

セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術に向けた

ゼオライトを混入した固化体の空隙構造評価

THE VOID STURUCTURE OF CEMENT SOLID FORM MIXED WITH ZEOLITE
FOR SOLIDIFICATION OF CESIUM ADSORBED ZEOLITE

八戸工業高等専門学校専攻科 ○学生員 馬渡大壮 (Hiroaki Mawatari)

八戸工業高等専門学校 正会員 庭瀬一仁 (Kazuhito Niwase)

八戸工業高等専門学校 非会員 長谷川章 (Akira Hasegawa)

1. 研究背景・目的

福島第一原子力発電所の廃炉に向けて、放射性廃棄物の処分が課題となっている。放射性汚染水処理の二次廃棄物として大量に発生する「セシウム吸着ゼオライト」は、線量の高い発熱性放射性廃棄物である。しかし、セシウム吸着ゼオライトの処分方法は確立されていないのが現状である¹⁾。セシウム吸着ゼオライトは、最終処分に向けて、固体化することによってハンドリングの向上や放射性物質の漏えいを防ぐ中間処理を行う必要がある。その中間処理方法として、セメント固化技術は、経済性や固化体の製作性といった観点から優れており、一つの選択肢と考えられている。そのため、セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術の実現性検討に向けて、固化体の基礎物性を把握する必要がある。本研究では、ゼオライトを混入したセメント固化体（以下、固化体）の空隙構造に着目し、水銀圧入法による細孔径分布の測定、熱重量示差熱分析による水酸化カルシウム（以下、CH）量の測定を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料、配合条件

本研究での使用材料を表-1 に示す。固化体の配合を表-2 に示す。結合材（普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、フライアッシュ）の違いによ

って固化体の配合条件を5 ケース設定した。また、比較用にモルタルを作製した。固化体の配合名称の説明を以下に示す。先頭の文字がセメント種（N：普通セメント、H：早強セメント）を示す。FA はフライアッシュを混合した配合を意味し、数字は置換率（15%、30%）を示す。固化体におけるゼオライトの混入量は、モルタルの細骨材と同体積となるように設定した。固化体に混入したゼオライトの粒径は 0.5mm 以下とし、絶乾状態で使用した。ゼオライトは吸水性の高い材料であるため、絶乾状態で使用した場合にはセメントペースト中から水を吸水し、フレッシュ性状を著しく低下させる。そこで、ゼオライトの吸水分（吸水率：53.9%）の水量を練混ぜ時に添加した（表-1 右）。

2.2 供試体作製方法・養生条件

本実験では、インドラム方式を模擬し、200L ドラム缶とハンドミキサーを用いる作製方法とした。ドラム缶に水、結合材を投入して 30 秒間、ゼオライトを投入して 60 秒間練混ぜた。円柱型枠（φ100×200 mm）に打ち込み、24 時間静置後に脱型した。脱型後、供試体表面にエポキシ樹脂を被覆し、外部からの水の供給がない状態で養生を行った。ここで、外部の水と非接触としたのは、実際の固化体の硬化時の放射線分解と発熱によって水和に必要な水が十分に供給されない状態を模擬するためである。

また、セシウム吸着ゼオライトの発熱による熱影響を模擬するため、高温養生を行った。温度は 20、50、80℃に設定し、養生期間は 28 日とした。エポキシ樹脂で被覆した円柱供試体を高温恒温養生槽に入れ、所定の養生期間の経過後、各試験に応じた形状に供試体をカット、破碎した。

表-1 使用材料

使用材料	略称	備考
普通ポルトランドセメント	N	密度:3.16g/cm ³ , 比表面積:3340cm ² /g
早強ポルトランドセメント	H	密度:3.14g/cm ³ , 比表面積:4490cm ² /g
フライアッシュ	FA	密度:2.19g/cm ³ , 比表面積:3610cm ² /g
細骨材	S	乾燥密度:2.65g/cm ³ , 石灰石砕砂
天然ゼオライト	Z	乾燥密度:0.727g/cm ³ , モルデナイト型, 粒径<0.5mm

表-2 固化体の配合

Name	W/B	S/C	単位量(kg/m ³)				
			W	B		S	Z
				C	FA		
Mortar	0.5	2.0	318.2	636.5	-	1272.9	-
N	0.5	-	318.2	636.5	-	-	349.2
H	0.5	-	317.5	634.9	-	-	349.2
N-FA15	0.5	-	311.4	529.3	93.4	-	349.2
N-FA30	0.5	-	304.8	426.7	182.9	-	349.2
H-FA30	0.5	-	304.3	426.0	182.6	-	349.2

ゼオライト吸水量 W' (kg/m ³)
-
188.2
188.2
188.2
188.2
188.2

+

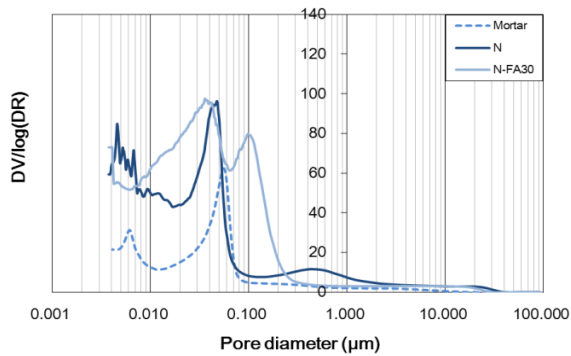


図-1 細孔径分布 (養生温度 20℃)

