

超微粒子球状シリカ系グラウト材料における 団粒化発生メカニズムの考察

関口 高志^{1*}・関根 一郎¹・川口 昌尚²・藤田 朝雄³・杉田 裕⁴・荒木 昭俊⁵

¹戸田建設株式会社 土木本部 (〒104-8388 東京都中央区京橋1-7-1)

²戸田建設株式会社 九州支店 (〒810-8502 福岡市中央区白金2-13-12)

³日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 (〒098-3224 北海道天塩郡幌延町北進432番地2)

⁴日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 (〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松4-33)

⁵電気化学工業株式会社 セメント・特混研究部 (〒949-0393 新潟県糸魚川市大字青梅2209)

*E-mail: takashi.sekiguchi@toda.co.jp

筆者らは、地下深部の地層処分施設で用いる低アルカリ性 ($\text{pH} \leq 11$) のグラウト材料として超微粒子球状シリカ系グラウト材料を開発し、その技術の改良・高度化を行ってきた。そこで、グラウト材料の浸透特性に悪影響を与える団粒化について、室内試験で発生状況を再現したうえで、その発生メカニズムを考察した。その結果、様々な攪拌条件や試験条件のうち、混合手順が異なる場合に団粒化が発生することがわかった。本稿では、団粒化の発生メカニズムの考察と団粒化防止のために定めた混合手順を報告する。

Key Words : geological disposal system, penetrability of grout material, superfine spherical silica, aggregation of grout material, grout mixing process

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物を対象とした地層処分施設で適用可能なグラウト材料として、既存のセメント系材料と同等以上の施工性・止水性を有し、岩盤の長期的な変質を最小限に抑える低アルカリ性 ($\text{pH} \leq 11$) の材料が求められている。筆者らは、日本原子力研究開発機構 (以下、「原子力機構」という) が平成 19 年度より取り組んでいるグラウト材料の開発のうち、超微粒子球状シリカ系グラウト材料 (以下、「超微粒子球状シリカ」という) の開発とその改良・高度化に関わっている。

本研究では、グラウト材料の浸透特性に悪影響を与える団粒化について、超微粒子球状シリカを用いた室内試験で発生状況を再現したうえで、そのメカニズムについて考察する。また団粒化を防止し、浸透特性を改善す

るうえで遵守すべき混合手順について提示する。

2. 超微粒子球状シリカの構成材料

(1) 構成材料

超微粒子球状シリカは、主材の超微粒子球状シリカ (以下、「SFP」という)、硬化剤の超微粒子消石灰 (以下、「SFCa」という)、および分散剤として添加するナフタレン系高性能減水剤 (superplasticizer, 以下、「SP」という) と練混ぜ水 (以下、「W」という) で構成されている (表-1)。ここに、SFPとSFCaを総称して結合材 (以下、「B」という) と称する (表-1)。

表-1 超微粒子球状シリカの構成材料¹⁾

種類	規格	製造・販売	製品名	
結合材 (B)	SFP	平均粒径0.3~0.8 μm 程度, 4.5 μm ふるい残留率0.1%未満	電気化学工業	SFP-20M
	SFCa	平均粒径0.3~0.8 μm 程度, 4.5 μm ふるい残留率0.1%未満	電気化学工業	試作品
分散剤	SP	スルホン酸ナフタレン系	花王	マイティ150
練混ぜ水	W	イオン交換水	—	—

