

有害物質の固型化性能試験（2）

（核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書）

2005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)
2005

有害物質の固型化性能試験(2)
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

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鉛および水銀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. 水銀の安定化処理試験

金属水銀から、硫化水銀(赤色)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、硫黄添加してNaOH溶液中にて加温・反応させ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水銀濃度は0.6 wt%と比較的多く、回収廃液の再使用が不可欠と考えられた。

2. 固型化体の作製および評価試験

セメント系材料を用いて固型化体を作製し、一軸圧縮強度、浸出率等の固型化性能を評価した。模擬廃棄物には、粉末状の硫化鉛および硫化水銀試薬を用いた。

鉛の固型化性能評価

鉛浸出率は、フライアッシュ高含有シリカフェームセメント(HFSC)を用い硫化鉛30mass%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(0.06 mg/L)が得られた。また、塩化鉄()等の無機系還元剤の添加は、鉛の浸出抑制に有効であり、低アルカリ性セメント(LAC) - 硫化鉛30mass%条件においても浸出量は定量下限値(0.01mg/L)未満であった。

水銀の固型化性能評価

4種類のセメントを用いた試験の結果、圧縮強度は、全ての固型化体が「核燃料物質等の埋設に関する措置等に係る技術的細目を定める告示」に定められた1.47 MPaを大きく上回る強度を持つことを確認した。水銀浸出率は、全ての固型化体が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0.005 mg/Lをクリアできた。

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 (2)

(Document prepared by other organization, based on the contract)

Hideki. Fujita*, and Shuichi. 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 and mercury, which accounts for relatively high ratio in total wastes, was evaluated. The results are summarized below:

1. The test of stabilization process of mercury

The conversion process from mercury to the powdery mercury sulfide(red) was examined on the beaker scale. As a result, it was confirmed that the conversion was possible using the liquid phase reaction at 80 °C by the addition of sulfur powder with the NaOH solution. After the process, the mercury concentration in the filtrate was relatively high(0.6mass%), so it was judged that the reuse of the recovered mercury waste fluid was indispensable.

2. The fabrication and evaluation of solidified wastes

The solidified waste were fabricated with cementitious material, and were evaluated by the measurement of one-axis compressive strength, the elution ratio of lead ,mercury and so on. Powdery lead sulfide and the mercury sulfide of reagent were used as model waste.

solidification test of the lead waste

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 (0.06 mg/L) at the case of solidification of sulfide lead 30mass% packed in the total solidified waste by using Highly Fly-ash contained Silicafume Cement (HFSC) than standard value(0.3mg/L) at Regulations of Waste Management and Public Cleansing Law. Additionally, it was confirmed the using admixture of the inorganic reducing agent such as the Iron (II) chloride tetrahydrate decreased the elution ratio of lead to the under limit of

measurement (0.01mg/L) at the case of solidification of sulfide lead 30mass% packed in the total solidified waste by using Low Alkalinity Cement contained calcium sulpho-aluminate (LAC).

solidification test of the mercury waste

Four types of solidified waste were fabricated with different binder, and were evaluated by the measurement of one-axis compressive strength, the elution ratio of mercury. It was confirmed one-axis compressive strength for all solidified waste to pass the technical standards 1.47 MPa for homogeneously solidified waste as the Low-level Radioactive Waste Disposal Center in Aomori Prefecture, and the elution ratio of mercury, it had obtained the result for all solidified waste to pass the standard value(0.005mg/L) at Regulations of Waste Management and Public Cleansing Law.

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 . 水銀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	4
4 . 水銀の安定化処理試験	6
4.1 水銀の硫化試験	6
4.1.1 使用材料	6
4.1.2 試験内容	6
4.1.3 反応時間へ及ぼす硫黄添加量の影響	6
4.1.4 反応時間へ及ぼす NaOH 濃度の影響	12
4.2 硫化水銀沈殿の純度	14
4.2.1 試験方法および条件.....	14
4.2.2 試験結果	14
4.3 硫化廃液中の水銀濃度	15
4.3.1 試験方法および条件.....	15
4.3.2 試験結果	15
4.4 まとめ.....	15

5 . 固型化体の作製および性能評価試験	16
5.1 鉛の浸出抑制試験（その1）	16
5.1.1 固型化体の作製	16
5.1.2 使用材料	16
5.1.3 試験水準	17
5.1.4 予備試験	18
5.1.5 本試験用の固型化体作製	20
5.1.6 試験項目および方法	21
5.1.7 試験結果	23
5.1.8 考察	32
5.1.9 鉛の浸出抑制試験（その1）まとめ	33
5.2 鉛の浸出抑制試験（その2）	34
5.2.1 使用材料	34
5.2.2 試験水準	34
5.2.3 固型化体の作製方法	35
5.2.4 試験項目および方法	35
5.2.5 試験結果	35
5.2.6 考察	39
5.2.7 鉛の浸出抑制試験（その2）まとめ	40
5.3 水銀の固型化性能評価試験	41
5.3.1 固型化体の作製	41
5.3.2 使用材料	41
5.3.3 試験水準	42
5.3.4 予備試験	43
5.3.5 本試験用の固型化体作製	46
5.3.6 試験項目および方法	47
5.3.7 試験結果	48
5.3.8 考察	63
5.3.9 水銀の固型化性能評価試験まとめ	64

6 . 廃棄体仕様および処理フローの検討	65
7 . おわりに	68
8 . 参考文献	69
9 . 付録	
付録 1 硫化試験の状況	付-1(1)
付録 2 混練 3 日経過後の観察写真	付-2(1)

目 次

図 4.1	赤色沈殿の粉末 X 線回折測定結果	14
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	20
図 5.1.3	混練方法	21
図 5.1.4	圧縮強度 (材齢 7 日)	28
図 5.1.5	圧縮強度 (材齢 28 日)	28
図 5.1.6	硫化鉛混合率と鉛浸出量の関係	30
図 5.1.7	pH と鉛浸出量の関係	30
図 5.1.8	水 / セメント比と 28 d 圧縮強度	32
図 5.1.9	混合率と鉛浸出量	32
図 5.1.10	pH と浸出量	32
図 5.2.1	還元剤種類と圧縮強度 (硫化鉛 30 mass% 混合)	37
図 5.2.2	還元剤と浸出量	38
図 5.2.3	還元剤種類と pH	39
図 5.2.4	pH と鉛浸出量	39
図 5.3.1	固型化体作製フロー	46
図 5.3.2	混練方法	46
図 5.3.3	圧縮強度 (材齢 7 日)	56
図 5.3.4	圧縮強度 (材齢 28 日)	56
図 6.1	水銀含有廃棄物の処理フロー	65
図 6.2	物質収支試算結果	67

目 次

表 3.1	水銀および水銀化合物の溶解特性	2
表 3.2	選定処理方法の特徴と適用可能性判断結果	4
表 4.1	試験条件（硫黄添加量の影響）	7
表 4.2	硫化試験結果（硫黄添加量の影響）	8
表 4.3	試験条件（NaOH 溶液濃度の影響）	12
表 4.4	硫化試験結果（NaOH 溶液濃度の影響）	13
表 5.1.1	模擬廃棄物	16
表 5.1.2	低アルカリ性セメント	17
表 5.1.3	試験水準	17
表 5.1.4	試験水準および硬化状況結果	19
表 5.1.5	選定した配合条件（本試験用）	20
表 5.1.6	フロー値およびPロート流下時間	23
表 5.1.7	硬化性状等の観察結果	24
表 5.1.8	LAC の圧縮強度試験結果	29
表 5.1.9	HFSC の圧縮強度試験結果	29
表 5.1.10	LAC の鉛浸出量（環告 13 号法）結果	31
表 5.1.11	HFSC の鉛浸出量（環告 13 号法）結果	31
表 5.2.1	無機系還元剤	34
表 5.2.2	鉛の浸出抑制試験（その 2）水準	34
表 5.2.3	硬化性状等の観察結果	35
表 5.2.4	LAC の圧縮強度（還元剤添加）	37
表 5.2.5	還元剤種類と浸出量（環告 13 号法）結果	38

表 5.3.1	模擬廃棄物	41
表 5.3.2	セメント	41
表 5.3.3	試験水準	42
表 5.3.4	試験水準および硬化状況結果	44
表 5.3.5	選定した配合条件（本試験用）	45
表 5.3.6	フロー値およびPポート流下時間	48
表 5.3.7	硬化性状等の観察結果	49
表 5.3.8	OPC 硫化水銀混合の圧縮強度	57
表 5.3.9	BC 硫化水銀混合の圧縮強度	57
表 5.3.10	LAC 硫化水銀混合の圧縮強度	58
表 5.3.11	HFSC 硫化水銀混合の圧縮強度	58
表 5.3.12	OPC の水銀浸出量（環告 13 号法）結果	59
表 5.3.13	BC の水銀浸出量（環告 13 号法）結果	60
表 5.3.14	LAC の水銀浸出量（環告 13 号法）結果	61
表 5.3.15	HFSC の水銀浸出量（環告 13 号法）結果	62

写 真 目 次

写真 4.1	硫化試験の状況.....	7
写真 4.2	硫化試験開始前の状況.....	9
写真 4.3	硫化試験開始前の状況.....	9
写真 4.4	硫化試験開始前の状況.....	9
写真 4.5	硫化試験終了後の状況.....	10
写真 4.6	硫化試験終了後の回収ろ過液（廃液）.....	10
写真 4.7	赤色沈殿の洗浄水中に再析出した黒色硫化水銀.....	10
写真 4.8	硫化試験終了後の状況（モル比 2.9）.....	11
写真 5.1	LAC 硫化鉛 5%混合試験体の割裂面.....	25
写真 5.2	LAC 硫化鉛 10%混合試験体の割裂面.....	25
写真 5.3	LAC 硫化鉛 20%混合試験体の割裂面.....	25
写真 5.4	LAC 硫化鉛 30%混合試験体の割裂面.....	26
写真 5.5	HFSC 硫化鉛 5%混合試験体の割裂面.....	26
写真 5.6	HFSC 硫化鉛 10%混合試験体の割裂面.....	26
写真 5.7	HFSC 硫化鉛 20%混合試験体の割裂面.....	27
写真 5.8	HFSC 硫化鉛 30%混合試験体の割裂面.....	27
写真 5.9	HFSC 硫化鉛 40%混合試験体の割裂面.....	27
写真 5.10	LAC 硫化鉛 30% - 硫黄添加の試験体割裂面.....	36
写真 5.11	LAC 硫化鉛 30% - 還元鉄添加の試験体割裂面.....	36
写真 5.12	LAC 硫化鉛 30% - 塩化鉄()添加の試験体割裂面.....	36
写真 5.13	OPC 硫化水銀 1%混合試験体の割裂面.....	50
写真 5.14	OPC 硫化水銀 3%混合試験体の割裂面.....	50
写真 5.15	OPC 硫化水銀 5%混合試験体の割裂面.....	50
写真 5.16	OPC 硫化水銀 30%混合試験体の割裂面.....	51
写真 5.17	OPC 硫化水銀 40%混合試験体の割裂面.....	51
写真 5.18	BC 硫化水銀 1%混合試験体の割裂面.....	52
写真 5.19	BC 硫化水銀 3%混合試験体の割裂面.....	52
写真 5.20	BC 硫化水銀 5%混合試験体の割裂面.....	52
写真 5.21	BC 硫化水銀 30%混合試験体の割裂面.....	53
写真 5.22	LAC 硫化水銀 3%混合試験体の割裂面.....	53
写真 5.23	LAC 硫化水銀 5%混合試験体の割裂面.....	53
写真 5.24	LAC 硫化水銀 10%混合試験体の割裂面.....	54

写真 5.25	LAC 硫化水銀 30%混合試験体の割裂面	54
写真 5.26	HFSC 硫化水銀 3%混合試験体の割裂面.....	54
写真 5.27	HFSC 硫化水銀 5%混合試験体の割裂面.....	55
写真 5.28	HFSC 硫化水銀 10%混合試験体の割裂面.....	55
写真 5.29	HFSC 硫化水銀 30%混合試験体の割裂面.....	55

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、管理プログラムとする)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。

本試験では、昨年度実施したセメント系固型化材による鉛の固型化性能試験の結果に基づき、鉛の浸出率の更なる低下を図る試験およびセメント系固型化材による水銀の固型化性能評価試験を行った。鉛については、固型化体の低 pH 化を図るために低アルカリ性セメントを使用した試験を行った。水銀については、水銀を溶解度の低い硫化水銀に転換する安定化処理方法の検討およびピーカースケールでの安定化処理試験を行った後、セメント系固型化材を用いて硫化水銀を固型化した模擬固型化体

(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(鉛 0.3mg/L, 水銀 0.005 mg/L)を下回るかどうかの評価、「核燃料物質等の埋設に関する措置等に係る技術的細目を定める告示」(以下、「埋設告示」とする)に定められた一軸圧縮強度 1.47 MPa を上回るかどうかの評価等を行った。また、水銀については水銀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 4 項目とした。

水銀の安定化処理方法の検討

水銀の安定化処理試験

固型化体の作製および性能評価

a. 鉛の浸出抑制試験

b. 水銀の固型化性能評価試験

廃棄体仕様および処理フローの検討

3. 水銀の安定化処理方法の検討

3.1 検討概要

金属水銀は密度が大きく、ぬれ性がないため、セメント系材料を用いた固型化を想定した場合、試験体製作時の材料分離等が懸念される。したがって、金属水銀を安定的に固型化するには、金属水銀を、一度、セメント系材料の高アルカリ環境下においても難溶な化合物に転換した上で、均一に固型化して固型化体からの浸出を抑制する必要がある。表 3.1 に既往文献より調査した水銀および水銀化合物の溶解特性を示す。常温で安定であり、かつ酸・アルカリに難溶な化合物は赤色硫化水銀（ Hg_2S ）のみであることがわかる。そこで、本件では水銀の安定化処理方法として、金属水銀から浸出性の低い赤色硫化水銀（ Hg_2S ）への転換について検討を行うこととした。

