

雑固体廃棄物の固型化に用いるモルタル原材料の配合[†]

橋爪修司^{**} 高沢宏充^{**} 松本潤子^{**} 馬場恒孝^{**}

低レベル放射性廃棄物雑固体廃棄物の浸出挙動を検討するため、雑固体廃棄物を模擬した廃棄体を調製する必要がある。このため、モルタルの流動性、圧縮強度、ブリージング率、収縮率に与えるモルタル原材料の配合の影響、および流動性と他の特性の関係、雑固体廃棄物の固型化に適した原材料の配合について検討した。その結果、水/セメント比の増加にしたがい、流動性は良くなり、圧縮強度は低下し、ブリージング率と収縮率は増加する傾向であり、高炉セメントは普通ポルトランドセメントに比べ、水/セメント比がこれら特性に与える影響の大きいことを明らかにした。この原因を高炉セメントに含まれる高炉スラグの微細さおよび高炉セメントのセメント粒子含有量の少なさによるものと推察した。また、混和剤/セメント比の増加にしたがい流動性は良くなるが、混和剤を多く入れても効果は飽和することが明らかとなった。けい砂/セメント比については、この比の増加にしたがい、収縮率が減少する傾向にあり、このことからセメントの水和反応に基づく体積減少がモルタルの収縮の主たる原因であると推定した。なお、高炉セメントを使用した場合、流動性を良くすると、ブリージング水の発生、材料分離や圧縮強度の著しい低下が認められた。これらの結果をもとに、雑固体廃棄物の固型化に用いるモルタルの最適な原材料の配合を、流動性、圧縮強度、ブリージング率、収縮率を考慮して提案した。

Keywords: 低レベル放射性雑固体廃棄物, モルタル, 流動性, ブリージング, 圧縮強度, 収縮

As a part of study on leaching behavior of solidified dry Low-Level Radioactive Waste(LLW), effects of the mix proportions of mortar raw materials on mortar fluidity, compressive strength, bleeding and shrinkage were examined. The relation between mortar fluidity and other properties, and the mix proportion of mortar raw materials for solidified dry LLW were also examined. Better mortar fluidity, low compressive strength, high bleeding and high shrinkage showed when water/cement ratio was high. Large effects of water/blast furnace cement ratio on these properties were clarified. This difference between blast furnace cement and ordinary portland cement results from the existence of the fine blast furnace particles and small contents of cement in blast furnace cement. Mortar fluidity was also improved as chemical agent/cement ratio increased up to a certain value. Shrinkage decreases with increasing fine aggregate/cement ratio. This must be caused by the volume reduction while cement hydration. Furthermore, production of bleeding water, segregation and drastic decrease of compressive strength were recognized when mortar fluidity of blast furnace cement was good. The mix proportion of mortar raw materials for solidified dry LLW was proposed in consideration of mortar fluidity, compressive strength, bleeding and shrinkage.

Keywords: dry low-level radioactive waste, mortar, fluidity, compressive strength, bleeding, shrinkage

1 緒言

原子力発電所から発生する雑固体廃棄物は「核燃料物質等の埋設に関する措置等に係る技術的細目を定める告示」[1]にしたがい容器に固型化され、浅地中処分する計画が進められている。すなわち、雑固体廃棄物はモルタルの充填によりドラム缶に有害な空隙が残らないように固型化された後、処分する。雑固体廃棄物は多種多様な複雑な形状のものがあり、標準的なモルタルの使用では固型化時に廃棄体内に空隙の発生が予想されるので、電気事業者は有害な空隙が残らないよう土木関係に採用されているプレパックドコンクリート施工法[2]にもとづいた流動性の良いモルタルの使用を検討している[3]。

筆者らは、低レベル放射性廃棄物を対象とした廃棄体の処分後の長期的な放射性核種保持機能に関する安全裕度を確認するための実規模浸出試験を実施しており、平成7年度からは金属以外の雑固体廃棄物および熔融体を対象とした雑固体廃棄物の浸出試験を行なっている[4]。浸出試験の実施にあたり、将来原子力発電所で調製される雑固体廃棄体を模擬した廃棄体を作る必要がある。

流動性の良いモルタルを得るための原材料の配合については、水/セメント比および混和剤/セメント比の増加にともない良好な流動性が得られることが知られている[5-7]。また、電気事業者は流動性をプロット流下時間を指標として評価する予定である。混和剤にはいくつかの種類があり[8]、将来主に使用されると考えられる高性能減水剤が流動性に与える影響をプロット流下時間を指標として定量的に検討した報告は少ない。浸出試験に用いる実規模大の模擬雑固体廃棄体を調製するためには、上述の流動性、「核燃料物質又は核燃料物質によって汚染された物の廃棄物埋設の事業に関する規則」[9]で要求される廃棄体の強度、材料の均一性に関与すると考えられるブリージング率[10]、及びモルタル固型化時のひび割れの入りやすさに関与する収縮率がモルタルの特性として重要であると考えられる。本報では、これら特性に与えるモルタル原材料の配合の影響を検討した。さらに、雑固体廃棄物の固型化に最も重要な特性である流動性と他の特性の関係、雑固体廃棄物の固型化に適した原材料の配合について検討した。

