

セメント系固型化材料の浸出挙動に関する調査

— 核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター —

試験報告書

2002年3月

株式会社 太平洋コンサルタント

この資料は、核燃料サイクル機構内における検討を目的としている機構内資料です。ついでに複製、転載、引用等を行なわないよう、また、第三者への開示または内容漏洩がないように管理して下さい。また、今回の開示目的以外のことには使用しないように注意して下さい。

本資料についての問い合わせは、下記に願います。

708-0698 岡山県苫田郡上斎原村 1550

核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター

環境保全技術開発部 管理課

目 次

1. 目的	1
2. 試験概要	1
3. 浸漬試験方法	2
3.1 使用材料	2
3.2 浸漬試料作製	2
3.3 浸漬試験方法	2
3.4 評価項目	3
4. 試験結果	5
5. まとめ	10

1. 目的

人形峠環境技術センター製錬転換施設では、天然ウランを用いた湿式による UF_6 転換および回収ウランを用いた乾式法による UF_6 転換にかかる基礎試験から実用規模に至る技術開発を行ってきた。これに伴い発生するウラン等を含む廃液は、水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$) を添加し、中和沈殿物（以下、「**殿物**」という） CaF_2 として回収・保管されている。これら殿物の合理的な処理方法の一つとして、固体状の放射性廃棄物を固型化するためのセメント系材料に、殿物が適用可能であるか調査・検討を行っているが、殿物を使用しないセメント系硬化材料の基本性状を把握する必要がある。そこで、本研究ではセメント系材料を用いた硬化体が、処分後に水と接触した場合を想定し、どのような挙動を示すかについてモルタル硬化体の浸漬試験を実施した。

2. 試験概要

試験概略フローを図 2.1 に示す。モルタル硬化体を作製し、その固化体について、バッチ式の浸漬試験を実施した。浸漬試験後、固相及び液相の評価を行った。

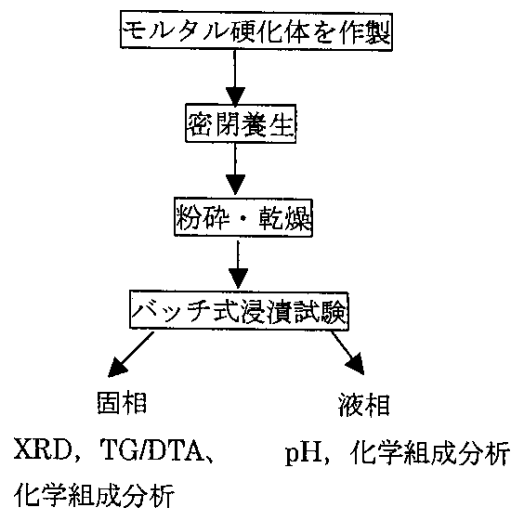


図 2.1 試験概略フロー

3. 試験方法

3.1 使用材料

以下の材料を使用し、試験を実施した。

- ①セメント : 太平洋セメント社製 普通ポルトランドセメント
- ②砂 : 珪砂
- ③高性能減水剤 : 粉末状高性能減水剤
- ④練混ぜ水 : イオン交換水
- ⑤浸漬水 : イオン交換水

3.2 浸漬試料の作製

モルタル配合を表 3.1 に示す。モルタルの配合は、「セメントへの殿物混合量の影響調査」¹⁾の中で放射性廃棄物を固型化する際に使用する固型化材料としての性能を満足することを確認した配合である。

モルタルの練混ぜは、JIS R 5201・1997「セメントの物理試験」に準拠して行い、密閉容器に硬化させた。作製した硬化体は 20℃で養生した。所定期間養生させた試料は、極力、均質な硬化体採取するために壁面部と上部を取り除き中心部を切り出した。アセトンを用いてセメントの水和を停止し、真空乾燥後、500 μm 以下に粉砕した。

表 3.1 モルタルの配合 単位：[g]

セメント (C)	水 (W)	砂 (S)	高性能減水剤 (C×0.05%)	W/C	S/C
2000	950	1600	1	0.475	0.8

3.3 浸漬試験方法

固相試料をイオン交換水とともにポリスチレン製密閉容器に入れ、浸漬試験を実施した。浸漬試験は、グローブボックス中（99.998%以上の高純度アルゴン雰囲気）で実施した。試験ケースを表 3.2 に示す。1 バッチの液固比（浸漬液／出発試料の重量比）は 100 と設定し、固相試料 10 g と Ar ガスパージにより溶存 CO₂ 量を極力少なくしたイオン交換水 1000 g を密封容器に入れて静置した。4 週間ごとに浸漬液と固相に分離し、新たに 1000 g のイオン交換水を加える操作（液交換）を行い、液固比の積算が 100、200、300 となった時点で分析を実施した。