表 3.1 水銀および水銀化合物の溶解特性

化合物名	特 性	水への溶解	酸アルカリ，有機溶媒への溶解
水銀	25℃で液体の唯一の金属。空气中で安定であるが、200～300℃に加熱すると、酸化水銀（ HgO （赤色））となる。 ^{*1}	$\text{Hg} : 6.0 \times 10^{-5} \text{ g/L (25℃)}^{*2}$	d 13.5585(g/cm ⁻³)，硝酸，濃硫酸，王水に可溶 ^{*1}
硫化水銀（ HgS ）	安定な型：六方晶系（赤色），準安定な型：立方晶系（黒色）の2つの変態がある。天然に辰砂（Cinnabar）として産する。 ^{*3}	$\text{HgS} : 1.25 \times 10^{-5} \text{ g/L (18℃)}^{*4}$	型：d8.09(g/cm ⁻³)，昇華温度580℃，硝酸，エタノールに不溶。硫化アルカリ，水酸化アルカリ水溶液に難溶。王水に溶。 型：d7.73(g/cm ⁻³)，昇華温度446℃ 水，酸に不溶。硫化アルカリ水溶液に溶。水酸化アルカリ水溶液に溶。 ^{*3}
硫化水銀（ Hg_2S ）	きわめて不安定であり，0℃以上では分解するとされる。 ^{*3}	$\text{Hg}_2\text{S} : 2.8 \times 10^{-23} \text{ g/L (25℃)}^{*4}$	水に不溶，d 8.35(g/cm ⁻³)。 ^{*5}
酸化水銀（ HgO ）	空气中で安定だが，光によって分解する。 ^{*1}	$\text{HgO(黒)} : 5.2 \times 10^{-2} \text{ g/L (25℃)}^{*4}$ $\text{HgO(赤)} : 5.1 \times 10^{-2} \text{ g/L (25℃)}^{*4}$	d 11.19～11.24(g/cm ⁻³)，水に難溶。酸可溶。 ^{*5} エタノール，アセトン，エーテル，アルカリ，アンモニアに不溶。酸に可溶。 ^{*1}

酸化水銀 ()	1価と2価酸化水銀の1:1混合物。黒色粉末。	Hg ₂ O:冷水に不溶。熱水に難溶。7 × 10 ⁻³ g/L(100)	d 9.8(g/cm ⁻³),光,熱により分解しやすい。硝酸,熱酢酸に可溶。アルカリ,希酸,アンモニアに不溶。*1
塩化水銀 ()	熱および光に対して安定。*1	HgCl ₂ : 68 g/L(25)*4	d 5.44(g/cm ⁻³),水,エタノール,ベンゼンに可溶。*5
塩化水銀 ()	光により一部分解して暗色となる。加熱400~500にて昇華。	Hg ₂ Cl ₂ : 水にほとんど不溶。 1.4 × 10 ⁻³ g/L (0)*1	d 7.15(g/cm ⁻³),エタノール,アセトン,エーテルその他の有機溶媒に不溶。王水に可溶。希硝酸,希塩酸にわずかに可溶。
硫酸水銀 ()		HgSO ₄ :水に難溶, 0.35 ~ 0.47 g/L (25)*4	d 6.47(g/cm ⁻³),酸,エタノール,アセトンに可溶。*5
硫酸水銀 ()	加熱により分解。光により暗色化する。*1	Hg ₂ SO ₄ : 0.6 g/L(25)*1	d 7.56(g/cm ⁻³),硫酸,希硝酸に可溶。*1
硝酸水銀 ()	一水塩は無色透明。潮解性。加水分解し易い。	Hg(NO ₃) ₂ :冷水に易溶。熱水で分解*1	硝酸,アンモニア,アセトンに可溶。エタノールに不溶。*1
硝酸水銀 ()	アンモニア水や水酸化アルカリにより黒変。*1	Hg ₂ (NO ₃) ₂ :冷水に易溶。熱水で分解 300 g/L(25)*1	希硝酸に可溶。エタノール,エーテルに不溶。*1
炭酸水銀 ()	2価の水銀塩は,HgCO ₃ 組成を持つ塩はなく,常に種々の組成を持つ塩基性炭酸塩をつくる。		
炭酸水銀 ()	淡黄色の粉末。光により直ちに黒変する。熱に対しても不安定で,130に加熱すると酸化水銀(),水銀および二酸化炭素に分解する。*1	Hg ₂ CO ₃ : 8.8 × 10 ⁻⁹ g/L (25)*4	水に不溶。光により黒変。*5

*1: 化学大辞典(共立出版,1989)

*2: 化合物の辞典(朝倉書店,1997)

*3: 無機化合物・錯体辞典(講談社,1997)

*4: 化学便覧 基礎編(丸善 改訂3版,1984)

*5: カラー版 鉱物資源百科辞典(日刊工業新聞社,1999)

3.2 検討結果

既往文献により調査選定した転換方法(製法 1～6)を表 3.2 に選定処理方法の主な特徴と、プロセスの安全性、経済性、二次廃棄物の発生量等を考慮して決定した適用可能性の判断結果とともに示す。

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	
製法 1	水銀を五硫化カリウムの濃厚溶液と加熱すると赤色の結晶性粉末として得られる ^{*6 *7} 。 $\text{Hg} + \text{K}_2\text{S}_5 \rightarrow \text{HgS}\downarrow + \text{K}_2\text{S}_4$ 五硫化カリウム等の多硫化物は空气中で不安定であり、取扱いはグローブボックス内等の所要設備を必要とする。さらに、五硫化カリウムを得るためには、硫化カリウムと硫黄とによって、真空中で合成するなど、反応操作が増加して煩雑となり、コスト高を招きやすい。			少	×
製法 2	酢酸第二水銀の加温溶液に、酢酸と過剰のチオシアン酸アンモニウムまたはチオ尿素の存在のもとで硫化水素を通じて得る ^{*7} 。 $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS}\downarrow + 2\text{CH}_3\text{COOH}$ で表される液相を介して沈殿物を合成回収する方法。沈殿生成反応に寄与しない添加剤は、二次廃棄物となる。また本法では、金属水銀を一旦、溶解して酢酸塩とする溶解工程を設ける必要があり、その分製造費用は割高となる。また、有毒な硫化水素ガスを使用するため、作業安全性の確保とともに管理設備が必要となる。		×	多	×
製法 3	水銀(または)塩溶液に、硫化水素を通ずると黒色 HgS 沈殿が得られる反応を利用 ^{*7 *8} 。 $(\text{Hg}^+)_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS} + \text{Hg} + 2\text{H}^+$ $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS} + 2\text{H}^+$ ただし、処理対象としている金属水銀は、直接イオン化しないので一旦、硝酸塩等の溶解度の高い化合物に転換の上、イオン化する工程が必要となる。また、黒色 HgS はアルカリ下で溶解するため、難溶化塩の赤色 HgS とするため、さらに加熱等の転換操作が必要となり、製造工程の増加、二次廃棄物量の増大を招き小規模では割高になりやすい。		×	多	×
製法 4	水銀と硫黄を混ぜて多硫化アルカリを触媒として直接反応させると、赤色の HgS (銀朱) が得られるとされる ^{*9} 。しかし、単に混合するのみで、赤色 HgS が生成するとは現実的に考えにくく、加熱や溶解操作等の何らかの操作が必要と考えられ、実験検証が必要。参考として多硫化アルカリのうち、市販試薬で入手可能なのは硫化カリウム (K ₂ S) のみである。			少	

製法 5	水銀に硫黄を加えてアルカリ性の状態で反応させると HgS が生成する（印鑑用の朱肉の製造法として、工業的に利用されている）*9。 $\text{Hg} + \text{S} (\text{NaOH sol.}) \rightarrow \text{HgS}$ しかし、具体的な反応量比、反応温度等の最適な諸条件が不明であるため、実験検証が必要。			少	
製法 6	還元雰囲気下において水銀と熔融硫黄との直接加熱反応による硫化する方法。*6。 $\text{Hg} + \text{S} (\text{加熱}) \rightarrow \text{HgS}$ 。水銀を直接加熱することで、水銀蒸気ガスの発生をとまなう。したがって、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や密閉系で行うなどの必要があり、所要機器設備を必要とするため、小規模では、製造費用が割高となりやすい。	×	×	少	×

*6：化学大辞典，共立出版（1989）

*7：環境汚染物質シリーズ 水銀，丸善（1977）

*8：理化学辞典 第5版，岩波書店（2000）

*9：村田徳治：“廃棄物のやさしい化学 第1巻有害物質の巻”日報（1996）

本検討では、選定した製法の中から適用性の最も高いものとして、工業的にも利用されている製法5について検討することとした。

なお、得られた硫化水銀の沈殿物は、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 . 水銀の安定化処理試験

4.1 水銀の硫化試験

4.1.1 使用材料

金属水銀（関東化学社製 試薬特級）

硫黄粉末（関東化学社製 試薬）

水酸化ナトリウム（和光純薬工業社製 試薬特級）

4.1.2 試験内容

金属水銀の硫化に必要な硫黄添加量を見極めるため、硫黄添加量を変化させて、添加量が反応時間へ及ぼす影響について検討した。検討は、金属水銀の所定量に硫黄粉末添加量を4水準と変化させて行った。なお反応温度は、80℃一定した。また、二次廃棄物量の低減化を目的として、NaOH濃度の低減化検討を行った。

(1) 処理方法：3.2項にて選定した硫化方法（製法5）

(2) 測定項目： 処理前の水銀の重量

処理時間

（硫化水銀の沈殿生成までの時間）

安定化処理後の廃液中の水銀濃度

生成する硫化水銀の重量

生成する硫化水銀の純度

（粉末X線回折測定による確認）

4.1.3 反応時間へ及ぼす硫黄添加量の影響

(1) 試験の内容

常温にて金属水銀に硫黄粉末を添加後、水酸化ナトリウム水溶液(16mass%)を所定量加えて、環境温度80℃の条件下にて反応させた。そして反応時間を測定した。このとき、添加する硫黄量を変化させて、硫黄添加量が反応時間へおよび影響を把握した。

(2) 試験条件および方法

試験条件：

実施した試験条件を，表 4.1 に示す。

表 4.1 試験条件（硫黄添加量の影響）

RunNo.	設定モル比
	金属水銀：硫黄
1	1 : 1.5
2	1 : 2.0
3	1 : 2.5
4	1 : 2.9

試験方法：

試験条件は，既往文献[1] [2]を参考として設定した。金属水銀約 20 g に対し，設定したモル比となるよう硫黄粉末を添加し，三角フラスコ(100ml)内にて 5 分程度振とう混合した。続いて，16mass%NaOH 溶液を金属水銀重量に対して 1.6 倍量を添加後，80 °C ウォーターバス中に静置しながら攪はん混合を行い，硫化水銀（赤色）へ変化(変色)するまでの反応時間を測定し，処理時間とした。この際，ウォーターバス中に静置した三角フラスコ近傍の温度を測定した結果，実測温度は 78 °C であった。測定は，棒状アルコール温度計に拠った。80 °C ウォーターバス中に静置した硫化試験の実施状況を写真 4.1 に示す。



写真 4.1 硫化試験の状況

(3) 試験結果

金属水銀(1 mol)に対して、硫黄粉末の添加量を増加(1.5mol, 2.0mol, 2.5 mol, 2.9mol)させて、硫化水銀(赤色)が生成するまでの反応時間への影響を調査した。硫化試験結果を表 4.2 に示し、試験の経過状況を付録 1 写真 1~17 に添付した。試験の結果、硫黄粉末の添加モル比を 1.5 から 2.9 へ増加させると、反応時間は長くなるものの、生成沈殿物の重量は増加し、金属水銀から硫化水銀への転換率が向上することが確認された。したがって、硫黄の添加量は設定モル比で金属水銀：硫黄粉末 = 1 : 2.9 の条件が適正と判断された。

表 4.2 硫化試験結果(硫黄添加量の影響)

		設定モル比			
		1 : 1.5	1 : 2.0	1 : 2.5	1 : 2.9
試験開始前	金属水銀重量(g)	21.0972	20.7864	20.6267	21.3734
	硫黄重量(g)	5.0586	6.6487	8.2447	9.9099
	金属水銀量(mol)	0.1052	0.1036	0.1028	0.1066
	硫黄量(mol)	0.1577	0.2073	0.2571	0.3090
	NaOH 水溶液重量(g)	33.7505	33.2755	33.0306	34.1925
試験終了後	反応時間(時間:分) ^{*1}	1:50 ~ 2:00	1:55 ~ 2:05	2:30 ~ 2:40	4:00 ~ 4:10
	生成沈殿物の重量(g)	19.7997	20.8657	22.5805	24.5989
	生成沈殿物中の水銀相当量(g)	17.0705	17.9896	19.4680	21.2082
	転換率(mass%) ^{*2}	80.9	86.5	94.4	99.2

*1: 反応時間は、溶液全体が赤色に呈するまでの時間とした(写真 4.4 参照)。

ただし、赤色化の見極めは、呈色が徐々に進行するため、呈色開始から終了までを目視により観察し、これを反応時間とした。

*2: 水銀転換率(mass%) = 生成沈殿物中の水銀当量(g) / 水銀の使用重量(g) × 100

なお、生成沈殿物中の水銀相当量は、得られた沈殿全量を硫化水銀として算出した。

硫化試験開始前および終了後の状況写真の一例を写真 4.2 ~ 4.8 へ示す。



金属水銀に硫黄粉末を添加

写真 4.2 硫化試験開始前の状況



金属水銀と硫黄粉末を混合後

写真 4.3 硫化試験開始前の状況

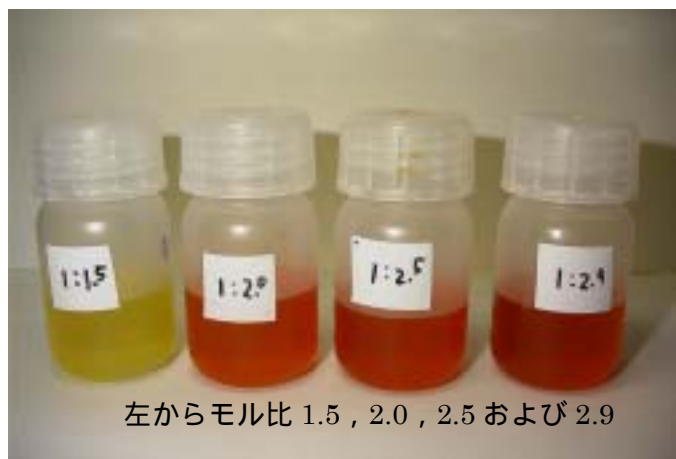


80. ウォーターバス内の様子

写真 4.4 硫化試験中の状況



写真 4.5 硫化試験終了後の状況



左からモル比 1.5, 2.0, 2.5 および 2.9

写真 4.6 硫化試験終了後の回収ろ過液（廃液）



(モル比 1.5)