[†] The Mix Proportions of Mortar Raw Materials for Solidified Dry Low-level Radioactive Wastes, by Shuji Hashizume (hashizume@masant.tokai.jaeri.go.jp), Hiromitsu Takazawa, Junko Matsumoto and Tsunetaka Banba

^{**} 日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部 Department of Environmental Safety Research, Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

Table 1 Chemical composition(wt%), specific surface(cm²g⁻¹) and specific gravity of cement used

Cement	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	Ig. loss	Specific surface	Specific gravity
Ordinary portland cement	20.7	4.5	62.8	1.5	2.0	0.004	1.7	3350	3.18
Blast furnace cement	25.1	8.2	54.0	3.7	2.0	0.003	2.0	3750	3.04

2 実験方法

2.1 用いたモルタル原材料

モルタル原材料として、セメント、細骨材、混和剤、水を用いた。セメントとしては普通ポルトランドセメントと高炉セメントB種を用いた。使用したセメントの成分分析、比表面積、及び比重の測定結果をTable 1に示す。比表面積はブレン空気透過装置[11]を、比重は空気比較式比重計を各々用いて測定した。また、細骨材としてけい砂5号を、混和剤としてナフタリン系高性能減水剤であるマイティ150を用いた。試験は水/セメント比を0.30~0.45に、混和剤/セメント比を0.006~0.024に、細骨材/セメント比を0.8~1.2にいずれも重量比で変化させて実施した。これらを容量12lのホバートミキサーを用いて混練し、試験に供した。

2.2 試験方法

モルタルの流動性評価方法については土木分野にて確立された方法にしたがうこととし、混練後ただちにPロート試験[12]を行いPロート流下時間を求め評価した。また、圧縮強度を室温空气中養生の材齢3~5カ月の直径50 mm、高さ100 mmの円柱の試験体を用いて求めた。圧縮強度は材齢と共に上昇するが、一般的に3~5カ月では材齢の影響は小さいので、ここでは材齢の違いは無視した。さらに、ブリージング率、収縮率の測定についても土木分野の試験方法[13]に準じた。すなわち、混練直後に約400 mlのモルタルを採取し、混練直後の体積 (V, ml) , 混練24時間後のブリージング水量 (B', ml) と体積 (V', ml) を求め、

$$\text{ブリージング率} = 100B'/V,$$

$$\text{収縮率} = 100\{1 - (V' + B')/V\}$$

とし、計算した。ここで、収縮率は混練24時間後に測定するので初期収縮に若干の硬化収縮が加えられたものに相当すると考えられる。

3 結果と考察

3.1 水/セメント比が特性に与える影響

普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント使用時のPロート流下時間と圧縮強度に与える水/セメント比の

影響を混和剤/セメント比を0.015と一定として検討した結果をFig. 1に示す。普通ポルトランドセメントと高炉セメントでは共に、水/セメント比の増加にしたがいPロート流下時間は減少し、流動性は良くなる。これは既存の研究結果[3,5-7]と同様な傾向であり、高炉セメントの方が小さい水/セメント比で普通ポルトランドセメントと同程度のPロート流下時間を得ることができる。これは、高炉セメントに含有する高炉スラグの微細さと高炉スラグを含むためのセメント粒子含有量の少なさに起因しているものと考ええる。一般にフライアッシュセメントや高炉セメントはセメント粉末の微細さや形状等から、普通ポルトランドセメントに比べ、流動性を含めたワーカビリティを良好にする[14]。Table 1に示すように本試験で用いた高炉セメントの比表面積は普通ポルトランドセメントのそれに比べ大きく、粒子は微細である。フライアッシュの場合はその形状が球状であるため、セメントに混合されるとボールベアリングのように作用して、ワーカビリティを良くするとされる[15]。また、高炉スラグはセメント粒子に比べ混和剤の吸着量が少ない。

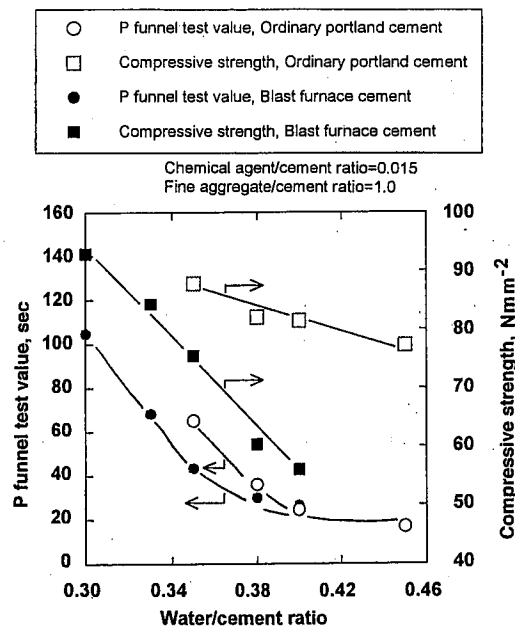


Fig. 1 Effect of water/cement ratio of mortar on P funnel test value and compressive strength (Curing at room temperature in air for 3~5 months)

