

ゼオライト混合率の高いセメント固化体の物質移動抵抗性及び空隙評価

EVALUATION OF MASS TRANSFER RESISTANCE AND MICROSCOPIC STRUCTURE OF CEMENT SOLIDIFICATION WITH HIGH ZEOLITE MIXING RATIO

八戸工業高等専門学校専攻科 ○学生員 酒井大誠 (Taisei Sakai)
八戸工業高等専門学校 学生員 高野 伶 (Ryo Takano)
八戸工業高等専門学校 正会員 庭瀬一仁 (Kazuhiro Niwase)

1. 背景・目的

現在、福島第一原子力発電所ではセシウム吸着ゼオライトの処分が課題となっている。セシウム吸着ゼオライトは、放射性と発熱性を有しているため、最終処分に向けては、固体化し閉じ込め性能と運搬性を向上させることが望まれる。その固化方法の一つとして、セメント固化技術が選択肢に挙げられている。セメント系材料は、施工性や経済性に優れており、低レベル放射性廃棄物の埋設処分の実績等もあることから、セシウム吸着ゼオライトを固体化する手段として適していると考えられる。

先行研究¹⁾²⁾では、このセメント固化技術の実現性を確認することを目的とし、熱影響と力学的安定性及び核種閉じ込め性の関係性を評価した。その結果、固化体体積の約 50%をゼオライトが占める本研究の配合条件においては、フライアッシュを添加することで、セメント固化技術は実現可能性があることが確認された。さらに、主成分がシリカとアルミナであるゼオライトが、ボゾランに類似した反応を起こし、ゼオライト自体が緻密化に寄与している可能性が示唆された。

そこで本研究では、ゼオライト自体が固化体として機能することを利用し、廃棄体の減容率向上に着目した。本研究の目的は、流動性、閉じ込め性能及び力学的安定性の観点から、ゼオライトの最大混合率を検討することである。ここでは、閉じ込め性能の評価として供試体の物質移動抵抗性及び空隙構造を評価した。

2. 実験概用

2.1 配合条件・使用材料

本研究で使用した示方配合を表-1 に示す。予察実験により、ゼオライト混合率（ZV）と水セメント比を調整し、2 配合を選定した。ここで、ゼオライト混合率は供試体中のゼオライト体積の割合を表している。

選定した配合は、ゼオライト混合率が 75%で、水セメント比が 80%と 90%である。セメント種は普通ポルトランドセメント（OPC）を使用した。本研究で使っているゼオライトは、粒径 0.5mm 以下のモルデナイト型であり、絶乾状態としている。絶乾状態のゼオライトは高い吸水性を有し、セメントペーストからの吸水により流動性の低下が見込まれたため、単位水量とは別に、外割りで吸水率 53.9wt%分の水を加えてフレッシュ性状を確保した。表-1 中の WZ が吸水率分の水を示している。この添加水はゼオライトに吸水されるため、W/C は変化しないと仮定している。

表-1. 示方配合

Name	ZV	W/C	Unit contents(kg/m ³)				
			W	OPC	Z	WZ	SP(C×6%)
ZV75%-0.8	0.75	0.8	179	224	545	294	13.4
ZV75%-0.9	0.75	0.9	185	206	545	294	12.3

2.2 供試体条件・養生条件

供試体は φ100×200mm である。

養生条件は、実際のセシウム吸着ゼオライトが発熱性を有していることから、高温履歴を付与して熱影響を模擬する必要がある。そのため、本研究では乾燥炉での高温養生を実施した。熱影響は、濃度によっては 100℃を超える温度となることが想定されているが、ある程度の半減期を経て現実的な濃度調整が行われるものとし、養生温度は 80℃に設定した。養生時に、供試体中の水分が逸散することを防ぐため、封緘状態とした。養生期間は、7 日、28 日、91 日である。

2.3 実験項目

実験は、土木学会規準「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法(案)(JSCE-G 571-2003)」を実施した。また、拡散に関連する情報として、水銀圧入式ポロシメータを用いた細孔径分布の測定を行った。

3. 試験結果・考察

3.1 塩化物イオンの実効拡散係数

図-1 に塩化物イオンの実効拡散係数の結果を示す。7 日養生では、2 配合とも約 3E-12m²/s の値を示している。28 日養生では、2 配合とも 7 日養生より若干の減少が見られ、1E-13m²/s オーダーに近づいた。次に、水セメント比 0.8、0.9 を比較すると、0.8 の方が若干小さいが、大きな差はないことが確認された。

ここで、先行研究¹⁾により得られている ZV=50%、水セメント比 0.5 に相当する配合（ZV50%-0.5）と、28 日養生時の実効拡散係数を比較する。図-2 に比較したグラフを示す。本実験で使っている ZV75%の供試体の方が、実効拡散係数が低いことが確認できる。ゼオライトの混合量が多くなるほど実効拡散係数は大きくなると予想していたが、実際にはより低い値を示している。この結果から、ゼオライト内の細孔は拡散係数に寄与しないものと考えられる。

3.2 細孔径分布

図-3 に ZV75%-0.8 の細孔径分布、図-4 に ZV75%-0.9 の細孔径分布を示す。全体的に数十 nm の空隙量が多い。これは、概ねゼオライト内の空隙である。ZV75%-0.8 の 7 日養生では、第一ピークが 30nm 付近に存在する。対して 28 日養生では、第一ピークが 20nm になっており、空隙の緻密化が確認できる。28 日養生では、100nm 付近に第二ピークが存在している。これは、7 日養生の 1000nm 付近に存在するピークが緻密化したものだと考えられる。また、28 日養生では、1000nm の空隙量も多くなっているが、これは、7 日養生の 10 μ m 以上の空隙が緻密化したものだと考えられる。緻密化の傾向から、ZV75%-0.8 では水和反応が進行していると考えられる。一方で、ZV75%-0.9 では、7 日と 28 日養生にほとんど差が見られず、水和反応は 7 日養生時点で終了している可能性が示唆された。この水セメント比による違いは、熱重量示差熱分析等の結果も踏まえて、今後検討していく必要がある。