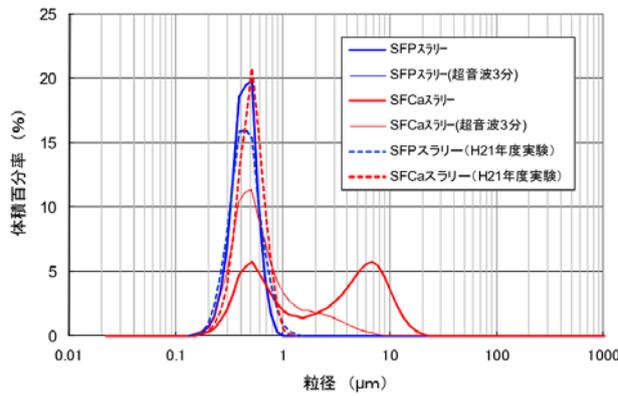


図-1 構成材料の粒度分布¹⁾

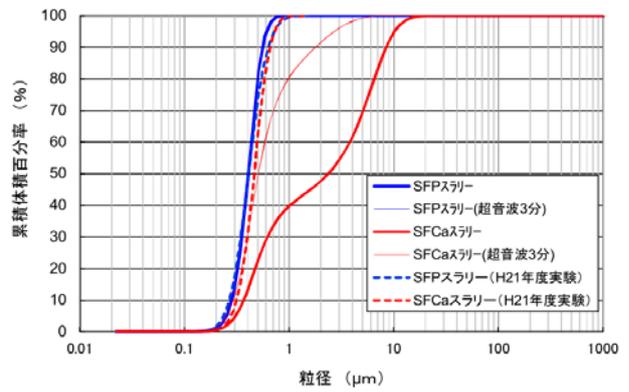


図-2 構成材料の粒度加積曲線¹⁾

(2) 粒度特性

平成 24 年度に実施した構成材料の粒度分布と粒径加積曲線について、平成 21 年度の試験結果とともに図-1、図-2 に示す。平成 21 年度の試験結果は SFP スラリー、SFCa スラリーともほぼ $1\mu\text{m}$ 以下となっている。これは製造ロットの違い、保管期間、保管方法の違いも考えられるが、平成 21 年度の試験では前処理で超音波分散をかけたことが主な原因として考えられる。このことより、平成24年度の試験では、SFP は団粒化していないが SFCa では団粒化が生じていたと推察される。

一般に、溶媒（水）中で粒子が分散して存在する条件として、以下が考えられる。

- ・粒子が小さいこと
- ・溶媒（水）に対する密度比が小さいこと
- ・溶媒（水）との相性がよいこと
- ・溶存するイオン濃度の電荷バランスが分散に寄与していること
- ・pHによる粒子表面の状態が分散に寄与していること

SFP が分散性に優れている理由は、水に対する密度比が SFCa に比べ小さいことがあげられる。つまり、密度比が小さいほど重力の影響を受けないことにより、溶媒中に浮遊した状態で存在し続けることができる。また、SFP は溶存イオンがほとんどないのに対して、SFCa は溶存する Ca イオンの濃度が高い。このことにより、SFCa 粒子表面近傍のイオン濃度が高くなり電気二重層が薄くなることから、粒子同士が接近しやすく電荷による反発エネルギーよりも、粒子同士を引きつける引力エネルギーが卓越することにより凝集が生じやすくなる。さらに、SFP 粒子の形状は球形に近く表面も滑らかであるのに対して、SFCa 粒子は球形度が SFP 粒子より小さく、かつ表面の平滑性も劣る。このことにより SFP 粒子は粒子同士の接触面積が小さく接触しても粒子同士が離れやすいのに対して、SFCa 粒子は接触したときの接触面積が大きく離れにくいと考えられる。

3. 超微粒子球状シリカの団粒化発生メカニズムの検討

(1) 団粒化の発生要因の分類

超微粒子球状シリカで団粒化が発生する原因としては、表-2に示す各種の要因が影響し、構成材料の凝集、混合後の化学吸着などの現象が発生することが考えられる。一方、粒度試験の計測誤差なども影響する可能性も考えられる。ここで粒度測定誤差などによっては、実際には団粒化は発生せず、単に見かけ上、粒径の大きな粒子の存在が観測されるのみの場合もあるが、便宜上、団粒化の発生要因として整理を行っている。

表-2 団粒化の発生要因と発生機構による分類¹⁾

	団粒化の発生要因	発生機構による分類		
		構成材料の凝集	混合後の化学吸着	試験の誤差
1	攪拌装置（攪拌翼）の影響	○	○	
2	混合エネルギー（回転速度）の影響	○	○	
3	粒度分布測定条件（相対屈折率）の影響			○
4	粒度測定までの時間の影響		○	○
5	原材料の静置期間中の沈降および団粒化の進行による影響	○		○
6	攪拌容器の付着物との反応の影響		○	
7	分散剤の有無および添加順序の影響	○	○	

(2) 室内試験による団粒化発生要因の検討

団粒化が発生する個々の要因について実際に混合試験を実施し、粒度分布に与える影響について検証を行った。試験では、表-1と同じ材料を使用している。

グラウト材料の配合は次に示すものを用いた。

- ・結合材構成比（%） SFP : SFCa = 59.7 : 40.3
- ・W/B（%） 167, 200, 400, 600
- ・SP/B（%） 13.7

