

有害物質の固型化性能試験

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2004年2月

株式会社 太平洋コンサルタント

本資料の全部または一部を複写・複製・転記する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電話：029-282-1122（代表）
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2004

有害物質の固型化性能試験
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

武井 明彦* 藤田 英樹* 原澤 修一*

要 旨

核燃料サイクル開発機構殿より発生する鉛、カドミウム、水銀等の有害物を含む廃棄物の処理・処分（又は再利用）方策を明らかとすることを目的として、セメント系材料を用いた固型化性能評価試験を行った。本試験では、これら有害物質のなかでも比較的発生量の多い鉛を処理対象物とした。得られた知見を以下に検討項目ごとに要約する。

1. 鉛の安定化処理試験

塊状の鉛から、硫化鉛への転換処理フローの検討をピーカースケールで行った。その結果、空気存在下において酢酸溶解後、チオ尿素添加による液相反応によって転換可能であることを確認した。このとき、転換後ろ別した液相中に残存する鉛濃度は0.02 mg/Lと極めて低く、ほぼ全量の鉛を硫化鉛として転換回収できた。

2. 固型化体の作製および評価試験

5種類の固型化材を用いて固型化体を作製し、一軸圧縮強度、鉛浸出率、空隙率等の各種評価試験を行った。模擬廃棄物は、粉末状の鉛および硫化鉛試薬とした。試験の結果、一軸圧縮強度については、全ての固型化体が六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センター廃棄体技術基準 15kg/cm² (1.5 MPa)を大きく上回る圧縮強度を持つことを確認した。鉛浸出率については、低アルカリ性セメント（アーウィン系）を用い、硫化鉛 20mass%を固型化したケースにおいて、廃棄物処理法における管理型処分場に埋設するための浸出基準値 0.3 mg/Lをクリアできる結果（0.27 mg/L）が得られた。また、鉛の浸出特性には、固型化材のキャラクターのみならず、固型化体の硬化組織等の物理的影響も大きく関係していることがわかった。

本報告書は、(株)太平洋コンサルタントが核燃料サイクル開発機構との契約により実施した業務成果に関するものである。

機構担当課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 環境保全部 技術開発グループ

* (株) 太平洋コンサルタント

The evaluation of solidifying performance of heavy metal waste
using cementitious materials
(Document prepared by other organization, based on the contract)

A. Takei* H. Fujita*, and S. Harasawa*

Abstract

Some of radioactive waste generated from JNC's facilities contain the poisonous substances such as lead, cadmium and mercury. In order to establish an appropriate method of the treatment of these heavy metals, solidification performance was evaluated using cementitious materials. In this report, the solidification performance of lead, which accounts for relatively high ratio in total wastes, was evaluated. The results are summarized below:

1. The test of stabilization process of lead

The conversion process from block lead to the powdery lead sulfide was examined on the beaker scale. As a result, it was confirmed that the conversion was possible using the liquid phase reaction by the addition of thiourea after block lead had been dissolved by the acetic acid with bubbling air. After the process, the lead concentration in the filtrate was extremely low(0.02mg/L), so it was judged that almost all of the lead was converted and recovered as lead sulfide.

2. The fabrication and evaluation of solidified wastes

Five types of solidified waste were fabricated with different binder, and were evaluated by the measurement of one-axis compressive strength, porosity, the elution ratio of lead, and so on. Powdery lead and sulfide lead reagent were used as model waste. As a result of the test, it was confirmed one-axis compressive strength for all solidified waste to pass the technical standards 15kg/cm² (1.5 Mpa) for homogeneously solidified waste as the Low-level Radioactive Waste Disposal Center in Aomori Prefecture, and as for the elution ratio of lead, it had obtained the better result (0.27 mg/L) at the case of solidification of sulfide lead 20mass% packed in the total solidified waste by using low alkaline cement (including Hauyne mineral) than standard value(0.3mg/L) at Regulations of Waste Management and Public Cleansing Law. Moreover, it was understood that the elution of lead had high relationship with not only the character of the binder but also the physical property such as pore structure of solidified waste.

This work was performed by Taiheiyo Consultant, LTD. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Waste Technology Development Group, Waste Management Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

* Taiheiyo Consultant Co., LTD.

目 次

1 . はじめに.....	1
2 . 研究の内容.....	1
2.1 実施項目.....	1
3 . 鉛の安定化処理方法の検討.....	2
3.1 検討概要.....	2
3.2 検討結果.....	3
4 . 鉛の安定化処理試験.....	5
4.1 鉛の溶解試験.....	5
4.1.1 使用材料.....	5
4.1.2 試験条件.....	5
4.1.3 試験ケース（その1）.....	5
4.1.4 試験ケース（その2）.....	7
4.1.5 試験ケース（その3）.....	9
4.1.6 試験ケース（その4）.....	10
4.2 鉛の硫化回収試験.....	11
4.2.1 使用材料.....	11
4.2.2 試験条件.....	11
4.2.3 試験ケース（その1）.....	12
4.2.4 試験ケース（その2）.....	13
4.3 まとめ.....	17

5 . 固型化体の作製および性能評価試験	18
5.1 固型化体の作製（予備試験）	18
5.1.1 使用材料	18
5.1.2 試験方法	19
5.1.3 予備試験結果	21
5.2 固型化材評価試験	23
5.2.1 使用材料	23
5.2.2 試験水準	23
5.2.3 固型化体の作製	24
5.2.4 試験項目および方法	26
5.2.5 試験結果	28
5.2.6 考察	45
5.2.7 固型化材評価試験のまとめ	46
5.3 鉛混合量評価試験	47
5.3.1 使用材料	47
5.3.2 試験水準	47
5.3.3 固型化体の作製方法	48
5.3.4 試験項目および方法	48
5.3.5 試験結果	48
5.3.6 考察	64
5.3.7 鉛混合量評価試験のまとめ	66
6 . 廃棄体仕様および処理フローの検討	67
7 . おわりに	70
8 . 参考文献	71
9 . 付録	
付録 1 塊状鉛の酸化処理条件の検討結果	付-1(1)
付録 2 固型化体の作成(予備試験)の硬化状況観察写真	付-2(1)
付録 3 固型化体(材齢 28 日)の割裂断面の観察写真	付-3(1)

目 次

図 3.1	選定した処理フロー（2種類）	4
図 4.1	沈殿物の回収工程フロー	12
図 4.2	黒色沈殿物のX線回折測定結果	12
図 5.1.1	混練方法（予備試験）	20
図 5.1.2	固型化体作製フロー（予備試験）	20
図 5.2.1	水硬性固型化材の固型化体作製フロー	24
図 5.2.2	混練方法（水硬性固型化材）	24
図 5.2.3	固型化体作製フロー（非水硬性固型化材）	25
図 5.2.4	圧縮強度（鉛 20mass%混合）	29
図 5.2.5	圧縮強度（硫化鉛 20 mass%混合）	29
図 5.2.6	鉛 20 mass%混合水準の浸出量（環告 13 号法）測定結果	31
図 5.2.7	硫化鉛 20 mass%混合水準の浸出量（環告 13 号法）測定結果	32
図 5.2.8	鉛 20 mass%混合水準の浸出量（タクリチン [®] ）測定結果	33
図 5.2.9	鉛 20 mass%混合水準の pH 測定結果	33
図 5.2.10	硫化鉛 20 mass%混合水準の浸出量（タクリチン [®] ）測定結果	34
図 5.2.11	硫化鉛 20 mass%混合水準の pH 測定結果	34
図 5.2.12	O P C の空隙径分布（鉛 20 mass%混合）	40
図 5.2.13	B C の空隙径分布（鉛 20 mass%混合）	40
図 5.2.14	L A C の空隙径分布（鉛 20 mass%混合）	41
図 5.2.15	C G の空隙径分布（鉛 20 mass%混合）	41
図 5.2.16	S の空隙径分布（鉛 20 mass%混合）	42
図 5.2.17	O P C の空隙径分布（硫化鉛 20 mass%混合）	42
図 5.2.18	B C の空隙径分布（硫化鉛 20 mass%混合）	43
図 5.2.19	L A C の空隙径分布（硫化鉛 20 mass%混合）	43
図 5.2.20	C G の空隙径分布（硫化鉛 20 mass%混合）	44

図 5.2.21	S の空隙径分布 (硫化鉛 20 mass% 混合)	44
図 5.2.22	pH と浸出量 (環告 13 号法)	45
図 5.2.23	pH と浸出量 (環告 13 号法)	45
図 5.3.1	混合率と圧縮強度 (L A C 固型化材)	49
図 5.3.2	混合率と圧縮強度 (C G 固型化材)	50
図 5.3.3	鉛混合率と鉛浸出量	52
図 5.3.4	硫化鉛混合率と鉛浸出量	52
図 5.3.5	LAC 鉛混合水準の浸出量 (タクリ-チン ^g) 結果	55
図 5.3.6	LAC 硫化鉛混合水準の浸出量 (タクリ-チン ^g) 結果	55
図 5.3.7	CG 鉛混合水準の浸出量 (タクリ-チン ^g) 結果	56
図 5.3.8	CG 硫化鉛混合水準の浸出量 (タクリ-チン ^g) 結果	56
図 5.3.9	LAC の空隙径分布 (鉛 5 mass% 混合)	60
図 5.3.10	LAC の空隙径分布 (鉛 10 mass% 混合)	60
図 5.3.11	CG の空隙径分布 (鉛 5 mass% 混合)	61
図 5.3.12	CG の空隙径分布 (鉛 10 mass% 混合)	61
図 5.3.13	LAC の空隙径分布 (硫化鉛 30 mass% 混合)	62
図 5.3.14	LAC の空隙径分布 (硫化鉛 40 mass% 混合)	62
図 5.3.15	CG の空隙径分布 (硫化鉛 5 mass% 混合)	63
図 5.3.16	CG の空隙径分布 (硫化鉛 10% 混合)	63
図 5.3.17	空隙率と鉛浸出量 (LAC)	65
図 5.3.18	空隙率と鉛浸出量 (CG)	65
図 5.3.19	空隙率 (50nm-2 μ m) と鉛浸出量 (LAC)	65
図 5.3.20	空隙率 (50nm-2 μ m) と鉛浸出量 (CG)	65
図 6.1	鉛含有廃棄物の処理フロー	67
図 6.2	物質収支試算結果	69

目 次

表 3.1	鉛および鉛化合物の溶解度	2
表 3.2	選定処理方法の特徴と適用可能性判断結果	3
表 4.1	塊状鉛の溶解試験結果	6
表 4.2	酸化処理後の鉛の溶解試験結果	8
表 4.3	塊状鉛のバブリング溶解試験結果	9
表 4.4	酸化処理後の鉛のバブリング溶解試験結果	10
表 4.5	硫化回収試験結果	14
表 5.1.1	模擬廃棄物	18
表 5.1.2	固型化材	19
表 5.1.3	試験水準および硬化状況結果（予備試験）	21
表 5.1.4	選定した配合条件（本試験用）	22
表 5.2.1	固型化材評価試験水準	23
表 5.2.2	硬化性状等の観察結果	28
表 5.2.3	鉛 20 mass%混合水準の圧縮強度試験結果	30
表 5.2.4	硫化鉛 20 mass%混合水準の圧縮強度試験結果	30
表 5.2.5	鉛 20 mass%混合水準の浸出量（環告 13 号法）結果	31
表 5.2.6	硫化鉛 20%混合水準の浸出量（環告 13 号法）結果	32
表 5.2.7	鉛 20 mass%混合 OPC 水準の浸出量（タクリ-チンク）結果	35
表 5.2.8	鉛 20 mass%混合 BC 水準の浸出量（タクリ-チンク）結果	35
表 5.2.9	鉛 20 mass%混合 LAC 水準の浸出量（タクリ-チンク）結果	35
表 5.2.10	鉛 20 mass%混合 CG 水準の浸出量（タクリ-チンク）結果	36
表 5.2.11	鉛 20 mass%混合 S 水準の浸出量（タクリ-チンク）結果	36
表 5.2.12	硫化鉛 20 mass%混合 OPC 水準の浸出量（タクリ-チンク）結果	37
表 5.2.13	硫化鉛 20 mass%混合 BC 水準の浸出量（タクリ-チンク）結果	37
表 5.2.14	硫化鉛 20 mass%混合 LAC 水準の浸出量（タクリ-チンク）結果	37
表 5.2.15	硫化鉛 20 mass%混合 CG 水準の浸出量（タクリ-チンク）結果	38
表 5.2.16	硫化鉛 20 mass%混合 S 水準の浸出量（タクリ-チンク）結果	38

表 5.2.17	空隙率測定結果	39
表 5.3.1	鉛混合量評価試験水準	47
表 5.3.2	硬化性状等の観察結果	48
表 5.3.3	鉛混合水準の圧縮強度試験結果	50
表 5.3.4	硫化鉛混合水準の圧縮強度試験結果	51
表 5.3.5	鉛混合水準の浸出量（環告 13 号法）結果	53
表 5.3.6	硫化鉛混合水準の浸出量（環告 13 号法）結果	53
表 5.3.7	LAC を用いた鉛混合水準の浸出量（タクリチン [®] ）結果	57
表 5.3.8	CG を用いた鉛混合水準の浸出量（タクリチン [®] ）結果	57
表 5.3.9	LAC を用いた硫化鉛混合水準の浸出量（タクリチン [®] ）結果	58
表 5.3.10	CG を用いた硫化鉛混合水準の浸出量（タクリチン [®] ）結果	58
表 5.3.11	空隙率測定結果	59

写 真 目 次

写真 4.1	溶解試験の状況.....	6
写真 4.2	酸化処理後の鉛（塊状）.....	7
写真 4.3	酸化処理後の鉛（偏平状）.....	8
写真 4.4	10 mass%NaOH 滴下開始直後の状況（チオ尿素低濃度：3倍）.....	15
写真 4.5	10 mass%NaOH 滴下終了後の状況（チオ尿素低濃度：3倍）.....	15
写真 4.6	10 mass%NaOH 滴下開始直後の状況（チオ尿素高濃度：10倍）....	16
写真 4.7	10 mass%NaOH 滴下終了後の状況（チオ尿素高濃度：10倍）.....	16

1. はじめに

核燃料サイクル開発機構殿より発生する放射性廃棄物の中には、廃棄物処理法において特別管理廃棄物に指定されている鉛、カドミウム、水銀等を含むものがある。「低レベル放射性廃棄物管理プログラム」(以下、管理プログラム)においては、これら有害物質は、現状、保管することとされている。しかし、管理プログラムにおける処理、処分フローは、全ての低レベル放射性廃棄物の処理、処分(又は再利用)を含む方策を明らかとすることを目的としており、これら有害物質に関しても適切な方策を検討、設定する必要がある。

本件では、発生する廃棄物の中でも、比較的発生量の多い鉛を処理対象物として、セメント系材料を用いた固型化性能評価を行った。鉛については、環境保全の観点からリサイクルすることが望ましく、リサイクル方法についての検討が行われている。しかし、全ての鉛をリサイクルすることは難しく、一部のものについては廃棄体化して処分しなければならない。そこで、固型化が比較的容易なセメント系材料を用いて鉛の固型化性能評価試験を実施した。評価は、鉛の安定化処理方法を検討した後、選定した5種の固型化材を用いて、形状や形態を変化させた鉛を模擬廃棄物として、固型化した小規模固型化体(50mm×100mmH)を作製し、各種試験を行った。これらの試験の結果から、廃棄物処理法における管理型処分場に埋設するための浸出基準値0.3mg/Lを下回るかどうかの評価、六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センター廃棄体技術基準における一軸圧縮強度15kg/cm²(1.5MPa)を上回るかどうかの評価等を行った。また、得られた知見より、鉛含有廃棄物の廃棄体仕様および処理フローの検討を行った。

2. 研究内容

2.1 実施項目

本研究における実施項目は、以下に示す3項目とした。

鉛の安定化処理方法の検討

鉛の安定化処理試験

固型化体の作製および性能評価

廃棄体仕様および処理フローの検討

3. 鉛の安定化処理方法の検討

3.1 検討概要

セメント系材料を用いて固型化した場合、固型化体の pH は約 10～13 のアルカリ性を示す。一方、鉛は中性付近で安定であり、アルカリ環境下では溶けやすい両性金属として知られる。したがって、鉛を安定的に固型化するには、鉛をアルカリ環境下で溶解しにくい化合物に転換し、固型化体からの浸出を抑制する必要がある。表 3.1 に、鉛および鉛化合物の溶解度を示す。アルカリに難溶性の化合物は硫化鉛のみであることがわかる。そこで、本件では金属鉛から浸出性の低い硫化鉛への転換を行う安定化処理についての検討を行うこととした。

表 3.1 鉛および鉛化合物の溶解度

化合物	水への溶解度	酸への溶解	アルカリへの溶解
Pb	0.31mg/L(24) ^{*5}	希酸には侵されにくい が、硝酸、熱硫酸の ような酸化性の酸に 可溶。酸素が共存する と酢酸のような弱酸 にも溶ける。 ^{*1}	アルカリ水溶液に溶けて 亜鉛酸イオンを生成す る。 ^{*1}
Pb(NO ₃) ₂	36.1wt%(20) ^{*5} 37.7wt%(25) ^{*5} 39.8wt%(30) ^{*5}		
PbCl ₂	0.97wt%(20) ^{*5} 1.07wt%(25) ^{*5} 1.17wt%(30) ^{*5}	希塩酸に難溶、濃塩酸 には [PbCl ₄] ²⁻ をつ くって易溶。 ^{*1*3}	
PbSO ₄	42.7mg/L(20) ^{*5} 45.2mg/L(25) ^{*5} 47.6mg/L(30) ^{*5}	強酸に易溶。過剰の酢 酸塩に溶ける。 ^{*1}	水酸化アルカリ水溶液に 可溶で、アルカリ濃度が 高いと酸化物になる。 ^{*3}
Pb(OH) ₂	15.5mg/100g水(20) ^{*3} 実際には、Pb ₂ OH ³⁺ 、 Pb ₄ (OH) ₄ ⁴⁺ 、Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ 、 Pb ₆ (OH) ₈ ⁴⁺ 、Pb ₆ O(OH) ₆ ⁴⁺ 等を含む複雑なイオンであ るため、溶解度は不定。 ^{*4}	酸に可溶であるが、酢 酸には不溶。 ^{*3}	鉛()酸イオンPb(OH) ₃ ⁻ となって溶解。 ^{*4}
PbO	α型 50.4mg/L(25) ^{*2} β型 106.5mg/L(25) ^{*2}	可溶。 ^{*1*4}	可溶。 ^{*1*4}
PbCO ₃	0.11mg/100g水(20) ^{*1*3}	可溶。 ^{*3}	可溶。 ^{*3}
PbS	約 1.2mg/L(25) ^{*1}	希塩酸、希硫酸に不 溶。硝酸に可溶。 ^{*1}	アルカリ、アンモニア水、 硫化アルカリ、多硫化アル カリに不溶。 ^{*4}
Pb ₃ (PO ₄) ₂			可溶。 ^{*4}

- *1 理化学辞典第4版(岩波書店 1987)
- *2 理化学辞典第3版増補版(岩波書店 1981)
- *3 化学大辞典(東京化学同人 1989)
- *4 化合物の辞典(朝倉書店 1997)
- *5 化学便覧 基礎編 改訂4版(丸善 1993)

そして、処理プロセスの安全性、経済性、二次廃棄物の発生量等についての調査を行った後、実現性の高い3種類の方法を比較し、適用性の最も高いもの1種類を選定した。この方法について、鉛の溶解方法の異なる2種類の工程を試験対象として選定した。

3.2 検討結果

処理方法の調査・選定は、化学便覧、理化学辞典等の既往文献⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾によった。そして、調査した方法の中から金属鉛から硫化鉛への転換方法として、実現性の高い方法を3つ選定した。選定した処理方法のひとつ目は、鉛と硫黄の直接化合によるもの(以下、直接法とする)、2つ目は、鉛を酢酸溶解により酢酸鉛()とし、これに硫化ナトリウム(Na_2S)を添加して硫化鉛を得る方法(以下、硫化Na法とする)であり、3つ目は、鉛を酢酸溶解後にチオ尿素($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)を添加して硫化鉛を得る方法(以下、チオ尿素法とする)である。表3.2に、選定処理方法の主な特徴と、これら特徴を考慮して決定した適用可能性の判断結果を示す。

本検討では、選定した3つの転換方法の中から、排ガス処理のための機器設備を必要とせず、現実的にピーカースケールで実施可能であり、毒性ガスの発生懸念がなく安全性に優れ、さらには、硫化剤添加による二次廃棄物の発生量低減が可能な方法として、チオ尿素法を選定し検討することとした。加えて、チオ尿素法の範疇で、鉛の溶解方法を変化させた2種類の工程を考案、選定して検討を行うこととした。

表 3.2 選定処理方法の特徴と適用可能性判断結果

処理方法	主な特徴	処理プロセス			適用可能性
		安全性	経済性	二次廃棄物量	
直接法	$\text{Pb} + \text{S}$ (加熱) PbS で表される鉛と硫黄の直接加熱化合による方法。還元雰囲気下において加熱することで金属鉛を直接、硫化する方法。したがって、酸素存在下では有毒ガス(SO_2)の発生を伴う危険性があり、安全に配慮して転換・合成を行うには、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うなどの必要があり、所要機器設備を必要とする。	×		少	×

硫化Na法	<p>Pb + 酢酸 酢酸鉛() 酢酸鉛() + Na₂S PbS</p> <p>で表される液相を介して沈殿物を合成回収する方法。金属鉛を酢酸で溶解させ、さらに液相中の鉛を硫化物として沈殿回収するため、硫化Naを添加する。硫化Naを添加(硫化)剤として使用する方法は、重金属類を含む廃液の処理方法として知られる⁴⁾。ただし、Na₂Sは潮解性を有し、光や熱に対しても不安定でもあり、取扱いに注意を要する。また、酸性溶液に添加すると有毒な硫化水素(H₂S)ガスを発生する危険性がある。</p>			多	
チオ尿素法	<p>硫化Na法と同様に、液相中で沈殿物回収する法鉛溶解液にチオ尿素水溶液を加えて硫化鉛(PbS)を沈殿回収する。チオ尿素はC, N, H, Sが構成元素であることより、硫化処理後に廃液中に残存するC, N, Hの処理方法として、焼却・減容も可能と考えられる。このため、硫化Na法に比べ、二次廃棄物発生量の低減の可能性はある。</p>			多 (低減可能性有)	

選定した2種類の処理工程フローを図 3.1 に示す。ひとつは、塊状鉛をそのまま直接、酢酸溶解する法(以下、製法1とする)と、2つ目は、塊状鉛を一旦、酸化させて酸化鉛()とし、これを酢酸溶解するプロセス(以下、製法2とする)である。これは、鉛の酢酸溶解反応は(a)式で表され、酸素の存在下において、比較的速やかに溶解を終了することが可能であると想定されたためである。なお塊状鉛の酸化処理は、乾燥機中あるいは電気炉中での加熱処理とした。



その他に、溶解時間への影響因子として、鉛形状(鉛の表面積)と、空気吹き込みの有無を挙げ、その影響に関しても、製法1および製法2により検討を実施した。鉛形状の影響は、塊状のままの物と、これをハンマーにて軽くつぶして扁平状として表面積を大きくさせた物の2水準で試験を行うこととした。

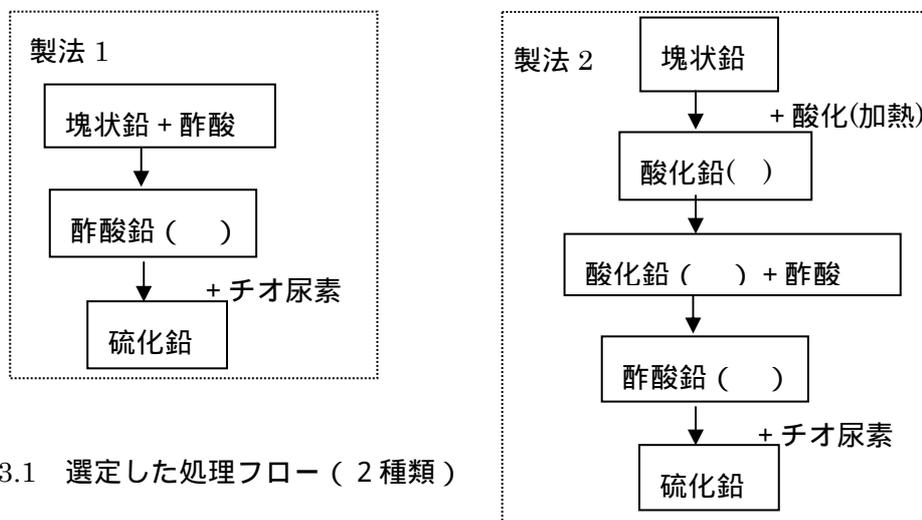


図 3.1 選定した処理フロー(2種類)

なお，得られた硫化鉛の沈殿物は，X線回折測定により所定のものであることを確認することとした。

4．鉛の安定化処理試験

4.1 鉛の溶解試験

4.1.1 使用材料

塊状鉛 約3mm大（関東化学社製 試薬特級）

酢酸（関東化学社製 試薬特級）

4.1.2 試験条件

塊状鉛の溶解条件を各種変化させた4ケースの試験を行い，溶解時間への影響を検討した。

（1）処理手順：3.2にて選定した2方法（製法1および製法2）とした。

（2）測定項目： 処理前の鉛の重量
鉛の溶解時間

4.1.3 試験ケース（その1）

（1）試験の内容

塊状鉛を直接酢酸溶液に溶解して，全溶解するまでの時間を測定した。

このとき，酢酸濃度を変化させて，酢酸濃度の溶解時間への影響を把握した。

（2）試験条件および方法

試験条件：

酢酸濃度 5，50，100(mass%)の3水準

鉛形状等：塊状鉛

試験方法：

所定の濃度に調整した酢酸溶液 100g と金属鉛（塊状）約3gを，100ml 三角フラスコ（フタ付き）に入れ，ホットスターラ上で温度一定に保ちながら溶解させた。溶解温度は，60 一定(±3)となるよう適宜，棒状アルコール温度計で温度を計測しながら調整した。溶解試験の実施状況を写真 4.1 に示す。



写真 4.1 溶解試験の状況

(3) 試験結果

塊状鉛（約 3 mm 大）を酢酸溶液へ直接溶解させた試験結果を表 4.1 に示す。

表 4.1 塊状鉛の溶解試験結果

		酢酸溶液濃度		
		5 mass%	50mass%	100mass%
試験開始前	鉛の形状	塊状 23 個	塊状 20 個	塊状 24 個
	鉛重量(g)	3.0284	3.0079	3.0993
	溶液重量(g)	100.0	100.0	100.0
試験開始 360 時間後 (15 日 経過後)	鉛の形状	団子状, 全溶解せず	団子状, 全溶解せず	団子状, 全溶解せず
	鉛重量(g)	2.4311	2.2825	2.2478
	鉛溶解量(g)	0.5973	0.7254	0.8515
	重量減少率 (mass%)*	20	24	27
	溶液重量(g)	98.9	99.1	99.5