写真 4.7 赤色沈殿の洗浄水中に再析出した黑色硫化水銀



写真 4.8 硫化試験終了後の状況（硫黄添加モル比 2.9）

4.1.4 反応時間へ及ぼす NaOH 濃度の影響

(1) 試験の内容

金属水銀の硫化に必要な添加材料量を最小限として、二次廃棄物発生量を抑制するため、添加する NaOH 溶液濃度の低減が反応時間へ与える影響を調査した。この際、硫黄添加設定モル比は、4.1.3 項の検討において水銀転換率の良好であったモル比 1 : 2.9 とし、添加する NaOH の濃度を 16mass% から 8 mass% および 4 mass% と低減させて検討した。

(2) 試験条件および方法

試験条件：

実施した試験条件を、表 4.3 に示す。

表 4.3 試験条件 (NaOH 溶液濃度の影響)

RunNo.	設定モル比	NaOH 濃度 (mass%)
	金属水銀：硫黄	
5	1 : 2 . 9	8
6	1 : 2 . 9	4

試験方法：

金属水銀約 20 g に対し、硫黄添加設定モル比が金属水銀に対して 1 : 2.9 となるよう所定量の硫黄粉末を添加し、三角フラスコ(100ml)内にて 5 分程度振とう混合した。続いて所定濃度に調製した NaOH 溶液を金属水銀重量に対して 1.6 倍量添加後、80 °C ウォーターバス中に静置し、攪はん混合を行いながら硫化水銀（赤色）へ変化（変色）するまでの反応時間を測定した。

(3) 試験結果

試験結果を表 4.4 に示し、試験経過状況を付録 1 写真 18 ~ 26 に添付した。なお、表中には 16mass% の結果を併記した。NaOH 濃度を低減させると反応時間は長くなり、NaOH 濃度を 16mass% から 8 mass% へ半減させると、反応時間は約 8 倍となり、4 mass% ではさらに反応時間が長くなり、72 時間経過後においても赤色化が見られなかったため試験を中止した。この際、沈殿は赤茶色を呈していた。したがって、現実的な転換処理を想定すると、NaOH 濃度は、8 ~ 16 mass%

の範囲が適切と判断された。また，8 mass%および4 mass%における回収沈殿中には，16 mass%では見られなかった黄色鱗片状物が認められた。この黄色析出物は，未反応の硫黄が結晶化したものと推察され，このため回収沈殿全量を硫化水銀と仮定した水銀転換率では，100%超となったものと考えられる。

表 4.4 硫化試験結果 (NaOH 濃度影響)

		NaOH 濃度(mass%)		
		16	8	4
試験 開始 前	金属水銀重量(g)	21.3734	21.7865	20.8221
	硫黄重量(g)	9.9099	10.1034	9.6577
	金属水銀量(mol)	0.1066	0.1086	0.1038
	硫黄量(mol)	0.3090	0.3150	0.3011
	NaOH 水溶液重量(g)	34.1925	34.8581	33.3144
試験 終了 後	反応時間 (時間 : 分)	4:00 ~ 4:10	30:00 ~ 32:00	72:00 以上 (試験中止)
	生成沈殿物の重量(g)	24.5985	27.6754	28.5828
	生成沈殿物中の水銀相当量(g)	21.2082	23.8606	24.6429
	水銀転換率(mass%) *	99.2	109.5	118.3

* 水銀転換率 (mass%) = 生成沈殿中の水銀当量(g) / 水銀の使用重量(g) × 100

なお， の生成沈殿物中の水銀相当量は，得られた赤色沈殿全量を硫化水銀として算出した。

4.2 硫化水銀沈殿の純度

4.2.1 試験方法および条件

水銀の硫化試験において得られた硫化水銀沈殿（赤色）の純度確認を粉末X線回折により行った。測定試料は、水銀転換率の良好であった NaOH 濃度 16mass% , モル比 1 : 2.9 の試験条件にて得られた沈殿物について行った。

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-K
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°

4.2.2 試験結果

測定結果を図 4.1 に示す。目的とした赤色硫化水銀(Cinnabar) のみの回折ピークが確認され、その他の化合物の混在は認められなかった。

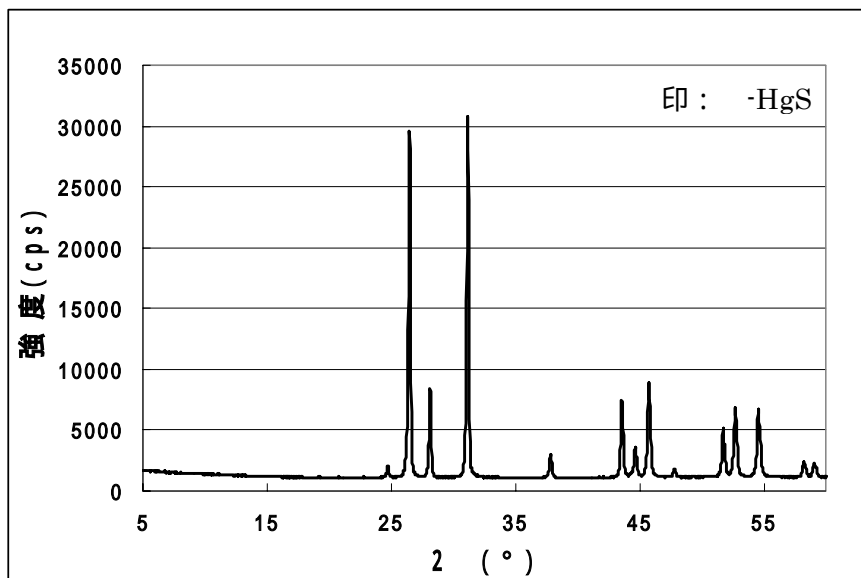


図 4.1 赤色沈殿の粉末X線回折測定結果

4.3 硫化廃液中の水銀濃度

4.3.1 試験方法および条件

水銀の硫化試験において、最も高い水銀転換率が得られた NaOH 濃度 16mass%、モル比 1 : 2.9 の試験条件にて得た回収る液中に残存する水銀を定量した。定量方法は、環境庁告示第 59 号(昭和 46 年)付表 1 に掲げる方法に拠った。

使用機器

還元気化式原子吸光装置：日本インスツルメンツ製 MD-1

4.3.2 試験結果

測定結果を以下に示す。廃液中には、高濃度の水銀の残存が認められた。

回収る液中の水銀定量結果：6300 (mg/L)

4.4 まとめ

「水銀の安定化処理方法の検討」では、安定化処理方法として、金属水銀から浸出性の低い赤色硫化水銀()への転換処理方法を選定した。そして、選定した転換方法に基づいて、実際に処理試験をビーカースケールにて行った。その結果、金属水銀に硫黄粉末を加え、NaOH 溶液中にて加温、混合する液相反応によって、比較的短時間(4 時間程度)で転換可能なことを確認した。このとき、転換後のろ別した廃液中には濃度約 0.6wt%の水銀の残存が認められ、廃液の再使用等の方策が必要と考えられた。

5．固型化体の作製および性能評価試験

セメント系材料を用いて，鉛および水銀の固型化性能評価を行った。

鉛については，2種類の低アルカリ性セメントを用い，硫化鉛試薬を模擬廃棄物として固型化した模擬固型化体を作製し，低アルカリ化による鉛の浸出抑制効果の評価を行った。また，鉛の浸出を抑制するための添加剤（無機系還元剤）による浸出抑制の効果もあわせて評価した。

一方，水銀については4種類のセメントを用いて水銀の固型化性能を評価した。そして，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（0.005mg/L）を下回る硫化水銀の混合割合の最大値を求めた。また，得られた結果より，水銀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。

5.1 鉛の浸出抑制試験（その1）

5.1.1 固型化体の作製

5.1.2 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	Rot.No.	特 性	銘 柄
硫化鉛	No.1	B.E.T.比表面積 0.60m ² / g	三津和化学薬品社製 純度 99%
硫化鉛	No.2	B.E.T.比表面積 0.53m ² / g	

(2) セメント

使用した低アルカリ性セメントを表 5.1.2 に示す。

表 5.1.2 低アルカリ性セメント

No	記号	固型化材種類	備考
1	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： シリカフェーム 10mass%混入)
2	HFSC	フライアッシュ高含有シリカフェームセメント	組成：(OPC20：シリカフェーム 20：分級フライアッシュ 60mass%混入)， シリカフェーム：マイクロシリカ 983-VSE (販売元：エルケムジャパン) 分級フライアッシュ：オノダスーパーフロー (販売元：太平洋セメント)

(3) 混練水

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。

5.1.3 試験水準

実施した試験水準を表 5.1.3 に示す。

表 5.1.3 試験水準

水準	セメント種類	模擬廃棄物	混合率*
1	LAC	硫化鉛	5
2			10
3			20
4			30
5	HFSC	硫化鉛	5
6			10
7			20
8			30
9			40

ここで，

* 模擬廃棄物

$$\text{混合率 (mass\%)} = \frac{\text{模擬廃棄物の重量}}{\text{全材料 (混練水 + セメント + 模擬廃棄物) の重量}}$$

5.1.4 予備試験

性能評価試験（本試験）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ため，配合選定予備試験を実施した。予備試験は，各々のセメント少量を用いて，所定量の模擬廃棄物（硫化鉛試薬）を添加混合後，混練を行い成形性（流動性）および材齢3日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。

(1) 予備試験の方法

セメントと，所定量の硫化鉛試薬とを添加混合した粉末に，混練水を加え，固型化体（約40mm × 約10mmH）を作製し，実際に混練時の成形性（流動性）と硬化状況を確認した。混練は，薬さじを用いて手練りによった。

(2) 混練手順

固型化材に所定量（混合率5，10，20，30，40mass%）の硫化鉛試薬を添加，練混ぜ水を投入して，薬さじにて混練を行い，混練直後の成形性（流動性）および材齢3日での硬化状況を確認した。直後の成形性（流動性）は，セメント量を一定（25g）とし，加える混練水量（水/セメント重量比，以下，水セメント比とする）の増減調整によった。硫化鉛試薬の添加方法は，事前にポリ袋内にてセメントと混合均一化させた。混練および成型は，ポリビーカ(100ml)内にて行った。これら手順を図5.1.1に示す。

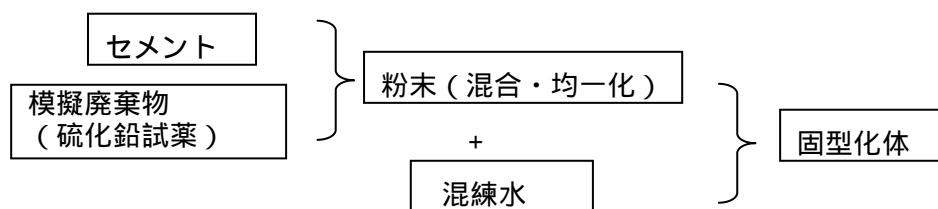


図 5.1.1 混練方法

(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 5.1.4 に、混練 3 日後の硬化状況の観察結果を付録 2 写真 1～9 に添付した。

なお、混練後の養生は LAC を用いた水準では 20 封かん養生、HFSC では 65 封かん養生とした。HFSC の水和反応は、比較的長期間に亘って緩やかに進みながら低アルカリ性を示す特性をもつため、本試験では、短期間(28 日)で低アルカリ化を促すため、65 養生とした。

表 5.1.4 試験水準および硬化状況結果

セメント	模擬廃棄物	混合率 (mass%)	水/セメント比	硬化状況観察		本試験 採用水準		
				混練直後	3 日後			
LAC	硫化鉛	5	0.4	流動性低い	硬化			
			0.5	成型性良好				
			0.6	ブリーディング有り				
		10	0.4	流動性低い	硬化			
			0.5	成型性良好				
			0.6	ブリーディング有り				
		20	0.5	流動性低い	硬化			
			0.6	成型性良好				
		30	0.6	流動性低い	硬化			
			0.7	成型性良好				
		HFSC	硫化鉛	5	0.4	混練不可	観察なし	
					0.5	流動性低い	硬化	
0.6	成型性良好				(65 養生)			
10	0.4			混練不可	観察なし			
	0.5			流動性低い	硬化			
	0.6			成型性良好	(65 養生)			
20	0.5			混練不可	観察なし			
	0.6			流動性低い	硬化			
	0.7			成型性良好	(65 養生)			
30	0.5			混練不可	観察なし			
	0.6			混練不可				
	0.7			流動性低い	硬化			
	0.8			成型性良好		(65 養生)		
40	0.7			混練不可	観察なし			
	0.8			流動性低い	硬化			
	0.9	成型可能	(65 養生)					

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 5.1.5 に示す。

表 5.1.5 選定した配合条件（本試験用）

固型化材	模擬廃棄物	混合率 (mass%)	水/セメント比
LAC	硫化鉛	5	0.5
		10	0.5
		20	0.6
		30	0.7
HFSC		5	0.6
		10	0.6
		20	0.7
		30	0.8
		40	0.9

5.1.5 本試験用の固型化体作製

(1) 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，ポリ袋内にてセメントと混合均一化させた。混練は，所定量の混練水を練り鉢に入れた後，均一化させた混合粉末を続けて加えて行った。配合条件は，各々のセメントについて，「5.1.4 固型化体の作製 予備試験（表 5.1.5 参照）」にて得られたものとした。

作製のフローを図 5.1.2 に，混練方法を図 5.1.3 に示す。

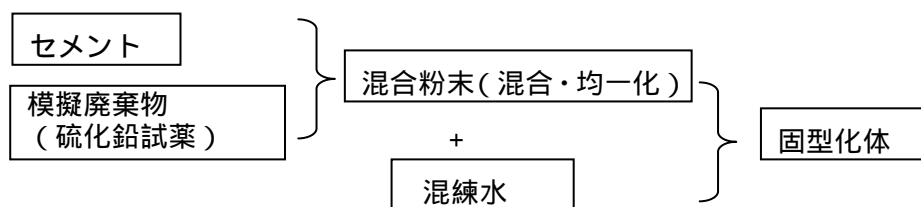


図 5.1.2 固型化体作製フロー

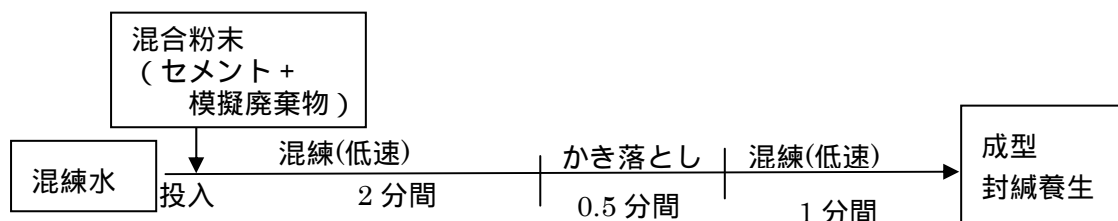


図 5.1.3 混練方法

(2) 成型・養生

混練後，セメントスラリーを型枠に流し込み，乾燥を防止するため型枠ごとポリ袋へ入れ密封して，所定の材齢まで封緘養生を行った。養生温度は LAC では 20 とし，HFSC では 65 とした。型枠はプラスチック製軽量型枠（50mm × 100mmH）を使用した。

