

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。
2001.6.-6

[技術情報室]

硝酸アンモニウム塩のセメント固化試験

Incorporation of Ammonium Nitrate in Cement

1977年7月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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

〒319-1184 挨城県那珂郡東海村大字村松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

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)
2001

1977年7月

硝酸アンモニウム塩のセメント固化試験



実施責任者 大塚 勝幸, 志賀健一朗

編集者 大内 仁, 三代 広昭

期間 1976年6月～1977年3月

要旨 プルトニウム廃水系のクローズドシステム化のための技術開発の一環として、硝安のセメント固化試験を実施。

硝安溶液のセメント固化条件、固化体の強度、長期安定性、固化体からの Ca^{+2} , NO_3^- の浸出性等について検討し、下記の知見を得た。

硝安溶液をそのままセメント固化すると、硝安の NO_3^- とセメント中の Ca^{+2} が反応し、養生中に膨張破壊を起こし易い。予め、硝安溶液を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等で前処理し、硝安を硝酸カルシウムに転換することにより、安定な固化体が得られる。凝結時間、混和材の種類等、実作業の面から支障の無い最適配合を求め、これの圧縮強度を測定した結果、 $220 \sim 560 \text{ kg/cm}^2$ であり、海洋投棄の暫定指針に示されている 150 kg/cm^2 を十分に上まわっている。さらに、この固化体を人工海水、水道水および空中の各種条件下に長期保存（91日間）して、動弾性係数、圧縮強度の変化を調べたところ、いずれも増加の傾向を示しており、固化体は、安定的に成長しているものと判断される。

なお、当報告書は、試験を担当した電力中央研究所からの報告に基づき作成したものである。

目 次

緒 言	1
用語の定義	1
摘 要	1
第 1 部 固化性および固化体の強度	7
第 2 部 固化体の長期安定性	3 6
第 3 部 固化体の浸出性	4 2
結 論	7 5

緒 言

プルトニウム廃水系のクローズドシステム化を目指した技術開発の中で、硝酸アンモニウム（以下 硝安と略記）の処理が重要な技術開発項目となっている。

現在、硝安を熱分解し、無害ガス化する技術の開発を進めているが、これと並行して、硝安の安定保管および海洋投棄処分を前提に、硝安のセメント固化試験を実施した。

本試験は、電力中央研究所に委託して実施したもので、下記の3部からなっている。

- 1) 固化性および固化体の強度
- 2) 固化体の長期安定性
- 3) 固化体の浸出性

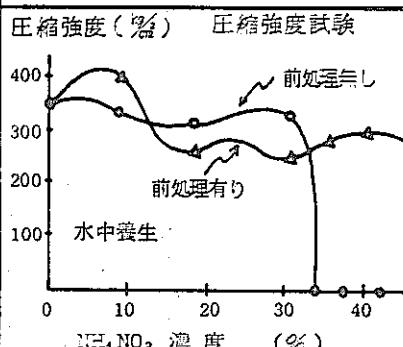
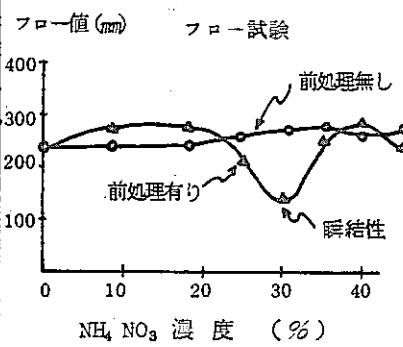
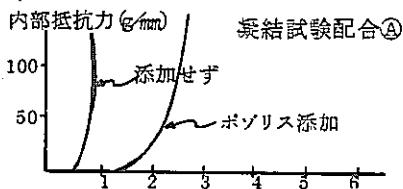
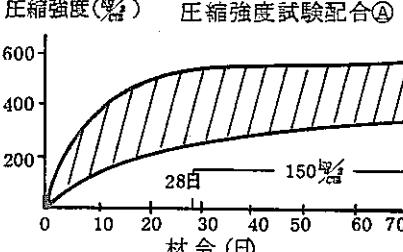
用語の定義

配 合	セメント固化体をつくるときの各材料の割合または使用量
単位セメント量	セメント固化体 $1 m^3$ をつくるときに用いるセメントの量 (kg/m^3)
単位水量	セメント固化体 $1 m^3$ をつくるとき用いる水（廃液）の量 (l/m^3)
（単位廃液量）	当試験では、水の代りに、硝酸塩溶液の量を指している。
水・セメント比	練りたてのセメント固化体における水とセメントの重量比をいう。当試験では、硝酸塩溶液の体積とセメント重量の比で示している (cc/g)
ブリージング	まだ固まらないセメント固化体において、水が上昇する現象。
モルタル	セメント、砂および水を練りませて出来たもの。
セメントペースト	セメントおよび水を練りませて出来たもの。
インドラム ミキサ	処分用容器を練りませ用容器とし、これに攪拌装置を装入して練りませるミキサ。

摘要

3部からなるセメント固化試験の条件および結果を次に示す。

第1部 固化性および固化体の強度

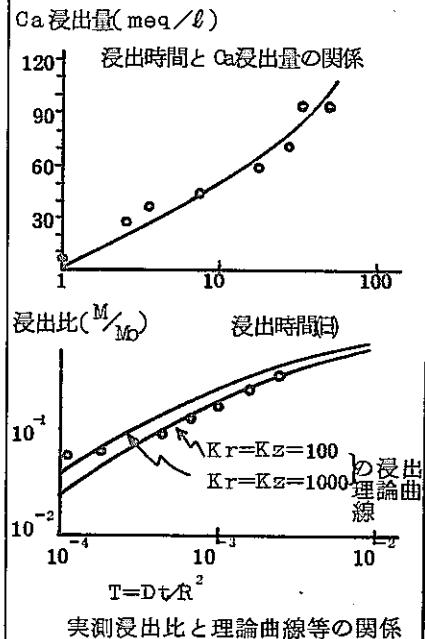
試験項目	供試体	セメントの種類	硝安溶液			前処理剤 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	混和材 ゼオライト	凝結遮延剤 ポゾリス	試験結果	参考図表
			NH_4NO_3 濃度 (%)	溶液比 セメント	温度 (°C)					
1) 硝安溶液を、そのままセメント固化した場合の固化性状の把握	セメントベースト	普通ポルトランド(NP) 耐硫酸塩(SR) C種高炉(C高)	0~4.4% の範囲で9種類	0.38, 0.43 0.48 cc/g の3種類	20 " "				① 凝結時間が非常に長い。 ② 全ての種類のセメントについて養生条件によっては膨張破壊を起しやすい。これは硝安中の NO_3^- とセメント中のCaとの反応によるものと思われる。 ③ 結論として、硝安溶液そのままでは、安定な固化体を得るのは困難、何らかの処理が必要。	圧縮強度(%) 圧縮強度試験 
2) 硝安溶液の前処理方法の検討	セメントベースト	普通ポルトランド(NP) 耐硫酸塩(SR) C種高炉(C高)	0~4.4% の範囲で9種類	0.38, 0.43 0.48 cc/g の3種類	20 " "	2.2			① $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO 等で硝安溶液を前処理し NH_4NO_3 を予め $\text{Ca}(\text{N})_2$ に転換すれば凝結時間も短縮され、膨張破壊も起らなくなる。 ② 但し、C種高炉セメントについては養生中に、膨張性ひびわれを生じ易いので使用を避けたい。 ③ NH_4NO_3 2.0~3.0%程度の硝安溶液については、凝結時間が非常に短かく瞬結性を示し作業上問題有り。 ④ 前処理剤としての CaO は残留 CaO と H_2O との反応で膨張破壊を起す可能性があるので $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用した方が良い。	フロー値(mm) フロー試験 
3) 設定配合④, ⑤のセメント固化体の圧縮強度の検討。凝結特性改善の為の凝結遮延剤の添加及び液温の影響の検討	モルタル モルタル	耐硫酸塩(SR) 耐硫酸塩(SR)	0, 28.6, 41.2% の3種類	0.71 cc/g 0.54	5, 20	"	0.50 0.25		① 上記の結果及び実作業の施工性の面からフロー値が $280 \pm 10 \text{ mm}$ になる様考慮し、配合④, ⑤を設定した。 ② 凝結遮延剤及び液温が凝結時間に与える影響については配合④については効果が現われたが配合⑤については効果なし、これは単位セメント量の違いによるものと思われる。 ③ セメント固化体の材令28日圧縮強度は $220 \sim 560 \text{ kg/cm}^2$ であり、暫定指針に示されている 150 kg/cm^2 を充分上まわっている。	内部抵抗力(%) 條結試験配合④  圧縮強度(%) 圧縮強度試験配合④ 
		耐硫酸塩(SR) 耐硫酸塩(SR)	0, 28.6, 41.2% の3種類	0.71 cc/g 0.54	5, 20	2.2	0.50 0.25	3 cc/kg	④	④

第2部 固化体の長期安定性

試験項目	供試体	セメントの種類	硝安溶液			前処理剤 Ca(OH)_2	混和材 ゼオライト	凝結遅延剤 ポリス	試験結果	参考図表
			NH_4NO_3 濃度 (%)	溶液比 セメント	温度 (°C)					
設定配合のセメント固化体を人工海水、水道水、空中の各条件下に長期保管(91日間)した場合の安定性の検討	モルタル	I 耐硫酸塩(SR)	40	0.71 cc/g		2.2	0.50	3 cc/kg	① 人工海水、水道水、空中の条件下でも、圧縮強度、動弾性係数共に増加の傾向を示しており固化体は安定に成長している。 ② 材令28日の圧縮強度は、250~350 kg/cm ² で、これは暫定指針に示されている150 kg/cm ² を充分上まわっている。	
		II 耐硫酸塩(SR)	30	0.71		"	0.50	"		
		III 耐硫酸塩(SR)	40	0.54		"	0.25	"		

第3部 固化体の浸出性

試験項目	供試体	セメントの種類	硝安溶液			前処理剤 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	混和材 ゼオライト	凝結遅延剤 ポゾリス	試験結果	参考図表
			NH_4NO_3 濃度 (%)	溶液比 セメント	温度 (°C)					
固化体からの Ca^{++} 及び NO_3^- の 浸出性の検討	モルタル	I 耐硫酸塩 (SR)	4.0	0.42		2.2	0.50	3 cc/kg	<p>① Ca^{++}の浸出に関しては、従来の浸出理論により長期にわたる浸出量の推定が可能と考えられる。(拡散の理論式は省略)。D=内部拡散係数, t=時間, R=固化体半径, $K_r = R$の関数, $K_z = \text{固化体の高さの関数}$</p> <p>② 20°C, 水セメント比40%の場合の内部拡散係数Dの値は約 3.0×10^{-8} (cm/sec)である。</p> <p>③ NO_3^-は Ca^{++}より浸出が容易であり、比較的短期間に浸出が終了する。</p>	<p>Ca浸出量(meq/l) 浸出時間とCa浸出量の関係</p>
		II 耐硫酸塩 (SR)	3.0	0.49		"	0.50	"		
		III 耐硫酸塩 (SR)	4.0	0.32		"	0.25	"		



(参) 試験的海洋処分用低レベル放射性廃棄物 のセメント固化体に関する暫定指針

第1章 総 則

1) 目的および適用の範囲

- (1) 原子力発電所、その他の原子力施設で発生する低レベル放射性廃棄物のセメント固化に
関し、試験的海洋処分のための均一なセメント固化体についての一般の指針。
- (2) ドラム缶内に低レベル放射性廃棄物を均一にセメント固化するときの材料、配合、製造
および検査について規定、ドラム缶以外の容器でも、この指針に示すものと同等以上の安
全性がえられることが認められたならば、これを用いることができる。

2) 定 義 (略)

3) 一般的の要求事項

- a) 比重 1.2 以上
- b) 海底に到達する迄は、水圧あるいは、着底時の衝撃力によってP.Iの浸出を生ずるよう
な破損を生じてはならない。
- c) 生体実効線量率は「放射性物質車両運搬規則」に従う。

第2章 セメント固化体

第1節 セメント固化体の品質

4) 総 則

セメント固化体は所要の強度・比重をもち、品質のばらつきの少ないものでなければなら
ない。

5) 強 度 : 配合強度(1軸)が 150 kg/cm² 以上

6) 比 重 : 1.2 以上

第2節 材 料

7) 総 則

放射性廃棄物のセメント固化に用いるセメントおよび混和材料は、品質の確かめられたも
のを用いなければならない。

8) セメント

普通ポルトランドセメント (JIS R 5210)

高炉セメント (JIS R 5211)

9) 混和材料

10) 材料の貯蔵

第3節 配合

11) 総則

セメント固化体の配合は、所要の強度・比重をもつ範囲内で良好な練りませができ、均一な固化体ができるよう、これを定めなければならない。

12) 単位水量または単位廃液量

良好な練りませが出来、材料の分離を生じないセメント固化体をつくるよう試験により求める。

13) 単位セメント量

セメント固化体の所定の強度および比重が得られるように定める。

第4節 材料の計量と練りませ

14) 材料の計量

15) 練りませ

均等質な練りませのできるミキサを使用する。

材料をミキサに投入する順序は、試験によって定める。

第5節 填充およびキャッピング

第6節 品質管理および検査

第3章 容器

21) ドラム缶容器 H級B型、キズや変形のない新品

第4章 放射線に関する事項

第1部 固化性および固化体の強度

目 次

1. 試験の方法	9
1. 1 使用材料	9
1. 2 硝安溶液の調整	12
1. 3 硝安溶液の前処理	13
1. 4 試験の方法	13
2. 試験の結果	17
2. 1 硝安溶液の前処理を行なわない場合	17
2. 2 硝安溶液の前処理を行なった場合	33
2. 3 固化性および固化体の強度	33
3. まとめ	34
4. 今後の課題	34

硝安のセメント固化については、塩濃度 10 wt.%までの溶液を対象に、安定な固化体を作成したという報告があるが¹⁾、それ以上の濃度についての報告は見当らない。

一方、硬化したモルタルまたはセメントペーストに、硝安が作用した場合、アンモニアがセメント中のカルシウムに置換し、硝酸カルシウムおよび遊離アンモニアを生じ、モルタルやセメントを侵食することも報告されている。

また、高濃度によっては、セメントの凝結性と悪い影響を及ぼす恐れがある。

このため、海洋処分に適した圧縮強度を有する硝安のセメント固化体を作成するための固化条件を把握する目的で、硝安のセメント固化条件を種々する。その際、固化作業性にも、十分留意する。

1. 試験の方法

1.1 使用材料

1) セメント

使用したセメントは、日本セメント^株製アサノ普通ポルトランドセメント、宇部興産^株製耐硫酸塩セメントならびに新日本製鐵化学工業^株製C種高炉セメントの3種である。セメントの性状等を表1.1～1.4に示す。

2) 添加剤

硝安を硝酸カルシウムに変換するため、水酸化カルシウムまたは酸化カルシウムを添加。

3) 遅延剤

凝結時間を調節するため、ポリオール複合体を主成分とするポゾリスM100×R（ポゾリス物産^株製特遲延型）を添加。

4) 混和材

豊浦産標準砂およびサン・ゼオライト工業^株製ゼオライトを使用。図1.1にゼオライトの粒度分布を示す。

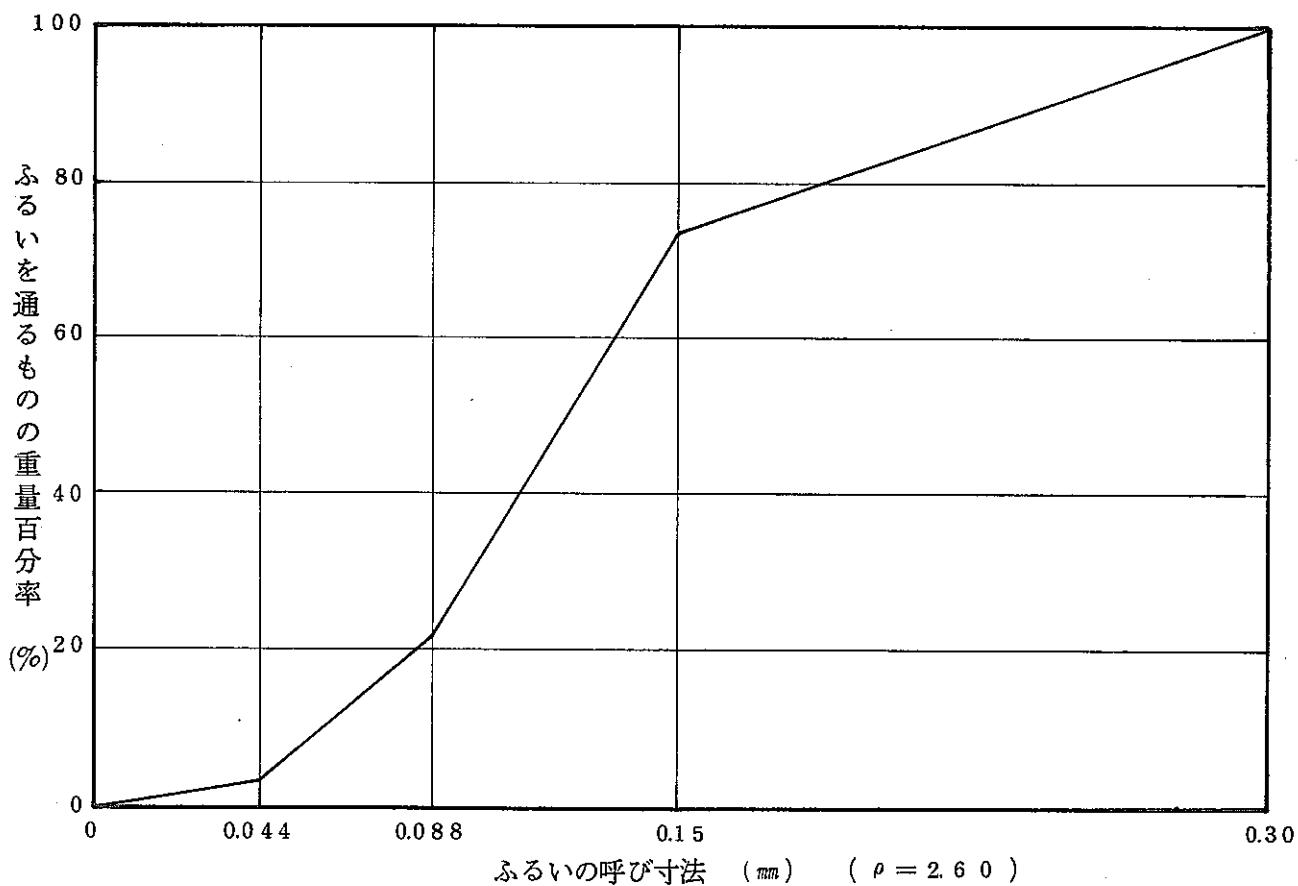


図1.1 ゼオライトの粒度分布

表 1.1 使用セメントの物理的性質

セメントの種類	比重	粉末度		凝結		安定度		強度 (kg/cm ²)					
		比表面積 (ブレー ン方法) (cm ² /g)	標準ふる い88μ にとどま る量 (%)	始発 (時間一分)	終結 (時間一分)	煮沸法 [90分間]	浸水法 [27日間]	曲げ強度			圧縮強度		
								3日	7日	28日	3日	7日	28日
普通ポルトランドセメント	3.16	3.320	1.9	2-42	3-47	良	良	32.8	50.4	75.9	137	246	446
C種高炉セメント	2.99	3.740	0.6	4-10	5-40	良	良	24.7	39.0	63.4	72	154	361
耐硫酸塩セメント	3.20	3.380	0.8	3-21	4-43	良	良	35.7	49.5	69.5	150	220	360

表 1.2 使用セメントの成分

セメントの種類	強熱減量	不溶残分	シリカ SiO ₂	アルミナ Al ₂ O ₃	酸化 第二鉄 Fe ₂ O ₃	酸化 マンガン MnO	酸化 カルシウム CaO	マグネシウム MgO	無水硫酸 SO ₃	合計
普通ポルトランドセメント	0.5	0.5	22.0	5.2	3.1	0.1	65.3	1.5	2.3	99.5
C種高炉セメント	0.3	0.6	27.4	11.7	1.6	0.7	51.6	3.0	2.0	98.9
耐硫酸塩セメント	0.4	0.2	22.3	3.4	4.6	—	65.5	1.1	1.9	99.4

注) セメント会社の試験結果による。

表 1.3 使用セメントの特性

セメントの種類	ケイ酸率 (S.M.)	アルミナ鉄化 (T.M.)	カルクスタンダード (K.St.)	CaSO_4	水硬率 (H.M.)
普通ポルトランドセメント	2.65	1.68	9.165	3.91	2.16
C種高炉セメント	2.06	7.31	5.534	3.40	1.26
耐硫酸塩セメント	4.46	0.74	7.246	3.23	2.16

$$\text{ケイ酸率 (S.M.)} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\text{CaSO}_4 = 1.7 \text{SO}_3$$

$$\text{アルミナ鉄化 (T.M.)} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\text{水硬率 (H.M.)} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\text{カルクスタンダード (K.St.)} = \frac{100 (\text{CaO} - 0.7 \text{SO}_3)}{2.8 \text{SiO}_2 + 1.1 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7 \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

表 1.4 使用セメントの鉱物組成

セメントの種類	ケイ酸3カルシウム (C_3S)	ケイ酸2カルシウム (C_2S)	アルミニ酸3カルシウム (C_3A)	アルミニ酸鉄4カルシウム (C_4AF)
普通ポルトランドセメント	5.26	2.34	8.5	9.4
C種高炉セメント	—	—	2.83	4.8
耐硫酸塩セメント	6.22	1.71	1.2	1.39

注) 鉱物組成は Bogue の式より算出した。

1.2 硝安溶液の調整

硝安濃度 9.1 ~ 44.4 wt-% の硝安溶液を使用した。なお、比較試験のため、硝安と同等量の硝酸イオンを含む硝酸カルシウム溶液 (9.3 ~ 45.1 wt-%) も使用した。

表 1.5 および表 1.6 にその性状を示す。

表 1.5 硝安溶液の性状

硝安／水 (g/g)	濃 度 (%)	比 重	p H
0	0.0	1.1	6.7
1.0	9.1	1.028	5.8
2.0	16.7	1.061	"
3.0	23.1	1.093	"
4.0	28.6	1.114	"
5.0	33.3	1.131	"
6.0	37.5	1.159	"
7.0	41.2	1.173	"
8.0	44.4	1.187	"

表 1.6 硝酸カルシウム溶液の性状

硝酸カルシウム／水 (g/g)	濃 度 (%)	比 重	p H
0	0	1.0	6.7
1.025	9.3	1.075	6.4
2.051	17.0	1.139	6.2
3.076	23.5	1.200	6.0
4.100	29.1	1.257	5.8
5.126	33.9	1.303	5.6
6.152	38.1	1.338	5.4
7.177	41.8	1.354	5.2
8.202	45.1	1.418	5.0

(測定時液温 20°C)

注) pH測定には東洋沪紙製 東洋pH試験紙を用いた。

1.3 硝安溶液の前処理

硝安は、セメント中のカルシウムと反応して、かなり激しくセメントを侵食すると報告されている。この反応は、硝安溶液を練りませ水として使用する場合にも起ると考えられる。そのため、安定な硝安のセメント固化体を作るためには、あらかじめ硝安を硝酸カルシウムに変換する必要がある。次に示す2種類の前処理を行なった。

a) セメントと練りませる直前に、硝安溶液に水酸化カルシウムまたは酸化カルシウムを添加する。

b) 硝安溶液に水酸化カルシウムを添加後、煮沸し、遊離アンモニアを除去する。

なお、水酸化カルシウムまたは酸化カルシウムの添加量は、次式より求める。



1.4 試験の方法

1) 配合

表1.7～表1.9に配合条件を示す。

2) 練りませ

ASTM型の強制練りミキサ(容器2ℓ)を用いた。練りませ時の材料の投入順序は次の通り。すなわち、ペーストの場合、ミキサにセメントおよび硝酸塩溶液を投入し、約3分間練りませる。モルタルの場合は、まず、セメントと混和材(標準砂またはゼオライト)をミキサに投入する。約1分間空練り後、硝酸塩溶液を加え、約3分間練りませる。

3) 供試体と養生

供試体の形状は、モルタルでは4×4×16cmの直方体、ペーストでは5×5×5cmの立方体とする。供試体の養生は、空中養生(温度20℃、湿度80%以上)および水中養生(温度20℃、水道水、人工海水)とする。

4) フロー試験

練りませ直後の流動性を調べるために、JIS R5201に定める方法で、フロー値を測定する。

フロー試験はつきの方法による

セメントおよび標準砂をハチに入れ、サジで2分間混ぜ、つぎに水を加えて3分間練り、よく混ぜたのちこれをフローコーンの中に詰める。このときフローテーブルは、あらかじめ乾燥した布でよくぬぐい、フローコーンはテーブル上中央の位置に正しく置く。

