酸カリウム	0.45μm	3.9	8
	1万分画分子量	0.7	7
	コロイド比	0.82	—

注) 高炉セメントB種使用、縮合リン酸ナトリウム、炭酸カリウムはセメントに対して0.6wt%添加  
水セメント比=1

注1) コロイド比は0.45μmフィルター濾液濃度を1万分画分子量のフィルタを通過できなかったり  
ンで算出

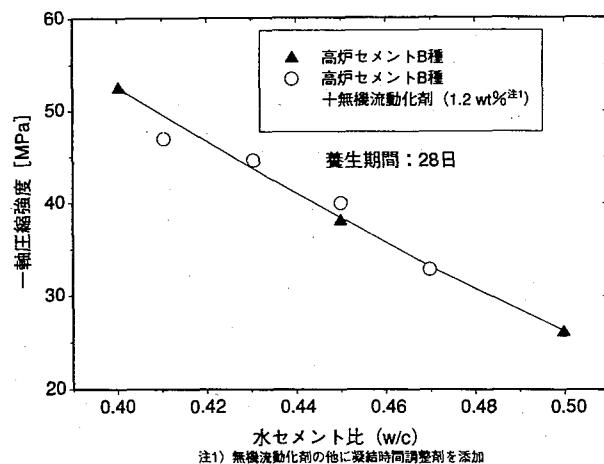


図10 水セメント比と一軸圧縮強度の関係

されるためと考えられる。

## (2) 放射性核種の収着性への影響

高炉セメントB種と無機流動化剤を添加した高炉セメントB種について放射性核種の分配係数を比較した結果を表2に示す。主要核種について比較したが分配係数の差は最大でも3倍程度であり、無機流動化剤による放射性核種のセメントへの収着の影響は見られないものと考えられる。無機流動化剤として添加した薬剤は縮合リン酸ナトリウムと炭酸カリウムである。放射性核種の収着性に影響が見られないのは、縮合リン酸ナトリウムは最終的にはリン酸カルシウム型の化合物になると推定されるが、その添加量がセメントに対して0.6 wt%と小さいために、セメント全体の収着に影響をおよぼすほど化合物が生成し

ていないためと考えられる。また炭酸カリウムはセメントの水和によって生成するカルシウムと反応して炭酸カルシウムになると考えられるが、やはりその添加量はセメントに対して0.6 wt%であり、セメント全体の収着に影響をおよぼすほど化合物が生成していないためと考えられる。

## 4.4 雜固体廃棄物の固化特性

無機流動化剤を使用したモルタルを作製して、模擬の雑固体廃棄物に対する充填試験を行った。モルタルの特性と充填試験の結果を表3に示す。モルタルの流動性は(財)原子力環境整備センターが雑固体廃棄物の充填固化のために提唱しているPポート流下時間(16秒から50秒の範囲)を参考にして、16秒以上になるように調整した[9]。

細口径配管をドラム缶底部に押さえつけモルタルを細口径配管の上から流し込む試験を行ったが、充填率99.4%を得た。細口径配管を縦に充填固化する試験では、モルタルが細口径配管の底部に溜まりドラム缶と配管の隙間を塞いでしまう。このため、モルタルが流れ込み続けるとモルタルと下部の空気の入れ換えがうまくゆかず、空隙を形成する可能性がある。しかしながら無機流動化剤を使用したモルタルは流動性が良いために細口径配管内の空気をうまく逃がしながら充填したものと考えられる。

一方、図11で示すようにH鋼や水平方向に配管を配置したものについては、水平配管中あるいは廃棄物の間隙にも隙間無くモルタルを充填できたことを確認した。以上の結果から、無機流動化剤はセメント系材料を使用して雑固体廃棄物の固型化材料として適用できることを確認した。

表2 無機流動化剤を使用したセメントの分配係数

核種	C-14	Co-60	Ni-63	Sr-85	Tc-99	I-125	Cs-137	Am-241
高炉セメントB種を1とした時の相対値	1.2	1.1	2.2	2	1.3	1	3	2

