

模擬廃液を用いたセメント固化体の物性評価試験

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2005年2月

日揮株式会社

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

模擬廃液を用いたセメント固化体の物性評価試験
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

久保 美和* 佐々木 忠志*

要 旨

低放射性廃棄物処理技術開発施設(LWTF)では、再処理施設で発生する硝酸ナトリウムを含む低放射性廃液を廃棄体化する方法として、セメント固化処理法を検討している。これは、廃液を濃縮器にて加熱濃縮した後にセメントと練り混ぜて固形化する方法であり高温での固化が望まれている。これまで、硝酸ナトリウムを含む廃液をセメント固化した物性データは比較的少ない。そこで、本試験では硝酸ナトリウムを含む2種類の化学組成の廃液(硝酸塩廃液、スラリー廃液)について、温度をパラメータに固化試験を行うと共に、濃縮度(塩濃度)の影響、化学組成の変動の影響を調べた。得られた知見を以下に要約する。

1. 硝酸塩廃液の固化

高温での固化は、セメントの急激な水和反応を生じさせ、混練時の急結や流動性低下を引き起こした。しかしながら、流動性を向上させる分散剤の添加およびセメントの硬化に必要な硬化液添加量の変更により、80 程度で固化可能であることを確認した。これにより、想定しているセメント固化方法が硝酸塩廃液に適用できることを確認した。

今後は、廃液処理運転の変動の幅を想定し、廃液の濃縮度、組成の変動等に対して、より幅広く対応できる固化条件を確立する。

2. スラリー廃液の固化

スラリー廃液の固化では、流動性の低下および圧縮強度の低下現象が見られた。これは廃液に含まれるリン酸塩の影響によるものと考えられ、リン酸塩濃度を 0 g/L とするスラリー修正廃液の場合であれば、廃液温度 80、濃縮度 65wt%で、塩充填率 50wt%の固化が可能であることを確認した。NaNO₂、NaHCO₃、Na₂SO₄の含有量増加はそれぞれ、硬化遅延、圧縮強度の低下、流動性の低下を引き起こすことがわかった。なお、リン酸塩を単独で固化する場合は、含水塩(Na₃PO₄・8H₂O)として塩充填率 50wt%(無水塩換算の塩充填率: 26.6wt%)の固化が可能であった。

本報告書は、日揮(株)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 再処理センター 環境保全部 処理第二課

* 日揮(株)

**Physical Property Evaluation Testing of
Cement-Solidified Products Prepared from Simulated Liquid Waste
(Document Prepared by Other Organization, Based on the Contract)**

Yoshikazu Kubo*, Tadashi Sasaki*

Abstract

In the low level radioactive waste treatment facility (LWTF), the cement solidification process is being studied on its applicability as a method for preparing waste packages from sodium-nitrate-containing low-level liquid waste generated at reprocessing plants. In this process, liquid waste is solidified by being evaporated using a concentrator, then mixed with cement. Solidification at high temperatures is thus desired in this process. Comparatively little data is available so far regarding the physical properties of cement-solidified products prepared from liquid waste containing sodium nitrate. In this research, solidification tests were conducted on two kinds of sodium-nitrate-containing liquid wastes different in chemical composition (1:nitrate solution waste, 2:slurry waste) with liquid waste temperature being chosen as a parameter. In addition, an investigation was carried out on the effects of the degree of concentration (salt concentration) and fluctuations in chemical composition. Knowledge obtained through these tests is summarized below.

1. Solidification of nitrate solution waste

Solidification in a high temperature caused a rapid hydration reaction of cement, resulting in rapid hardening during the mixing process and a drop in fluidity. However, it has been confirmed that liquid waste can be solidified at 80 degree celsius or so by adding a dispersing agent to improve fluidity and changing the amount of hardening solution to be added for cement hardening. This has verified that the cement solidification process under contemplation is applicable to nitrate-containing liquid waste.

In future studies, solidification conditions under which liquid waste can be solidified even when the degree of concentration or the chemical composition of liquid waste fluctuates in a wide range will be established assuming the range of fluctuations in the operating conditions of liquid waste treatment.

2. Solidification of slurry waste

In solidifying slurry waste, a fall in fluidity and a fall in compressive strength were observed. It is considered that this is attributed to the effects of phosphate contained in the liquid waste. In the case of slurry waste whose phosphate concentration is adjusted to 0 g/L, it has been verified that solidified products whose salt mixing ratio is 50 wt% can be prepared when the liquid waste temperature is 80 degree celsius and the degree of concentration is 65 wt%. It has been revealed that increases in the NaNO_2 , NaHCO_3 , and Na_2SO_4 contents cause a delay in cement hardening, a fall in compressive strength, and a fall in fluidity, respectively. It has also been revealed that when liquid waste containing phosphate alone is solidified, solidified products whose salt mixing ratio is 50 wt% in terms of hydrate salt ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (26.6 wt% in terms of anhydrate salt) can be prepared.

This work was performed by JGC, Corporation. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Reprocessing Center, Waste Management Division, Tokai Works

*JGC Corporation

目 次

1 . はじめに	1
2 . 実施内容	1
2.1 実施項目	1
3 . 模擬廃液を用いたセメントの固化体の製作	2
3.1 製作の概要	2
3.2 使用材料	4
3.3 模擬廃液の種類	4
3.4 模擬廃液の調整	5
3.5 固化体の製作条件・方法	6
3.5.1 硝酸塩廃液の固化体製作	6
3.5.2 スラリ廃液の固化体製作	8
4 . 固化体物性の評価試験	10
4.1 試験項目および方法	10
4.2 硝酸塩廃液の固化試験結果	11
4.2.1 固化体の物性評価 1 (廃液温度および硬化液添加率の影響検討)	11
4.2.2 固化体の物性評価 2 (廃液濃縮度の影響)	18
4.2.3 固化体の物性評価 3 (廃液化学組成の影響)	21
4.2.4 固化試験結果まとめ (硝酸塩廃液)	22
4.2.5 考 察	23
4.3 スラリ廃液の固化試験結果	24
4.3.1 標準固化体の製作 1 (予備試験)	24
4.3.2 固化体の物性評価 1 (廃液温度の影響)	33
4.3.3 固化体の物性評価 2 (廃液濃縮度の影響)	34
4.3.4 固化体の物性評価 3 (廃液化学組成変動の影響)	37
4.3.5 固化試験結果まとめ (スラリ廃液)	39
4.3.6 考 察	40
5 . おわりに	42
【解説】	44
【付録】	
付録 1 試験方法の詳細	付-1(- 1 -)
付録 2 固化体製作の混練配合	付-2(- 1 -)
付録 3 濃縮固化試験の観察写真	付-3(- 1 -)

目 次

図 3.1	セメント固化実験フロー	3
図 4.2.1	廃液温度とフロー値(分散剤未添加)	14
図 4.2.2	廃液温度とフロー値(分散剤添加)	17
図 4.2.3	濃縮度とフロー値(硝酸塩廃液)	19
図 4.2.4	濃縮度と圧縮強度(硝酸塩廃液)	19
図 4.2.5	SC / W 比とフロー値	23
図 4.2.6	SC / W 比と圧縮強度	23
図 4.3.1	濃縮度とフロー値 (スラリー廃液)	35
図 4.3.2	濃縮度と圧縮強度 (スラリー廃液)	35
図 4.3.3	化学種組成変動の影響 (圧縮強度)	38
図 4.3.4	化学種組成変動の影響 (フロー値)	38

表 目 次

表 3.1	試薬一覧	4
表 3.2	模擬廃液の標準化学組成	5
表 3.3	硝酸塩廃液の化学種組成の変化	7
表 3.4	スラリ廃液の化学種組成の変化	9
表 4.2.1	硝酸塩廃液の固化試験結果（廃液温度 100 および 80 ）	12
表 4.2.2	硝酸塩廃液の固化試験結果（廃液温度 60 および 30 ）	13
表 4.2.3	硝酸塩廃液の固化試験結果（廃液温度 100 および 80 ）	15
表 4.2.4	硝酸塩廃液の固化試験結果（廃液温度 60 および 30 ）	16
表 4.2.5	硝酸塩廃液の濃縮固化結果（濃縮度影響）	18
表 4.2.6	硝酸塩廃液の濃縮固化結果（化学種変動影響）	21
表 4.3.1	スラリ廃液の固化試験結果（廃液温度 80 ）	24
表 4.3.2	スラリ廃液の固化試験結果（リン酸、炭酸塩中和）	25
表 4.3.3	スラリ廃液の固化試験結果（水/SC 比増加）	26
表 4.3.4	スラリ廃液の固化試験結果（リン酸および炭酸塩の増量）	27
表 4.3.5	スラリ廃液の固化試験結果（リン酸および炭酸塩の増量・硬化液添加）	28
表 4.3.6	スラリ廃液の固化試験結果（炭酸塩比例減少）	30
表 4.3.7	スラリ廃液の固化試験結果（含水塩 50 wt%とした固化）	31
表 4.3.8	スラリ廃液の固化試験結果（廃液温度の影響）	33
表 4.3.9	スラリ廃液の濃縮固化結果（濃縮度影響）	34
表 4.3.10	スラリ廃液の濃縮固化結果（化学種変動影響）	37

写 真 目 次

写真 4.1	濃縮試験装置外観.....	20
写真 4.2	硝酸塩廃液の濃縮後（濃縮度 71.4 wt%）.....	20
写真 4.3	混練状況.....	20
写真 4.4	スラリー廃液の濃縮後（濃縮度 66.8 wt%）.....	36

1. はじめに

低放射性廃棄物処理技術開発施設（以下、LWTFとする）では、再処理施設で発生する低放射性廃液を廃棄体化する方法としてセメントによる固化処理法を検討している。これは、廃液を濃縮機にて加熱濃縮した後にセメントと練り混ぜて固化する方法であり、高温での固化処理が望まれている。これまでに、廃液中に含まれる硝酸ナトリウムを高い充填率で固化できるセメント材が確認された。しかし、当該セメント材と硝酸ナトリウムを含む廃液とを混練し、固化した場合の物性データが比較的少ないため、セメント固化処理設備の実用化にあたっての必要なデータも現状では不足している。そこで、本試験では、硝酸ナトリウムを含む2種類の廃液（硝酸塩廃液、スラリー廃液）について温度等をパラメータに固化試験を行うと共に、濃縮度（塩濃度）の影響、化学組成変動の影響データを採取することを目的とした。

2. 実施内容

2.1 実施項目

本試験における実施項目は、以下に示す3項目とした。

- (1) 模擬廃液を用いたセメント固化体の製作
- (2) 固化体の物性評価試験
- (3) 試験結果の解析・評価および考察

3. 模擬廃液を用いたセメント固化体の製作

3.1 製作の概要

廃液化学組成が異なる2種類の模擬廃液をあらかじめ調整し、これをセメント材と混練してセメント固化体を製作した。製作したセメント固化体は、物性評価試験へ供した。2種類の模擬廃液は、「硝酸塩廃液」および「スラリー廃液」とした。

また、各々の模擬廃液の固化方法は、次の2方法にて適宜実施した。

簡易濃縮固化

廃液温度および硬化液の添加率が固化体物性におよぼす影響を調査するため、濃縮操作を省略し、濃縮後の所定水量のみに塩（試薬）を溶解させて調整した模擬廃液を固化する。

濃縮固化

濃縮操作の影響を把握するため、所定濃縮度まで、濃縮（蒸発）操作を行って調整した模擬廃液を固化する。図 3.1 に固化体製作および物性評価までの実験フローを示す。検討項目は、廃液温度、硬化液添加率、廃液濃縮度、廃液化学組成等として、製作したセメント固化体の物性を評価することで、各々のパラメータが物性へ与える影響を確認した。

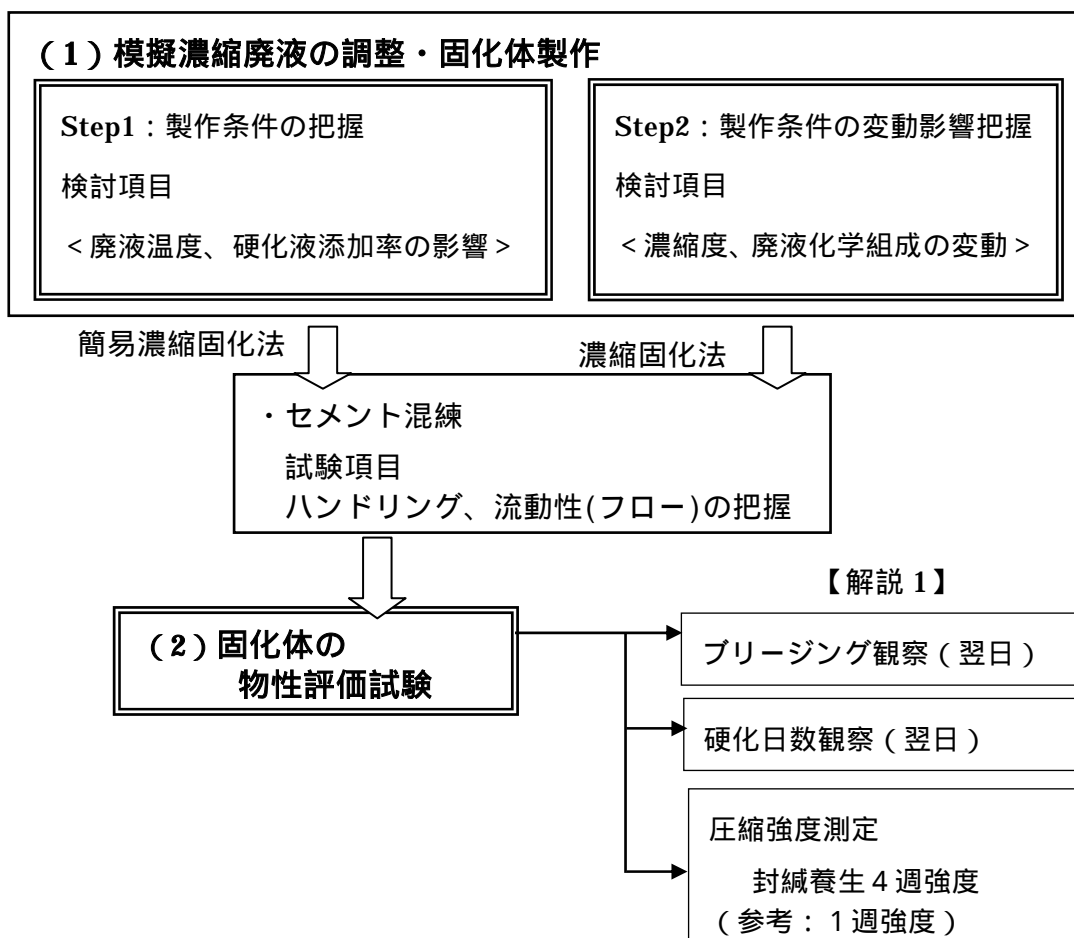


図3.1 セメント固化実験フロー

なお、本試験では濃縮度を(1)式のように定義した。

$$\text{濃縮度(wt\%)} = \frac{\text{塩重量}}{\text{塩重量} + \text{水重量}} \times 100 \dots \dots (1) \text{式}$$

3.2. 使用材料

模擬廃液

模擬廃液調整時に用いた試薬の一覧を表 3.1 に示す。

表 3.1 試薬一覧

化学種	備考
NaNO ₃	関東化学社製 JIS 特級
NaNO ₂	関東化学社製 JIS 特級
NaHCO ₃	関東化学社製 特級
Na ₂ SO ₄	関東化学社製 特級
Na ₂ HPO ₄	関東化学社製 JIS 特級
AgNO ₃	関東化学社製 特級
AgI	関東化学社製 鹿特級
FeO(OH)注 1	関東化学社製 純度 95% 以上
NaOH	関東化学社製 JIS 特級

注 1) Fe(OH)₃ 試薬は市販されていないため、FeO(OH)試薬を等モル比にて代替使用した。

セメント

日揮社製スーパーセメント（以下、SC とする）

硬化液 【解説 2】

水酸化ナトリウム 25 wt% 水溶液

分散剤および消泡剤 【解説 3】

分散剤：ポリカルボン酸塩

消泡剤：ポリエーテル系

混練水

イオン交換水を使用した。

3.3 模擬廃液の種類

セメント固化体の製作に必要な模擬廃液を 2 種類（「硝酸塩廃液」と「スラリー廃液」）調整した。模擬廃液の標準化学組成を表 3.2 に示す。模擬廃液の調整は目的に応じて、廃液温度、廃液濃縮度および廃液中の含有化学種の変動が固化体物性へおよぼす影響を調査するため、標準化学組成を基本に適宜、含有割合等を変化させて試験に用いた。

表 3.2 模擬廃液の標準化学組成

化学種	廃液組成		
	硝酸塩廃液 (g/L)	スラリ廃液* 暫定(g/L)	スラリ廃液* 修正後(g/L)
NaNO ₃	251.9	173	251.4
NaNO ₂	-	5.3	5.3
NaHCO ₃	-	20.5	20.5
Na ₂ SO ₄	3.9	3.1	3.1
Na ₂ HPO ₄	-	78.4	0
AgNO ₃	0.054	0.044	0.044
AgI	-	0.688	0.688
Fe(OH) ₃	-	11.43	9.51