このため、同量の混和剤を使用するとセメント粒子含有量の少ない高炉セメントの方が混和剤の与える効果が大きい。

圧縮強度についてもPロート流下時間—水/セメント比の関係と同様な傾向を示し、普通ポルトランドセメントと高炉セメント共に、水/セメント比の増加にしたがい圧縮強度は低下する。この傾向は既存の研究結果[3,5-7]と同様である。また、高炉セメントの方が低下の程度は大きい。

普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント使用時のブリージング率と収縮率に与える水/セメント比の影響をFig. 2に示す。普通ポルトランドセメントと高炉セメント共に、ある水/セメント比以上になるとブリージング水が発生し、水/セメント比の増加にしたがいブリージング率が増加する。高炉セメントの方が小さい水/セメント比でブリージング水が発生する。これは、高炉セメントには高炉スラグが含まれるので、普通ポルトランドセメントに比べセメント粒子含有量が少ないことに起因していると考えられる。すなわち、セメント粒子量が少ないと初期の水和生成物が少なく、生成物に固定される間隙水が少なくなるため、ブリージング水が発生しやすくなったものと考えられる。

収縮率について検討したところ、普通ポルトランドセメントと高炉セメント共に、水/セメント比の増加にし

たがい収縮率は大きくなる傾向にあり、高炉セメントの方がその程度は大きいことがわかった。一般にブリージング水が発生すると沈下収縮[16]が生じるので、高炉セメントの方が水/セメント比の収縮率に与える影響が大きくなったものと考えられる。

3.2 混和剤/セメント比が特性に与える影響

普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント使用時のPロート流下時間と圧縮強度に与える混和剤/セメント比の影響を、水/セメント比を0.38と一定とし検討した結果をFig. 3に示す。普通ポルトランドセメントでは、混和剤/セメント比の増加にしたがいPロート流下時間は減少するが、混和剤/セメント比が0.015以上になるとほぼ一定のPロート流下時間を示す。高炉セメントでは、混和剤/セメント比が0.006でPロート流下時間が43秒と若干大きい値を示すが、混和剤/セメント比が0.010以上ではほぼ一定の値を示す。したがって、ほぼ一定のPロート流下時間を得るために必要な混和剤/セメント比は、高炉セメントの方が普通ポルトランドセメントに比べ小さい値を示す。これはPロート流下時間—水/セメント比の関係を検討した場合と同様に、高炉セメントに含有する微細な高炉スラグの作用および高炉セメントのセメント粒子含有量の少なさによるものと考えられる。