詰め方は2層に分け、各層は突き棒の先端がその層の約1/2の深さまでいるように、

表 1.7 配合条件 (1)

名称	硝酸塩	添加剤	前処理	遮延剤	硝酸塩濃度 (%)	温度 (℃)	使用セメント ¹⁾	混和材
セメント ペースト	NH ₄ NO ₃	—	—	—	0, 9.1, 16.7, 23.1, 28.6 , 33.3, 37.5, 41.2, 44.4	20	NP, SR, C高	—
セメント ペースト	NH ₄ NO ₃	Ca(OH) ₂	a)	—	0, 9.1, 16.7, 23.1, 28.6 , 33.3, 37.5, 41.2, 44.4	20	NP, SR, C高	—
セメント ペースト	NH ₄ NO ₃	CaO	a)	—	0, 9.1, 16.7, 23.1, 28.6 , 33.3, 37.5, 41.2, 44.4	20	N NP	—
セメント ペースト	Ca(NO ₃) ₂	—	—	—	0, 9.1, 17.0, 23.5, 29.1 , 33.9, 38.1, 41.8, 45.1	20	NP, SR, C高	—
モルタル (JIS R 5201)	NH ₄ NO ₃	—	—	—	0, 9.1, 16.7, 23.1, 28.6 , 33.3, 37.5, 41.2, 44.4	20	NP, SR	標準砂
モルタル (JIS R 5201)	NH ₄ NO ₃	Ca(OH) ₂	a)	—	0, 9.1, 16.7, 23.1, 28.6 , 33.3, 37.5, 41.2, 44.4	20	NP, SR	標準砂
モルタル	NH ₄ NO ₃	Ca(OH) ₂	b)	—	0, 28.6, 41.2	5, 20	SR	ゼオライト
モルタル	NH ₄ NO ₃	Ca(OH) ₂	b)	使用	0, 28.6, 41.2	5, 20	SR	ゼオライト
モルタル	Ca(NO ₃) ₂	—	—	—	0, 29.1, 41.8	5, 20	SR	ゼオライト
モルタル	Ca(NO ₃) ₂	—	—	使用	0, 29.1, 41.8	5, 20	SR	ゼオライト

注) 前処理の欄の a) および b) は、1.3 項に示した 2 種類の前処理方法を指す。

1) NP: 普通ポルトランドセメント, SR: 耐硫酸塩セメント, C高: C種高炉セメント

表 1.8 配合条件 (2)

名 称	※) 標準砂/セメント	硝酸塩溶液/セメント (cc/g)
モルタル (JIS R 5201)	2	0.65
セメント ペースト	—	0.38
		0.43
		0.48

※) 豊浦標準砂

表 1.9 配合条件 (3)

名 称	ゼオライト/セメント	硝酸塩溶液/セメント (cc/g)	単位液量 (ℓ/m³)	単位セメント量 (kg/m³)
モルタル 配合Ⓐ	0.50	0.71	560	800
モルタル 配合Ⓑ	0.25	0.54	550	1,050

注) 遅延剤使用の場合は

$$\text{ポゾリス } 100 \times R / \text{セメント} = 300 \text{ cc} / 100 \text{ kg}$$

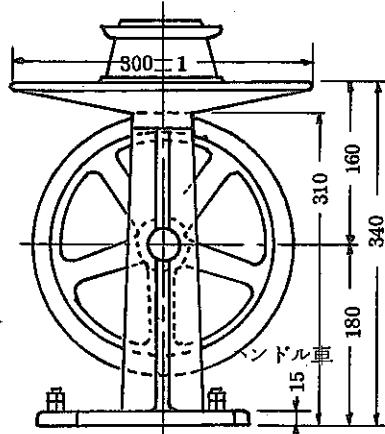
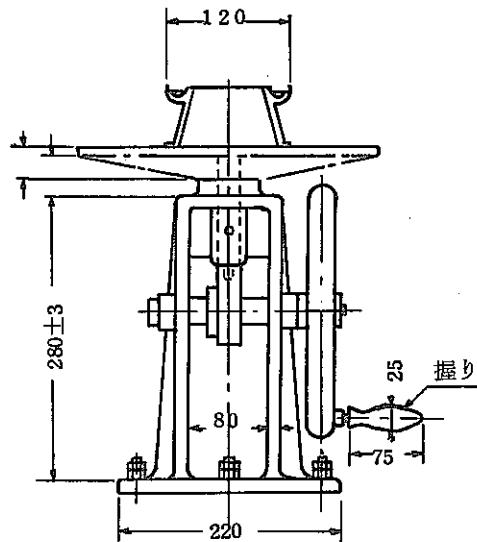
混入した。

全面にわたっておののおの 15 回突き、最後に不足分を補い表面をならす。

詰めたのち、フローコーンを正しく上方に取り去ってから、15秒間に 15 回落下運動を与える、モルタルがひろがったのちの径を最大と認める方向と、これに直角な方向とで測定し、その平均値を mm を単位とする数値で表わし、これをフロー値とする。

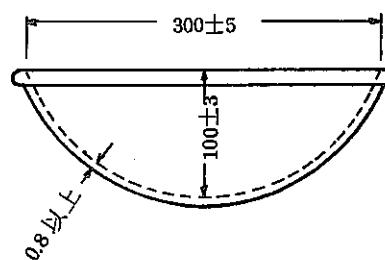
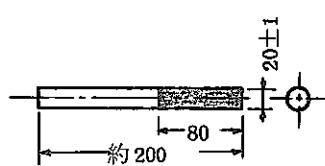
フローテーブル、フローコーン

単位 mm

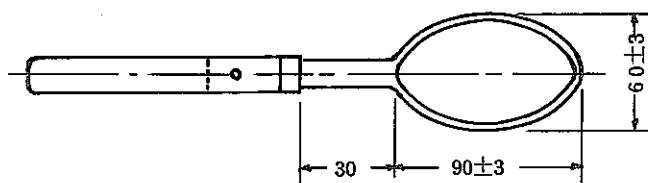
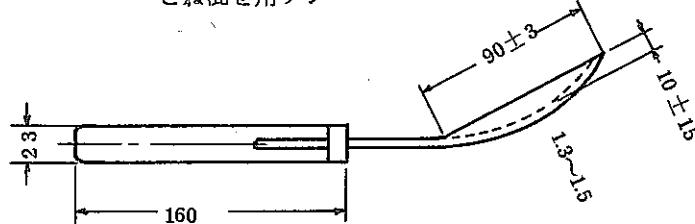


こね混ぜ用ハチ

フロー試験用突き棒



こね混ぜ用サジ



5) 凝結試験

練りまぜ直後の凝結性状を調べるため、ASTM C 403-68(貫通抵抗によるコンクリートの凝結時間試験方法)に準じ、ビガー針の貫入長さ ℓ を測定し、次式により、内部抵抗値を求める。

$$\text{内部抵抗値} = \frac{\text{貫入針の重量} W (\text{g})}{\text{貫入した針の表面積 } 2\pi r \ell (\text{mm}^2)}$$

ここで

$$r = 0.56 \text{ mm}$$

$$W = 300.2 \text{ g}$$

$$\ell = \text{針の貫入長 (mm)}$$

なお、フロー試験および凝結試験の際の配合は、表1.8に示す通り。

6) 圧縮強度試験

セメント固化体の圧縮強度試験は、表1.9に示す配合に基づく固化体を対象にJIS R 5201に準じ、20tアムスラー型圧縮試験機を用いて行なう。

2. 試験の結果

試験結果を表1.10ならびに、図1.3～図1.15に示す。

2.1 硝安溶液の前処理を行なわない場合

セメントとの練りまぜ時に、強いアンモニア臭が発生した。セメント中のカルシウムと硝安が反応してアンモニアが遊離したものと考えられる。このことは、練りまぜ中に硝安とセメント中のカルシウム反応が進んでいることを示している。

いずれのセメントを使用した場合も、凝結は極めて遅いが、硬化し、強度を発現する。但し、養生条件(水中養生)によっては図1.2に示すように膨張破壊と考えられる崩壊が起こる。

以上の事から判断して、硝安溶液をセメント固化する場合、何らかの前処理を行なわなければ、安定な固化体を得ることは出来ない。

表 1.10 セメント固化性および固化体の強度試験結果

硝酸塩	添加剤	前処理 ¹⁾	練りませ性		硬化の発現		圧縮強度 [kg/m ²]	使用セメント ²⁾	
			練りませ時のアンモニア臭	凝結時間	空中養生	水中養生			
NH_4NO_3	—	—	有	遅延	良	不良	—	NP	セメントベースト
					良	不良	—	SR	
					良	不良	—	C高	
NH_4NO_3	Ca(OH)_2	a)	有	短縮	良	良	—	NP	セメントベースト
					良	良	—	SR	
					良	良	—	C高	
NH_4NO_3	CaO	a)	有	短縮	良	良	—	NP	セメントベースト
$\text{Ca(NO}_3)_2$	—	—	—	短縮	良	良	260~600	NP	セメントベースト
					良	良	340~780	SR	
					不良	良	330~730	C高	
NH_4NO_3	—	—	有	遅延	良	不良	290~340	NP	モルタル [JIS R 5201]
					良	不良	160~380	SR	
NH_4NO_3	Ca(OH)_2	a)	—	短縮	良	良	190~420	NP	モルタル [JIS R 5201]
					良	良	230~440	SR	
NH_4NO_3	Ca(OH)_2	b)	—	短縮	良	良	220~520	SR	モルタル (配合④)
NH_4NO_3	Ca(OH)_2	b)	—	短縮	良	良	320~520	SR	モルタル (配合⑤)
$\text{Ca(NO}_3)_2$			—	短縮	良	—	220~380	SR	モルタル (配合④)
$\text{Ca(NO}_3)_2$			—	短縮	良	—	340~560	SR	モルタル (配合⑤)

1) 前処理の欄の a) および b) は、1.3 項に示した 2 種類の前処理方法を指す。

2) NP: 普通ポルトランドセメント, C高: C種高炉セメント, SR: 耐硫酸塩セメント。

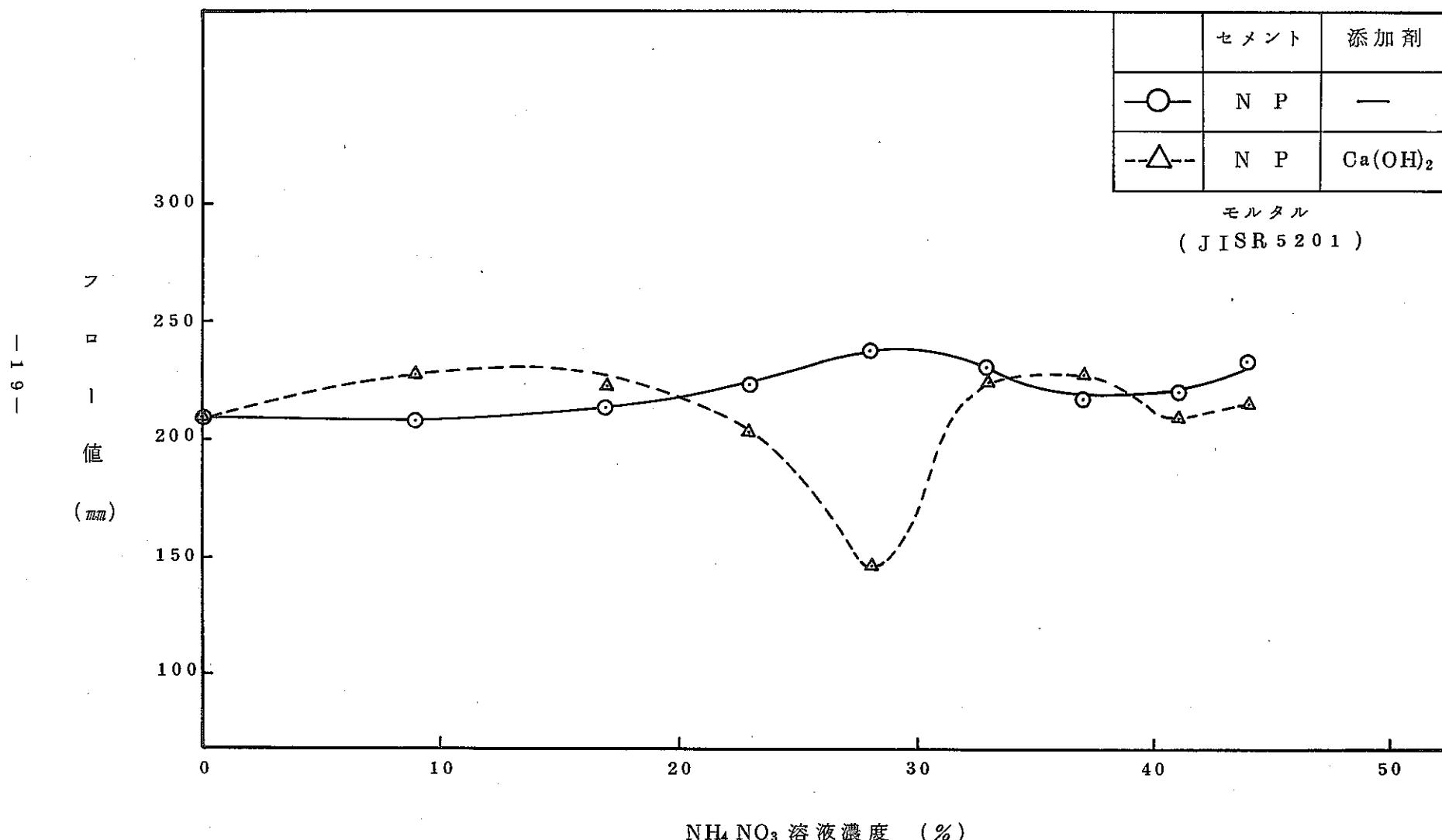


図 1.3 硝安のセメント固化試験 — フロー試験(1) —

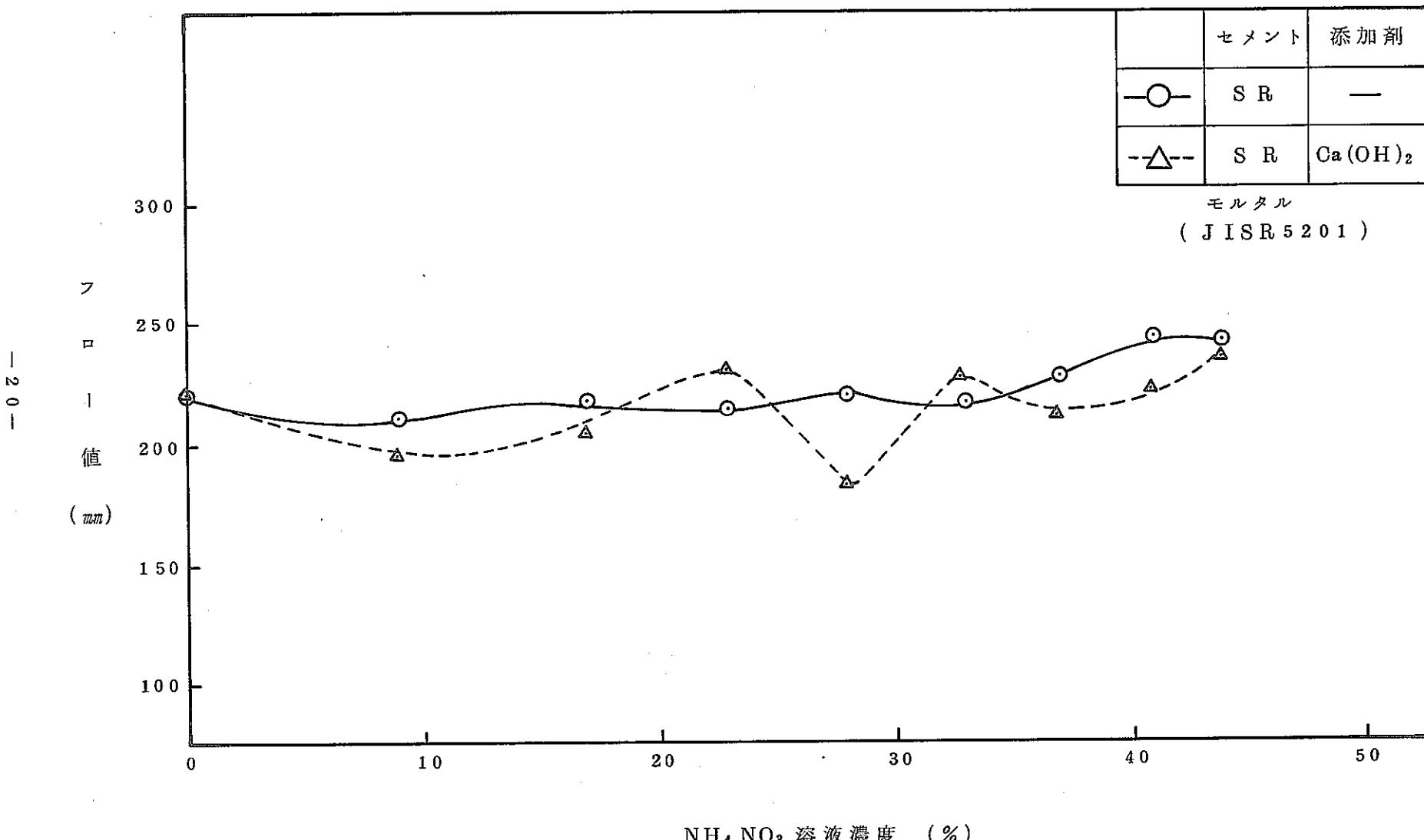


図 1.4 硝安のセメント固化試験 —フロー試験(2) —

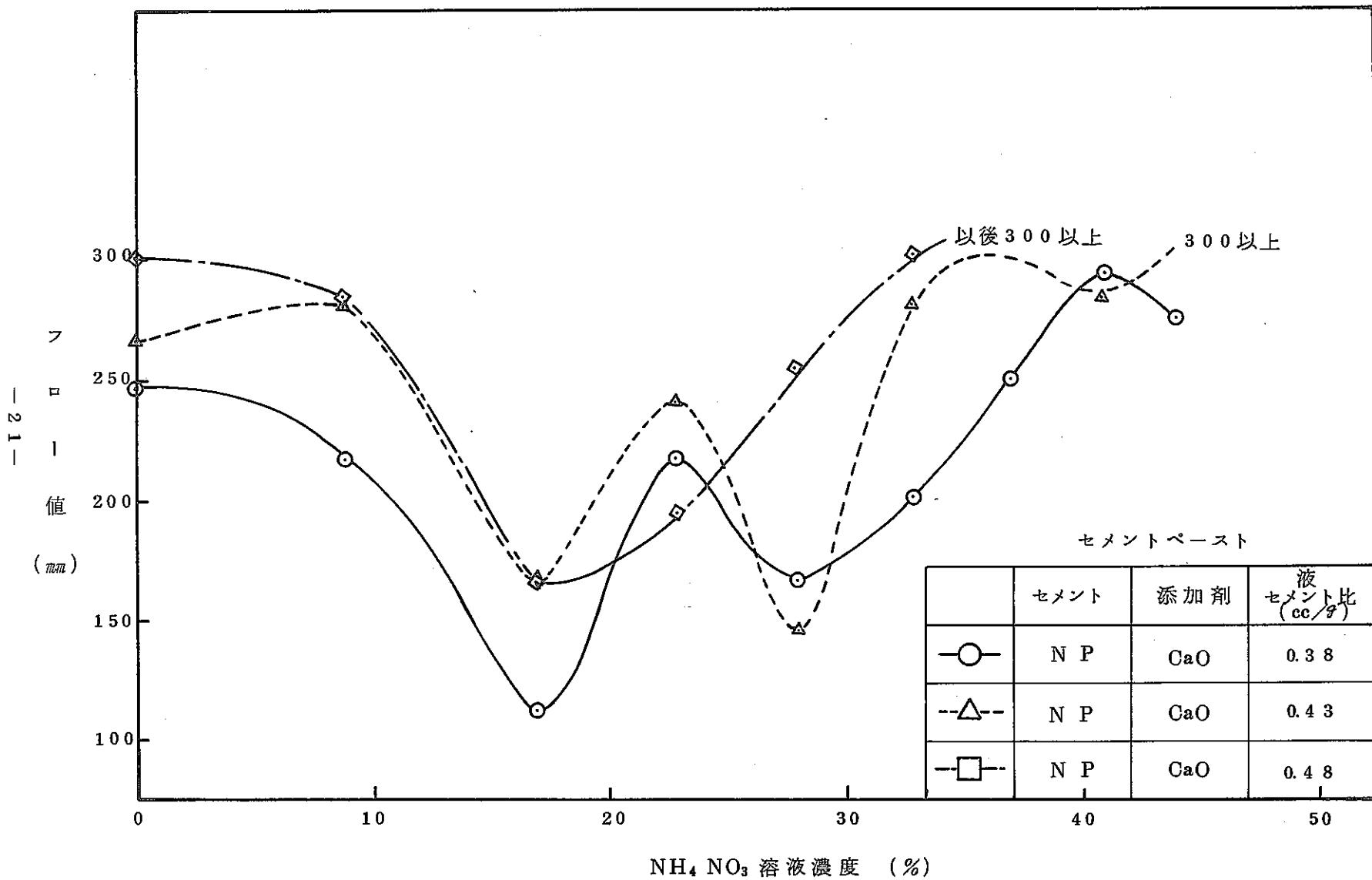


図 1.5 硝安のセメント固化試験 —フロー試験(3)—

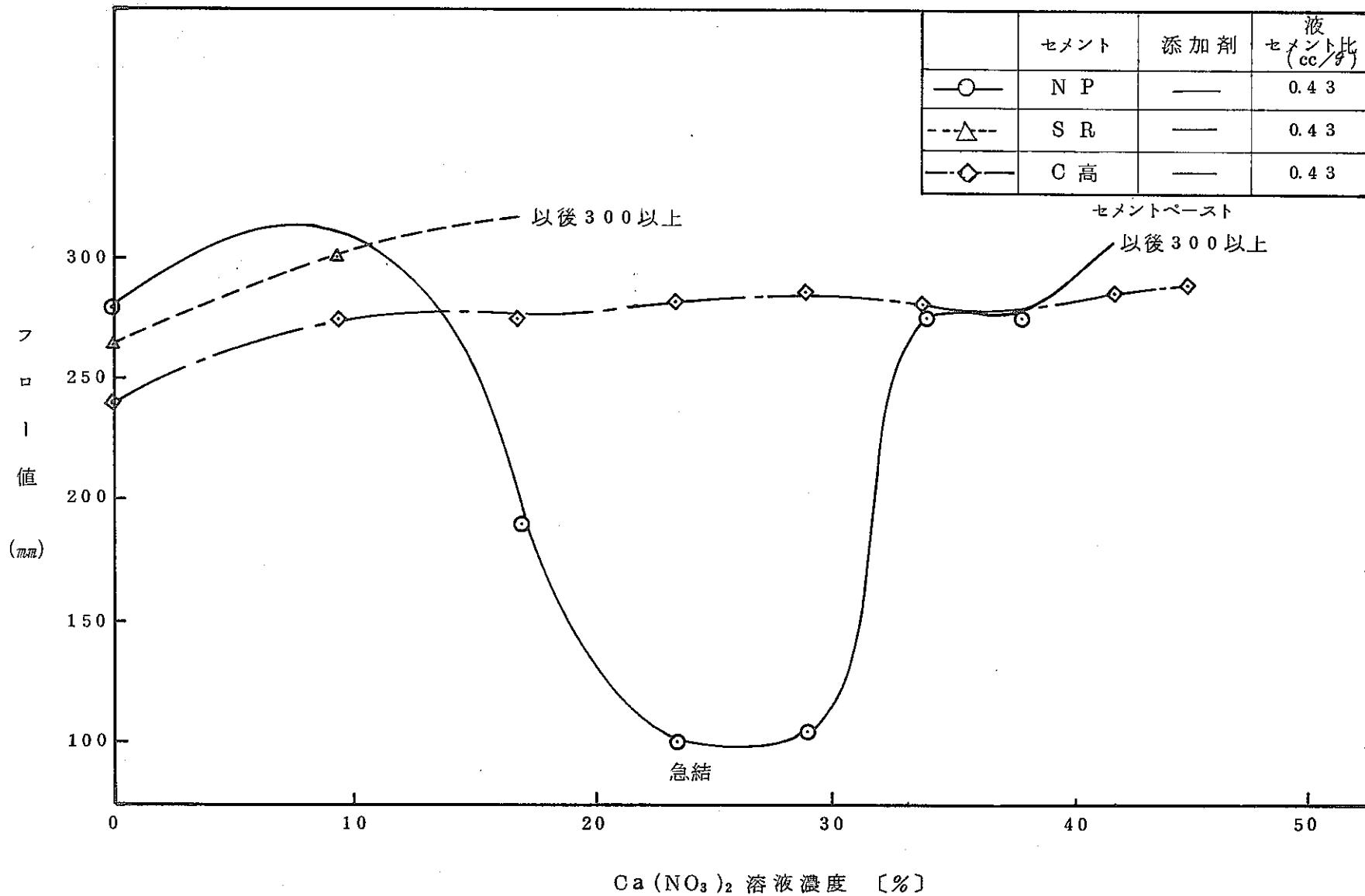


図 1.6 硝酸カルシウムのセメント固化試験 — フロー試験 —

	硝酸 塩 溶 液	NH_4NO_3 濃 度 (%)	混和材 セメント (cc/g)	硝酸 塩 溶 液 セメント (cc/g)	遅 延 剤
a	硝酸カルシウム 20°C	28	0.50	0.71	
b	" 20°C	28	"	"	ポゾリス/ク 100-KR 300 cc/セメント 100Kg
c	" 5°C	28	"	"	"
d	" 5°C	41	"	"	
e	" 5°C	41	"	"	ポゾリス/ク 100-KR 300 cc/セメント 100Kg
f	" 5°C	28	"	"	"
g	硝酸に水酸化カルシウムを添加後前処理 (b) 20°C	28	"	"	"
h	" 5°C	41	"	"	
i	" 5°C	41	"	"	ポゾリス/ク 100-KR 300 cc/セメント 100Kg
j	" 20°C	41	"	"	
k	" 前処理(b) 5°C	41	"	"	ポゾリス/ク 100-KR 300 cc/セメント 100Kg