- * スラリ廃液は多様な化学種を含むため、固化体製作が容易でないことが想定された。このため、上記組成（暫定）を基本として製作可否を事前確認する予備試験を行い、リン酸塩の含有は、アルカリ硬化液と反応すること及び結晶水を有して析出することから、混練時の流動性と硬化条件に大きな影響を与えることが判った。スラリ廃液中のリン酸は、リン酸廃液を混合することにより生じるため、リン酸廃液を混合しない処理方法を想定して、標準化学組成を Na₂HPO₄ の含有 0 wt% に修正した。
- 詳細は、4.3.5 項に記載する。

3.4 模擬廃液の調整

各々の模擬廃液の固化方法は、廃液温度および硬化液の添加率が固化体物性におよぼす影響を調査するため、濃縮操作を省略し、濃縮後に残る所定量の水のみを加えて塩（試薬）を溶解させ、調整した模擬廃液を固化する法（簡易濃縮固化）、可溶性塩を溶解後、実際に所定の濃縮度まで、濃縮（蒸発）操作を行って調整した模擬廃液を固化する法、（濃縮固化）の2方法を検討項目別に適用して試験評価した。

なお、の濃縮操作は、濃縮時間短縮のため、表 3.2 の廃液組成からの濃縮ではなく、塩濃度 50 wt% の液を調整し、ここから濃縮操作を開始した。なお、事前の確認試験にて、塩濃度 50 wt% の硝酸塩廃液組成の溶液を加熱し、沸騰前に未溶解の塩が見られないことを目視観察において確認している。

3.5 固化体の製作条件・方法

3.5.1 硝酸塩廃液の固化体製作

固化体製作は、表 3.2 に示した標準化学組成にて調整した模擬廃液を加えた塩（試薬）と水との重量比率を 0.71：0.29（濃縮度 71 wt%）となるよう加熱濃縮した後に、SC 材と混練・成型することを基本とした。また、このときの固化体中に占める塩の重量割合を 50 wt%とした混練配合を基本標準配合とし、製作した固化体を標準固化体とした。以下に標準固化体の製作条件の詳細を示す。

【標準固化体の製作条件】

模擬廃液：硝酸塩廃液（表 3.2 参照）

廃液温度：80 （ 1 ）

固化体中の塩の割合（充填率）：50 wt%（ 2 ）

廃液濃縮度：71 wt%（硬化液、分散剤および消泡剤は水成分に含めた）

固化体の形状：40mm×40mm×160mm

（ JIS R 5201 「セメントの物理試験」に準拠 ）

混練時間：ホバートミキサ（ JIS R5201 記載の練混ぜ機 ）にて低速回転 20 分間。なお混練時間は、実機での混練時間を想定し、100kg 程度のセメント材の投入時間に約 10 分間、続く混練所要時間 5～10 分間と、合計で所要約 20 分間と見積り設定を行った。

混練は低速（自転速度 140rpm、公転速度 62rpm）で行った。

硬化液添加率：硝酸塩廃液固化では、0.0～5.8 wt%（25%NaOH の固体中の割合）の範囲で流動性（フロー値）や硬化状況の適正な添加率を選定した。

- 1) 廃液は、加熱濃縮の後に固化処理されるため高温での固化が好ましいが、セメント硬化が急速に進む「急結」現象が発生する懸念がある。廃液温度と硬化液添加率をパラメータとした硝酸塩廃液の予備試験において、廃液温度 80 、硬化液添加率 2 wt% で固化可能であったため、80 を標準固化体の製作条件とした。
- 2) 2002 年度実施の「セメント固化材の比較評価試験では、試薬硝酸ナトリウムを固化し、充填率 60 wt% 程度の固化が可能であった。本試験では模擬廃液の固化を行うため、他の化学種が含まれ、固化体の物性への影響が考えられるため、余裕をもたせて塩充填率 50 wt% を標準とした。

(1) 固化体の製作 1 (廃液温度および硬化液添加率の影響)

「標準固化体の製作条件」にて、廃液温度のみを 30 ~ 100 の範囲で変化させ、廃液温度が混練・成型性状および物性へ与える影響を把握した。その他の製作条件 (、 、 、 、) は同一とした。また、分散剤および消泡剤の添加有無による影響についても検討した (硬化液、分散剤および消泡剤は水成分に含めた)。

廃液温度 : 100 、 80 (標準温度)、60 、 30 。

(2) 固化体の製作 2 (廃液濃縮度の影響)

「標準固化体の製作条件」を基準に、分散剤および消泡剤添加下にて廃液濃縮度を 69 ~ 75 wt% の範囲で変化させ、廃液濃縮度が混練・成型性状および物性へ与える影響を把握した。硬化液添加率は、固化体製作 1 の結果により決めた。その他の製作条件 (、 、 、 、) は同一とした。

廃液濃縮度 : 69、71 (標準濃縮度)、73、75 wt%

(硬化液、分散剤および消泡剤は水成分に含めた)

(3) 固化体の製作 3 (廃液中の化学種組成変化の影響)

「(1) 固化体の製作 1 (廃液温度および硬化液添加率の影響)」および「(2) 固化体の製作 2 (廃液濃縮度の影響)」の検討結果から、良好な固化体を製作可能な「廃液温度」および「廃液濃縮度」を選定し、固化試験を行った。その結果、標準固化体の製作条件 (廃液温度 80 、 廃液濃縮度 71 wt%) と同一とした。この条件にて、表 3.3 に示すような組成で、硝酸塩廃液中の化学種組成の変化が混練・成型性状および物性へ与える影響を把握した。

表 3.3 硝酸塩廃液の化学種組成の変化

化学種	廃液化学組成	
	硝酸塩廃液標準組成 (g/L)	硝酸塩廃液変動組成 (g/L)
NaNO ₃	251.9	248.0 ^{*1)}
NaNO ₂	-	-
NaHCO ₃	-	-
Na ₂ SO ₄	3.9	7.8 ^{*1)}
Na ₂ HPO ₄	-	-
AgNO ₃	0.054	0.054
AgI	-	-
FeO(OH)	-	-

* 1) 化学種の変動 (増加分) は、NaNO₃ を減少させて塩濃度 (g/L) 一定とした。

3.5.2 スラリ廃液の固化体製作

(1) 標準固化体の製作（予備試験）

廃液の固化に際し、まず固化体の製作可否を事前確認する予備試験を行った。製作条件は、硝酸塩廃液の標準固化体の製作条件「3.5.1 項 標準固化体の製作条件」を基準とした。表 3.2 に示した標準化学組成比率で試薬と水との重量比率を 0.71 : 0.29（濃縮度 71 wt%）にあらかじめ設定して、SC 材と混練・成型した。分散剤および消泡剤添加率は、硝酸塩廃液固化体の製作時と同様（1.2 wt%、0.05 wt%）として、廃液温度は 80 を標準とした。そして、スラリ廃液の化学組成、固化体の配合（混練水量、硬化液添加率）を変化させて、製作可能な標準組成を定めた。

混練配合を付録 2 表 2.1 ~ 2.7 に添付した。

予備試験（4.3.1(3) 水セメント比の調整）結果から、濃縮度 69 wt%、廃液温度 80 を標準固化体の作製条件とした。この条件は、流動性（フロー値）がやや低いものの、一周での強度が充分で、目標値 10MPa を満足していることから標準固化体作製条件とした。

(2) 固化体の製作 1（廃液温度の影響）

製作条件は、スラリ廃液の標準固化体の製作条件（予備試験）により定めた。

3.3 に示した標準化学組成(修正後)比率で試薬と水との重量比率を 0.67 : 0.33（濃縮度 67 wt%）にあらかじめ設定して、分散剤および消泡剤添加下で廃液温度のみを 30 ~ 100 の範囲で変化させ、廃液温度が混練・成型性状および物性へ与える影響を把握した。その他の製作条件は同一とした。

廃液温度：100、80（標準）、60、30。

(3) 固化体の製作 2（廃液濃縮度の影響）

スラリ廃液の「標準固化体の製作条件」を基準に、分散剤および消泡剤添加下にて廃液濃縮度を 63 ~ 69 wt% の範囲で変化させ、廃液濃縮度が混練・成型性状および物性へ与える影響を把握した。その他の製作条件は同一とした。

廃液濃縮度：63、65、67（標準）、69 wt%

(4) 固化体の製作 3（廃液中の化学種組成変化の影響）

「固化体の製作 1（廃液温度の影響）」および「固化体の製作 2（廃液濃縮度の影響）」の検討結果から、固化体を製作可能な適正な「廃液温度」、「廃液濃縮度」を決定した。その結果、標準固化体の製作条件（廃液温度 80、廃液濃縮度 67 wt%）を定めた。

縮度 67 wt%) を標準とした。この条件にて、表 3.4 に示すスラリ廃液中の化学種組成の変化が混練・成型性状および物性へ与える影響を把握した。

表 3.4 スラリ廃液の化学種組成の変化

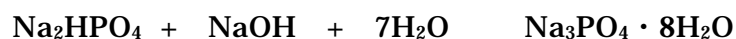
化学種	標準組成 (g/L)		化学種変動 (g/L)			
	予備試験 修正前	修正後	NaNO ₂	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ HPO ₄ ^{*3)}
NaNO ₃	173.0	251.4	206.7 ^{*1)}	201.6 ^{*1)}	248.3 ^{*1)}	0
NaNO ₂	5.3	5.3	50	5.3	5.3	0
NaHCO ₃	20.5	20.5	20.5	60	20.5	0
Na ₂ SO ₄	3.1	3.1	3.1	3.1	6.2	0
Na ₂ HPO ₄	78.4	0 ^{*2)}	0 ^{*2)}	0 ^{*2)}	0 ^{*2)}	290.5 ^{*3)}
AgNO ₃	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0
AgI	0.688	0.688	0.688	0.688	0.688	0
FeO(OH)	9.51	9.51	9.51	9.51	9.51	0
中和用 NaOH ^{*4)}	0	9.76	9.76	28.57	9.76	81.84

* 1) 化学種の変動(増加分)は、NaNO₃を減少させて塩濃度(g/L)一定とした。

* 2) Na₂HPO₄の濃度はスラリ廃液の標準固化体製作(予備試験)より決定した。

* 3) Na₂HPO₄の化学種の変動は、100 wt%固化とした。

* 4) NaHCO₃、Na₂HPO₄と同モルの NaOH を添加中和した。



4 . 固化体物性の評価試験

3章「模擬廃液を用いたセメント固化体の製作」にて、廃液温度、硬化液添加率、廃液濃縮度、廃液化学組成を変化させて製作したセメント固化体の物性を評価し、各々のパラメータが物性へ与える影響を確認した。

4.1 試験項目および方法

試験項目および方法を以下に、方法の詳細手順を付録1に示す。

(1) 流動性

廃液温度が高温下でのセメント混練はセメントの急激な水和反応をもたらすため、急結懸念がある。このため、混練時の流動状態を目視観察するとともに、混練直後のセメント混練物のフロー値を測定した(JIS R5201「セメントの物理試験方法」に準拠した)。なお、フロー値の測定は、フローコーンを引き上げた際のフロー値(広がり)をF0、フローテーブルを15回落下させた後のフロー値をF15とした。セメント混練物は急速に流動性が低下する「急結」が生じる場合がある。混練中あるいはフロー値測定時に目視観察により「急結なし」を合格とした。なお濃縮固化法での試験では、単位容積重量もあわせて測定した。

(2) 硬化日数の測定

セメント固化体の変形や型崩れがなく、型枠からはずせる(脱型可能な)状態になるまでの日数を、硬化日数として測定した。現在の設計では混練の翌日にキャッピングするため、判定基準は、「硬化日数1日以内」を合格とした。

(3) ブリージング水の観察

混練直後のセメント混練物の一部 100 mL 程度を、透明容器(40mm×100mmH、容積120 mL)に採取し、フタをして密封の上、室温で1日放置した後、ブリージング水(固化体表面の浮き水)の有無を目視観察した。なお判定基準は、「ブリージング水なし」を合格とした。

(4) 圧縮強度

室温にて混練後7日および28日間封緘養生した試験体について、一軸圧縮強度を測定した。測定はJIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠した。

なお判定基準は、「埋設告示の基準: 1.5 MPa(N/mm²)」および「発電所廃棄物搬出基準: 8 MPa(N/mm²)」を参考として、ここでは10 MPa以上を合格とした。

使用機器

圧縮強度試験装置：前川試験機製作所社製

なお、上記に示した判定基準は、暫定的に決めた値であり、今後、設備の能力や試験の進捗を考慮しつつ見直す可能性がある。

4.2 硝酸塩廃液の固化試験結果

4.2.1 固化体の物性評価 1 (廃液温度および硬化液添加率の影響検討)

「3.5.1 硝酸塩廃液の固化体製作」、(1)項「標準固化体の製作条件」にて、廃液温度(30、60、80、100)および硬化液添加率(0、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、5.8 wt%)

を変化させて、混練・成型性状および物性へ与える影響を確認した。

なお固化試験は、濃縮操作なしでの簡易濃縮固化法にて行った。

(1) 分散剤および消泡剤未添加での検討

分散剤および消泡剤未添加下にて行った硝酸塩廃液の固化試験結果を表 4.2.1 ~ 4.2.2 および図 4.2.1 に示す。混練配合を付録 2 表 1.1 に添付した。

表 4.2.1 硝酸塩廃液の固化試験結果（廃液温度 100 および 80 ）

< 分散剤、消泡剤未添加固化 >

廃液温度	測定項目		硬化液添加率(wt%)						備考	
			0	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0		5.8
100 ()	1	急結 フロー値:mm(F15)	(217)	× *1)	/	/	/	/	/	
	2	ブリージング			/	/	/	/	/	
	3	硬化日数	× (2日)		/	/	/	/	/	
	4	圧縮強度 7d(MPa)	(20.1)	- *2)	/	/	/	/	/	
		圧縮強度 28d(MPa)	(16.1)	- *2)	/	/	/	/	/	
	総合評価		×	×	/	/	/	/	/	
80 ()	1	急結 フロー値:mm(F15)	(240)	(208)	× (165)	× (145)	× (126)	/	/	
	2	ブリージング			/	/	/	/	/	
	3	硬化日数	× (2日)		/	/	/	/	/	
	4	圧縮強度 7d(MPa)	(19.4)	(17.5)	(18.9)	(21.7)	(22.6)	/	/	
		圧縮強度 28d(MPa)	(15.7)	(15.0)	(15.9)	(21.0)	(29.3)	/	/	
	総合評価		×		×	×	×	/	/	

*1) フロー値測定不可

*2) 強度用固化体作製不可

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : ブリージングなし、× : ブリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

急結 : 急激に流動性が失われる状態を目視観察により評価する (以下同様)。

表 4.2.2 硝酸塩廃液の固化試験結果（廃液温度 60 および 30 ）

<分散剤、消泡剤未添加>

廃液温度	測定項目		硬化液添加率(wt%)						備考	
			0	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0		5.8
60 ()	1	急結 フ ロ - 値:mm(F15)	(249)	(250)	(204)	× (163)	× (134)	/	/	
	2	ブリージング						/	/	
	3	硬化日数	× (2日)					/	/	
	4	圧縮強度 7d(MPa)	(19.6)	(10.4)	(12.8)	(23.3)	(25.8)	/	/	
		圧縮強度 28d(MPa)	(24.8)	(19.8)	(25.3)	(27.4)	(27.3)	/	/	
	総合評価		×			×	×	/	/	
30 ()	1	急結 フ ロ - 値:mm(F15)	(257)	(260)	(262)	(254)	(238)	(211)	× (155)	
	2	ブリージング								
	3	硬化日数	× (2日)							
	4	圧縮強度 7d(MPa)	(18.1)	(17.6)	(20.4)	(23.4)	(25.7)	(28.6)	(22.0)	
		圧縮強度 28d(MPa)	(15.7)	(15.0)	(15.9)	(21.0)	(29.3)	(25.3)	(23.2)	
	総合評価		×							×

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : ブリージングなし、× : ブリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