注) 高炉セメントB種使用、縮合リン酸ナトリウム、炭酸カリウムはセメントに対して0.6wt.%添加  
水セメント比=0.4

表3 無機流動化剤を使用したモルタルの充填試験結果

試験条件	試験1		試験2
	モルタル高炉セメントB種、珪砂(粒径2.5mm以下)、無機流動化剤、水(水/セメント比0.45)	13A配管 長さ800mm 804本	15A、25Aおよび40A配管 長さ400mm、本数各13本~40本 H鋼
廃棄物条件			
間隙部の容積	125.1L		187L
充填時間	5分以内		5分以内
ブリージング	無し		無し
Pポート流下時間	17秒		18秒
モルタルの最終強度	40MPa以上		40MPa以上
モルタルの充填容積	124.1L		187L
モルタル充填率	99.4vol.%		100vol.%

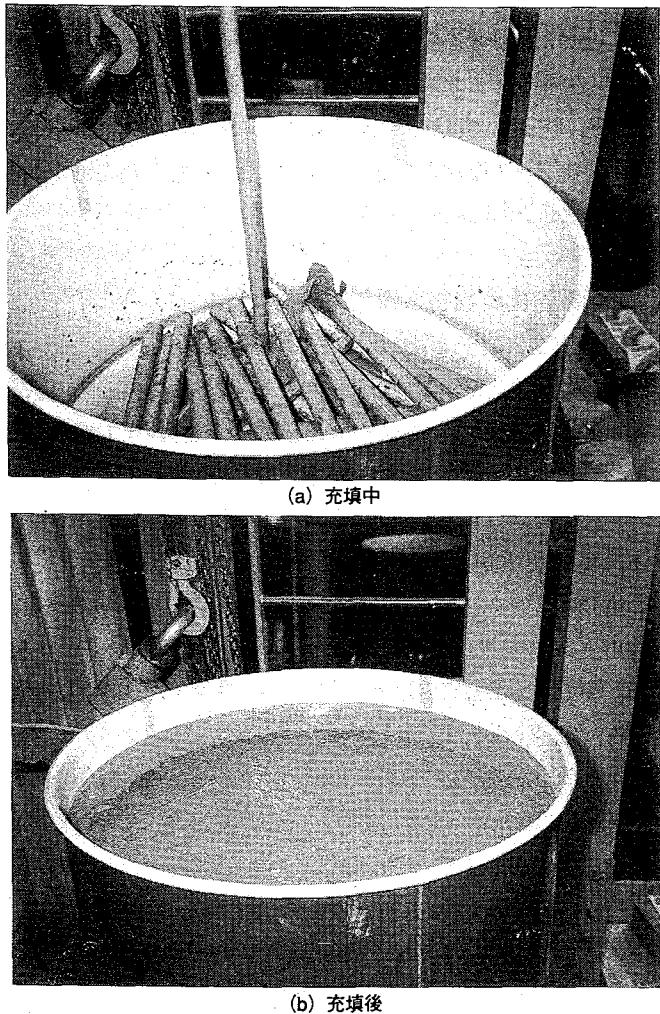


図11-1 雜固体廃棄物の充填試験の状況

## 5. まとめ

- (1) 締合リン酸ナトリウムと炭酸カリウムよりなる無機流動化剤を使用したセメントは少ない水の添加量においても高い流動性を示す。無機流動化剤を使用しない場合と比較すると同じ見かけの粘度を得るために水セメント比は無機流動化剤を使用した場合、約0.1ほど小さくできる。すなわち無機流動化剤は減水剤として使用できる。
- (2) 無機流動化剤は、低レベル放射性廃棄物の埋設に認知されたセメントに適用可能である。
- (3) 流動性の向上は、無機流動化剤がセメント粒子に負の電荷を与え、それによる粒子間の反発によるものと考えられる。また長い時間にわたりセメントペーストの流動性が維持できるのは、無機流動化剤の成分が粒子のゼータ電位を増加させ、時間によるゼータ電位の低下が小さいためと推定される。
- (4) 締合リン酸ナトリウムは溶液中でコロイド化しており、これは、締合リン酸ナトリウムに凝集イオンであるカルシウムが配位し、巨大分子を形成するためと考えられる。
- (5) 無機流動化剤の使用によるセメントの強度および放射性核