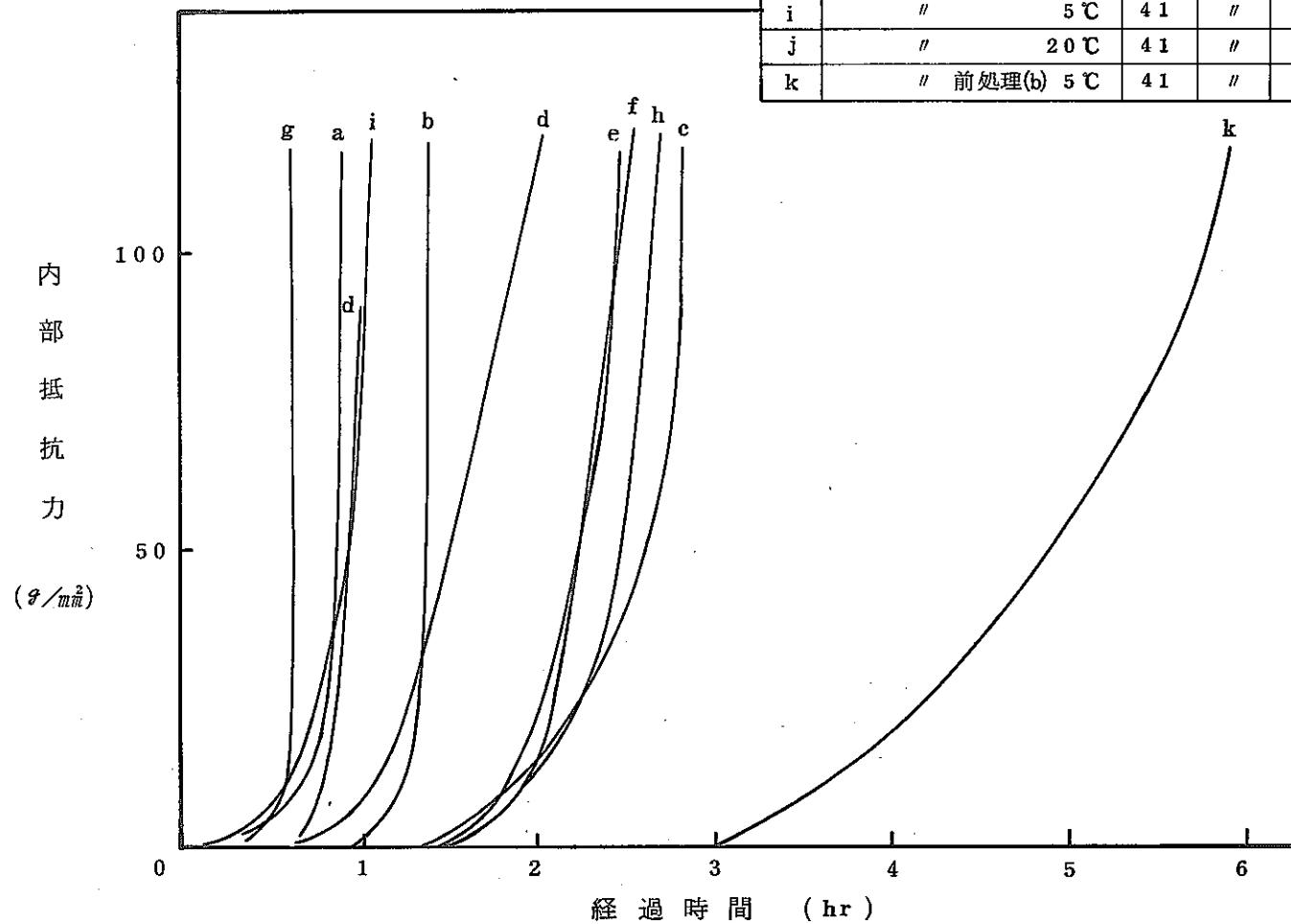


図 1.7 凝結試験

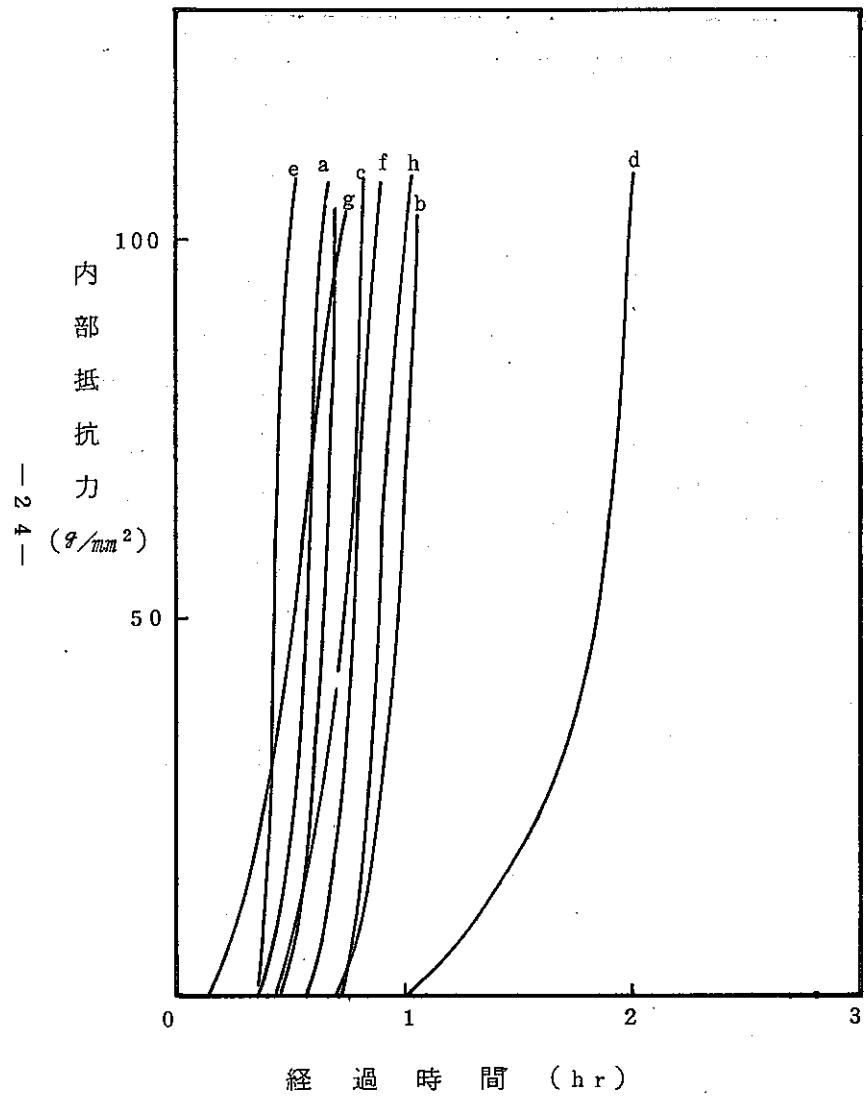


図 1.8 凝結試験

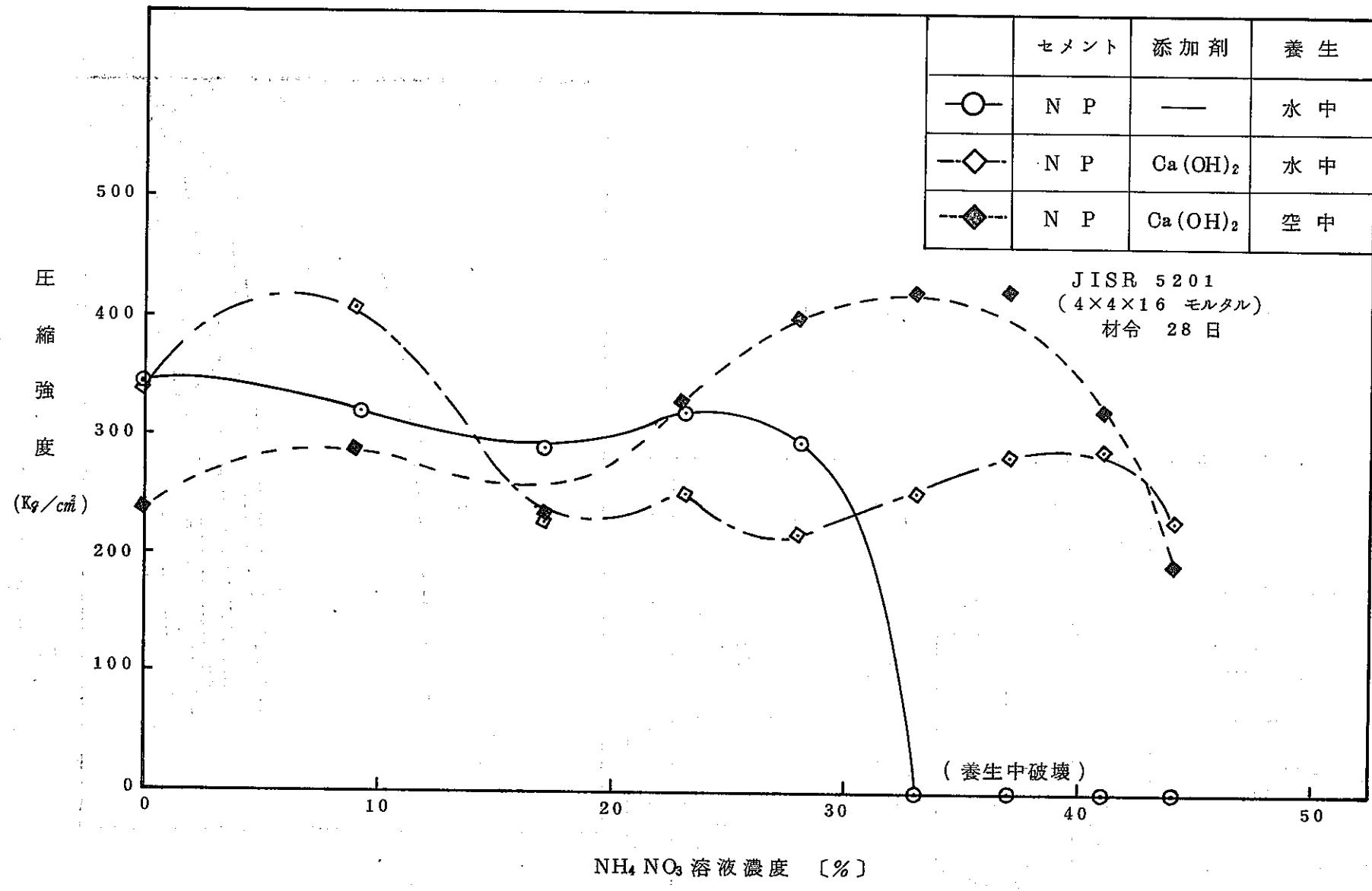


図 1.9 硝安のセメント固化試験 一圧縮強度試験(1)一

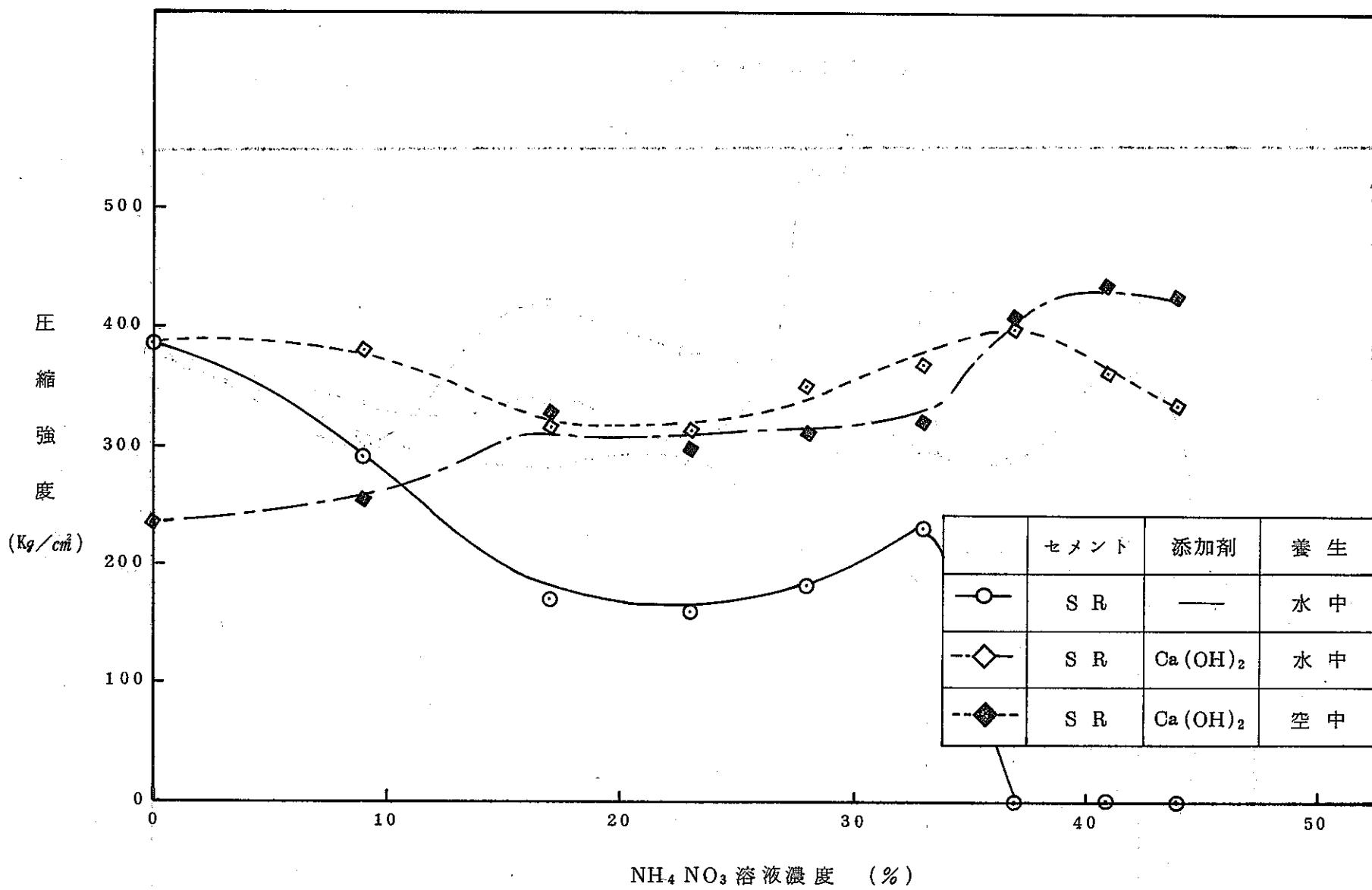


図 1.10 硝安のセメント固化試験 一圧縮強度試験(2)一

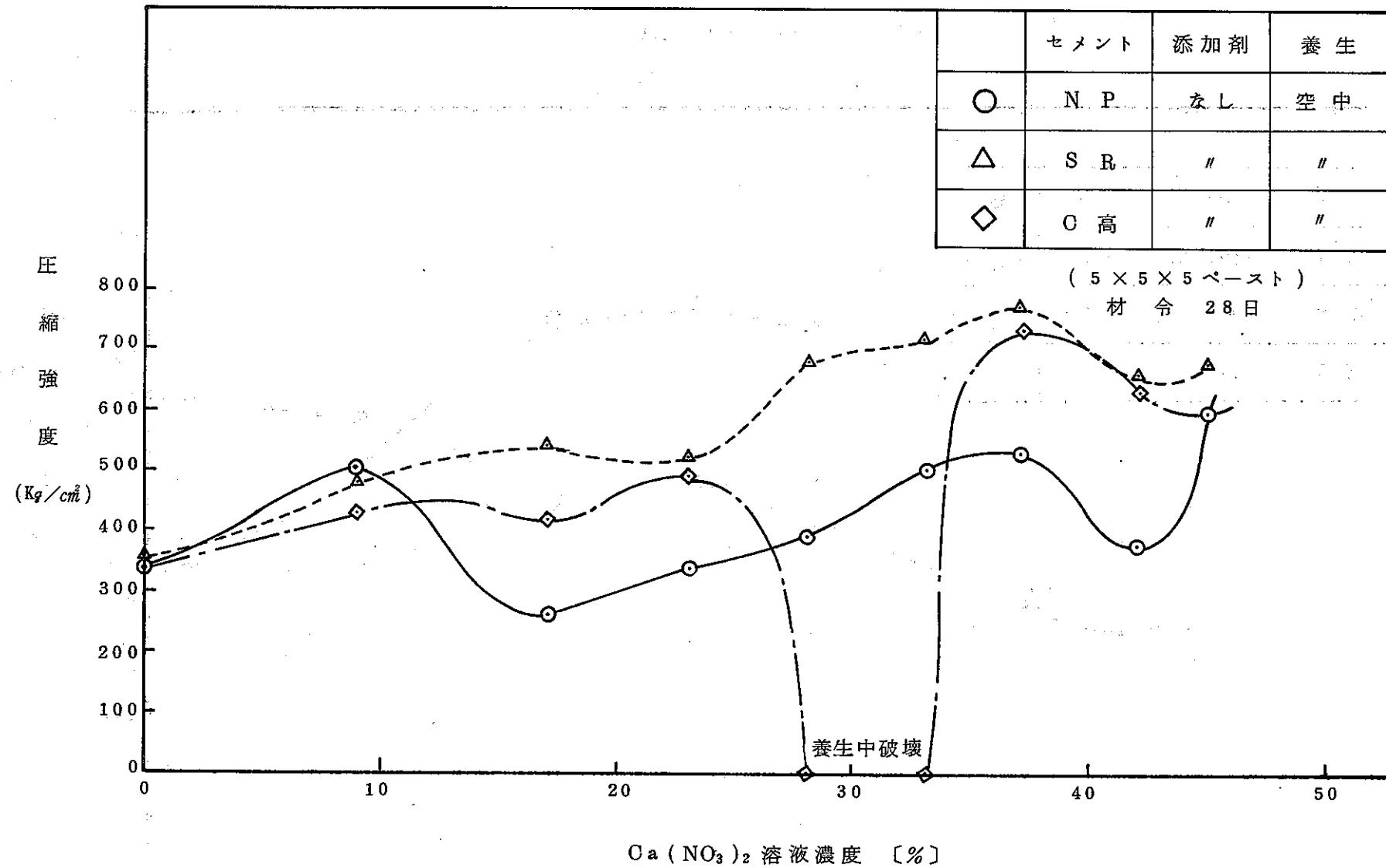


図 1.1.1 硝酸カルシウムのセメント固化試験 — 壓縮強度試験 —

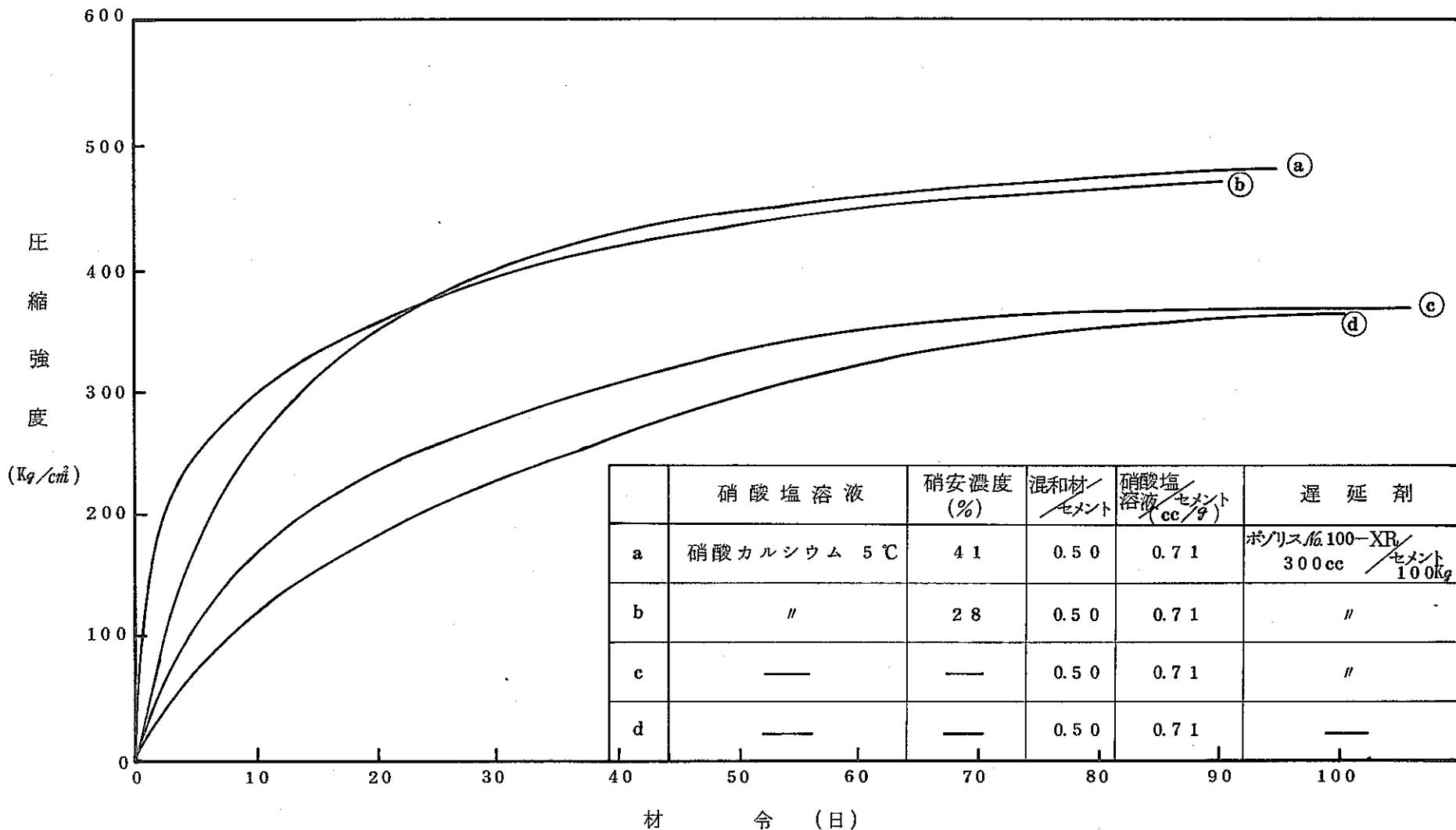


図 1.12 硝安のセメント固化試験 — 壓縮強度試験(1) —

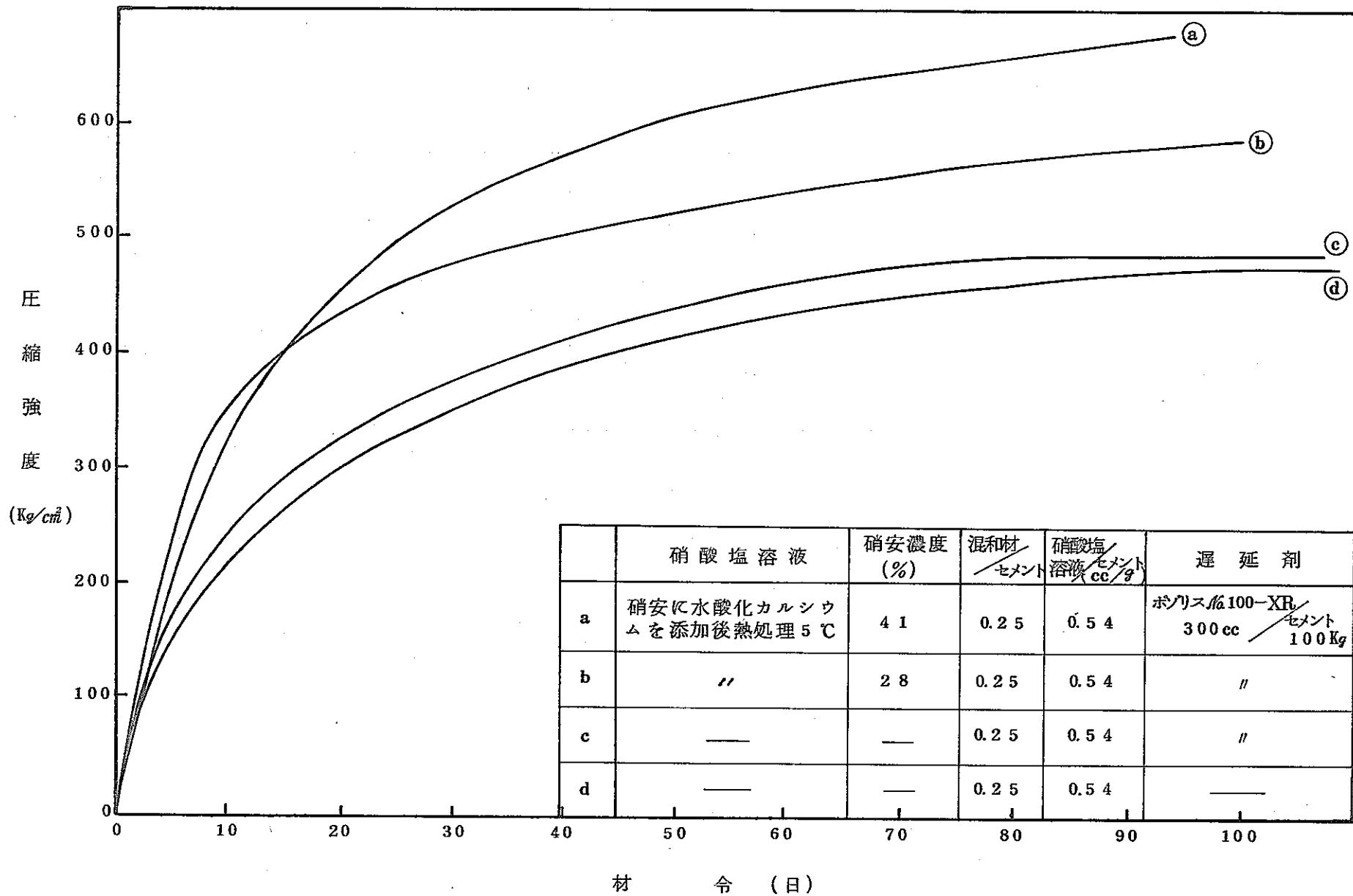


図 1.13 硝安のセメント固化試験 一圧縮強度試験(2)一

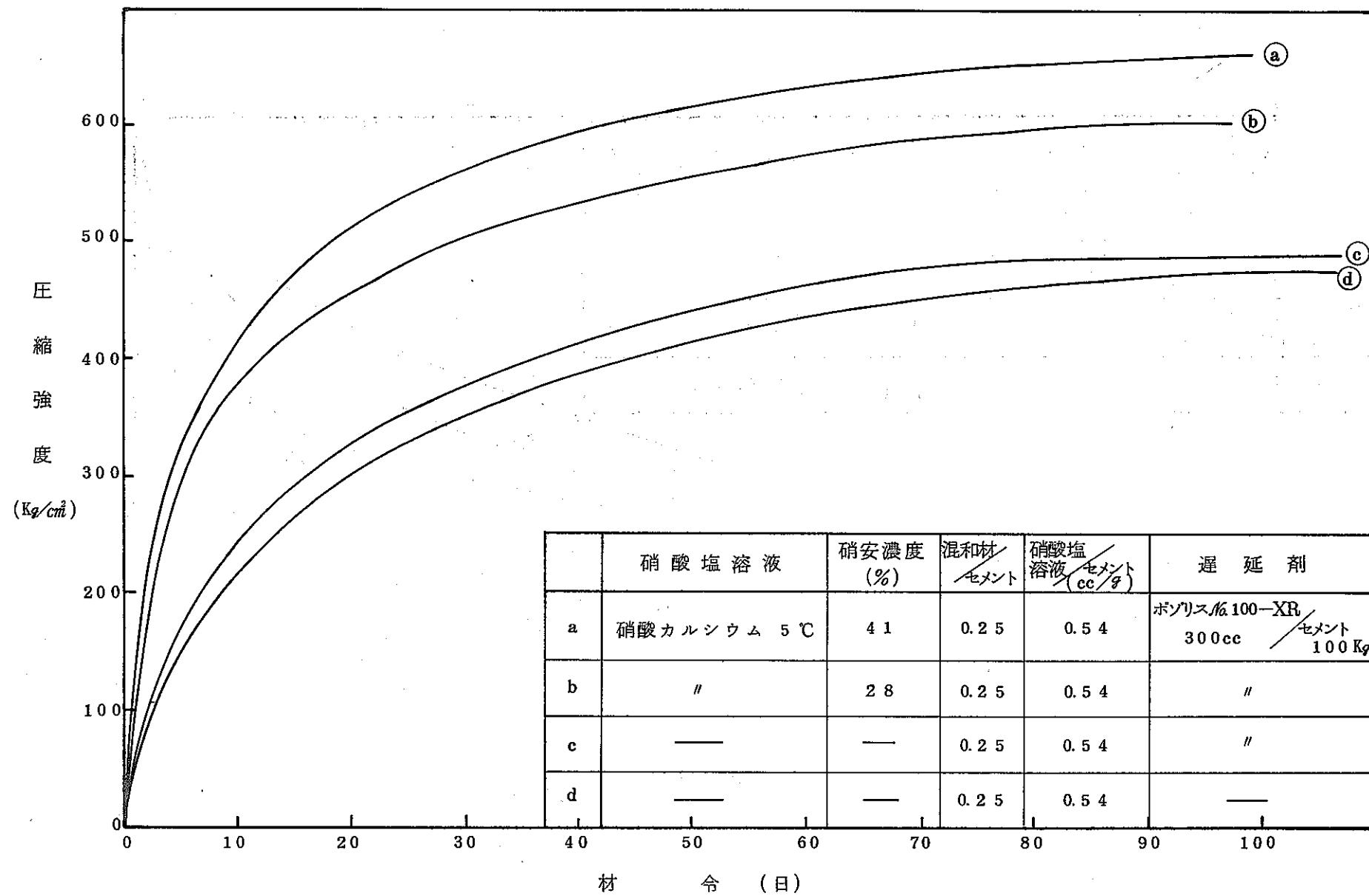


図 1.1.4 硝安のセメント固化試験 一圧縮強度試験(3)一

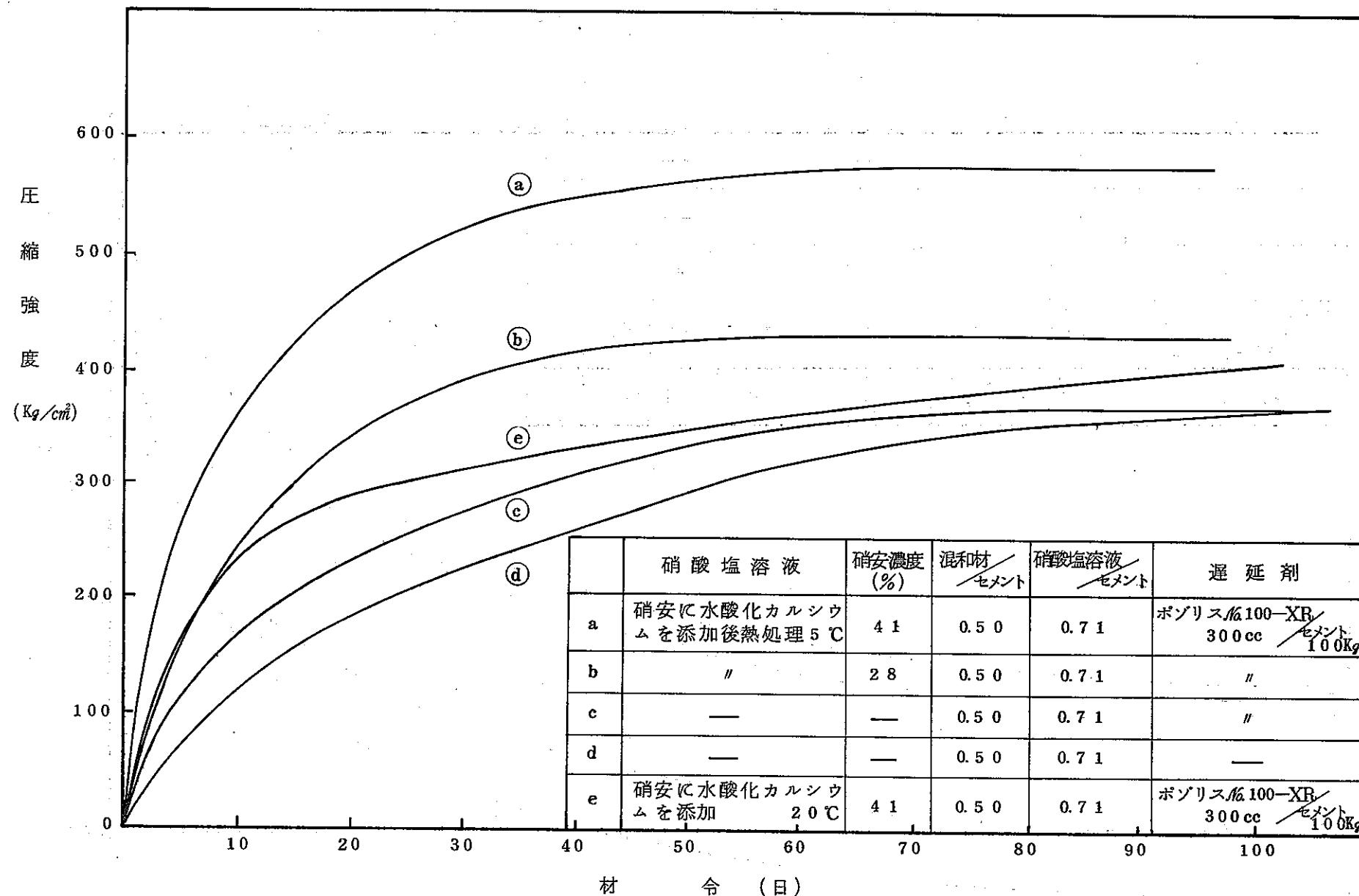
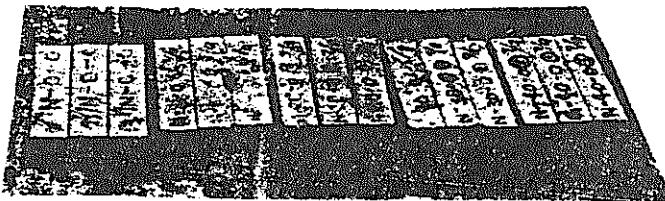


図 1.15 硝安のセメント固化試験 一圧縮強度試験(4)一

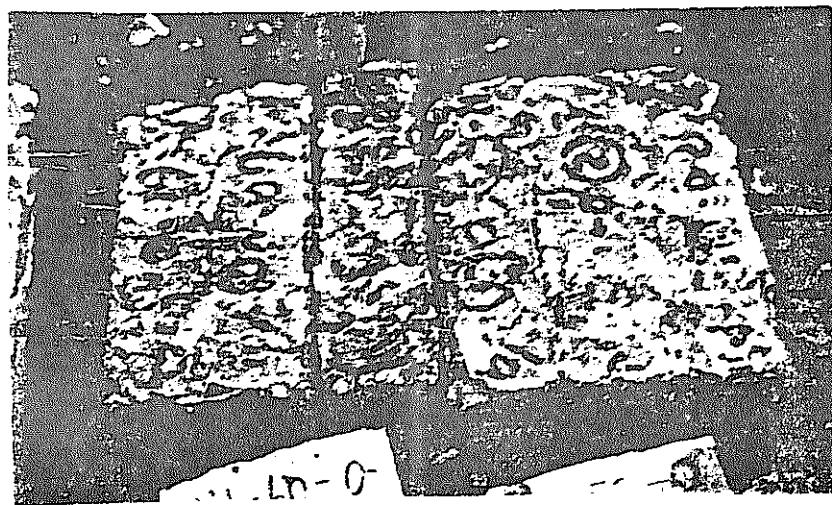
使用セメント：普通ポルトランド

硝安溶液



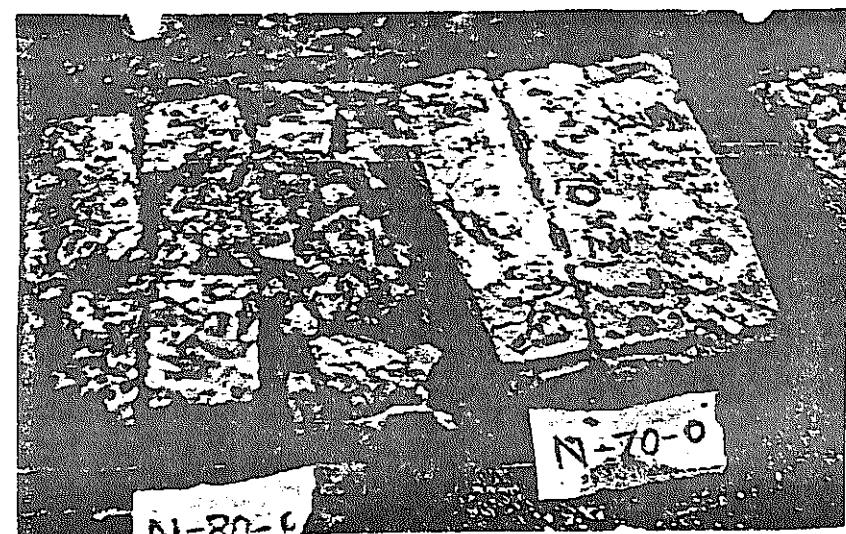
濃度 [wt%]	0	9.1	16.7	23.1	28.6
----------	---	-----	------	------	------

外観 固化体に異常は認められない



濃度 [wt%]	37.5	33.3
----------	------	------

外観 崩壊 (さわればボロボロに崩れる)



44.4	41.2
------	------

崩壊 (さわればボロボロに崩れる)

図 1.2

2.2 硝安溶液の前処理を行なった場合

硝安溶液に、前処理として水酸化カルシウム粉末または酸化カルシウムを添加したところ弱いアンモニア臭が生じた。この前処理済溶液とセメントを練りませたところ、前処理しない場合と同様、かなり強いアンモニア臭を発した。

このことは、前処理時の硝酸カルシウムの生成が不十分なため、セメントとの練りませ時に、残存硝安とセメント中のカルシウムとの反応が進んでいることを示している。

凝結時間は短縮の傾向にある。特に、図1.3～図1.5に示すように硝安濃度が20～30 wt.%の時に著しい。この時、セメントは、強い反応熱をともない瞬結を示すため、練りませおよび型枠への打設が著しく困難となる。

セメント固化体は、著しい早硬性をともない強度を発現する。図1.9、図1.10に示されているように、固化体の安定性は前処理を行なうことにより養生条件を問わず、かなり改善されている。但し、水酸化カルシウムで前処理した硝安濃度9wt.%以上の溶液の固化体の場合、水中養生中に強度が幾分低下する傾向がある。また、酸化カルシウムで前処理した場合、硬化したセメント固化体中に、未反応の酸化カルシウムが残存する。これが水と反応して膨張破壊を起こすので長期的安定性について十分検討が必要である。

一方、比較のため硝酸カルシウム溶液のセメント固化試験を行なった。いずれのセメントを使用した場合も、硝安溶液をカルシウムで前処理した場合と同様に、練りませ中に凝結した。特に硝酸カルシウム濃度が約25wt.%の場合には瞬結した。

但し、C種高炉セメントを用いた固化体は、養生中に膨張によるひび割れが発生した。

以上の事から判断して、硝安溶液は、水酸化カルシウム等で前処理し、硝酸カルシウムに転換することにより、凝結時間が著しく短縮するが、セメントの種類を選択することにより、ほぼ安定な固化体を得ることが出来る。

2.3 固化性および固化体の強度

実地での練りませ性および施工性等を考慮した場合、フロー値としては、280±10が適切と考えられる。このフロー値を得るための配合を検討した結果は、先に表1.7に示した通りである。

凝結特性を改善し、凝結時間を長くするため、遅延剤（ポゾリスM100×R）を使用するとともに、硝酸塩溶液温度を調節した。その結果は、図1.7および図1.8に示す通りである。表1.9に示した配合⑧の場合、遅延剤および溶液温度の効果が表われ、凝結特性はやや改善されており、実規模での練りませにも支障ないと考えられる。しかし、配合⑨の場合、遅延剤および溶液温度の効果は認められず、1時間以内に硬化してしまったので、実規模への適用は困難である。

この配合④と⑤の凝結特性の差は、主として、単位セメント量の違いからきていると考えられるので、単位セメント量の少ない配合を選ぶことが肝要である。

セメント固化体の材令 28 日圧縮強度は、図 1.1.2 ~ 図 1.1.5 に示すように、220 ~ 560 kg/cm² で、放射性廃棄物の海洋処分についての暫定指針に示されている値 150 kg/cm² を十分に上まわっている。