* 重量減少率 (mass%) = 鉛溶解重量(g) / 試験前鉛重量(g) × 100

本試験条件下では、鉛の溶解反応が極めて遅かったため、15 日経過時点で試験を中止した。15 日経過後における酢酸濃度による溶解量への影響は僅かであった。ただし、酢酸濃度が大きくなるにしたがい、鉛の重量減少率は大きくなり、鉛の溶解量は多くなった。

4.1.4 試験ケース（その2）

（1）試験の内容

塊状鉛の表層部に酸化処理を施し，これを酢酸溶液で溶解して全溶解するまでの時間を測定した。

酸化処理は，電気炉により行い，処理条件（温度，時間）は事前実施した予備試験結果から得られた 400 - 3 時間保持の処理条件とした（付録 1 参照）。

（2）試験条件および方法

試験条件：

酢酸濃度 50(mass%)の1水準固定

鉛形状等 塊状鉛および扁平状(酸化処理後)

試験方法：

酢酸溶液濃度を 50mass%に，溶解温度を 60 一定(± 3)とした。

鉛形状を，塊状そのもの(写真 4.2 参照)と，ハンマーにて軽く叩き，扁平状に変形させて表面積を大きくさせたもの（写真 4.3 参照），2種類とした。これを各々 50mass%濃度の酢酸溶液 100.0g に加え，ホットスターラ上で 100ml 三角フラスコ（フタ付き）内で溶解させた。



写真 4.2 酸化処理後の鉛（塊状）

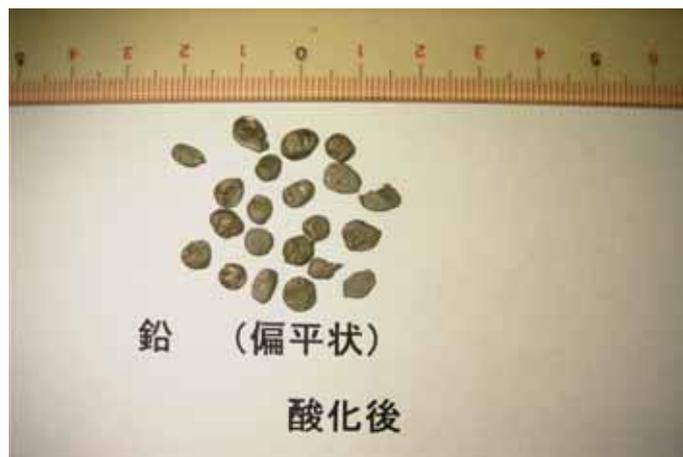


写真 4.3 酸化処理後の鉛（扁平状）

(3) 試験結果

酸化処理を施した鉛（塊状および扁平状）を酢酸溶液へ溶解させた試験結果を表 4.2 に示す。

表 4.2 酸化処理後の鉛の溶解試験結果

		酢酸溶液濃度 50mass% 一定	
試験開始前	鉛の形状	塊状(28 個)	扁平状(21 個)
	鉛重量(g)	3.0016	3.0785
	溶液重量(g)	100.0	100.0
試験開始 360 時間後 (15 日 経過後)	鉛の形状	団子状, 全溶解せず	団子状, 全溶解せず
	鉛重量(g)	2.6331	2.6158
	鉛溶解量(g)	0.3685	0.4627
	重量減少率 (mass%)	12	15
	溶液重量(g)	99.14	98.57

試験ケース（その 1）の条件下に比べ、溶解量は減少し、溶解時間は短縮されなかった。これは、試験開始直後より、金属鉛の粒子同士がくっつきあい団子状となったことが、大きく影響しているものと考えられる。ただし、鉛形状を扁平状として表面積を大きくすることによって、溶解時間を短縮できる可能性がある。

4.1.5 試験ケース（その3）

（1）試験の内容

試験ケース（その1）およびケース（その2）では，鉛を全溶解するまでには至らなかった。そこで，溶解促進を目的として空気吹き込み下（以下，バブリングとする）での溶解を試みた。

（2）試験条件および方法

試験条件：

酢酸濃度 50(mass%)の1水準固定

鉛形状等 塊状鉛（酸化処理なし）

空気吹き込み量 50ml / min

試験方法：

酢酸溶液濃度を 50mass%に，溶解温度を 60 一定(± 3)とした。

50mass%濃度の酢酸溶液 100.0g に所定量の塊状鉛を加え，100ml 三角フラスコ（フタなし）内にて，ホットスターラ上で溶解させた。なお，バブリング用のチューブをフラスコ内に導入したため，フタはせずに試験を行った。このため試料溶液の揮発は避けられなかった。

（3）試験結果

塊状鉛をバブリングしながら 酢酸溶液へ溶解させた試験結果を表 4.3 に示す。バブリングの併用によって，全量溶解することができた。

表 4.3 バブリング溶解試験結果

		酢酸溶液濃度 50mass%一定
試験開始前	鉛の形状	塊状 22 個
	鉛重量(g)	3.0155
	溶液重量(g)	100.0
試験開始 246 時間後 (10 日と 6 時間経過後)	鉛の形状	全量溶解
	鉛重量(g)	0
	鉛溶解量(g)	3.0155
	重量減少率 (mass%)	100
	溶液重量(g)	68.74

4.1.6 試験ケース（その4）

（1）試験の内容

試験ケース（その3）では，バブリングを行うことで鉛を全溶解できた。そこで，さらなる溶解促進を目的として，酸化処理を施した偏平状の鉛を用いたバブリング溶解試験を行った。

（2）試験条件および方法

試験条件：

酢酸濃度 50(mass%)の1水準固定

鉛形状等 偏平状鉛（酸化処理後）

空気吹き込み量 50ml / min

試験方法：

試験ケース（その3）と同じとした。

（3）試験結果

偏平状鉛（酸化処理後）のバブリング溶解試験結果を表 4.4 に示す。

表 4.4 酸化処理後の鉛のバブリング溶解試験結果

		酢酸溶液濃度 50mass% 一定
試験開始前	鉛の形状	偏平状 19 個(酸化処理後)
	鉛重量(g)	3.0022
	溶液重量(g)	100.0
試験開始 184 時間後 (7 日と 16 時間 経過後)	鉛の形状	全量溶解
	鉛重量(g)	0
	鉛溶解量(g)	3.0022
	重量減少率 (mass%)	100
	溶液重量(g)	76.17

酸化処理と形状を偏平状としたことによって，鉛の溶解時間は，試験ケース（その3）に比べて，62 時間（約 25%）短縮した。バブリングを行わなかったケース（その2）では，溶解直後に鉛が団子状となってしまう，溶解量は減少した。しかし，バブリング等を併用することで，溶解時間の短縮が可能であることがわかった。

4.2 鉛の硫化回収試験

溶解させた鉛を浸出性の低い硫化鉛へ転換し、沈殿物として全量回収することを目的として試験を行った。

4.2.1 使用材料

チオ尿素 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (関東化学社製 試薬特級)

水酸化ナトリウム NaOH (関東化学社製 試薬特級)

4.2.2 試験条件

溶解試験で得られた鉛溶解液にチオ尿素水溶液を加えて硫化処理を行い、硫化鉛沈殿の生成有無および回収量を確認した。その際、水酸化ナトリウムにて適宜、液性調整を行った。試験は2ケースに分けて行った。

(1) 測定項目： ろ別した廃液中の鉛濃度
生成沈殿物の重量

(2) 使用機器：

粉末X線回折

生成した沈殿物の同定を行った。

使用機器

X線回折装置：理学電機社製 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
走査範囲	5~60°

ICP-AES (誘導結合プラズマ発光分光光度計)

廃液中の鉛の濃度を測定した。

使用機器

ICP-AES : Varian 製 VISTA AX CCD Simultaneous

pH 測定

使用機器 pHメータ : 堀場製作所社製

4.2.3 試験ケース（その1）

（1）試験方法

前述，試験ケース（その3）の鉛溶解液 50.0g に，チオ尿素 10mass%水溶液 50.0g を温めながら加え，攪はん混合した。次いで水酸化ナトリウム(粒状)を少量づつ(合計 0.4301g)加えた。加えた量は，硫化鉛と想定される黑色沈殿の生成状況を確認しながら調整した。なお，チオ尿素溶液の濃度は，全溶解した金属鉛(約 3g)が，全て硫化鉛として転換固定されると仮定した濃度（1 mass%強）の 10 倍程度に設定した。生成した黑色沈殿物は，ろ過操作(孔径 0.45 μ m ノブ ランフィルター使用)により回収した。工程フローを図 4.1 に示す。

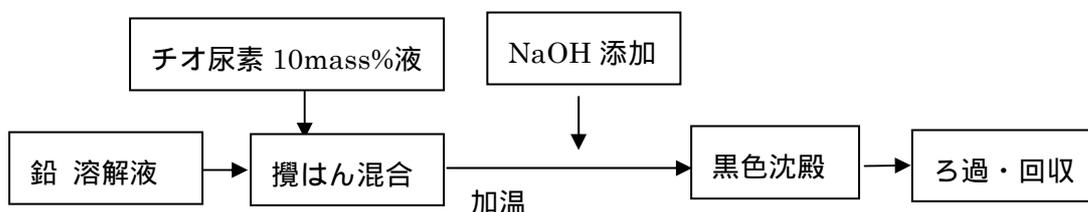


図 4.1 工程フロー

（2）試験結果

得られた結果を以下に示す。

鉛溶解液に，チオ尿素水溶液を加えたのみでは，沈殿の生成は見られなかった。

NaOH を添加して液性を調整すると，黑色沈殿の生成を確認した。

黑色沈殿物は X 線回折測定により硫化鉛であることを確認した(図 4.2 参照)。

硫化鉛の生成(回収)量は，0.011g とわずかであり，ろ別した廃液中の鉛濃度は 19(g/L)と高濃度であった。

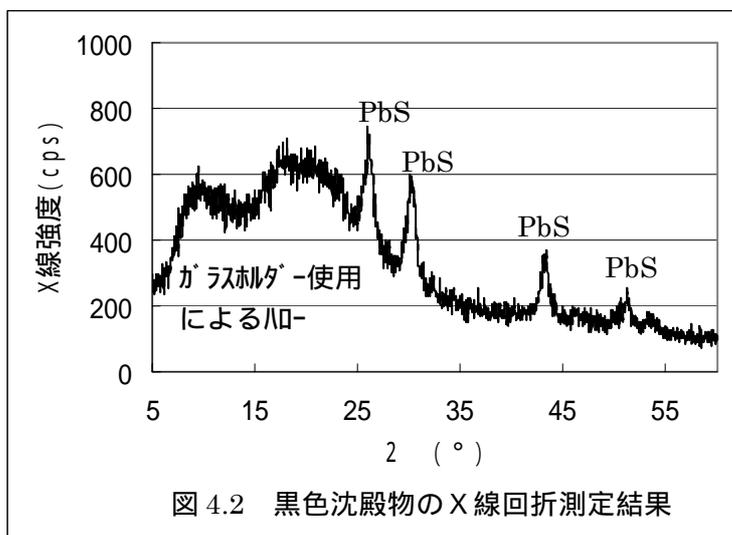


図 4.2 黑色沈殿物の X 線回折測定結果

4.2.4 試験ケース（その2）

（1）試験の内容

試験ケース（その1）では、硫化鉛の十分な回収に至らなかった。その際、回収量を向上させるには液性の調整が重要であることがわかった。そこで、再び既往文献を調べたところ、溶液を沸騰させながらpHを11以上に調整することによりほぼ全量の鉛を硫化物として回収できるという記述⁵⁾があったことから、この文献の試験条件にしたがって、硫化試験を実施した。

（2）試験水準

チオ尿素添加量を、低濃度および高濃度の2水準

（鉛硫化反応の必要量に対し3倍および10倍）

（3）試験方法

試験ケース（その4）で得られた鉛溶解液を用いて試験を行った。

チオ尿素低濃度

イ) チオ尿素 1.1 g (必要量の3倍量)を 175mlの水に溶解した。

ロ) イ)で用意した溶液に鉛溶解液 25.0gを加え、マグネティックスターラーで強く攪はんしながら沸騰させた。

ハ) 溶液の中心部へ 10mass%水酸化ナトリウム溶液を pH11になるまで滴下した。（pHの調整は、pH試験紙によった）。

ニ) 溶液を 10 分間沸騰させ続けた。

ホ) あらかじめ重量を測っておいたメンブランフィルターを用いて溶液をろ過し、乾燥後重量とろ液中の鉛濃度を測定した。

チオ尿素高濃度

イ) チオ尿素 3.6 g (必要量の10倍量)を 175mlの水に溶解する。

ロ) イ)で用意した溶液に鉛溶解液 25.0gを加え、マグネティックスターラーで強く攪はんしながら沸騰させた。

ハ) 溶液の中心部へ 10mass%水酸化ナトリウム溶液を pH11になるまで滴下した。

ニ) 溶液を 10 分間沸騰させ続けた。

ホ) あらかじめ重量を測っておいたメンブランフィルターを用いて溶液をろ過し、乾燥後重量を乾燥後重量とろ液中の鉛濃度を測定した。

(4) 試験結果

得られた結果を表 4.5 に、試験状況を写真 4.4～4.7 に示す。

表 4.5 硫化回収試験結果

区 分	項 目	チオ尿素濃度	
		低濃度 (3 倍)	高濃度 (10 倍)
試験前	鉛溶解液量(g)	24.76	25.01
	硫化鉛生成量(g) (理論値)	1.1305	1.1419
	イオン交換水(g)	175.06	175.03
	チオ尿素(g)	1.1019	3.6046
	NaOH 滴下量(g)	82.15	93.69
試験後	硫化鉛回収量(g)	1.1190	1.1151
	回収率(mass%)	99.0	97.7
	ろ液中の鉛濃度(mg/L)	0.02	0.02
	ろ液の pH (室温)	12.12	13.06

$$* \text{回収率(mass\%)} = \text{硫化鉛回収量} / \text{生成量(理論値)} \times 100$$

試験の結果、ろ液中の鉛濃度はチオ尿素低濃度(3倍添加)および高濃度(10倍添加)ともに 0.02 mg/L となり、濃度の回収率への大きな影響は見られなかった。



写真 4.4 10mass%NaOH滴下開始直後の状況
(チオ尿素低濃度：3倍)



写真 4.5 10mass%NaOH滴下終了後の状況
(チオ尿素低濃度：3倍)



写真 4.6 10mass%NaOH滴下開始直後の状況
(チオ尿素高濃度：10倍)



写真 4.7 10mass%NaOH滴下終了後の状況
(チオ尿素高濃度：10倍)

4.3 まとめ

「鉛の安定化処理方法の検討」では、塊状の鉛から浸出性の低い硫化鉛への転換処理方法を2種類選定した。ここでは検討で得られた2種類の方法に基づいて、実際に処理試験をピーカースケールにて行った。その結果、塊状の鉛を空気の下において酢酸溶解後、チオ尿素添加による液相反応によって、硫化鉛へ転換可能であることを確認した。このとき、転換後の廃液中の鉛濃度は極めて低く、ほぼ全量の鉛を硫化鉛として転換回収できた。

5 . 固型化体の作製および性能評価試験

選定した5種類の固型化材を用いて固型化体を作製し、各種評価試験を行った。その後、比較的良好な浸出特性を持つ固型化材を2種類再選定して、鉛の混合割合を変えた固型化体を作製し、同様に評価試験を実施して、鉛の混合割合が固型化体の特性に与える影響を把握した。

5.1 固型化体の作製（予備試験）

固型化材の性能評価試験に供する固型化体（試験体）の作製に先立ち、常温での作業性（成型性）とその後の硬化性状を確保する配合選定予備試験を実施した。予備試験は、各々の固型化材少量を用いて、所定量の模擬廃棄物を添加混合後、混練を行い、成形性（流動性）および材齢3日までの硬化状況を確認した。これにより、適正な配合条件を設定した。

5.1.1 使用材料

（1）模擬廃棄物

使用した模擬廃棄物は、表 5.1.1 に示す粉末状試薬とした。

表 5.1.1 模擬廃棄物

化合物名	特 性	銘 柄
鉛	B.E.T比表面積 0.05m ² / g	試薬 1 級 関東化学社製
硫化鉛	B.E.T比表面積 0.70m ² / g	試薬 1 級 三津和化学薬品社製

(2) 固型化材

使用した固型化材を表 5.1.2 に示す。

表 5.1.2 固型化材

No	区分	記号	名称	備考
1	水硬性 固型化材	OPC	普通ポルトランド セメント	JIS R5210 規格品
2		BC	高炉セメントC種	JIS R5211 規格品 (高炉スラグ 70%混入)
3		LAC	低アルカリ性 セメント (アーウィン系)	販売元：(株)太平洋コンサルタン ト, 組成：(クリンカ 53：高炉スラグ 18：無水石膏 19：シリカフューム 10mass%混入)
4		CG	水ガラス系固型化材 セメントガラス	販売元：(株)太平洋コンサルタン ト, 組成：ケイ酸ナトリウム, ホウ 酸ナトリウム, リン酸ケイ素混入
5	非水硬性 固型化材	S	硫黄とフライアッ シュ混合粉末	硫黄粉末：製造元(細井化学工業) フライアッシュ：販売元(太平洋マ テリアル, 新小野田火力産フライ アッシュ JIS A6201 種品)

(3) 練混ぜ水

イオン交換水を使用した。

ただし, 有機化合物である減水剤は使用しないこととした。

5.1.2 試験方法

固型化材と, 所定量の模擬廃棄物を添加混合した粉末に, 練混ぜ水を加え, 固型化体(約 40mm × 約 10mmH)を作製し, 実際に練混ぜ時の成形性(流動性)と硬化状況を確認した。練混ぜは, 薬さじを用いて手練りによった。5種類の固型化材についての試験方法は, 各々以下の通りとした。

ここで,

$$\text{模擬廃棄物混合率 (mass\%)} = \frac{\text{模擬廃棄物の重量}}{\text{全材料 (練混ぜ水 + 固型化材 + 模擬廃棄物) の重量}}$$

と定義した。

ただし, 非水硬性固型化材(S)水準では, 練混ぜ水を使用しなかった。

(1) 水硬性固型化材 (OPC , BC , LAC , CG)

固型化材に所定量 (混合率 20mass%) の模擬廃棄物を添加 , 練混ぜ水を投入して , 薬さじで混練を行い , 練混ぜ直後の成形性 (流動性) および材齢 3 日までの硬化状況を確認した。直後の成形性 (流動性) は , 固型化材量を一定 (25g) とし , 加える練混ぜ水量の調整によった。模擬廃棄物の添加方法は , 事前にポリ袋内にて固型化材粉末と混合均一化させた。練混ぜおよび成型は , ポリビーカー (100ml) 内にて行った。これら手順を図 5.1.1 に示す。

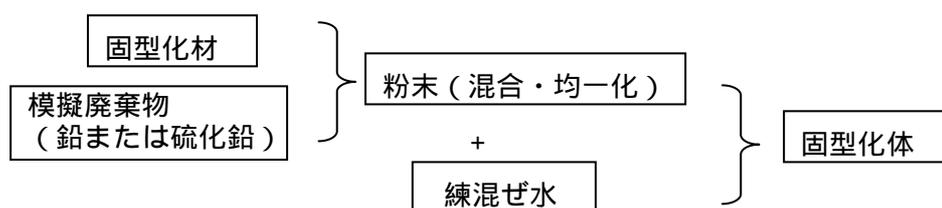


図 5.1.1 混練方法

(2) 非水硬性固型化材 (S)

硫黄とフライアッシュの混合粉末 (S) に , 所定量 (混合率 20mass%) の模擬廃棄物を添加し , 攪拌しながら電熱器上で加熱溶融した。そして , 溶融時の流動性と , 放冷後の硬化状況を確認した。溶融後の成形性 (流動性) は , 固型化材中のフライアッシュ混合率 (固型化材全量の内割) の調整によった。なお , フライアッシュを含む固型化材量は , 一定 (20g) として試験した。また硫黄とフライアッシュは事前にポリ袋内にて混合均一化させた。溶融 , 攪拌は , ガラスビーカー (100ml) 内にて行った。手順を図 5.1.2 に示す。

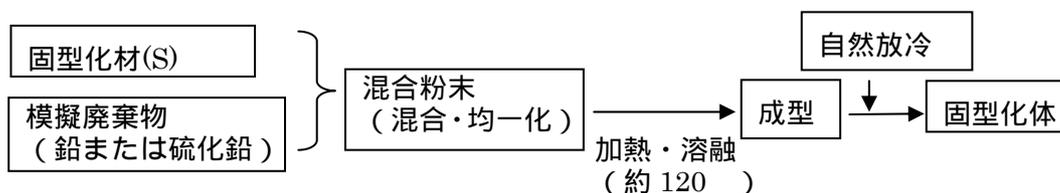


図 5.1.2 固型化体作製フロー

5.1.3 予備試験結果

実施した試験水準および硬化状況結果を表 5.1.3 に、硬化状況の観察結果を付録 2.1～2.14 に添付する。

表 5.1.3 試験水準および硬化状況結果

固型化材	模擬廃棄物	水/固型化材比	混合率 (mass%)	硬化状況観察			本試験採用水準
				練混ぜ直後	1日後	3日後	
OPC	鉛	0.5	20	ブリーディング有	硬化不足	硬化	
		0.4	20	成型性良好	硬化不足	硬化	
		0.3	20	練混ぜ困難			
		0.4	0	成型性良好	硬化	硬化	
	硫化鉛	0.5	20	成型性良好	硬化	硬化	
		0.4	20	練混ぜ困難			
BC	鉛	0.5	20	ブリーディング有	硬化不足	硬化	
		0.4	20	成型性良好	硬化不足	硬化	
		0.3	20	練混ぜ困難			
		0.4	0	成型性良好	硬化	硬化	
	硫化鉛	0.5	20	成型性良好	硬化	硬化	
		0.4	20	練混ぜ困難			
LAC	鉛	0.5	20	成型性良好	硬化	硬化	
		0.4	20	流動性低い	硬化	硬化	
		0.5	0	成型性良好	硬化	硬化	
	硫化鉛	0.6	20	成型性良好	硬化	硬化	
		0.5	20	流動性低い	硬化	硬化	
CG	鉛	0.4	20	成型性良好	硬化不足 (ややブリーディング水多)	硬化	
		0.35	20	成型性良好	硬化不足	硬化	
		0.3	20	流動性低い			
		0.4	0	成型性良好	硬化不足	硬化	
	硫化鉛	0.45	20	成型性良好	硬化不足	硬化	
		0.35	20	流動性低い			
S	模擬廃棄物	固型化材中のフライアッシュ混合率 (mass%)	混合率 (mass%)	熔融後	放冷硬化後	本試験採用水準	
	鉛	40	20	成型性不良	ひび割れなし		
		30	20	成型性良好	ひび割れなし		
		30	0	成型性良好	ひび割れなし		
	硫化鉛	40	20	成型性不良			
		30	20	成型性良好	ひび割れなし		

以上の結果から，本試験用の固型化体作製に選定した配合条件をまとめて表 5.1.4 に示す。

表 5.1.4 選定した配合条件（本試験用）

固型化材	水 / 固型化材比	模擬廃棄物	混合率 (mass%)
O P C	0.4	鉛	20
	0.5	硫化鉛	
B C	0.4	鉛	
	0.5	硫化鉛	
L A C	0.5	鉛	
	0.6	硫化鉛	
C G	0.35	鉛	
	0.45	硫化鉛	
S	固型化材中のフライアッシュ混合率(mass%)	模擬廃棄物	混合率 (mass%)
	30	鉛	20
	30	硫化鉛	

5.2 固型化材評価試験

選定した5種類の固型化材を用いて固型化体を作製し、各固型化材の性能評価を行った。

5.2.1 使用材料

「5.1 固型化体の作製（予備試験）」と同じとした。

5.2.2 試験水準

実施した試験水準を表 5.2.1 に示す。

表 5.2.1 試験水準

水準	固型化材	模擬廃棄物	混合率*
1	O P C	鉛	20
2	B C		
3	L A C		
4	C G		
5	S		
6	O P C	硫化鉛	20
7	B C		
8	L A C		
9	C G		
10	S		

ここで、

$$* \text{ 模擬廃棄物混合率 (mass\%)} = \frac{\text{模擬廃棄物の重量}}{\text{全材料 (練混ぜ水 + 固型化材 + 模擬廃棄物) の重量}}$$

ただし、固型化材 S では、練混ぜ水を使用せず。

5.2.3 固型化体の作製

使用した固型化材のうち、水硬性材料であるOPC、BC、LAC、CGと、非水硬性材料のSとに分けて作製した。

(1) 水硬性固型化材 (OPC, BC, LAC, CG)

混練

混練は、20℃、相対湿度 70%の恒温恒湿室にてホバートミキサを用いて行った。模擬廃棄物の添加は、あらかじめ各材料の所定量を計量後、ポリ袋内にて固型化材粉末と混合均一化させた。混練は、均一化させた混合粉末を練り鉢に入れ、続けて練混ぜ水を加えて行った。配合条件は、各々の固型化材について、「5.1 固型化体の作製 予備試験 (表 5.1.4 参照)」にて得られたものとした。

作製のフローを図 5.2.1 に、混練方法を図 5.2.2 に示す。

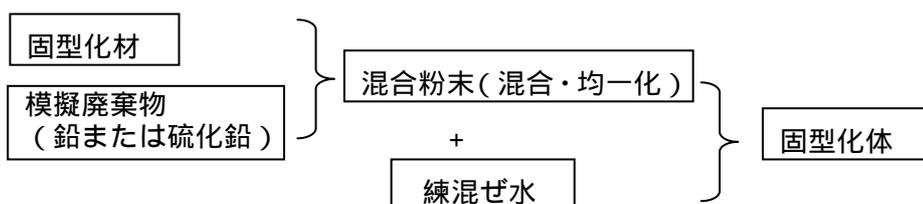


図 5.2.1 固型化体作製フロー

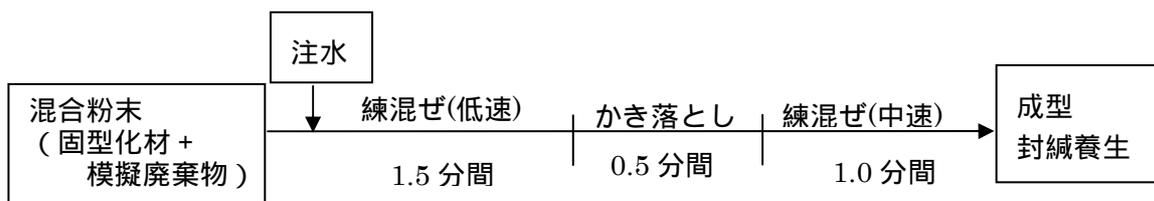


図 5.2.2 混練方法

成型・養生

混練後、型枠に流し込み、乾燥を防止するため、型枠ごとポリ袋へ入れ、密封して、20℃にて相対湿度 70%の恒温恒湿室で、所定の材齢まで封緘養生を行った。型枠はプラスチック製軽量型枠 (50mm × 100mmH) を使用した。