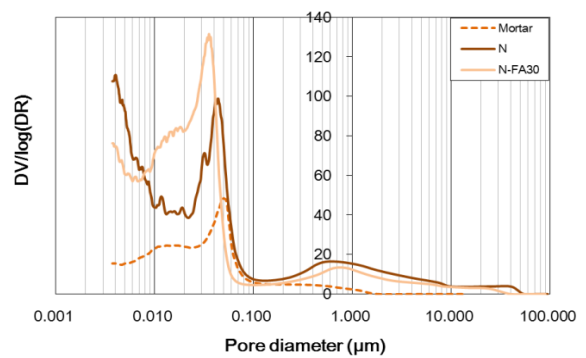


図-2 細孔径分布 (養生温度 50℃)

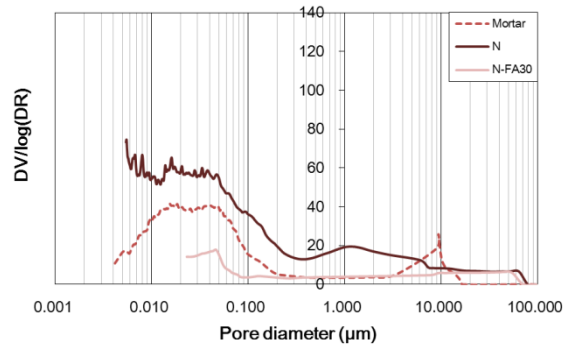


図-3 細孔径分布 (養生温度 80℃)

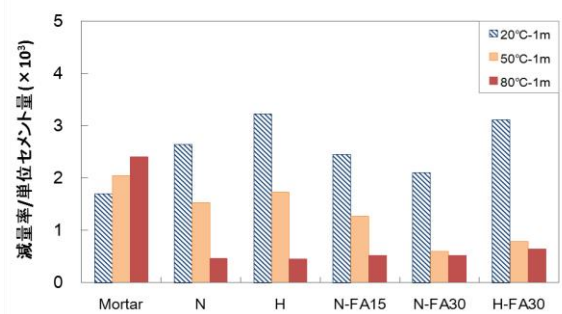


図-4 各配合での減量率 (CH 量)

2.3 水銀圧入法による細孔径分布の測定

供試体を粒径 2.5-5.0mm に破碎し、水和停止処理として 24 時間のアセトン浸せきと炉乾燥を行った。測定には、水銀圧入式ポロシメータを用いた。

2.4 熱重量示差熱分析

水銀圧入法に用いた試料を乳鉢で粉末化し、TG-DTA による CH の定量を行った。CH 量は、400~450℃付近で確認した吸熱ピークにおける減量率で示した。配合によりセメント量が異なるため、減量率を単位セメント量で除した値によって CH 量を整理している。

3. 結果・考察

3.1 水銀圧入法による細孔径分布の測定結果

図-1、図-2、図-3 に 20℃、50℃、80℃ の高温養生を行った供試体の細孔径分布を示す。なお、それぞれの図には、比較を容易にするため Mortar、N、N-FA30 についてのみ示した。養生温度 20℃、50℃ における Mortar と固化体を比較すると、Mortar では 50nm 付近の細孔が最も大きくなっているのに対し、N、N-FA では 50nm 以下の空隙が多くなっている。これは、ゼオライト中に多く存在する数十 nm の空隙が反映されたためと考えられる。一方、養生温度 80℃ では、N、N-FA30 において同範囲の空隙は減少している。このことから、対象試料における水銀圧入法の適用性が疑われるものの、ポゾラン反応等の影響により、ゼオライト中の空隙が減少した可能性が示唆される。養生温度での変化に着目すると、20℃ から 50℃ にかけて、N はほぼ変化がないのに対して、N-FA30 では 100nm 付近のピークが消失している。この理由は、高温養生によってポゾラン反応が促進されたことによる緻密化の影響と考察した。一方、80℃ 養生においては数百 nm~数十 μm の比較的粗大な空隙が多く、20℃ 及び 50℃ と異なる分布が得られた。これは 20℃ から 80℃ と養生温度が高くなるほど大きな径の空

隙が増加している傾向から、水和速度が早いことにより密実さが損なわれたものと考察する。

3.2 熱重量示差熱分析

図-4 に熱重量示差熱分析の結果を示す。減量率が大きいほど CH 量が多いことを意味する。Mortar では、養生温度が高くなるほど CH 量が増加する傾向が見られる。これは、高温養生によって水和反応が促進されたことで、CH が多く生成されたことが理由と考えられる。対して、固化体では温度が高くなるにつれ、CH 量が小さくなる傾向が見られる。この理由として、ゼオライトはシリカやアルミナを多く含んでいることから、ポゾラン反応が生じた可能性が考えられる。養生温度が高くなるにつれ、ポゾラン反応が促進され、CH が消費されたと考察した。また、50℃、80℃ の養生条件では、N-FA15、N-FA30、H-FA30 において CH 量が小さくなっている。これはフライアッシュとゼオライトのポゾラン反応によって CH が消費されたためと考えられる。

4. まとめ

- (1) 固化体では、モルタルと比較して 50nm 以下の空隙が多くなった。ゼオライト中の空隙が細孔径分布に反映されたことが理由と考えられる。一方、養生温度 80℃ ではゼオライト中の空隙が減少した可能性が示唆された。
- (2) 養生温度が高くなるにつれ、数 100nm 以下の細孔は減少したが、数百 nm~数十 μm の粗大な空隙が増加した。
- (3) ゼオライトを混入した固化体では養生温度が高くなるにつれ、CH 量が減少した。ゼオライトのポゾラン反応によって消費されたことが理由と考察した。

参考文献

- 1) 東京電力ホールディングス株式会社：水処理二次廃棄物の処理にむけた検討状況、第 5 回特定原子力施設放射性廃棄物規制検討会 (2017)