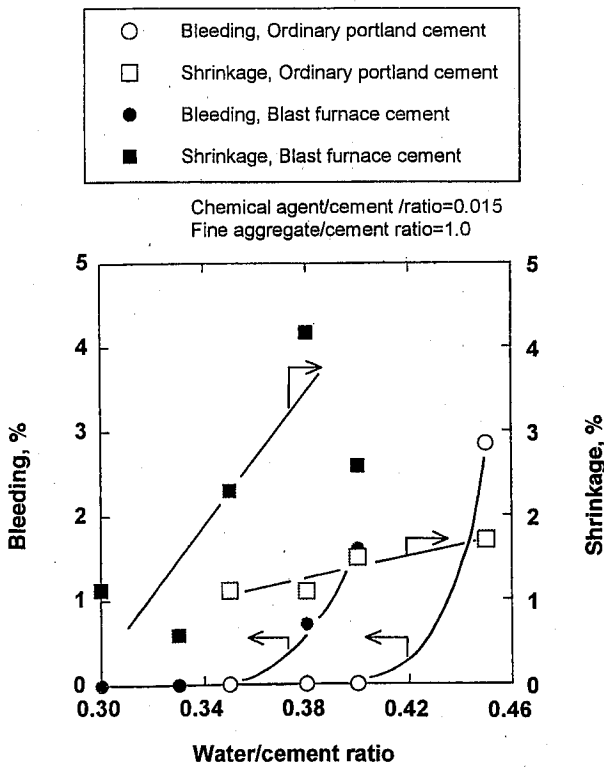


Fig. 2 Effect of water/cement ratio of mortar on bleeding and shrinkage

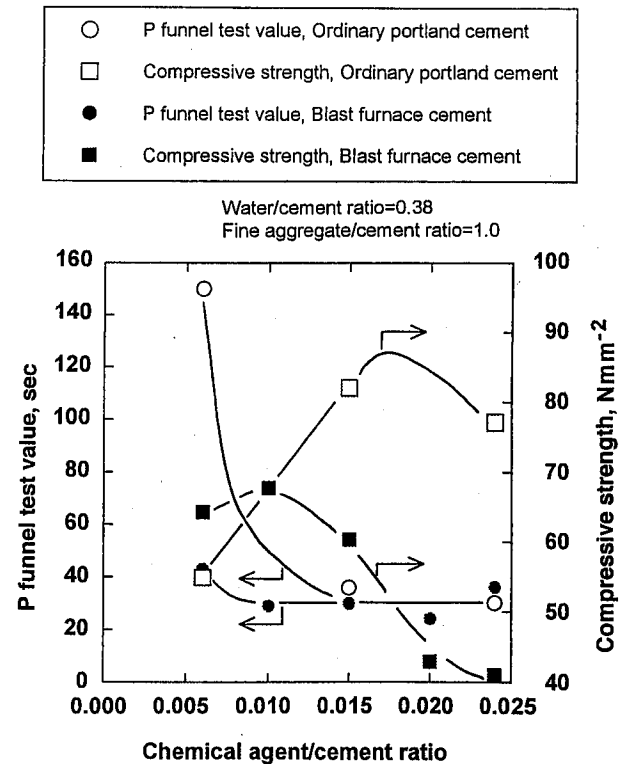


Fig. 3 Effect of chemical agent/cement ratio of mortar on P funnel test value and compressive strength (Curing at room temperature in air for 3~5 months)

圧縮強度について検討したところ、普通ポルトランドセメントと高炉セメント共に、混和剤/セメント比の増加にしたがい圧縮強度は高くなり、その後低下する。低混和剤/セメント比で圧縮強度が低い値を示す主な原因は、モルタルの流動性が悪く製作の段階で試験片中に欠陥として空隙ができやすくなったためと考えられる。また、高混和剤/セメント比で圧縮強度が低くなるのは、ブリージング水発生にともなう材料分離、混和剤添加による水和反応の遅延等が原因と考えられる。なお、高炉セメントの方が強度低下の程度は大きい。

普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント使用時のブリージング率と収縮率に与える混和剤/セメント比の影響をFig. 4に示す。ブリージング率-水/セメント比の関係と同様に、普通ポルトランドセメントと高炉セメント共に、ある混和剤/セメント比以上になるとブリージング水が発生し、混和剤/セメント比の増加にしたがいブリージング率が増加する。ブリージング水が発生する混和剤/セメント比は、高炉セメントの方が小さく、これは水/セメント比とブリージング率の関係について検討した際すでに議論したように高炉セメントのセメント粒子含有量の少なさに起因しているものと考えられる。

収縮率との関係については、普通ポルトランドセメントと高炉セメント共に、混和剤/セメント比の増加にしたがい収縮率は大きくなる傾向にある。高炉セメントの場合は、混和剤/セメント比が0.015以上で若干収縮率は小さくなる。収縮率-水/セメント比の関係を検討した場合と同様に、主に発生したブリージング水により収縮率が大きくなったものと考えられる。

3.3 けい砂/セメント比が特性に与える影響

普通ポルトランドセメントを使用した時のPロート流下時間と圧縮強度に与えるけい砂/セメント比の影響をFig.5に示す。けい砂/セメント比によらずPロート流下時間と圧縮強度はほぼ一定の値を示す。

普通ポルトランドセメントを使用した時のブリージング率と収縮率に与えるけい砂/セメント比の影響をFig. 6に示す。ブリージング率は0~1.5%の値を示し、ややばらつきは大きいもののブリージング率はけい砂/セメント比によらないと結論づけた。収縮率との関係については、けい砂/セメント比の増加にしたがい、収縮率は減少する傾向にある。セメントの水和反応は、基本的に体積収縮が生じる反応[17]なので、けい砂/セメント比が大きくセメント量の少ないものほど収縮率が小さくなったものと考えられる。

3.4 Pロート流下時間と他の特性との関係

Pロート流下時間と圧縮強度の関係をFig. 7に示す。普

通ポルトランドセメントの場合は、Pロート流下時間の増加にしたがい圧縮強度は高くなる。Fig. 1より水/セメント比の減少にしたがいPロート流下時間は大きくなり、圧縮強度は高くなるので、この傾向を支配する主たる要因は水/セメント比と考えられる。また、Pロート流下時間が150秒になると、流動性の悪化から前述のように圧縮強度が低くなる。Pロート流下時間が小さくブリージング水が発生しても、圧縮強度の著しい低下は認められない。高炉セメントの場合も、普通ポルトランドセメントと同様の傾向を示すが、Pロート流下時間が小さくブリージング水が発生すると、圧縮強度の著しい低下が認められる。また、材料分離が生じ易いことが目視により明らかとなった。したがって、高炉セメントの場合、高水/セメント比、高混和剤/セメント比によりブリージング水が発生し、材料分離が生じ、圧縮強度が著しく低下する。高炉セメントでブリージング水が発生し、材料分離しやすい理由として、高炉スラグが多く初期の水和生成物が少ないためモルタルの粘性が低くなり、比重の大きいけい砂が沈降しやすくなったこと、およびセメント粒子含有量が少なく混和剤の効果が過剰であったこと等が挙げられる。