5.1.6 試験項目および方法

(1) フロー値

模擬廃棄体作製時の成型性（流動性）を定量的に評価するため，セメントスラリーの混練直後フローを測定した。測定方法は，日本建築学会規格 JASS15 左官工事「M-103 セルフレベリング材の品質基準」フロー値試験方法に準じた。

(2) Pポート流下時間

模擬廃棄体作製時の成型性（流動性）を定量的に評価するため，セメントスラリーの混練直後の P ポート流下時間を測定した。測定方法は，土木学会規準 JSCE-F521「プレパックドコンクリートの注入モルタルの流動性試験方法（P ポートによる方法）」に準じた。

(3) 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。

(4) 割裂面の観察

模擬廃棄物（硫化鉛）の密度は比較的大きい。このため試験体作製時に材料分離（偏在）が懸念された。混合した模擬廃棄物の試験体中での均一性を確認するため，試験体割裂面の観察を行った。

観察方法は，混練後 28 日経過後の試験体について，縦方向の割裂断面の目視観

察に拠った。

(5) 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。試験材齢は、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本の試験体について、アンボンドキャッピング法(JIS A 1107 附属書)に拠った。なお、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。

使用機器 圧縮強度試験機 : 前川試験機製作所社製

(6) 鉛の浸出率

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）に準拠して鉛の浸出率の測定および pH 測定を行った。測定は、粉碎して 0.5～5 mm 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 0.45 μm 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。pH は pH メータにより測定し、鉛は ICP - AES（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

5.1.7 試験結果

(1) フロー値およびPポート流下時間

測定結果を表 5.1.6 に示す。LAC および HFSC とともに硫化鉛混合率が大きくなると、混練水/セメント+ 模擬廃棄物重量比（以下、水粉体比とする）が小さくなるため、フローが小さくなる傾向が見られた。

表 5.1.6 フロー値およびPポート流下時間

水準	固型化材	模擬廃棄物	混合率 (mass%)	フロー (mm)	Pポート流下時間
1	LAC	硫化鉛	5	122	25 秒
2			10	101	104 秒後に閉塞 水準 1 に比べ、スラリー粘性大。
3			20	102	106 秒後に閉塞 水準 2 と同程度のスラリー粘性。
4			30	103	202 秒後に閉塞 水準 2 および 3 に比べ、スラリー粘性大。
5	HFSC	硫化鉛	5	94	216 秒後に閉塞 水準 1 に比べ、スラリー粘性大。
6			10	76	150 秒後に閉塞 水準 5 に比べ、スラリー粘性大。
7			20	78	312 秒後に閉塞 水準 6 に比べ、スラリー粘性大。
8			30	73	76 秒後に閉塞 水準 6 に比べ、スラリー粘性大。
9			40	52	17 秒後に閉塞 水準 8 に比べ、スラリー粘性大。

(2) 硬化性状等の確認

観察結果を表 5.1.7 に示す。ひび割れが発生した HFSC 硫化鉛 40mass% 混合の水準を除いて、LAC および HFSC とともに、ひび割れの発生もなく硬化性状は良好であった。

表 5.1.7 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	LAC	硫化鉛	5	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
2			10	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
3			20	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
4			30	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
5	HFSC	硫化鉛	5	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
6			10	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
7			20	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
8			30	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
9			40	混練後 7 日後でひび割れ発生有り。

(3) 割裂面の観察

28 日経過後の試験体の割裂面観察写真を写真 5.1 ~ 5.9 に示す。試験体割裂面を観察した結果、硫化鉛の密度が比較的大きいことによる試験体下部への分離、偏在はなく、均一であった。



写真 5.1 LAC 硫化鉛 5%混合試験体の割裂面



写真 5.2 LAC 硫化鉛 10%混合試験体の割裂面



写真 5.3 LAC 硫化鉛 20%混合試験体の割裂面



写真 5.4 LAC 硫化鉛 30%混合試験体の割裂面



写真 5.5 HFSC 硫化鉛 5%混合試験体の割裂面



写真 5.6 HFSC 硫化鉛 10%混合試験体の割裂面



写真 5.7 HFSC 硫化鉛 20%混合試験体の割裂面



写真 5.8 HFSC 硫化鉛 30%混合試験体の割裂面



写真 5.9 HFSC 硫化鉛 40%混合試験体の割裂面

(4) 圧縮強度

材齢 7 日および 28 日の試験結果を図 5.1.4 ~ 5.1.5 および表 5.1.8 ~ 5.1.9 に示す。LAC, HFSC とともに, 硫化鉛混合率 30mass% 程度までの範囲で, 埋設告示に定められた一軸圧縮強度 1.47 MPa を上回る十分な強度が得られた。

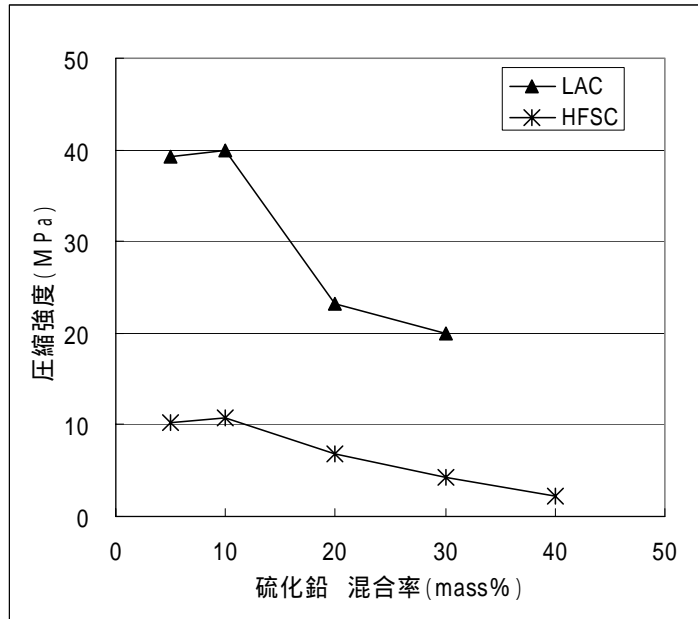


図 5.1.4 圧縮強度 (材齢 7 日)

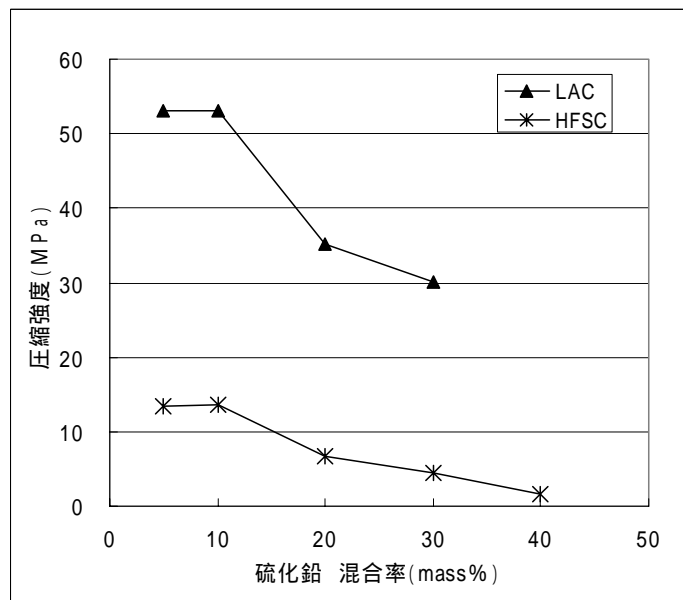


図 5.1.5 圧縮強度 (材齢 28 日)

表 5.1.8 LAC の圧縮強度試験結果

水準	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
1	5	1	41.94	39.2	47.49	53.0
		2	34.76		58.56	
		3	40.77		52.90	
2	10	1	43.76	40.0	41.14	53.1
		2	40.93		62.37	
		3	35.22		55.69	
3	20	1	27.38	23.2	37.00	35.1 *
		2	20.88		33.15	
		3	21.37		49.07 *	
4	30	1	21.26	20.0	29.63	30.1
		2	21.46		26.32	
		3	17.26		34.49	

* 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 5.1.9 HFSC の圧縮強度試験結果

水準	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
5	5	1	9.71	10.2	14.16	13.5
		2	10.37		13.88	
		3	10.40		12.57	
6	10	1	9.58	10.8	13.07	13.6
		2	12.17		14.18	
		3	10.57		13.49	
7	20	1	7.06	6.9	7.49	6.8
		2	7.63		5.90	
		3	5.90		7.11	
8	30	1	4.63	4.2	4.77	4.5
		2	3.56		4.39	
		3	4.55		4.43	
9	40	1	2.34	2.3	1.60	1.7
		2	2.19		1.73	
		3	2.41		1.66	

(5) 鉛の浸出率

試験結果を図 5.1.6 ~ 5.1.7 および表 5.1.10 ~ 5.1.11 に 結果のまとめを以下に示す。

LAC では、硫化鉛混合率が大きくなるにつれ鉛浸出量も大きくなったが、
 HFSC では、浸出量の増大は比較的小さくなった。LAC では混合率 5mass%、
 HFSC では 30mass%までで鉛浸出基準値(0.3mg/L)を満足した。
 浸出液 pH は、鉛浸出量の少なかった HFSC で低い傾向を示した。

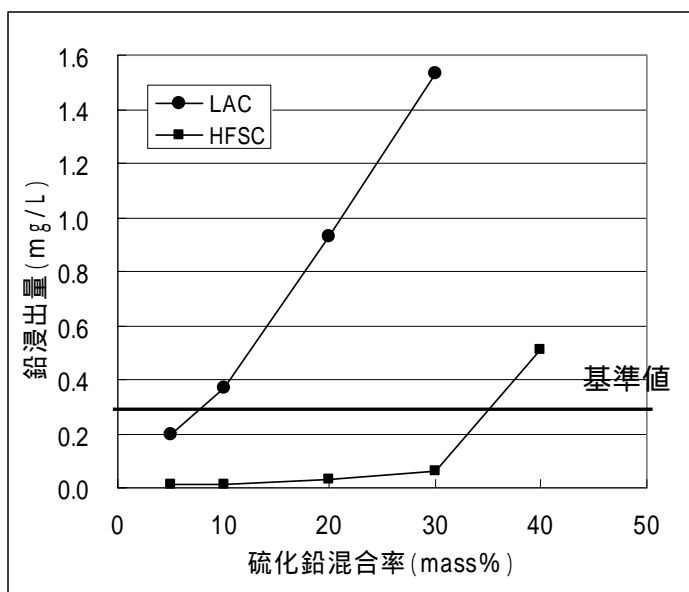


図 5.1.6 硫化鉛混合率と鉛浸出量の関係

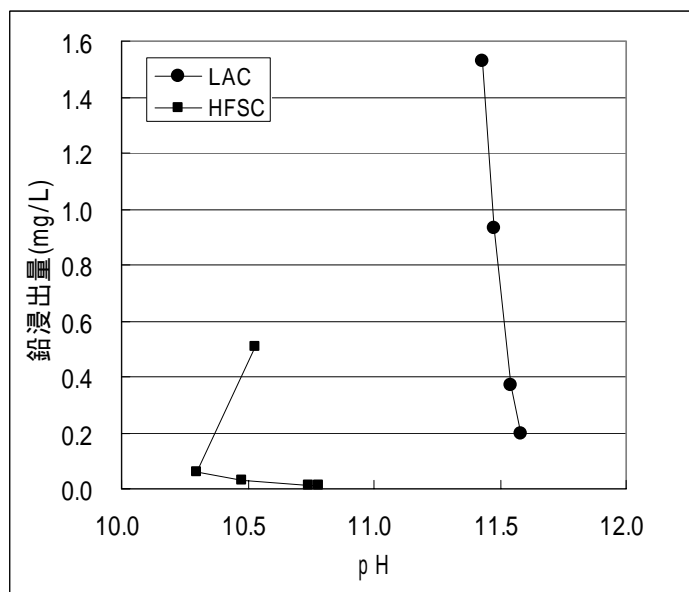


図 5.1.7 pH と鉛浸出量の関係

表 5.1.10 LAC の鉛浸出量（環告 13 号法）結果

水準	混合率	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
1	5	1	0.18	0.20	11.59	11.58	22.7	22.7
		2	0.22		11.57		22.6	
2	10	1	0.26	0.37	11.59	11.56	22.5	22.6
		2	0.47		11.53		22.6	
3	20	1	0.79	0.93	11.49	11.48	22.3	22.6
		2	1.07		11.47		22.8	
4	30	1	1.43	1.53	11.44	11.43	22.2	22.1
		2	1.62		11.42		22.0	

表 5.1.11 HFSC の鉛浸出量（環告 13 号法）結果

水準	混合率	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)		pH		温度()	
				平均		平均		平均
5	5	1	<0.01	<0.01	10.79	10.78	22.5	22.6
		2	<0.01		10.77		22.6	
6	10	1	<0.01	算出不可	10.75	10.74	22.3	22.4
		2	0.01		10.72		22.4	
7	20	1	0.02	0.03	10.44	10.48	22.3	22.2
		2	0.03		10.51		22.0	
8	30	1	0.06	0.06	10.30	10.30	22.3	22.3
		2	0.06		10.29		22.2	
9	40	1	0.55	0.51	10.57	10.53	21.6	21.5
		2	0.47		10.48		21.5	

5.1.8 考 察

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

硫化鉛混合率を 5～40mass%まで変化させて作製した模擬廃棄体の圧縮強度は、混合率の増大にともない低下傾向を示した。これは図 5.1.8 に示すように、成型性を確保するため、水/セメント比を増大させたことによる影響が主に大きいものと考えられる。