表 3.2 バッチ試験ケース

試験ケース	液交換回数	積算の液固比*	分析の有無	
			固相	液相
B-0	—	出発試料	○	×
B-1	0	100	○	○
B-2	1	200	○	○
B-3	2	300	○	○

* 出発試料に対する浸漬液の積算の重量比である。

3.4 評価項目

所定期間浸漬した試料の液相及び固相を遠心分離機で分離した後、以下の評価を実施した。

(1) 固相分析

固相はアセトン浸漬により自由水を脱水した後、真空乾燥し、メノウ乳鉢で微粉碎した試料を評価した。尚、固相分析については、出発試料についても同様な評価を実施した。

①粉末X線回折測定

粉末X線回折法により試料中の結晶相の同定を行った。

使用機器 粉末X線回折装置：理学電機工業社 RINT2500

測定条件

ターゲット	Cu
管電流・管電圧	50kV, 250mA
スリット	DS 1° , RS 0.15mm, SS 1°
スキャンステップ	0.02°
スキャンスピード	5° /min

②熱分析

TG/DTA により水和物の同定を行い、重量減少より水和物の定量分析を実施した。450℃～500℃付近の重量減少より $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を、650～730℃付近の重量減少より CaCO_3 をそれぞれ定量した。

使用機器 TG/DTA : 理学電機工業社 TAS200

測定条件

条件	TG/DTA
昇温速度	10℃/min
測定範囲	30～1000℃
試料量	40～50mg
測定雰囲気	N_2 (50ml/min)

③化学分析

固相の化学組成分析 (ig.loss、insol、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SO_3 、 Na_2O 、F) を実施した。

測定方法

項目	方法
ig.loss	JIS R 5202-1999
insol.	セメント協会コンクリート専門委員会報告 F-18, F-23 に準拠
$\text{Si}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$	JCAS I-12-1981
$\text{SO}_3, \text{Na}_2\text{O}$	JIS M 8853-1998
F	熱加水分解後、イオンクロマトグラフィックアナライザ法

(2) 液相評価

①pH 測定

ガラス電極法により pH を測定した。

使用機器 pH メータ : ホリバ社 F-14

②組成分析

採取した液相は、0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、塩酸を用いて酸性に調整した。 Ca 、 Si 、 S は、ICP (誘導結合プラズマ発光分光光度計) により測定し、 F^- をイオンクロマトグラフにより測定した。

使用機器

Ca 、 Si 、 S 濃度測定 : ICP (誘導結合プラズマ発光分光光度計) : Varian 社 VISTA

F^- 濃度測定 : イオンクロマトグラフィックアナライザ : 東亜電波工業社 ICA-5000

4. 試験結果

(1) 固相分析

① 粉末X線回折測定

粉末X線回折法により試料中の結晶相の同定を行った結果を表 4.1 に示す。チャートを図 4.1 ~4.4 に示す。出発試料(B-0)、1 回目の液交換試料(B-1)において検出された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が、2 回目の液交換試料(B-2)、3 回目の液交換試料(B-3)においては検出されなかった。

表 4.1 X線回折同定結果

同定された結晶相	B-0	B-1	B-2	B-3
CaF_2	×	×	×	×
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	○	○	×	×
SiO_2	○	○	○	○
CaCO_3	○	○	○	○
エトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)	○	○	○	○
AFm 固溶体 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	○	○	○	○
ビーライト ($\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	○	○	○	○