表-3 試験ケース一覧と団粒化の有無

ケース No.	混合仕様	W/B (%)	撹拌条件		混合仕様Cでの試験条件	団粒化
			撹拌翼のせん断効果	回転数 (rpm)		
1	A	167	有	600	—	無
2	〃	200	〃	〃	—	〃
3	〃	400	〃	〃	—	〃
4	〃	600	〃	〃	—	〃
5	B	167	無	200	—	〃
6	〃	200	〃	〃	—	〃
7	〃	400	〃	〃	—	〃
8	〃	600	〃	〃	—	〃
9	C	167	〃	600	回転数の影響	〃
10	〃	〃	〃	400	〃	〃
11	〃	〃	〃	600	相対屈折率の影響	〃
12	〃	〃	〃	〃	粒度測定までの時間の遅延の影響	〃
13	〃	〃	〃	〃	SFP, SFCa材料の沈降物：多	〃
14	〃	〃	〃	〃	混合手順：SFPスラリーにSPを添加せず	有
15	〃	〃	〃	〃	混合手順：SPをSFCaに添加	〃
16	〃	〃	〃	〃	混合手順：SFP, SFCa, SP 同時添加	〃



せん断効果 有 せん断効果 無

図-3 試験で用いた撹拌翼

表-3に試験ケースの一覧と試験の結果として団粒化の発生の有無を示す。ここで団粒化「有」は粒度分布のピークが $10\mu\text{m}$ を超えている場合とした。試験で用いた撹拌翼を図-3に示す。せん断効果：有は特殊機化工業製（現：プライミクス株式会社），せん断効果：無はスリーワンモーター製のかい十字R（ $\phi 70\text{mm}$ ）である。

混合仕様Aは、せん断効果のある撹拌翼を用いて回転数 600rpm で混合を行う場合である。混合仕様Bは、せん断効果のない撹拌翼を用いて回転数 200rpm で混合を行う場合である。混合仕様Cは、混合仕様Bと同じせん断効果のない撹拌翼を用いる以外は、回転数や粒度測定条件および混合手順などをケースごとに変化させ、その影響について検証したケースの総称である。

ケース14～16以外は、次に示す手順を「定められた手順」として試験を行った。

- ・水にSPを投入（W/B=167%の配合では水を添加しないため、SPを直接SFPに投入）し、練混ぜ（15秒）
- ・SFPを投入し、練混ぜ（30秒）
- ・SFCaを投入し、練混ぜ（2分）

(3) 試験結果から想定される団粒化発生のメカニズム

試験の結果、分散剤の添加の有無や添加順序によって団粒化が発生することが確認されたが、以下にその発生メカニズムについての考察結果を述べる。

a) SFP に分散剤を添加した場合（ケース1～13）

図-4に、定められた手順に従って、SFP に分散剤を添加した場合の粒子分散のイメージ図を示す。SFCa は分散剤 SP に覆われていない粒子同士が凝集により団粒化しているだけであり、化学結合による団粒化は発生していない（物理的な吸着力が卓越し団粒化している）ので、混合後は SFP 側の SP の作用を受けて全体として凝集による団粒化は解消される。凝集を引き起こす SFCa 粒子からの Ca イオンが SFP 粒子表面と直接接触せず結合しないので、混合スラリー全体が均一に分散する。

b) SFP に分散剤を添加しない場合（ケース14）

SFP スラリーに分散剤 SP を添加しない場合の粒子分散のイメージを図-5に示す。SFP 粒子が分散剤で覆われていないため、SFCa粒子からの Ca イオンが SFP 粒子表面に直接接触し、両者が弱い化学結合で結びついて吸着（化学吸着）することにより団粒化が発生する。SFP は二酸化ケイ素なのでその粒子表面の電荷はマイナスに帯電しており、プラスに帯電している Ca イオンは引き寄せられて SFP 粒子表面付近の Caイオン濃度が濃くなる。このため Ca イオンは、SFP 粒子表面付近の液相に多く集まっている。