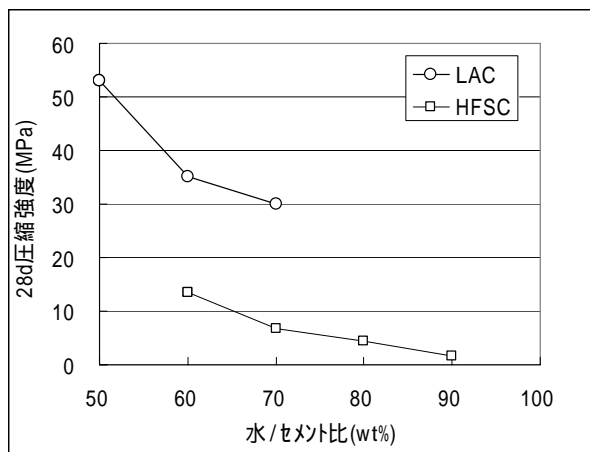


図 5.1.8 水/セメント比と 28d 圧縮強度

鉛浸出量への影響

昨年度、LAC を用いて実施した浸出試験の結果を図 5.1.9～5.1.10 に併せて示した(図中記号:LAC-0)。同配合条件にて作製した試験体(混合率 20, 30mass%)の浸出量に違いが見られた。その際、浸出液 pH は、浸出量が多い場合に高い傾向を示した。同一なセメントを用いた場合でも、試験体作製時の混練性(均一性)等の条件の違いにより、試験体の微細組織の差異を生じた可能性が考えられる。このため浸出液 pH の高低をもたらし、浸出量の違いを生じたものと推察される。

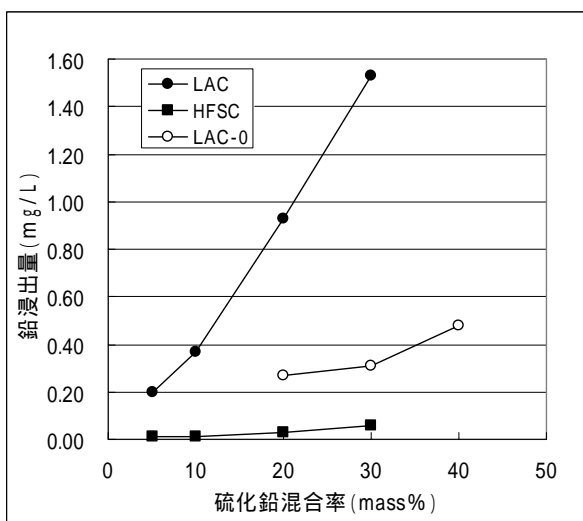


図 5.1.9 混合率と鉛浸出量

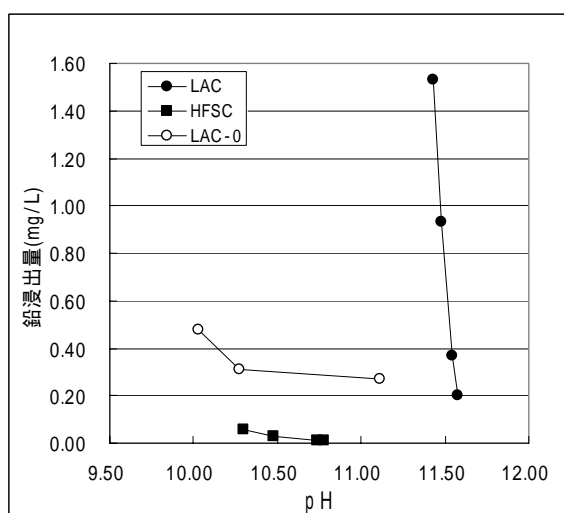


図 5.1.10 pH と浸出量

5.1.9 鉛の浸出抑制試験（その1）まとめ

2種類の低アルカリ性セメント(LAC, HFSC)を用いて、粉末状の硫化鉛試薬を模擬廃棄物として、混合率を変化させた固型化体を作製し、各種評価試験を行った。これにより、硫化鉛混合が固型化体物性に与える影響を把握するとともに、硫化鉛混合率上限の見極めを行った。得られた結果を以下にまとめる。

硫化鉛混合率を5～40mass%まで変化させて作製した模擬廃棄体の圧縮強度は、混合率の増大にともない低下傾向を示した。ただし、混合率30 mass%までであれば、埋設告示に定められた一軸圧縮強度 1.47 MPa を十分上回る強度が得られた。

鉛浸出量は、LAC に比べ HFSC において少なく、HFSC では硫化鉛混合率 30 mass%、LAC では混合率 5mass%までであれば、埋立基準値(0.3mg/L)を満足できた。

5.2 鉛の浸出抑制試験（その2）

「5.1 鉛の浸出抑制試験（その1）」において、HFSC を使用して固型化した模擬廃棄体の場合、最大で硫化鉛混合率 30mass%までの範囲内であれば鉛の埋立基準値(0.3mg/L)を満足する結果が得られた。一方、LAC を用いた場合には埋立基準値を満足するには、硫化鉛混合率は5 mass%までに留まった。そこで、さらなる鉛浸出抑制を目的として、3種類の無機系還元剤を添加した模擬廃棄体をそれぞれ作製し、これを評価して無機系還元剤の添加が物性へ及ぼす影響を把握した。

5.2.1 使用材料

「5.1.2 鉛の浸出抑制試験（その1）」と同じとした。

ただし、固型化材はLACのみとし、無機系還元剤は表5.2.1に示すような3種類を用いた。

表 5.2.1 無機系還元剤

No	記号	名称	銘柄
1	S	硫黄 (粉末状)	関東化学社製 純度 97%以上 (BET比表面積 0.24m ² /g)
2	Fe	還元鉄	関東化学社製 鹿1級(BET比表面積 0.07m ² /g)
3	FCl	塩化鉄() 4水和物	関東化学社製 JIS 特級試薬

5.2.2 試験水準

実施した試験水準を表5.2.2に示す。水/セメント比は、「5.1項 鉛の浸出抑制試験（その1）」での硫化鉛 30mass%混合と同じ0.7とした。還元剤添加率は、セメントに対する重量割合（外割り）とした。

表 5.2.2 鉛の浸出抑制試験（その2）水準

水準	固型化材	模擬廃棄物	模擬廃棄物混合率*	水/セメント比	還元剤種類	添加率(mass%)
4-1	LAC	硫化鉛	30	0.7	硫黄	3
4-2					還元鉄	
4-3					塩化鉄	

5.2.3 固型化体の作製方法

「5.1 鉛の浸出抑制試験（その1）」における固型化体作製方法と同じとした。

5.2.4 試験項目および方法

「5.1.6 試験項目および方法」と同じとした。

5.2.5 試験結果

(1) 硬化性状等の確認

観察結果を表 5.2.3 に示す。

表 5.2.3 硬化性状等の観察結果

水準	固型化材	硫化鉛混合率 (mass%)	還元剤	観察結果
4-1	LAC	30	硫黄	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
4-2			還元鉄	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
4-3			塩化鉄 ()	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。

(2) 割裂面の観察

28 日経過後の試験体の割裂面観察写真を写真 5.10～5.12 に示す。試験体割裂面を観察した結果、硫化鉛の密度が比較的大きいことによる試験体下部への分離、偏在はなく、均一であった。ただし、添加した還元剤 3 種類のうち、硫黄粉末を添加した試験体に、硫黄粉末の凝集物が見られた。



写真 5.10 LAC 硫化鉛 30% - 硫黄添加の試験体割裂面



写真 5.11 LAC 硫化鉛 30% - 還元鉄添加の試験体割裂面



写真 5.12 LAC 硫化鉛 30% - 塩化鉄()添加の試験体割裂面

(3) 圧縮強度

試験結果を図 5.2.1 および表 5.2.4 に示す。なお、図には還元剤無添加の結果も併記した。還元剤添加による圧縮強度低下は、塩化鉄()を除いて見られなかった。

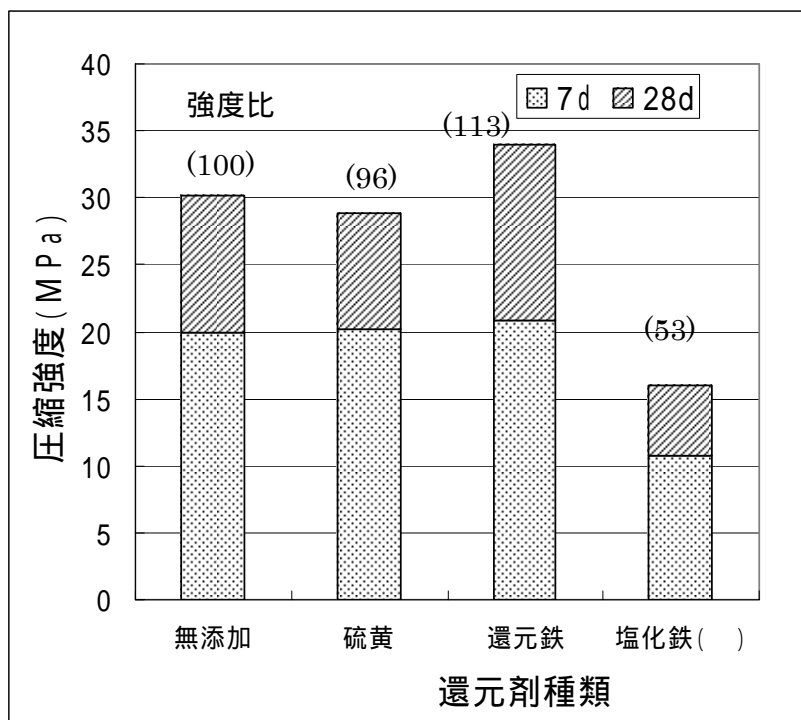


図 5.2.1 還元剤種類と圧縮強度 (硫化鉛 30mass% 混合)

表 5.2.4 LAC の圧縮強度 (還元剤添加)

水準	固型化材	還元剤種類	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
4-1	LAC	硫黄	1	19.77	20.2	25.23	28.9
			2	21.39		29.19	
			3	19.58		32.22	
4-2	LAC	還元鉄	1	20.98	20.8	33.38	34.0
			2	20.74		34.07	
			3	20.78		34.45	
4-3	LAC	塩化鉄()	1	10.48	10.8	15.99	16.0
			2	11.25		16.25	
			3	10.77		15.87	

(3) 鉛の浸出率

試験結果を図 5.2.2 および表 5.2.5 に示す。なお、図には還元剤無添加の結果も併記した。還元剤添加によって鉛の浸出は抑制された。なかでも塩化鉄()の添加では最も抑制され、浸出基準値(0.3mg/L)を下回った。

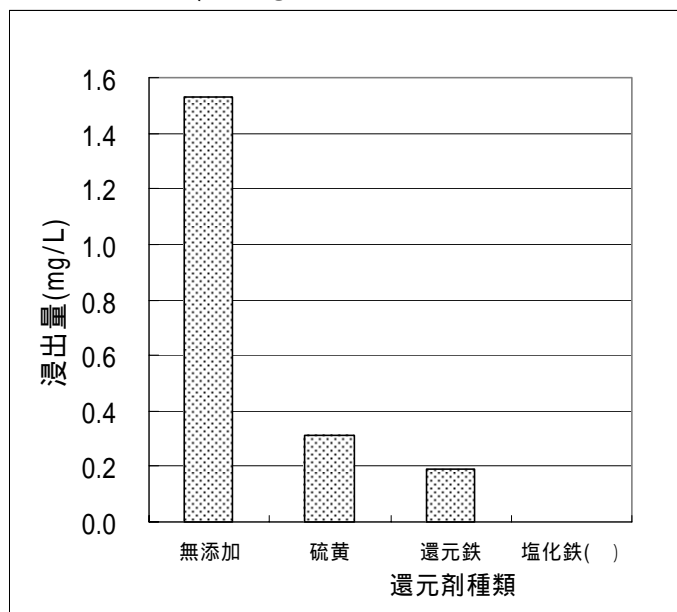


図 5.2.2 還元剤と浸出量

表 5.2.5 還元剤種類と浸出量 (環告 13 号法) 結果

水準	固型化材	還元剤種類	試験体 No.	鉛浸出量(mg / L)	
				平均	
4-1	LAC	硫黄	1	0.28	0.31
			2	0.33	
4-2	LAC	還元鉄	1	0.19	0.19
			2	0.19	
4-3	LAC	塩化鉄()	1	<0.01	<0.01
			2	<0.01	

水準	還元剤種類	試験体 No.	pH		温度 ()		Eh(mV)		温度 ()	
			平均		平均		平均		平均	
4-1	硫黄	1	11.53	11.52	22.2	22.1	198	201	21.3	21.3
		2	11.51		21.9		203		21.3	
4-2	還元鉄	1	11.53	11.54	22.1	22.0	200	200	21.2	21.3
		2	11.54		21.9		200		21.4	
4-3	塩化鉄()	1	11.06	11.07	22.1	22.1	226	225	21.5	21.5
		2	11.07		22.1		223		21.5	

5.2.6 考 察

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

還元剤の添加による強度への影響は少なく，塩化鉄()添加のみに強度低下が見られた。

鉛浸出量への影響

還元剤の添加によって浸出量は低減し，なかでも塩化鉄()の添加では浸出基準値(0.3mg/L)を下回った。その際pHは，図5.2.3および図5.2.4に示すように塩化鉄()添加で最も低い値を示し，還元剤添加下においてもpHが低い方が浸出量の抑制に有効であることがわかった。

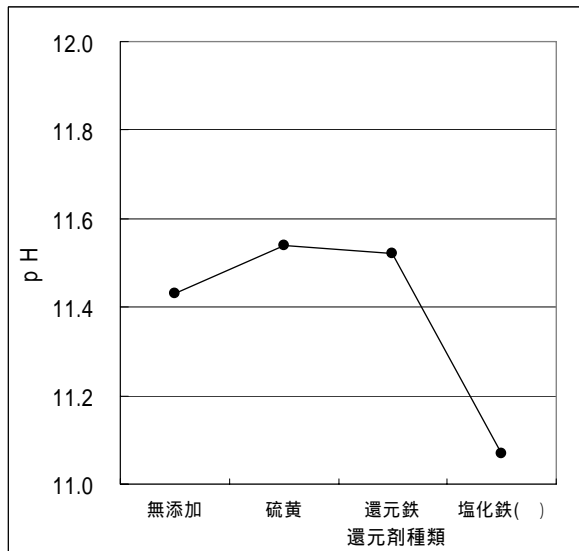


図 5.2.3 還元剤種類とpH

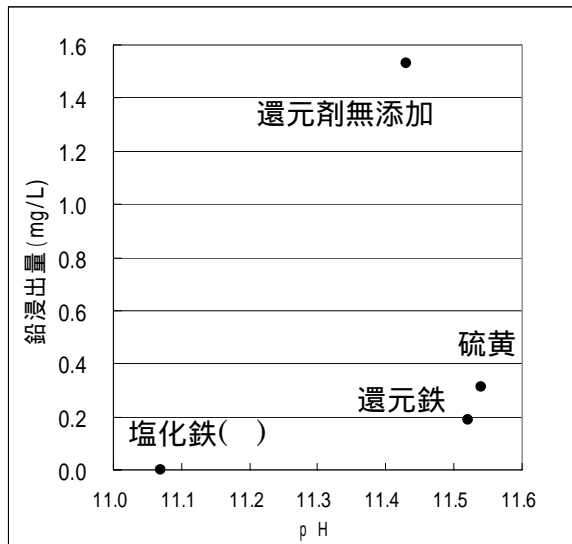


図 5.2.4 pHと鉛浸出量

5.2.7 鉛の浸出抑制試験（その2）まとめ

鉛の浸出抑制を目的として、低アルカリ性セメント(LAC)に無機系還元剤をセメント重量に対して 3mass%一定添加して、硫化鉛混合率 30mass%とした模擬廃棄体を作製して浸出挙動を調べた。得られた結果を以下に要約する。