ここで、図-5 に、先行研究によって得られている ZV50%-0.5 と、28 日養生時の細孔径分布との比較を示す。ゼオライト量が多い ZV75%の方が、空隙量が少ないことが確認できる。本研究において、80℃の高温履歴を受けたセメントマトリックスは弱部となることが示唆されている¹⁾。そのため、セメントペーストの体積が多い ZV50%の空隙量の方が多くなったと考えられる。さらに、ZV75%の実効拡散係数の方が低いことから、弱部となったセメントマトリックス部分が、拡散係数に影響を及ぼしていると考えられる。そのため、ゼオライトを混入したセメント固化体が高温履歴を受けた場合の空隙構造や実効拡散係数は、セメントマトリックスの体積に起因する可能性が高いと考えられる。

4. まとめ

- 1) 高温履歴を受ける場合、拡散係数及び空隙構造はセメントマトリックスの体積に左右されることが考えられる
- 2) 熱重量示差熱分析により水酸化カルシウム量の推定を行うことで、水和反応とポゾラン反応の発生を確認していく必要がある。
- 3) フライアッシュを添加し、初期強度とのトレードオフの関係を考慮しつつ、閉じ込め性能を高める配合設計をしていく必要もある。

謝辞: 本研究の一部は、科学研究費(基盤研究(C)(17K07015))を受けて行ったものである。

参考文献

- 1) Taisei SAKAI and Kazuhito NIWASE : BASIC STUDY OF CEMENT SOLIDIFICATION TECHNOLOGY FOR SOLIDIFICATION OF CESIUM ADSORBED ZEOLITE EVALUATION OF MICROSCOPIC STRUCTURE OF CEMENT SOLIDIFICATION, PROCEEDINGS OF 8th Int.Conf. on Geotechnique, Construction Materials and Environment, pp.537-542, Kuala Lumpur, Malaysia, Nov.20-22, 2018, ISBN: 978-4-909106001 C3051
- 2) 酒井大誠、庭瀬一仁: 発熱性セメント固化廃棄体の

模擬供試体による 高温履歴と圧縮強度及び物質移動抵抗性の関係性評価、土木学会全国大会年次学術講演会、vol.74、VII-149、Sep.2019

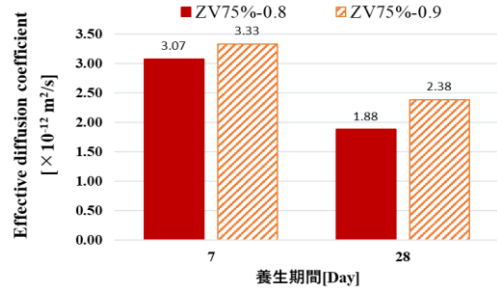


図-1. 実効拡散係数

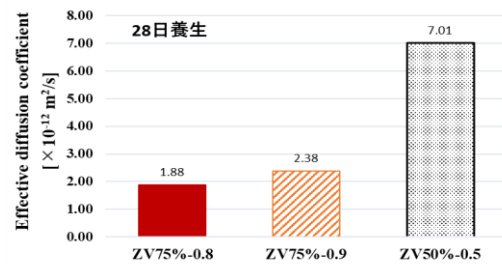


図-2. 28 日養生時の実効拡散係数の比較

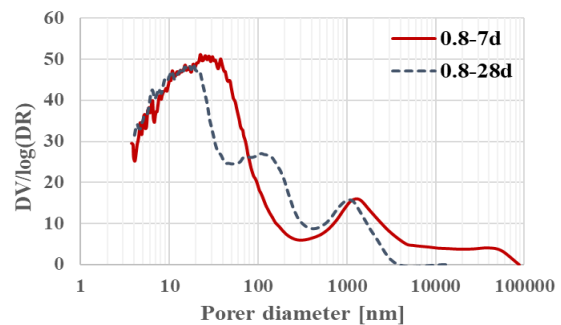


図-3. ZV75%-0.8 の細孔径分布

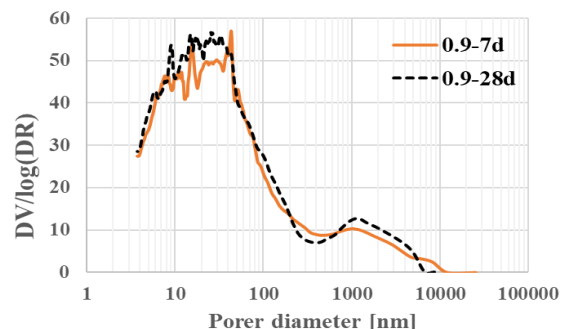


図-4. ZV75%-0.9 の細孔径分布

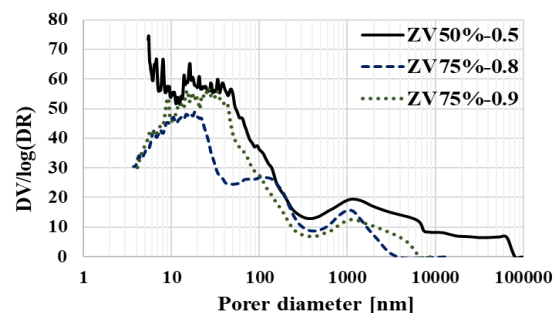


図-5. ZV50%-0.5 の細孔径分布との比較