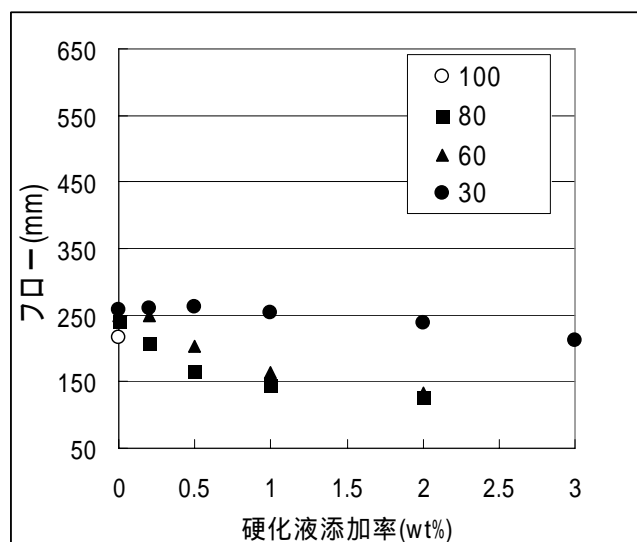


図 4.2.1 廃液温度とフロー値（分散剤未添加）

以下に、廃液温度 100、80、60 および 30 での硝酸塩廃液の固化試験（分散剤および消泡剤未添加下）より、得られた結果のまとめを示す。

廃液 100 固化では、硬化液添加により急結が発生した。硬化液未添加として試験したところ、急結の発生は見られなかった。しかし、硬化日数は 2 日を要し、適正な固化条件は認められなかった。

廃液 80 固化では、100 固化と同様に硬化液の添加により、混練性は急結傾向を示し、適正な固化条件は認められなかった。

廃液 60 固化では、硬化液添加率 0.2 wt%前後の狭い範囲であるが、急結の発生はなく固化可能であった。実規模装置を想定した場合の運転条件の適用範囲が狭く、固化困難と考えられた。

廃液 30 固化では、60 固化に比べて混練・固化可能な範囲は、さらに広がり、硬化液添加率 0.2 ~ 2.0 wt%で固化可能となった。

上記 ~ から、廃液温度の低下によって、固化可能な硬化液添加率の範囲は広がるものの温度上昇の影響を受けやすく、高温下での固化は困難であり、分散剤等の有機混和剤の適用性検討が必要と考えられた。

(2) 分散剤および消泡剤添加での検討

分散剤および消泡剤を添加して、硝酸塩廃液の固化試験を行った。
結果を表 4.2.3 ~ 4.2.4 および図 4.2.2 に示す。混練配合を付録 2 表 1.2 に添付した。

表 4.2.3 硝酸塩廃液の固化試験結果 (廃液温度 100 および 80)

< 分散剤、消泡剤添加 >

廃液温度	測定項目	硬化液添加率(wt%)							備考
		0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	5.8	
100 ()	1 急結 フ ロ - 値:mm(F15)	(253)	(297)	(237)	(267)				
	2 プリージング	×							
	3 硬化日数	× (7日 以上)	× (2日)						
	4 圧縮強度 7d(MPa)	-	(26.6)	(27.7)	(28.7)				
		圧縮強度 28d(MPa)	-	(35.1)	(34.0)	(28.3)			
	総合評価	×	×						
80 ()	1 急結 フ ロ - 値:mm(F15)	(328)	(495)	(487)	(412)	(316)	(268)	× (128)	
	2 プリージング	×	×	×					
	3 硬化日数	× (7日 以上)	× (7日 以上)	× (3日)					
	4 圧縮強度 7d(MPa)	-	-	(18.6)	(27.8)	(22.4)	(29.6)	(22.8)	
		圧縮強度 28d(MPa)	-	-	(32.5)	(34.5)	(48.2)	(36.1)	(20.0)
	総合評価	×	×	×				×	

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : プリージングなし、× : プリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

表 4.2.4 硝酸塩廃液の固化試験結果（廃液温度 60 および 30 ）

<分散剤、消泡剤添加>

廃液温度	測定項目	硬化液添加率(wt%)						備考	
		0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0		5.8
60 ()	1 急結 フ ロ - 値:mm(F15)	(365)	(586)	/	(516)	/	(390)	× (153)	
	2 ブリージング	×	×	/		/			
	3 硬化日数	× (7日 以上)	× (7日 以上)	/	× (2日)	/			
	4 圧縮強度 7d(MPa)	-	-	/	(28.5)	/	(30.9)	(27.0)	
	4 圧縮強度 28d(MPa)	-	-	/	(33.4)	/	(36.0)	-	
	総合評価	×	×	/	×	/		×	
30 ()	1 急結 フ ロ - 値:mm(F15)	(350)	(423)	/	(414)	/	(401)	(447)	
	2 ブリージング	×	×	/	×	/			
	3 硬化日数	× (7日 以上)	× (7日 以上)	/	× (2日 以上)	/	× (2日)		
	4 圧縮強度 7d(MPa)	-	-	/	(28.0)	/	(30.2)	(30.6)	
	4 圧縮強度 28d(MPa)	-	-	/	(35.4)	/	(31.4)	(31.3)	
	総合評価	×	×	/	×	/	×		

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : ブリージングなし、× : ブリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

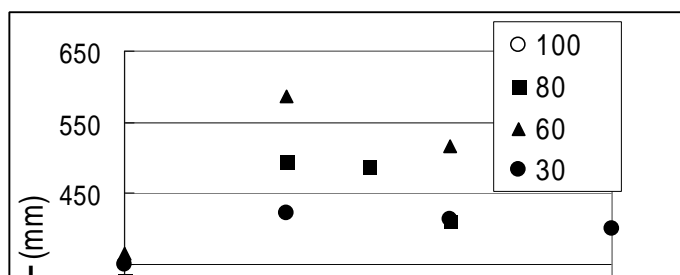


図 4.2.2 廃液温度とフロー値（分散剤添加）

以下に、廃液温度 100、80、60 および 30 での硝酸塩廃液の固化試験（分散剤および消泡剤添加）より、得られた結果のまとめを示す。

廃液 100 固化では、硬化液 1.0 wt% 添加付近で急結がなく、ブリージングも生じなかった。ただし硬化日数が 2 日間を要し、適正な固化条件は認められなかった。

廃液 80 固化では、硬化液添加率 2.0 ~ 2.5 wt% の範囲で、固化可能であった。100 固化に比べ、温度の低下によってセメント水和反応が緩和されたためと考えられる。ただし、その一方で水和反応が緩慢となったため、硬化に必要な硬化液の添加率が大きくなったものと考えられる。

廃液 60 および 30 固化では、80 固化よりさらに温度が低下することによって、セメント水和反応が緩慢となり、温度低下につれて必要な硬化液添加率が大きくなった。60 固化では硬化液添加率 3.0 wt%、30 固化では硬化液添加率 5.8 wt% が固化可能な条件であった。

分散剤の添加によって、未添加に比べて混練性状は大幅に改善され、ほとんどの硬化液添加率において急結は見られなくなり、フロー値も良好な結果が得られた。しかし、分散剤の硬化遅延作用によるブリージング水の発生や硬化日数の遅延が見られた。また固化可能な硬化液添加率は、廃液温度の低下にしたがって、高添加率側へシフトした。

上記 ~ から、濃縮固化による評価試験を分散剤および消泡剤を添加して、廃液温度 80、硬化液添加率 2.0 wt% の固化条件で行うこととした。

本試験に使用した分散剤は市販のコンクリート用混和剤であり、消泡剤は抄紙用

破泡剤である。これらの薬剤は危険性に関する関係法規等の分類基準に該当しないが、処分に関する影響については今後検討する必要がある。

4.2.2 固化体の物性評価 2 (廃液濃縮度の影響)

「3.5.1 硝酸塩廃液の固化体製作」、(2) 項「固化体の製作 2」条件にて、廃液濃縮度 (69.0、71.4、73.0、75.0 wt%) を変化させて、混練・成型性状および物性へ与える影響を濃縮固化 (分散剤および消泡剤添加) して確認した。

結果を表 4.2.5 および図 4.2.3 ~ 図 4.2.4 に、濃縮度試験装置の外観を写真 4.1 に、濃縮操作後の廃液 (濃縮度 71.4 wt%) 状況を写真 4.2 に、写真 4.3 に混練状況を、付録 3 写真 1.1 ~ 1.16 に流動性 (フロー値)、フリージング測定および硬化日数の確認結果写真を添付した。混練配合を付録 2 表 1.3 に添付した。

表 4.2.5 硝酸塩廃液の濃縮固化結果 (濃縮度影響)

< 分散剤、消泡剤添加、廃液温度 80 >

	測定項目		濃縮度(wt%)				備考
			69.0	71.4(標準)	73.0	75.0	
1.	温度	混練開始前	80.0	80.0	80.5	80.0	廃液温度
		混練 20 分後	60.5	53.5	57.0	55.0	混練物温度
2.	流動性	急結					
		フロー値 mm(F0)	266	244	178	112	
		フロー値 mm(F15)	293	266	208	154	
3.	単位容積重量(g/mL)		1.89	1.94	1.94	1.96	
4.	フリージング						
5.	硬化日数						
6.	圧縮強度	7d(MPa)	28.5	31.9	37.8	36.5	
		28d(MPa)	35.0	40.4	44.1	42.3	
総合評価							

判定基準)

測定項目 2---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 4---- : フリージングなし、× : フリージングあり

測定項目 5---- : 硬化 1 日以内

測定項目 6---- : 10MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない

流動性 (フロー値) は、濃縮度が高くなると低下し、圧縮強度は高くなる傾向を示した。

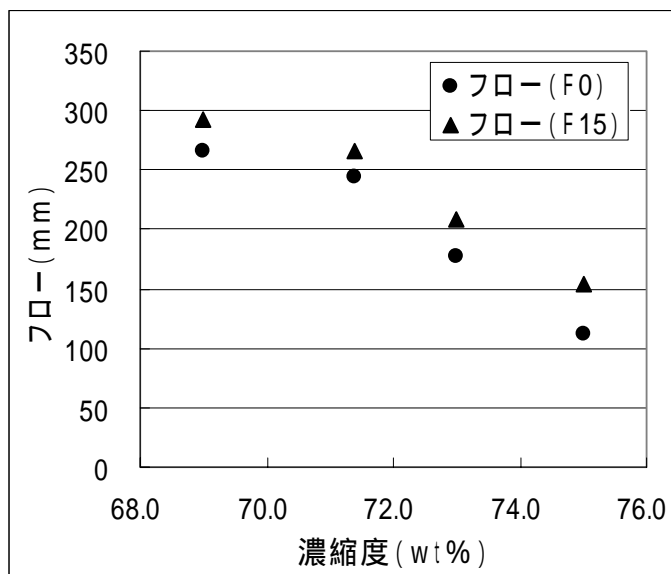


図 4.2.3 濃縮度とフロー値(硝酸塩廃液)

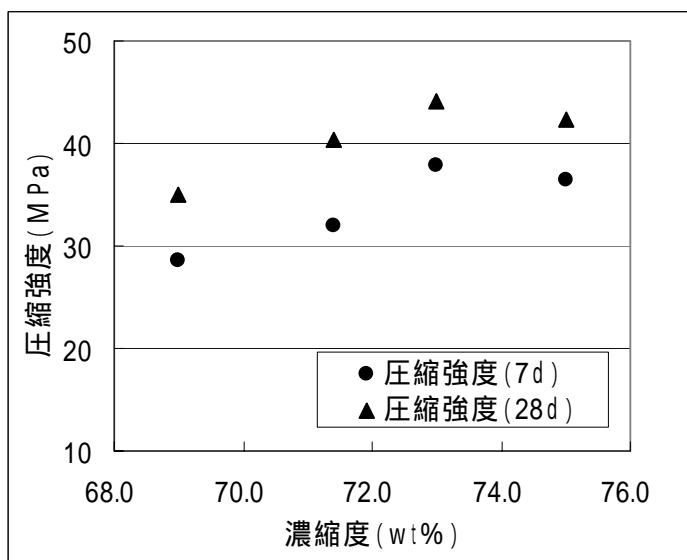


図 4.2.4 濃縮度と圧縮強度(硝酸塩廃液)



写真 4.1 濃縮試験装置外観



写真 4.2 硝酸塩廃液の濃縮後(濃縮度 71.4 wt%)



写真 4.3 混練状況

4.2.3 固化体の物性評価 3 (廃液化学組成変動の影響)

「3.5.1 硝酸塩廃液の固化体製作」、(3) 項「固化体の製作 3」条件にて、廃液濃縮度を 71.4 wt%(標準)一定とし、廃液中の化学種量を変化させて、混練・成型性状および物性へ与える影響を濃縮固化にて確認した。なお、ここでは対象化学種を硫酸塩(Na_2SO_4)として、標準廃液組成に対して 2 倍重量(g)として濃縮固化を行った。硫酸塩の増量分は、硝酸塩(NaNO_3)を減量して、塩全重量を一定とした。硝酸塩廃液の化学種変動影響を検討した結果を表 4.2.6 に、付録 3 写真 1.17~1.20 に流動性(フロー値)、フリージング測定および硬化日数の確認結果写真を添付した。また混練配合を付録 2 表 1.4 に添付した。

表 4.2.6 硝酸塩廃液の濃縮固化結果 (化学種変動影響)

	測定項目		廃液中の Na_2SO_4 量		備考
			標準量	2 倍量	
1.	温度	混練開始前	80.0	80.5	廃液温度
		混練 20 分後	53.5	60.5	混練物温度
2.	流動性	急結			
		フロー値 mm(F0)	244	156	
		フロー値 mm(F15)	266	190	
3.	単位容積重量(g/mL)		1.94	1.93	
4.	フリージング				
5.	硬化日数				
6.	圧縮強度	7d(MPa)	31.9	36.2	
		28d(MPa)	40.4	42.1	
総合評価					

< 分散剤、消泡剤添加、廃液温度 80 、濃縮度 71.4 wt% >

判定基準)

測定項目 2---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 4---- : フリージングなし、× : フリージングあり

測定項目 5---- : 硬化 1 日以内

測定項目 6---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない

4.2.4 固化試験結果まとめ（硝酸塩廃液）

SC 材を用いて、硝酸塩廃液組成の模擬廃液を混練固化し、混練時のハンドリング、流動性状および混練後の硬化物性を評価した。評価は、廃液温度、廃液濃縮度、廃液中の化学種含有割合の変動が各種物性におよぼす影響について行った。

得られた結果を以下に要約する。

廃液温度の影響

分散剤未添加での固化は、硬化液添加率の加減操作を行っても、固化可能な廃液の上限温度は 60 程度までに留まり、廃液温度 80 以上では困難であった。このため、分散剤の添加は不可欠と判断された。

一方、流動性の改善を目的として分散剤を添加した場合には、急結はほとんど見られなくなり、流動性は大幅に改善されるとともに、固化可能な上限温度は 80 程度までに高くなった。しかし、分散剤が持つ硬化遅延作用によるブリージング水の発生や硬化日数の遅延が見られ、流動性と硬化日数との両条件を満足させる硬化液添加率の範囲は、廃液 80 固化では 2.0～2.5 wt%程度付近に限定され、適正な固化条件の範囲が狭いことがわかった。今後、さらなる範囲の拡大検討が必要と考えられる。

廃液濃縮度の影響

分散剤添加下での濃縮固化試験の結果、流動性（フロー値）は濃縮度が低くなると、良好となり、大きくなる傾向を示した。また、強度は濃縮度にしたがい高くなった。

化学種変動の影響

硝酸塩廃液に含まれる Na_2SO_4 を 2 倍量とした濃縮固化試験の結果、廃液中の Na_2SO_4 量の増加は、流動性（フロー値）の低下を示した。

4.2.5 考 察

得られた結果からの考察を以下に示す。

廃液温度の影響

廃液温度の上昇は、セメントの急激な水和反応を生じさせるため、主に混練時の急結や流動性低下を引き起こした。このため本試験では、分散剤を併用添加することで流動性を確保しながら、所定の硬化性状を得ることが可能な固化条件を見出すことを目標とした。その結果、廃液上限温度 80 程度であれば、硬化液添加率を調整することで、目標物性を満足することができた。ただし、流動性と硬化物性との両性能を満足できる硬化液添加範囲が狭く、実規模装置での固化を想定した場合の条件範囲や運転方法が限定的となるため、今後、運転条件の拡大および確立のための検討が必要と考えられる。

濃縮度の影響

図 4.2.5 および図 4.2.6 に示すように、流動性（フロー値）および圧縮強度は、濃縮度の影響、つまり SC 材 / 水重量比(SC / W 比)の影響を受け、濃縮度(SC/W 比)が高くなるにつれ流動性(フロー値)は低下し、圧縮強度は高い傾向を示した。また廃液温度 80 での濃縮固化試験結果から、目標物性を満足する濃縮度上限は 73 wt%程度付近と考えられた。