(2) 非水硬性固型化材 (S)

溶融および成型

あらかじめ、固型化材と所定量の模擬廃棄物を混合均一化させた粉末をガラスビーカーに入れ、電熱器上にてガラス棒で攪拌しながら加熱、溶融させた。そして溶融後、ペースト状となったものを金属製軽量型枠 (50mm × 100mmH) へ流し込み、成型を行った。配合条件は、「5.1 固型化体の作製 予備試験 (表 5.1.4 参照) 」にて得られたものとした。作製のフローを図 5.2.3 に示す。

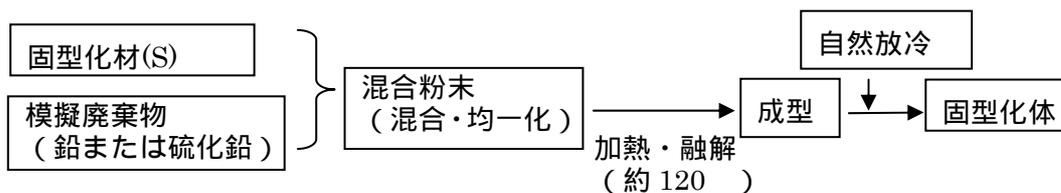


図 5.2.3 固型化体作製フロー

養生

成型後、型枠ごとポリ袋へ入れて密封し、20℃にて相対湿度 70%の恒温恒湿室で、所定の材齢まで封緘養生を行った。

5.2.4 試験項目および方法

(1) 硬化性状等の確認

模擬廃棄体作製時の流動性およびその後の硬化状況の観察を行った。試験材齢は適宜とし、全試料について観察を行った。

(2) 一軸圧縮強度

JIS A1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して一軸圧縮強度(以下、圧縮強度とする)の測定を行った。材齢は、混練から7日後および28日後とした。各材齢における測定は、3本の試料について行った。測定値はJIS A 1107「コンクリートからのコア採取方法および圧縮強度試験方法」に準拠し、直径:高さ=1:2の試験体の圧縮強度に補正した。なお、本試験では、硬化機構の異なる種々の固型化材を用いて検討を行っており、同一材料によるキャッピングが困難なことから、アンボンドキャッピング法(JIS A 1107 附属書)による試験を実施することとした。試験体上端面の凹凸が大きいものは、適宜ダイヤモンドカッターにてカットして平面度を確保した上で試験に供した。

使用機器 圧縮強度試験機 : 前川試験機製作所社製

(3) 鉛の浸出率(その1)

環境庁告示13号「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(以下、環告13号法とする)に準拠して塩類の浸出率の測定を行った。測定は、粉碎して0.5~5mmの粒径に調整した試料25gに対し、250mlのイオン交換水を加え、6時間振とうを行い、これを0.45μmのメンブランフィルターにてろ過したのち測定を行った。測定項目は、pH、Pb量とした。pHはpHメータにより測定し、Pb元素はICP(高周波誘導結合プラズマ)発光分光分析法により、硝酸酸性に調整後に定量した。試験材齢は、混練から28日後とし、各模擬廃棄体について2本の試料について行った。

使用機器 ガラス電極式pHメータ: 堀場製作所社製

ICP-AES : Varian 社製 VISTA AX CCD Simultaneous

(4) 鉛の浸出率 (その 2)

28 日養生後の模擬廃棄体を、そのままの形状でイオン交換水 (1.8 リットル) へ浸漬し、所定の浸漬期間経過ごとに浸漬液 (100ml) を採取して分析を行った (以下、タンクリーチングとする)。試料検液は、 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターにてろ過後、適宜、硝酸酸性として分析を行った。試験頻度は、浸漬開始から 1、3、7、28、56 日後とした。測定項目および方法は浸出率 (その 1) と同じとした。模擬廃棄体の浸漬には、ポリプロピレン製 2.0 リットル容器を使用し、1、3、7、28 日後の浸漬液採取によって減少した液は補充せず、そのまま試験を継続した。測定は、各模擬廃棄体について 2 本の試料について行った。

(5) 空隙率

28 日養生後の模擬廃棄体を割裂後、水銀圧入式ポロシメータにより空隙率および空隙径分布の測定を行った。測定は、各模擬廃棄体について 1 本の試料の測定を行った。

使用機器 水銀圧入式ポロシメータ : 島津製作所製 Autopore 9200

測定条件 :

空隙径測定範囲	$0.003 \mu\text{m} \sim 360 \mu\text{m}$
---------	--

5.2.5 試験結果

(1) 硬化性状等の確認

観察結果を表 5.2.2 に示し，28 日経過後の試験体の割裂面観察写真を付録 3.1 ~ 3.5 に添付する。試験体割裂面を観察した結果，密度が大きいことによる鉛および硫化鉛の試験体下部への分離，偏在はなく，均一であった。

表 5.2.2 硬化性状等の観察結果

水準	固型化材	模擬廃棄物	混合率 (mass%)	観察結果
1	OPC	鉛	20	練混ぜ直後の流動性良好。硬化性状良好。
2	B C			練混ぜ直後の流動性良好。硬化性状良好。
3	LAC			練混ぜ直後の流動性良好。硬化性状良好。
4	CG			練混ぜ直後の流動性良好。練混ぜ後 3 日程度で硬化した。28 日経過後に若干，膨張が見られた。
5	S			自然放冷後にひび割れは認められなく，硬化性状良好。
6	OPC	硫化鉛	20	練混ぜ直後の流動性やや低かった。練混ぜ 7 日後までに硬化せず，脱型できなかった。28 日後では硬化した。
7	B C			練混ぜ直後の流動性やや低かった。練混ぜ 7 日後までに硬化せず，脱型できなかった。28 日後では硬化した。
8	LAC			練混ぜ直後の流動性良好。硬化性状良好。
9	CG			練混ぜ直後の流動性良好。練混ぜ 3 日程度で硬化した。
10	S			自然放冷後にひび割れは認められなく，硬化性状良好。

(2) 圧縮強度

材齢 7 日および 28 日の試験結果を図 5.2.4 ~ 5.2.5 および表 5.2.3 ~ 5.2.4 に , 結果のまとめを以下に示す。

鉛混合水準では , 各固型化材ともに材齢 7 日で「六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センター廃棄体技術基準 15 kg/cm²(1.5MPa)を上回る十分な強度が得られた。

硫化鉛混合水準では , OPC , BC を用いた水準において硬化遅延が認められ , 材齢 7 日では , 脱型に至らず試験を実施することができなかった。また , S を除く固型化材では , 水 / 固型化材比が大きいこともあり , 鉛混合水準に比べて圧縮強度は低くなった。

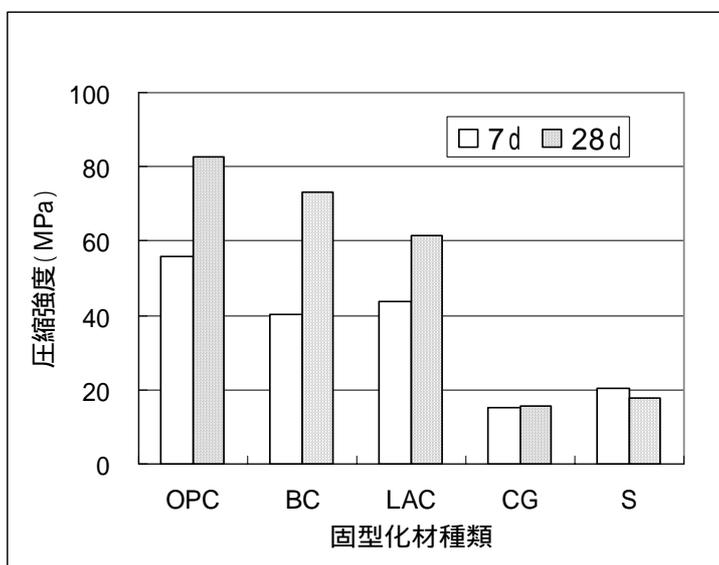


図 5.2.4 圧縮強度(鉛 20mass%混合)

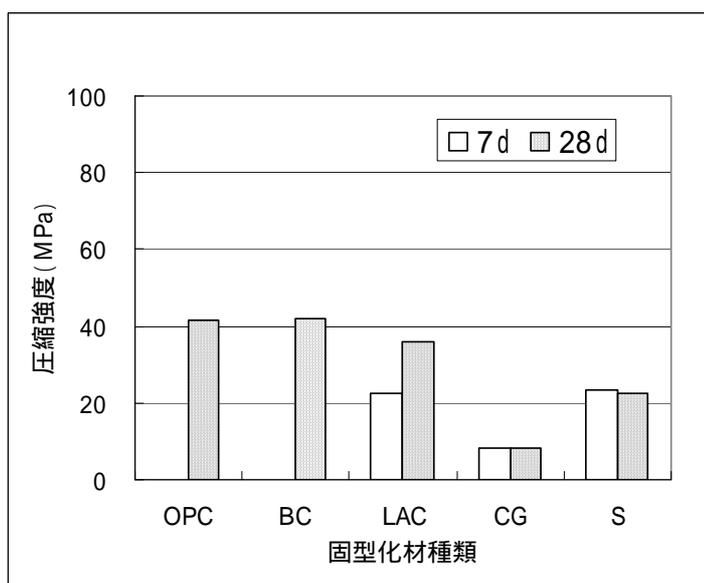


図 5.2.5 圧縮強度 (硫化鉛 20mass%混合)

表 5.2.3 鉛 20mass%混合水準の圧縮強度試験結果

水準	固型化材	試験体 No.	材齢 7 日		材齢 28 日	
			圧縮強度 (MPa)		圧縮強度 (MPa)	
				平均値		平均値
1	OPC	1	55.61	55.84	78.40	82.77
		2	52.64		85.13	
		3	59.27		84.78	
2	BC	1	42.74	40.24	72.99	72.98
		2	39.40		73.66	
		3	38.59		72.28	
3	LAC	1	41.83	43.55	63.24	61.59 *
		2	44.37		37.60 *	
		3	44.45		59.93	
4	CG	1	16.08	15.36	14.98	15.80
		2	14.86		15.66	
		3	15.15		16.76	
5	S	1	21.59	20.41	13.80	17.92 *
		2	13.57 *		7.10 *	
		3	19.22		22.03	

* 試験体の割れ方が不均一等の理由により，バラツキを生じたため試験体数 2 本 (n = 2) の平均とした。変動係数 20% 以上のものを除外した。

表 5.2.4 硫化鉛 20mass%混合水準の圧縮強度試験結果

水準	固型化材	試験体 No.	材齢 7 日		材齢 28 日	
			圧縮強度 (MPa)		圧縮強度 (MPa)	
				平均値		平均値
6	OPC	1	測定不可	算出不可	40.83	41.64 *
		2	測定不可		42.45	
		3	測定不可		28.90 *	
7	BC	1	測定不可	算出不可	45.88	42.07 *
		2	測定不可		38.25	
		3	測定不可		28.96 *	
8	LAC	1	22.71	22.61	36.01	35.98
		2	23.48		32.97	
		3	21.63		38.97	
9	CG	1	8.44	8.26	8.72	8.05
		2	7.95		8.11	
		3	8.39		7.32	
10	S	1	22.84	23.49	35.64 *	22.54 *
		2	36.50 *		20.61	
		3	24.14		24.46	

なお，OPC および BC を用いた水準 (水準 6, 7) の材齢 7 日は，硬化不足のため脱型が不可能であり試験を実施できなかった。

(3) 鉛の浸出率 (その1)

試験結果を図 5.2.6 ~ 5.2.7 および表 5.2.5 ~ 5.2.6 に、結果のまとめを以下に示す。

鉛混合水準では、OPC > BC > LAC > CG > S の順に鉛浸出量は少なくなり、pH も概ねこの傾向で低い値を示した。

硫化鉛混合水準では、OPC > BC > S > CG > LAC の順に鉛浸出量は少なくなり、pH も概ねこの傾向で低い値を示した。

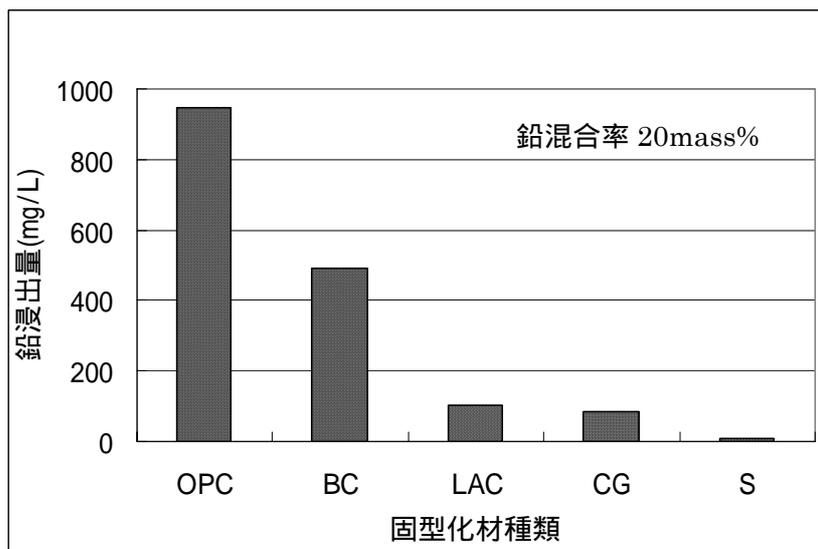


図 5.2.6 鉛 20mass% 混合水準の浸出量 (環告 13 号法) 測定結果

表 5.2.5 鉛 20mass% 混合水準の浸出量 (環告 13 号法) 結果

水準	固型化材	試験体 No.	鉛浸出量 (mg / L)		pH		温度 ()	
				平均		平均		平均
1	OPC	1	988	945	12.33	12.33	21.1	21.2
		2	902		12.33		21.2	
2	BC	1	494	492	12.18	12.15	20.8	20.8
		2	489		12.11		20.7	
3	LAC	1	106	104	11.37	11.36	20.8	20.9
		2	101		11.35		20.9	
4	CG	1	81	83	11.41	11.40	20.4	20.4
		2	85		11.38		20.4	
5	S	1	8.58	8.36	11.23	11.21	20.1	20.2
		2	8.13		11.18		20.3	

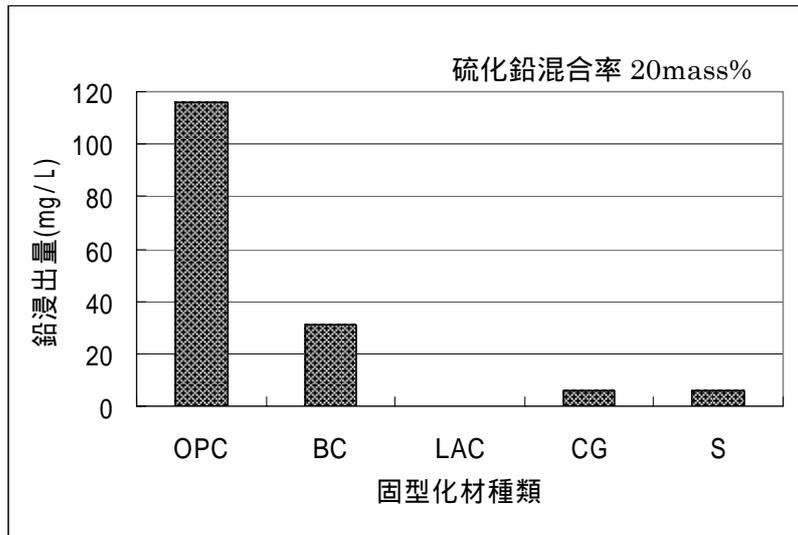


図 5.2.7 硫化鉛 20mass%混合水準の浸出量（環告 13 号法）測定結果

表 5.2.6 硫化鉛 20mass%混合水準の浸出量（環告 13 号法）結果

水準	固型化材	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
1	OPC	1	116	116	12.39	12.38	21.2	21.1
		2	116		12.37		21.0	
2	BC	1	33	31	12.11	12.10	20.8	20.8
		2	29		12.08		20.7	
3	LAC	1	0.23	0.27	11.11	11.11	20.8	20.9
		2	0.30		11.10		20.9	
4	CG	1	5.80	5.62	10.86	10.84	20.4	20.3
		2	5.44		10.81		20.1	
5	S	1	7.76	5.96	10.92	10.87	20.4	20.3
		2	4.15		10.81		20.2	

(4) 鉛の浸出率 (その2)

試験結果を図 5.2.8~5.2.11 および表 5.2.7~5.2.16 に、結果のまとめを以下に示す。

鉛混合水準では、浸漬 56 日において OPC > BC > CG > S > LAC の順に鉛浸出量は少なくなり、LAC において最も低い値となり、浸出率(その1)の結果と一部異なる傾向を示した。

硫化鉛混合水準では、浸漬 56 日において OPC > BC > CG > S > LAC の順に鉛浸出量は少なくなり、鉛混合水準と同様に LAC において最も低い値となった。浸漬 56 日の浸出量の多寡を、固型化材ごとに比較すると、硫化鉛混合水準の浸出量が鉛混合水準の浸出量より多かった固型化材は、LAC と S であった。このうち LAC では、pH も高く推移した。このことから、水硬性固型化材を用いた場合には、pH が鉛浸出量へ及ぼす影響も少なくないものと考えられる。

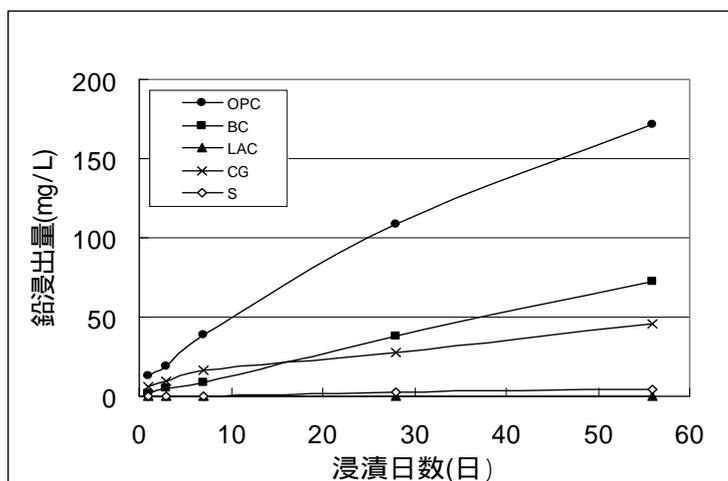


図 5.2.8 鉛 20mass%混合水準の浸出量 (タクリ-チソグ) 結果

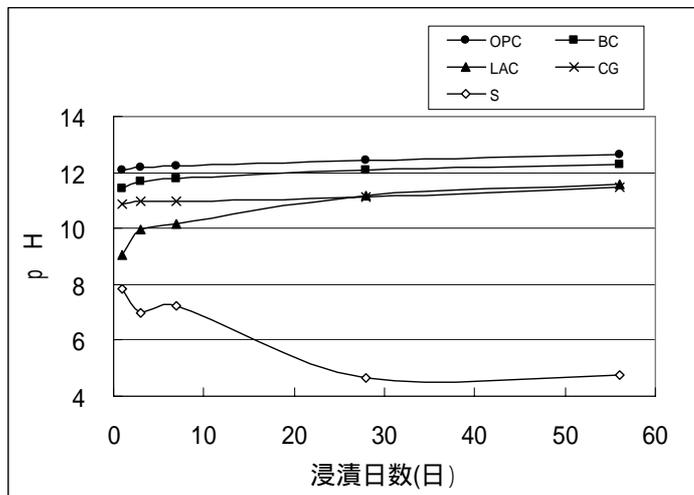


図 5.2.9 鉛 20mass%混合水準の pH測定結果

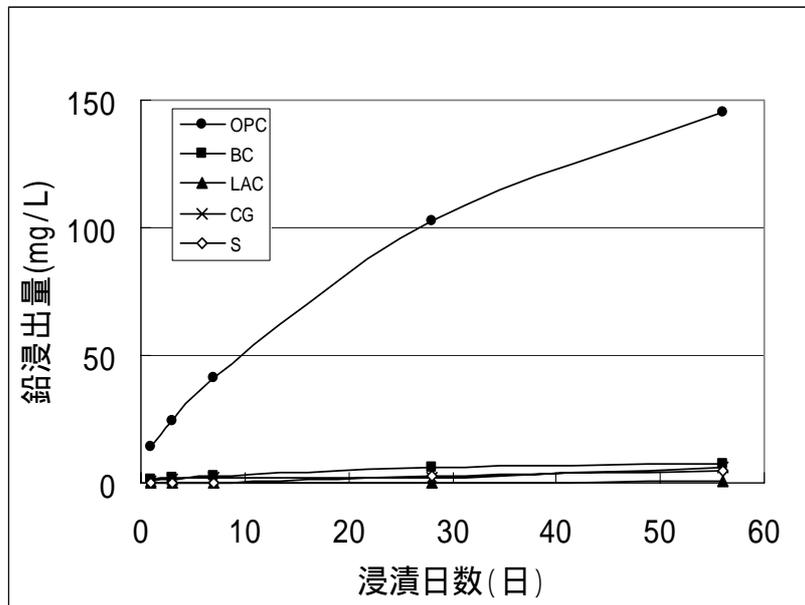


図 5.2.10 硫化鉛 20mass%混合水準の浸出量(タクリ-チク)結果

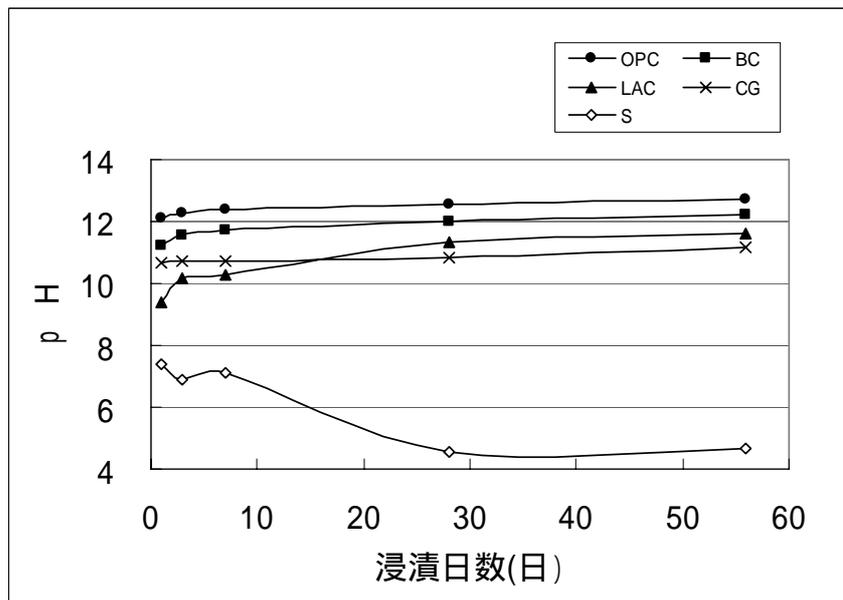


図 5.2.11 硫化鉛 20mass%混合水準の pH 測定結果

表 5.2.7 鉛 20mass%混合 OPC 水準の浸出量（タクリ-チカ）結果

固型 化材	材齢	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
OPC	1日	1	9.10	13	12.01	12.08	20.2	20.4
		2	16		12.15		20.5	
	3日	1	14	19	12.13	12.20	20.7	20.7
		2	23		12.27		20.6	
	7日	1	25	39	12.25	12.25	20.2	20.1
		2	53		12.24		20.2	
	28日	1	87	109	12.41	12.52	19.8	19.9
		2	130		12.63		20.0	
	56日	1	133	172	12.63	12.63	20.0	19.9
		2	211		12.62		19.8	

表 5.2.8 鉛 20mass%混合 BC 水準の浸出量（タクリ-チカ）結果

固型 化材	材齢	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
BC	1日	1	1.53	2.01	11.42	11.43	20.2	20.3
		2	2.49		11.44		20.4	
	3日	1	4.29	4.79	11.67	11.68	20.5	20.6
		2	5.29		11.68		20.6	
	7日	1	8.88	9.03	11.77	11.79	20.1	20.2
		2	9.17		11.80		20.3	
	28日	1	31	38	12.01	12.06	20.0	20.0
		2	45		12.10		19.9	
	56日	1	53	73	12.25	12.29	19.9	19.9
		2	92		12.33		20.0	

表 5.2.9 鉛 20mass%混合 LAC 水準の浸出量（タクリ-チカ）結果

固型 化材	材齢	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
LAC	1日	1	<0.01	<0.01	9.22	9.06	20.5	20.6
		2	<0.01		8.90		20.6	
	3日	1	0.02	<0.01	9.98	9.95	20.4	20.4
		2	<0.01		9.91		20.4	
	7日	1	<0.01	<0.01	10.11	10.17	20.1	20.2
		2	<0.01		10.22		20.2	
	28日	1	<0.01	<0.01	11.21	11.19	20.2	20.1
		2	<0.01		11.17		20.0	
	56日	1	0.14	0.14	11.61	11.56	19.6	19.4
		2	0.14		11.51		19.3	

表 5.2.10 鉛 20mass%混合 CG 水準の浸出量 (タクリ-チグ) 結果

固型 化材	材齡	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
CG	1日	1	5.90	5.80	10.86	10.87	20.4	20.4
		2	5.69		10.87		20.3	
	3日	1	9.89	9.76	10.96	10.99	20.3	20.4
		2	9.63		11.01		20.4	
	7日	1	16	16	10.94	10.98	20.2	20.2
		2	16		11.01		20.2	
	28日	1	28	28	11.14	11.11	20.3	20.1
		2	28		11.08		19.9	
	56日	1	45	46	11.48	11.45	19.6	19.8
		2	47		11.41		19.9	

表 5.2.11 鉛 20mass%混合 S 水準の浸出量 (タクリ-チグ) 結果

固型 化材	材齡	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
S	1日	1	0.03	0.04	8.05	7.83	20.0	20.1
		2	0.05		7.60		20.1	
	3日	1	0.15	0.14	7.01	6.99	20.1	20.1
		2	0.12		6.96		20.1	
	7日	1	0.40	0.35	7.14	7.21	19.8	19.9
		2	0.30		7.27		19.9	
	28日	1	2.50	2.45	4.69	4.70	20.0	20.0
		2	2.40		4.70		19.9	
	56日	1	4.33	4.15	4.76	4.77	19.7	19.8
		2	3.97		4.78		19.9	

表 5.2.12 硫化鉛 20mass%混合 OPC 水準の浸出量 (タクリ-チグ) 結果

固型 化材	材齢	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
OPC	1日	1	13	14	12.14	12.12	20.3	20.3
		2	15		12.10		20.2	
	3日	1	27	24	12.30	12.28	20.7	20.7
		2	21		12.25		20.7	
	7日	1	47	41	12.37	12.37	20.3	20.3
		2	35		12.37		20.2	
	28日	1	119	103	12.57	12.54	20.1	20.0
		2	87		12.51		19.9	
	56日	1	172	145	12.73	12.73	20.3	20.3
		2	119		12.72		20.4	