○：ピークが検出された ×：ピークが検出されなかった

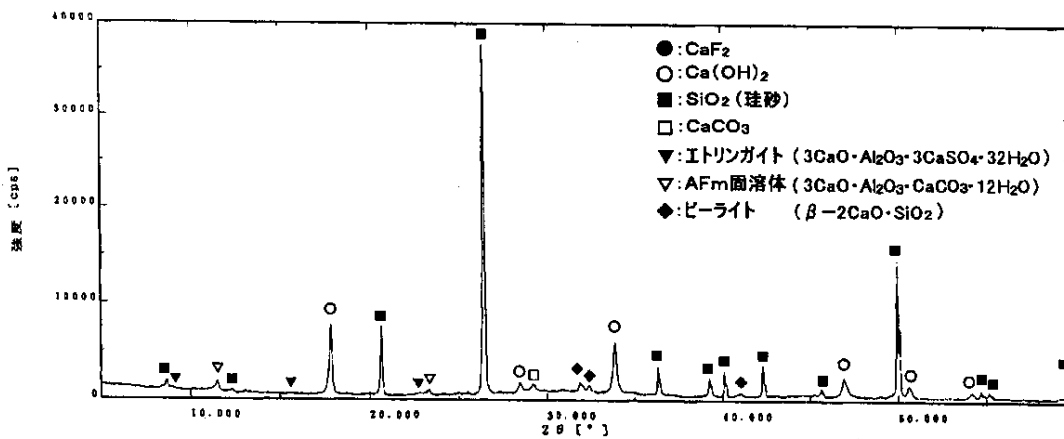


図 4.1 B-0 試料の X線回折チャート

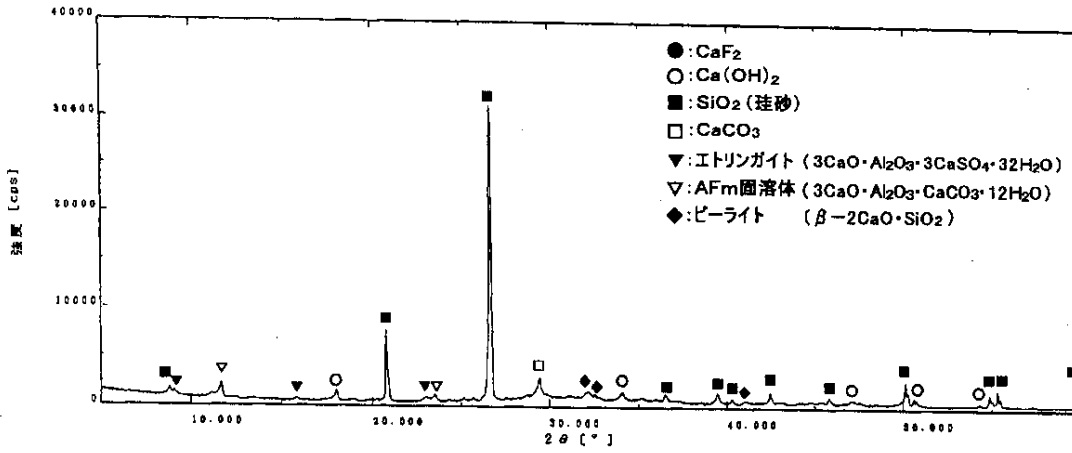


図 4.2 B-1 試料の X線回折チャート

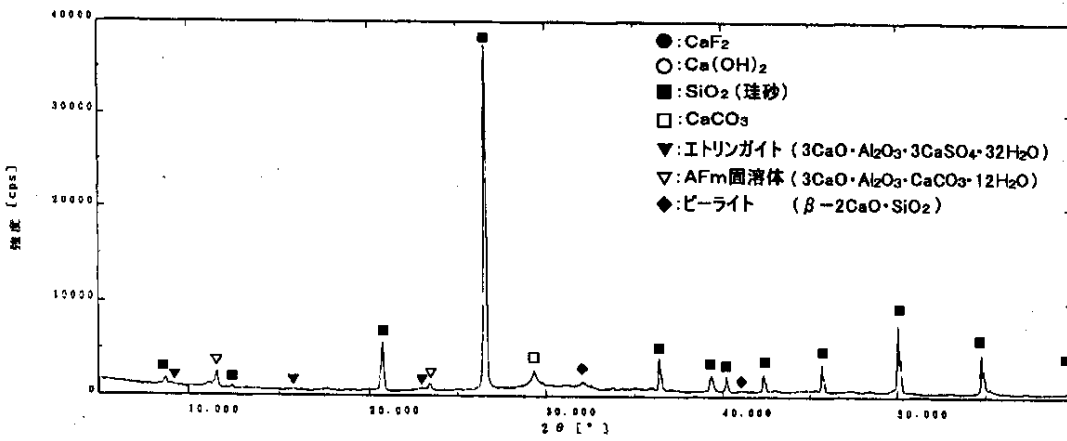


図 4.3 B-2 試料の X線回折チャート

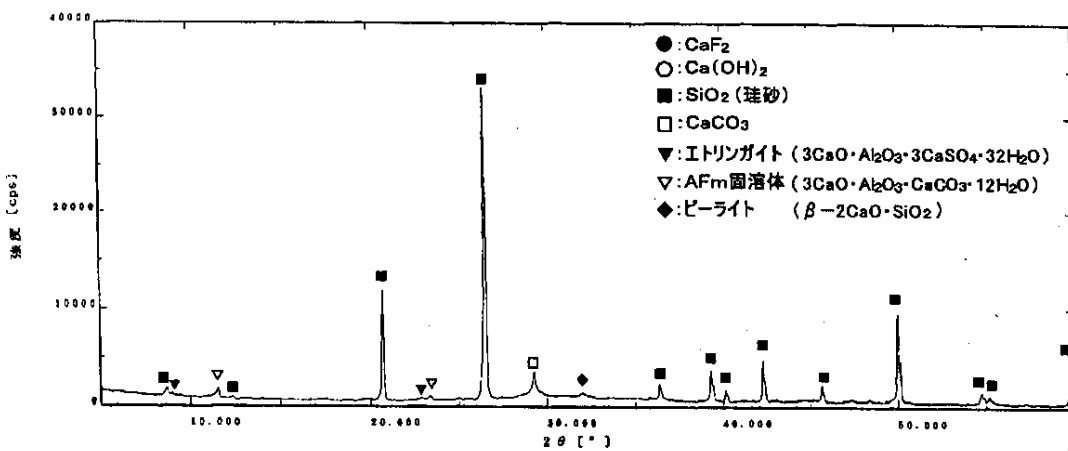


図 4.4 B-3 試料の X線回折チャート

②熱分析

TG/DTA の重量減少量により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の定量分析を行った。結果を表 4.2 に、TG/DTA チャートを図 4.5~4.8 に示す。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ は液交換を重ねるごとに固相から溶解することが確認された。

表 4.2 TG/DTA 測定結果 (単位: 重量%)

	B-0	B-1	B-2	B-3
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	9.9	3.3	0.0	0.0
CaCO_3	2.5	5.1	2.8	3.2