3. まとめ

1) 凝結性

硝安をセメント固化した場合、凝結は極めて遅い。カルシウム塩の固化の場合は、凝結が著しく促進され、塩濃度によっては、瞬結を起こすことがある。

2) 強度発現性

硝安のセメント固化体は、いったん強度を発現するが、養生中に崩壊することがある。

硝安溶液を水酸化カルシウム等で前処理し、硝酸カルシウムに転換することにより、固化体の安定性を改善することが出来る。

但し、C種高炉セメントを用いて、カルシウム塩を固化すると、養生中に膨張破壊を起こすので、適切なセメントを選択する必要がある。

3) 強度

硝安溶液は、硝酸カルシウムに転換してからセメント固化することにより、材令 28 日で、海洋投棄の暫定指針に示す圧縮強度 150 kg/cm² を十分に上まわる。

4. 今後の課題

作業性の改善、安定性の向上のため、硝安溶液をセメント固化する際の凝結性について、セメント化学的な検討が必要である。

参 考 文 献

- 1) E.Lazzdrini, G.Tognon "Disposal of fission products in concrete", Energia Nucleare 10, 3. (1963. 3)
- 2) 近藤泰夫・坂静雄(監修) コンクリート工学ハンドブック 朝倉書店
- 3) 日本材料学会 セメント・コンクリート工業材料規格便覧 朝倉書店
- 4) 徳根吉郎 建設技術者のためのセメント・コンクリート化学 技報堂
- 5) 村上恵一・田中弘文・小松忠明 業協会誌 76 [11] 1968
- 6) 鈴川諭一・小林和一・岡林茂生 セメントコンクリート No. 345, Nov. 1975

第2部 固化体の長期安定性

目 次

1. 試験の方法	3 7
1. 1 配 合	3 7
1. 2 練りまぜおよび供試体	3 7
1. 3 供試体保管条件	3 7
1. 4 試験・測定	3 8
2. 試験結果およびまとめ	3 8
3. 今後の課題	4 1

硝安のセメント固化体を海洋投棄する場合、セメント固化体は長期にわたり、海水中あるいは空气中で安定であることが望ましい。本試験では、第1部の試験で求めた配合に基づいた硝安のセメント固化体の安定性について検討した。

1. 試験の方法

1.1 配合

表2.1に示すように、前処理a)（第1部1.3に示す）を行なった硝安溶液ゼオライトならびに耐硫酸塩セメントを配合した。

表2.1 配合条件

配合記号	硝安濃度 (%)	ゼオライト セメント	硝安溶液 セメント (cc/kg)	単位溶液体量 (kg/m ³)	単位セメント量 (kg/m ³)	ポリスル100×R セメント (cc/kg)
I	40	0.50	0.71	560	800	300/100
II	30	"	"	"	"	"
III	40	0.25	0.54	550	1050	"

注) 前処理a)を行なった硝安溶液ならびに宇部興産製耐硫酸塩セメントを用いた。

1.2 練りませおよび供試体

練りませにはインドラム・ミキサ(50ℓ)を用いた。練りませ時の材料の投入順序は、①ミキサを作動させる。③遅延剤を添加した硝安溶液、ゼオライトならびにセメントを徐々に投入。③約10分間練りませ、その後塩ビ管型枠に打設し、10φ×20cm供試体を作製した。

1.3 供試体保管条件

今回の試験が海洋投棄を前提としたものであることを考慮し保管条件の違いによる影響を調べた。養生条件は空中(室温20℃, 湿温80%以上), 密封(室温20℃)および人工海水(水温20℃)の3種である。また、密封養生28日後人工海水養生を行ない、その影響も調べた。なお、人工海水には塩化ナトリウム3wt%溶液を用いた。

1.4 試験・測定

本試験で実施した試験・測定はつぎのとおりである。

- 1) セメント固化体の超音波伝播速度
- 2) セメント固化体の重量・外観変化
- 3) セメント固化体の圧縮強度

なお、超音波伝播速度測定には開発電子測器製測定器を使用した。動弾性係数 (E_p) は超音波伝播速度の測定値 (V) より、次式によって求めた。(パルス法)

$$E_p = \frac{V^2 \cdot \rho (1 + \mu) (1 - 2\mu)}{g \cdot (1 - \mu)}$$

ρ : 密度 (実測値)

μ : ポアソン比 (0.2とする)

g : 980 cm/sec^2

共鳴振動法による動弾性係数 (E_D) は、日本電子測器製の測定器を用い、1次縦共振周波数を測定して、次式により求めた。

$$E_D = \frac{\ell}{A} W \cdot n^2$$

W : 供試体重量 [kg]

n : 1次縦共振周波数 [Hz]

ℓ : 供試体の長さ

A : 供試体の断面積

2. 試験結果およびまとめ

試験結果は、図2.1～図2.4に示すとおりである。

- 1) 表2.1に示すように配合I～IIIは、混和材としてゼオライトを用いたセメントモルタルによる固化体である。セメントの硬化収縮あるいは固化体の乾燥収縮はかなり改善されているが、各材料の粒子が小さいこと、使用単位溶剂量が大きいこと。および初期発生熱量が大きいことなどのため脱型時にひびわれ等が入ることがある。