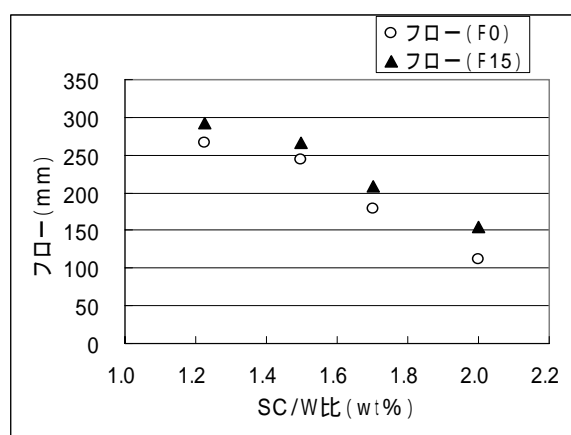


図 4.2.5 SC / W 比とフロー値

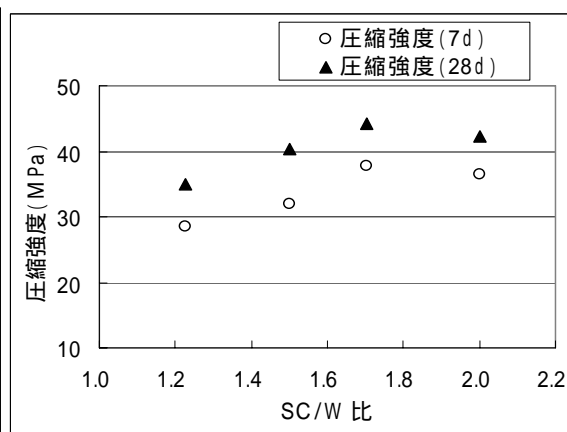


図 4.2.6 SC / W 比と圧縮強度

化学種変動の影響

硝酸塩廃液中に含まれる硫酸塩 (Na_2SO_4) 量の増大は、主に流動性(フロー値)の低下を生じさせることから、廃液中の硫酸塩含有割合の制御や、分散剤添加率の増加や水セメント比調整あるいは硬化液添加率の減少による流動性制御が必要と考えられる。

4.3 スラリ廃液の固化試験結果

4.3.1 標準固化体の製作 1 (予備試験)

スラリ廃液の固化にあたり、標準固化体の製作条件を選定する予備試験を行った。試験は「3.5.2 スラリ廃液の固化体製作」、(1)項「標準固化体の製作条件」にて、廃液温度 80 を基本として濃縮固化試験を行った。試験では、スラリ廃液混練物の混練性(ハンドリング、成型性)を確保するため、廃液に含まれるリン酸塩および炭酸塩の事前中和による固化、水/SC セメント重量比(以下、W/SC 比とする)の調整による固化、硬化液添加率の調整固化等の検討を行い、適正な固化条件を選定した。なお試験は、全て濃縮操作なしでの簡易濃縮固化法にて行った。

(1) 硬化液の添加率

分散剤(1.2 wt%)および消泡剤(0.05 wt%)添加にて行ったスラリ廃液の予備試験結果を表 4.3.1 に示す。また混練配合を付録 2 表 2.1 に添付した。

表 4.3.1 スラリ廃液の固化試験結果(廃液温度 80)

<分散剤、消泡剤添加>

廃液温度	測定項目		硬化液添加率(wt%)					備考
			0	1.0	2.0	3.0	5.8	
80 ()	1	急結 フ ロ 値:mm(F15)	/	/	(128)	(143)	(131)	セメント投入で、急速に流動性低下した。
	2	ブリージング	/	/				結晶水の析出により見掛け硬化(加熱で軟化)
	3	硬化日数	/	/	× (析出)	× (析出)	× (析出 2日)	
	4	圧縮強度 7d(MPa)	/	/	× (4.7)	× (3.6)	× (36.3)	
		圧縮強度 28d(MPa)	/	/	(10.5)	× (4.3)	× (38.1)	
	総合評価		/	/	×	×	×	

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : ブリージングなし、× : ブリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内、× : 2 日以上

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

(2) リン酸塩および炭酸塩の中和固化

スラリー廃液を硝酸塩廃液固化と同様な条件にて固化したところ、前項(1)のように硬化液が、廃液中に含まれるリン酸塩および炭酸塩の中和反応に消費されてしまい、SC材の硬化剤として作用していないことが考えられた。また、流動性に寄与する自由水が結晶水として取り込まれたことが、流動性(フロー値)の低下を生じさせたものと考えられた。

そこで、流動性および硬化性状の改善を目的として、リン酸塩の充填率をパラメータとして、含有するリン酸塩および炭酸塩の中和に必要なNaOH(粒状)をあらかじめ添加の上で固化試験を行った。結果を表4.3.2に示す。混練配合を付録2表2.2に添付した。リン酸塩の充填率を下げると、フロー値は大きくなる傾向を示した。

表 4.3.2 スラリー廃液の固化試験結果(リン酸、炭酸塩中和)

<分散剤、消泡剤添加、リン酸、炭酸塩中和>

廃液温度	測定項目		Na ₂ HPO ₄ 充填率(wt%)			備考
			12.7	3.3	0	
80 ()	1	急結 フ □ 値:mm(F15)	× (101)	(132)	(149)	
	2	ブリージング				
	3	硬化日数	- *			*試験体作製不可
	4	圧縮強度 7d(MPa)	- *	(28.7)	(27.0)	
		圧縮強度 28d(MPa)	- *	(31.2)	(31.5)	*試験体作製不可
		総合評価	×	×	×	

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : ブリージングなし、× : ブリージングあり

測定項目 3---- : 硬化1日以内、× : 2日以上

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

(3) 水セメント比の調整

スラリー廃液中のリン酸塩含有量を低減すると、流動性（フロー値）は改善された。そこで、さらに流動性を向上させるべく、リン酸塩を未添加として、W/C比を増加させて試験した。結果を表 4.3.3 に示す。また混練配合を付録 2 表 2.3 添付した。

W/C 比を増加させると、フロー値は大きくなり、流動性は改善された。

表 4.3.3 スラリー廃液の固化試験結果（水/SC 比増加）

<分散剤、消泡剤添加、リン酸塩未添加、炭酸塩中和、水/S C 比増加>

廃液 温度	測定項目		水/S C 比 (wt%)						備考	
			W	20	22	24	26	28		30
			SC	30	28	26	24	22		20
濃縮 度		72.5 %	70.5 %	68.6 %	66.8 %	65.1 %	63.4%			
80 ()	1	急結 フロー値:mm(F15)	(149)	(153)	(151)	(191)	(236)	(296)		
	2	ブリージング								
	3	硬化日数								
	4	圧縮強度 7d(MPa)	(27.0)	(31.4)	(25.0)	(12.8)	×	×		
		圧縮強度 28d(MPa)	(31.5)	(37.2)	(30.2)	(22.1)	(17.9)	(11.9)		
	総合評価		×	×	×					
60 ()	1	急結 フロー値:mm(F15)	/	(164)	(172)	(208)	(262)	(328)		
	2	ブリージング	/					×		
	3	硬化日数	/					×	(2日)	
	4	圧縮強度 7d(MPa)	/	(28.0)	(20.6)	(20.1)	(15.3)	×	(8.3)	
		圧縮強度 28d(MPa)	/	(30.6)	(29.8)	(17.8)	(16.8)	(11.1)		
	総合評価		/	×	×			×		

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : ブリージングなし、× : ブリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

(4) リン酸塩の影響

リン酸塩の含有が物性へおよぼす影響を把握するため、充填率を変化させて、試験した。結果を表 4.3.4 に示す。また混練配合を付録 2 表 2.4 に添付した。

リン酸塩充填率が 0～4.0 wt%までは、フロー値は 300 mm 前後で比較的良好であったが、硬化日数が 2-3 日になり硬化に遅れが見られた。Na₂HPO₄を添加すると圧縮強度が低く、セメントの硬化反応が十分に進行していないと考えられる。また、12.7 wt%にて翌日硬化しているが、これは、リン酸塩濃度が高いため、析出によることが考えられる。

表 4.3.4 スラリ廃液の固化試験結果（リン酸および炭酸塩の増量）
<分散剤、消泡剤添加、炭酸塩・リン酸塩中和、リン酸塩の増量>

廃液温度	測定項目	Na ₂ HPO ₄ 充填率(wt%)						備考
		0	2.0	4.0	6.0	8.0	12.7	
80 ()	1 急結 フロー値:mm(F15)	(296)	(310)	(295)	(252)	(240)	(209)	
	2 ブリージング							
	3 硬化日数		× (2-3 日)	× (2-3 日)	× (2 日)	× (2-3 日)		
	4 圧縮強度 7d(MPa)	× (4.6)	× (4.3)	× (3.3)	× (4.9)	× (6.3)	× (2.7)	
		圧縮強度 28d(MPa)	(11.9)	× (3.4)	× (3.8)	× (1.4)	× (2.3)	× (1.4)
	総合評価	×	×	×	×	×	×	

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : ブリージングなし、× : ブリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内、× : 2 日以上

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

(5) 硬化液添加

前項(4)の結果より、リン酸塩充填率 4.0 wt%程度までは、フロー値は比較的良好であったことから、充填率を 4.0 wt%として、硬化液の増量調整をして硬化性状の改善を図った。結果を表 4.3.5 に示す。混練配合を付録 2 表 2.5 に添付した。

しかし、硬化日数の改善は見られたが、圧縮強度は低いままであった。

表 4.3.5 スラリ廃液の固化試験結果(リン酸および炭酸塩の増量・硬化液添加)

<分散剤、消泡剤添加、炭酸塩中和、リン酸塩 4%、硬化液の増量>

廃液温度	測定項目	硬化液添加率 (wt%)					備考
		0	1.0	2.0	3.0	5.8	
80 ()	1 急結 フロー値:mm(F15)	(295)	(215)	(208)	(196)	/	
	2 プリージング					/	
	3 硬化日数	× (2~3日)	× (2日)			/	
	4 圧縮強度 7d(MPa)	× (3.3)	× (3.5)	× (1.3)	× (2.4)	/	
		× (3.8)	× (1.7)	× (1.1)	× (1.0)	/	
	総合評価	×	×	×	×	/	

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : プリージングなし、× : プリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内、× : 2 日以上

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

(6) 炭酸塩比例減少による固化

これまでの予備試験結果から、物性への影響は、リン酸塩のみならず、炭酸塩の影響も大きいことが示唆された。そこで、炭酸塩についても、リン酸塩と同比率にて含有量を低減させて固化した。すなわち、リン酸塩充填率を 12.7 wt% から 4.0 wt% へ低減した割合と同率で、炭酸塩も 3.33 wt% から 1.05 wt% に低減し固化した。このとき水/SC 比を変化させて試験した。結果を表 4.3.6 に示す。混練配合を付録 2 表 2.6 に添付した。

結果、流動性と硬化性状との両性能を満足する固化条件は、見られなかった。

表 4.3.6 スラリ廃液の固化試験結果（炭酸塩比例減少）

< 分散剤、消泡剤添加、炭酸塩中和、リン酸塩 4%、炭酸塩比例減少 >

廃液 温度			水/S C 比 (wt%)			備考
			W	28	26	
	測定項目	SC	22	24	26	
100 ()	1	急結 フロー値:mm(F15)	/	(194)	/	
	2	ブリージング	/		/	
	3	硬化日数	/		/	
	4	圧縮強度 7d(MPa)	/	× (6.8)	/	
		圧縮強度 28d(MPa)	/	× (7.6)	/	
	総合評価		/	×	/	
80 ()	1	急結 フロー値:mm(F15)	(239)	(225)	(167)	
	2	ブリージング				
	3	硬化日数				
	4	圧縮強度 7d(MPa)	× (6.7)	× (7.9)	(17.4)	
		圧縮強度 28d(MPa)	× (8.1)	× (8.4)	(13.1)	
	総合評価		×	×	×	
60 ()	1	急結 フロー値:mm(F15)	/	(187)	/	
	2	ブリージング	/		/	
	3	硬化日数	/		/	
	4	圧縮強度 7d(MPa)	/	× (8.9)	/	
		圧縮強度 28d(MPa)	/	× (7.2)	/	
	総合評価		/	×	/	
30 ()	1	急結 フロー値:mm(F15)	/	(265)	/	
	2	ブリージング	/		/	
	3	硬化日数	/	× (3 日)	/	
	4	圧縮強度 7d(MPa)	/	× (8.0)	/	
		圧縮強度 28d(MPa)	/	× (7.4)	/	
	総合評価		/	×	/	

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : ブリージングなし、× : ブリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内、× : 2 日以上

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

(7) 含水塩 50 wt%とした固化

リン酸塩および炭酸塩は、混練水中で NaOH と中和して含水塩化することが考えられた。そこで含水塩として 50 wt% (濃縮度 53 wt%) となるよう配合調整して試験した。無水塩に換算すると、39.3 wt%に相当する。結果を表 4.3.7 に示す。混練配合を付録 2 表 2.7 に添付した。

塩の充填率を下げることで、固化可能であることがわかった。

表 4.3.7 スラリ廃液の固化試験結果 (含水塩 50 wt%とした固化)

<分散剤、消泡剤添加、炭酸塩中和、リン酸塩：4%、炭酸塩比例減少、含水塩 50 %固化>

廃液温度	測定項目	硬化液添加率 (wt%)					備考
		0	1.0	2.0	3.0	5.8	
80 ()	1 急結 フロー値:mm(F15)	/	(271)	(251)	(209)	/	
	2 プリージング	/				/	
	3 硬化日数	/				/	
	4 圧縮強度 7d(MPa)	/	(27.7)	(21.6)	(12.1)	/	
		圧縮強度 28d(MPa)	/	(23.9)	(22.3)	× (8.8)	/
	総合評価	/			×	/	

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : プリージングなし、× : プリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内、× : 2 日以上

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

(8) 標準固化体の製作条件選定結果

前項(1)～(7)の検討結果から、スラリ廃液の標準固化体の固化条件を以下の通りとした。

【スラリ廃液の標準固化条件】

模擬廃液：スラリ廃液（修正後組成、表 3.4 参照）

廃液温度：80

固化体中の塩の割合(充填率)：50 wt%、ただし炭酸塩は Na_2CO_3 として計算
リン酸塩(Na_2HPO_4)未添加

廃液濃縮度：66.8 wt%(標準)、(なお分散剤および消泡剤は水成分に含めた)

固化体の形状：40mm×40mm×160mm

(JIS R5201 「セメントの物理試験」に準拠)

混練時間：ホバートミキサにて低速回転 20 分間

硬化液添加率：0 wt%、ただし炭酸塩(NaHCO_3)の中和当量の NaOH(粒状)添
加

分散剤、消泡剤添加率：1.2 wt%、0.05 wt%

4.3.2 固化体の物性評価 1 (廃液温度の影響)

「4.3.1 標準固化体製作(予備試験)」、(8)項「標準固化体の製作条件」にて、廃液温度(30、60、80、100)を変化させて、混練・成型性状および物性へ与える影響を確認した。なお固化試験は、濃縮操作なしでの簡易濃縮固化法にて行った。結果を表 4.3.8 に示す。混練配合を付録 2 表 2.8 に添付した。

表 4.3.8 スラリ廃液の固化試験結果(廃液温度の影響)

<分散剤、消泡剤添加、炭酸塩中和、リン酸塩：0%、炭酸塩中和、無水塩 50%固化>

	測定項目	廃液温度()				備考
		30	60	80	100	
1	急結 フロー値:mm(F15)	(238)	(208)	(191)	(170)	
2	ブリージング					
3	硬化日数					
4	圧縮強度 7d(MPa)	(23.2)	(20.1)	(12.8)	(15.6)	
	圧縮強度 28d(MPa)	(26.5)	(17.8)	(22.1)	(18.5)	
総合評価						

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : ブリージングなし、× : ブリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

以下に、廃液温度をパラメータとしたスラリ廃液の固化試験(分散剤および消泡剤添加)より、得られた結果のまとめを示す。

廃液温度 60 および 30 固化では、急結傾向は見られず、ブリージングもなく、固化可能であった。

廃液温度 100 および 80 固化では急結は見られなかったものの、混練物の粘性が大きく、フロー値は小さくなった。

4.3.3 固化体の物性評価 2 (廃液濃縮度の影響)

「4.3.1 標準固化体製作 (予備試験) 」、(8) 項「標準固化体の製作条件」にて廃液濃縮度 (63.4、65.1、66.8 標準、68.6 wt%) を変化させて、混練・成型性状および物性へ与える影響を確認した。結果を表 4.3.9 および図 4.3.1 ~ 図 4.3.2 に、濃縮操作後の廃液 (濃縮度 66.8 wt%) 状況を写真 4.3 に示し、流動性、ブリージング測定および硬化状況の確認写真を付録 3 - 写真 2.1 ~ 2.16 に添付した。

硝酸塩固化と同様に、流動性 (フロー値) は、濃縮度が高くなると低下し、圧縮強度は高くなる傾向を示した。

表 4.3.9 スラリ廃液の濃縮固化結果 (濃縮度影響)

< 分散剤、消泡剤添加、炭酸塩中和、廃液温度 80 >

	測定項目		濃縮度(wt%)				備考
			63.4	65.1	66.8(標準)	68.6	
1.	温度	混練開始前	80.5	80.2	80.0	80.5	廃液温度
		混練 20 分後	62.5	65.0	66.5	65.0	混練物温度
2.	流動性	急結					
		フロー値 mm(F0)	240	210	152	107	
		フロー値 mm(F15)	246	220	170	154	
3.	単位容積重量(g/mL)		1.73	1.78	1.80	1.84	
4.	ブリージング						
5.	硬化日数		×				
6.	圧縮強度	7d(MPa)	11.2	17.2	23.6	28.3	
		28d(MPa)	13.7	20.4	27.2	32.8	
総合評価			×				