c) SFCa に分散剤を添加した場合（ケース15）

SFCa に分散剤を添加した場合の粒子分散のイメージを図-6に示す。SFCa はSFP よりも団粒化し易い。このため、分散剤 SP はSFCaに添加するものと考えがちであるが、SFCaに分散剤 SP を添加した場合、SFCa粒子は分散剤で覆われるため、凝集により団粒化していた SFCa 粒子は分散する。一部 SFP 粒子も分散剤で覆うが、SFCa粒子からの Ca イオンが直接分散剤で覆われていない SFP 粒子表面と接触し、SFCa 粒子を巻き込みながら吸着（化学吸着）することにより団粒化が発生する。

d) SFP, SFCaおよび分散剤を同時に添加し混合した場合（ケース16）

分散剤 SP をあらかじめ SFP と混合せず、SFP, SFCa および分散剤を全て同時に添加し混合したケースである。その場合の粒子分散のイメージを図-7に示す。SFP 粒子が分散剤で完全に覆われないうちに SFCa 粒子からの Ca イオンが直接SFP 粒子表面に接触するので吸着（化学吸着）により団粒化が発生する。

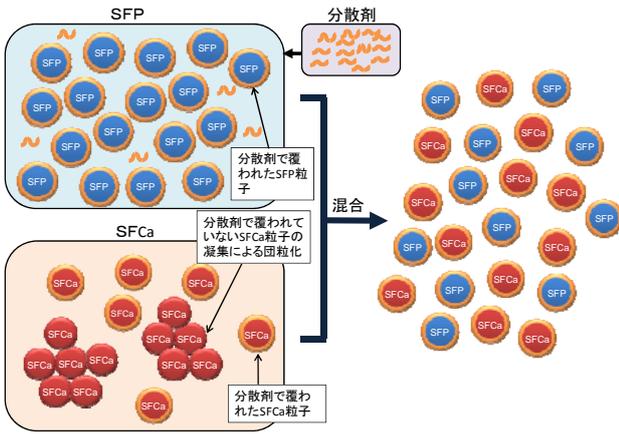


図-4 粒子分散のイメージ¹⁾
(ケース1~13 分散剤を添加)

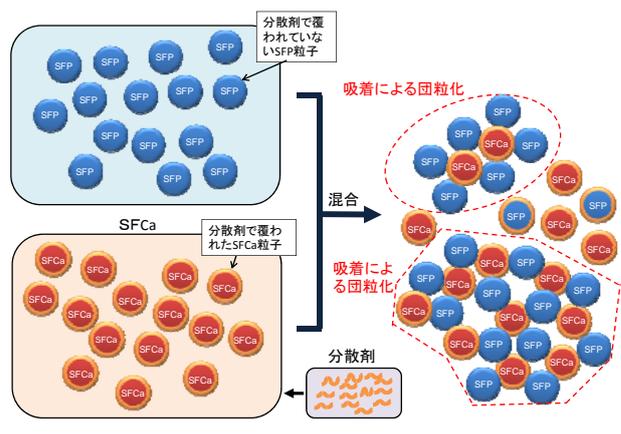


図-6 粒子分散のイメージ¹⁾
(ケース15 SFCaに分散剤を添加)

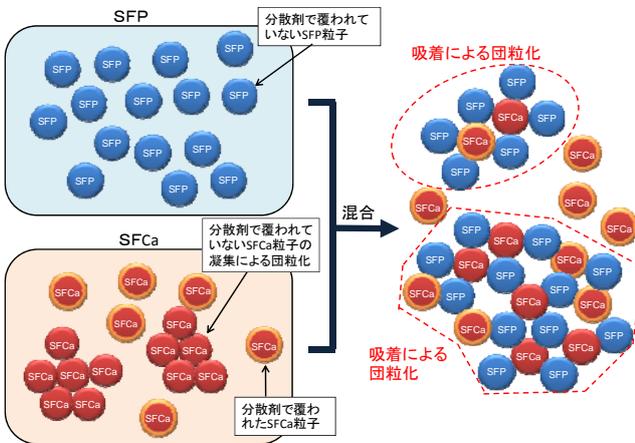


図-5 粒子分散のイメージ¹⁾
(ケース14 SFPへ分散剤の添加なし)