Pロート流下時間とブリージング率の関係をFig. 8に示す。Pロート流下時間の増加にしたがい、ブリージング率は小さくなる。Pロート流下時間が36秒以上であれば、ブリージング水は発生せず、それ未満では、配合次第で

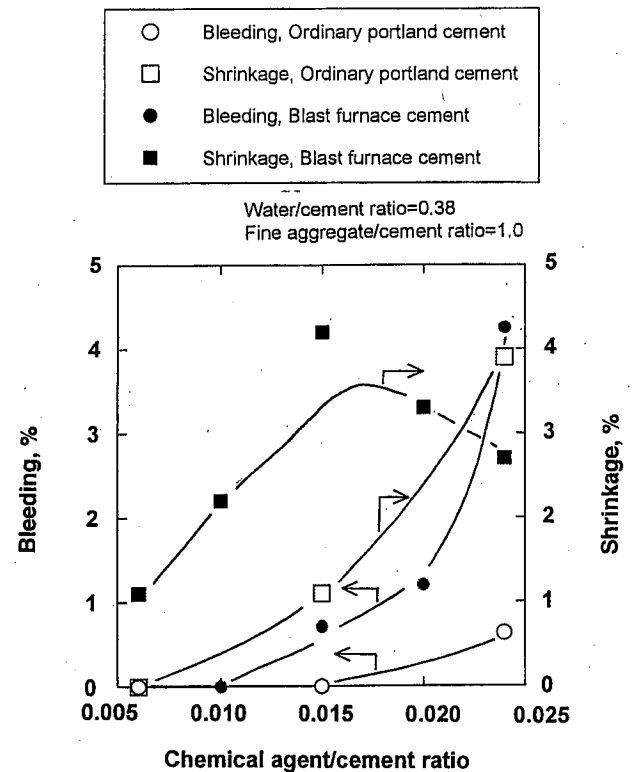


Fig. 4 Effect of chemical agent/cement ratio of mortar on bleeding and shrinkage

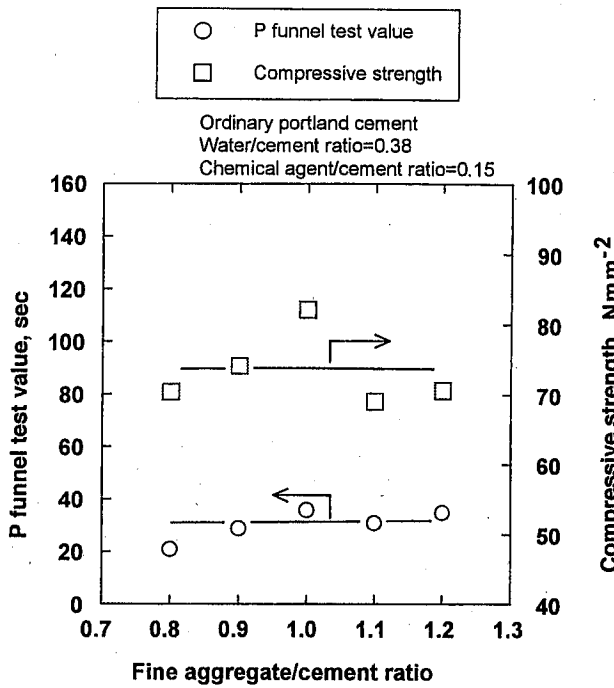


Fig. 5 Effect of fine aggregate/cement ratio of mortar on P funnel test value and compressive strength (Curing at room temperature in air for 3~5 months)