判定基準)

測定項目 1---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 2---- : ブリージングなし、× : ブリージングあり

測定項目 3---- : 硬化 1 日以内

測定項目 4---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

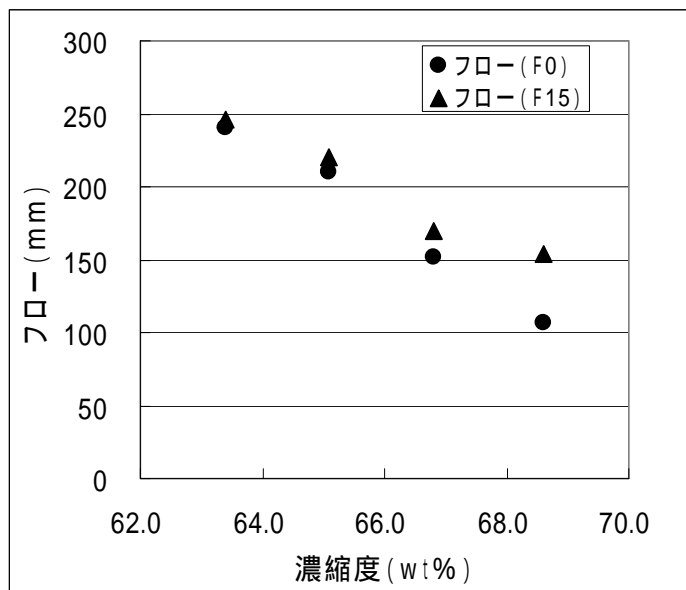


図 4.3.1 濃縮度とフロー値(スラリー廃液)

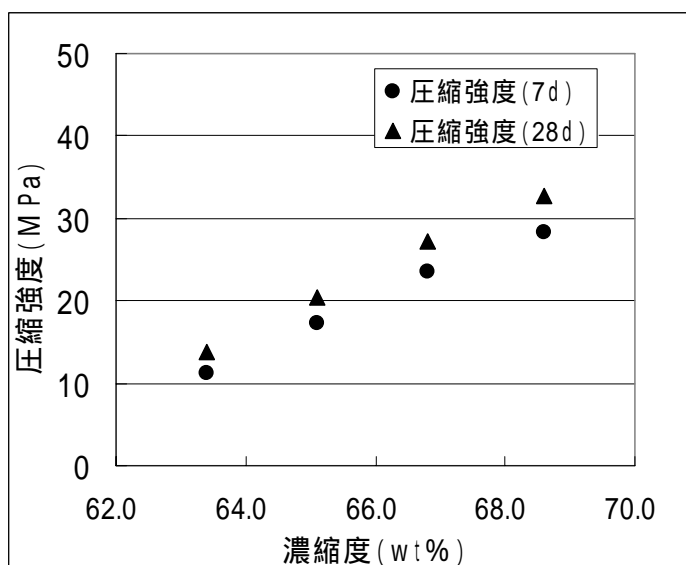


図 4.3.2.濃縮度と圧縮強度(スラリー廃液)



写真 4.4 スラリ廃液の濃縮後(濃縮度 66.8 wt%)

4.3.4 固化体の物性評価 3 (廃液化学組成変動の影響)

「4.3.1 標準固化体製作(予備試験)」、(8)項「標準固化体の製作条件」にて、廃液濃縮度を 66.8 wt%(標準)一定とし、廃液中の化学種量 (NaNO₂、NaHCO₃、Na₂SO₄ および Na₂HPO₄ の含有割合) を変化させて、混練・成型性状および物性へ与える影響を濃縮固化にて確認した。なお、対象化学種の増量分は、硝酸塩(NaNO₃) を同量減じて、塩全重量を一定とした。表 4.3.10 に、分散剤および消泡剤を添加してスラリー廃液の化学種変動影響を検討した結果を示す。また流動性、ブリージング測定および硬化状況の確認写真を付録 3 写真 2.17~2.33 に、混練配合を付録 2 表 2.9 に添付した。なお、リン酸塩廃液は、単独での固化処理想定物して単独固化 (Na₂HPO₄ : 100 wt%) での試験とした。ただし、Na₂HPO₄ 単独固化では、Na₂HPO₄ · 8H₂O (8 水塩) に換算補正の上固化した。

表 4.3.10 スラリー廃液の濃縮固化結果 (化学種変動影響)

< 分散剤、消泡剤添加、炭酸塩中和、廃液温度 80 >

	測定項目		化学種変動				備考
			NaNO ₂ 最大量	NaHCO ₃ 最大量	Na ₂ SO ₄ 最大量	Na ₂ HPO ₄ 単独固化	
1	温度	混練開始前	80.5	80.5	79.5	80.5	
		混練 20 分後	64.5	64.5	64.0	63.5	
2	流動性	急結					
		フロー値 mm(F0)	230	154	112	測定不可 300 程度	
		フロー値 mm(F15)	238	172	149	測定不可	
3	単位容積重量 (g/mL)		1.80	1.81	1.81	1.62	
4	ブリージング						
5	硬化日数		× (3 日)				
6	圧縮強度	7d(MPa)	(16.4)	× (8.5)	(21.2)	× (2.38)	
		28d(MPa)	× (22.4)	× (9.7)	(25.5)	(14.4)	
総合評価			×	×			

判定基準)

測定項目 2---- : 急結なし、 : 急結気味、混練可能、× : 急結発生、混練不可

測定項目 4---- : ブリージングなし、× : ブリージングあり

測定項目 5---- : 硬化 1 日以内

測定項目 6---- : 10 MPa 以上

総合評価----- : 固化可能、 : 不可能ではないが好ましくない、× : 固化不可

図 4.3.3 に示すように各化学種の増大変動は、圧縮強度の低下をもたらし、特にリン酸塩および炭酸塩の影響が顕著であった。一方、流動性（フロー値）は、図 4.3.4 に示すようにリン酸塩の影響が大きくなった。リン酸塩の固化では、混練直後の混練物温度が 63 程度では流動性がよく 300 程度であった、しかしフロー値測定コーンや型枠へ流し込み、金属面と接触すると、急速に冷やされて固結した(付録 2、写真 2.29 参照)。

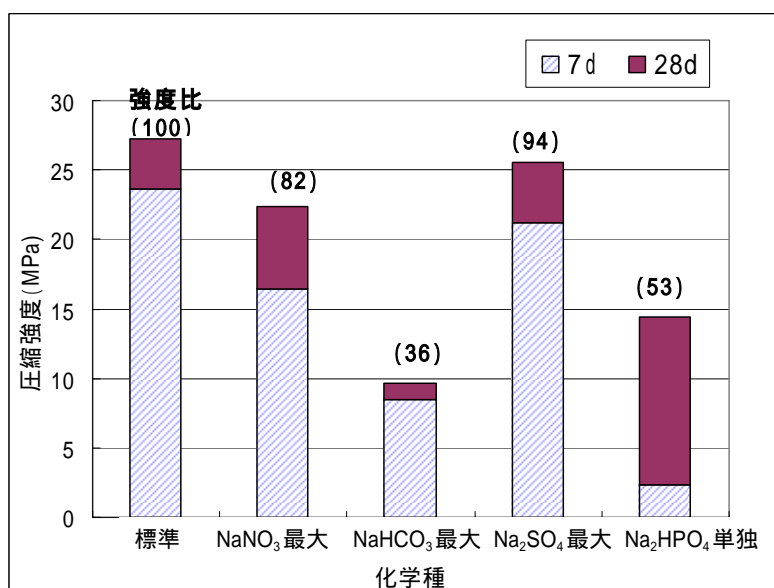


図 4.3.3 化学種組成変動の影響 (圧縮強度)

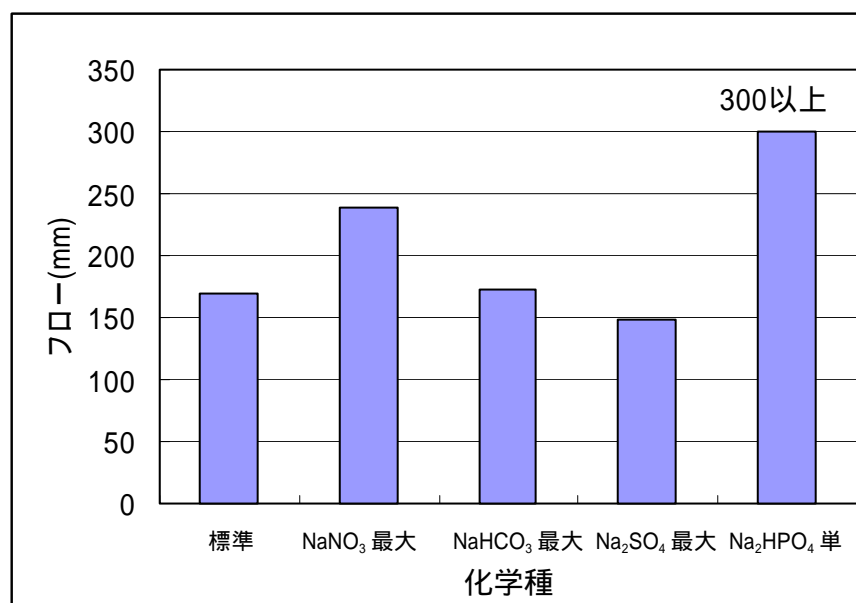


図 4.3.4 化学種組成変動の影響 (フロー値)

4.3.5 固化試験結果まとめ（スラリー廃液）

SC 材を用いて、スラリー廃液組成の模擬廃液を混練固化し、混練時のハンドリング、流動性状および混練後の硬化物性を評価した。評価は、標準組成廃液での標準固化体の製作条件の選定（予備試験）、および選定した標準固化体製作条件下での廃液温度、廃液濃縮度、廃液中の化学種含有割合の変動が各種物性におよぼす影響について行った。得られた結果を以下に要約する。

標準固化体の製作

スラリー廃液の固化では、廃液中に含まれるリン酸塩(Na_2HPO_4)および炭酸塩(NaHCO_3)が混練性や硬化物性へおよぼす影響が非常に大きく、硝酸塩廃液に比べて流動性向上のための混練水量の増大(濃縮度の低下)や、リン酸塩および炭酸塩を結晶水塩化させる中和処理の併用が必要等、適用可能な混練固化条件が限定された。リン酸塩、炭酸塩の含水塩を含め充填率 50wt%で固化することで、目標物性を満足する固化体製作が可能であることが明らかになった。このことから、スラリー廃液にリン酸廃液を混合する利点が少ないと考えられ、また、スラリー廃液組成を単純化する観点からも、リン酸廃液は単独で固化することとした。以上から、リン酸塩濃度を 0 %とする廃液の修正を行い、炭酸塩を中和処理することで廃液温度 80 で固化可能であることを確認した。

廃液温度の影響

スラリー廃液固化においても硝酸塩廃液固化と同様、廃液温度の上昇にしたがい流動性（フロー値）は低下傾向を示した。硝酸塩固化においては、分散剤を添加した場合温度低下により硬化日数が遅延する傾向が見られたが、スラリー廃液の場合は分散剤を添加しても温度低下による硬化日数の遅延はなく全て 1 日以内に硬化しており、硬化遅れは見られなかった。

廃液濃縮度の影響

硝酸塩固化時と同傾向を示し、流動性（フロー値）は濃縮度が低くなると大きくなり、圧縮強度は濃縮度にしたがい高くなった。濃縮度 65 wt%でブリージング、硬化日数、圧縮強度の各項目を満足し、固化可能であった。

化学種変動の影響

スラリー廃液に含まれる各化学種割合の変動が物性へおよぼす影響について評価した結果、廃液中の NaNO_3 の増加は、混練時の流動性を増加させる半面、

硬化日数を遅らせる傾向が見られた。 Na_2SO_4 量の増加は、流動性（フロー値）の低下を生じ、 NaHCO_3 の増加では圧縮強度が低下し、目標強度（10 MPa）を満足できなかった。なお、リン酸塩の影響として、リン酸塩単独固化を実施し、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の形態で、充填率 50 %の固化が可能であった。

4.3.6 考 察

得られた結果からの考察を以下に示す。

(1) 廃液温度の影響

標準配合のスラリー廃液は、硝酸塩廃液の固化と同様に、廃液温度の上昇は混練時の流動性（フロー値）を低下させた。廃液温度 80 および 100 では、急結には至らないものの温度の上昇によりセメントの硬化が進みつつあり、流動性が低下していると考えられる。

また、硝酸塩廃液固化の場合は、廃液温度の低下に伴い硬化日数が長くなる傾向が見られたが、スラリー廃液では硬化の遅延は見られず翌日硬化している。これは、以下の二つの原因が考えられる。

分散剤が有効に作用していない。

中和された炭酸塩が硬化を促進している。

は、分散剤はセメントの表面に作用吸着してセメント粒子を分散させると共に、セメントの硬化を遅延させる傾向を持つが、セメントに作用していなければ、硬化の遅延も見られない可能性がある。

は、炭酸塩 (NaHCO_3) は NaOH により中和され Na_2CO_3 としている。 Na_2CO_3 の水溶液は通常アルカリ性を示すため、これが硬化促進作用を有したことが考えられる。

硝酸塩廃液固化との温度の影響の相違は明らかではないが、スラリー廃液の固化時の温度は低いほうが有利であると考えられる。

(2) 濃縮度の影響

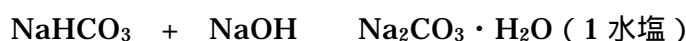
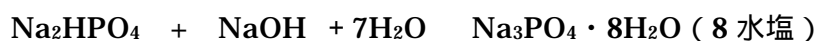
硝酸塩固化と同様に、流動性（フロー値）および圧縮強度は濃縮度の影響、

つまり SC 材 / 水重量比の影響を受け、濃縮度が高くなるにつれ流動性（フロー値）は低下し、圧縮強度は高い傾向を示した。

本試験においては、濃縮度 66%、塩充填率 50wt%、廃液温度 80 において固化可能であることが明らかになった。

(3) 化学種の変動影響

スラリ廃液固化では、含有化学種の変動が各種物性へ及ぼす影響も比較的大きく、予備試験では特にリン酸塩や炭酸塩による流動性低下が顕著であった。これら化学種は、混練中に急速に混練水の一部と結合して、結晶水塩化（含水塩）するため、流動性に寄与する自由水が奪われ、流動性低下等を生じたものと考えられる。混練温度を 60 と想定すれば、含水塩の形態は次式の様に考えられる。



さらに、リン酸塩および炭酸塩は、セメント粒子表面において、セメント中の Ca（カルシウム）と難溶性のカルシウム塩の生成し、水和反応を阻害するため強度の発現が鈍くなったものと考えられる。

今後、廃液中のリン酸塩および炭酸塩を固化前に中和処理する等、混練固化のみならず濃縮前処理段階での改善策の樹立等、廃液処理の観点も含めた総合的な見地からの改善策を講じていく必要があると考えられる。

5. おわりに

高温下でのセメント混練は、セメントの急激な水和反応をもたらすため、混練物スラリーの急結を生じさせ、場合によっては硬化不良(固まらない)をもたらす懸念がある。このため本試験では、まず廃液温度や濃縮度等の諸条件が変動した場合の混練性状(流動性)および硬化性状(圧縮強度)を、固化試験を行って明らかとした。そして、所要の混練性および硬化物性を得るための適正な固化条件を見出した。

得られた知見を以下に要約する。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) 硝酸塩廃液の固化

廃液温度の上昇は、セメントの急激な水和反応を生じさせ、主に混練時の急結や流動性低下を引き起こした。このため分散剤添加により固化した結果、廃液上限温度 80 程度、濃縮度 69~73 wt%程度までであれば、目標物性を満足できた。しかし、廃液中に含まれる硫酸塩の増大は、主に流動性(フロー値)の低下を生じさせたことから、硫酸塩含有割合の制御が必要と考えられた。

また、流動性と硬化物性との両性能を満足できる硬化液添加(制御)範囲が狭く、実規模装置での固化を想定した場合の適用範囲や運転方法が限定的となるため、今後、運転条件の拡大および確立のための検討が必要と考えられる。

(2) スラリー廃液の固化

硝酸塩廃液固化と同様に、廃液温度の上昇は混練性状を悪化させた。加えて、スラリー廃液では、圧縮強度の低下を生じた。これらは廃液に含まれるリン酸塩、炭酸塩等の影響によるものである。これら化学種は、混練中に急速に混練水の一部と結合して、結晶水塩化(含水塩)するため、流動性に寄与する自由水が奪われ、流動性低下等を生じさせたものと考えられる。さらに、リン酸塩、炭酸塩は硬化液(25 wt%NaOH)と反応し、SC材の硬化に必要なアルカリ不足をもたらし、硬化を阻害することが考えられる。リン酸廃液を混合しない場合を想定し、リン酸塩濃度を 0 wt%としたスラリー修正廃液では、炭酸塩を中和することにより 80 での固化が可能であった。しかし含有化学種の変動が各種物性及ばす影響も比較的大きく、今後、これら影響を回避しながらの固化手法の確立が不可欠と判断される。