表 5.2.13 硫化鉛 20mass%混合 BC 水準の浸出量 (タクリ-チグ) 結果

固型 化材	材齢	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
BC	1日	1	1.56	1.36	11.22	11.24	20.3	20.3
		2	1.15		11.25		20.3	
	3日	1	2.31	2.09	11.57	11.55	20.6	20.6
		2	1.86		11.52		20.6	
	7日	1	2.79	2.66	11.70	11.70	20.4	20.3
		2	2.53		11.70		20.2	
	28日	1	5.87	5.79	11.98	11.98	20.1	20.0
		2	5.70		11.97		19.9	
	56日	1	7.55	7.58	12.20	12.20	20.2	20.3
		2	7.61		12.20		20.4	

表 5.2.14 硫化鉛 20mass%混合 LAC 水準の浸出量 (タクリ-チグ) 結果

固型 化材	材齢	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
LAC	1日	1	<0.01	<0.01	9.31	9.39	20.5	20.5
		2	<0.01		9.46		20.5	
	3日	1	0.02	0.02	10.15	10.15	20.4	20.5
		2	0.02		10.14		20.5	
	7日	1	0.02	0.03	10.39	10.30	20.3	20.3
		2	0.03		10.21		20.3	
	28日	1	0.18	0.14	11.39	11.35	20.1	20.0
		2	0.09		11.31		19.9	
	56日	1	0.59	0.51	11.66	11.63	19.8	19.9
		2	0.43		11.59		20.0	

表 5.2.15 硫化鉛 20mass%混合 CG 水準の浸出量 (タクリ-チンク) 結果

固型 化材	材齡	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
CG	1日	1	0.55	0.64	10.67	10.69	20.2	20.3
		2	0.72		10.71		20.3	
	3日	1	0.91	1.05	10.72	10.71	20.3	20.4
		2	1.18		10.70		20.4	
	7日	1	1.77	1.76	10.70	10.71	20.2	20.2
		2	1.74		10.72		20.1	
	28日	1	2.57	2.63	10.85	10.85	20.0	20.0
		2	2.69		10.85		20.0	
	56日	1	6.05	6.31	11.15	11.14	20.0	20.0
		2	6.57		11.13		20.1	

表 5.2.16 硫化鉛 20mass%混合 S 水準の浸出量 (タクリ-チンク) 結果

固型 化材	材齡	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
S	1日	1	0.04	0.06	7.60	7.39	20.2	20.2
		2	0.07		7.17		20.2	
	3日	1	0.14	0.16	6.90	6.87	20.0	20.1
		2	0.18		6.84		20.1	
	7日	1	0.27	0.33	7.09	7.09	20.1	20.1
		2	0.38		7.09		20.0	
	28日	1	2.12	2.27	4.54	4.52	19.8	19.9
		2	2.41		4.49		19.9	
	56日	1	4.57	4.91	4.68	4.67	20.0	20.0
		2	5.24		4.65		20.0	

(5) 空隙率

空隙率測定結果を表 5.2.17 に、空隙径分布測定結果を図 5.2.12 ~ 5.2.21 に示す。
水硬性固型化材 (OPC , BC , LAC , CG) では、鉛混合水準よりも硫化鉛混合水準での空隙率が大きくなった。

表 5.2.17 空隙率測定結果

水準	固型化材	模擬廃棄物	混合率	空隙率(%)
1	OPC	鉛	20mass%	20.3
2	BC			19.9
3	LAC			20.8
4	CG			32.6
5	S			15.0
6	OPC	硫化鉛	20mass%	24.2
7	BC			27.6
8	LAC			35.1
9	CG			34.0
10	S			12.4

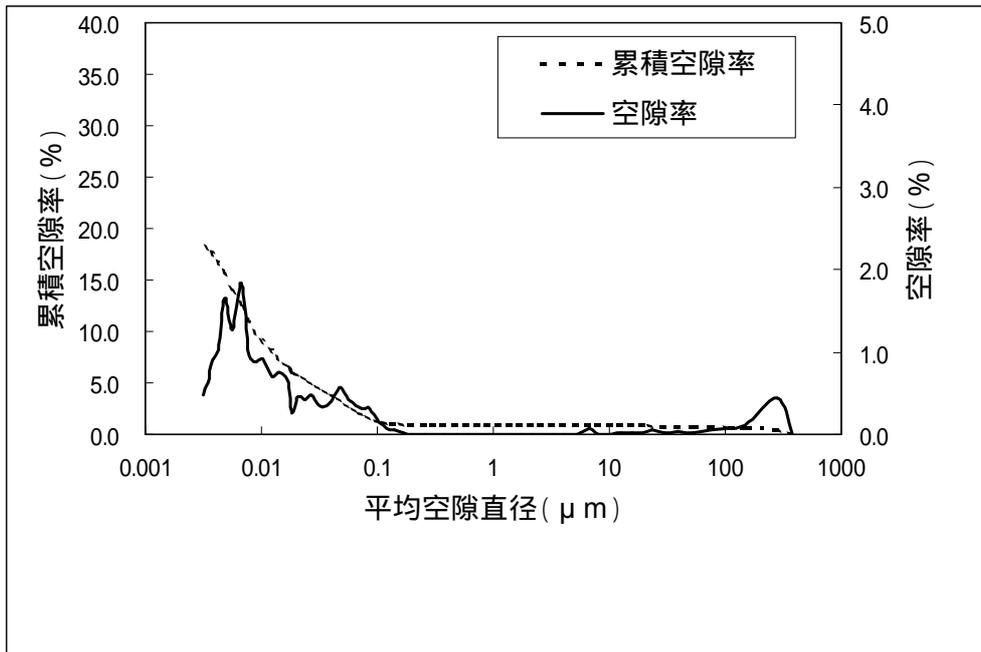


図 5.2.12 O P C の空隙径分布(鉛 20mass%混合)

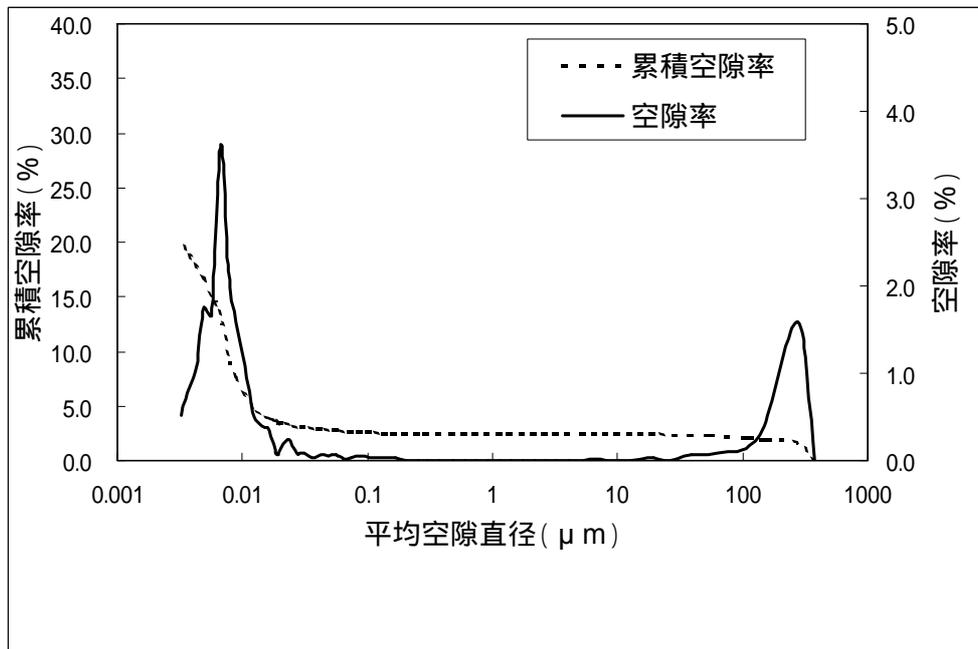


図 5.2.13 B C の空隙径分布(鉛 20mass%混合)

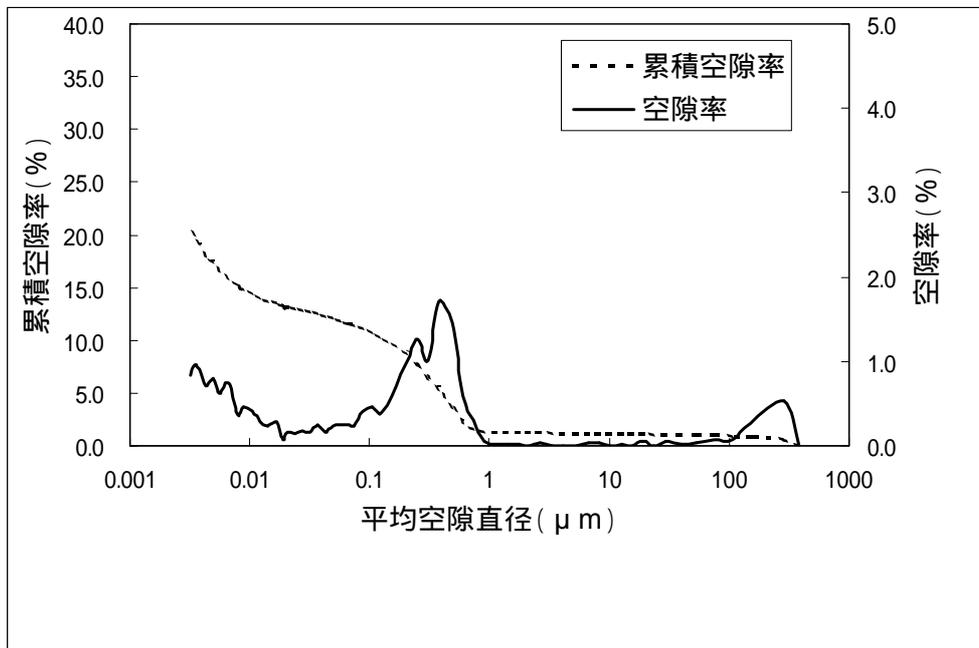


図 5.2.14 L A C の空隙径分布(鉛 20mass%混合)

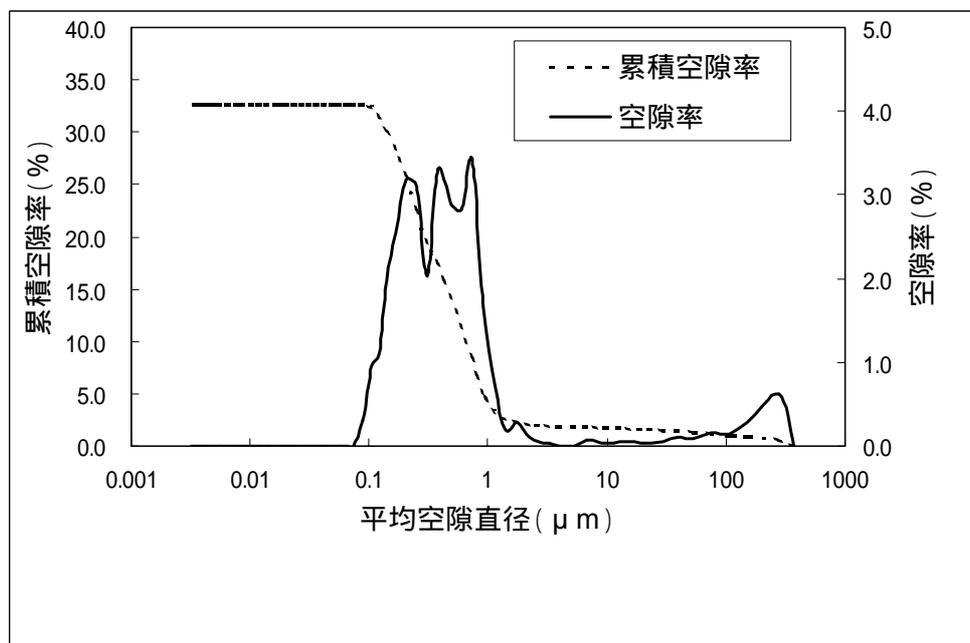


図 5.2.15 C G の空隙径分布 (鉛 20mass%混合)

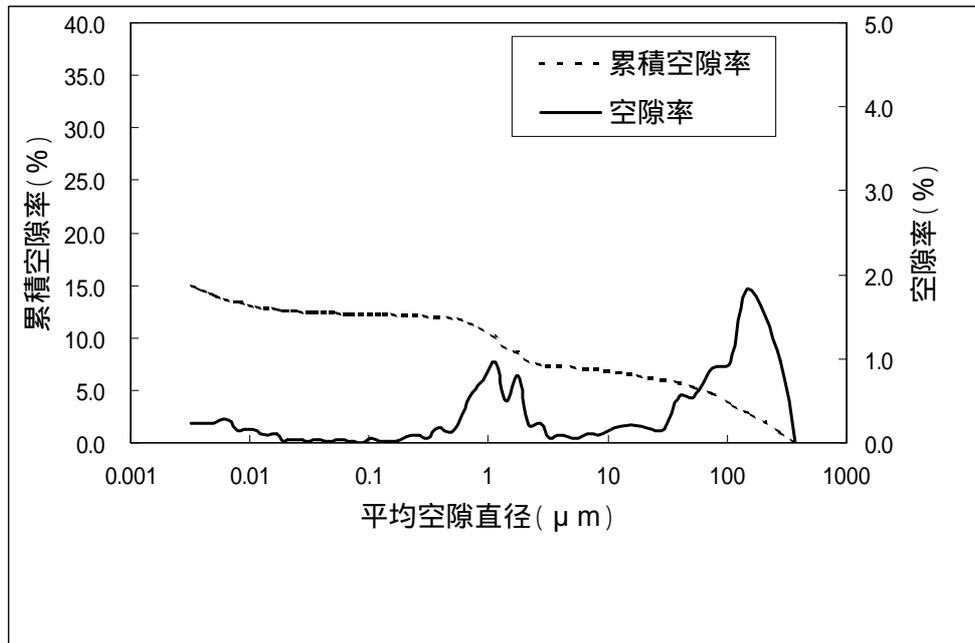


図 5.2.16 S の空隙径分布(鉛 20mass%混合)

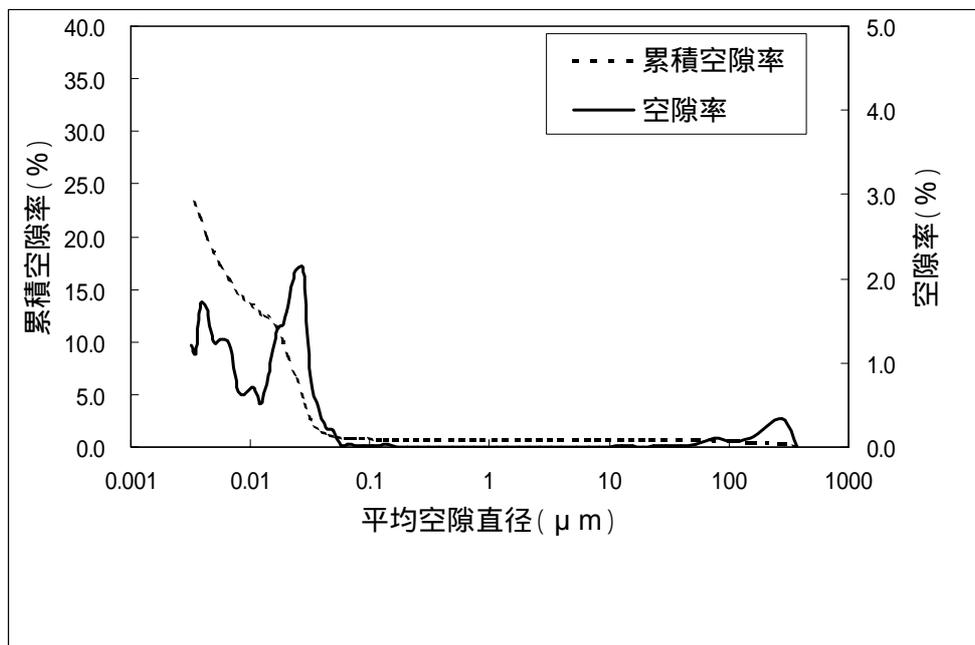


図 5.2.17 OPC の空隙径分布 (硫化鉛 20mass%混合)

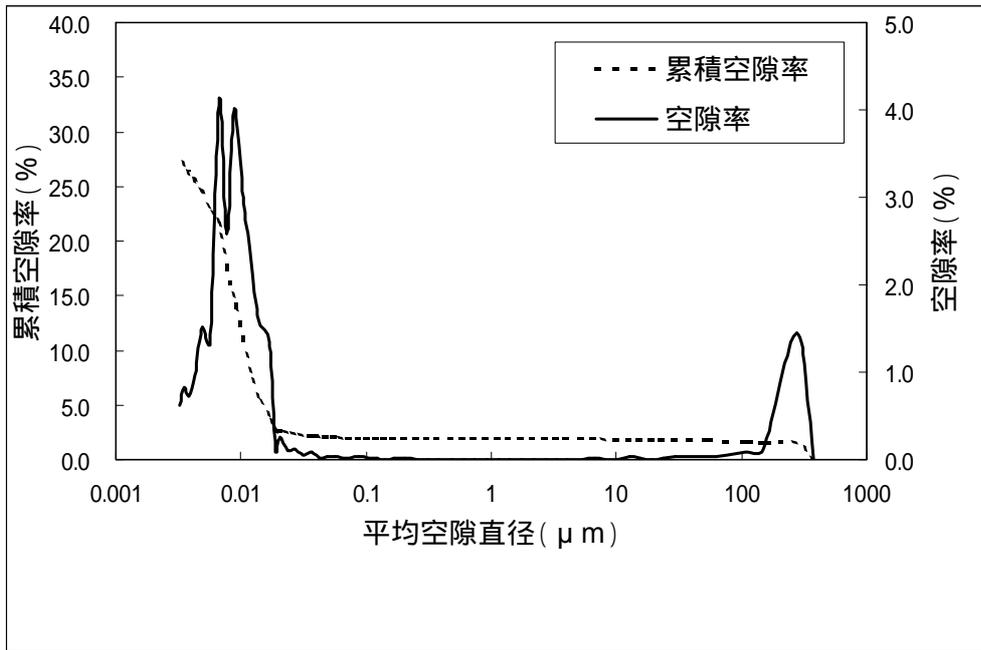


図 5.2.18 B C の空隙径分布 (硫化鉛 20mass% 混合)

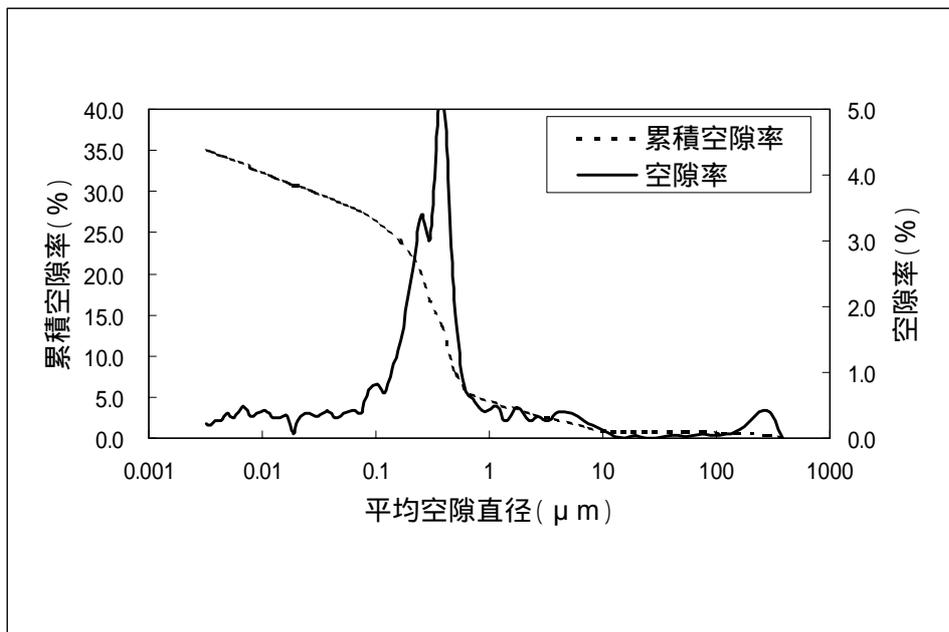


図 5.2.19 L A C の空隙径分布(硫化鉛 20mass% 混合)

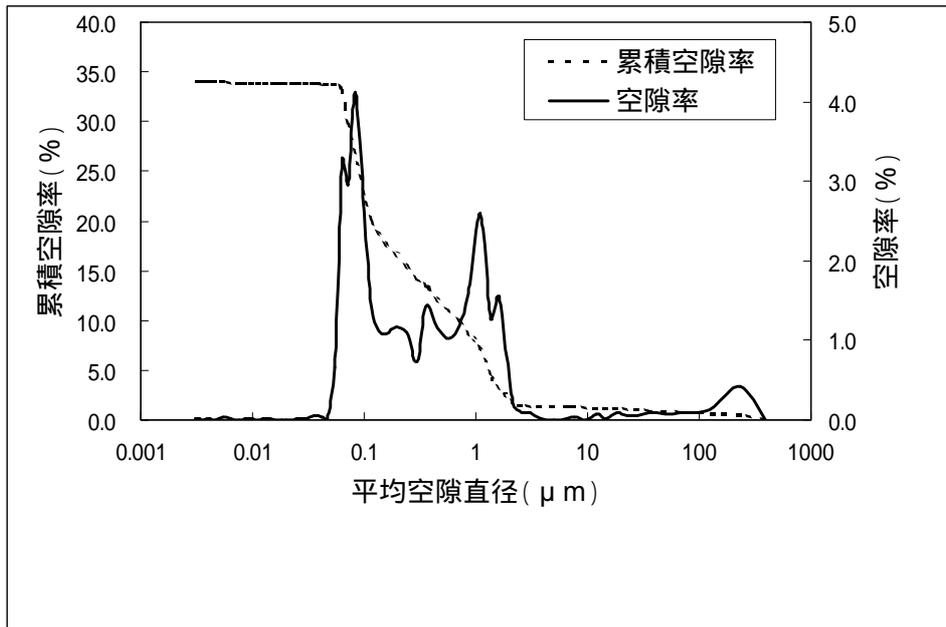


図 5.2.20 C G の空隙径分布 (硫化鉛 20mass% 混合)

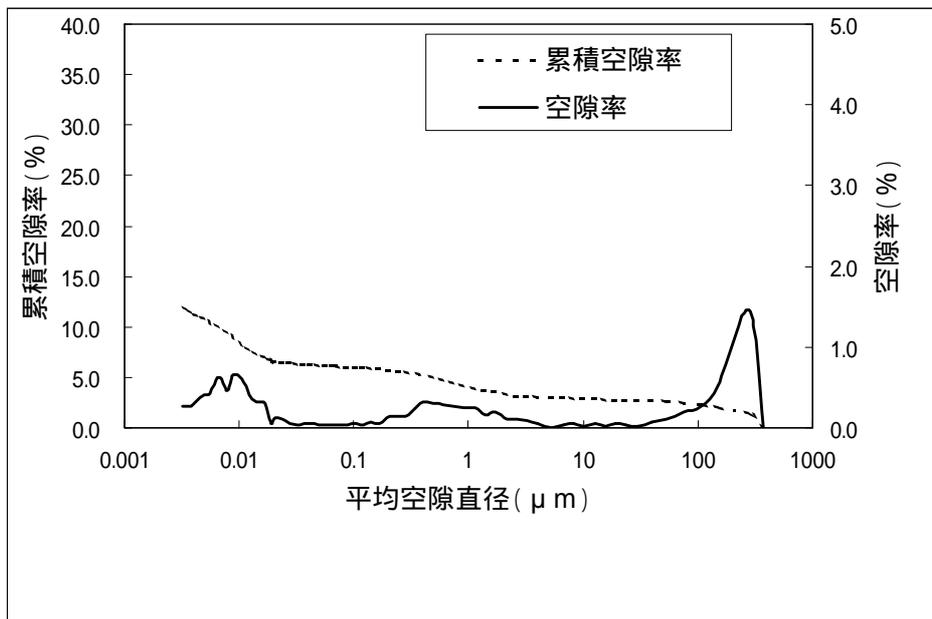


図 5.2.21 S の空隙径分布 (硫化鉛 20mass% 混合)

5.2.6 考 察

得られた結果からの考察を以下に示す。

固型化材種類による一軸圧縮強度への影響

硫黄とフライアッシュ粉末(S)を除く水硬性の固型化材4種(OPC,BC,CG,LAC)では、混合率20mass%一定下において、鉛混合水準が硫化鉛混合水準に比べて高い圧縮強度を示した。硫化鉛混合水準では、アルカリ環境下で硫化鉛の少量分解(溶解)の結果、生じた遊離硫黄分のセメント水和反応への影響や、硫化鉛自体の比表面積が大きいことによる固型化体作製時の水固型化材比の増大等の相互影響によって、強度低下が生じたものと考えられる。均一固化体を想定した場合での所要強度(1.5MPa)に比較し、十分と考えられるが、強度向上策には、例えば、あらかじめ硫化鉛自体を造粒するなど、比表面積を低下させることにより固型化体作製時の水固型化材比を低くし、空隙率を小さくする等の方策が挙げられる。

固型化材種類による鉛浸出量への影響

浸出率(その1)と浸出率(その2)の結果を比較すると、各固型化材別の浸出量の大小順列傾向が若干異なるものの、ともにOPCおよびBCに比べ、LAC,CG,Sのほうが少なくなった。また図5.2.22~5.2.23に示すように、浸出率(その1)の環告13号法結果は、浸出率(その2)では不明確であったpHとの関係が認められた。本試験方法は、試験体を0.5~5mmの粉碎試料とした短時間の浸出試験であることから、試験体全浸漬の浸出率(その2)に比べ、試験体の空隙量、空隙分布等の影響を受けにくく、固型化材各々の特性差異が表れたものと考えられる。

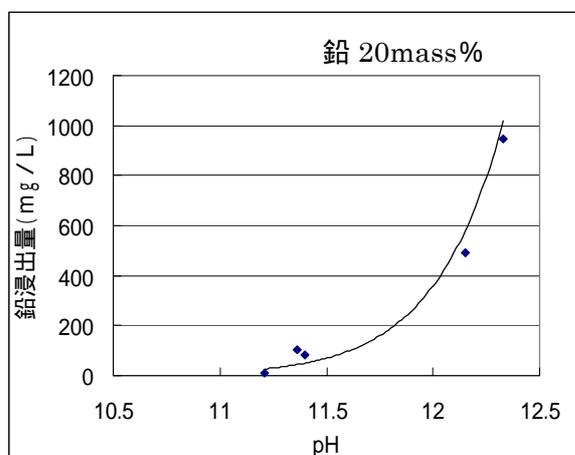


図 5.2.22 pH と浸出量 (環告 13 号法)