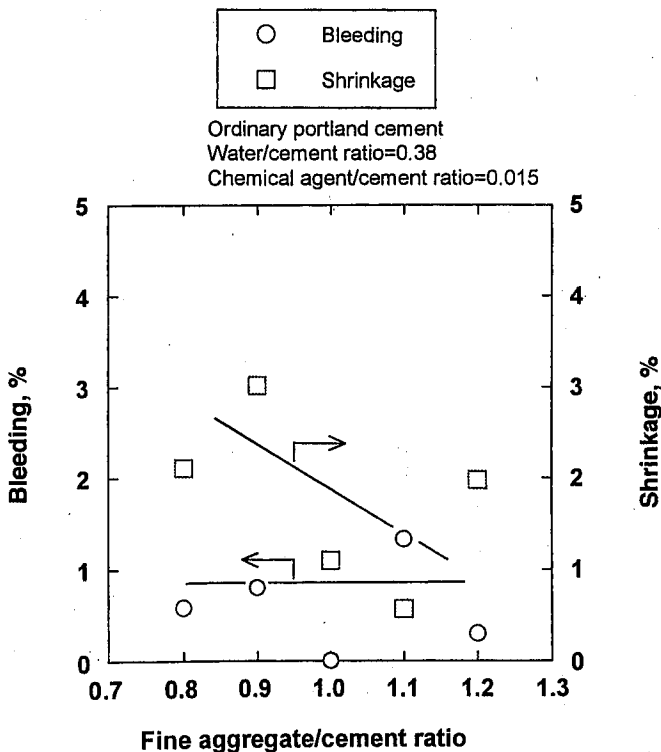


Fig. 6 Effect of fine aggregate/cement ratio of mortar on bleeding and shrinkage

ブリージング水が発生する場合がある。したがって、P ロート流下時間だけから、ブリージング水発生の有無を必ず推定できる訳ではない。

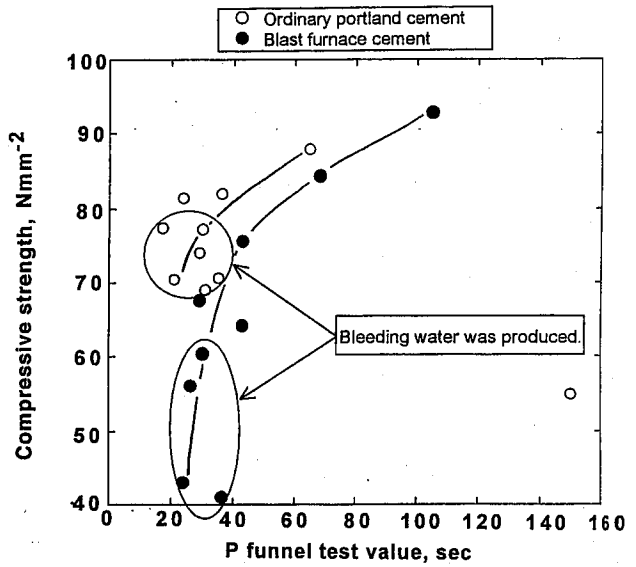


Fig. 7 The relationship between P funnel test value and compressive strength (Curing at room temperature in air for 3~5 months)

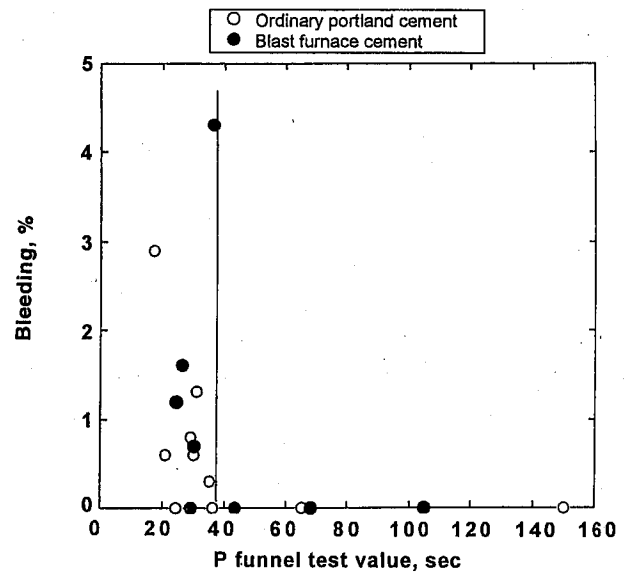


Fig. 8 The relationship between P funnel test value and bleeding

P ロート流下時間と収縮率の関係を Fig. 9 に示す。P ロート流下時間の増加にしたがい、収縮率は小さくなる。基本的には、ブリージング率の小さい条件で収縮率は小さく考えられる。

3.5 雑固体廃棄物の固型化に適した原材料の配合

P ロート流下時間、圧縮強度、ブリージング率、収縮率に与えるモルタル原材料の配合の影響を検討した結果から、雑固体廃棄物の固型化に適したモルタル原材料の

配合を検討する。水/セメント比と混和剤/セメント比を軸として、雑固体廃棄物の固型化に適したモルタル原材料の配合を検討した模式図を Fig. 10 に示す。P ロート流下時間を小さくし、良好な流動性を得るためには高水/セメント比で高混和剤/セメント比の配合が要求されるが、これらの比が高すぎるとブリージング率と収縮率に影響を与える。したがって、雑固体廃棄物の固型化に適した配合は Fig. 10 のハッチで示す部分となる。なお、高炉セメントの場合には、ブリージング水の発生により圧縮強度が著しく低下するので、ブリージング率が 0 となる配合を得れば、高圧縮強度の配合が得られる。

普通ポルトランドセメントと高炉セメントを使用した時の雑固体廃棄物の固型化に適した配合の領域の相違を Fig. 11 に示す。高炉セメントを用いた場合、普通ポルトランドセメントの使用に比べ、低水/セメント比で低混和剤/セメント比の配合が雑固体廃棄物の固型化に適している。