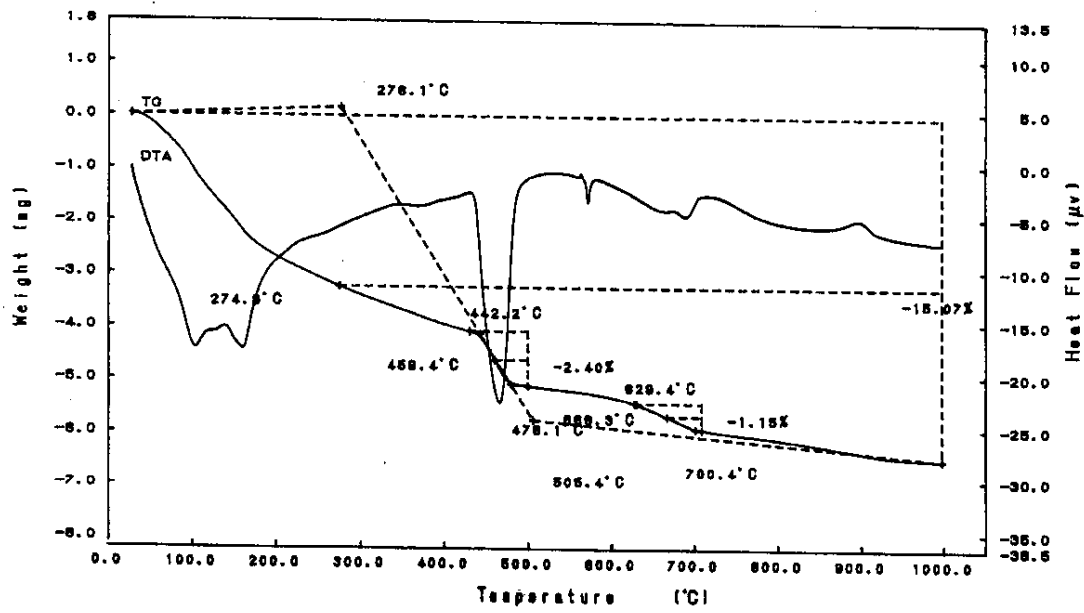


図 4.5 B-0 試料のTG/DTAチャート

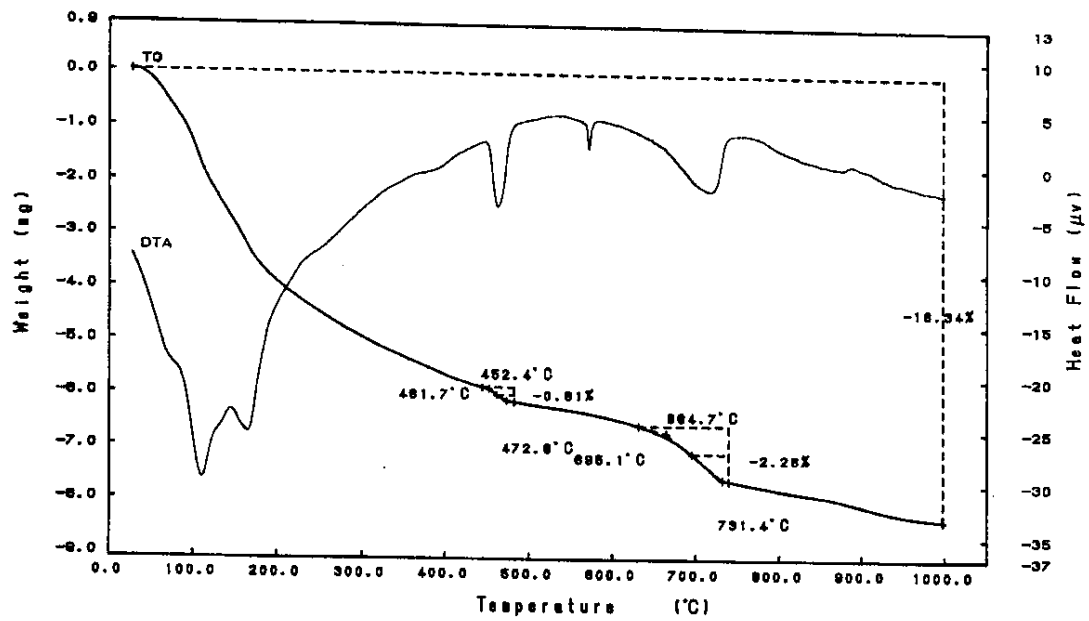


図 4.6 B-1 試料のTG/DTAチャート

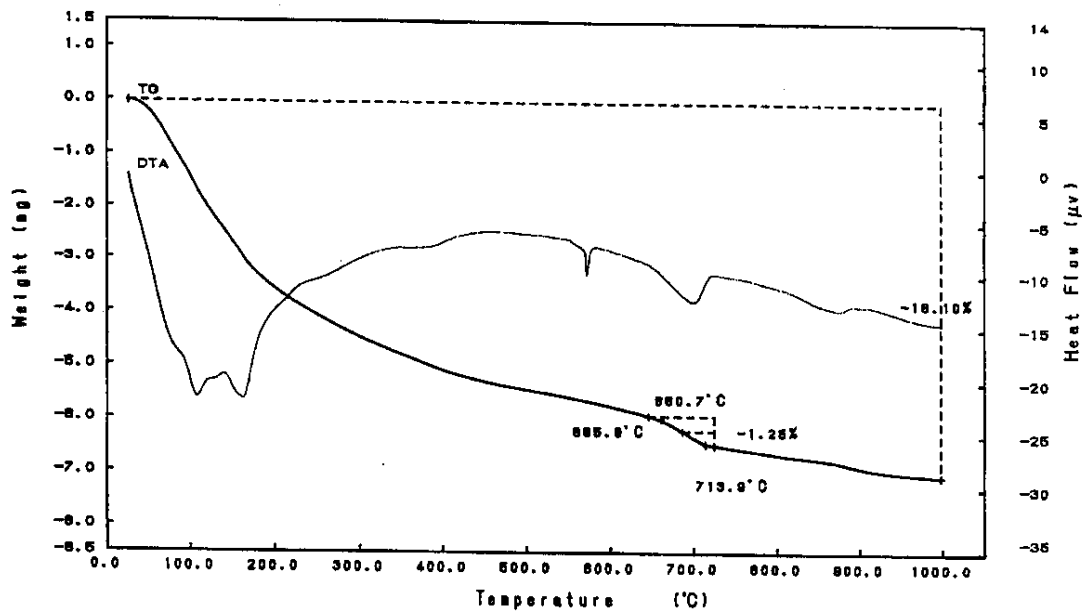


図 4.7 B-2 試料のTG/DTAチャート

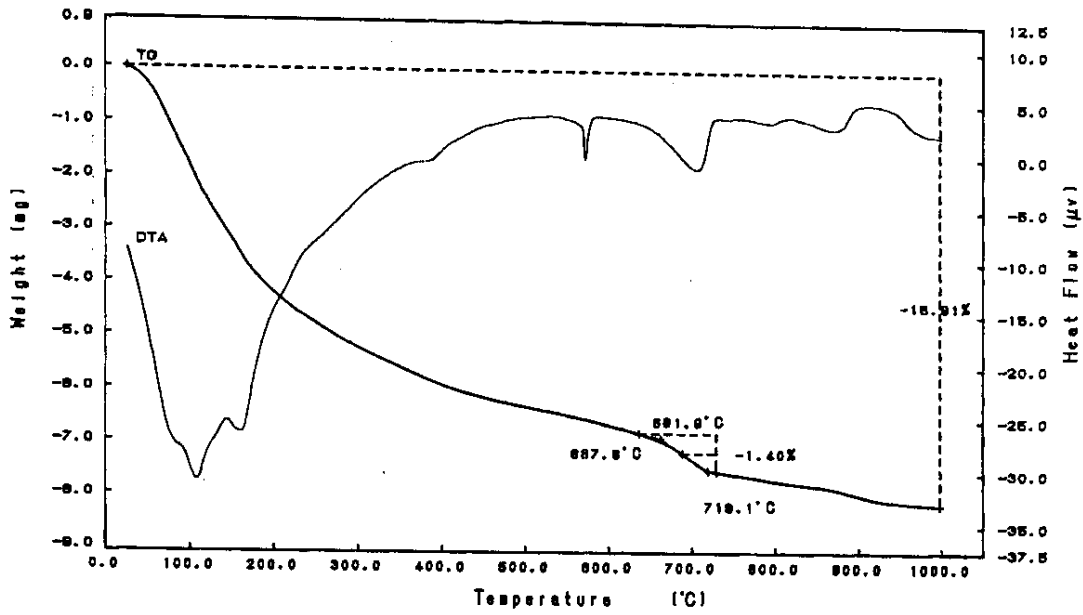


図 4.8 B-3 試料のTG/DTAチャート

③化学分析

固相の化学組成分析の結果を表 4.3 に示す。

固相の CaO が液交換を重ねるとともに減少した。熱分析の結果より、固相の Ca(OH)₂ が溶解したことによる CaO の減少であると考えられる。その他の成分については、大きな違いは見られなかった。

表 4.3 化学組成分析結果 (wt%)

試験 ケース	igloss*1	insol.*2	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SO ₃	F (mg/kg)
B-0	14.7	38.8	44.4	5.37	29.7	0.214	0.94	398
B-1	18.3	35.7	43.3	5.70	26.8	0.078	1.08	443
B-2	15.7	44.5	50.8	5.81	21.4	0.079	0.99	412