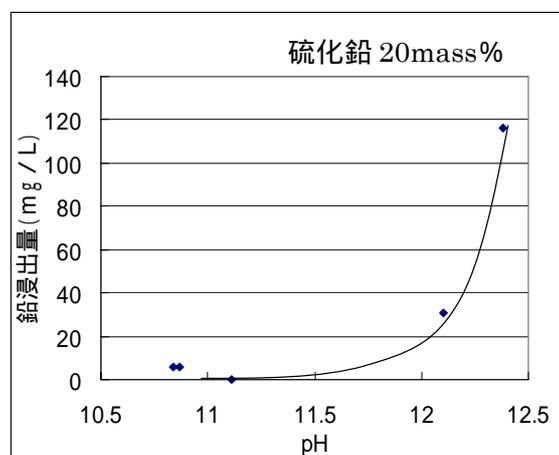


図 5.2.23 pH と浸出量 (環告 13 号法)

5.2.7 固型化材評価試験のまとめ

5種類の固型化材を用いて、粉末状の鉛あるいは硫化鉛試薬を固型化体全重量の20mass%（内割り）となるよう添加混合した固型化体を作製し、各種評価試験を行った。これにより固型化材種類が固型化体の特性に与える影響を把握した。得られた結果を以下にまとめる。

鉛混合率20mass%一定として評価した封緘養生28日の圧縮強度は、用いた固型化材5種類のうち、OPCが最も高く82.77MPa、セメントガラスで最も低く15.8MPaであった。

硫化鉛混合率20mass%一定として評価した封緘養生28日の圧縮強度は、OPCおよびBCにおいて、材齢7日までの硬化遅延が見られたが、材齢28日ではそれぞれ41.64および42.07MPaの値を示した。

鉛浸出量は、浸出率（その1）及び浸出率（その2）ともに、鉛混合および硫化鉛混合の別に関係なく、OPC、BC使用水準で比較的多く、LAC、CG、Sで少なかった。なかでも、LACを用いて、硫化鉛を混合固化した水準の浸出量は最も少なく0.27mg/Lとなった。

空隙率は、硫黄とフライアッシュ粉末(S)を除く水硬性の固型化材4種(OPC、BC、CG、LAC)では、設定した水/固型化材比の影響を強く受け、各固型化材ごとに鉛混合と硫化鉛混合水準とを比較すると、硫化鉛混合で大きくなった。

5.3 鉛混合量評価試験

「5.2 固型化材評価試験」において、鉛浸出特性の良好な固型化材 2 種を再選定後、鉛または硫化鉛混合量を変化させた模擬廃棄体を作製し、これを評価して混合量が物性へ及ぼす影響を把握した。

5.3.1 使用材料

「5.1.固型化体の作製（予備試験）」と同じとした。

ただし、固型化材は「5.2.固型化材評価試験」において、浸出率（その 1）の結果が比較的良好であった LAC および CG とした。なお、S については、浸出率（その 1）において比較的良好的な結果が得られたものの、危険物の確認試験を実施した結果、危険物第二類第一種可燃性固体に該当することが分かり、廃棄体として適当でないことが明らかになったため、試験対象から外した。

5.3.2 試験水準

実施した試験水準を表 5.3.1 に示す。水 / 固型化材比は、20mass%混合水準と同じとした。ただし、水準 8-1 および 8-2 では水 / 固型化材比を 0.6 と同じとした場合に流動性低下が見られたため、0.7 に修正した。混合率は、「5.2.固型化材評価試験」の浸出率（その 1）測定結果において、廃棄物処理法における管理型処分場へ処分するための基準値 0.3mg/L を下回った LAC を使用して硫化鉛を固型化した水準のみ、混合率を上げ、他の水準は低下させて設定した。

表 5.3.1 鉛混合量評価試験水準

水準	固型化材	模擬廃棄物	模擬廃棄物混合率*	水 / 固型化材比
3-1	LAC	鉛	5	0.5
3-2			10	
4-1	CG		5	0.35
4-2			10	
8-1	LAC	硫化鉛	30	0.7
8-2			40	
9-1	CG		5	0.45
9-2			10	

ここで、

$$* \text{ 模擬廃棄物混合率 (mass\%) } = \frac{\text{模擬廃棄物の重量}}{\text{全材料 (練混ぜ水 + 固型化材 + 模擬廃棄物) の重量}}$$

5.3.3 固型化体の作製方法

「5.2 固型化材評価試験」における水硬性材料を用いた固型化体作製方法と同じとした。

5.3.4 試験項目および方法

「5.2 固型化材評価試験」と同じとした。

5.3.5 試験結果

(1) 硬化性状等の確認

観察結果を表 5.3.2 に示し、材齢 28 日での試験体割裂面の観察写真を付録 4.1～4.4 に添付する。

表 5.3.2 硬化性状等の観察結果

水準	固型化材	模擬廃棄物	混合率 (mass%)	観察結果
3-1	LAC	鉛	5	練混ぜ直後の流動性良好。硬化性状良好。また、混練 28 日後の試験体断面の目視観察により、均一な組織が得られていることを確認した。
3-2			10	練混ぜ直後の流動性良好。硬化性状良好。また、混練 28 日後の試験体断面の目視観察により、均一な組織が得られていることを確認した。
4-1	CG		5	練混ぜ直後の流動性良好。練混ぜ後 3 日程度で硬化した。また、混練 28 日後の試験体断面の目視観察により、均一な組織が得られていることを確認した。
4-2			10	練混ぜ直後の流動性良好であるが、鉛粉末は試験体下方へ徐々に沈んだ。混練後 3 日程度で硬化した。混練 28 日後の試験体断面の目視観察により、材料分離が認められた。
8-1	LAC	硫化鉛	30	練混ぜ直後の流動性良好。硬化性状良好。また、混練 28 日後の試験体断面の目視観察により、均一な組織が得られていることを確認した。
8-2			40	練混ぜ直後の流動性良好。硬化性状良好。また、混練 28 日後の試験体断面の目視観察により、均一な組織が得られていることを確認した。
9-1	CG		5	練混ぜ直後の流動性良好。硬化性状良好。また、混練 28 日後の試験体断面の目視観察により、均一な組織が得られていることを確認した。
9-2			10	練混ぜ直後の流動性良好。硬化性状良好。また、混練 28 日後の試験体断面の目視観察により、均一な組織が得られていることを確認した。

(2) 圧縮強度

材齢 7 日および 28 日の試験結果を図 5.3.1 ~ 5.3.2 および表 5.3.3 ~ 5.3.4 に、結果のまとめを以下に示す。

LAC を用いた水準では、鉛混合率の圧縮強度への影響は明確ではなく、混合率を 20mass% から 10mass%、5 mass% と低下させた場合、材齢 28 日における圧縮強度は低下した。一方、硫化鉛混合率を 20mass% から 30mass%、40mass% と増加させた場合では、圧縮強度は低下し、材齢 7 日から 28 日までの強度上昇はほとんど見られず、ほぼ一定となった。

CG を用いた水準では、鉛混合率を 20mass% から 10mass%、5 mass% と低下させた場合、材齢 28 日における圧縮強度は 10mass% において最も低かった。試験体下部に鉛の偏在が生じてしまったためと考えられる。一方、硫化鉛混合率を 20mass% から 10mass%、5 mass% と低下させた場合では、材齢 28 日の圧縮強度は、混合率に低下にしたがいわずかに増加した。

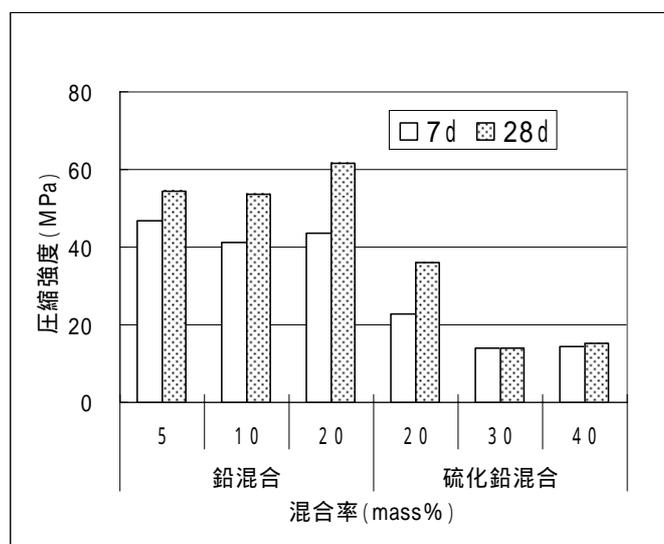


図 5.3.1 混合率と圧縮強度 (LAC 固型化材)

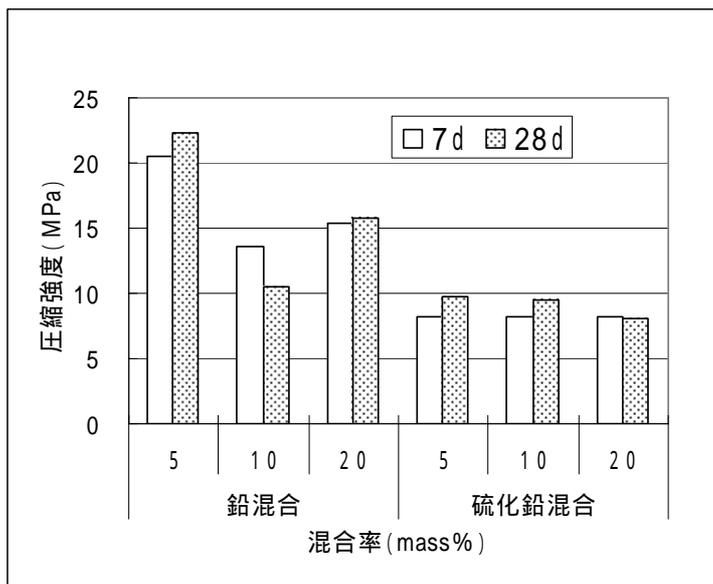


図 5.3.2 混合率と圧縮強度 (CG 固型化材)

表 5.3.3 鉛混合水準の圧縮強度試験結果

水準	固型化材	混合率 (mass%)	試験体 No.	材齢 7 日		材齢 28 日	
				圧縮強度 (MPa)		圧縮強度 (MPa)	
					平均値		平均値
3-1	LAC	5	1	46.54	46.74	37.09 *	54.38 *
			2	47.17		59.29	
			3	46.51		49.46	
3-2	LAC	10	1	45.42	41.10	51.28	53.63
			2	41.43		58.92	
			3	36.45		50.69	
4-1	CG	5	1	20.64	20.48	22.12	22.35
			2	19.63		22.74	
			3	21.16		22.19	
4-2	CG	10	1	13.43	13.64	11.81	10.57
			2	14.20		10.25	
			3	13.29		9.64	

* 試験体の割れ方が不均一等の理由により，バラツキを生じたため試験体数 2 本 (n = 2) の平均とした。変動係数 20%以上のものを除外した。

表 5.3.4 硫化鉛混合水準の圧縮強度試験結果

水準	固型 化材	混合率 (mass%)	試験体 No.	材齢 7 日		材齢 28 日	
				圧縮強度 (MPa)		圧縮強度 (MPa)	
					平均値		平均値
8-1	LAC	30	1	14.03	14.14	13.38	14.13
			2	14.02		14.46	
			3	14.37		14.56	
8-2	LAC	40	1	14.49	14.28	15.17	15.03*
			2	14.32		7.19*	
			3	14.04		14.88	
9-1	CG	5	1	7.67	8.21	8.57	9.68
			2	8.45		10.48	
			3	8.50		9.99	
9-2	CG	10	1	7.17	8.16	8.99	9.48
			2	8.54		9.30	
			3	8.76		10.14	

* 試験体の割れ方が不均一等の理由により，バラツキを生じたため試験体数 2 本 (n = 2) の平均とした。変動係数 20% 以上のものを除外した。

(3) 鉛の浸出率 (その 1)

試験結果を図 5.3.3 ~ 5.3.4 および表 5.3.5 ~ 5.3.6 に、結果まとめを以下に示す。

なお、図には混合率 20mass%の結果も併記した。

鉛混合水準において、LAC では鉛混合率の低下にしたがい浸出量も低下した。

一方、CG では、混合率 10mass%において最も高い浸出量となった。試験体中に鉛の偏在が生じたことによる影響と考えられる。

硫化鉛混合水準においては、LAC では混合率を増加させても、浸出量の増加はわずかであった。一方、CG では混合率の低下にしたがい浸出量は低下した。

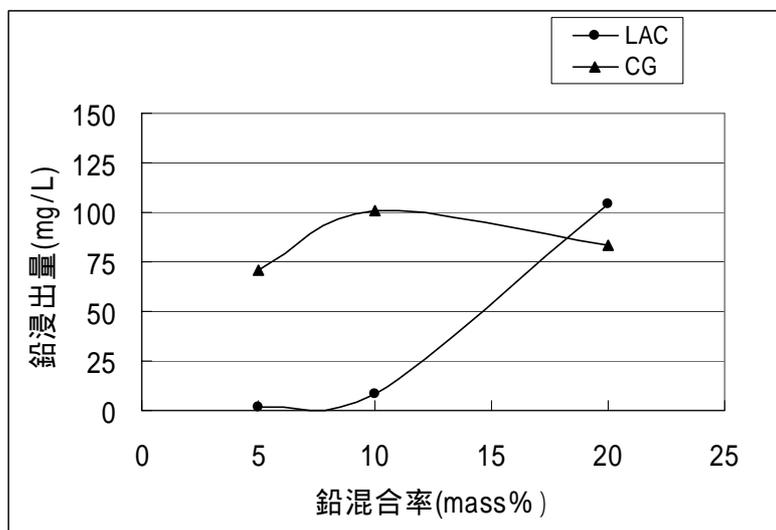


図 5.3.3 鉛混合率と鉛浸出量

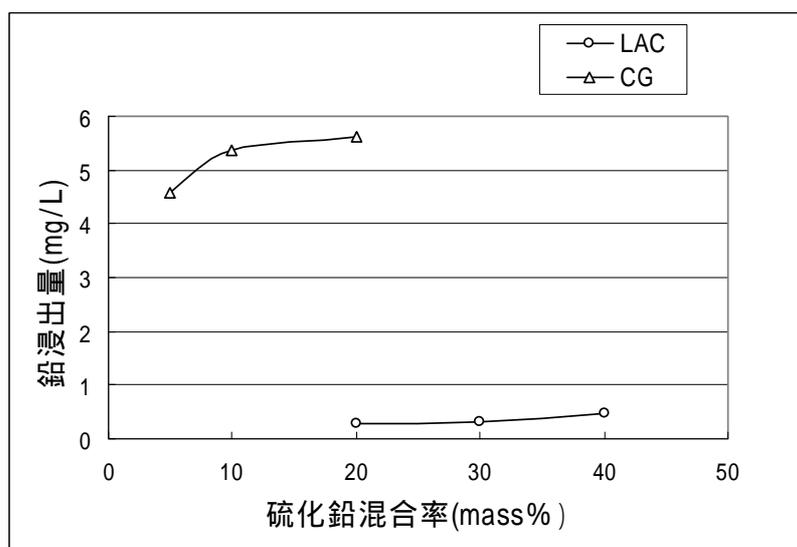


図 5.3.4 硫化鉛混合率と鉛浸出量

表 5.3.5 鉛混合水準の浸出量（環告 13 号法）結果

水準	固型 化材	混合率 (mass%)	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
					平均		平均		平均
3-1	LAC	5	1	1.50	1.45	11.68	11.70	18.3	18.5
			2	1.40		11.72		18.6	
3-2	LAC	10	1	8.28	8.22	11.80	11.80	18.4	18.4
			2	8.16		11.80		18.3	
4-1	CG	5	1	72	71	11.56	11.56	16.1	16.4
			2	70		11.55		16.7	
4-2	CG	10	1	106	101	11.55	11.56	16.8	17.3
			2	95		11.56		17.7	

表 5.3.6 硫化鉛混合水準の浸出量（環告 13 号法）結果

水準	固型 化材	混合率 (mass%)	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
					平均		平均		平均
8-1	LAC	30	1	0.27	0.31	10.27	10.27	17.7	18.0
			2	0.34		10.26		18.3	
8-2	LAC	40	1	0.47	0.48	10.02	10.03	18.1	18.2
			2	0.49		10.03		18.2	
9-1	CG	5	1	5.20	4.58	11.40	11.38	16.5	16.9
			2	3.95		11.35		17.3	
9-2	CG	10	1	5.19	5.37	11.33	11.33	17.3	17.4
			2	5.55		11.32		17.5	

(4) 鉛の浸出率 (その 2)

試験結果を図 5.3.5 ~ 5.3.8 および表 5.3.7 ~ 5.3.10 に、結果まとめを以下に示す。なお、図には混合率 20mass%の結果も併記した。

LAC では鉛混合水準において、鉛混合率 10mass%での浸出量が最も多い結果となり、混合率との相関は見られなかった。浸出量の低く推移した 20mass%混合水準では、5 mass%および 10mass%混合に比べ 28 日圧縮強度が高く、pH が低いこと等から、これら要因の影響が考えられる。

一方、CG の鉛混合水準では、浸出率 (その 1) 結果と同様に、試験体中に鉛の偏在が生じた混合率 10mass%において高い浸出量となった。

硫化鉛混合水準においては、LAC では混合率を増加させても、浸出量の変化は小さく、浸出率 (その 1) の結果と同傾向となった。この際、pH は混合率を最大とした 40mass%において低い値となった。一方 CG では、混合率を低下させると、浸出量は増加に転じ、pH はやや上昇した。

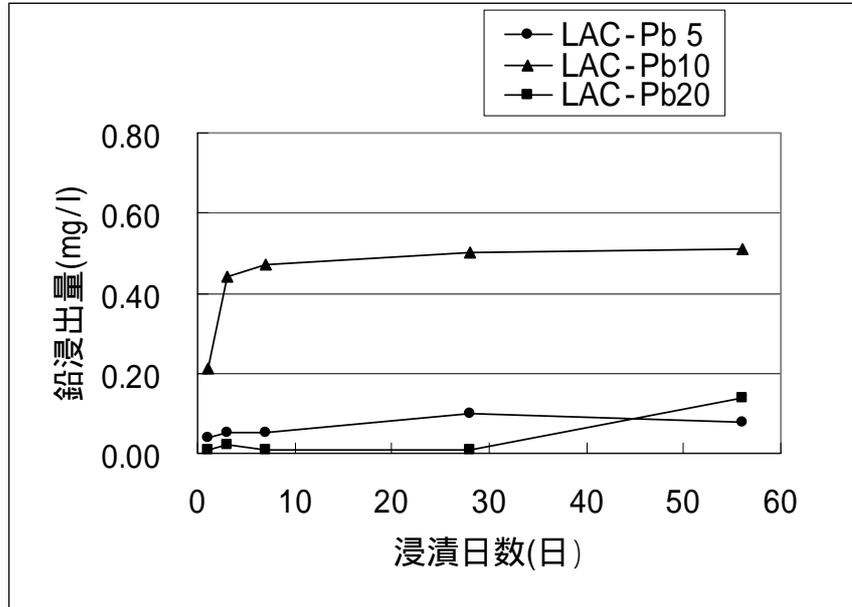


図 5.3.5 LAC 鉛混合水準の浸出量（タクリチカ）結果

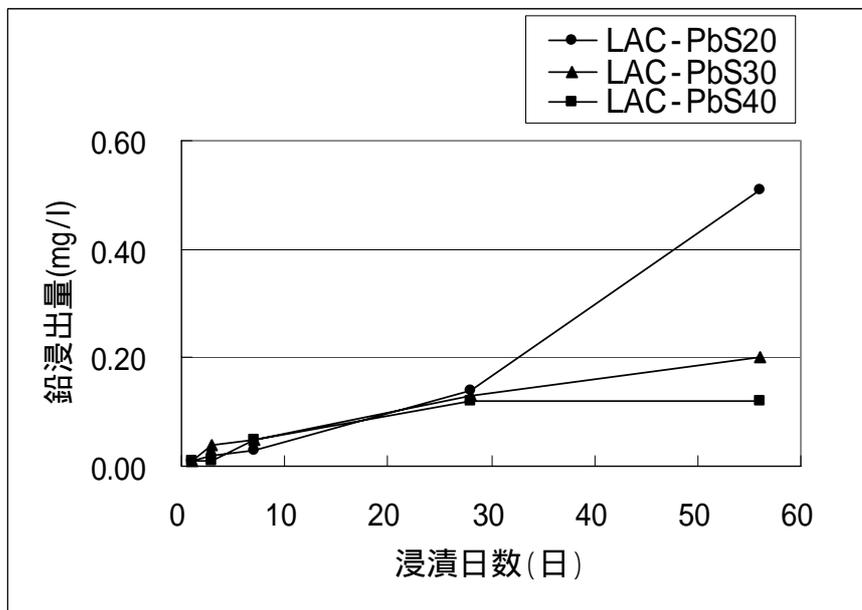


図 5.3.6 LAC 硫化鉛混合水準の浸出量（タクリチカ）結果

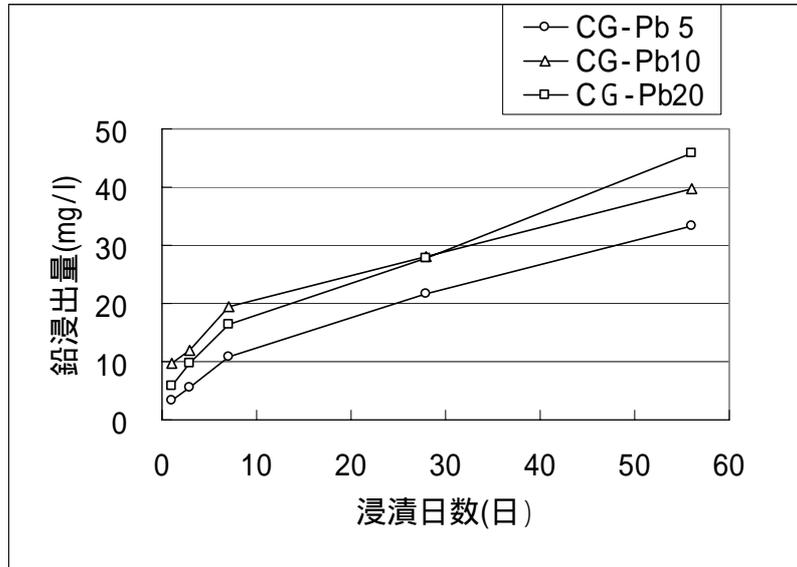


図 5.3.7 CG 鉛混合水準の浸出量（タクリ-チガ）結果

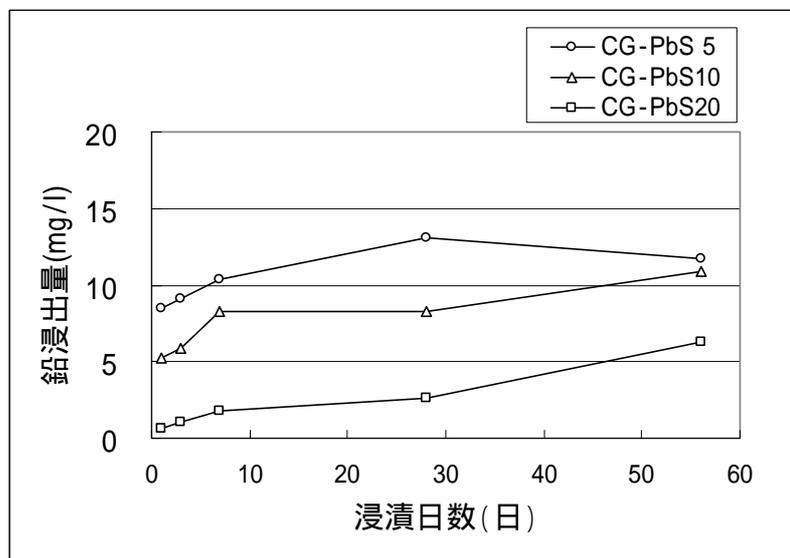


図 5.3.8 CG 硫化鉛混合水準の浸出量（タクリ-チガ）結果

表 5.3.7 LAC を用いた鉛混合水準の浸出量 (タクリ-チンク) 結果

水準	混合率 (mass%)	浸漬 日数	試験体 No.	鉛浸出量 (mg / L)	pH		温度()		
					平均	平均	平均	平均	
3-1	5	1日	1	0.02	0.04	10.78	10.79	18.3	18.5
			2	0.05		10.80		18.7	
		3日	1	0.03	0.05	11.04	11.05	18.1	18.2
			2	0.06		11.05		18.2	
		7日	1	0.03	0.05	11.25	11.23	19.1	19.2
			2	0.07		11.21		19.2	
		28日	1	0.11	0.10	11.44	11.45	20.1	20.3
			2	0.09		11.45		20.4	
		56日	1	0.06	0.08	11.52	11.53	20.3	20.3
			2	0.10		11.54		20.3	
3-2	10	1日	1	0.18	0.21	10.76	10.79	18.7	18.8
			2	0.24		10.81		18.9	
		3日	1	0.32	0.44	11.05	11.06	18.3	18.4
			2	0.55		11.06		18.4	
		7日	1	0.29	0.47	11.21	11.21	19.2	19.2
			2	0.64		11.21		19.1	
		28日	1	0.33	0.50	11.48	11.48	20.3	20.4
			2	0.67		11.47		20.5	
		56日	1	0.43	0.51	11.54	11.53	20.4	20.4
			2	0.59		11.52		20.4	

表 5.3.8 CG を用いた鉛混合水準の浸出量 (タクリ-チンク) 結果

水準	混合率 (mass%)	浸漬 日数	試験体 No.	鉛浸出量 (mg / L)	pH		温度()		
					平均	平均	平均	平均	
4-1	5	1日	1	3.25	3.32	10.92	10.91	18.3	18.4
			2	3.39		10.90		18.4	
		3日	1	5.42	5.52	11.04	11.03	18.3	18.4
			2	5.61		11.02		18.5	
		7日	1	10	11	11.08	11.07	19.3	19.3
			2	11		11.06		19.3	
		28日	1	21	22	11.19	11.18	20.2	20.3
			2	22		11.17		20.3	
		56日	1	33	33	11.14	11.13	20.5	20.6
			2	33		11.12		20.6	
4-2	10	1日	1	10	9.70	10.88	10.89	18.6	18.6
			2	8.90		10.89		18.6	
		3日	1	13	12	11.01	11.01	18.6	18.6
			2	11		11.01		18.6	
		7日	1	21	19	11.04	11.04	19.3	19.3
			2	17		11.03		19.2	
		28日	1	30	28	11.18	11.18	20.3	20.1
			2	26		11.17		19.9	
		56日	1	43	40	11.00	11.00	20.5	20.5
			2	37		11.00		20.5	