還元剤添加による圧縮強度への影響は、塩化鉄()を除いて見られなかった。
還元剤添加による浸出抑制効果は、還元剤種類によって異なり、無添加での浸出量 1.53mg/L に対して、塩化鉄()の添加では浸出基準値以下とすることができた。

5.3 水銀の固型化性能評価試験

4種類のセメントを用いて固型化体を作製し、各セメントの性能評価を行った。

5.3.1 固型化体の作製

5.3.2 使用材料

(1) 模擬廃棄物

使用した模擬廃棄物は、表 5.3.1 に示す粉末状試薬とした。

表 5.3.1 模擬廃棄物

化合物名	Rot.No.	特 性	銘 柄
硫化第二水銀	No.1	B.E.T.比表面積 0.33m ² / g	三津和化学薬品社製
硫化第二水銀	No.2	B.E.T.比表面積 0.35m ² / g	純度 98%

(2) セメント

使用したセメントを表 5.3.2 に示す。

表 5.3.2 セメント

No	記 号	セメント種類	備 考
1	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	HFSC	フライアッシュ高含有シリカフュームセメント	組成：(OPC20：シリカフューム 20：分級フライアッシュ 60mass%混入)， シリカフューム：マイクロシリカ 983-VSE (販売元：エルケムジャパン) 分級フライアッシュ：オノダスーパーフロー (販売元：太平洋セメント)

(3) 混練水

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。

5.3.3 試験水準

実施した試験水準を表 5.3.3 に示す。

一般的に高アルカリ性を呈するセメント系材料での固型化は、少量の硫化水銀の分解（溶解）を促すことが考えられ、浸出懸念があった。そこでまず、浸出特性を把握するため、種類(アルカリ度)の異なるセメント4種を用いて試験を行うこととした。したがって、比較的高アルカリ性を呈する OPC、BC では硫化水銀の混合最大量を 5 mass%まで、低アルカリ性セメントである LAC および HFSC では最大量を 10 mass%までを第 1 ステップとして試験し、浸出が見られない場合、続いて、混合率 30mass%および 40 mass%と混合率を増加させて試験して、混合率の上限を見極めた。

表 5.3.3 試験水準

水準	セメント	模擬廃棄物	混合率* (mass%)
1	OPC	硫化水銀	1
2			3
3			5
4			30
5			40
6	BC		1
7			3
8			5
9			30
10	LAC		3
11			5
12			10
13			30
14	HFSC		3
15			5
16			10
17			30

ここで、

$$* \text{ 模擬廃棄物混合率 (mass\%) } = \frac{\text{模擬廃棄物の重量}}{\text{全材料 (混練水 + セメント + 模擬廃棄物) の重量}}$$

5.3.4 予備試験

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、各々のセメント少量を用いて、所定量の模擬廃棄物（硫化水銀試薬）を添加混合後、混練を行い、成形性（流動性）および材齢3日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。

（1）予備試験の方法

セメントと、所定量の硫化水銀試薬とを添加混合した粉末に、混練水を加え、固型化体（約40mm × 約10mmH）を作製し、実際に混練時の成形性（流動性）と硬化状況を確認した。混練は、薬さじを用いて手練りによった。

（2）混練手順

各材料の所定量を計量後、混練水にセメントと硫化水銀試薬の混合粉末を添加投入し、薬さじにて混練を行い混練直後の成形性（流動性）および材齢3日での硬化状況を確認した。直後の成形性（流動性）は、セメント量を一定（25g）とし、加える混練水量（水セメント比）の増減によった。硫化水銀試薬の添加方法は、事前にポリ袋内にてセメントと混合均一化させた。混練および成型は、ポリビーカー（100ml）内にて行った。手順は、前述「5.1.4 予備試験の方法」と同じとした（図5.1.1 参照）。

(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 5.3.4 に、混練 3 日後の硬化状況の観察結果を付録 2 写真 10～26 に添付した。

なお、混練後の養生は OPC、BC、LAC を用いた水準では 20 封かん養生、HFSC では 65 封かん養生とした。

表 5.3.4 試験水準および硬化状況結果

セメント	模擬廃棄物	混合率 (mass%)	水/セメント比	硬化状況観察		本試験採用水準
				混練直後	3 日後	
OPC	硫化水銀 (Rot. No1)	1	0.3	混練不可	観察なし	
			0.4	成型性良好	硬化	
			0.5	ブリーディング有り		
		3	0.4	成型性良好	硬化	
			0.5	ブリーディング有り		
		5	0.4	成型性良好	硬化	
	0.5		ブリーディング有り			
	硫化水銀 (Rot. No2)	30	0.5	成型性良好	硬化	
			0.6	ブリーディング有り		
		40	0.5	流動性低い		
0.6			成型性良好			
BC	硫化水銀 (Rot. No1)	1	0.3	混練不可	観察なし	
			0.4	流動性低い	硬化	
			0.5	成型性良好		
		3	0.4	流動性低い	硬化	
			0.5	成型性良好		
		5	0.4	流動性低い	硬化	
	0.5		成型性良好			
	(Rot. No2)	30	0.5	流動性低い	硬化	
			0.6	成型性良好		
	LAC	硫化水銀 (Rot. No1)	3	0.4	流動性低い	硬化
0.5				成型性良好		
0.6				ブリーディング有り		
5			0.4	流動性低い	硬化	
			0.5	成型性良好		
			0.6	ブリーディング有り		
10		0.4	流動性低い	硬化		
		0.5	成型性良好			
		0.6	ブリーディング有り			
(Rot. No2)		30	0.5	流動性低い	硬化	
	0.6		成型性良好			

H F S C	硫化 水銀 (Rot. No1)	3	0.5	流動性低い	硬化 (65 養生)	
			0.6	成型性良好		
		5	0.5	流動性低い	硬化 (65 養生)	
			0.6	成型性良好		
		10	0.5	流動性低い	硬化 (65 養生)	
			0.6	成型性良好		
	(Rot. No2)	30	0.6	流動性低い	硬化 (65 養生)	
			0.7	成型性良好		

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 5.3.5 に示す。

表 5.3.5 選定した配合条件（本試験用）

固型化材	模擬 廃棄物	混合率 (mass%)	水/セメント比
OPC	硫化水銀	1	0.4
		3	
		5	
		30	0.5
		40	0.6
BC		1	0.5
		3	
		5	
		30	0.6
LAC		3	0.5
	5		
	10		
	30	0.6	
HFSC	3	0.6	
	5		
	10		
	30	0.7	

5.3.5 本試験用の固型化体作製

(1) 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、ポリ袋内にてセメントと混合均一化させた。混練は、所定量の混練水を練り鉢に入れた後、均一化させた混合粉末を続けて加えて行った。配合条件は、各々の固型化材について、「5.3.4 予備試験（表 5.3.5 参照）」にて得られたものとした。

作製のフローを図 5.3.1 に、混練方法を図 5.3.2 に示す。

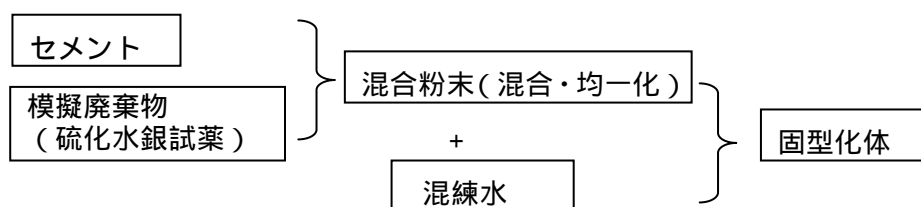


図 5.3.1 固型化体作製フロー

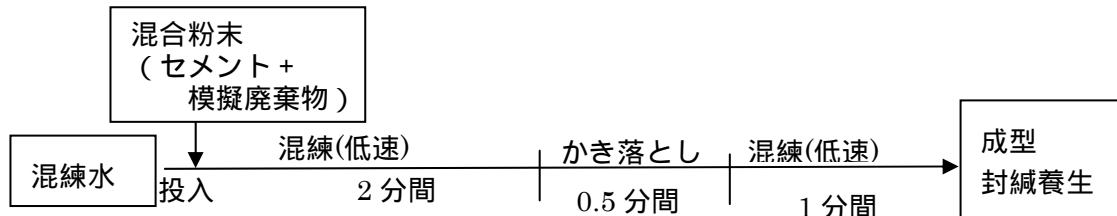


図 5.3.2 混練方法

(2) 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所定の材齢まで封かん養生を行った。なお、混練後の養生は OPC、BC、LAC では 20 封かん養生、HFSC では 65 封かん養生とした。HFSC の水和反応は、比較的長期間に亘って緩やかに進みながら低アルカリ性を示す特性をもつため、本試験では、短期間(28 日)で低アルカリ化を促すため、65 養生とした。型枠はプラスチック製軽量型枠 (50mm × 100mmH) を使用した。

5.3.6 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) 割裂面の観察

混合した模擬廃棄物（硫化水銀）は、密度 $8.09(\text{g}/\text{dm}^3, 20^\circ\text{C})$ と比較的大きい。このため、試験体作製時に材料分離（偏在）が懸念された。混合した模擬廃棄物の試験体中での均一性を確認するため、試験体割裂面の観察を行った。

観察方法は、混練後 28 日経過後の試験体について、縦方向の割裂断面の目視観察に拠った。

(3) 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。試験材齢は、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 本の試験体についてアンボンドキャッピング法（JIS A 1107 附属書）に拠った。なお、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。

使用機器 圧縮強度試験機 : 前川試験機製作所社製

(4) 水銀の浸出率

環境庁告示第 13 号(昭和 48 年)「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）に準拠して総水銀の浸出率の測定を行った。総水銀の定量方法は、環境庁告示第 59 号(昭和 46 年)付表 1 に掲げる方法に拠った。また浸出液 pH、Eh（酸化還元電位）の測定を行った。pH は pH メータ、Eh は酸化還元電位計(ORP 計)により測定した。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

酸化還元電位計 : 堀場製作所社製 KCl-Ag/AgCl 電極使用

還元気化式原子吸光装置 : 日本インスツルメンツ社製 MD-1 型

5.3.7 試験結果

(1) フロー値およびPポート流下時間

測定結果を表 5.3.6 に示す。

硫化水銀 30mass%混合では，フローは HFSC < OPC < LAC < BC の順に大きくなり，HFSC では水/セメント比が 0.7 と大きいにもかかわらず，フローが最小を示した。セメントの比表面積が大きいことによる影響と考えられる。

表 5.3.6 フロー値およびPポート流下時間

水準	セメント	模擬廃棄物	混合率 (mass%)	フロー (mm)	Pポート流下時間
1	OPC	硫化水銀	30	95	試験実施なし
2	BC			116	
3	LAC			107	
4	HFSC			91	
5	OPC	硫化水銀	40	104	36 秒

(2) 硬化性状等の確認

観察結果を表 5.3.7 に示す。28 日経過後の試験体にひび割れの発生は見られなかった。

表 5.3.7 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	硫化水銀	1	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
2			3	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
3			5	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
4			30	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
5			40	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
6	BC	硫化水銀	1	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
7			3	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
8			5	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
9			30	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
10	LAC	硫化水銀	3	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
11			5	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
12			10	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
13			30	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
14	HFSC	硫化水銀	3	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
15			5	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
16			10	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。
17			30	硬化性状良好。混練後 28 日後でひび割れ発生なし。

(3) 割裂面の観察

28 日経過後の試験体の割裂面観察写真を写真 5.13～5.29 に示す。試験体割裂面を観察した結果、硫化水銀の密度が比較的大きいことによる試験体下部への分離、偏在はなく、均一であった。



写真 5.13 OPC 硫化水銀 1%混合試験体の割裂面



写真 5.14 OPC 硫化水銀 3%混合試験体の割裂面



写真 5.15 OPC 硫化水銀 5%混合試験体の割裂面



写真 5.16 OPC 硫化水銀 30%混合試験体の割裂面



写真 5.17 OPC 硫化水銀 40%混合試験体の割裂面



写真 5.18 BC 硫化水銀 1 % 混合試験体の割裂面



写真 5.19 BC 硫化水銀 3 % 混合試験体の割裂面



写真 5.20 BC 硫化水銀 5 % 混合試験体の割裂面



写真 5.21 BC 硫化水銀 30%混合試験体の割裂面



写真 5.22 LAC 硫化水銀 3%混合試験体の割裂面



写真 5.23 LAC 硫化水銀 5%混合試験体の割裂面



写真 5.24 LAC 硫化水銀 10%混合試験体の割裂面



写真 5.25 LAC 硫化水銀 30%混合試験体の割裂面



写真 5.26 HFSC 硫化水銀 3%混合試験体の割裂面



写真 5.27 HFSC 硫化水銀 5%混合試験体の割裂面



写真 5.28 HFSC 硫化水銀 10%混合試験体の割裂面



写真 5.29 HFSC 硫化水銀 30%混合試験体の割裂面

(4) 圧縮強度

材齢 7 日および 28 日の試験結果を図 5.3.3 ~ 5.3.4 および表 5.3.8 ~ 5.3.11 に、結果のまとめを以下に示す。

各セメントともに、材齢 7 日で埋設告示に定められた一軸圧縮強度 1.47 MPa を上回る十分な強度が得られた。

セメント種類の比較では、HFSC < BC < LAC < OPC の順に大きくなった。混練成型するため、設定した水 / セメント比の影響を受けたものと考えられる。