B-3	15.5	45.7	52.1	4.64	20.5	0.010	1.02	420

*1 : 950°Cまでの強熱減量, *2 : 不溶残分

(2) 液相評価

液相組成分析結果を表 4.4 に示す。

液相の Ca 濃度及び pH は液交換を重ねるごとに低下した。Si 濃度は、B-1、B-2 では小さく、B-3 においてわずかに増加が見られた。その他の成分については、大きな違いは見られなかった。

表 4.4 液相組成分析結果 (単位: mmol/l)

測定元素	B-1	B-2	B-3
pH	12.44	12.09	11.71
F ⁻	N.D.	N.D.	N.D.
Ca	14.11	6.74	3.41
Si	0.05	0.06	0.68
S	0.05	0.07	0.07
Al	0.01	0.04	0.05
Na	0.44	0.04	0.03
K	0.43	0.02	0.02

N.D.: 検出下限値以下

5. まとめ

セメント系材料用いた硬化体が処分後に水と接触した場合を想定し、セメント成分の浸出挙動について調査するためにモルタル硬化体を作製し、浸漬試験を実施した。その結果、液交換を重ねるごとにセメント水和物であるCa(OH)₂の溶出が確認された。積算液固比200では、Ca(OH)₂はすべて溶出し、固相からは検出できなかった。

[引用文献]

- 1) セメントへの敷物混合量の影響調査