(3) 今後の課題

本試験によって SC 材を用いて、硝酸ナトリウム含む 2 種類の廃液（「硝酸塩廃液」と「スラリー廃液」）を混練固化した場合の各種物性データの取得および適正な固化条件を選定できた。しかし、実規模大でのセメント固化処理を想定した場合、現状の知見のみからでは、固化条件が限定的となるため、今後、固化条件の拡大、最適化が不可欠である。そのためには、硬化液添加手法や、その他の分散剤（促進形）の適用性検討等、廃液組成に応じた検討も必要と考えられる。

今後実施すべき試験項目として、以下が考えられる。

標準形および促進形分散剤の適用性検討

混練時の流動性向上のために使用した分散剤は、遅延形であり、セメントの硬化を遅延する作用がある。

一方で、硬化液はセメントの硬化を促進させており、両者のバランスの基に、固化領域が存在する。遅延性作用を有しない分散剤の使用により、固化可能範囲への影響を調べる。

組成変動の影響調査

化学組成の変動に対し、硬化日数、混練時流動性、圧縮強度に影響を与えることが確認された。化学種の最大変動を許容できる配合設計の検討、あるいは、固化体物性を満足する化学組成の変動限界値を把握する必要が考えられる。

リン酸塩単独固化試験

リン酸塩の存在は、セメント固化条件に大きな影響を与え、結晶水を含めて 50 wt%であれば、固化可能であることが確認された。この条件では混練時の流動性が高く、さらに塩充填率を上げられる可能性がある。したがって、リン酸塩廃液を単独で固化する場合の最大充填量を求めておくべきと考えられる。

【解説】

解説 1 : ブリージング水の発生について

ブリージングは、セメント混練物中の水と固体粒子が分離する現象である。すなわちセメントが硬化する前に固体粒子が沈降すれば、ブリージングとなる。一般的に W/C 比が大きい場合はブリージングが発生しやすい傾向にあるが、硬化が遅い場合も、固体粒子が沈降するに十分な時間が得られブリージングしやすいと考えられる。

SC 固化の場合、ブリージングが発生は、硬化が遅延している条件でみられ、硬化時間が遅いことと、粒子沈降速度が関係していると考えられる。

SC に使用する硬化液添加量の理論的根拠は明らかになっていない。SC の硬化の原理について以下に示す。

SC は、高炉水砕スラグ(高炉スラグ)が主成分である。高炉スラグは、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 などで構成され、水酸化ナトリウムや水酸化カルシウムなどのアルカリ性刺激剤でよく練ると硬化する。アルカリ性刺激剤は、高炉スラグに OH^- を吸着させ、高炉スラグのガラス構造を破壊して、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 などの溶出を促進させる。溶出した各イオンはポルトランドセメントの場合と同様に、カルシウムシリケート水和物、アルミノシリケート水和物を生成して硬化する。この反応は、 $\text{pH}12$ 以上の強アルカリで進行する[文献 1]。

硬化に影響を与えるパラメータは以下が考えられる。

アルカリ刺激剤（硬化液）の添加量

混練温度

分散剤等の添加剤

共存物質の影響

解説 2 : 硬化剤の添加量について

硬化液の増量、及び温度上昇は硬化を促進する傾向があり、分散剤の添加は硬化が遅延傾向がある。また共存物質は、硬化を促進する物質と、硬化が遅延させる物質があり、リン酸塩や炭酸塩は緩衝作用からアルカリ刺激の程度を左右することも考えられ、これらのパラメータのバランスの基に正常に硬化する条件がありその中から硬化液添加量が定めていく必要があると考えられる。

解説 3 : 分散剤と消泡剤の役割

分散剤は、カルボン酸などの親水基と、親油基を有している。摂水後のセメント粒子は粒子同士が凝集している。ここに分散剤が供給されると、カルボン酸の部分がセメント粒子に吸着し、分散剤がセメント表面を被い、セメント粒子同士が反発し合って分散することにより、セメント混練物の流動性が向上するものである[文献 3]。分散剤には空気を連行する性質もあり、空気混入による混練物密度の低下を抑制するために消泡剤を添加している。両添加剤は化学物質の危険性、有害性の関係法規等の分類基準には該当せず危険物に属さない。

また、ある種の有機物(セルロース)は、一部の放射性核種の保持性能に影響を与えるといわれている[文献 2]が、本固化試験で使用している添加剤は、セルロースではない。セメント系材料に用いられる高性能減水剤は核種の収着試験において影響が小さいことが想定される[文献 2]が、実際の影響評価については、放射性各種を用いたトレーサー試験で確認すべきと考えられる。

参考文献 :

- [1] コンクリート便覧(第二版)、p100、技報堂出版、1996年2月
- [2] TRU 廃棄物処分概念検討書、p4-84-85、核燃料サイクル開発機構、電気事業連合会、平成12年3月
- [3] 最新・コンクリート混和剤の技術と応用、p47、シーエムシー、2001年9月

付録 1 試験方法の詳細

試験方法の詳細、手順について以下に示す。

(1) 濃縮固化時の濃縮手順

模擬廃液の濃縮試験の概念を、図 1-1 に示す。ステンレス容器をマントルヒーターにセットし、模擬廃液を供給して加熱濃縮する。所定量の廃液を供給し、所定の重量になるまで濃縮した後、設定温度まで冷却して模擬濃縮廃液の作製を基本とした。

濃縮方法)

混練用のボールに廃液を調整

マントルヒーターに電源を入れて、濃縮開始する(約 2 時間)

所定重量を 100 g 程度オーバーする量まで濃縮する。

分散剤、消泡剤を水で流しながら添加する。

攪拌羽等を水で洗浄する。

混練ボール+スラリー重量が、所定の重量になるように、水で調整する。

混練ボールをモルタルミキサーにセットし、攪拌し温度を測定する。

所定温度(80)になるまで、冷却する。

(2) セメント固化

模擬濃縮廃液のセメント混練方法を図 1-2 に示す。混練手順を以下に示す。

濃縮液の温度を測定する。

濃縮液の入った混練用ボールに、保温材を付ける。

ミキサーを低速で作動させ、SC セメントを徐々に供給する。

投入が終了したら、ミキサーの回転を一度止め、攪拌羽やボール内壁に付着したセメント等をへらで払い落とし軽く混ぜる

回転速度を低速にて、20 分間混練する。

混練 20 分後に、流動性(フロー値)、単位容積重量、温度を測定する。

ブリージング観察用容器(120ml パックエース等)に混練物を採取する。

圧縮試験用型枠に混練物を流し込む。

ブリージング水観察用供試体、圧縮強度試験用供試体は、室温で密閉養生する。ブリージング水の有無観察は、1 日間養生した後に実施する。圧縮強度用供試体は、型枠内のセメントペーストが硬化した後、上面を平滑にはつって成形し、型枠から脱型する。圧縮強度試験供試体は、4 週間室温下で密閉養生した後圧縮強度に供する。参考として、1 週強度も測定する。

(3) 測定内容

混練ペーストの流動性、ブリージング水、および固化体の比重、圧縮強度の測定を行った。測定法を以下に示す。

硬化日数の測定

セメント固化体に変形や型崩れがなく、型枠からはずせる状態になるまでの日数を、硬化日数とした。

ブリージング水の観察（図 3-3 参照）

セメント混練物の一部を透明容器に採取し、室温で 1 日放置した後、ブリージング水の有無を目視観察した。

圧縮強度測定（図 3-4 参照）

室温にて 4 週間封緘養生した圧縮強度用供試体を、圧縮強度試験機にて最大荷重を求め、圧縮強度を算出する。参考として 1 週の強度も測定した。

$$C = \frac{w}{1600}$$

ここで、C：圧縮強度（N/mm²=MPa）

w：最大荷重（N）

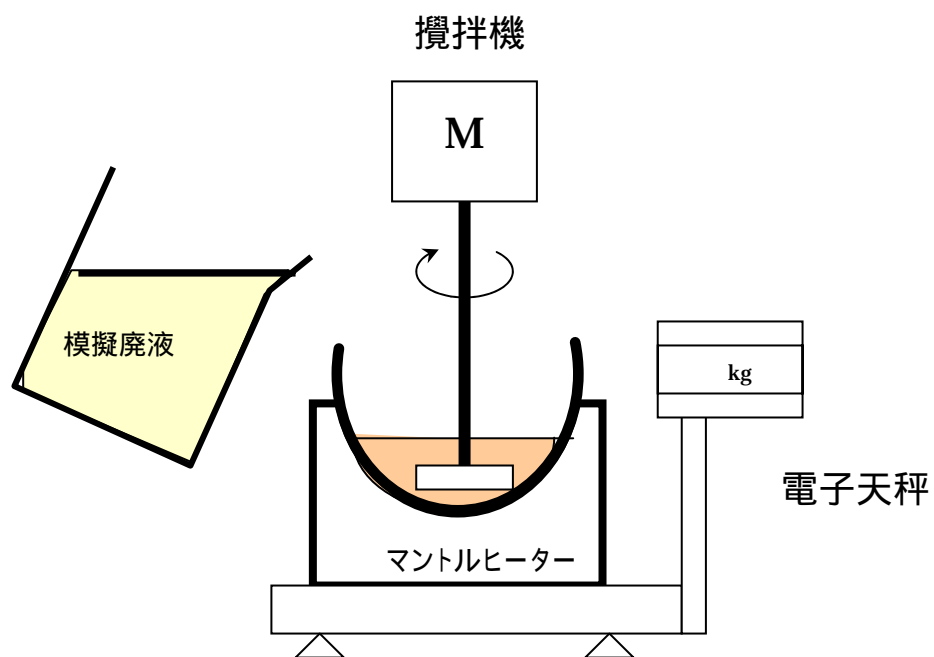


図 1-1 模擬廃液の濃縮方法(写真 4.1 参照)

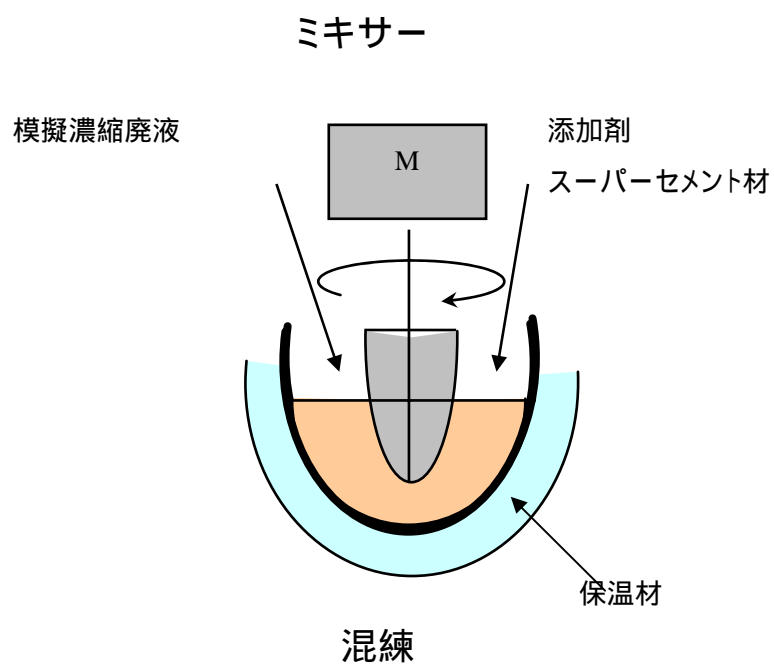


図1-2 セメント混練

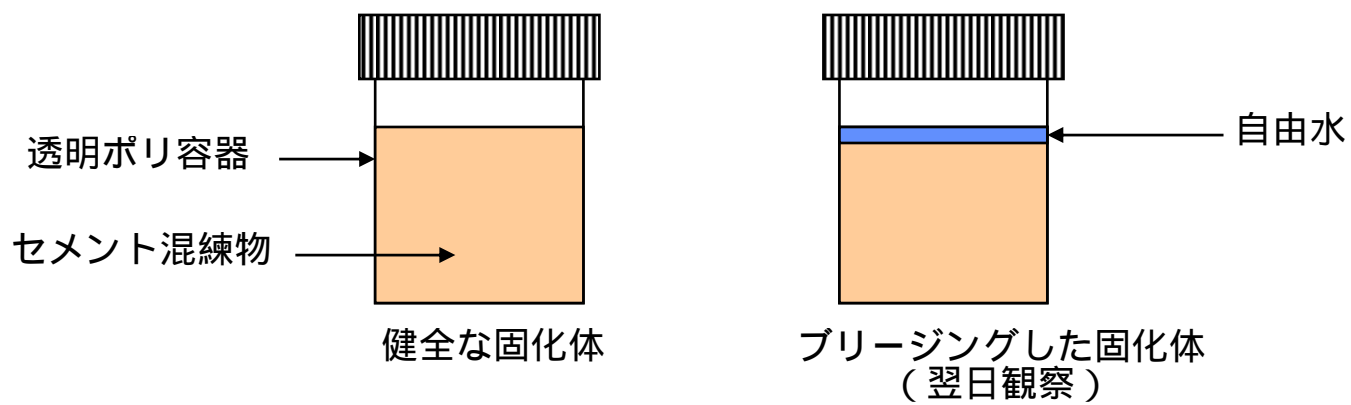


図1-3 ブリージング測定法

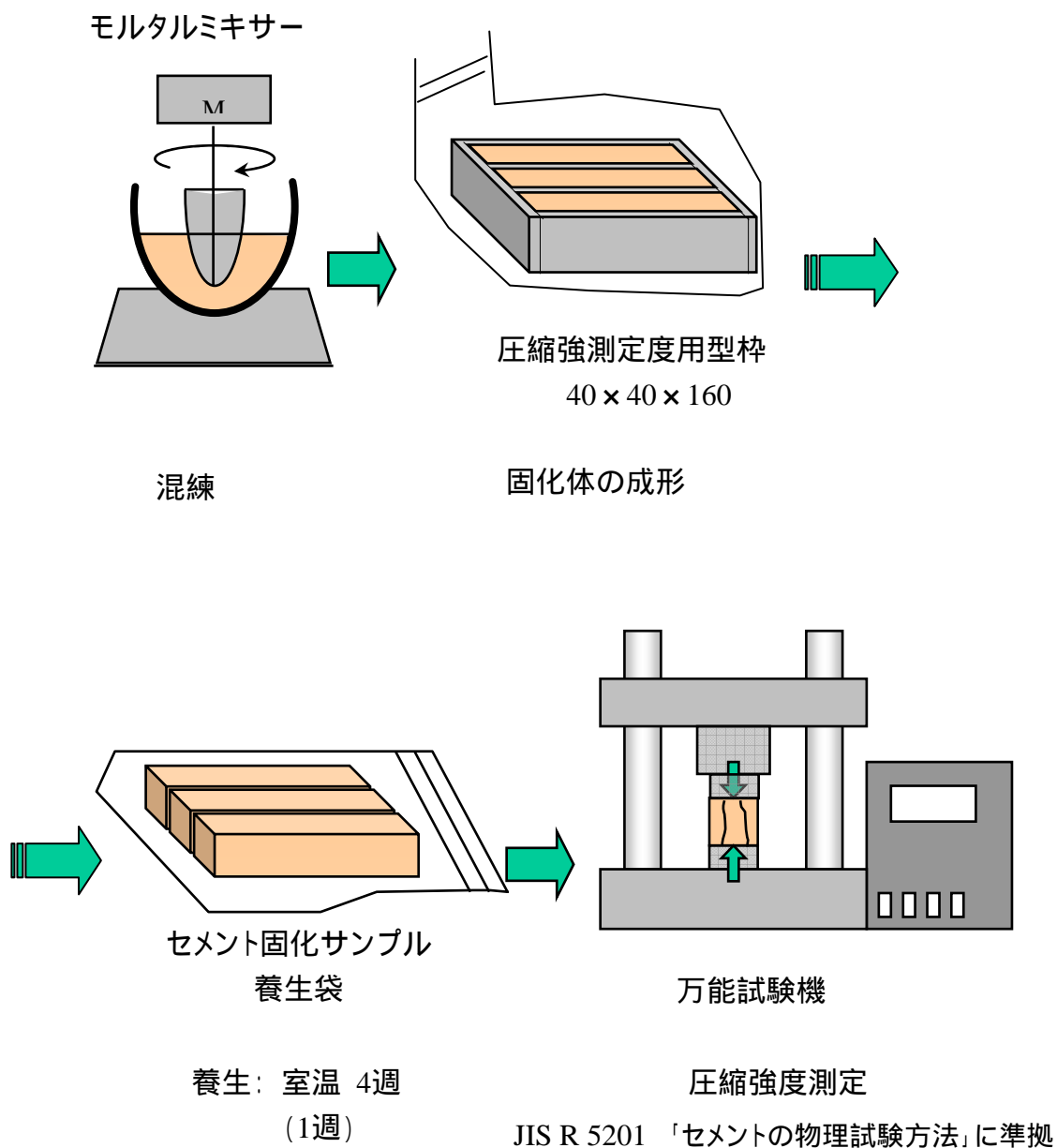


図1-4 圧縮強度の測定方法

付録 2. 硝酸塩廃液の固化体製作 1 (廃液温度および硬化液添加率の影響) の混練配合

濃縮度 71.4 wt%、塩充填率 50 wt%、水/SC 比=0.66、
分散剤 0 wt%、消泡剤 0 wt%一定

表 1.1 混練配合 (分散剤、消泡剤添加)