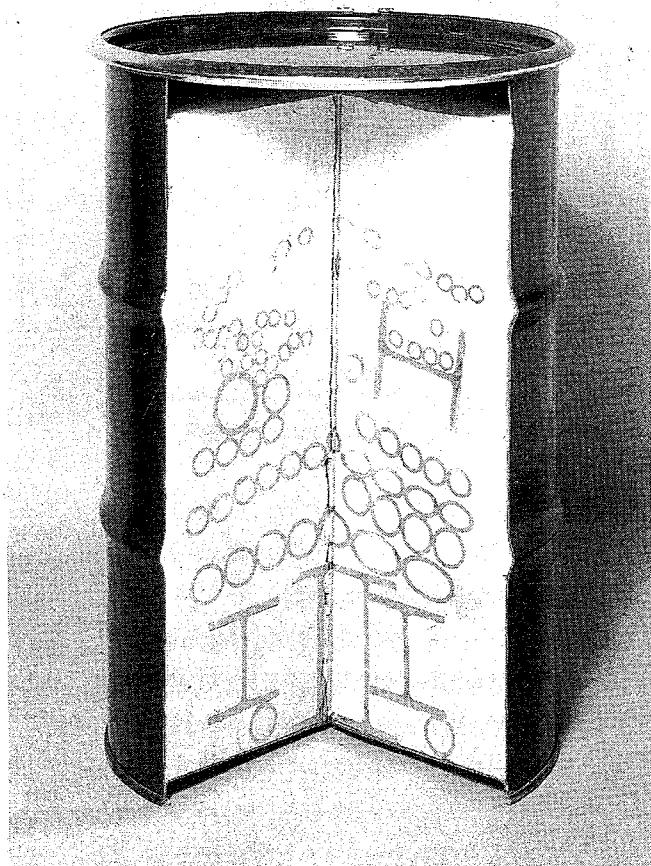


図11-2 雜固体廃棄物の充填固化体の切断面（200リットルドラム缶）

種の収着性は、無機流動化剤を使用しないセメントとほぼ同等である。

- (6) 雜固体廃棄物の充填試験結果から無機流動化剤を含むモルタルは雑固体廃棄物の固型化用セメントに使用できることを確認した。

## 参考文献

- [1] Toyohara, M. et al.: Immobilization of incombustible waste using cement, *Proc. of the 1993 Int. Conf. on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation*, vol.3, Prague, Czech Republic, September 5-11, 1993, pp.407-412 (1993).
- [2] Sasoh, M. et al.: Immobilization of solid waste using cement material including inorganic admixture for high fluidity, *Proc. of the Symposium on Waste Management (Waste Management '95)*, Tucson, Arizona, USA (CD-ROM).
- [3] Greenfield, B. F. et al.: The effects of the degradation of organic materials in the near field of a radioactive waste repository, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV*

- (Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 257) Strasbourg, France,  
pp.209-306 (1992).
- [4] Bradshaw, S. et al.: Experimental studies on the chemical and  
radiation decomposition of intermediate level waste contain-  
ing organic materials, UKAEA Report AERER-12806  
(1987).
- [5] 吉富丈記：セラミックス，日本セラミックス協会，28，  
1132-1136 (1993).
- [6] Schwartz, A. M. et al.: *Surface Active Agents and Detergents*,  
Vol. II, 288-301 (1958).
- [7] 服部健一，特殊減水剤の物性と高強度発現機構：コンクリ  
ート工学，14，12-19 (1976).
- [8] 太田晃 他：架橋ポリマーを配合した高性能AE減水剤の  
メカニズム，第47回セメント技術大会講演集 1993年，  
pp.230-236 (1993).
- [9] (財)原子力環境整備センター：低レベル放射性廃棄物処分  
用廃棄体製作技術について（各種固体状廃棄物），国会図  
書館寄贈図書，平成8年7月 (1996).