表 5.3.9 LAC を用いた硫化鉛混合水準の浸出量（タクリ-チグ）結果

水準	混合率 (mass%)	浸漬 日数	試験体 No.	鉛浸出量 (mg / L)		pH		温度()	
					平均		平均		平均
8-1	30	1日	1	<0.01	0.01	10.69	10.67	18.6	18.6
			2	0.02		10.65		18.6	
		3日	1	0.02	0.04	10.92	10.92	18.4	18.3
			2	0.06		10.91		18.1	
		7日	1	0.03	0.06	11.07	11.09	19.1	19.1
			2	0.08		11.10		19.1	
		28日	1	0.11	0.13	11.40	11.43	20.4	20.5
			2	0.15		11.45		20.5	
		56日	1	0.18	0.20	11.53	11.55	20.5	20.4
			2	0.22		11.56		20.2	
8-2	40	1日	1	<0.01	<0.01	9.56	9.51	18.8	18.9
			2	<0.01		9.46		18.9	
		3日	1	0.01	0.01	9.74	9.64	18.4	18.5
			2	0.01		9.53		18.6	
		7日	1	0.07	0.05	9.80	9.77	19.2	19.2
			2	0.02		9.73		19.2	
		28日	1	0.14	0.13	9.70	9.65	20.3	20.4
			2	0.11		9.59		20.5	
		56日	1	0.13	0.12	10.79	10.78	20.6	20.6
			2	0.11		10.76		20.5	

表 5.3.10 CG を用いた硫化鉛混合水準の浸出量（タクリ-チグ）結果

水準	混合率 (mass%)	浸漬 日数	試験体 No.	鉛浸出量 (mg / L)		pH		温度()	
					平均		平均		平均
9-1	5	1日	1	7.52	8.43	10.89	10.90	18.4	18.5
			2	9.34		10.90		18.5	
		3日	1	8.41	9.11	10.97	10.97	18.4	18.5
			2	9.81		10.96		18.6	
		7日	1	9.47	10	10.93	10.93	19.1	19.2
			2	11		10.92		19.2	
		28日	1	11	13	11.09	11.08	20.2	20.3
			2	15		11.07		20.4	
		56日	1	11	12	10.99	10.99	20.8	20.8
			2	12		10.98		20.8	
9-2	10	1日	1	2.83	5.21	10.94	10.92	18.5	18.5
			2	7.58		10.89		18.5	
		3日	1	4.01	5.82	10.94	10.93	18.7	18.6
			2	7.63		10.92		18.5	
		7日	1	6.10	8.22	10.92	10.91	19.2	19.2
			2	10.33		10.90		19.2	
		28日	1	7.97	8.24	11.09	11.09	20.4	20.4
			2	8.50		11.08		20.3	
		56日	1	11	11	11.00	10.99	20.7	20.8
			2	10		10.98		20.8	

(5) 空隙率

空隙率測定結果を表 5.3.11 に、空隙径分布測定結果を図 5.3.9～5.3.16 に示す。LAC では、鉛混合率を低下させると空隙率はわずかに小さくなり、硫化鉛混合率を増加させると、空隙率は増加した。一方 CG では、混合率を 20mass%から低下させると、空隙率は大きくなった。

表 5.3.11 空隙率測定結果

水準	固型化材	模擬廃棄物	混合率 (mass%)	空隙率 (%)
3-1	LAC	鉛	5	18.5
3-2			10	19.0
4-1	CG		5	38.7
4-2			10	41.0
8-1	LAC	硫化鉛	30	44.7
8-2			40	44.6
9-1	CG		5	49.5
9-2			10	48.2

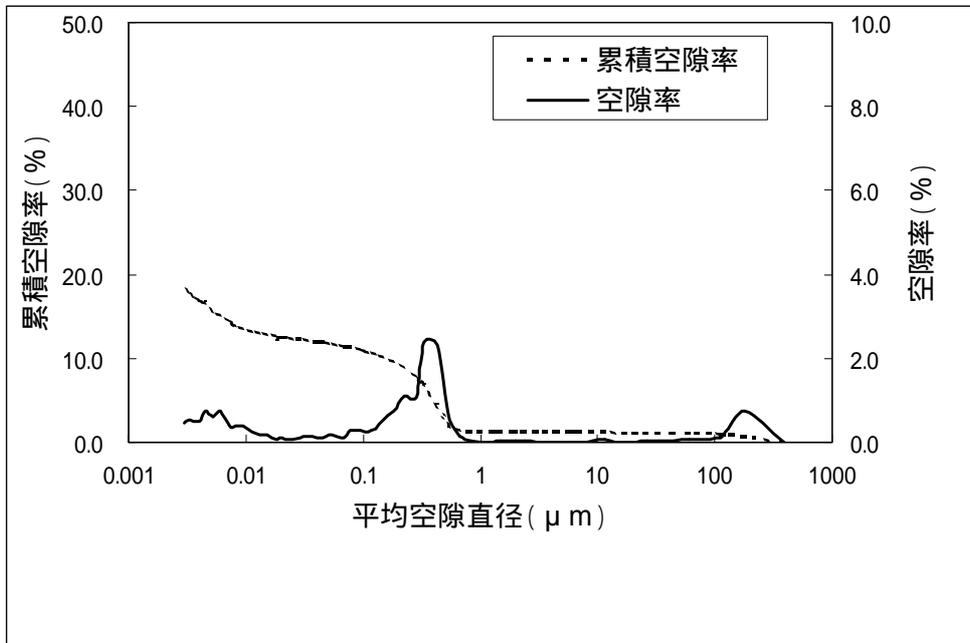


図 5.3.9 LAC の空隙径分布 (鉛 5 mass% 混合)

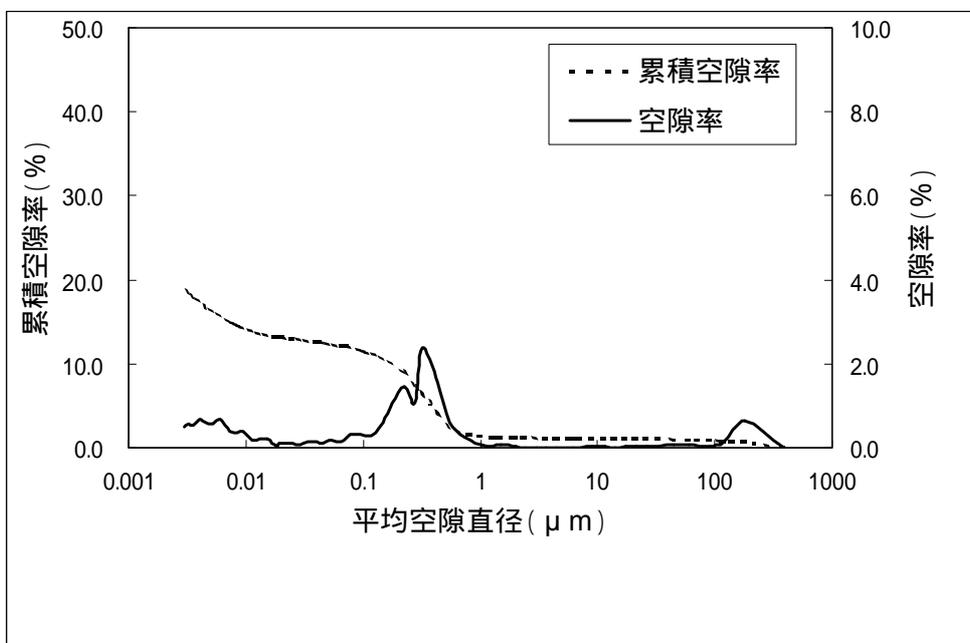


図 5.3.10 LAC の空隙径分布 (鉛 10mass% 混合)

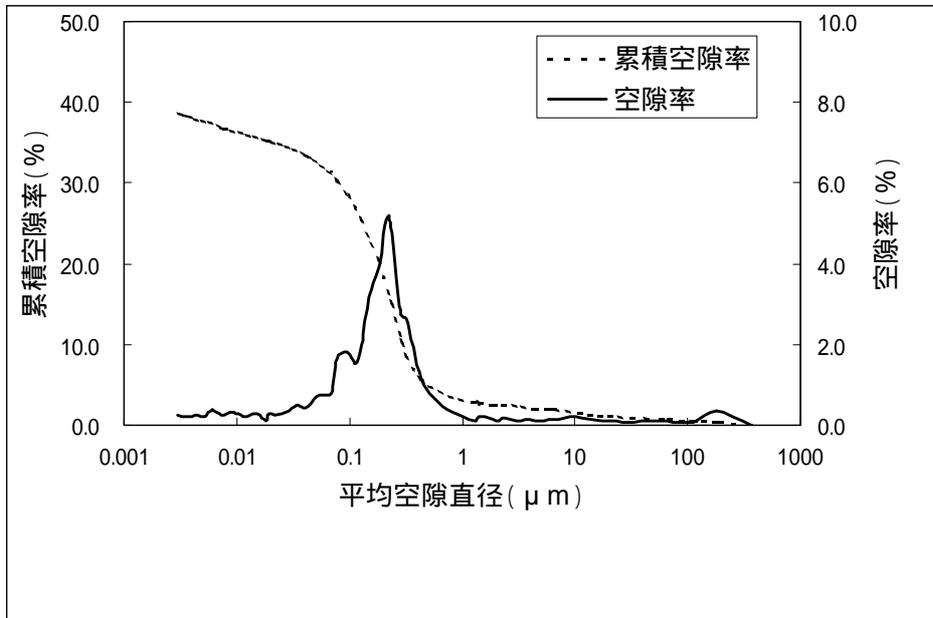


図 5.3.11 C G の空隙径分布 (鉛 5 mass% 混合)

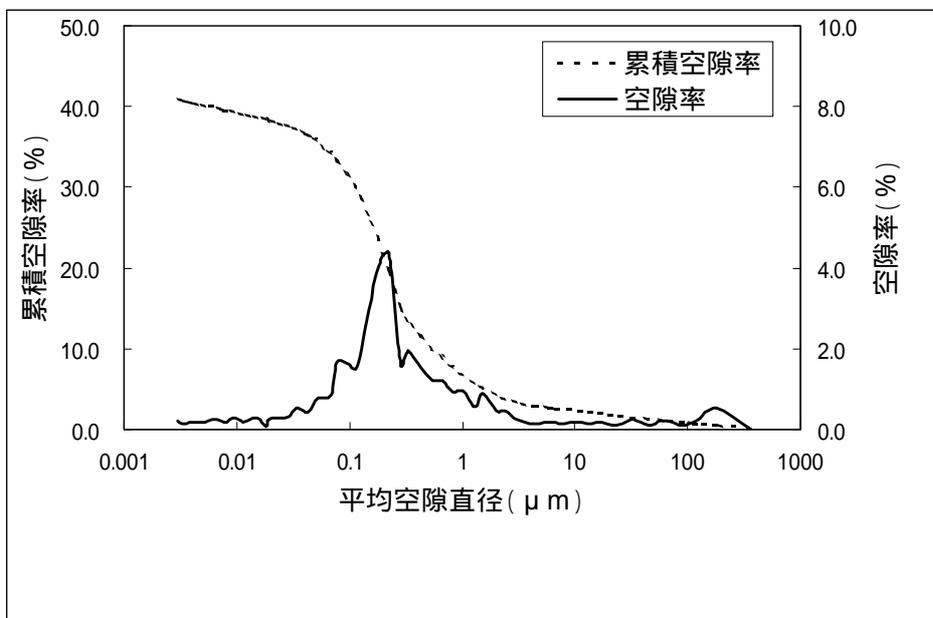


図 5.3.12 C G の空隙径分布 (鉛 10mass% 混合)

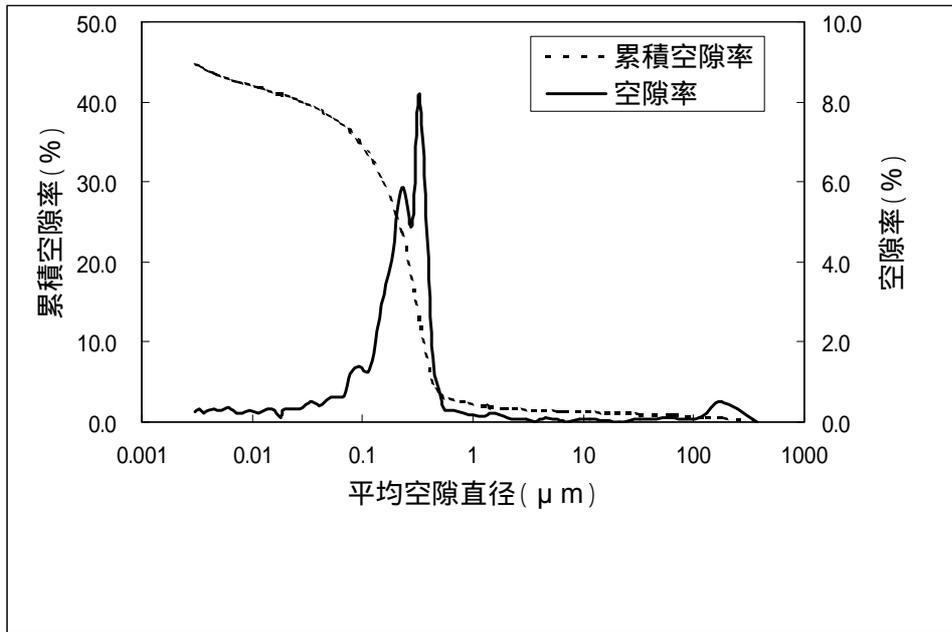


図 5.3.13 LAC の空隙径分布(硫化鉛 30mass%混合)

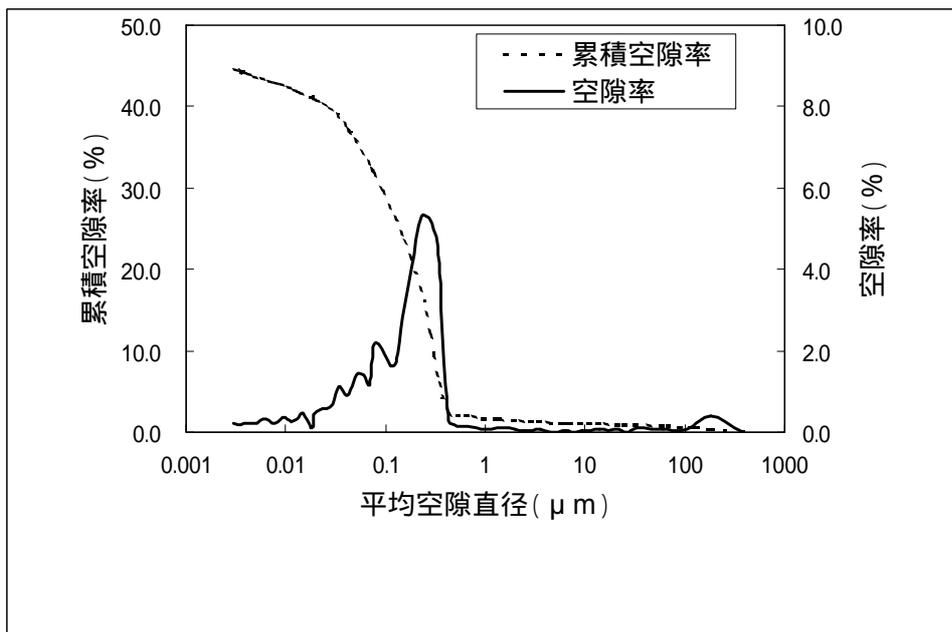


図 5.3.14 LAC の空隙径分布(硫化鉛 40mass%混合)

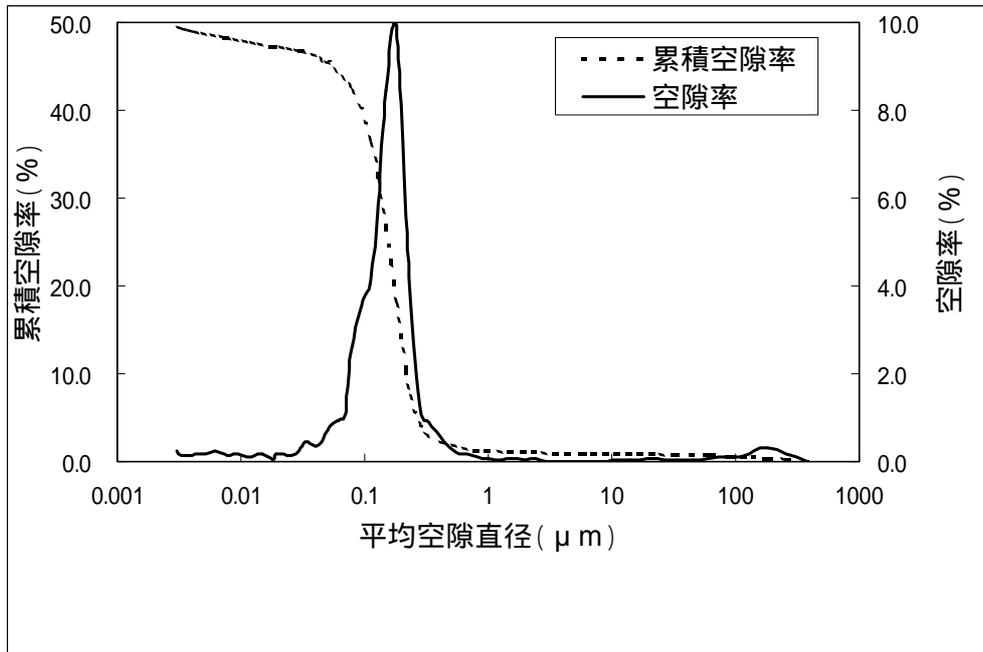


図 5.3.15 CG の空隙径分布 (硫化鉛 5 mass% 混合)

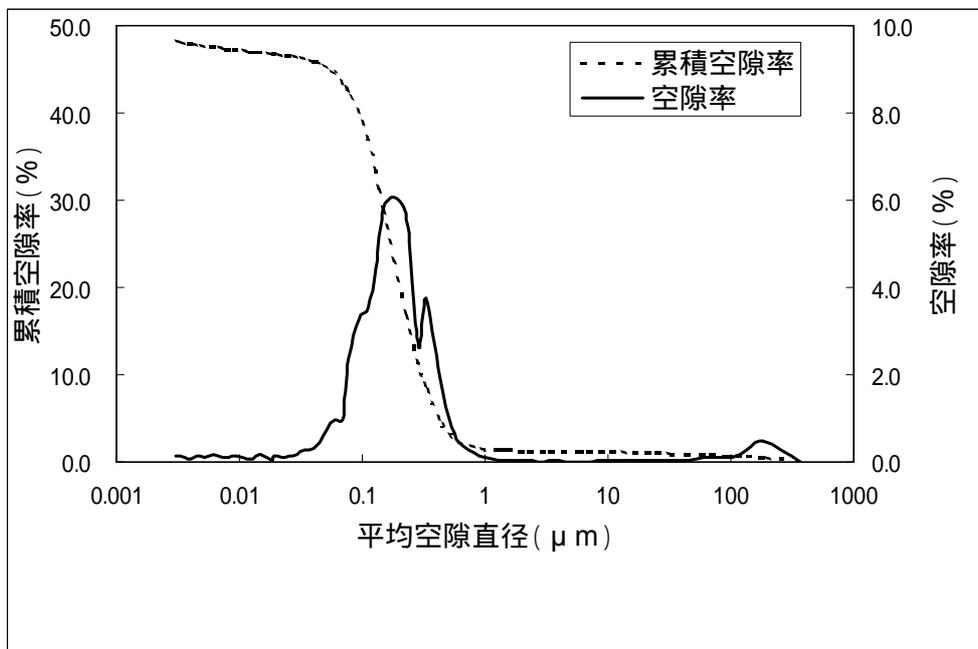


図 5.3.16 CG の空隙径分布 (硫化鉛 10mass% 混合)

5.3.6 考察

浸出特性の比較的良好な固型化材 2 種 (アーウィン系低アルカリ性セメントおよびセメントガラス)を用いて、鉛混合率が物性へ及ぼす影響について検討を行った。得られた結果からの考察を以下に示す。

圧縮強度への影響

低アルカリ性セメントを用いた固型化水準のうち、鉛混合では、鉛混合率の増加にしたがい強度も増加した。この際、空隙率は逆にやや増加したものの、増加率は約 3%と僅かであった。得られた強度値のパラツキも考慮すると、鉛混合率の強度への影響は小さく、設定した水 / 固型化材比に支配されているものと判断され、ここでは水 / 固型化材比 0.5 一定での評価となったため、強度や空隙率も同程度に推移したと考えられる。

また、硫化鉛混合では、混合率増加によって、水 / 固型化材比の増大設定を伴い、空隙率は増加し、強度は低下したと考えられる。

一方、セメントガラス用いた固型化水準では、鉛混合 10%で材料分離を生じたように、低アルカリ性セメントに比べて鉛及び硫化鉛混合による硬化性状や強度への影響が大きく、水 / 固型化材比一定での評価ではあるものの、混合率の増加により強度は低下傾向となったと考えられる。

鉛浸出量への影響

浸出率 (その 1) の環告 13 号法による鉛浸出量は、混合率とともに増加した。一方、浸出率 (その 2) のタンクリーチング試験では、混合率と浸出量とに相関が見られなかった。浸出率 (その 2) では、空隙率や浸漬期間中の pH 変化等の複合要因が強く影響していることが考えられる。そこで、図 5.3.17 ~ 5.3.18 に示すように、空隙率と浸出量 (浸漬 56 日) との関係を見た。

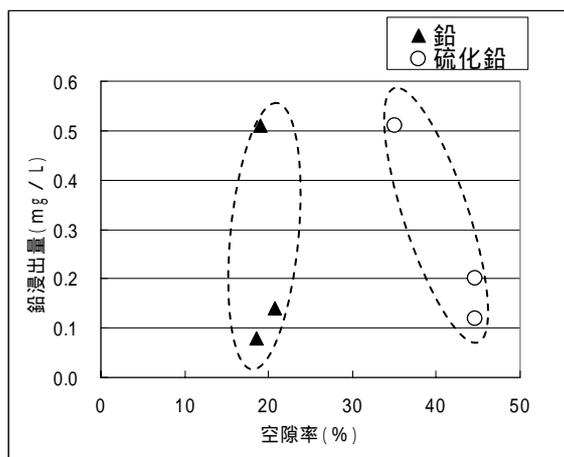


図 5.3.17 空隙率と鉛浸出量 (LAC)

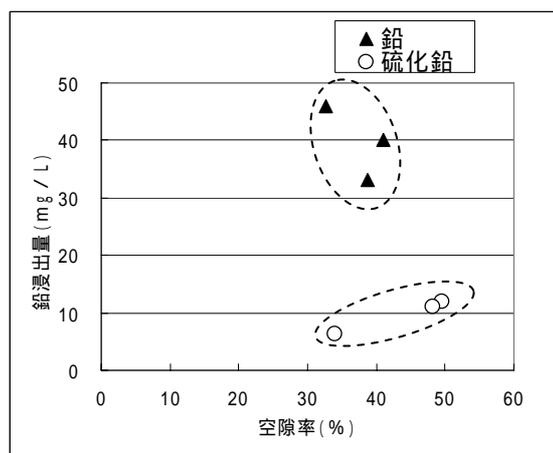


図 5.3.18 空隙率と鉛浸出量 (CG)

しかし、低アルカリ性セメント、セメントガラスとともに空隙率と鉛浸出量とに明確な関係は認められなかった。セメント硬化体中の空隙のうち、毛細管（キャピラリー）空隙（50nm～2 μm）は、物質（イオン、透気、透水）移動、拡散と密接な関係にあると考えられている⁷⁾。図 5.3.19～5.3.20 に毛細管空隙（50nm～2 μm）と鉛浸出量（浸漬 56 日）との関係を示す。水／固型化材比（記号：W／Bとする）別に傾向が認められ、空隙率が小さいほど浸出量が少ないことがわかる。

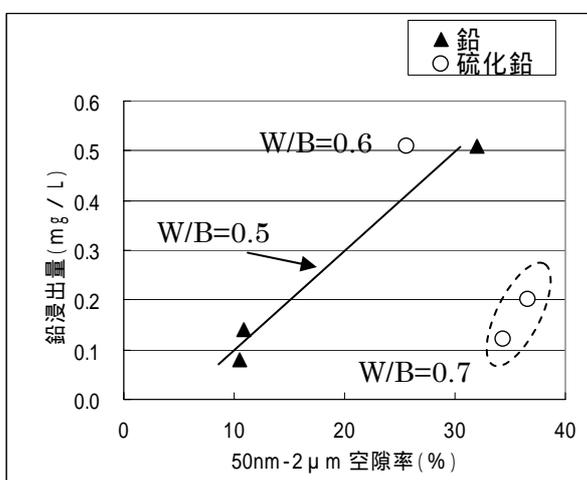


図 5.3.19 空隙率(50nm-2 μm)と鉛浸出量(LAC)

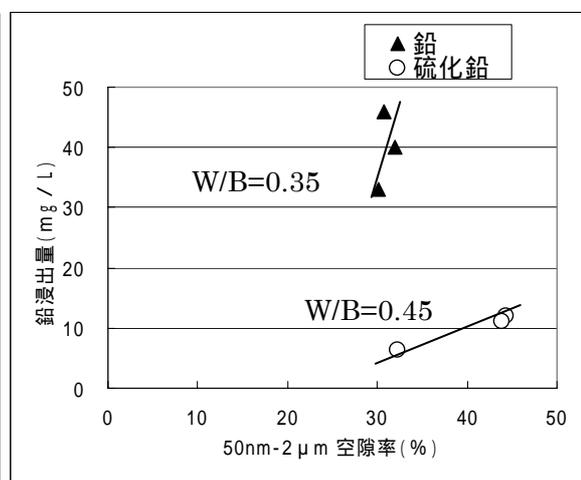


図 5.3.20 空隙率(50nm-2 μm)と鉛浸出量(CG)

本解析結果は、浸漬中に生じている空隙率や pH の変化を考慮していないものであるが、浸出特性への空隙率の影響が示唆される。したがって、浸出量をさらに抑制するには、試験体を加熱促進養生する等、空隙率を小さく、硬化体組織の緻密化を図ることが、有効策のひとつとして挙げられる。

5.3.7 鉛混合量評価試験のまとめ

鉛浸出特性の比較的良好な固型化材 2 種（アーウィン系低アルカリ性セメントおよびセメントガラス）を用いて、模擬廃棄物（鉛または硫化鉛）混合率を変化させた模擬廃棄体を作製し、これを評価して混合率が物性へ及ぼす影響を把握した。得られた結果を以下に要約する。

低アルカリ性セメントを用いて試験評価した結果、鉛混合率を 5 ~ 20mass% と変化させても、顕著な硬化遅延や圧縮強度の低下は見られなかった。しかし、浸出率（その 1）の環告 13 号法による鉛浸出量は、混合率の増大とともに増加した。また浸出率（その 2）のタンクリーチング試験では、混合率と浸出量との相関が見られず、浸出特性への空隙率や pH 等の要因の影響が示唆された。