	濃縮度(wt%)	71.4 一定						
塩	NaNO ₃ (wt%)	49.23 一定						
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.76 一定						
	AgNO ₃ (wt%)	0.01 一定						
	投入塩合計(wt%)	50 一定						
SC セメント(wt%)		30	30	30	30	30	30	30
混練水	硬化液(wt%)	0.0	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	5.8
	分散剤(wt%)	0 一定						
	消泡剤(wt%)	0 一定						
	水(wt%)	20.00	19.80	19.50	19.00	18.00	17.00	14.20
混練量(g)		3000 一定						
塩	NaNO ₃ (g)	1476.9 一定						
	Na ₂ SO ₄ (g)	22.8 一定						
	AgNO ₃ (g)	0.3 一定						
SC セメント(g)		900 一定						
混練水	硬化液(g)	0	6	15	30	60	90	174
	分散剤(g)	0 一定						
	消泡剤(g)	0 一定						
	水(g)	600	594	585	570	540	510	426

付録 2. 硝酸塩廃液の固化体製作 2 (廃液温度および硬化液添加率の影響) の混練配合

濃縮度 71.4 wt%、塩充填率 50 wt%、水/SC 比=0.66、

分散剤 1.2 wt%、消泡剤 0.05 wt%一定

表 1.2 混練配合 (分散剤、消泡剤添加)

	濃縮度(wt%)	71.4 一定				
塩	NaNO ₃ (wt%)	49.23 一定				
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.76 一定				
	AgNO ₃ (wt%)	0.01 一定				
	投入塩合計(wt%)	50 一定				
SC セメント(wt%)		30	30	30	30	30
混練水	硬化液(wt%)	0.0	0.2	0.5	1.0	2.0
	分散剤(wt%)	1.2 一定				
	消泡剤(wt%)	0.05 一定				
	水(wt%)	18.75	18.55	18.25	17.75	16.75
混練量(g)		3000 一定				
塩	NaNO ₃ (g)	1476.9 一定				
	Na ₂ SO ₄ (g)	22.8 一定				
	AgNO ₃ (g)	0.3 一定				
SC セメント(g)		900 一定				
混練水	硬化液(g)	0	6	15	30	60
	分散剤(g)	36 一定				
	消泡剤(g)	1.5 一定				
	水(g)	562.5	556.5	547.5	532.5	502.5

付録 2. 硝酸塩廃液の固化体製作 3 (廃液濃縮度の影響) の混練配合

塩充填率 50 wt%、分散剤 1.2 wt%、消泡剤 0.05 wt%、硬化液添加率 2.0 wt%一定

表 1.3 混練配合 (分散剤、消泡剤添加)

		濃縮度(wt%)	69.0	71.4(標準)	73.0	75.0
塩	NaNO ₃ (wt%)	49.23 一定				
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.76 一定				
	AgNO ₃ (wt%)	0.01 一定				
	投入塩合計(wt%)	50 一定				
SC セメント(wt%)		27.54	30	31.51	33.33	
混練水	硬化液(wt%)	2.0 一定				
	分散剤(wt%)	1.2 一定				
	消泡剤(wt%)	0.05 一定				
	水(wt%)	19.21	16.75	15.24	13.42	
混練量(g)		3000 一定				
塩	NaNO ₃ (g)	1476.9 一定				
	Na ₂ SO ₄ (g)	22.8 一定				
	AgNO ₃ (g)	0.3 一定				
SC セメント(g)		826.2	900	945.3	999.9	
混練水	硬化液(g)	60 一定				
	分散剤(g)	36 一定				
	消泡剤(g)	1.5 一定				
	水(g)	576.3	502.5	457.2	402.6	

付録 2. 硝酸塩廃液の固化体製作 4 (廃液化学組成変動の影響) の混練配合

濃縮度 71.4 wt%、塩充填率 50 wt%、分散剤 1.2 wt%、消泡剤 0.05 wt%一定

表 1.4 混練配合 (分散剤、消泡剤添加)

		Na ₂ SO ₄ 量	
		標準	2 倍量
塩	NaNO ₃ (wt%)	49.23	48.47
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.76	1.52
	AgNO ₃ (wt%)	0.01 一定	
	投入塩合計(wt%)	50 一定	
SC セメント(wt%)		30 一定	
混練水	硬化液(wt%)	2.0 一定	
	分散剤(wt%)	1.2 一定	
	消泡剤(wt%)	0.05 一定	
	水(wt%)	16.75	18.55
混練量(g)		3000 一定	
塩	NaNO ₃ (g)	1476.9	1454.1
	Na ₂ SO ₄ (g)	22.8	45.6
	AgNO ₃ (g)	0.3 一定	
SC セメント(g)		900 一定	
混練水	硬化液(g)	60 一定	
	分散剤(g)	36 一定	
	消泡剤(g)	1.5 一定	
	水(g)	502.5 一定	

付録 2. スラリ廃液の固化体製作 標準固化体の製作（予備試験）混練配合

(1) 硬化液の添加率 塩充填率 50 wt%、分散剤 1.2 wt%、消泡剤 0.05 wt%一定

表 2.1 混練配合（分散剤、消泡剤添加）

	濃縮度(wt%)	71.4 一定		
塩	NaNO ₃ (wt%)	29.772 一定		
	NaNO ₂ (wt%)	0.912 一定		
	NaHCO ₃ (wt%)	3.528 一定		
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.533 一定		
	Na ₂ HPO ₄ (wt%)	13.492 一定		
	AgNO ₃ (wt%)	0.008 一定		
	AgI(wt%)	0.118 一定		
	FeO(OH)(wt%)	1.637 一定		
	NaOH(wt%)	0 一定		
		投入塩合計(wt%)	50.0 一定	
SC セメント(wt%)		30 一定		
混練水	硬化液(wt%)	2.0	3.0	5.8
	分散剤(wt%)	1.2 一定		
	消泡剤(wt%)	0.05 一定		
	水(wt%)	16.75	15.75	12.95

付録 2. スラリ廃液の固化体製作 標準固化体の製作 (予備試験) 混練配合

(2) リン酸塩および炭酸塩の中和固化

表 2.2 混練配合 (分散剤、消泡剤添加)

Na ₂ HPO ₄ 充填率(wt%)		12.7	3.3	0
塩	NaNO ₃ (wt%)	28.079	38.694	42.479
	NaNO ₂ (wt%)	0.86	0.886	0.896
	NaHCO ₃ (wt%)	3.327	3.428	3.464
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.503	0.518	0.524
	Na ₂ HPO ₄ (wt%)	12.725	3.344	0
	AgNO ₃ (wt%)	0.007	0.007	0.007
	AgI(wt%)	0.112	0.115	0.116
	FeO(OH)(wt%)	1.544	1.59	1.607
	NaOH(wt%)	5.169	2.574	1.649
	投入塩合計(wt%)	52.33	51.56	50.74
	無水塩換算(wt%)	50.00 一定		
SC セメント(wt%)		30 一定		
混練水	硬化液(wt%)	0.0 一定		
	分散剤(wt%)	1.2 一定		
	消泡剤(wt%)	0.05 一定		
	水(wt%)	16.75	15.75	12.95

付録 2. スラリ廃液の固化体製作 標準固化体の製作（予備試験）混練配合

（3）水セメント比の調整

表 2.3 混練配合（分散剤、消泡剤添加）

	水(wt%)	20	22	24	26	28	30
	セメント(wt%)	30	28	26	24	22	20
塩	NaNO ₃ (wt%)	42.479 一定					
	NaNO ₂ (wt%)	0.896 一定					
	NaHCO ₃ (wt%)	3.464 一定					
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.524 一定					
	Na ₂ HPO ₄ (wt%)	0 一定					
	AgNO ₃ (wt%)	0.007 一定					
	AgI(wt%)	0.116 一定					
	FeO(OH)(wt%)	1.607 一定					
	NaOH(wt%)	1.649 一定					
	投入塩合計(wt%)	50.74 一定					
	無水塩換算(wt%)	50.00 一定					
SC セメント(wt%)		30	28	26	24	22	20
混練水	硬化液(wt%)	0 一定					
	分散剤(wt%)	1.2 一定					
	消泡剤(wt%)	0.05 一定					
	水(wt%)	18.01	20.01	22.01	24.01	26.01	28.01

付録 2. スラリ廃液の固化体製作 標準固化体の製作（予備試験）混練配合

(4) リン酸塩および炭酸塩の増量固化

表 2.4 混練配合（分散剤、消泡剤添加）

Na ₂ HPO ₄ 充填率(wt%)		0	2	4	6	8	12.7
塩	NaNO ₃ (wt%)	42.479	40.216	37.952	35.69	33.426	28.079
	NaNO ₂ (wt%)	0.896	0.89	0.884	0.879	0.873	0.86
	NaHCO ₃ (wt%)	3.464	3.442	3.421	3.399	3.378	3.327
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.524	0.521	0.517	0.514	0.511	0.503
	Na₂HPO₄(wt%)	0	2	4	6	8	12.725
	AgNO ₃ (wt%)	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
	AgI(wt%)	0.116	0.116	0.115	0.114	0.113	0.112
	FeO(OH)(wt%)	1.607	1.597	1.587	1.577	1.567	1.544
	NaOH(wt%)	1.649	2.203	2.756	3.309	3.862	5.169
	投入塩合計(wt%)	50.74	50.99	51.24	51.49	51.74	52.33
	無水塩換算(wt%)	50.00 一定					
SC セメント(wt%)		20 一定					
混練水	硬化液(wt%)	0 一定					
	分散剤(wt%)	1.2 一定					
	消泡剤(wt%)	0.05 一定					
	水(wt%)	28.01	27.76	27.51	27.26	27.01	26.42

付録 2. スラリ廃液の固化体製作 標準固化体の製作（予備試験）混練配合

(5) リン酸塩および炭酸塩増量 - 硬化液添加

表 2.5 混練配合（分散剤、消泡剤添加）

塩	NaNO ₃ (wt%)	37.952 一定			
	NaNO ₂ (wt%)	0.884 一定			
	NaHCO ₃ (wt%)	3.421 一定			
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.517 一定			
	Na ₂ HPO ₄ (wt%)	4 一定			
	AgNO ₃ (wt%)	0.007 一定			
	AgI(wt%)	0.115 一定			
	FeO(OH)(wt%)	1.587 一定			
	NaOH(wt%)	2.756 一定			
	投入塩合計(wt%)	51.24 一定			
	無水塩換算(wt%)	50.00 一定			
SC セメント(wt%)		20 一定			
混練水	硬化液(wt%)	0	1	2	3
	分散剤(wt%)	1.2 一定			
	消泡剤(wt%)	0.05 一定			
	水(wt%)	27.51	26.51	25.51	26.51

付録 2. スラリ廃液の固化体製作 標準固化体の製作（予備試験）混練配合

(6) 炭酸塩比例減少による固化

表 2.6 混練配合（分散剤、消泡剤添加）

		SC セメント割合		
		22	24	26
塩	NaNO ₃ (wt%)	40.909 一定		
	NaNO ₂ (wt%)	0.896 一定		
	NaHCO ₃ (wt%)	1.046		
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.524 一定		
	Na ₂ HPO ₄ (wt%)	4 一定		
	AgNO ₃ (wt%)	0.007 一定		
	AgI(wt%)	0.116 一定		
	FeO(OH)(wt%)	1.607 一定		
	NaOH(wt%)	1.625 一定		
	投入塩合計(wt%)	50.73 一定		
	無水塩換算(wt%)	50.00 一定		
SC セメント(wt%)		22	24	26
混練水	硬化液(wt%)	2 一定		
	分散剤(wt%)	1.2 一定		
	消泡剤(wt%)	0.05 一定		
	水(wt%)	24.02	22.02	20.02

付録 2. スラリ廃液の固化体製作 標準固化体の製作 (予備試験) 混練配合

(7) 含水塩 50 wt%とした固化

表 2.7 混練配合 (分散剤、消泡剤添加)

		硬化液添加率(wt%)		
		1	2	3
塩	NaNO ₃ (wt%)	22.069 一定		
	NaNO ₂ (wt%)	0.676 一定		
	NaHCO ₃ (wt%)	2.615 一定		
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.395 一定		
	Na ₂ HPO ₄ (wt%)	10.001 一定		
	AgNO ₃ (wt%)	0.006 一定		
	AgI(wt%)	0.088 一定		
	FeO(OH)(wt%)	1.213 一定		
	NaOH(wt%)	4.063 一定		
	投入塩合計(wt%)	41.13 一定		
	無水塩換算(wt%)	39.30 一定		
	含水塩換算(wt%)	50 一定		
	SC セメント(wt%)		30 一定	
混練水	硬化液(wt%)	1	2	3
	分散剤(wt%)	1.2 一定		
	消泡剤(wt%)	0.05 一定		
	水(wt%)	26.624	25.624	24.624

付録 2. スラリ廃液の固化体製作（廃液温度、濃縮度の影響）の混練配合

塩充填率 50 wt%、分散剤 1.2 wt%、消泡剤 0.05 wt%一定

表 2.8 混練配合（分散剤、消泡剤添加）

	濃縮度(wt%)	66.8(標準)	63.4	65.1	68.6
塩	NaNO ₃ (wt%)	42.479 一定			
	NaNO ₂ (wt%)	0.896 一定			
	NaHCO ₃ (wt%)	3.464 一定			
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.524 一定			
	Na ₂ HPO ₄ (wt%)	0 一定			
	AgNO ₃ (wt%)	0.007 一定			
	AgI(wt%)	0.116 一定			
	FeO(OH)(wt%)	1.607 一定			
	NaOH(wt%)	1.649 一定			
	投入塩合計(wt%)	50.74 一定			
	無水塩換算(wt%)	50.00 一定			
SC セメント(wt%)		24	20	22	26
混練水	硬化液(wt%)	0 一定			
	分散剤(wt%)	1.2 一定			
	消泡剤(wt%)	0.05 一定			
	水(wt%)	24.0	28.0	26.0	22.0
	混練量(g)	3000 一定			
塩	NaNO ₃ (g)	1274.4 一定			
	NaNO ₂ (g)	26.9 一定			
	NaHCO ₃ (g)	103.9 一定			
	Na ₂ SO ₄ (g)	15.7 一定			
	Na ₂ HPO ₄ (g)	0 一定			
	AgNO ₃ (g)	0.2 一定			
	AgI(g)	3.5 一定			
	FeO(OH)(g)	48.2 一定			
	NaOH(g)	49.5 一定			
SC セメント(g)		720	600	660	780
	硬化液(g)	0 一定			
	分散剤(g)	36 一定			
	消泡剤(g)	1.5 一定			
	水(g)	720.3	840.2	780.2	660.2

付録 2. スラリ廃液の固化体製作（廃液化学組成変動の影響）の混練配合

濃縮度 66.8 wt%、塩充填率 50 wt%、分散剤 1.2 wt%、消泡剤 0.05 wt%一定

表 2.9 混練配合（分散剤、消泡剤添加）

		標準	NaNO ₂	NaHCO ₃ *	Na ₂ SO ₄	Na ₂ HPO ₄ 単*
塩	NaNO ₃ (wt%)	42.479	34.92	35.80	41.95	0
	NaNO ₂ (wt%)	0.896	8.44	0.896 一定		0
	NaHCO ₃ (wt%)	3.464 一定		10.14	3.464	0
	Na ₂ SO ₄ (wt%)	0.524 一定			1.05	0
	Na ₂ HPO ₄ (wt%)	0 一定				23.05
	AgNO ₃ (wt%)	0.007 一定				0
	AgI(wt%)	0.116 一定				0
	FeO(OH)(wt%)	1.607 一定				0
	NaOH(wt%)	1.649 一定				6.49
	投入塩合計(wt%)	50.74	50.73	50.74	50.74	29.54
	無水塩換算(wt%)	50.0 一定				26.62
	含水塩換算(wt%)	50.74	50.73	50.74	50.74	50.0
SC セメント(wt%)	24 一定					
混練	硬化液(wt%)	0 一定				
	分散剤(wt%)	1.2 一定				
	消泡剤(wt%)	0.05 一定				
	水(wt%)	24.01 一定				45.203
	混練量(g)	3000 一定				
塩	NaNO ₃ (g)	1274.4	1047.8	1021.7	1258.7	0
	NaNO ₂ (g)	26.9	253.5	26.9 一定		0
	NaHCO ₃ (g)	103.9 一定		304.1	103.9	0
	Na ₂ SO ₄ (g)	15.7 一定			31.4	0
	Na ₂ HPO ₄ (g)	0 一定				691.6
	AgNO ₃ (g)	0.2 一定				0
	AgI(g)	3.5 一定				0
	FeO(OH)(g)	48.2 一定				0
	NaOH(g)	49.5	同左	144.8	49.5	194.8
	SC セメント(g)	720 一定				
	硬化液(g)	0 一定				
	分散剤(g)	36 一定				
	消泡剤(g)	1.5 一定				
	水(g)	720.3 一定				1356.1