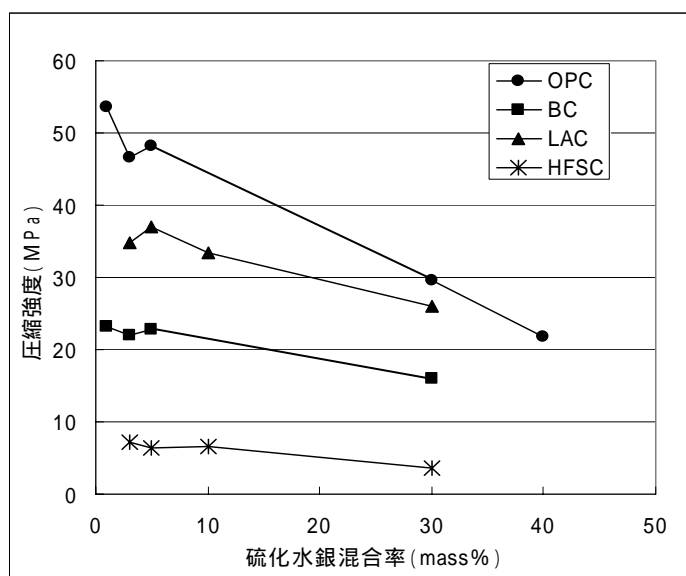


図 5.3.3 圧縮強度 (材齢 7 日)

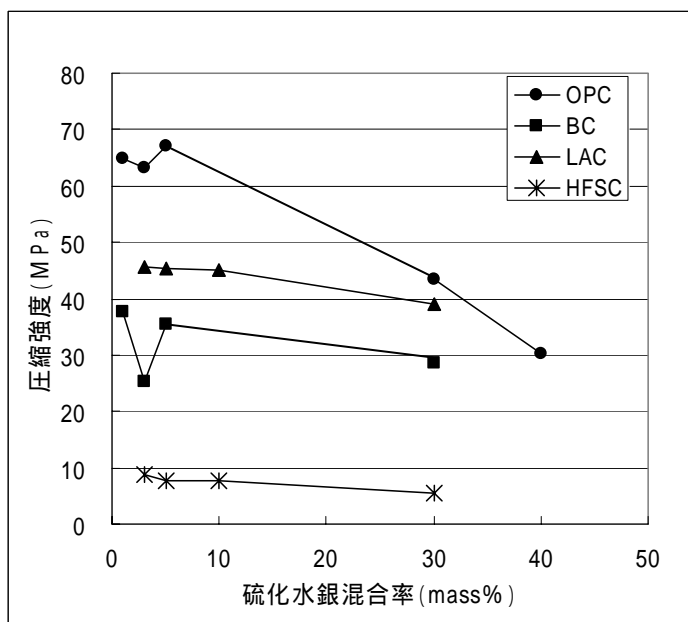


図 5.3.4 圧縮強度 (材齢 28 日)

表 5.3.8 OPC 硫化水銀混合の圧縮強度

水準	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
1	1	1	53.28	53.6	67.40	65.0
		2	52.08		35.34 *	
		3	55.58		62.50	
2	3	1	45.57	46.7	68.88	63.2
		2	47.89		62.69	
		3	46.73		58.00	
3	5	1	48.29	48.3	68.39	67.0
		2	46.34		67.92	
		3	50.18		64.65	
4	30	1	49.46 *	29.7	43.76	43.3
		2	29.22		41.91	
		3	30.21		44.22	
5	40	1	19.85	21.8	29.42	30.3
		2	22.86		31.11	
		3	22.71		30.50	

* 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 5.3.9 BC 硫化水銀混合の圧縮強度

水準	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
6	1	1	22.52	23.3	36.85	37.7
		2	24.01		38.07	
		3	23.22		38.17	
7	3	1	22.00	22.0	26.48	25.4
		2	25.10		24.26	
		3	18.91		36.60 *	
8	5	1	23.83	22.9	36.66	35.6
		2	24.21		40.01	
		3	20.73		30.14	
9	30	1	17.45	16.0	28.33	28.7
		2	12.85		28.18	
		3	17.64		29.44	

表 5.3.10 LAC 硫化水銀混合の圧縮強度

水準	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
10	3	1	33.22	34.9	46.43	45.5
		2	36.80		49.04	
		3	34.62		41.11	
11	5	1	34.17	37.1	46.48	45.4
		2	38.97		39.45	
		3	38.24		50.20	
12	10	1	34.85	33.4	44.77	45.0
		2	34.11		46.24	
		3	31.34		43.93	
13	30	1	26.33	26.0	39.94	39.0
		2	26.05		37.89	
		3	25.58		39.14	

表 5.3.11 HFSC 硫化水銀混合の圧縮強度

水準	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
14	3	1	7.17	7.3	9.23	8.8
		2	7.78		7.87	
		3	6.80		9.16	
15	5	1	6.40	6.4	7.75	7.8
		2	6.54		8.37	
		3	6.34		7.41	
16	10	1	6.31	6.7	7.73	7.7
		2	6.78		8.12	
		3	6.87		7.18	
17	30	1	3.72	3.6	5.38	5.5
		2	3.57		5.20	
		3	3.64		5.82	

(5) 水銀の浸出率

試験結果を表 5.3.12 ~ 5.3.15 に、結果のまとめを以下に示す。なお、酸化還元電位(Eh)は、測定指示値を標準水素電極電位へ換算の上、表記した。

水銀の浸出量は、セメント種類による差異は見られず、全て基準値(5 μg/L)を満足した。

pH は HFSC < LAC < BC, OPC の順に高く、Eh は OPC, BC < LAC < HFSC の順に高くなる傾向を示したが、浸出量との関係は明確ではなかった。

表 5.3.12 OPC の水銀浸出量 (環告 13 号法) 結果

水準	混合率 (mass%)	試験体 No.	水銀浸出量 (μg/L)	
				平均
1	1	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	
2	3	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	
3	5	1	0.6	算出不可
		2	< 0.5	
4	30	1	0.5	0.55
		2	0.6	
5	40	1	3.9	2.95
		2	2.0	

< 0.5(μg/L) : 定量下限値未満

水準	混合率 (mass%)	試験体 No.	pH		温度 ()		Eh(mV)		温度 ()	
				平均		平均		平均		平均
1	1	1	12.56	12.58	22.4	22.5	159	160	23.1	23.2
		2	12.59		22.5		161		23.2	
2	3	1	12.57	12.59	22.7	22.9	160	160	23.2	23.3
		2	12.60		23.1		159		23.4	
3	5	1	12.56	12.57	23.0	23.1	165	165	23.1	23.2
		2	12.57		23.1		164		23.2	
4	30	1	12.63	12.64	21.5	21.9	171	171	22.3	22.5
		2	12.65		22.2		171		22.6	
5	40	1	12.61	12.62	21.3	21.3	168	167	21.2	21.3
		2	12.62		21.2		165		21.4	

表 5.3.13 BC の水銀浸出量 (環告 13 号法) 結果

水準	混合率 (mass%)	試験体 No.	水銀浸出量 ($\mu\text{g/L}$)	
				平均
6	1	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	
7	3	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	
8	5	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	
9	30	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	

< 0.5($\mu\text{g/L}$) : 定量下限値未満

水準	混合率 (mass%)	試験 体 No.	pH		温度 ()		Eh(mV)		温度 ()	
				平均		平均		平均		平均
6	1	1	12.37	12.38	22.7	22.9	167	166	23.0	23.2
		2	12.39		23.1		164		23.3	
7	3	1	12.39	12.39	22.9	23.0	167	167	23.3	23.3
		2	12.38		23.0		166		23.2	
8	5	1	12.34	12.35	22.9	23.0	166	162	23.1	23.1
		2	12.36		23.1		157		23.0	
9	30	1	12.37	12.40	21.7	21.7	183	179	22.6	22.4
		2	12.43		21.7		175		22.2	

表 5.3.14 LAC の水銀浸出量（環告 13 号法）結果

水準	混合率 (mass%)	試験体 No.	水銀浸出量 ($\mu\text{g/L}$)	
				平均
10	3	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	
11	5	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	
12	10	1	0.7	算出不可
		2	< 0.5	
13	30	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	

< 0.5($\mu\text{g/L}$) : 定量下限値未満

水準	混合率 (mass%)	試験 体 No.	pH		温度 ()		Eh(mV)		温度 ()	
				平均		平均		平均		平均
10	3	1	11.33	11.36	22.9	22.9	216	190	22.8	23.0
		2	11.39		22.9		164		23.2	
11	5	1	11.36	11.36	22.8	22.8	144	168	23.1	23.1
		2	11.35		23.7		192		23.0	
12	10	1	11.36	11.37	23.1	23.1	189	177	23.2	23.2
		2	11.37		23.1		164		23.1	
13	30	1	11.55	11.54	21.6	21.6	214	213	22.4	22.4
		2	11.53		21.6		212		22.3	

表 5.3.15 HFSC の水銀浸出量 (環告 13 号法) 結果

水準	混合率 (mass%)	試験体 No.	水銀浸出量 ($\mu\text{g/L}$)	
				平均
14	3	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	
15	5	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	
16	10	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	
17	30	1	< 0.5	< 0.5
		2	< 0.5	

< 0.5($\mu\text{g/L}$) : 定量下限値未満

水準	混合率 (mass%)	試験 体 No.	pH		温度 ()		Eh(mV)		温度 ()	
				平均		平均		平均		平均
14	3	1	10.63	10.62	23.1	23.2	236	243	23.4	23.4
		2	10.61		23.2		250		23.3	
15	5	1	10.60	10.61	23.2	23.1	256	258	23.3	23.3
		2	10.61		23.0		259		23.2	
16	10	1	10.63	10.64	22.8	22.9	264	262	23.2	23.2
		2	10.65		22.9		260		23.2	
17	30	1	10.85	10.84	21.6	21.6	272	272	22.5	22.4
		2	10.83		21.6		271		22.3	

5.3.8 考 察

得られた結果からの考察を以下に示す。

セメント種類による一軸圧縮強度への影響

硫化水銀混合率の圧縮強度への影響は比較的小さく、各セメントともに材齢 7 日で埋設告示に定められた一軸圧縮強度 1.47 MPa を上回る十分な強度が得られた。セメント種類の比較では、強度は HFSC < LAC < BC < OPC の順に大きくなった。混練成型するため、設定した水 / セメント比の影響を受けたものと考えられる。

セメント種類による鉛浸出量への影響

セメント種類の違いによる水銀浸出量への影響は少なく、全てのセメントについて、浸出基準値 (0.005mg/L) を満足できた。また、水銀浸出量と浸出液 pH あるいは Eh (酸化還元電位) とには明確な関係は見られなかった。

5.3.9 水銀の固型化性能評価試験まとめ

4種類のセメントを用いて、硫化水銀試薬を固型化体全重量の5～40mass%(内割り)となるよう添加混合した固型化体を作製し、各種性能評価試験を行った。これによりセメント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。

硫化水銀混合率の圧縮強度への影響は小さく、検討した4種類すべてのセメントともに材齢7日で埋設告示に定められた一軸圧縮強度1.47 MPaを上回る十分な強度が得られた。セメント種類の比較では、強度はHFSC < LAC < BC < OPCの順に大きくなった。混練成型するため、設定した水/セメント比の影響を受けたものと考えられる。

セメント種類の違いによる水銀浸出量への影響は少なく、全てのセメントについて、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(0.005mg/L)を満足できた。また、水銀浸出量と浸出液pHあるいはEh(酸化還元電位)とは明確な関係は見られなかった。

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，水銀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，金属水銀から硫化水銀（赤色粉末状）へ安定化する転換工程と，転換後の硫化水銀を固型化，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。

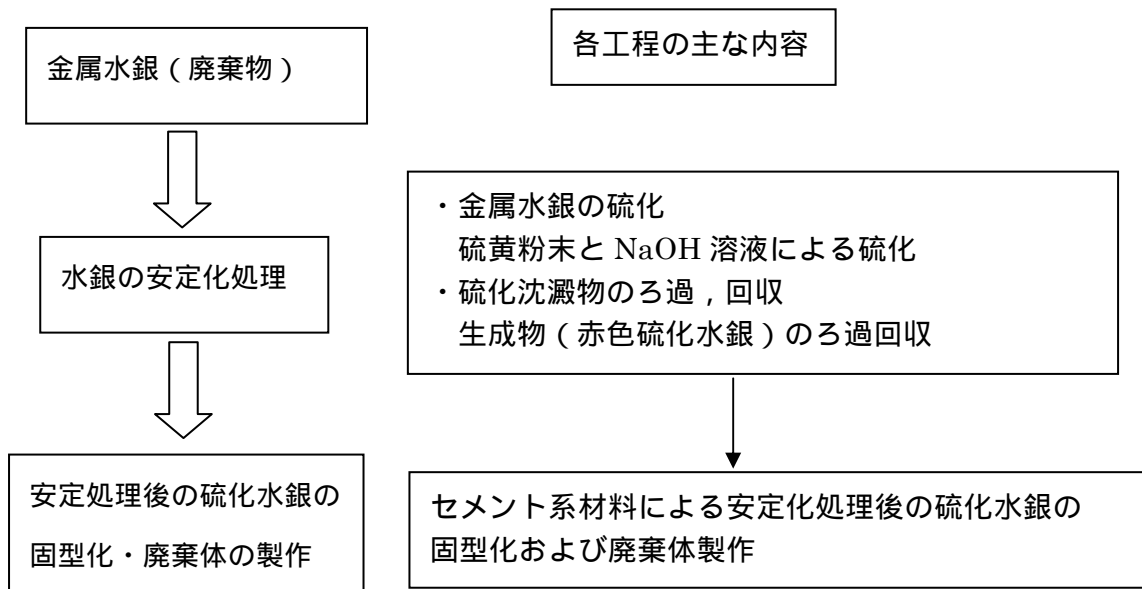


図 6.1 水銀含有廃棄物の処理フロー

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、「核燃料物質等の埋設に関する措置等に係る技術的細目を定める告示」、「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：水銀浸出量 0.005mg/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の一例は、以下の通りである。

本試験結果から得られた固型化条件（一例）

セメント種類：普通ポルトランドセメント（OPC）

廃棄物の形態：硫化水銀 赤色粉末状

水 / セメント比：0.6

廃棄物の混合率：40mass%（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 2.45g/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水銀量(196kg)を得た。そして、硫化水銀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。算出には 4.1.3 項および 5.3.7 項での試験結果を用いた。