高性能減水剤を含んだモルタルにて雑固体廃棄物を固型化する場合、電気事業者はPロート流下時間が16~50秒[3]、圧縮強度(材齢28日)が30 Nmm²以上[18]になるようなモルタルの使用を求めており、ブリージング水がないことを養生後確認する[19]。また、収縮率が小さいことはひび割れ抑制に寄与する。これらの基準をもとに Fig.10 の軸に概略の数字を加え、特性を満足する浸出試験用模擬雑固体廃棄物の固型化材を検討し、Table 2 に示す配合のものとした。この配合での各特性を Table 3 に示す。これらの値は上述の仕様を満たすものであり、雑固体廃棄物の固型化に適したモルタル原材料の配合であった。

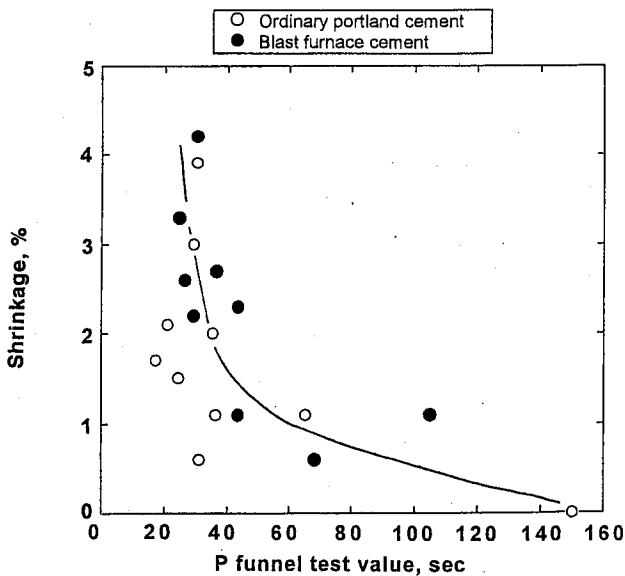


Fig. 9 The relationship between P funnel test value and shrinkage

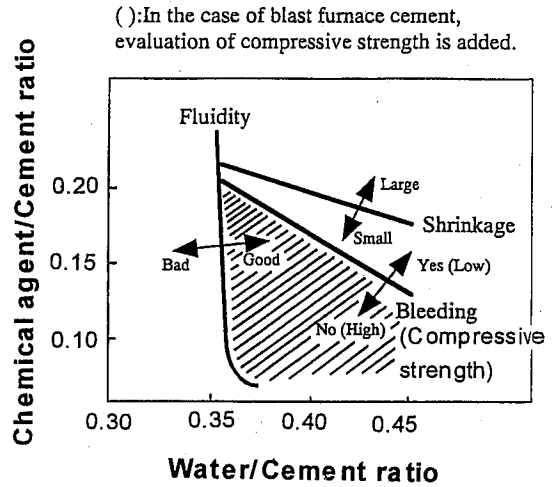


Fig. 10 Schematic diagram regarding mix proportion of mortar raw materials for solidified dry LLW as functions of water/cement ratio and chemical agent/cement ratio

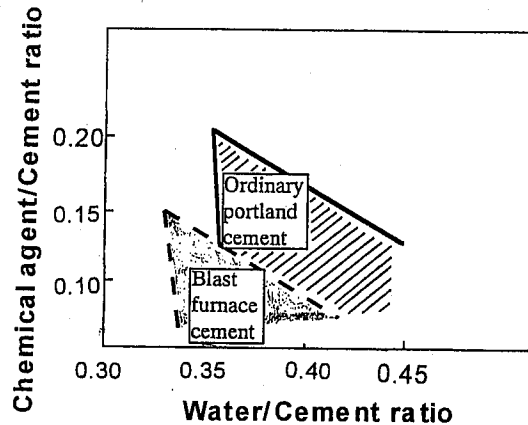


Fig. 11 Difference of mix proportions of mortar raw materials for solidified dry LLW when ordinary portland cement or blast furnace cement is used

4 結言

将来原子力発電所で調製される低レベル放射性廃棄物雑固体廃棄物の浸出挙動を検討するため、雑固体廃棄物を模擬した廃棄物の調製が必要である。このため、モルタルの流動性を評価するPロート流下時間、圧縮強度、ブリージング率、収縮率に与えるモルタル原材料の配合の影響、およびPロート流下時間と他の特性の関係、雑固体廃棄物の固型化に適した原材料の配合について検討した結果、以下の事項が明らかとなった。

Table 2 Mix proportion of mortar raw materials for solidified dry LLW

Water/cement ratio*	Chemical agent/cement ratio*	Fine aggregate/cement ratio*
0.395	0.010	1.0