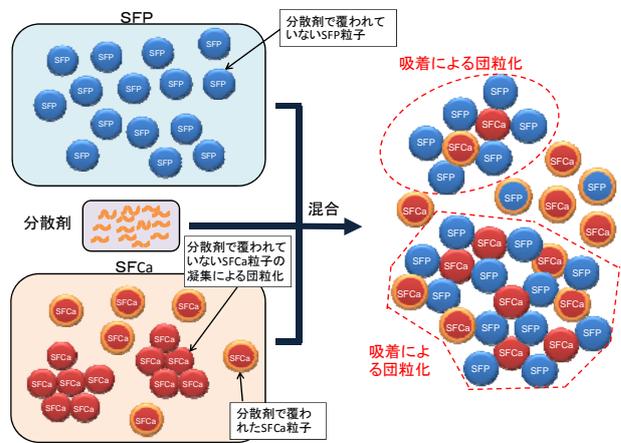


図-7 粒子分散のイメージ¹⁾
(ケース16 SFP, SFCa, 分散剤を同時に添加)

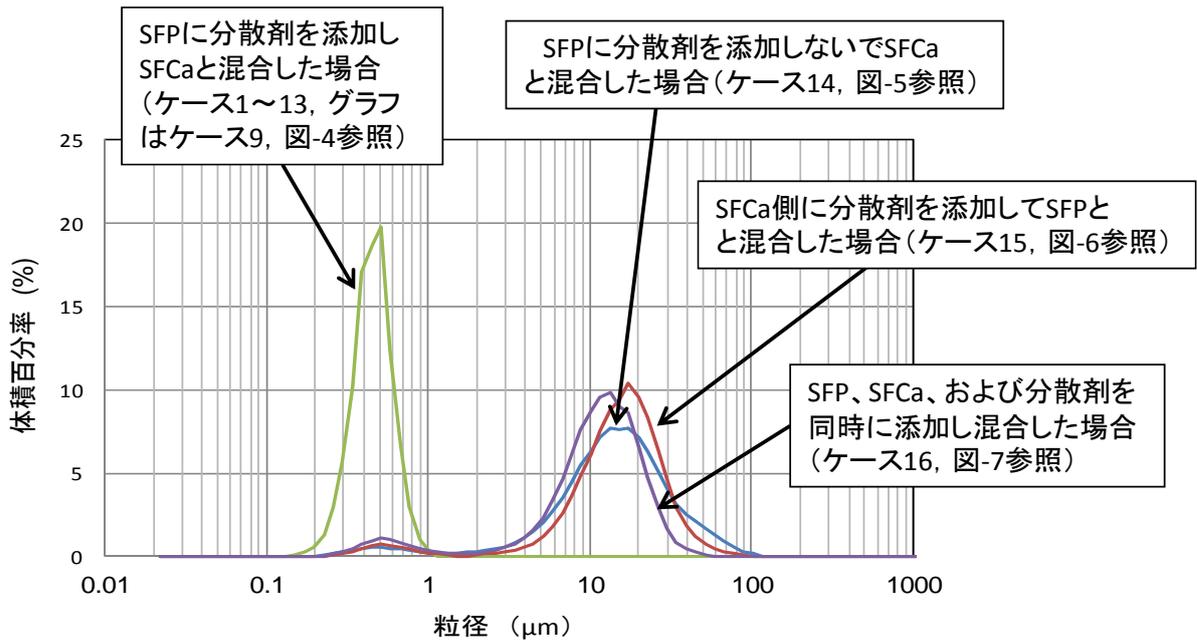


図-8 粒子の分散状態と粒度分布¹⁾

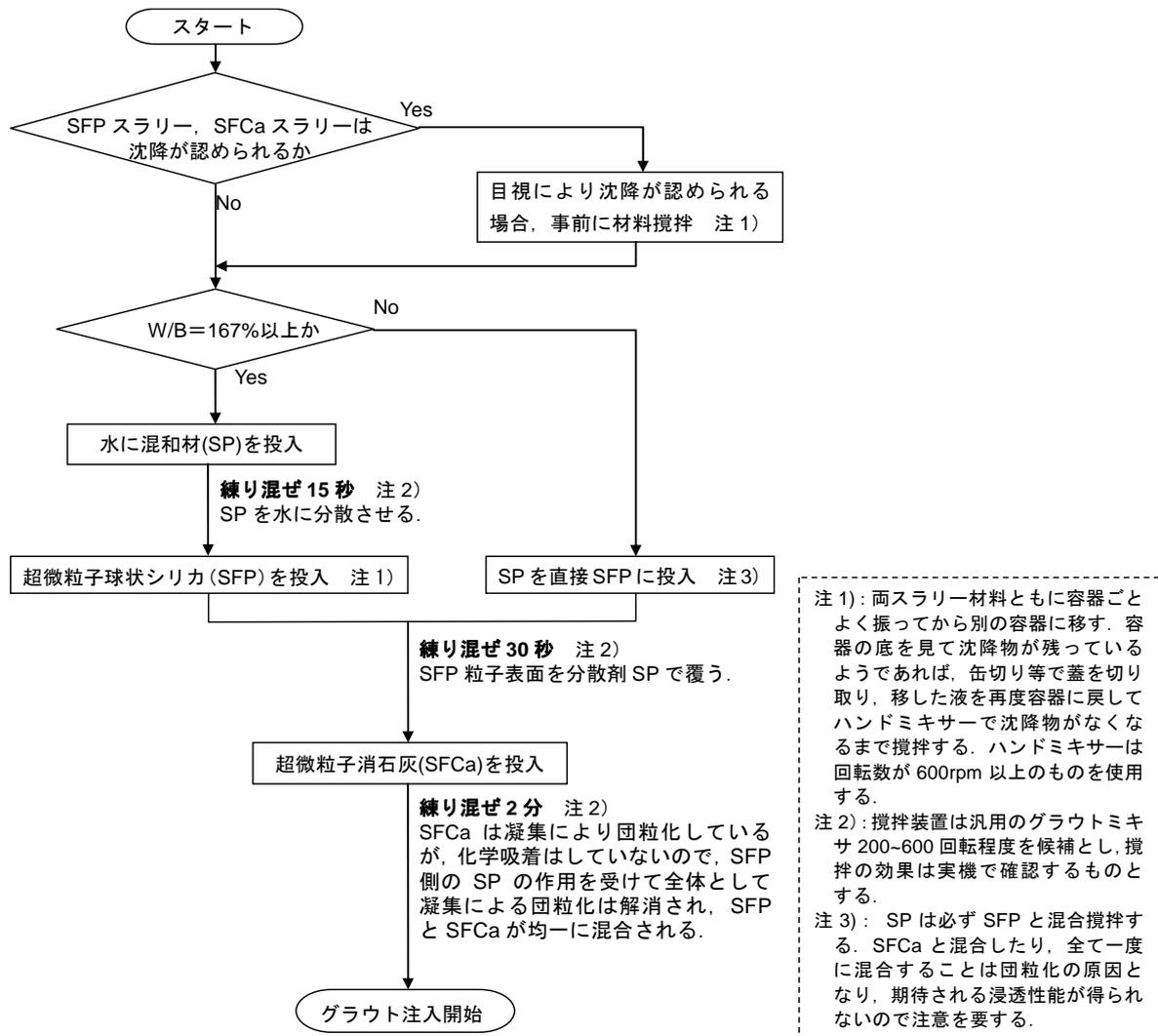


図-9 超微粒子球状シリカの混合手順に関するフロー図¹⁾

(4) 粒度の分散状態と粒度分布

以上の結果を粒度分布図との関連で図-8 に示す。なお定められた手順（SFPに分散剤を添加しSFCaと混合した場合）の場合の粒度分布は、手順以外の試験条件が同一なケース9で代表している。

混合手順を変化させたケース14~16では、粒度分布のピークが10~20 μ mの範囲であり、団粒化が発生している。SFPに分散剤を添加しないでSFCaと混合した場合（ケース14）では、分散剤で覆われていないSFPがすべてSFCaに吸着されて団粒化し、分散剤で覆われたSFCaのみが分散していることを示している。SFCa側に分散剤を添加してSFPと混合した場合（ケース15）では、SFCaは分散剤が十分に供給されるがSFPに行きわたらず吸着により団粒化を生じる。SFP, SFCa, および分散剤を同時に添加し混合した場合（ケース16）では、SFPに十分にSPが作用しないうちに吸着により団粒化が発生する。一部のSFPはSPが作用し分散されているので、分散剤で覆われたSFPとSFCa両方が分散しているイメ