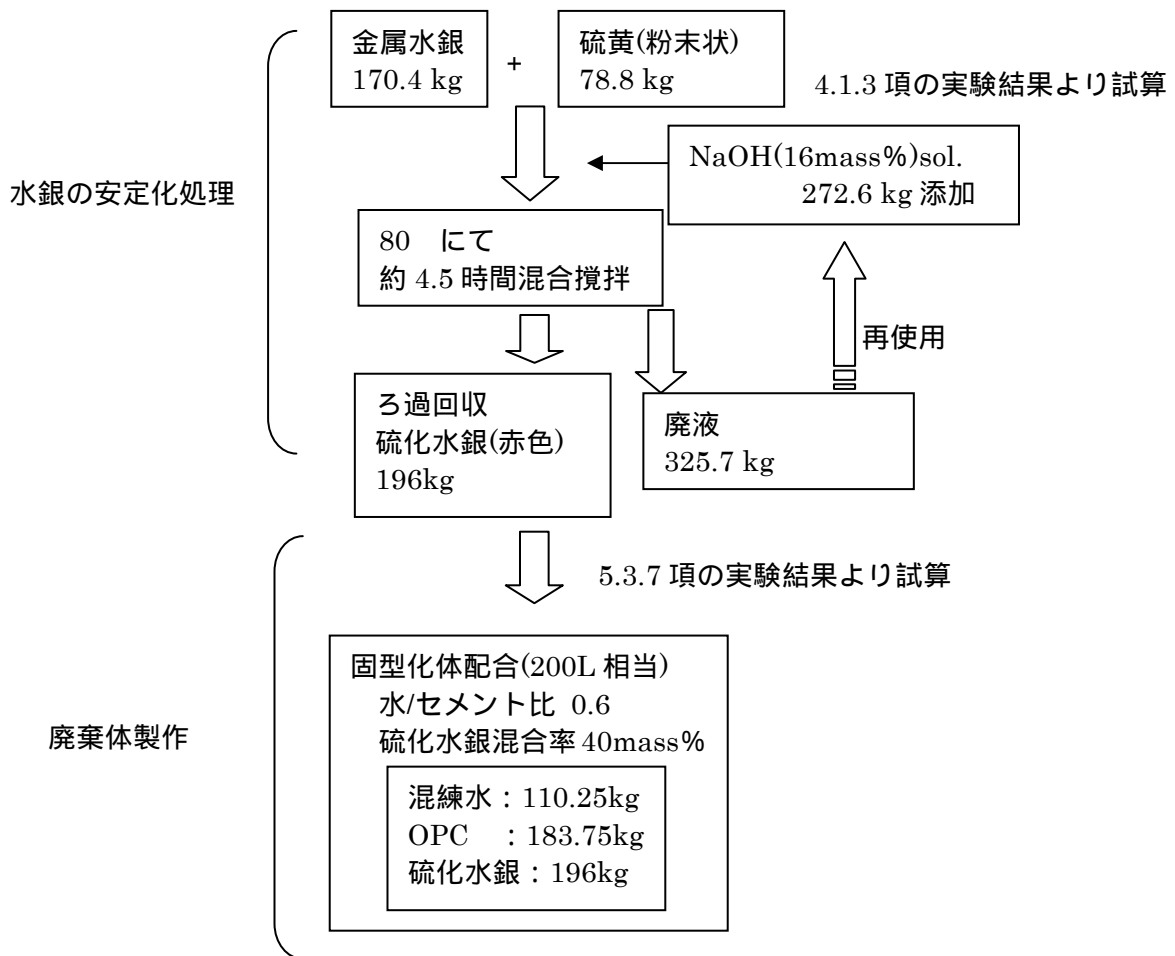


図 6.2 物質収支試算結果

7. おわりに

本試験では、有害物質である鉛および水銀を処理対象物として、固型化性能を評価する各種試験を行った。また水銀については、処理フローの検討ならびに廃棄体仕様の検討についても行った。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。

(1) 水銀の安定化処理試験

金属水銀から、難溶性の硫化水銀(赤色)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、NaOHの共存下で硫黄添加の液相反応によって、比較的短時間(4時間程度)で転換可能なことを確認した。ただし、転換後のろ別した廃液中に濃度約0.6%の水銀の残存が認められ、廃液の再使用等の方策が必要と考えられた。

(2) 固型化体の作製および性能評価試験

鉛の浸出抑制試験

- ・圧縮強度は、LACおよびHFSCともに硫化鉛30%混合までの範囲で、埋設告示に定められた一軸圧縮強度1.47MPaを十分上回ることができた。
- ・鉛浸出量は、HFSCを用いた場合、硫化鉛30%混合まで、LACを用いた場合、硫化鉛5%混合までの範囲内で、浸出基準値(0.3mg/L)を満足できた。
- ・低アルカリ性セメントへの無機系還元剤(硫黄粉末、還元鉄、塩化鉄())の3mass%添加は鉛の浸出をさらに抑制し、特に、塩化鉄()の添加では、硫化鉛30mass%でも、定量下限値(0.01mg/L)未満となった。

水銀の浸出抑制試験

- ・検討した4種類すべての固型化材(OPC,BC,LACおよびHFSC)で、圧縮強度は硫化水銀30%混合まで範囲であれば、埋設告示に定められた一軸圧縮強度1.47MPaを十分上回ることができた。さらにOPCでは40%混合においても、基準値を満足できた。
- ・水銀浸出量は、4種類すべてのセメント(OPC,BC,LAC及びHFSC)で認められず、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(0.005mg/L)をクリアできる結果が得られた。

(3) 今後の課題

硫化水銀(HgS)には、型(赤色)と型(黒色)の2つ結晶系が存在する。このうち、型はアルカリに可溶である。このため、水銀の安定化処理試験では、アルカリに安定な型(赤色)硫化水銀への転換を検討した。すなわち、転換後に型が一部残存した場合、そのままセメント固型化すると浸出が予見される。したがって、今後は発生する回収廃液を再使用しながら転換物を精度良く、かつ効率的に型(赤色)硫化水銀として固定化し、処理するためのスケールアップ検討等が不可欠と判断される。また、固化体の長期物性評価等も必要と考えられる。

参考文献

- [1]色材協会編：色材工学ハンドブック,朝倉書店,(1967)
- [2]北野信彦：近世出土漆器資料の保存処理に関する問題点・ ,文化財保存修復学会誌,No.41,pp.88～100(1997)



写真1 80 - 反応1時間後（左 1.5 ㍓，右 2.5 ㍓硫黄添加）



写真2 80 - 反応1時間50分後（左 1.5 ㍓，右 2.5 ㍓硫黄添加）



写真3 80 - 反応2時間後（左 1.5 ㍓，右 2.5 ㍓硫黄添加）

付録1 硫化試験の状況



写真4 80 - 反応2時間後 (左 1.5 ㄍ, 中央 2.0 ㄍ, 右 2.9 ㄍ硫黄添加)



写真5 80 - 反応3時間後 (左 1.5 ㄍ, 右 2.5 ㄍ硫黄添加)



写真6 80 - 反応3時間後 (左 1.5 ㄍ, 中央 2.0 ㄍ, 右 2.9 ㄍ硫黄添加)

付録1 硫化試験の状況



写真7 80 - 反応4時間後（左 1.5 ㄔ, 中央 2.0 ㄔ, 右 2.9 ㄔ硫黄添加）



写真8 80 - 反応4時間30分後（左 1.5 ㄔ, 中央 2.0 ㄔ, 右 2.9 ㄔ硫黄添加）



写真9 反応終了後の回収ろ液（液相）

付録1 硫化試験の状況



写真 10 硫黄 1.5 モル添加水準の沈殿洗浄ろ液
(黒色硫化水銀の生成が、認められる)



写真 11 硫黄 2.0 モル添加水準の沈殿洗浄ろ液
(黒色硫化水銀の生成が、認められる)

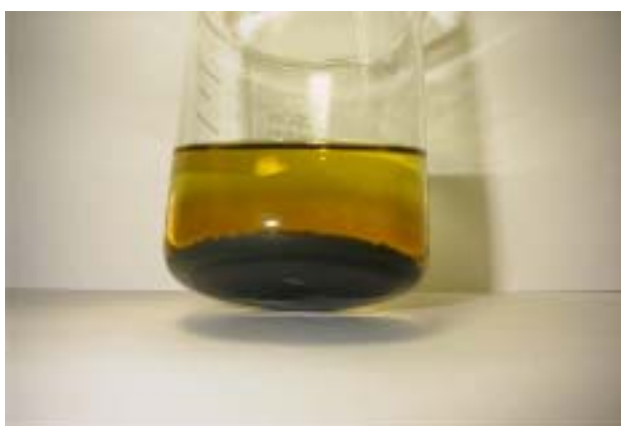


写真 12 硫黄 2.5 モル添加水準の沈殿洗浄ろ液
(黒色硫化水銀の生成が、認められる)

付録 1 硫化試験の状況



写真 13 硫黄 2.9 モル添加水準の沈殿洗浄ろ液
(黒色硫化水銀の生成が、ほとんど認められない)



写真 14 回収した赤色硫化水銀 (硫黄 1.5 モル添加)
(金属水銀の残存は、認められない)



写真 15 回収した赤色硫化水銀 (硫黄 2.0 モル添加)
(金属水銀の残存は、認められない)

付録 1 硫化試験の状況



写真 16 回収した赤色硫化水銀（硫黄 2.5 モル添加）
（金属水銀の残存は，認められない）



写真 17 回収した赤色硫化水銀（硫黄 2.9 モル添加）
（金属水銀の残存は，認められない）

付録 1 硫化試験の状況



写真 18 80 - 反応 30 時間後 (左 NaOH4mass% , 右 8mass%)



写真 19 80 - 反応 32 時間後 (左 NaOH4mass% , 右 8mass%)



写真 20 80 - 反応 48 時間後 (NaOH4mass%)

付録 1 硫化試験の状況



写真 21 80 - 反応 72 時間 試験中止後 (NaOH4mass%)

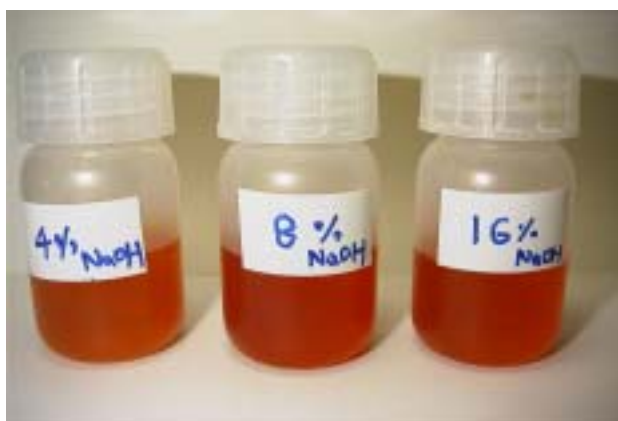


写真 22 反応終了後の回収ろ液 (液相)



写真 23 NaOH8mass%の沈殿洗浄ろ液
(黒色硫化水銀の生成は認められない)

付録 1 硫化試験の状況



写真 24 NaOH4mass%の沈殿洗浄ろ液
(黒色硫化水銀の生成は認められない)



写真 25 回収した赤色硫化水銀 (NaOH8mass%)



写真 26 回収した赤色硫化水銀 (NaOH4mass%)

付録 1 硫化試験の状況



写真1 低アルカリ性セメント (LAC) - 硫化鉛混合率 5%水準



写真2 低アルカリ性セメント (LAC) - 硫化鉛混合率 10%水準

付録2 混練3日経過後の観察写真



写真3 低アルカリ性セメント (L A C) - 硫化鉛混合率 20%水準



写真4 低アルカリ性セメント (L A C) - 硫化鉛混合率 30%水準

付録2 混練3日経過後の観察写真



写真 5 フライッシュ高含有シリカセメント (HFSC) - 硫化鉛 混合率 5% 水準



写真 6 フライッシュ高含有シリカセメント (HFSC) - 硫化鉛 混合率 10% 水準

付録 2 混練 3 日経過後の観察写真



写真7 フライアッシュ高含有珪砂系セメント (HFSC) - 硫化鉛 混合率20%水準



写真8 フライアッシュ高含有珪砂系セメント (HFSC) - 硫化鉛 混合率30%水準

付録2 混練3日経過後の観察写真



写真9 フライアッシュ高含有シリカセメント (HFSC) - 硫化鉛 混合率 40%水準

付録2 混練3日経過後の観察写真



写真 10 普通ポルトランドセメント (OPC) - 硫化水銀 混合率 1 %水準



写真 11 普通ポルトランドセメント (OPC) - 硫化水銀 混合率 3 %水準

付録 2 混練 3 日経過後の観察写真



写真 12 普通ポルトランドセメント (OPC) - 硫化水銀 混合率 5% 水準



写真 13 普通ポルトランドセメント (OPC) - 硫化水銀 混合率 30% 水準

付録 2 混練 3 日経過後の観察写真



写真 14 普通ポルトランドセメント (OPC) - 硫化水銀 混合率 40%水準



写真 15 高炉セメントC種 (BC) - 硫化水銀 混合率 1%水準

付録 2 混練 3 日経過後の観察写真



写真 16 高炉セメントC種 (BC) - 硫化水銀 混合率 3%水準



写真 17 高炉セメントC種 (BC) - 硫化水銀 混合率 5%水準

付録 2 混練 3 日経過後の観察写真



写真 18 高炉セメントC種 (BC) - 硫化水銀 混合率30%水準



写真 19 低アルカリ性セメント (LAC) - 硫化水銀 混合率3%水準

付録2 混練3日経過後の観察写真



写真 20 低アルカリ性セメント (L A C) - 硫化水銀 混合率 5 % 水準



写真 21 低アルカリ性セメント (L A C) - 硫化水銀 混合率 10 % 水準

付録 2 混練 3 日経過後の観察写真



写真 22 低アルカリ性セメント (L A C) - 硫化水銀 混合率 30%水準



写真 23 フライッシュ高含有シリカセメント (H F S C) - 硫化水銀 混合率 3 %水準

付録 2 混練 3 日経過後の観察写真



写真 24 フライッシュ高含有シリカフェーメント (HFSC) - 硫化水銀 混合率 5% 水準



写真 25 フライッシュ高含有シリカフェーメント (HFSC) - 硫化水銀 混合率 10% 水準

付録 2 混練 3 日経過後の観察写真



写真 26 フライッシュ高含有シリカセメント (HFSC) - 硫化水銀 混合率 30%水準

付録 2 混練 3 日経過後の観察写真