*:Use of ordinary portland cement

Table 3 P funnel test value, compressive strength, bleeding and shrinkage of mortar for solidified dry LLW

P funnel test value, sec	Compressive strength, Nmm ² (Curing time:28days)	Bleeding, %	Shrinkage, %
40	57.2	0	2.2

- 水/セメント比の増加にしたがい、Pロート流下時間は減少する。また、圧縮強度は低下し、ブリージング率と収縮率は増加する傾向である。高炉セメントの方が普通ポルトランドセメントに比べ、水/セメント比がこれら特性に与える影響は大きい。これは高炉セメントに含まれる高炉スラグの微細さとセメント粒子含有量の少なさによるものと推察した。
 - 混和剤/セメント比の増加にしたがいPロート流下時間は減少するが、ある値以上になると一定となる。この他の特性に与える混和剤/セメント比の影響は水/セメント比の場合と同様な傾向であった。
 - けい砂/セメント比の増加にしたがい、収縮率が減少する傾向にある。この原因をセメントの水と反応の体積収縮から説明した。
 - Pロート流下時間の増加にしたがい、圧縮強度の増加、ブリージング率および収縮率の低下が認められる。高炉セメントの場合、Pロート流下時間が小さい時、ブリージング水の発生、材料分離、圧縮強度の著しい低下が認められた。
 - 雑固体廃棄物の固型化に用いるモルタルの最適な原材料の配合を、Pロート流下時間、圧縮強度、ブリージング率、収縮率を考慮して提案した。
- 本研究は、電源開発促進対策特別会計法に基づく科学技術庁からの受託研究「低レベル放射性廃棄物固化体長期浸出試験」の一部として実施した。
- 参考文献**
- 科学技術庁原子力安全局監修：原子力関係法規集1 通則 原子力規制 大成出版社、東京、pp.991-993 (1997)。
 - 岡田清、六車ひろし編：改定新版コンクリート工学ハンドブック、朝倉書店、東京、pp.1235-1261 (1981)。
 - 松村勝秀、平井輝幸、北島英明、林勝、金川裕、谷口俊夫、岡本道明：原子力発電所雑固体廃棄物の廃棄体製作技術と課題。放射線廃棄物研究 2, 153-181(1996)。
 - 松本潤子、高澤宏光、橋爪修司、三輪英章、山本忠利、馬場恒孝、岩田圭司、藤木和男：低レベル放射性廃棄物固化体の長期浸出試験(第10報)―金属以外の雑固体廃棄物及び熔融廃棄体の浸出試験計画―日本原子力学会1997年春の年会、東京、3月24-26日、L26(1997)。
 - 清水建設：清水建設研究報告。No.8(1976)。
 - 長滝重義、文英：プレパックドコンクリート用注入モルタルの流動性に関する研究。セ技年報、28, 168-171(1974)。
 - 宇智田俊一郎、岡村隆吉、武広実、内川浩：有機混和剤共存下におけるフレッシュセメントペースト及ぼすセメントのキャラクターの影響。セメント・コンクリート論文集 No.44, 86-91(1990)。
 - 岡田清、六車ひろし編：改定新版コンクリート工学ハンドブック、朝倉書店、東京、pp.139-170 (1981)。
 - 科学技術庁原子力局原子力安全局監修：原子力関係法規集1 通規 原子力規制、大成出版社、東京、pp.391-400(1997)。
 - 岡田清、六車ひろし編：改定新版コンクリート工学ハンドブック、朝倉書店、東京、pp.262-263(1981)。
 - JISハンドブック 土木：日本規格協会、東京、pp.340-351(1997)。
 - コンクリート標準仕方書 基準編：(社)土木学会、東京、pp.325-326(1991)。
 - コンクリート標準仕方書 基準編：(社)土木学会、東京、pp.326-327(1991)。
 - 岡田清、六車ひろし編：改定新版コンクリート工

- 学ハンドブック，朝倉書店，東京，pp.248-249 (1981).
- [15] 岡田清，六車ひろし編：改定新版コンクリート工学ハンドブック，朝倉書店，東京，pp.61-64(1981).
- [16] コンクリート標準仕方書 施工編：(社)土木学会，東京，pp.210-211 (1991).
- [17] 山田順治，有泉昌共編：わかりやすいセメントとコンクリートの知識，鹿島出版社，東京，pp.71-76 (1976).
- [18] 北海道電力株式会社，東北電力株式会社，東京電力株式会社，中部電力株式会社，北陸電力株式会
社，関西電力株式会社，中国電力株式会社，九州電力株式会社，日本原子力発電株式会社：充填固化体の標準的な製作方法，pp.37-38 (1996).
- [19] 北海道電力株式会社，東北電力株式会社，東京電力株式会社，中部電力株式会社，北陸電力株式会社，関西電力株式会社，中国電力株式会社，九州電力株式会社，日本原子力発電株式会社：充填固化体の標準的な製作方法，pp.33 (1996).