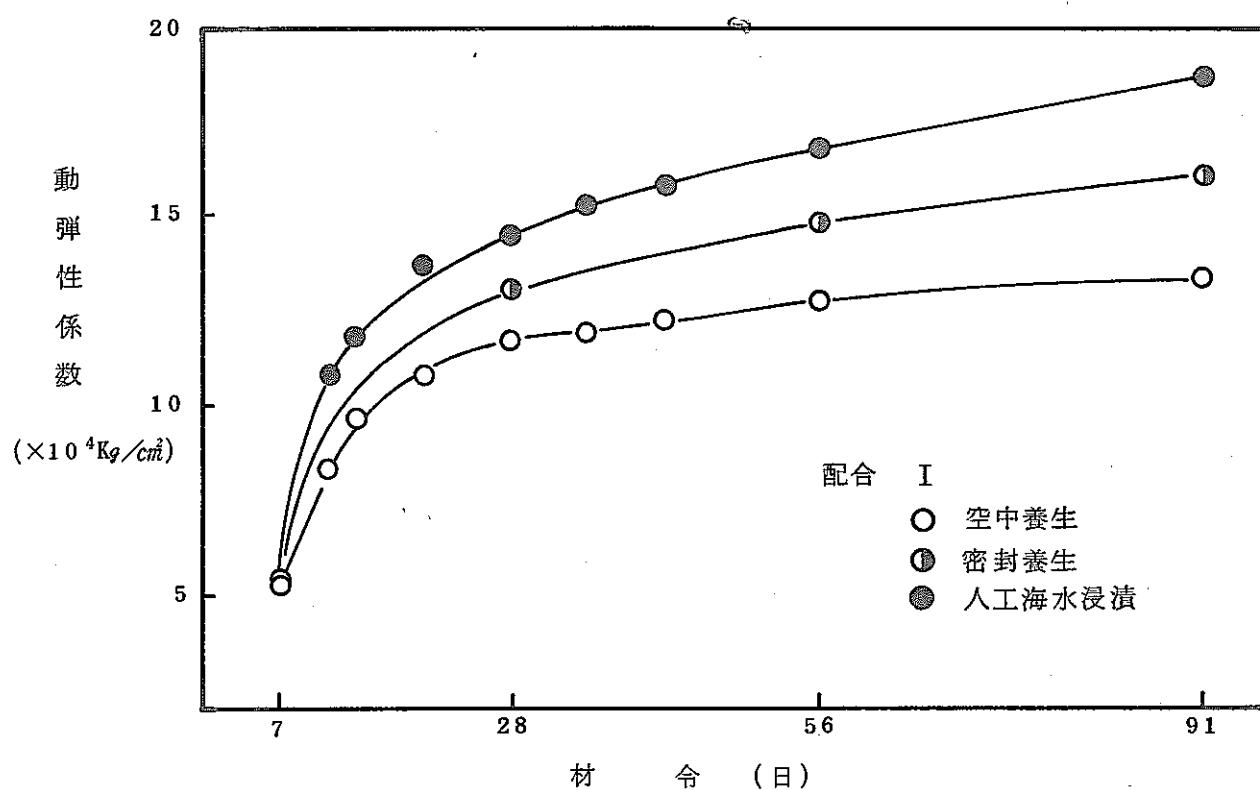


図 2.1 養生状態と動弾性係数

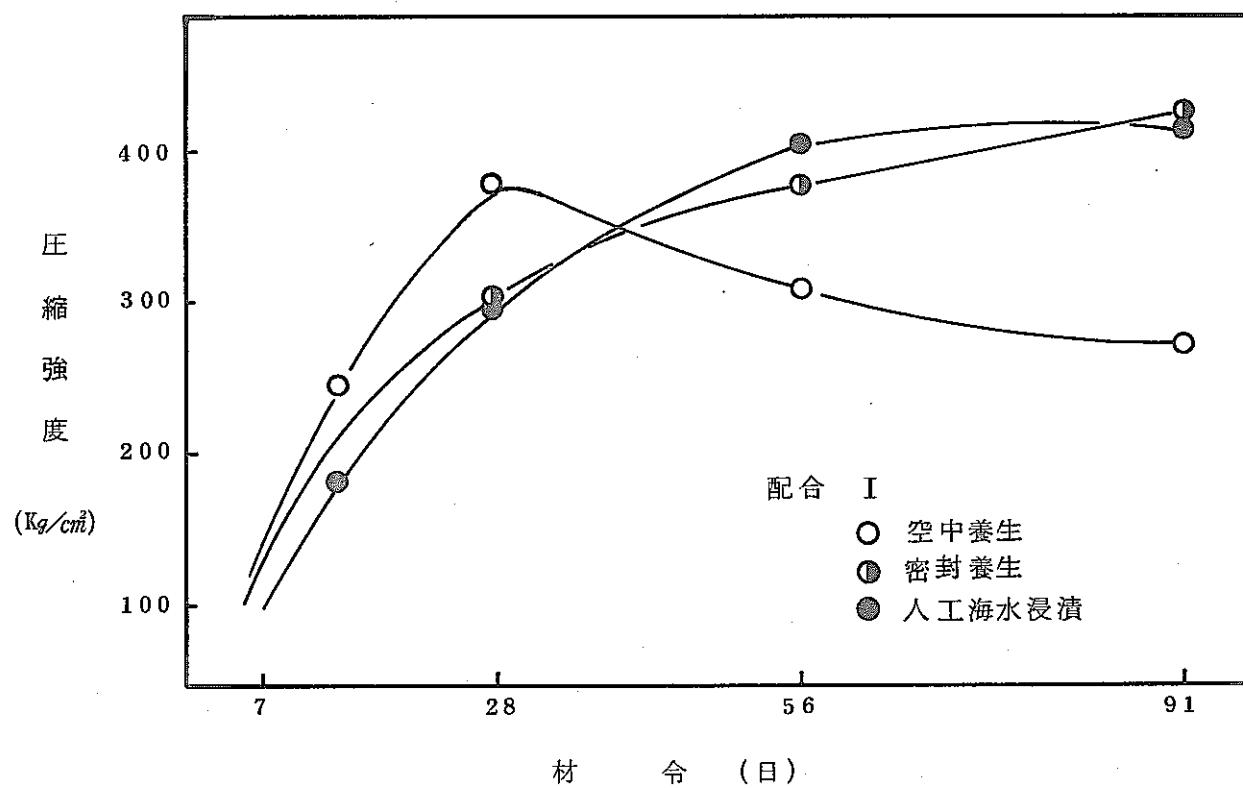


図 2.2 養生状態と圧縮強度

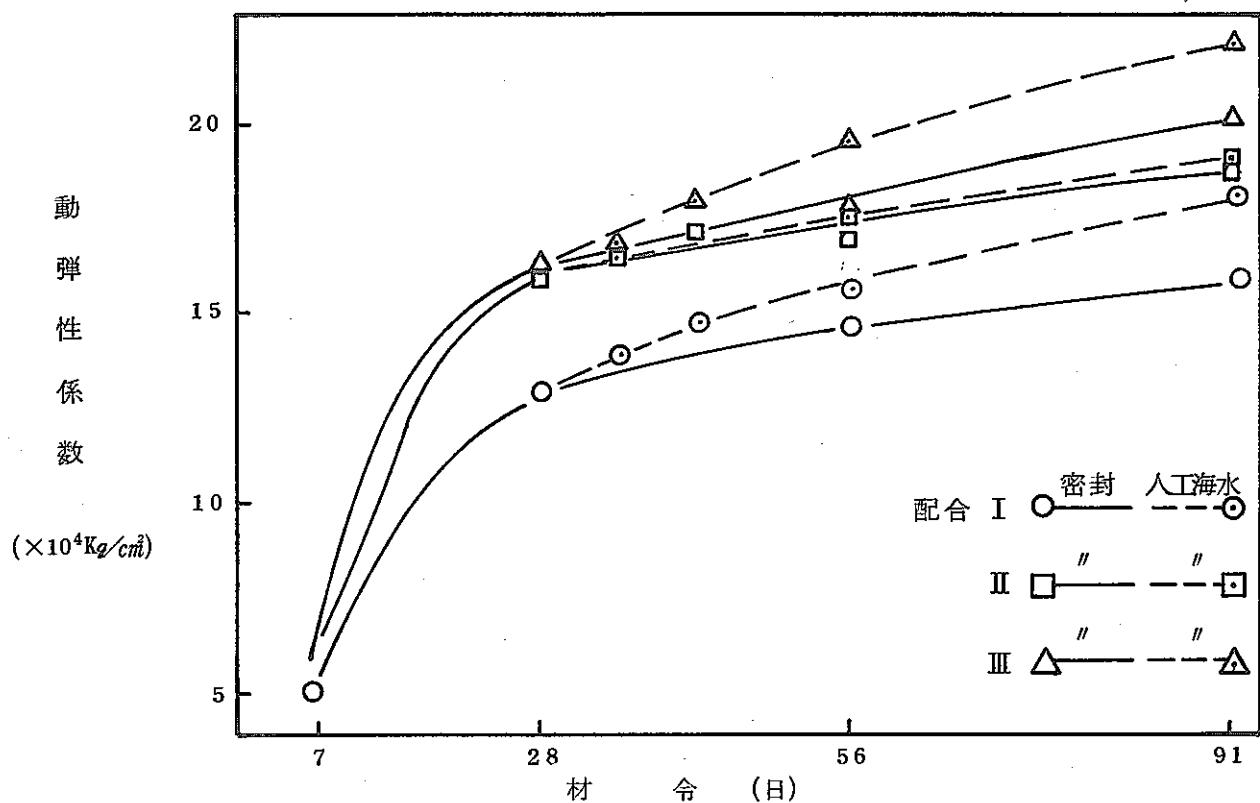


図 2.3 密封養生から人工海水浸漬への影響

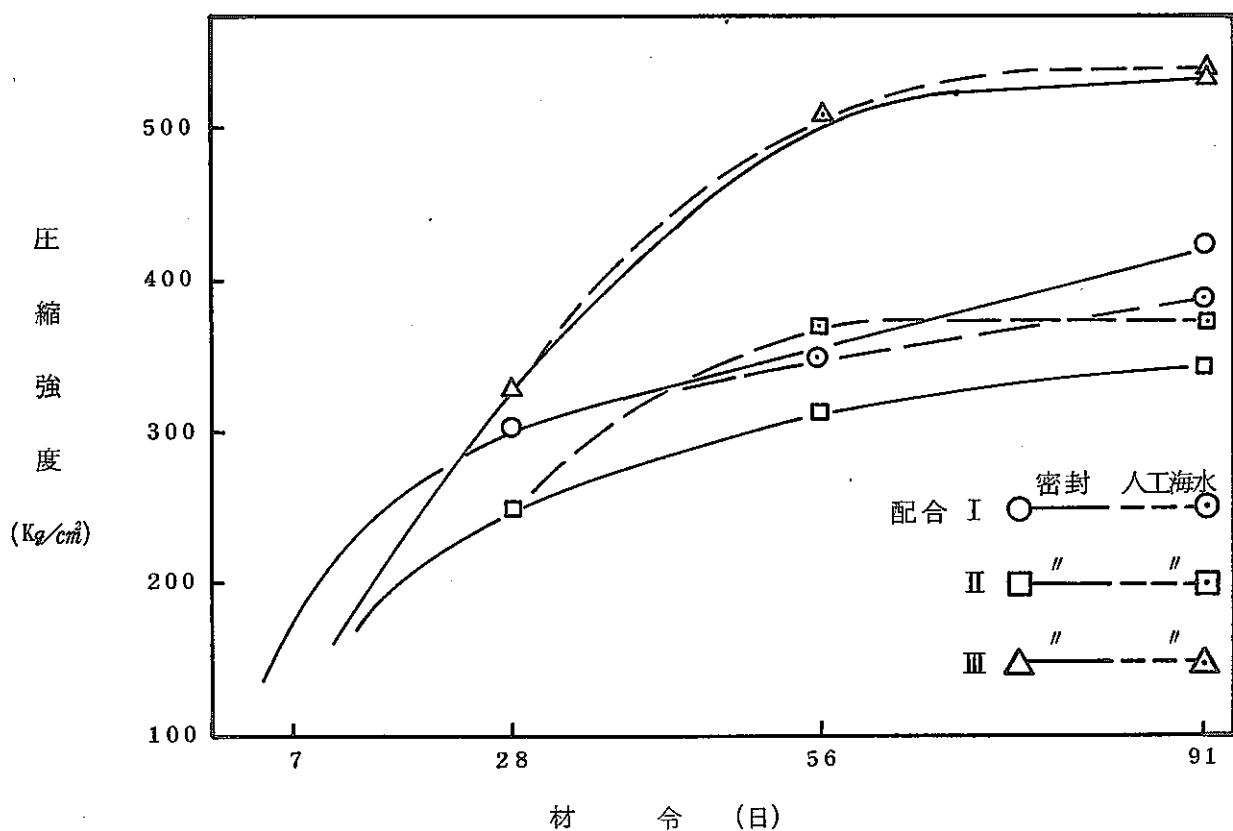


図 2.4 密封養生から人工海水浸漬への影響

- 2) 配合Ⅰ～Ⅲの固化体は、塩水、水道水、空中いずれの条件のもとにおいても強度動弾性係数は増加の傾向にありこれは固化体が、安定的に生長していることを示している。
- 3) セメント固化体の材令28日の圧縮強度は、配合Ⅰ、Ⅱ、Ⅲのいずれも $250\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 350\text{kg}/\text{cm}^2$ であり、この値は暫定指針で規定している $150\text{kg}/\text{cm}^2$ を十分に上まわっている。
- 4) 以上のことから、配合Ⅰ～Ⅲの硝安のセメント固化体は、安定でかつ海洋投棄に適している。

3. 今後の課題

硝酸アンモニウムセメント固化体は、材令91日まではほぼ安定と考える。しかし、固化体は初期に苛酷な温度条件にさらされることなどのため微細なひびわれが入りやすく、これらの安定性に与える影響をさらに検討する必要がある。

第3部 固化体の浸出性

目 次

1. 浸出機構に関する理論的考察	4 3
1. 1 セメント固化体からの浸出	4 3
1. 2 多孔体からの拡散	4 3
2. 浸出試験	4 7
2. 1 目 的	4 7
2. 2 試験方法	4 7
2. 3 試験結果	4 9
3. 結果の評価	6 1
3. 1 理論確析による検討	6 1
3. 2 試験結果と理論解析の比較検討	6 3
3. 3 解析結果	7 3
4. まとめ	7 3
5. 今後の課題	7 4

第1部、第2部は、適切な前処理を行なえば、海洋投棄に適した硝安のセメント固化体を作ることができることを示している。硝安のセメント固化体を海洋に投棄する場合、事前に海中におけるセメント固化体の浸出性について基礎的データを得ることが必要である。このため、第3部においては、硝安のセメント固化体からのカルシウムイオンおよび硝酸イオンの浸出について理論および実験の両面から検討した。

1. 浸出機構に関する理論的考察

1.1 セメント固化体からの浸出

セメントによって固化された物質は、セメント成分と化学的に結合したり、あるいは単独の結晶として分散している。これらセメント固化体が、環境水に接触すると固化体中の可溶性物質は、水との化学反応や解離作用によって水相へ移行する。^{1) 2)} セメント固化体からの物質浸出過程は、セメント固化体がきわめて多孔質であることから、主として、次の4過程が考えられる。

- (a) 固相から固化体内部の間隙水への溶解
- (b) 内部間隙を通じての外部への拡散
- (c) 固化体表面境界層における拡散
- (d) 固化体表面における溶解

これら4過程の内、いづれの過程が支配的かについては、固化される物質のセメント固化体中の化学形態に左右される。 Ca と Sr の化学的性質が類似していることから、セメント固化体からの ^{90}Sr の浸出機構が、 Ca の浸出機構と同様と考え拡散理論に基づき考察した。

1.2 多孔体からの拡散

セメント固化体中に固化された物質は、セメントペーストと物理化学的に結合せず、間隙を通して拡散移動しうるものならびに結晶やセメントペーストと結合して拡散移動困難なものに大別される。

Ca は、セメントペーストの母材中に多量に含まれているものであり、セメント固化体中の間隙水は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ で飽和されているものと考えられる。これら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中の Ca は未水和の Ca 成分に起因し、拡散移動が容易に生じるものと考えられる。

今、固化体中に含まれる拡散移動可能な物質の任意時間に、単位体積当たりの濃度を C_a と

とすると、物質移動の基礎式は円柱座標系で表わすと、次式

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (D_r \frac{\partial C_a}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial Z} (D_z \frac{\partial C_a}{\partial Z}) \quad \dots \quad (i)$$

で与えられる。ここに D : 内部拡散係数 [cm/sec] である。寺島は、固化体表面における拡散の影響を考慮するために次式

$$D \frac{\partial C_a}{\partial r} \Big|_{r=R} = - \frac{D \ell}{\delta_r} C_a (R, Z, t) = - k_r C_a (R, Z, t)$$

$$k_r = D \ell / \delta_r \quad \dots \quad (ii)$$

$$D \frac{\partial C_a}{\partial Z} \Big|_{Z=h} = - \frac{D \ell}{\delta_z} C_a (r, h, t) = - k_z C_a (r, h, t)$$

$$k_z = D \ell / \delta_z \quad \dots \quad (iii)$$

$$\frac{\partial C_a}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial C_a}{\partial Z} \Big|_{Z=0} = 0 \quad \dots \quad (iv)$$

$D \ell$: 液相拡散係数, δ_r, δ_z : r, z 方向の境界層厚さ

で与えられる境界条件を考えている。(i)式を境界条件(ii)~(iv)で解くと下記の様になる。

$$C_a (r, Z, t) = C_0 \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp \left(-\frac{D}{R^2} \alpha_n^2 t \right) J_0 \left(\frac{\alpha_n}{R} r \right) \sum_{m=1}^{\infty} B_m \exp \left(-\frac{D}{h^2} \beta_m^2 t \right) \cos \left(\frac{\beta_m}{h} Z \right) \quad \dots \quad (v)$$

ここで A_n, B_m は、

$$A_n = \frac{2 \alpha_n^2}{R^2 (\alpha_n^2 + k_r^2) [J_0 (\alpha_n)]^2} \int_0^R J_0 \left(\frac{d_n}{R} \xi \right) \xi d\xi$$

$$B_m = \frac{2 (\beta_m^2 + K_z^2)}{\beta_m (\beta_m^2 + K_z^2)} \sin \beta_m$$

さらに

$$\left. \begin{aligned} & \int_0^R x J_0 \left(\frac{\alpha_n}{R} x \right) dx = \frac{R^2}{\alpha_n} J_1 (\alpha_n) \\ & \alpha_n J_1 (\alpha_n) = K_r J_0 (\alpha_n) \\ & \beta_m \tan \beta_m = K_z \\ & \beta_m^2 (1 + \tan^2 \beta_m) \sin \beta_m = \beta_m^2 \tan \beta_m \cdot \frac{1}{\cos \beta_m} \end{aligned} \right\},$$

なる関係を用いて(V)を変形すると

$$\begin{aligned}
 C_a(r, z, t) = & 4 C_0 K_r K_z \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \\
 & \times \frac{J_0(\alpha_n / R \cdot r) \cos(B_m / h \cdot z)}{(\alpha_n^2 + K_r^2) J_0(\alpha_n) (\beta_m^2 + K_z^2) \cos \beta_m} \\
 & \times \exp\left[-\left(\frac{D}{R^2} \alpha_n^2 + \frac{D}{h^2} \beta_m^2\right) t\right] \quad \dots \dots \dots \quad (V)
 \end{aligned}$$

ここに $\alpha_n : \alpha J_1(\alpha) - K_r J_0(\alpha) = 0$ の正根

$\beta_m : \beta \cdot \tan \beta = K_z$ の正根

$K_r = k_r \cdot R / D$ (R : 固化体半径)

$K_z = k_z \cdot h / D$ (h : 固化体の高さ $\times 1/2$)

J_0, J_1 は第 1 種の 0 次および 1 次の Bessel 関数

次に(V)式を用いて全表面からの物質の浸出量 M を求め、固化体中に含まれる浸出物質初期量 M_0 との比 M/M_0 を求める。

固化体の全表面からの浸出量 M は、 r 方向、 z 方向の溶出フラックスを N_r, N_z とする

と、

$$\begin{aligned}
 N_r &= -D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_r C(R, z, t) \\
 N_z &= -D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=h} = k_z C(r, h, t)
 \end{aligned}$$

を用いて

$$\begin{aligned}
 M &= 2 \int_0^R 2\pi r N_z dr + \int_{-h}^h 2\pi R N_r dz \\
 &= 4\pi R h r \int_0^h C(R, z, t) dz + 4\pi k_z \int_0^R r C(r, h, t) dr \\
 &= 16\pi C_0 K_r K_z \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(\alpha_n^2 + K_r^2) J_0(\alpha_n) (\beta_m^2 + K_z^2) \cos \beta_m} \\
 &\quad \exp\left(-\left(\frac{D}{R^2} \alpha_n^2 + \frac{D}{h^2} \beta_m^2\right) t\right) \times \left\{ k_r J_0(\alpha_n) R \int_0^h \cos\left(\frac{\beta_m}{h} z\right) dz \right. \\
 &\quad \left. + k_z \cos \beta_m \int_0^R r J_0\left(\frac{\alpha_n}{R} r\right) dr \right\} \\
 &= 16\pi C_0 K_r K_z R^2 h \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(k_z K_r / h \cdot \alpha_n^2 + k_r K_z / R \cdot \beta_m^2)}{(\alpha_n^2 + K_r^2) (\beta_m^2 + K_z^2)} \\
 &\quad \exp\left\{-\left(\frac{D}{R^2} \alpha_n^2 + \frac{D}{h^2} \beta_m^2\right) t\right\}
 \end{aligned}$$

となる。

$$\begin{aligned} \therefore M/M_0 &= 8K r^2 K z^2 \phi^2 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \\ &\times \frac{(1/\alpha_n^2) + (1/\phi^2 \beta_m^2)}{(K r^2 + \alpha_n^2)(\beta_m^2 + K z + K z^2)(\alpha_n^2 + \phi^2 \beta_m^2)} \\ &\times [1 - \exp(-(\alpha_n^2 + \phi^2 \beta_m^2) T)] \quad \dots \text{ (VII)} \end{aligned}$$

ここで, $\phi = R/h$, $T = Dt/R^2$

また(i)式において, 固化体からの浸出が, 主に固化体内部の拡散によって律速され, 固化体表面における境界層の存在が無視でき, さらに $\partial C_a / \partial z = 0$ の場合を考えると, それは次の境界条件のもとで(i)式を解いたことになる。

$$\text{境界条件: } C_a(r, 0) = C_0 \quad |r| \leq R$$

$$C_a(R, t) = 0$$

$$\partial C_a / \partial r \Big|_{r=0} = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \quad \dots \text{ (i)'}$$

を境界条件

$$A, C \cdot C(r, 0) = C_0 \quad |r| \leq R$$

$$B, C \cdot C(R, t) = 0 \quad \dots \text{ (VIII)}$$

$$\partial C / \partial r \Big|_{r=0} = 0$$

のもとで解くために, ここでは, 有限 Hankel 変換を用いる。

(i)' (VIII) は, 次のように変換される。

$$U(\alpha_i, t) = \mathcal{H}_0^I [C(r, t)] = \int_0^R C(r, t) \cdot r J_0(\alpha_i r) dr$$

$$A, C \cdot U(\alpha_i, 0) = \mathcal{H}_0^I [C(r, 0)] = R \cdot C_0 / \alpha_i \cdot J_1(\alpha_i R)$$

$$B, C \cdot U(\alpha_i, 0) = \mathcal{H}_0^I [C(R, t)] = 0$$

$$\frac{dU}{dt} = D [\alpha_i R \cdot C_R \cdot J_1(\alpha_i R) - \alpha_i^2 U(\alpha_i, t)]$$

$$= -D \alpha_i^2 U(\alpha_i, t)$$

$$\therefore U(\alpha_i, t) = \frac{R \cdot C_0}{\alpha_i} J_1(\alpha_i \cdot R) [\exp(-D \alpha_i^2 t)]$$

逆変換をほどこすと下記の通り。

$$C(r, t) = \frac{2}{R^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_i r)}{[J_1(\alpha_i R)]^2} \cdot \frac{RC_0}{\alpha_i} J_1(\alpha_i R) e^{-D\alpha_i^2 t}$$

$$= -2 C_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_i r) e^{-D\alpha_i^2 t}}{R \alpha_i J_1(\alpha_i R)}$$

すなわち、初期濃度 C_0 との比 C/C_0 および浸出量 M と初期量 M_0 との比は下記の通り。

$$\frac{C}{C_0} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 J_0(\frac{r}{R} \beta_i)}{\beta_i J_1(\beta_i)} \exp(-\frac{D}{R^2} \beta_i^2 t) \quad \dots \dots \dots \quad (IX)$$

$$\beta_i : J_0(\beta_i) = 0 \text{ の根}$$

(VII) 式を求めたと同じように考えて

$$\frac{M}{M_0} = \frac{2\pi Rh \int_0^t N r \alpha_t dt}{\pi R^2 h C_0} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_i^2} [1 - \exp(-\frac{D\beta_i^2}{R^2} t)] \quad \dots \dots \quad (X)$$

2. 浸出試験

2.1 目的

- 1) 固化体の形状および温度が浸出速度に及ぼす影響
- 2) 固化体内での Ca^{2+} の内部拡散係数。

以上の 2 点を調べるために、当試験を行なう。

2.2 試験方法

浸出試験に用いたセメント固化体の配合条件・形状等を表 3.1 および表 3.2 に示す。

表 3.1 硝安セメント固化体の配合条件

配合	耐硫酸塩セメント (g)	水 (cc)	NH_4NO_3 (g)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g)	ゼオライト (g)	遮延剤 (cc)
I	3900	1650	1100	550	1950	11.7
II	3900	1925	825	412	1950	11.7
III	5000	1620	1080	540	1950	15

表 3.2 試験供試体の形状および試験条件

供試体番号	配合	直径 (mm)	高さ (mm)	体積 (ml)	実験水温 (°C)	含有 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (g)	供試体上下面シール	浸漬水交換
1	II	200	50	1570	20	267		○
2	"	"	"	"	"	"	○	○
3	"	"	"	"	"	"		
4	III	"	"	"	"	345		○
5	"	"	"	"	"	"	○	○
6	"	"	"	"	"	"		
7	I	"	"	"	"	355		○
8	"	"	"	"	"	"	○	○
9	"	"	"	"	"	"		
10	"	100	244	1916	"	433		○
11	"	"	"	"	"	"	○	○
12	"	"	"	"	"	"		
13	"	"	96	754	"	170		○
14	"	"	"	"	"	"	○	○
15	"	"	"	"	"	"		
16	"	50	190	373	5	84		
17	"	"	"	"	40	"		
18	"	"	"	"	20	"		
19	"	"	"	"	"	"	○	
20	"	"	95	187	5	42		
21	"	"	"	"	40	"		
22	"	"	"	"	20	"		
23	"	"	"	"	"	"	○	
24	"	"	47.5	93	5	21		
25	"	"	"	"	40	"		
26	"	"	"	"	20	"		
27	"	"	"	"	"	"	○	
28	"	"	38	75	5	17		
29	"	"	"	"	40	"		
30	"	"	"	"	20	"		