一方、硫化鉛混合の評価では、混合率を 20, 30, 40mass% と増大させると、圧縮強度は、低下したが、浸出量に大きな変化はなく、本試験検討の範囲において最も低い浸出傾向を示した。

セメントガラスを用いて試験評価した結果、鉛混合させた水準では、鉛混合率の増大につれて概ね、圧縮強度は低く、鉛浸出量は増加傾向を示した。しかし、硫化鉛混合では、浸出率（その 1）の環告 13 号法は、混合率が高いほど浸出量は多くなり、浸出率（その 2）のタンクリーチング試験では少なくなった。硫化鉛混合の水準の空隙率は、混合率が大きくなると小さくなり、pH は低い値を呈したことから、低アルカリ性セメントと同様に、空隙率や pH 等の影響が考えられる。

6. 廃棄体仕様および処理フローの検討

前述，3章から5章までの種々検討で得られた知見を踏まえ，鉛含有廃棄物の処理フローおよび廃棄体製作のための仕様について検討を行った。

処理フロー

本試験において得られた結果を基に，実処理を想定した処理フローを考案した。処理フローは，金属鉛（塊状）から硫化鉛（粉末）へ安定化する転換工程と，転換後の硫化鉛を固型化，廃棄体製作する2つの工程から成る。図6.1にフローを示す。

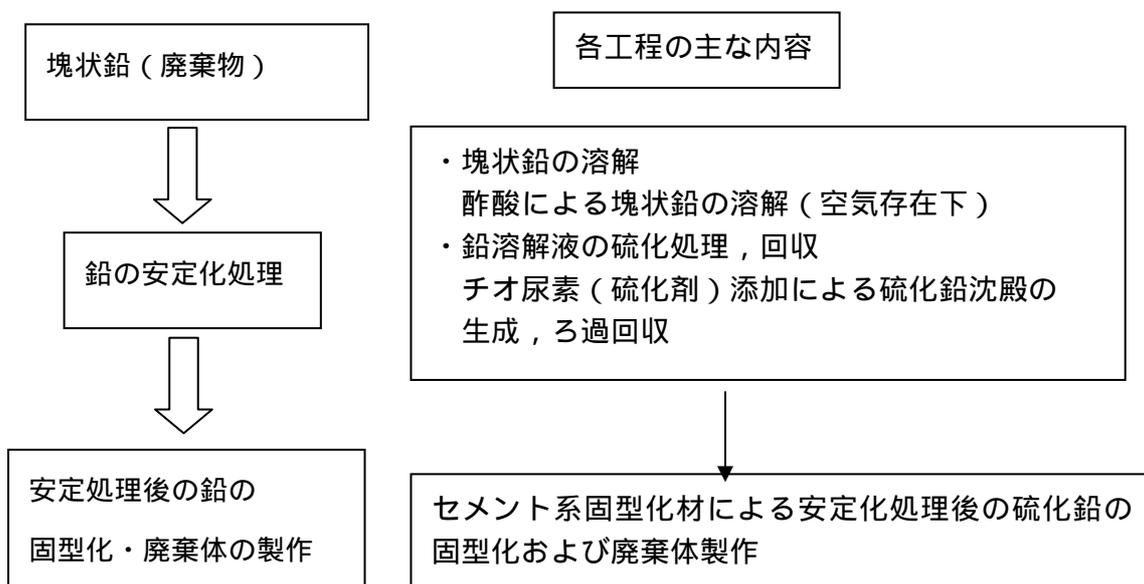


図 6.1 鉛含有廃棄物の処理フロー

廃棄体仕様

ここでは、廃棄体の目標性能を以下に示すように設定した。設定は、現行の法令などにおけるセメント固型化に必要な要件から行った。参照した法令などは、「低レベル放射性廃棄物のうち均質固化体・雑固化体を固化する際に廃棄体に要求される技術基準」、「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令」とした。

【設定した要求性能】

廃棄体の強度：一軸圧縮強度 1.5MPa 以上

浸出特性：鉛の浸出量 0.3mg/L 以下(環告 13 号法による)

本試験で得られた結果のうち、設定した要求性能を充足する固型化条件は、以下の通りである。

本試験結果から得られた固型化条件

固型化材種類：低アルカリ性セメント (LAC)

廃棄物の形態：硫化鉛 粉末状

水 / 固型化材比：0.6

廃棄物の混合率：20mass% (固型化体全重量に対する廃棄物重量の割合)

物質収支

処理フローおよび 廃棄体仕様での設定条件に基づき、廃棄体(容量 200L)製作した場合の物質収支を試算した。試算結果を図 6.2 に示す。

試算は、まず固型化体の密度(試験実測値 1.95g/ml)から、固型化体配合(200L 相当)を算出して、廃棄体製作に必要な硫化鉛量(78kg)を得た。そして、硫化鉛へ転換する前の各材料の重量を、本試験で得られた結果をもとに算出する順序で行った。塊状鉛の溶解試験および硫化回収試験の試験結果は、それぞれ 4.1.6 および 4.2.4 項での検討結果を用いた。チオ尿素添加量は、低濃度(反応に必要な量の 3 倍)の結果を用いた。

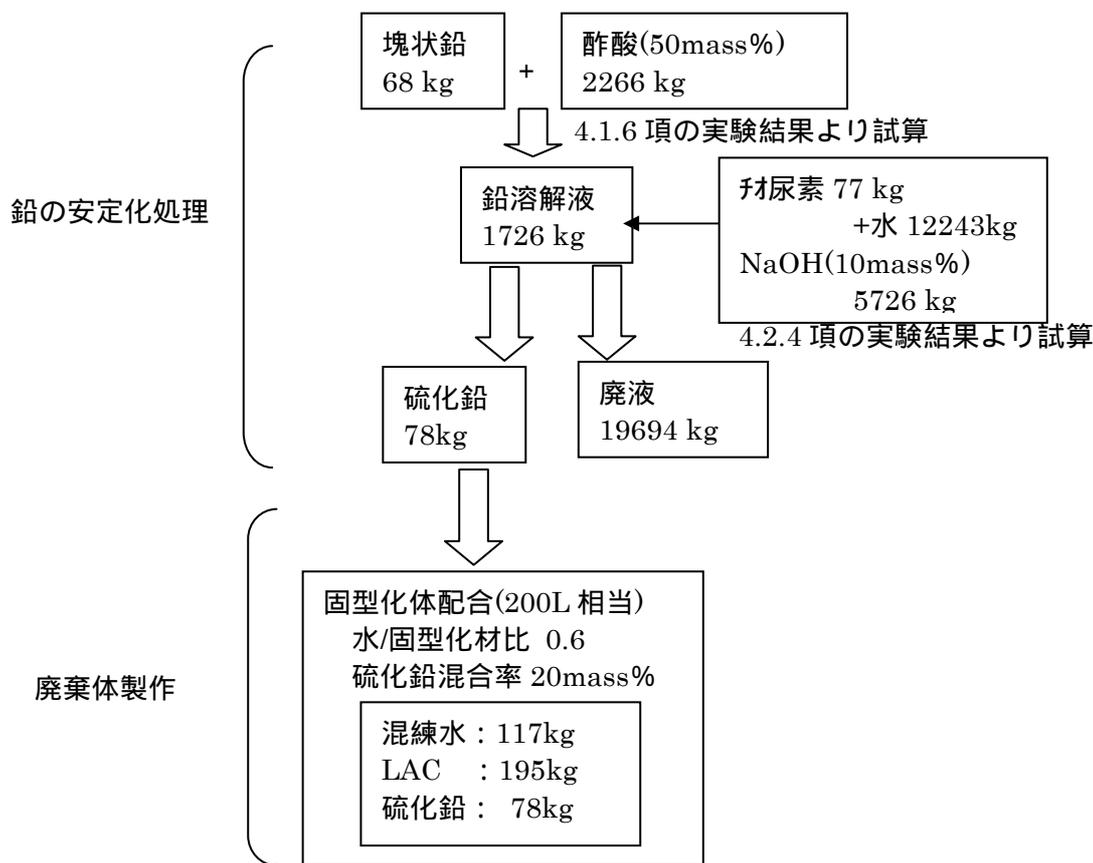


図 6.2 物質収支試算結果

7. おわりに

本試験では、有害物質のうち比較的発生量の多い鉛を処理対象物として、処理フローの検討ならびに廃棄体仕様の検討を目的として各種評価試験を行った。得られた知見を以下に検討項目ごとに要約する。加えて、得られた知見から考えられる今後の検討課題を列挙する。

鉛の安定化処理試験

塊状の鉛から、硫化鉛への転換処理フローの検討をビーカースケールで行った。その結果、空気存在下において酢酸溶解後、チオ尿素添加による液相反応によって転換可能であることを確認した。このとき、転換後ろ別した液相中に残存する鉛濃度は0.02mg/Lと極めて低く、ほぼ全量の鉛を硫化鉛として転換回収できた。

固型化体の作製および評価試験

5種類の固型化材を用いて固型化体を作製し、一軸圧縮強度、鉛浸出率、空隙率等の各種評価試験を行った。模擬廃棄物は、粉末状の鉛および硫化鉛試薬とした。試験の結果、一軸圧縮強度については、全ての固型化体が六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センター廃棄体技術基準 $15\text{kg/cm}^2(1.5\text{MPa})$ を大きく上回る圧縮強度を持つことを確認した。鉛浸出率については、低アルカリ性セメント（アーウィン系）を用い、硫化鉛 20mass% を固型化したケースにおいて、廃棄物処理法における管理型処分場に埋設するための浸出基準値 0.3mg/L をクリアできる結果を結果 (0.27mg/L) が得られた。また、鉛の浸出特性には、固型化材のキャラクターのみならず、固型化体の硬化組織等の物理的影響も大きく関係していることがわかった。

今後の課題

鉛の安定化処理では、処理（溶解）時間の短縮や処理量の増大等の処理効率の改善検討が不可欠と判断される。また、発生する廃液等の二次廃棄物の削減も必要である。そのためには、硝酸等の酸化性強酸、純酸素の吹き込み、金属鉛の粉状化等の適用性検討が必要と考えられる。さらには、固化体の長期物性評価や、スケールアップ評価、また鉛固定能向上を期して、固化体の加熱促進養生等の検討が必要と考えられる。

8 . 参考文献

- [1]化学便覧応用編 改訂 2 版,丸善,(1975)
- [2]理化学辞典 第 5 版,岩波書店,(2000)
- [3]化学大辞典,共立出版,(1962)
- [4]公害防止の技術と法規 水質編,(社)産業環境管理協会,(1995)
- [5]R.Bauer,I.Webling:“ Thioharnstoff als Fällungsmittel für Schwermetallsulfide ”
Fresenius’Z. Anal. Chem. Vol.199, p171(1964)
- [6]F,Kicinski : “ The preparation of photoconductive cells chemical deposition of
lead sulphide ” CHEMISTRY AND INDUSTRY,January24, p54(1948)
- [7]羽原俊祐 : わかりやすいセメント科学 コンクリートの構造とその物性,社団法人セ
メント協会,pp.78 ~ 104(1993)

付録1 塊状鉛の酸化処理条件の検討結果

1. 目的

安定化処理試験に用いる鉛（塊状）の酸化処理条件を事前検討して設定する。

2. 試料

鉛の粉末試薬（関東化学社製試薬1級）を約2g用いた。塊状のままの検討では、その内部までの酸化は困難と考えられたため、試験条件設定のため、比較的迅速に判別することができると思定される粉末状試薬を用いた。

3. 試験方法

乾燥機および電気炉(箱型)を用いて、加熱処理を行なった。処理温度の設定は、まず150 から検討を開始し、順次、設定温度を上げた。設定温度は、処理後の試料をX線回折測定にて、金属鉛から酸化鉛(PbO)への変化を確認しながら調整した。

使用機器

X線回折装置：理学電機社製 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
走査範囲	5~60°

4. 実験結果

(1) 150 処理結果

処理温度を 150 一定として、処理時間を 6 時間および 50 時間とした試料の X 線回折結果を下図に示す。処理温度 150 では、処理時間を最大 50 時間と長く保持した場合でも、加熱処理前後で X 線回折ピークに大きな変化は確認されず、金属鉛ピークが確認された。

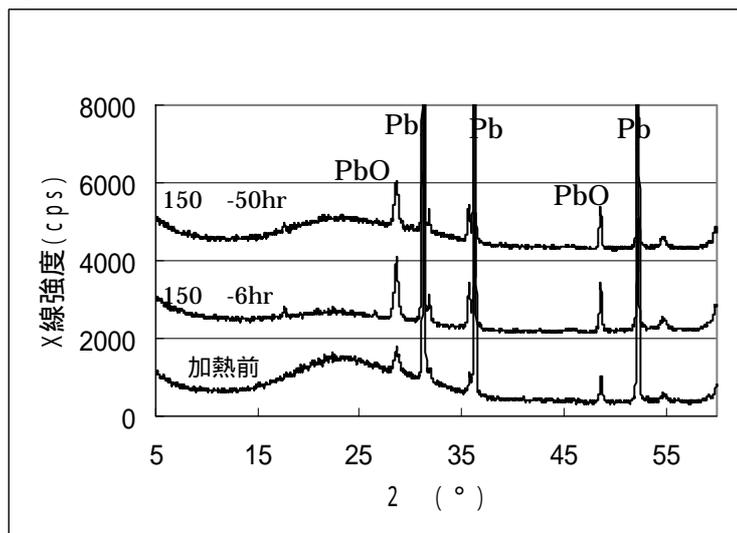


図 1 X 線回折測定結果(150 処理)

(2) 300 および 400 処理結果

150 処理の条件下では保持時間を長くしても、酸化鉛(PbO)への変化は認められなかった。そこで、処理温度を上昇させて検討を行なった。設定温度は 300 および 400 とした。試料の X 線回折結果を下図に示す。

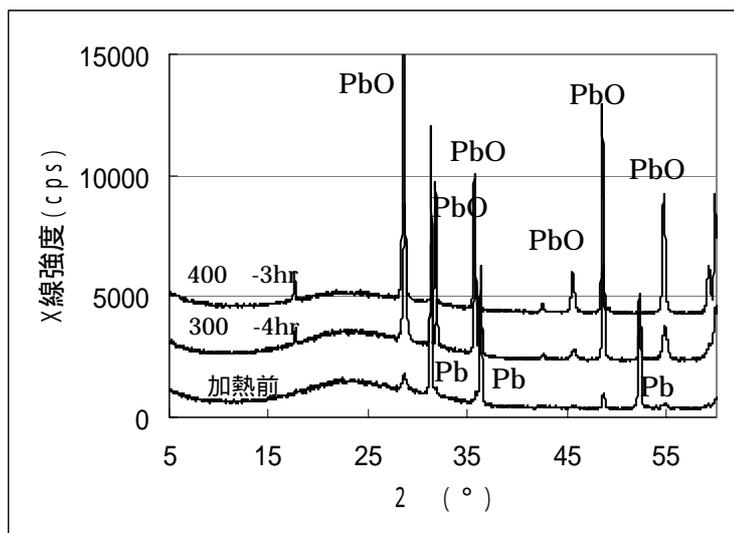


図 2 X 線回折測定結果(300, 400 処理)

処理温度を 150 から 300 へ上げると、酸化鉛(PbO)のX線回折ピークは大きくなり、金属鉛からの変化が確認された。ただし依然、一部に金属鉛の残存が確認された。

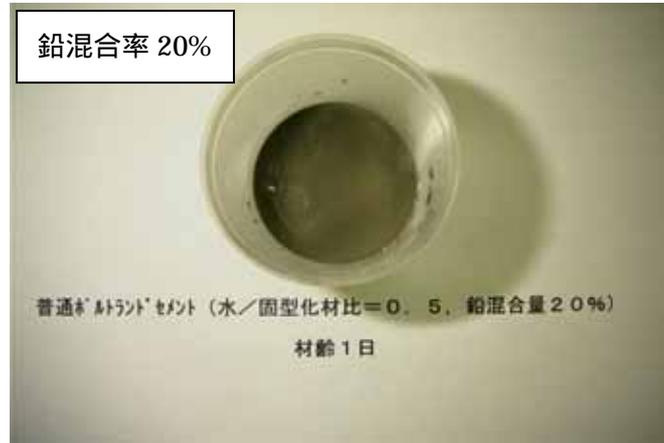
そこで、処理温度をさらに上昇させて、400 として検討を行なうと、保持時間3時間で金属鉛のピークは認められなくなり、酸化鉛(PbO)への反応が終了しているものと判断された。

金属鉛の表層部は、処理後では、酸化されて灰色から変化して赤色を帯びていた。鉛の融点は 327 であるが、表層は酸化鉛(融点約 900)となったため、融解現象は見られなかった。

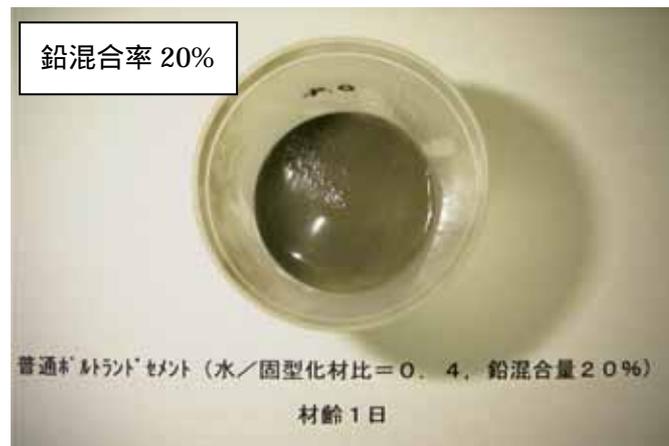
以上の金属鉛(粉末状)を用いた酸化処理条件の検討結果から、これを参考として、鉛の安定化処理試験における塊状鉛の酸化処理条件を、400 - 3時間保持と設定することとした。

付録2 固型化体の作製（予備試験）の硬化状況観察写真

普通ポルトランドセメント - 鉛混合水準（材齢1日）



水／固型化材比＝0.5

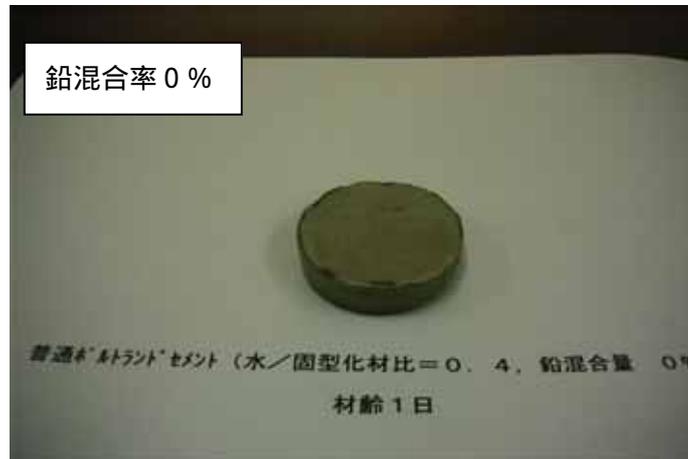


水／固型化材比＝0.4

鉛混合率20%，水／固型化材比0.3の配合条件下では
練混ぜ困難であった

付録2.1 固型化体の作製（予備試験）の硬化状況観察写真

普通ポルトランドセメント - 鉛混合水準 (材齢 1 日)



水 / 固化材比 = 0 . 4

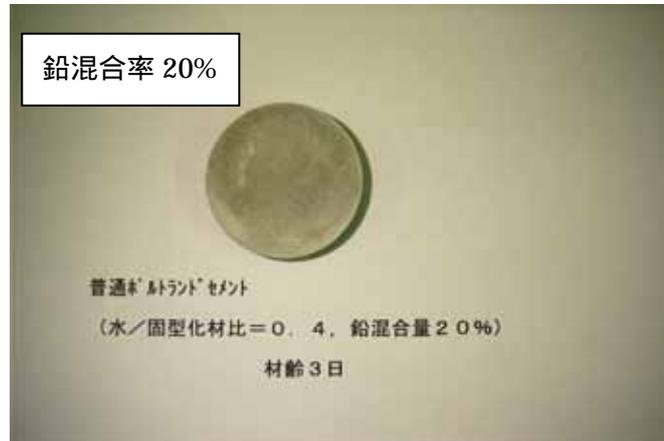
普通ポルトランドセメント - 鉛混合水準 (材齢 3 日)



水 / 固化材比 = 0 . 5

付録 2.2 固型化体の作製 (予備試験) の硬化状況観察写真

普通ポルトランドセメント - 鉛混合水準 (材齢 3 日)



水 / 固型化材比 = 0.4

普通ポルトランドセメント - 硫化鉛混合水準 (材齢 1 日)

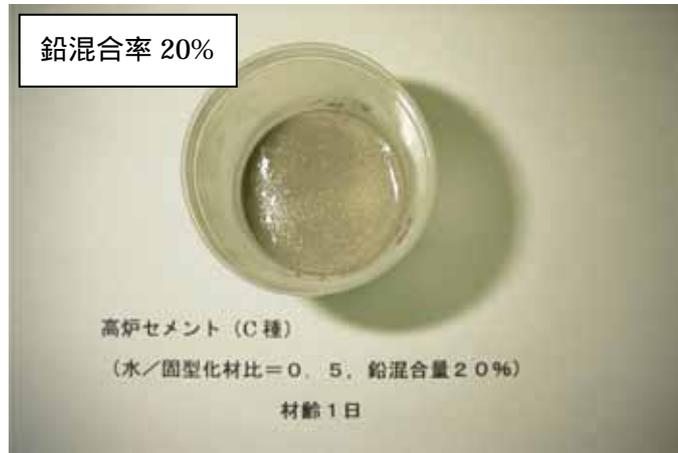


水 / 固型化材比 = 0.5

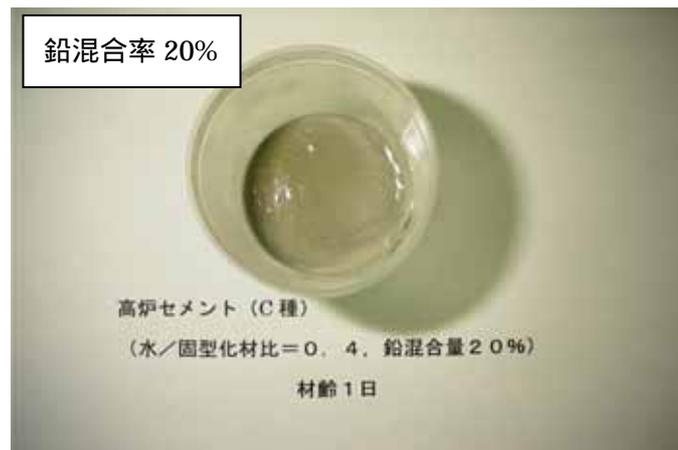
硫化鉛混合率 20% , 水 / 固型化材比 0.4 の配合条件下では
練混ぜは困難であった。

付録 2.3 固型化体の作製 (予備試験) の硬化状況観察写真

高炉セメントC種 - 鉛混合水準 (材齢 1日)



水/固型化材比 = 0.5

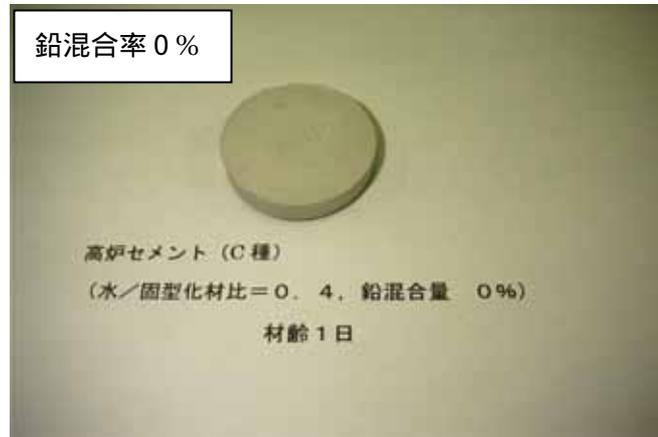


水/固型化材比 = 0.4

鉛混合率 20% , 水 / 固型化材比 = 0.3 の配合条件下では ,
練混ぜは困難であった。

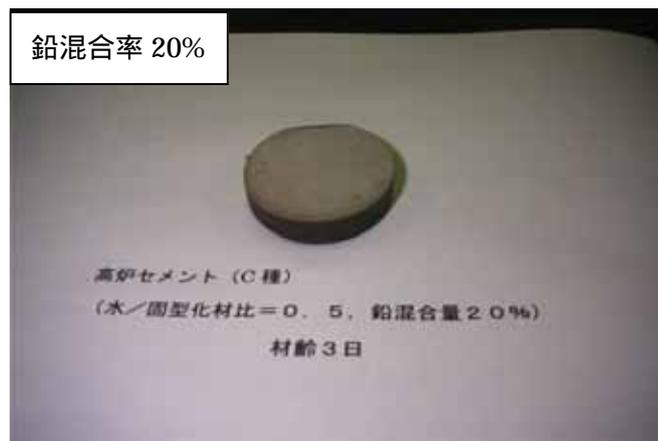
付録 2.4 固型化体の作製 (予備試験) の硬化状況観察写真

高炉セメントC種 - 鉛混合水準 (材齢 1日)



水 / 固型化材比 = 0 . 4

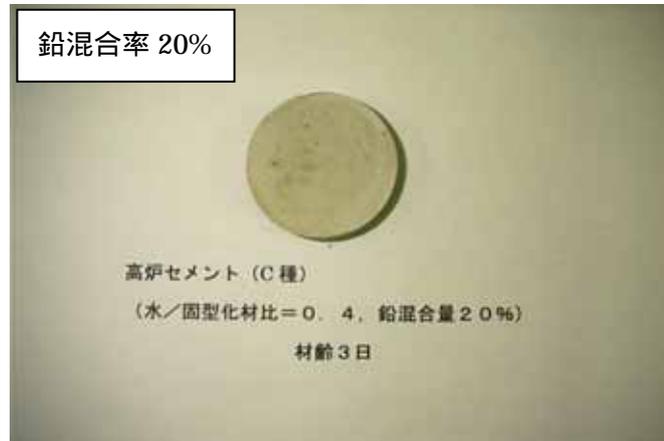
高炉セメントC種 - 鉛混合水準 (材齢 3日)



水 / 固型化材比 = 0 . 5

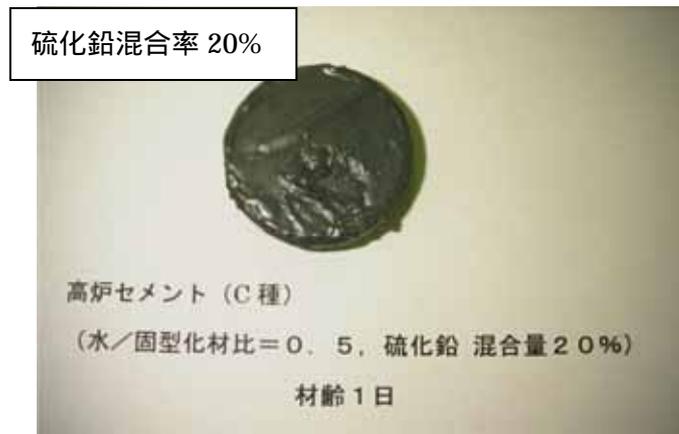
付録 2.5 固型化体の作製 (予備試験) の硬化状況観察写真

高炉セメントC種 - 鉛混合水準 (材齢 3日)