ージを示している。

以上の検討結果から、室内試験においては定められた手順に従って行う限り、攪拌翼のせん断効果の有無にかかわらず攪拌速度 200rpm で団粒化の解消が十分可能であることが確認された。実際の施工において使用される汎用品のグラウトミキサーは、回転数 200~800rpm の機種が多数存在することから、実施工においては室内試験における混合仕様と同等の効果が得られる混合仕様を別途試験により確認し、定められた混合手順を遵守することが求められる。

4. 団粒化を防止する混合手順

超微粒子球状シリカの団粒化を防止し浸透特性を改善する解消策として、基準となる混合手順を各段階の混合攪拌作業において達成しようとしている効果とともにフロー図として図-9に整理した。

5. まとめ

本研究では、地層処分施設で用いることを念頭に開発した超微粒子球状シリカについて、浸透特性上の課題として団粒化を挙げ、原因の究明とその改善策の検討を行った。その結果、様々な攪拌条件や試験条件のうち、混合手順が異なる場合に団粒化が発生することがわかった。そこで、団粒化の発生を防止し、浸透特性を改善する解消策として、基準となる混合手順を定めた。

本研究は、原子力機構が平成19～24年度の6ヶ年で取り組んできたプロジェクト²⁾のうち、天然バリアの長期的な性能に与える影響が小さく、地下深部の高水圧にも対応可能なグラウト材料やグラウト注入技術などの開発を行う「要素技術の開発^{3),4)}」の一部である。本プロジェクトでは、超微粒子球状シリカのほか、低アルカリ性セメント系グラウト材料、溶液型グラウト材料が地層処分施設で用いるグラウト材料として開発されてきた。なお、プロジェクト全体の成果は、別途、6ヶ年報告書⁵⁾として取りまとめられ、別冊でグラウト技術のガイドライン⁶⁾も整理されている。

謝辞：本研究は経済産業省資源エネルギー庁「平成24年度地層処分技術調査等委託費（高レベル放射性廃棄物関連：地下坑道施工技術高度化開発）」の一部として実施したものである。

参考文献

- 1) 日本原子力研究開発機構：平成24年度地層処分技術調査等委託費高レベル放射性廃棄物処分関連、地下坑道施工技術高度化開発報告書, pp.12-41, 2013.
- 2) 藤田 朝雄, 笹本広, 杉田裕, 松井裕哉：地層処分におけるグラウト技術の高度化開発(その1)－プロジェクトの概要と開発技術の適用例－, 第13回岩の力学国内シンポジウム講演論文集, pp.331-336, 2013.
- 3) 川口昌尚, 岸裕和, 藤田朝雄, 岸田潔：地層処分におけるグラウト技術の高度化開発(その2)－グラウト材料の選定－, 第13回岩の力学国内シンポジウム講演論文集, pp.337-342, 2013.
- 4) 川口昌尚, 藤田朝雄, 杉田裕, 地層処分におけるグラウト技術の高度化開発－グラウト材料の浸透特性の改善－, 第42回岩盤力学に関するシンポジウム, 2014 (予定) .
- 5) 日本原子力研究開発機構：平成24年度地層処分技術調査等委託費高レベル放射性廃棄物処分関連、地下坑道施工技術高度化開発6ヶ年報告書（本編）, 2013.
- 6) 日本原子力研究開発機構：平成24年度地層処分技術調査等委託費高レベル放射性廃棄物処分関連、地下坑道施工技術高度化開発、グラウト技術のガイドライン（平成24年度版）, 2013.

EXAMINATION OF AGGREGATION MECHANISM OF SUPERFINE SPHERICAL SILICA GROUT MATERIAL

Takashi SEKIGUCHI, Iairo SEKINE, Masanao KAWAGUCHI, Tomoo FUJITA,
Yutaka SUGITA and Akitoshi ARAKI

A low alkaline ($\text{pH} \leq 11$) superfine spherical silica grout material has been developed for use in an underground facility for the geological disposal of high level radioactive waste. Aggregation of the grout material has detrimental effects on its penetrability. The aggregation behavior could be replicated in laboratory tests and the aggregation mechanism was examined.

It was found that some grout mixing processes caused aggregation of the grout material. An appropriate grout mixing process was found, which prevented the aggregation behavior of the superfine spherical silica grout material and improved its penetrability.