注) 配合番号は、表 3.1 に示した通り。

- 1) 上記供試体を、水道水 10 ℥を入れたポリ容器に浸漬する。一定時間ごとに 50~100 ml の浸漬水を持取し、カルシウムイオン濃度および硝酸イオン濃度を測定する。測定方法は、それぞれ、EDTA滴定法およびブルシン・スルファニル酸法とした。
- 2) 浸出量と浸漬水量の関係を調べるために、サンプリングの温度に、浸漬水全量を水道水と交換する試験も行なう。
- 3) 内部拡散係数を求めるため、円柱供試体の上面および底面をエポキシ樹脂でシールし、この両面からの浸出を抑えての試験も行なう。

浸漬水として、海水でなく水道水を用いたのは、次の理由による。すなわち、セメント固化体からの放射性核種の浸出試験結果によれば、水道水中および海水中での浸出には、ほとんど差がないと云われている。³⁾

また、浸漬時に、固化体表面の水を流動させなかつたのは、環境水の流動特性による放射性核種の浸出の差はほとんど認められないという報告に基づいている。

2.3 試験結果

各供試体の浸漬前のカルシウムイオンおよび硝酸性窒素の含有量を表3.3に示す。浸漬時間と浸出比の関係を表3.4、表3.5ならびに図3.1~図3.9に示す。

固化体内拡散係数を求めるために行なった浸出試験結果を図3.10に示す。

表3.3 供試体中に固化されたカルシウムおよび硝酸量

供試体番号 ¹⁾	固化された Ca (NO ₃) ₂ 量 (g)	固化された Ca 量 (g)	固化体内の (NO ₃) 量 (g)	固化体内の硝酸性 窒素量
1~3	267	65	202	46
4~6	345	84	261	59
7~9	355	87	268	61
10~12	433	106	327	74
13~15	170	41	129	29
16~19	84	20	64	14
20~23	42	10	32	7.2
24~27	21	5	16	3.6
28~30	17	4	13	3

1) 表3.2に示した供試体番号

表 3.4 Caイオン浸出比 (M/M_0) の時間変化

供試体番号 \ 浸漬時間	1日	3日	4日	8日	19日	23日	30日	40日	68日
3	0.005	0.046	0.062	0.065	0.105	0.115	0.135	0.150	0.190
6	0.023	0.036	0.062	0.080	0.088	0.100	0.126	0.130	0.150
9	0.016	0.080	0.100	0.113	0.147	0.170	0.207	0.210	0.260
12	0.015	0.050	0.070	0.080	0.100	0.110	0.130	0.140	0.184
15	0.005	0.060	0.088	0.107	0.160	0.156	0.176	0.180	0.224
16	0.025	0.045	0.070	0.080	0.115	0.125	0.150	0.175	0.220
17	0.055	0.125	0.160	0.235	0.310	0.325	0.390	0.430	0.560
18	0.035	0.075	0.130	0.135	0.200	0.215	0.230	0.250	0.310
19	0.020	0.050	0.092	0.110	0.180	0.200	0.220	0.250	0.320
20	0.030	0.060	0.080	0.116	0.130	0.150	0.134	0.112	0.220
21	0.046	0.140	0.164	0.184	0.264	0.190	0.334	0.368	0.57
22	0.020	0.084	0.110	0.116	0.124	0.150	0.156	0.190	0.274
23	0.016	0.048	0.060	0.080	0.104	0.100	0.110	0.128	0.208
24	0.060	0.104	0.116	0.124	0.136	0.144	0.136	0.168	0.280
25	0.092	0.208	0.256	0.260	0.276	0.292	0.316	0.356	0.480
26	0.048	0.096	0.148	0.168	0.192	0.180	0.184	0.228	0.332
27	0.012	0.024	0.028	0.032	0.052	0.056	0.064	0.150	0.220
28	0.033	0.075	0.090	0.105	0.135	0.125	0.130	0.150	0.40
29	0.065	0.135	0.175	0.190	0.240	0.240	0.290	0.365	0.59
30	0.060	0.115	0.15	0.17	0.205	0.210	0.215	0.315	0.368

表 3.5 硝酸イオン浸出比 (M/M_0) の時間変化

供試体番号 \ 浸漬時間	1日	3日	4日	8日	19日	23日
9	0.0002	0.002		0.22	0.043	0.27
12	0.002	0.020	0.072	0.103	0.216	0.14
15	0.004	0.016	—	0.121	0.172	0.14
16	0.004	0.005	—	0.05	0.180	0.120
17	0.005	0.128	—	0.32	0.60	0.23
18	0.007	0.024	—	0.290	0.31	0.17