水 / 固型化材比 = 0 . 4

高炉セメントC種 - 硫化鉛混合 (材齢 1日)

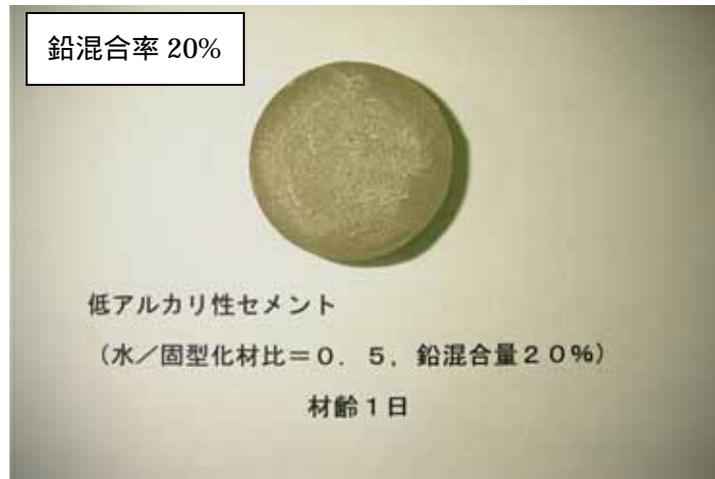


水 / 固型化材比 = 0 . 5

硫化鉛混合率 20% , 水 / 固型化材比 = 0.4 の配合条件下では ,
練混ぜは困難であった。

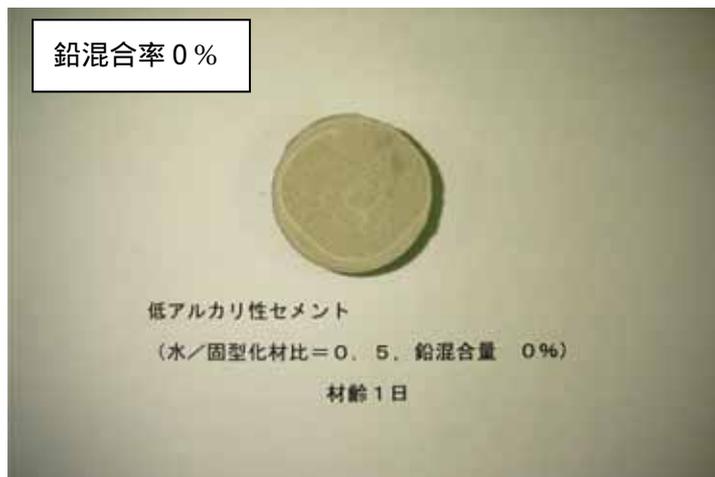
付録 2.6 固型化体の作製 (予備試験) の硬化状況観察写真

低アルカリ性セメント - 鉛混合水準 (材齢 1 日)



水 / 固型化材比 = 0 . 5

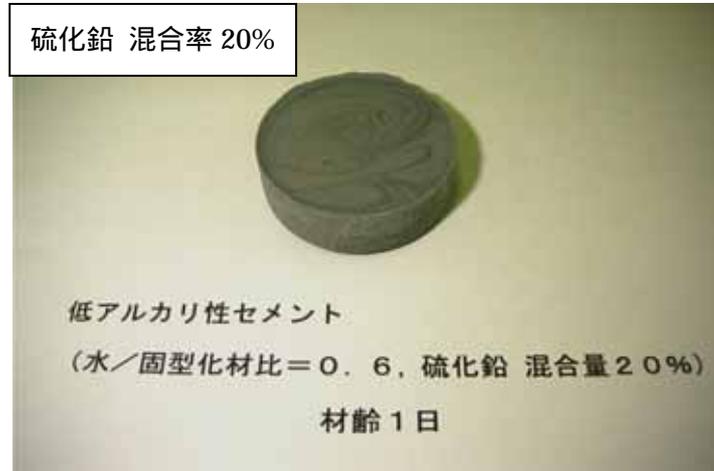
鉛混合率 20% , 水 / 固型化材比 0.4 の配合条件下では
ペースト流動性は低く , 成形性は比較的不良であった。



水 / 固型化材比 = 0 . 5

付録 2.7 固型化体の作製 (予備試験) の硬化状況観察写真

低アルカリ性セメント - 硫化鉛混合水準 (材齢 1 日)

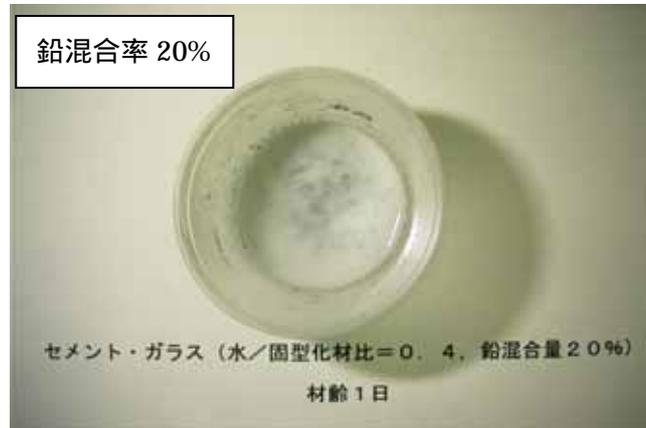


水 / 固型化材比 = 0 . 6

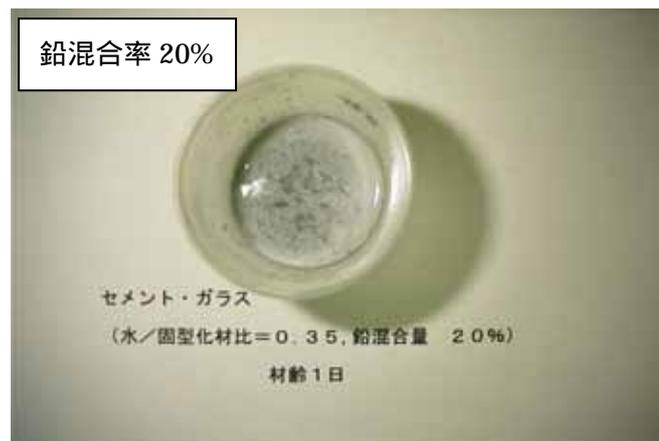
硫化鉛混合率 20% , 水 / 固型化材比 = 0.5 の配合条件下では ,
ペースト流動性は低く , 成形性は比較的不良であった。

付録 2.8 固型化体の作製 (予備試験) の硬化状況観察写真

セメントガラス - 鉛混合水準 (材齢 1 日)



水 / 固化材比 = 0 . 4

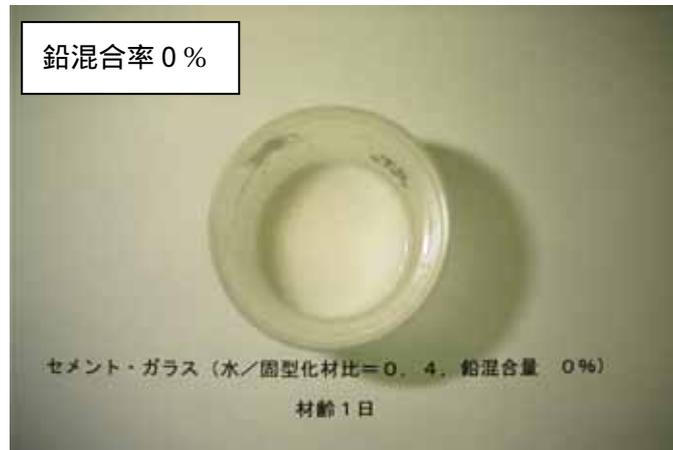


水 / 固化材比 = 0 . 3 5

鉛混合率 20% , 水 / 固化材比 = 0.3 の配合条件下では ,
ペースト流動性は低く , 成形性は比較的不良であった。

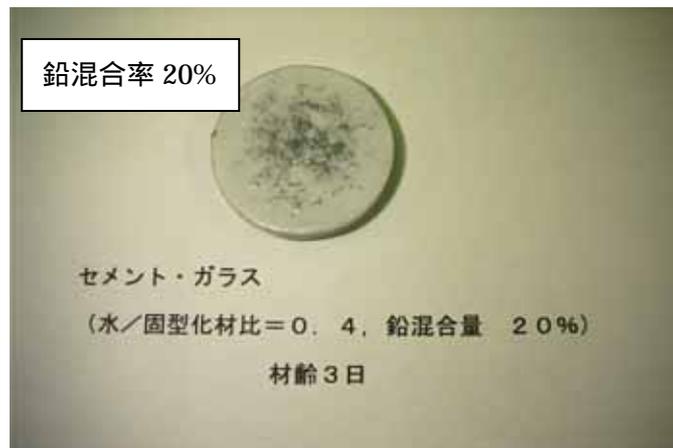
付録 2.9 固型化体の作製 (予備試験) の硬化状況観察写真

セメントガラス - 鉛混合水準 (材齢 1 日)



水 / 固型化材比 = 0 . 4

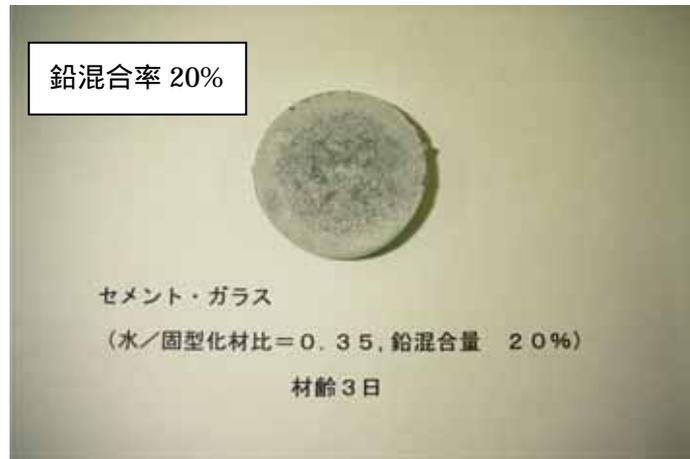
セメントガラス - 鉛混合 (材齢 3 日)



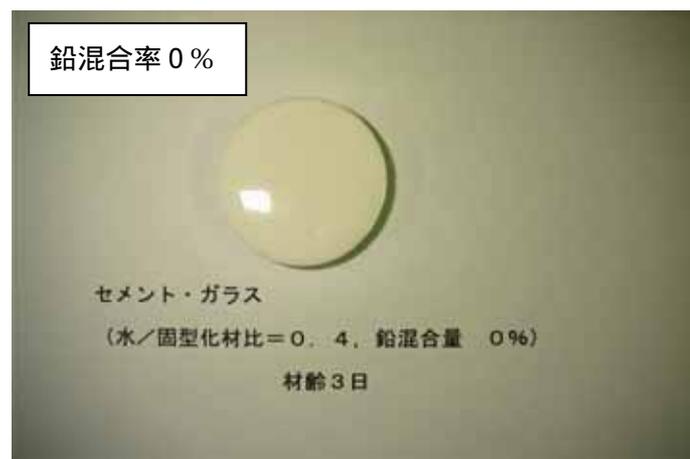
水 / 固型化材比 = 0 . 4

付録 2.10 固型化体の作製 (予備試験) の硬化状況観察写真

セメントガラス - 鉛混合水準 (材齢 3 日)



水 / 固型化材比 = 0 . 3 5



水 / 固型化材比 = 0 . 4

付録 2.11 固型化体の作製 (予備試験) の硬化状況観察写真

セメントガラス - 硫化鉛混合水準 (材齢 1 日)



水 / 固型化材比 = 0 . 4 5

硫化鉛混合率 20% , 水 / 固型化材比 = 0.35 の配合条件下では ,
ペースト流動性は低く , 成形性は比較的不良であった。

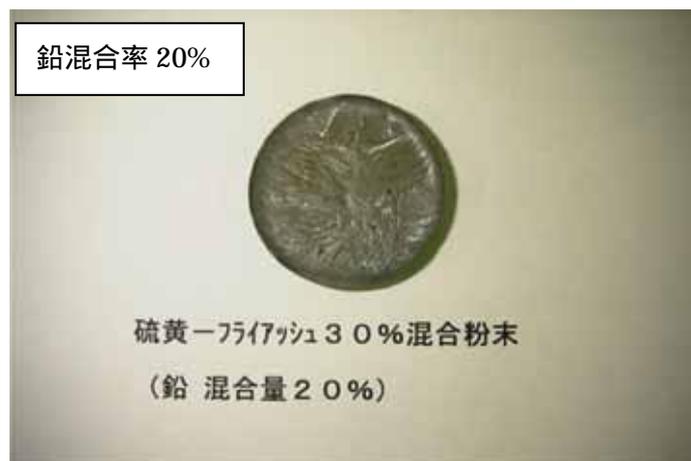
セメントガラス - 硫化鉛混合水準 (材齢 3 日)



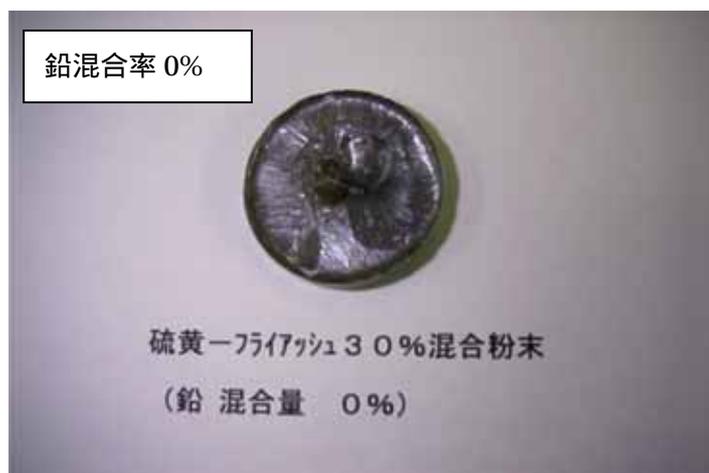
付録 2.12 固型化体の作製 (予備試験) の硬化状況観察写真

硫黄とフライアッシュの混合粉末 - 鉛混合水準（放冷後）

鉛混合率 20%，固型化材中のフライアッシュ混合率 40%の配合条件下では流動性低く，成型性は比較的不良であった。



固型化材中のフライアッシュ混合率 30%

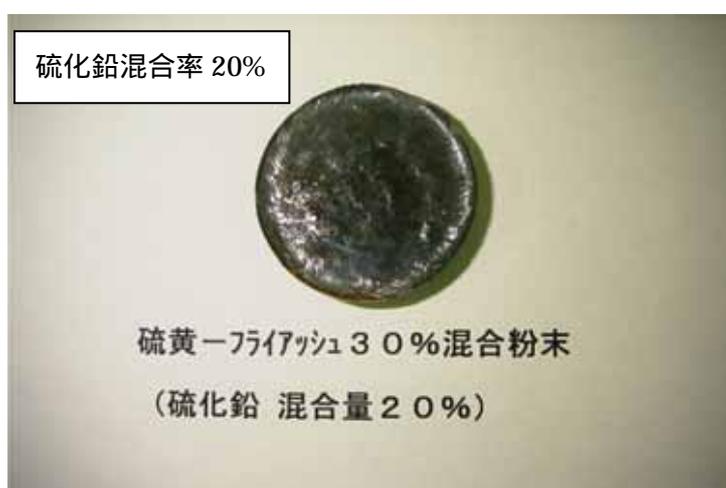


固型化材中のフライアッシュ混合率 30%

付録 2.13 固型化体の作製（予備試験）の硬化状況観察写真

硫黄とフライアッシュの混合粉末 - 硫化鉛混合水準（放冷後）

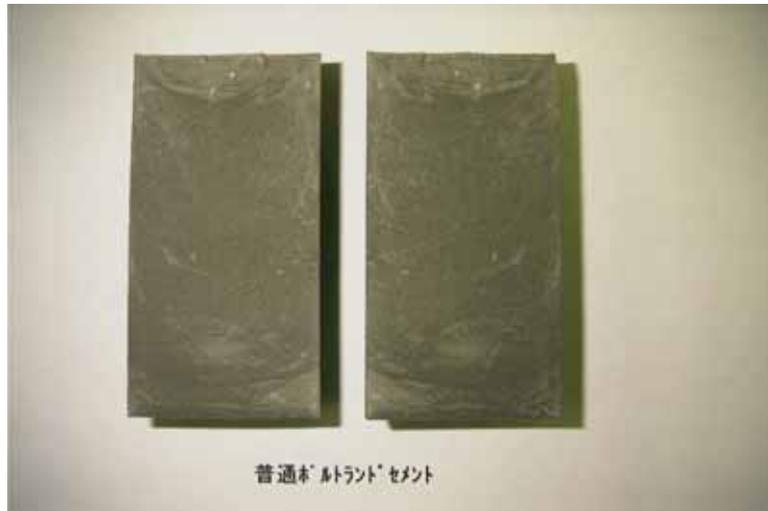
硫化鉛混合率 20% , 固型化材中のフライアッシュ混合率 40% の
配合条件下では流動性低く , 成型性は比較的不良であった。



付録 2.14 固型化体の作製（予備試験）の硬化状況観察写真

付録3 固型化体（材齢 28 日）の割裂断面の観察写真

普通ポルトランドセメント - 鉛混合 20%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 4

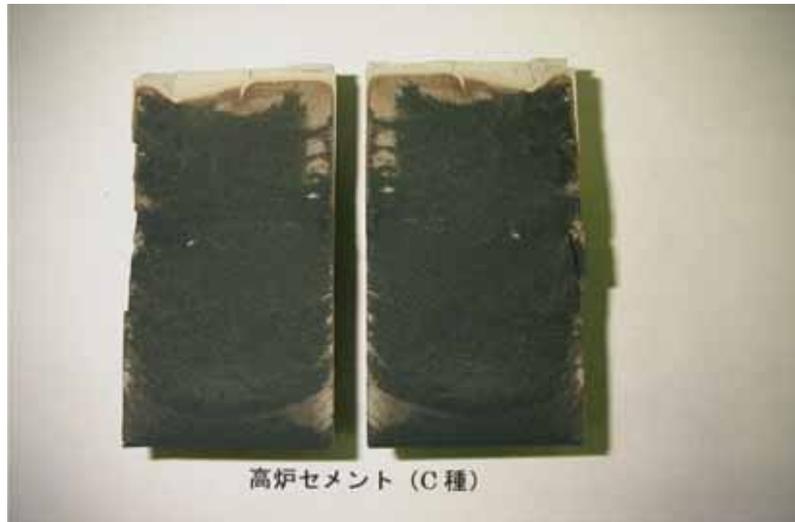
普通ポルトランドセメント - 硫化鉛混合 20%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 5

付録 3.1 固型化体（材齢 28 日）の割裂断面の観察写真

高炉セメント（C種） - 鉛混合 20%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 4

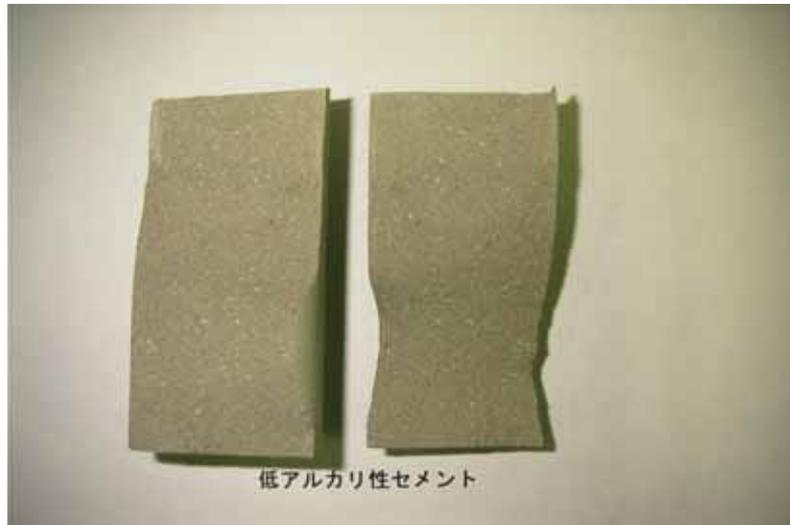
高炉セメント（C種） - 硫化鉛混合 20%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 5

付録 3.2 固型化体（材齢 28 日）の割裂断面の観察写真

低アルカリ性セメント - 鉛混合 20%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 5

低アルカリ性セメント - 硫化鉛混合 20%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 6

付録 3.3 固型化体（材齢 28 日）の割裂断面の観察写真

セメントガラス - 鉛混合 20%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 3 5

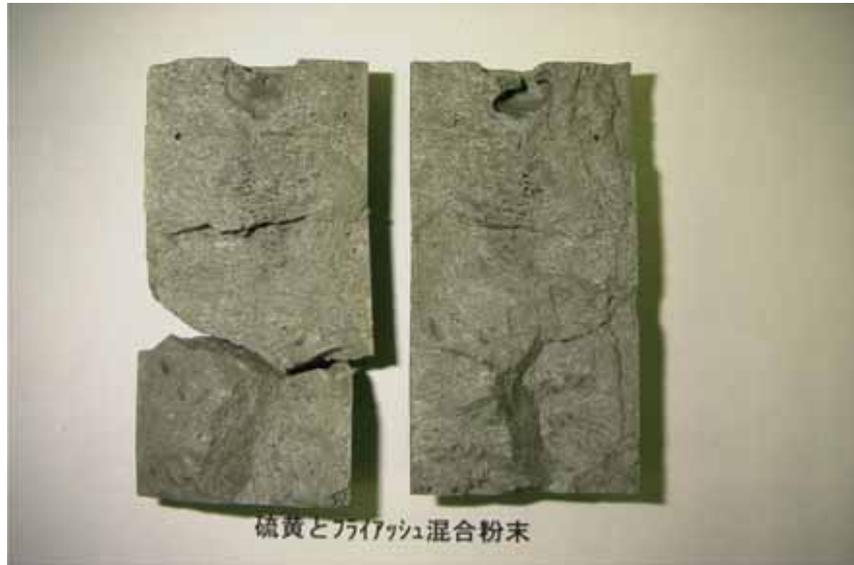
セメントガラス - 硫化鉛混合 20%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 4 5

付録 3.4 固型化体（材齢 28 日）の割裂断面の観察写真

硫黄とフライアッシュの混合粉末 - 鉛混合 20%水準



固型化材中のフライアッシュ混合率 30%

硫黄とフライアッシュの混合粉末 - 硫化鉛混合 20%水準



固型化材中のフライアッシュ混合率 30%

付録 3.5 固型化体（材齢 28 日）の割裂断面の観察写真

低アルカリ性セメント - 鉛混合 5%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 5

低アルカリ性セメント - 鉛混合 10%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 5

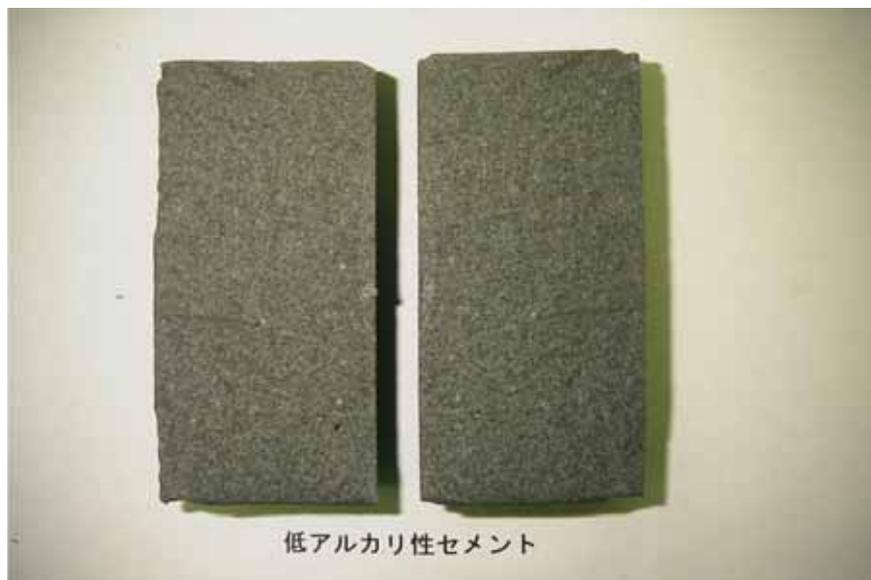
付録 4.1 固型化体（材齢 28 日）の割裂断面の観察写真

低アルカリ性セメント - 硫化鉛混合 30%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 7

低アルカリ性セメント - 硫化鉛混合 40%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 7

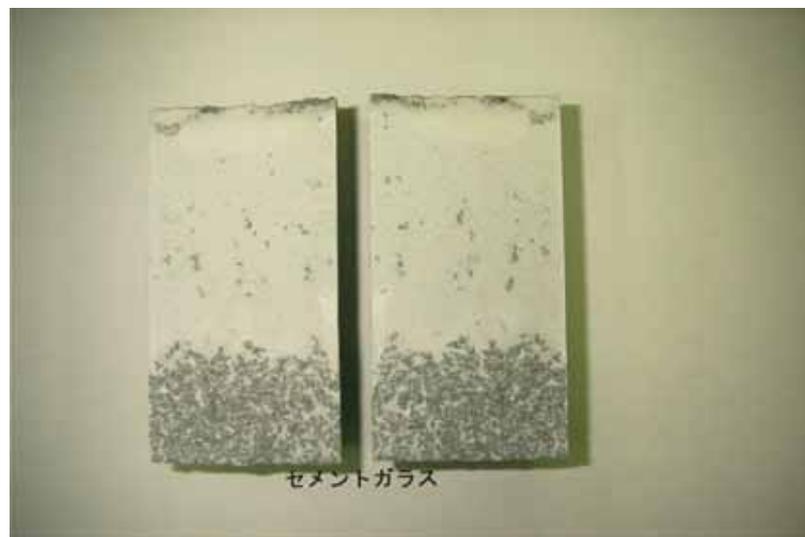
付録 4.2 固型化体（材齢 28 日）の割裂断面の観察写真

セメントガラス - 鉛混合 5%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 3 5

セメントガラス - 鉛混合 10%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 3 5

付録 4.3 固型化体（材齢 28 日）の割裂断面の観察写真

セメントガラス - 硫化鉛混合 5%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 4 5

セメントガラス - 硫化鉛混合 10%水準



水 / 固型化材比 = 0 . 4 5

付録 4.4 固型化体（材齢 28 日）の割裂断面の観察写真