付録 3 硝酸塩廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）



写真 1.1 濃縮度 71.4%の混練直後引抜きフロー値（F0：244）



写真 1.2 濃縮度 71.4%の混練直後 15 打 JIS フロー値（F15：266）



写真 1.3 濃縮度 71.4%のブリージング観察状況
（成型 1 日後でブリージング水なし）

付録 3 硝酸塩廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）



写真 1.4 濃縮度 71.4%の硬化状況（成型 1 日後で硬化）

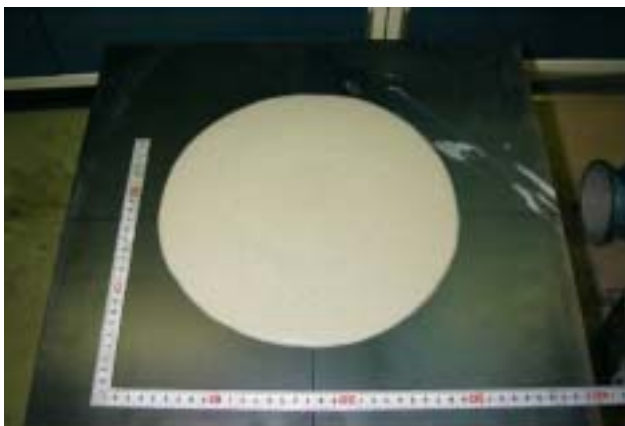


写真 1.5 濃縮度 69.0%の混練直後引抜きフロー値（F0 : 266）

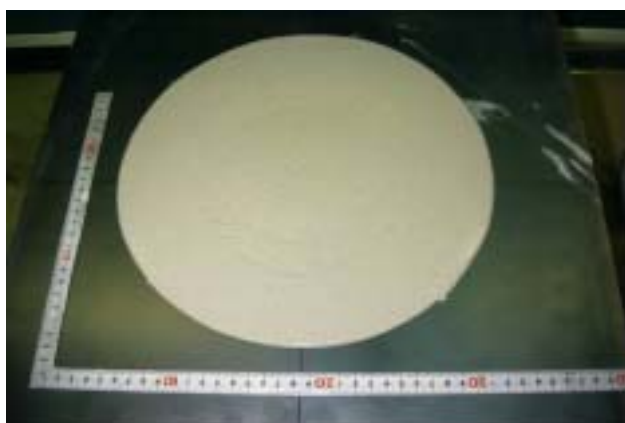


写真 1.6 濃縮度 69.0%の混練直後 15 打 JIS フロー値（F15 : 293）

付録 3 硝酸塩廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）



写真 1.7 濃縮度 69.0%のブリージング観察状況
（成型 1 日後でブリージング水なし）



写真 1.8 濃縮度 69.0%の硬化状況（成型 1 日後で硬化）

付録 3 硝酸塩廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）



写真 1.9 濃縮度 73.0%の混練直後引抜きフロー値（F0：178）

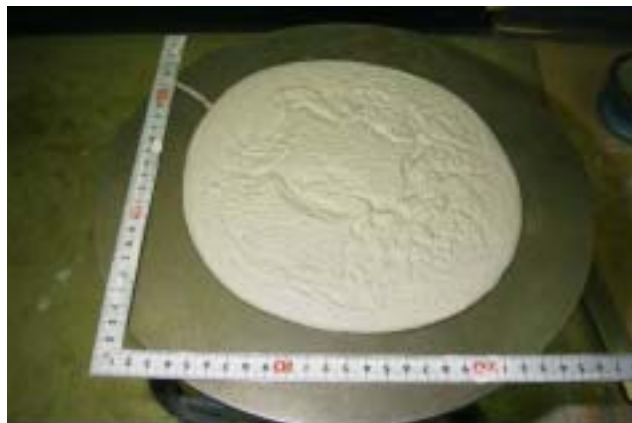


写真 1.10 濃縮度 73.0%の混練直後 15 打 JIS フロー値（F15：208）



写真 1.11 濃縮度 73.0%のブリージング観察状況
（成型 1 日後でブリージング水なし）

付録 3 硝酸塩廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）



写真 1.12 濃縮度 73.0%の硬化状況（成型 1 日後で硬化）



写真 1.13 濃縮度 75.0%の混練直後引抜きフロー値（F0 : 112）



写真 1.14 濃縮度 75.0%の混練直後 15 打 JIS フロー値（F15 : 154）

付録 3 硝酸塩廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）



写真 1.15 濃縮度 75.0%のブリージング観察状況
（成型 1 日後でブリージング水なし）



写真 1.16 濃縮度 75.0%の硬化状況（成型 1 日後で硬化）

付録 3 硝酸塩廃液の濃縮固化試験の観察 (Na₂SO₄- 2 倍量)



写真 1.17 Na₂SO₄ 量 2 倍 濃縮度 71.4% の混練直後引抜きフロー値 (F 0 : 156)



写真 1.18 Na₂SO₄ 量 2 倍 濃縮度 71.4% の混練直後 15 打 JIS フロー値 (F 15 : 190)



写真 1.19 Na₂SO₄ 量 2 倍 濃縮度 71.4% のフリージング観察状況
(成型後 1 日でフリージング水なし)

付録 3 硝酸塩廃液の濃縮固化試験の観察 (Na_2SO_4 -2 倍量)



写真 1.20 Na_2SO_4 量 2 倍 濃縮度 71.4% の硬化状況 (成型後 1 日で硬化)

付録3 スラリ廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）



写真 2.1 濃縮度 66.8%の混練直後引抜きフロー値（F0：152）

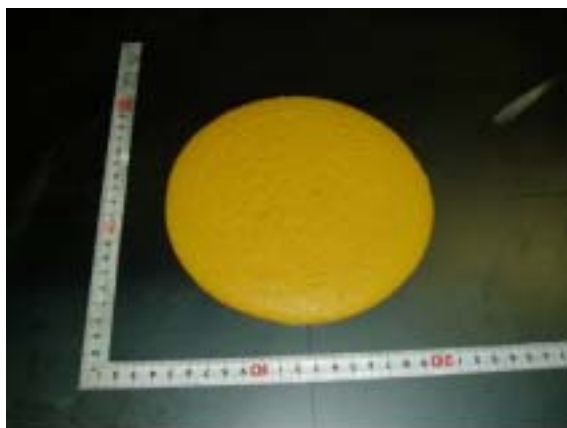


写真 2.2 濃縮度 66.8%の混練直後 15 打 JIS フロー値（F15：170）



写真 2.3 濃縮度 66.8%のブリージング観察状況
（成型 1 日後でブリージング水なし）

付録3 スラリ廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）



写真 2.4 濃縮度 66.8%の硬化状況（成型 1 日後で硬化）

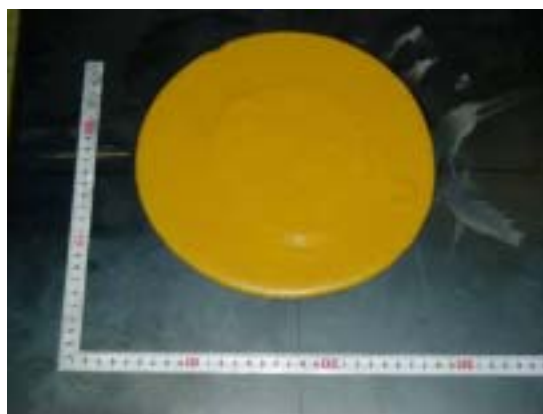


写真 2.5 濃縮度 63.4%の混練直後引抜きフロー値（F0 : 240）

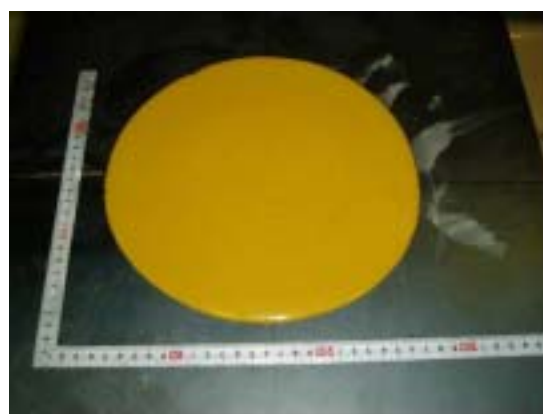


写真 2.6 濃縮度 63.4%の混練直後 15 打 JIS フロー値（F15 : 246）

付録3 スラリ廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）



写真 2.7 濃縮度 63.4%のブリージング観察状況
（成型 1 日後でブリージング水なし、ただし未硬化）



写真 2.8 濃縮度 63.4%の硬化状況（成型 3 日後で硬化）

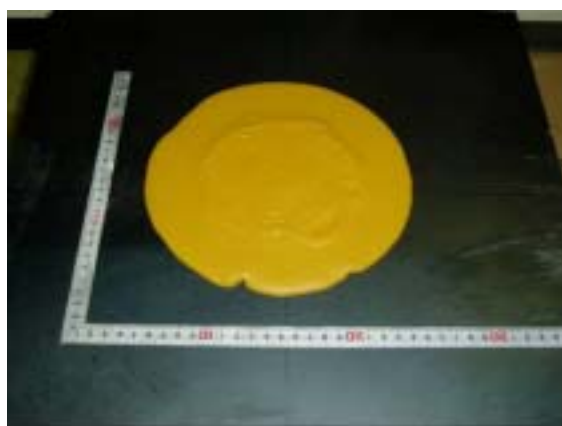


写真 2.9 濃縮度 65.1%の混練直後引抜きフロー値（F0 : 210）

付録 3 スラリ廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）

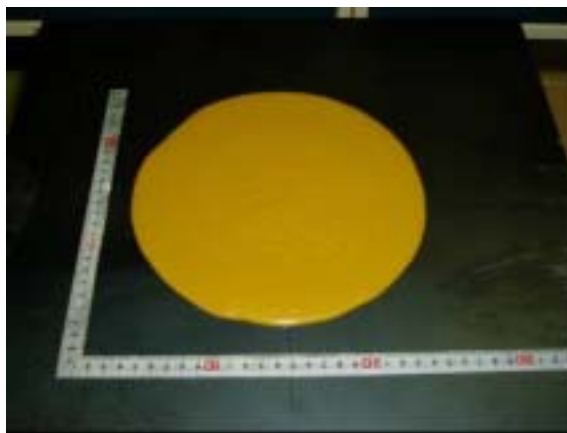


写真 2.10 濃縮度 65.1%の混練直後 15 打 JIS フロー値（F 15 : 220）



写真 2.11 濃縮度 65.1%のブリージング観察状況
（成型 1 日後でブリージング水なし）



写真 2.12 濃縮度 65.1%の硬化状況（成型 1 日後で硬化）

付録3 スラリ廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）



写真 2.13 濃縮度 68.6%の混練直後引抜きフロー値（F0：107）



写真 2.14 濃縮度 68.6%の混練直後 15 打 JIS フロー値（F15：154）



写真 2.15 濃縮度 68.6%のブリージング観察状況
（成型 1 日後でブリージング水なし）

付録3 スラリ廃液の濃縮固化試験の観察（濃縮度影響）



写真 2.16 濃縮度 68.6%の硬化状況（成型 1 日後で硬化）

付録 3 スラリ廃液の濃縮固化試験の観察（化学種組成変動の影響）



写真 2.17 NaNO_2 最大量の混練直後引抜きフロー値（F 0 : 230）



写真 2.18 NaNO_2 最大量の混練直後 15 打 JIS フロー値（F 15 : 238）



写真 2.19 NaNO_2 最大量のフリージング観察状況
（成型 1 日後でフリージング水なし、ただし未硬化）

付録3 スラリ廃液の濃縮固化試験の観察（化学種組成変動の影響）



写真 2.20 NaNO_2 最大量の硬化状況（成型 3 日後で硬化）

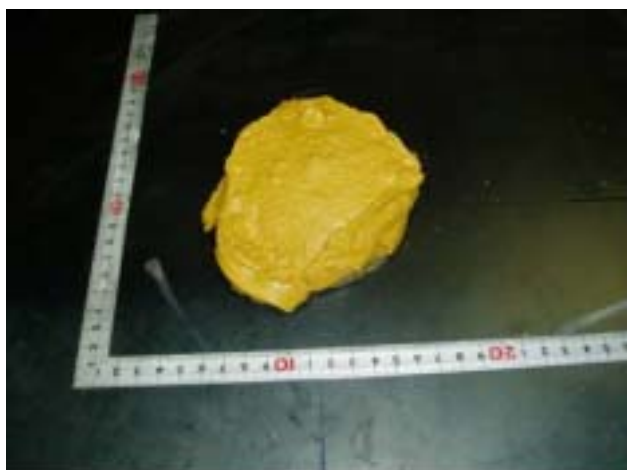


写真 2.21 NaHCO_3 最大量の混練直後引抜きフロー値（F0 : 154）



写真 2.22 NaHCO_3 最大量の混練直後 15 打 JIS フロー値（F15 : 172）

付録 3 スラリ廃液の濃縮固化試験の観察（化学種組成変動の影響）



写真 2.23 NaHCO_3 最大量のフリージング観察状況
（成型 1 日後でフリージング水なし）



写真 2.24 NaHCO_3 最大量の硬化状況（成型 1 日後で硬化）

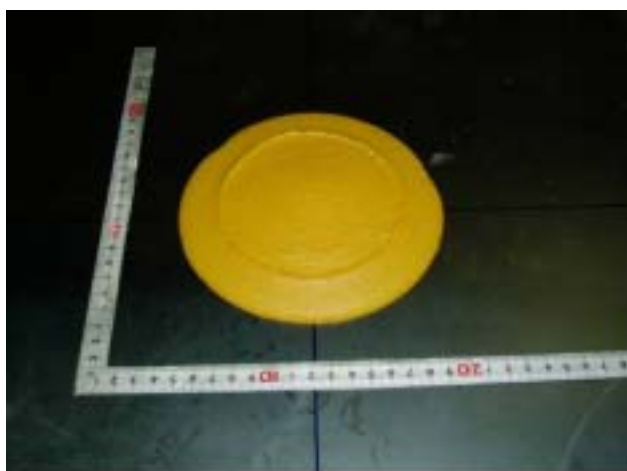


写真 2.25 Na_2SO_4 最大量の混練直後引抜きフロー値（F0 : 112）

付録 3 スラリ廃液の濃縮固化試験の観察（化学種組成変動の影響）

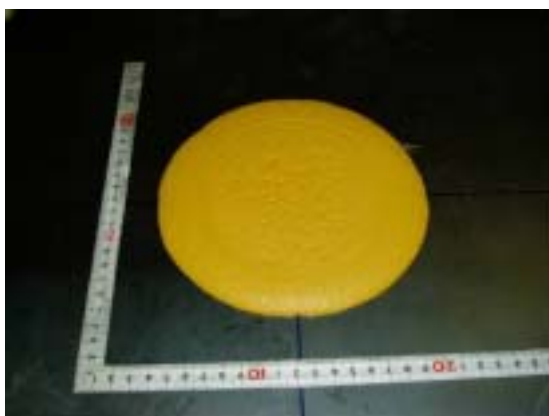


写真 2.26 Na_2SO_4 最大量の混練直後 15 打 JIS フロー値（F 15 : 149）



写真 2.27 Na_2SO_4 最大量のブリージング観察状況
（成型 1 日後でブリージング水なし）



写真 2.28 Na_2SO_4 最大量の硬化状況（成型 1 日後で硬化）

付録 3 スラリ廃液の濃縮固化試験の観察（化学種組成変動の影響）

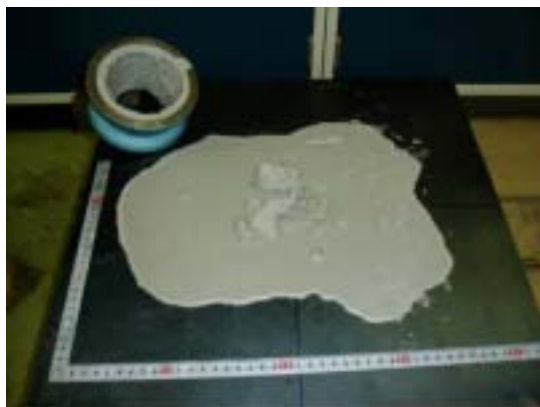


写真 2.29 Na_2HPO_4 単独の混練直後引抜きフロー値（F0：急結）



写真 2.30 Na_2HPO_4 単独のブリージング観察状況
（成型 1 日後でブリージング水なし）



写真 2.31 Na_2HPO_4 単独の硬化状況（成型 1 日後で硬化）