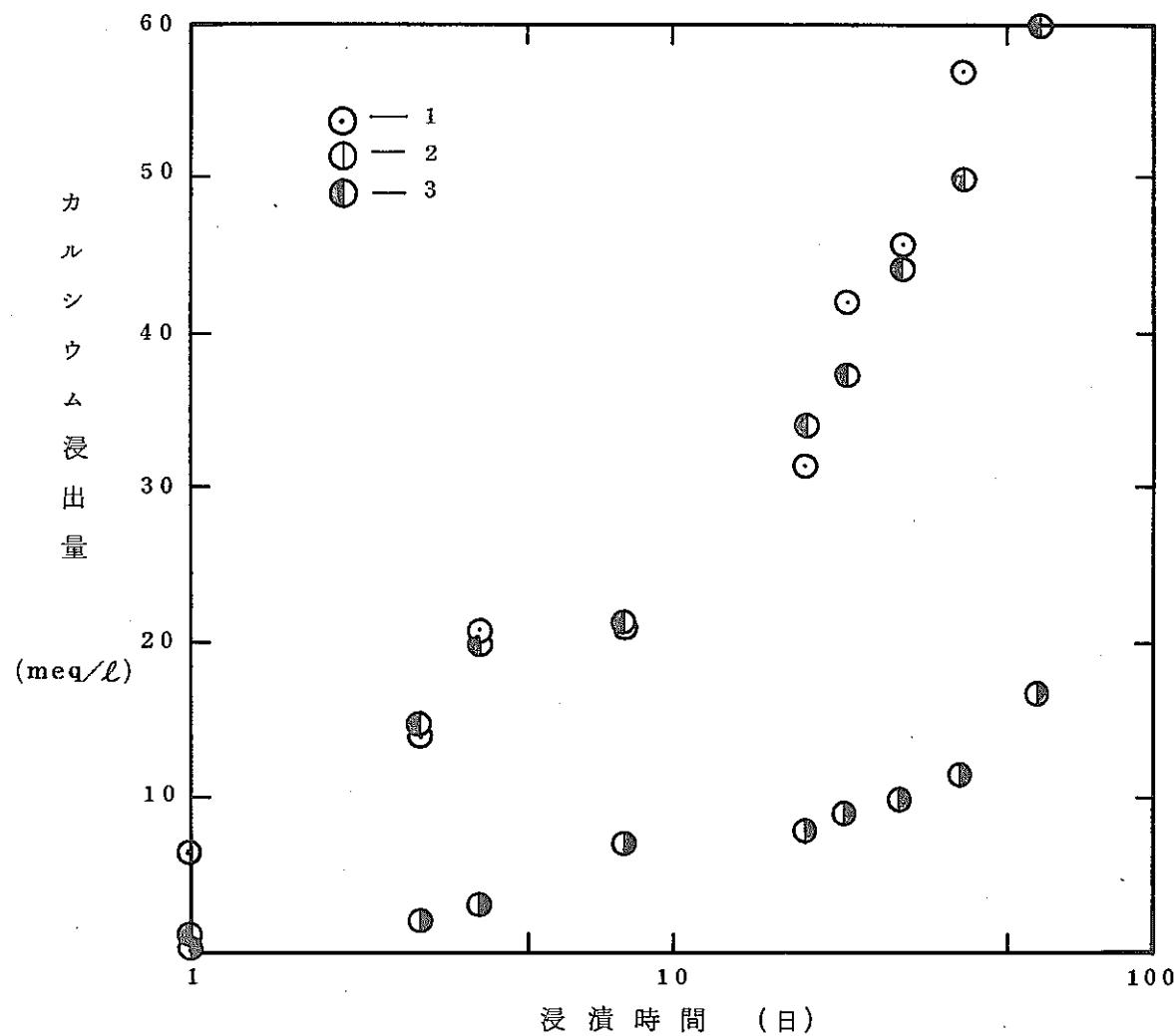


図 3.1 浸漬時間とカルシウム浸出量の関係

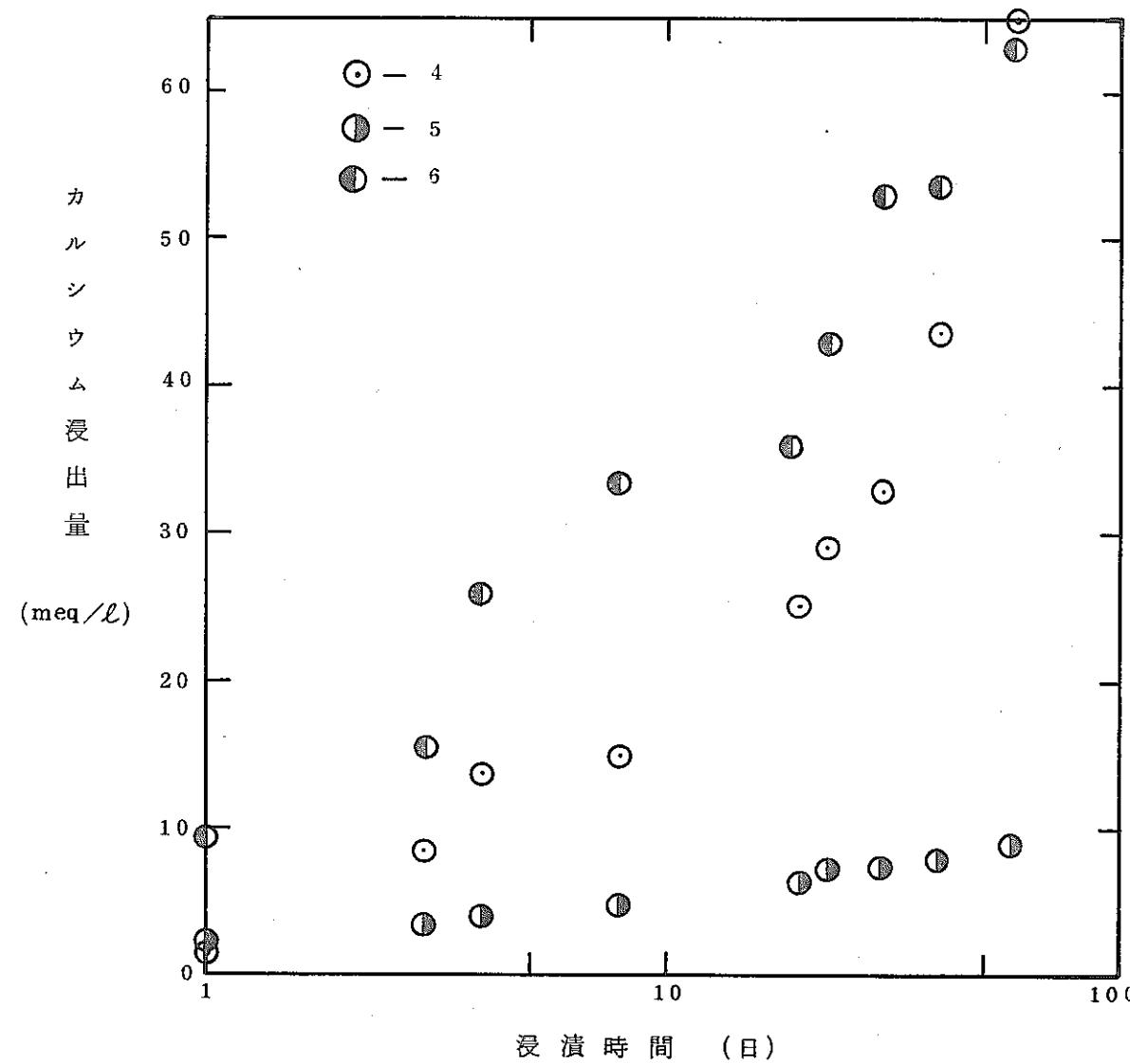


図 3.2 浸出時間とカルシウム浸出量の関係

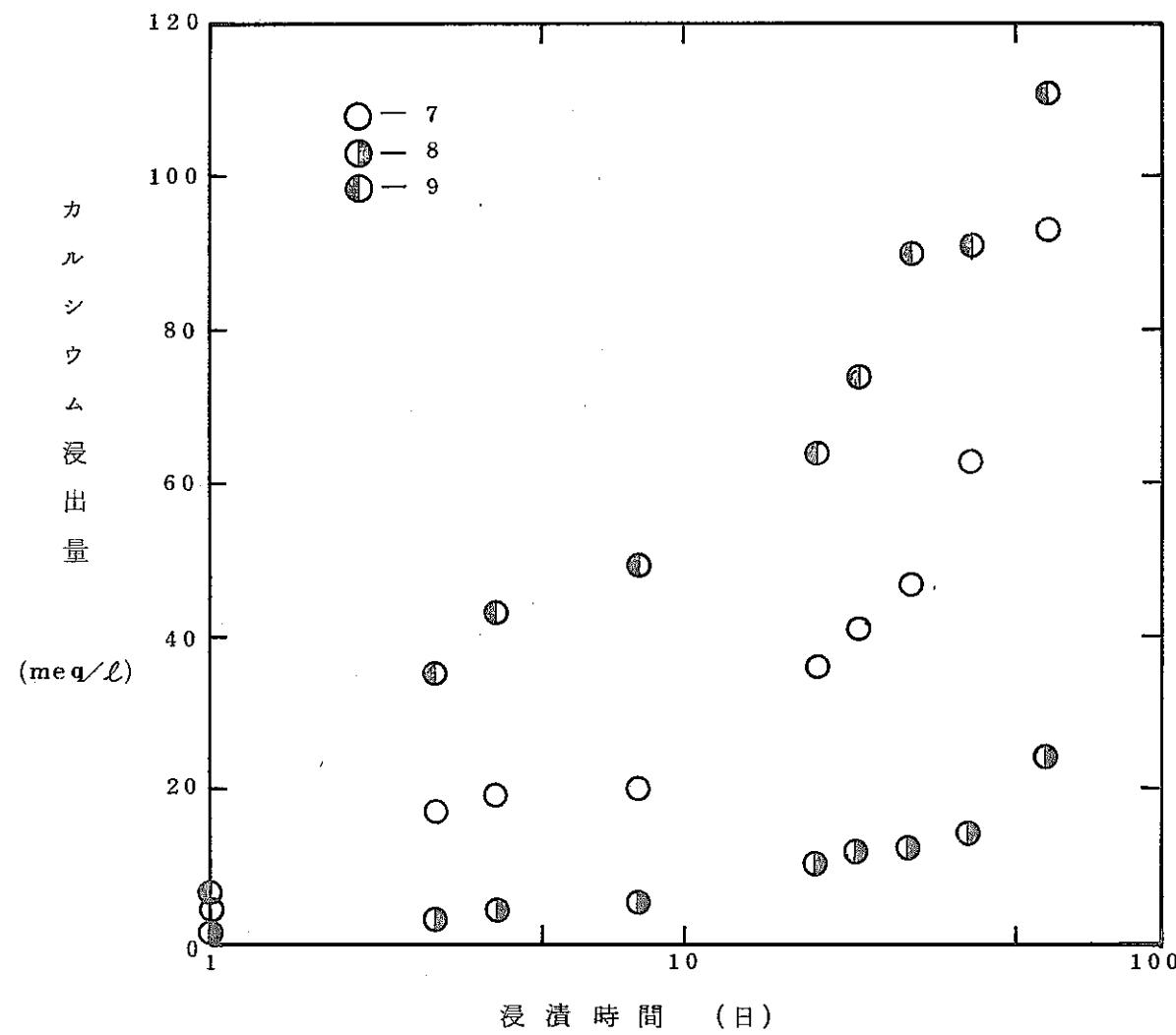


図 3.3 浸漬時間とカルシウム浸出量の関係

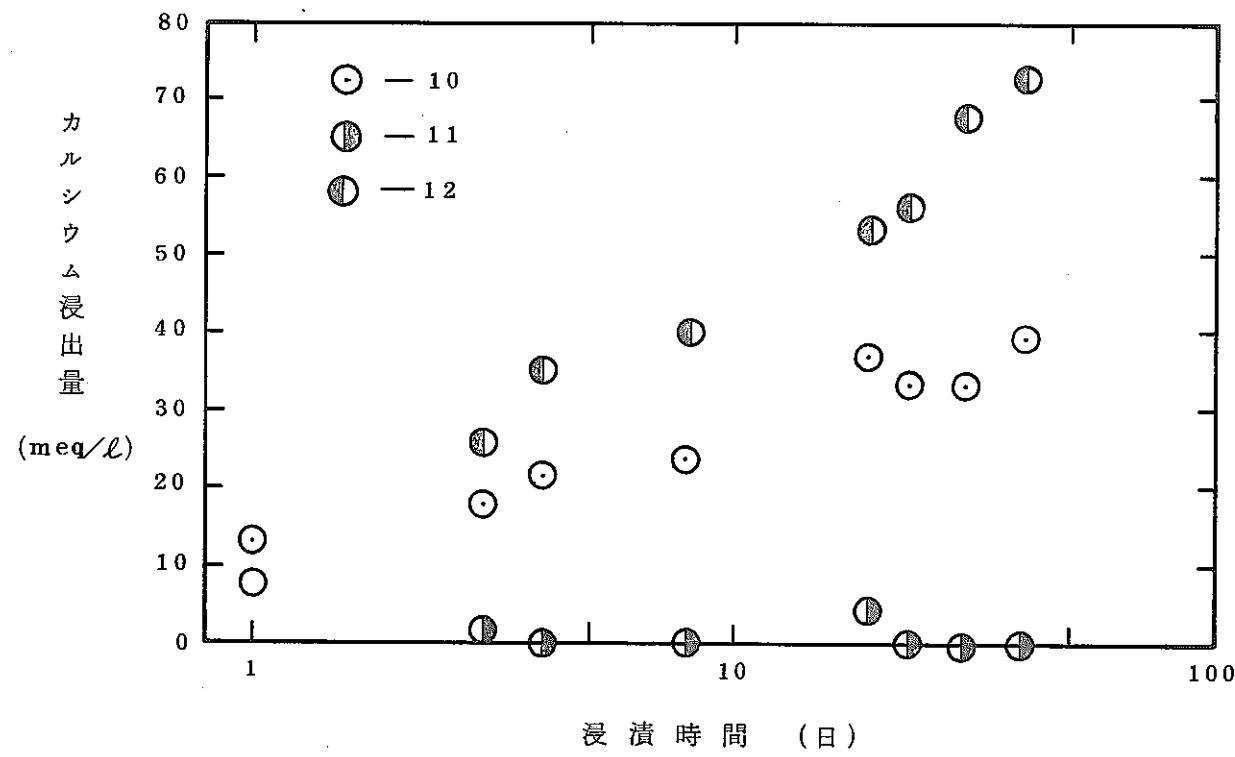


図3.4 浸漬時間とカルシウム浸出量の関係

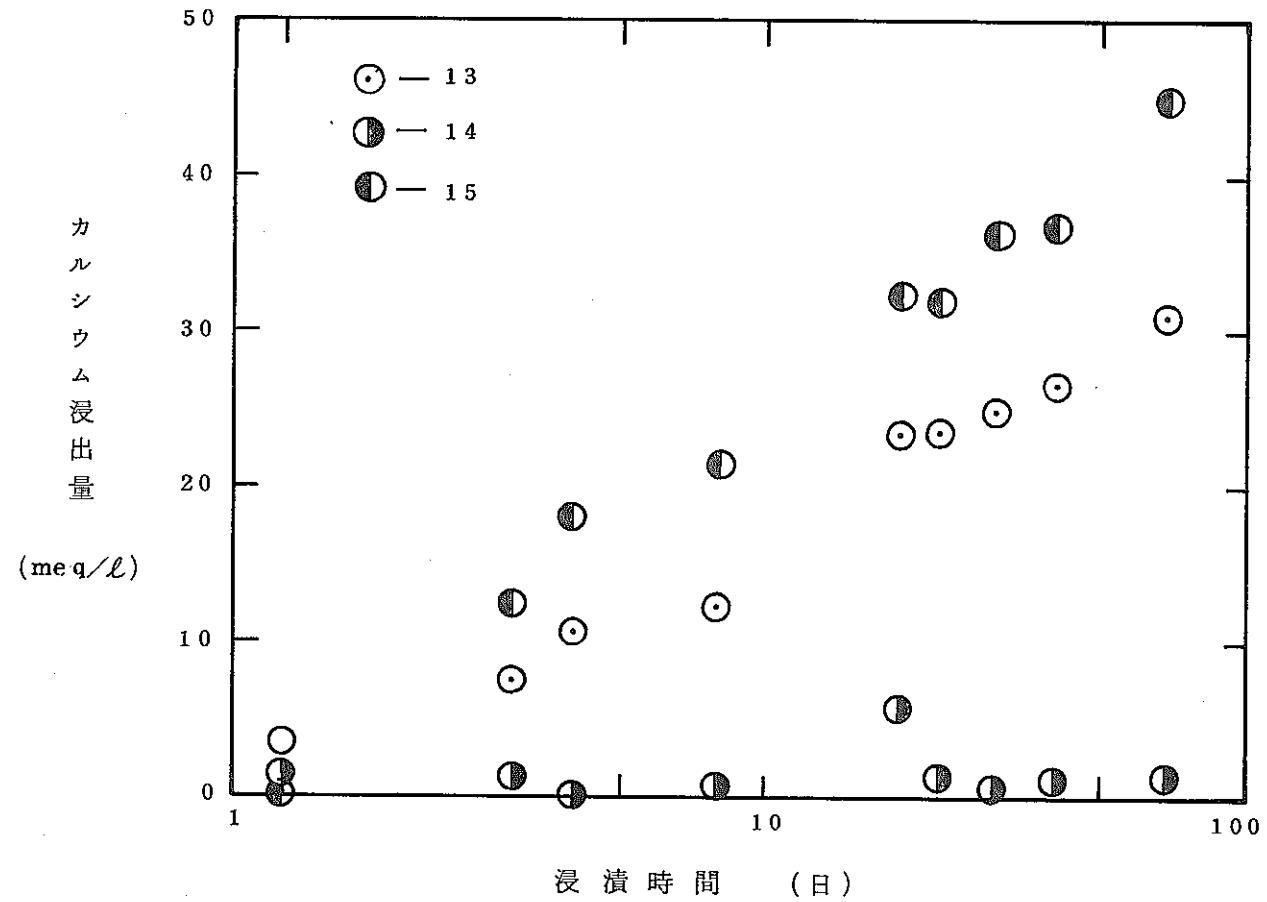


図 3.5 浸漬時間とカルシウム浸出量の関係

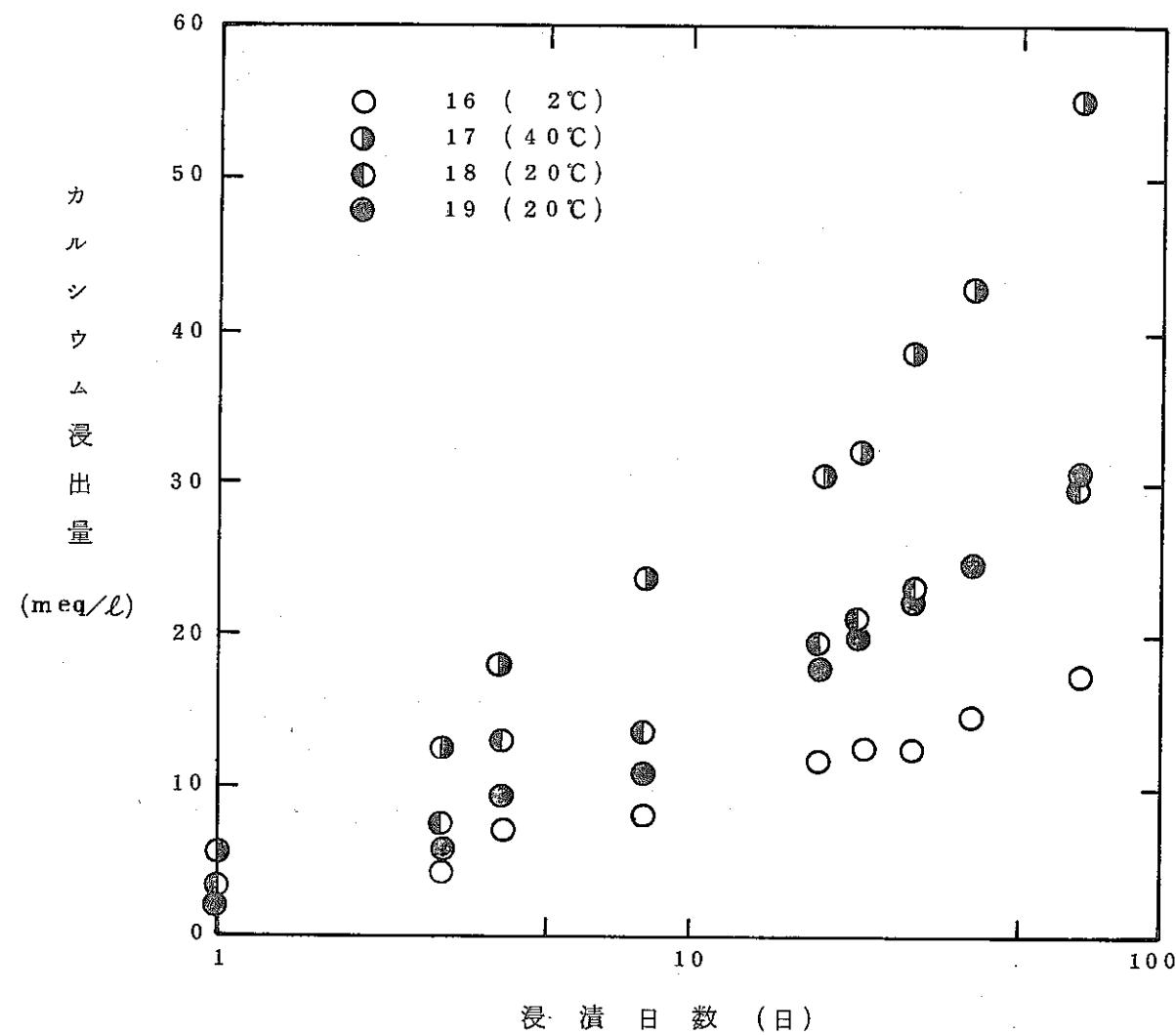


図 3.6 浸漬時間とカルシウム浸出量の関係

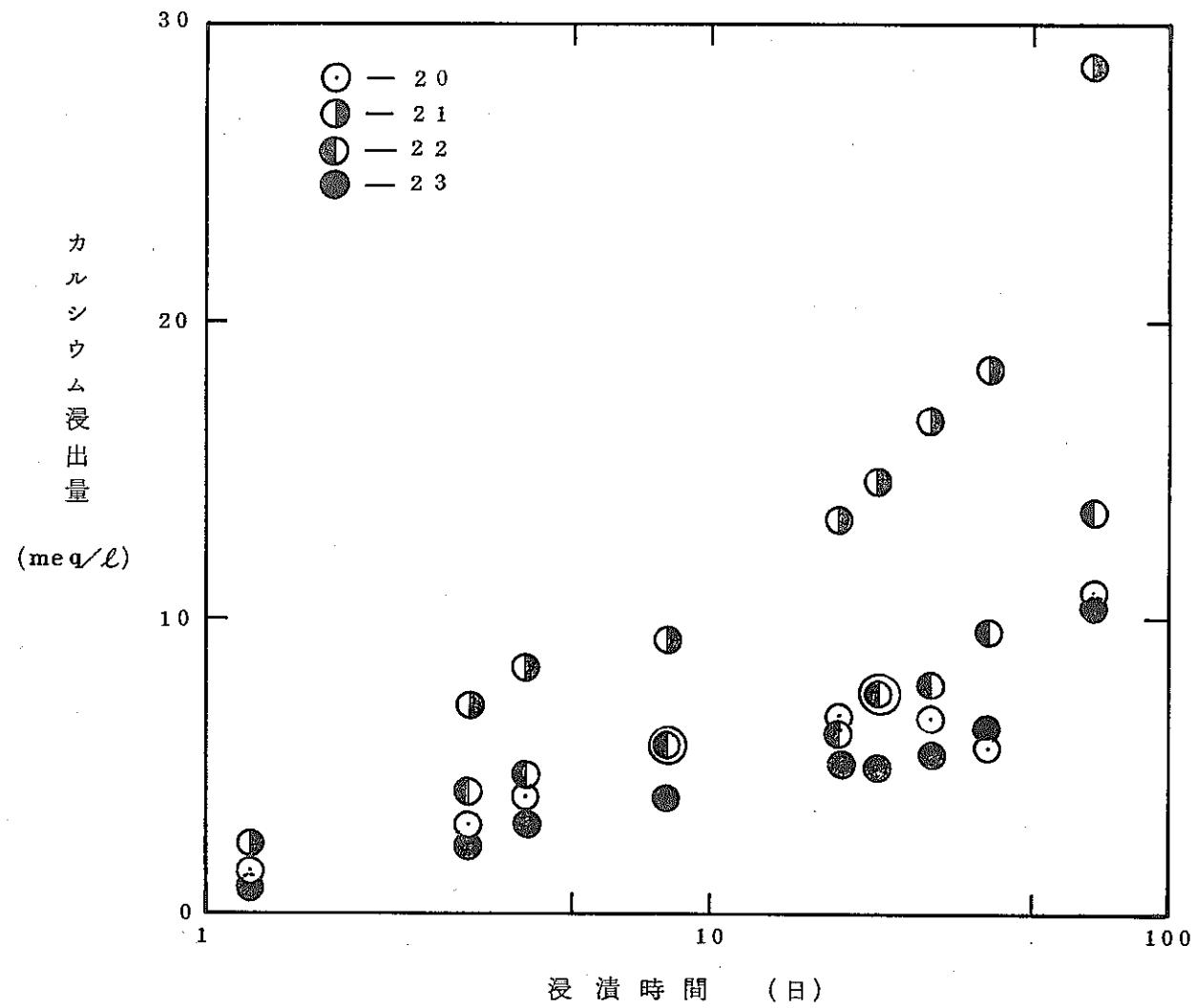


図 3.7 浸漬時間とカルシウム浸出量の関係

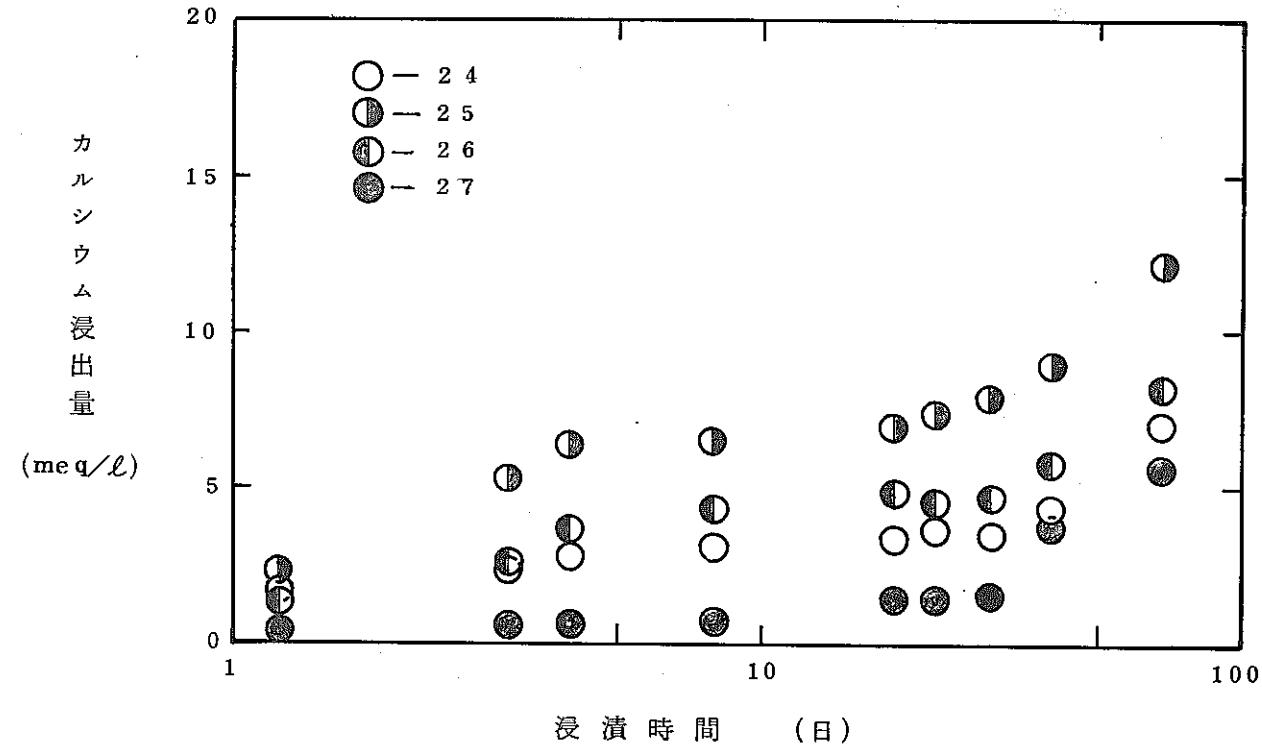


図 3.8 浸漬時間とカルシウム浸出量の関係

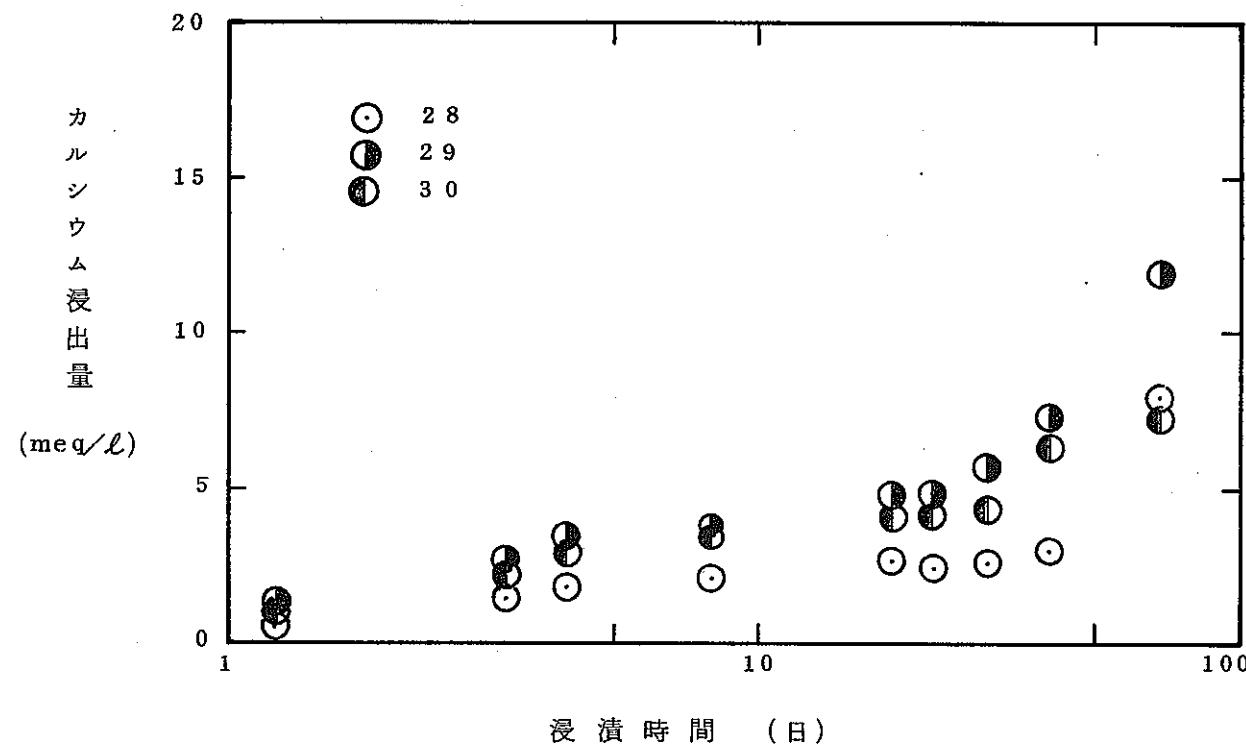


図 3.9 浸漬時間とカルシウム浸出量の関係

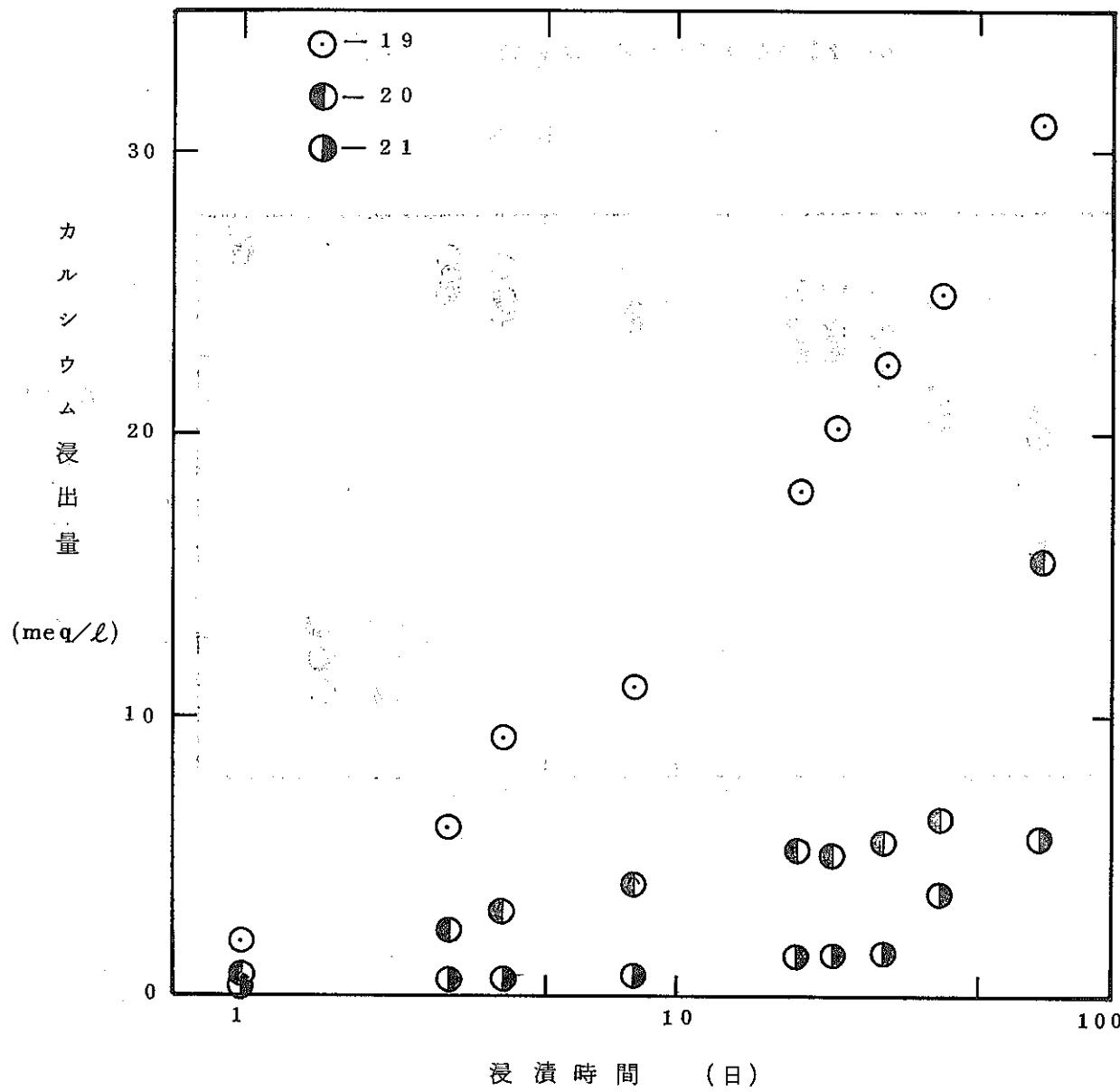


図 3.10 拡散係数測定のための浸出試験結果

3. 結 果 の 評 価

3.1 理論解析による検討

3. 1. 1 セメント固化体内での拡散係数

多孔性媒質中における有効拡散供数を求める方法として、寺島は、半無限長さを持つ多孔体内への物質の一次元拡散を考え、次式を提案している。⁴⁾

$$\frac{C_u - C_o}{C_{u,o} - C_o} = e^{- (1 - \operatorname{erf} \sqrt{T})}$$

$$T = \frac{D \cdot f \cdot t}{(V/S)^2}$$

ここで D (cm^2/sec) : 有效拡散係数

f : 多孔体空隙率

V : 上層液体積

S : 上層液と多孔体の接触面積

t : 経過時間

$\frac{Cu - O_o}{Cu_o - Co}$: 上層液の初期濃度と任意時間濃度との比

しかし、今回の試験では、放射性同位元素を使わないため、セメント中のカルシウムイオンと、硝酸カルシウム中のカルシウムイオンの区別がつかず、(IX)式を用いて、セメント固化体中のカルシウムイオンの有効拡散係数を求めることは、出来なかった。

そのため、セメント固化体の側面だけからの浸出試験結果を(X)式を用いて解析し、カルシウムイオンの固化体での有効拡散係数を求めた。浸出試験結果と、(X)式の理論曲線群は図3.1.1に示す通りである。

上記方法で求めた有効拡散係数は、20°Cで $D = 3.0 \times 10^{-8}$ (cm²/sec) である。この値は、寺島が S_rについて求めた $D = 3.4 \times 10^{-8}$ (cm²/sec) (150°C) に極めて近い。

拡散係数に及ぼす水温の影響について、Stokes-Einstein は、次式で評価している。

ここで、K および R は物質固有の値であるから、拡散係数は温度 T に比例する。このことは、水温の上昇と共に、D が増加することを示しており、実験でも確かめられている。

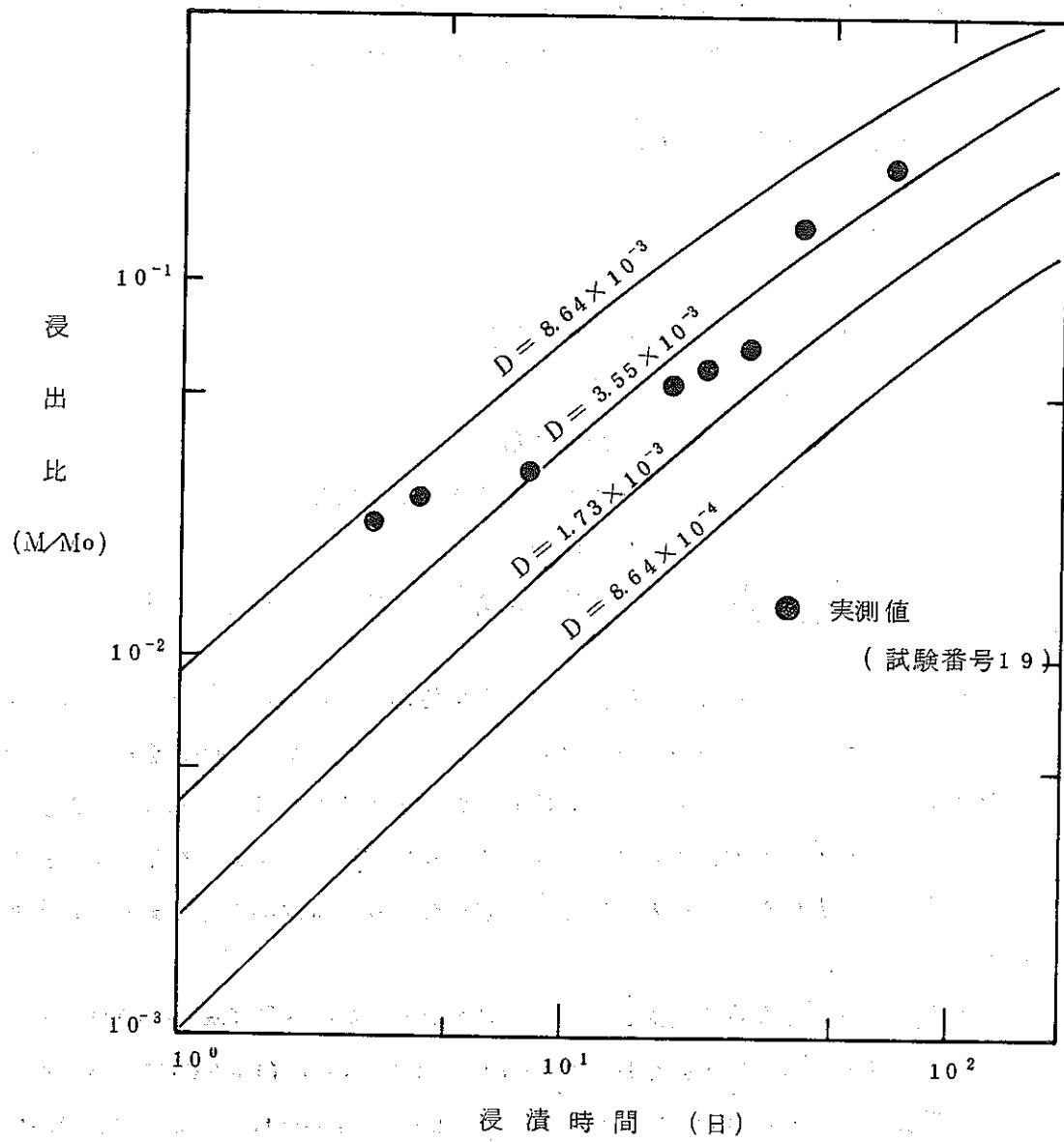


図 3.1.1 実測浸出比と理論曲線

3.1.2 浸出理論曲線

セメント固化体からの物質の浸出が主に固化体内部および表面境界層内での拡散によって支配されると考えた理論浸出比 (M/M_0) は (VII) 式で与えられる。VII式において表面境界層厚さの影響は、(II)(III) で与えられる K_r および K_z の値を種々に変化させて (M/M_0) 理論曲線を描くと明らかとなる。

今ここでは、固化体半径 $R = 2.5 \text{ cm}$, $\phi = 0.26$, $D = 3.0 \times 10^{-3} \text{ (cm}^2/\text{day)}$ の場合における M/M_0 理論曲線を $K_r = K_z = 1.0$, 1.0^2 , 1.0^3 について図 3.1.2 に示す。表面境界層厚さが大きい場合が $K_r = K_z = 1.0$ であり、境界層厚さが小さい場合つまり表面境界層の存在が無視でき内部拡散が律速する場合が $K_r = K_z = 1.0^3$ に相当する。このことから、セメント固化体内部での拡散が律速する浸出の場合には、浸出曲線の浸出初期での立ち上りは、ゆるやかなものと予想される。

3.2 試験結果と理論解析の比較検討

3.1 で求めたセメント固化体内での C_a の拡散係数 $D = 3.0 \times 10^{-8} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$ を用いて描いた浸出比理論曲線と試験結果の関係を図 3.1.3 ~ 図 3.1.9 に示す。これらの図を見ると、 C_a の浸出実験結果は、 $K_r = K_z = 1.0^2$ 程度の理論曲線と比較的よく一致する。このことは、固化体表面での境界層の影響が完全に無視できないことを示唆している。表面境界層厚さ δ_r , δ_z は拡散物質の液相拡散係数の大きさならびに浸漬水の流速によって変化する。今回の試験条件のように浸漬水の流れがほぼ存在しない場合浸出の初期は、セメント固化体内での内部拡散が律速し、また浸出の後期は、固化体表面における表面境界層の影響があるものと考えられる。

3.1 で述べたように拡散係数は、水温の影響を強く受ける。図 3.2.0 に水温 2°C , 20°C , 40°C での C_a 浸出実験結果と $K_r = K_z = 1.0^2$, $D = 3.0 \times 10^{-8} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$ での浸出比理論曲線の関係を示す。ここでは水温 2°C , 40°C での M/M_0 の値は、 20°C での $D = 3.0 \times 10^{-8} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$ を用いて $T = D t / R^2$ で計算した時間スケールでプロットされている。(XII) 式で温度による拡散係数 D の影響を考慮すると、 2°C では $D_{2^\circ\text{C}} < 3.0 \times 10^{-8} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$, 40°C では、 $D_{40^\circ\text{C}} > 3.0 \times 10^{-8} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$ となって、実験値から M/M_0 のプロットは、 2°C では T 軸上を全体が左に、 40°C では全体が右へ移動する。これら移動させたプロットと理論曲線とを比較的良く一致するように、 2°C および 40°C での拡散係数を概算すると、 $D_{2^\circ\text{C}} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$, $D_{40^\circ\text{C}} = 6.0 \times 10^{-8} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$ 程度の値を得る。

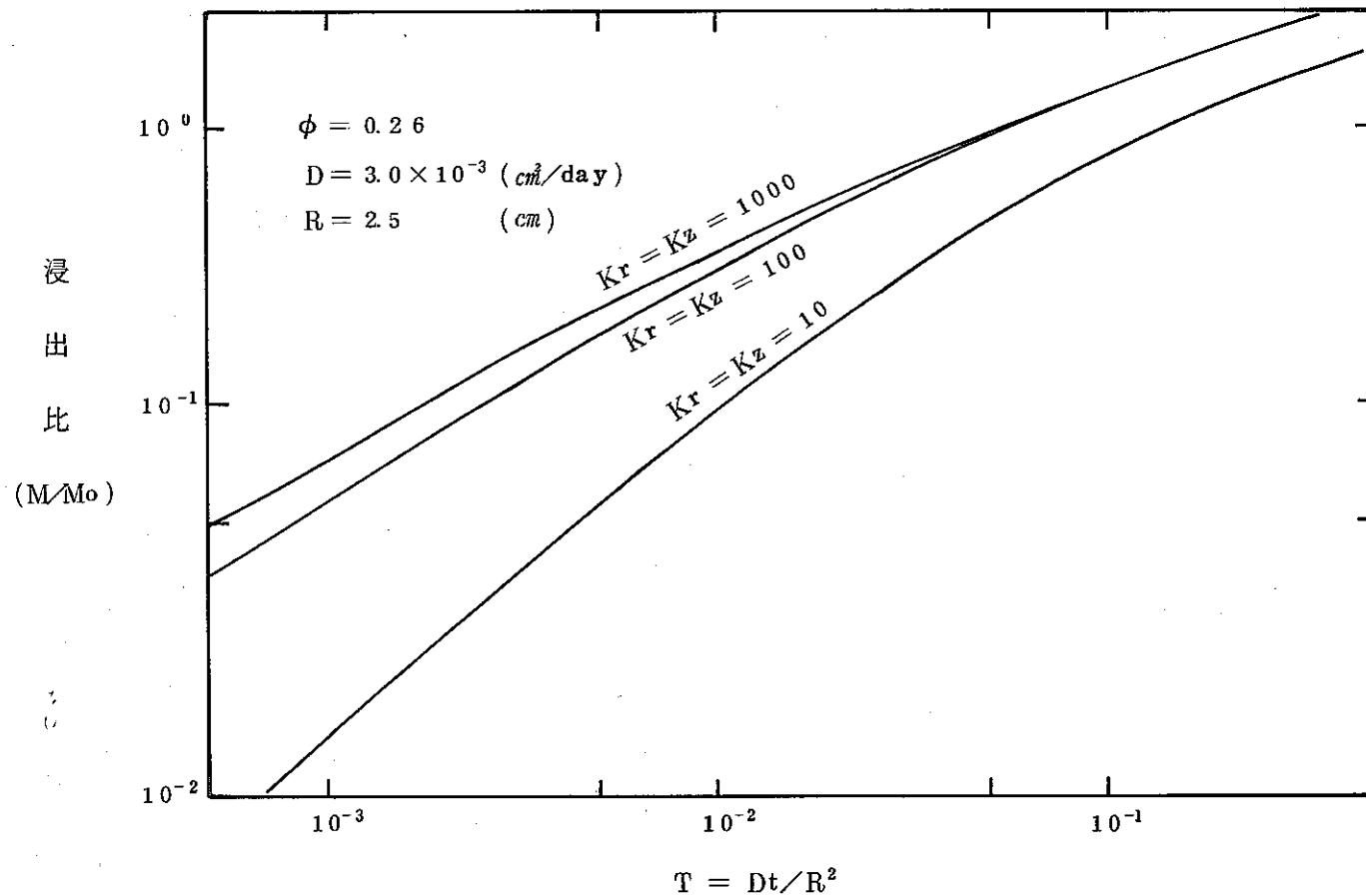


図 3.1.2 理論浸出比曲線

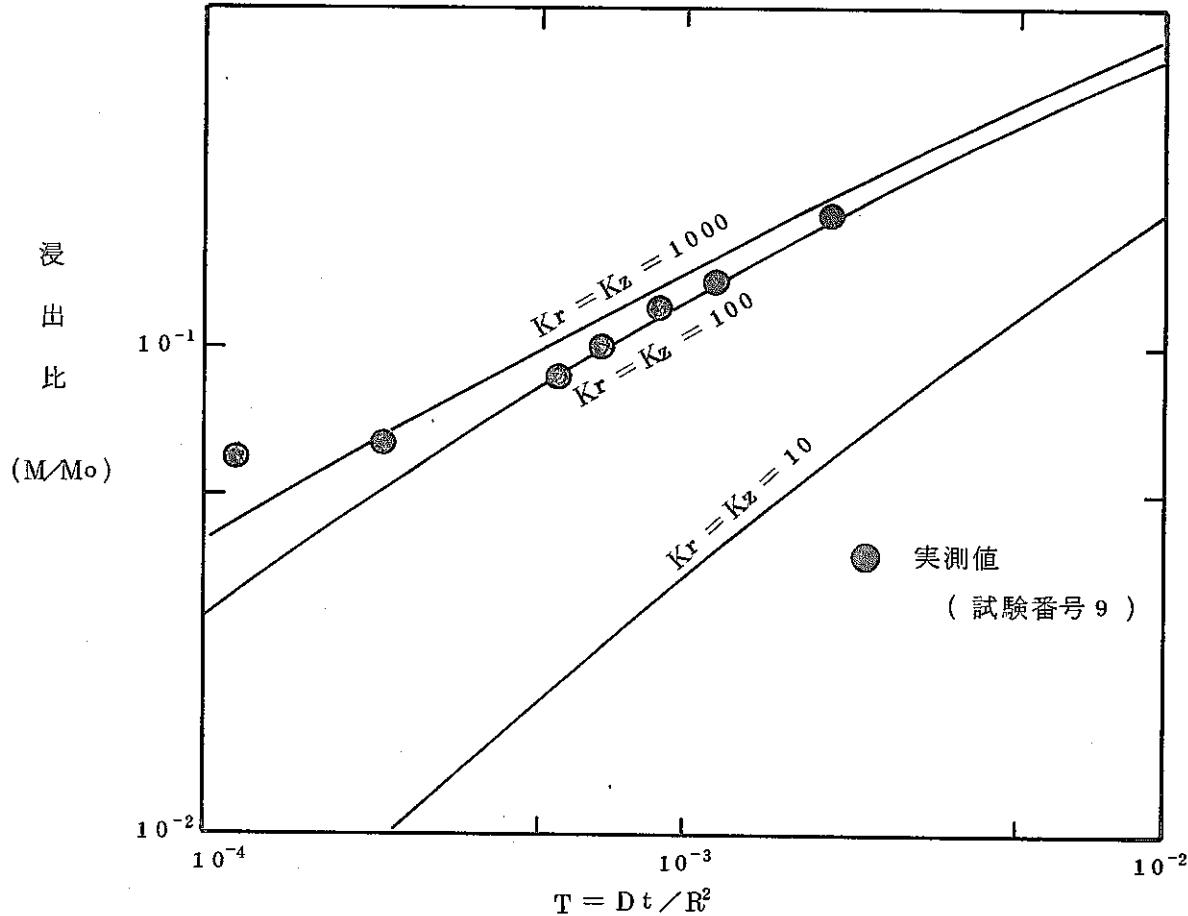


図 3.1 3 実測溶出比と理論曲線

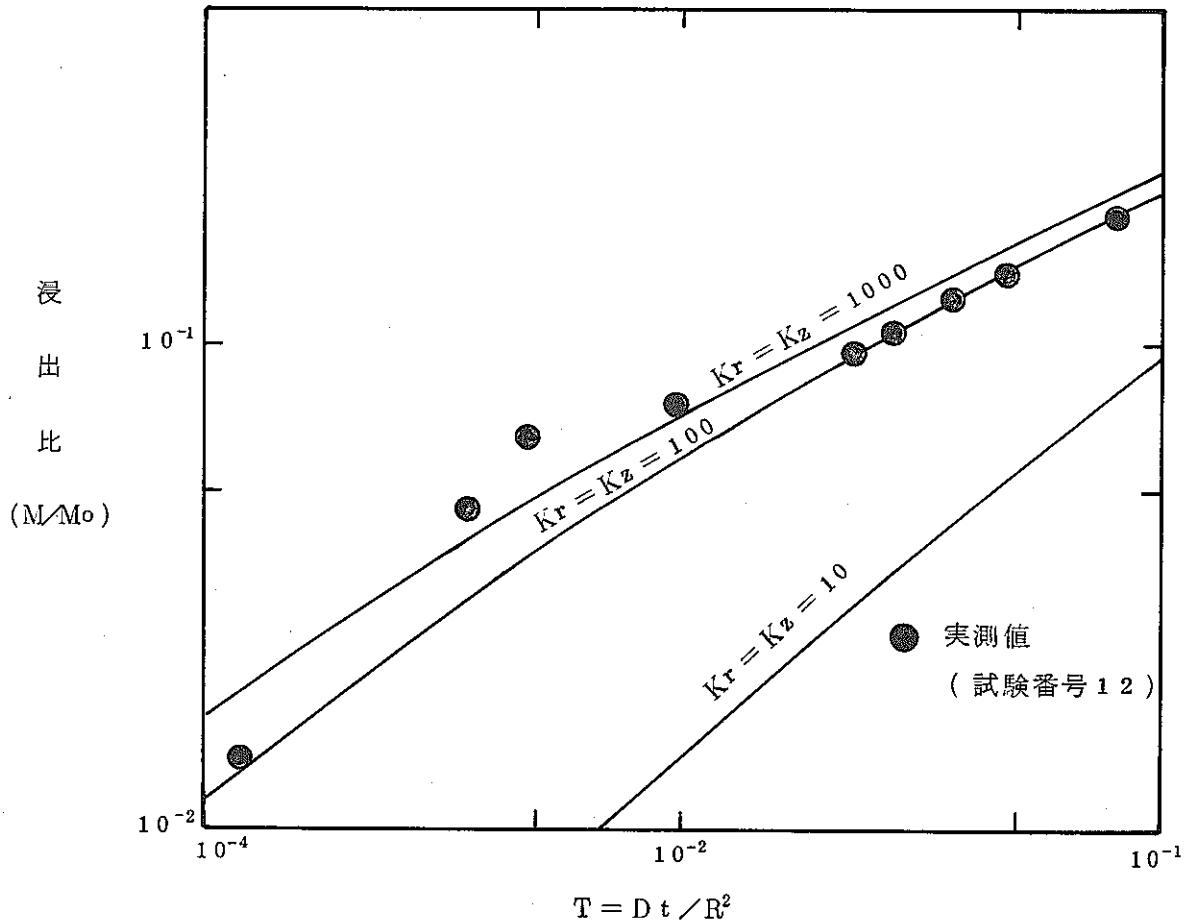


図 3.1.4 実測浸出比と理論曲線

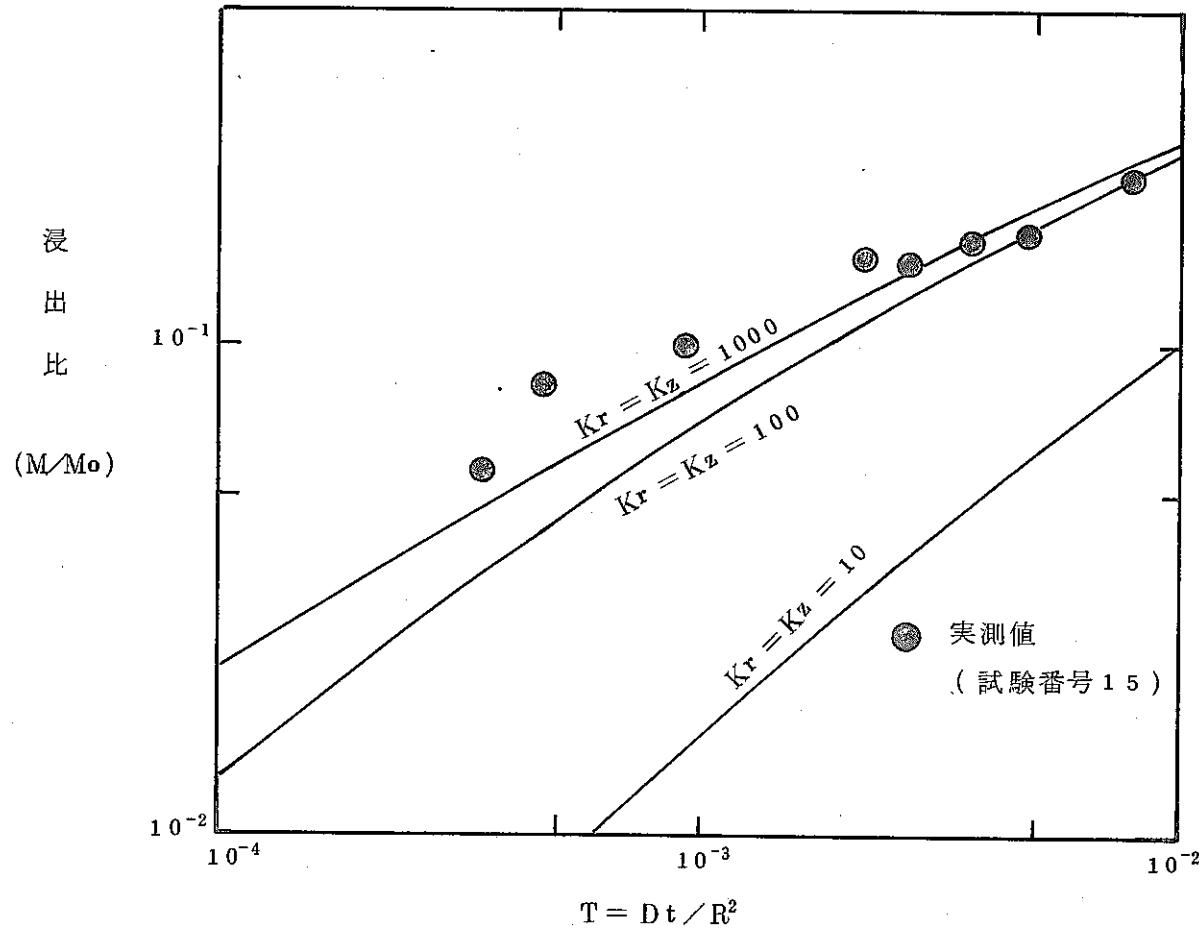


図 3.1.5 実測浸出比と理論曲線

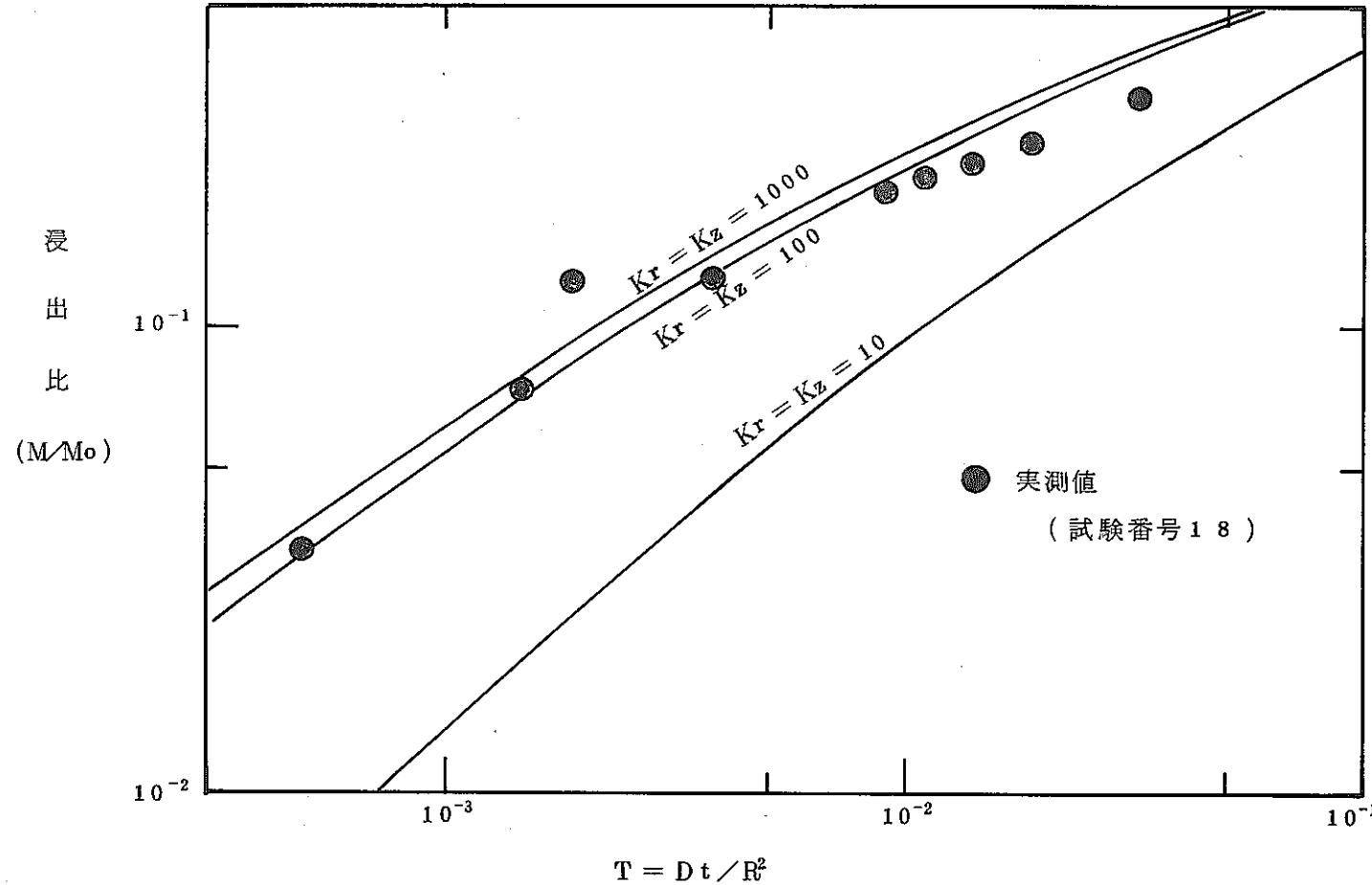


図 3.1.6 実測浸出比と理論曲線

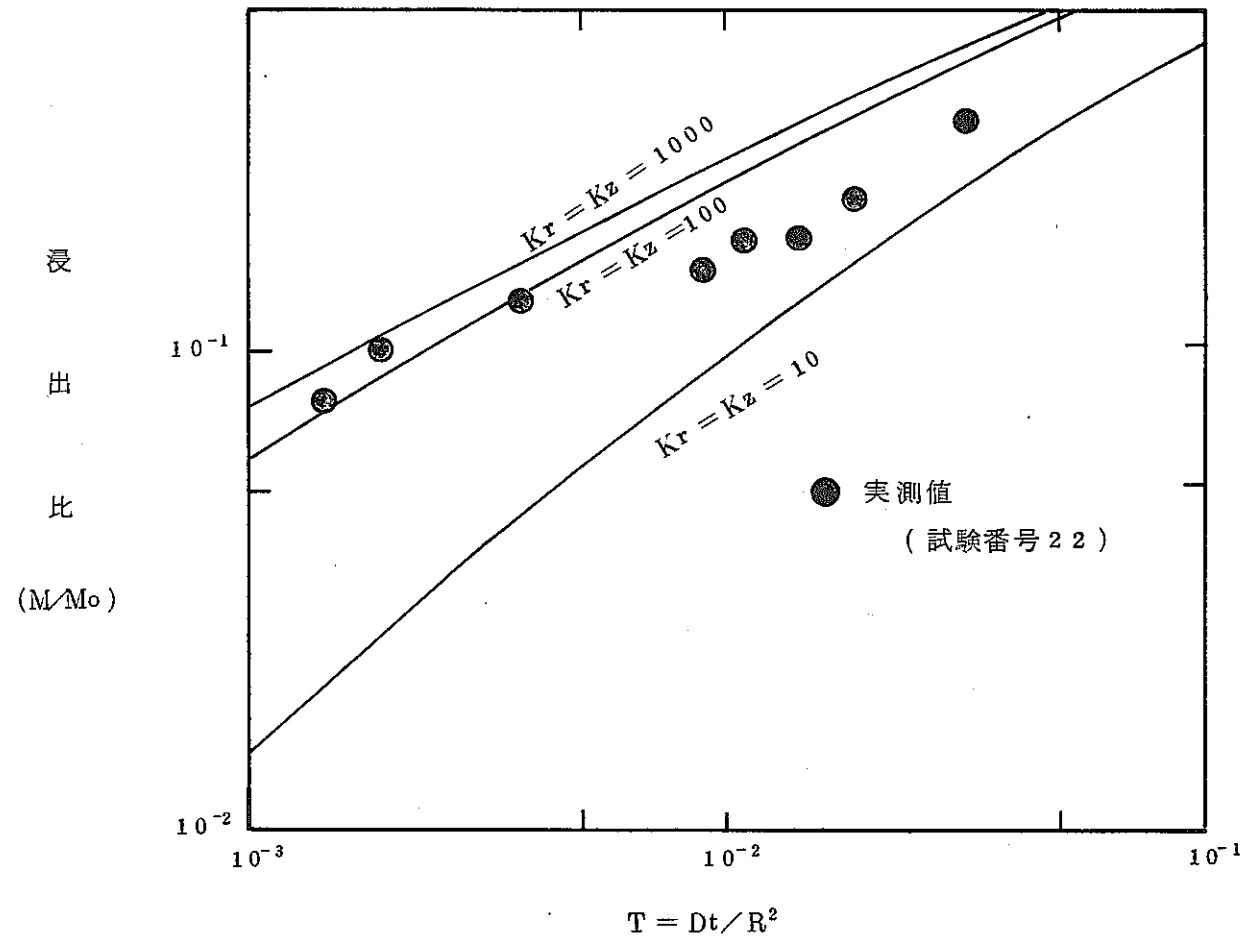


図 3.1.7 実測浸出比と理論曲線

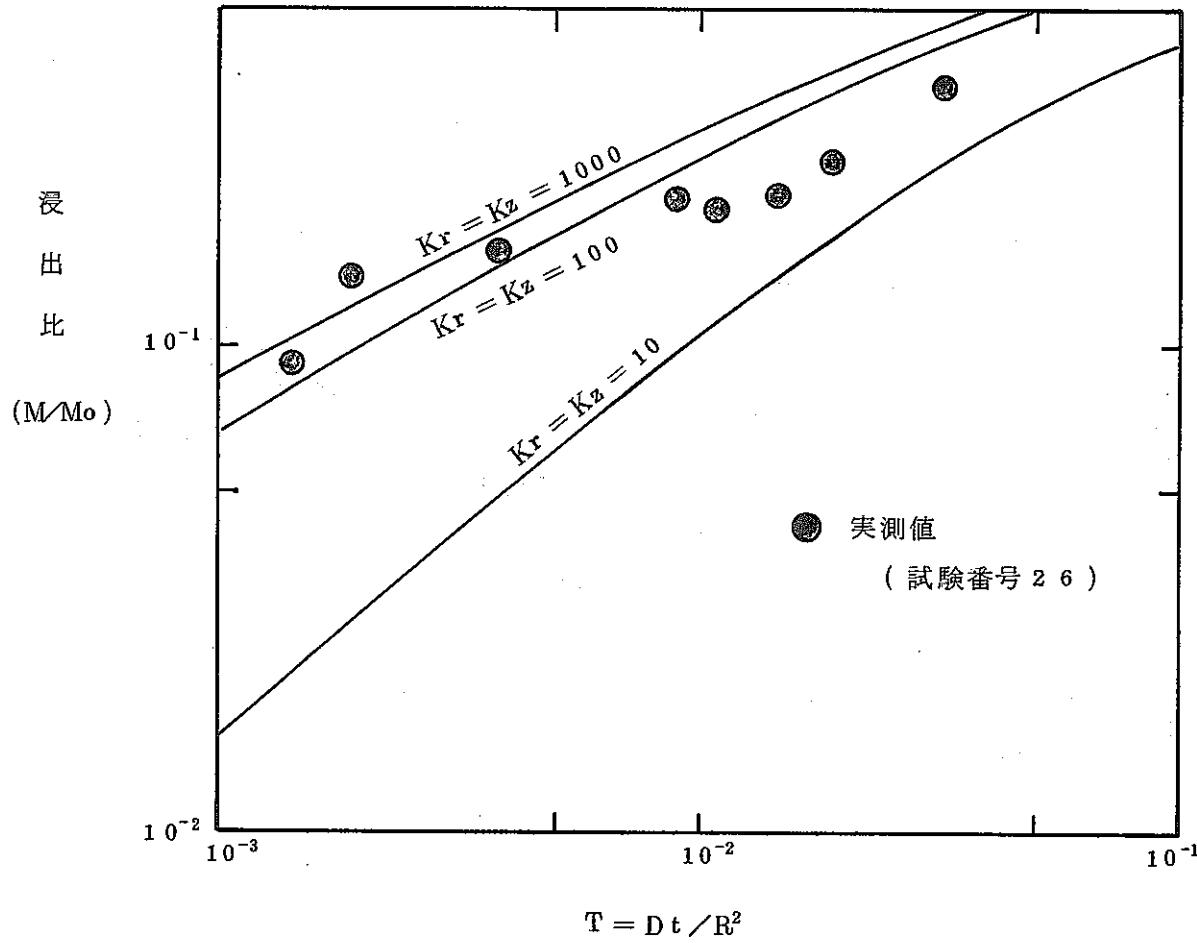


図 3.18 浸出比実測値と理論曲線

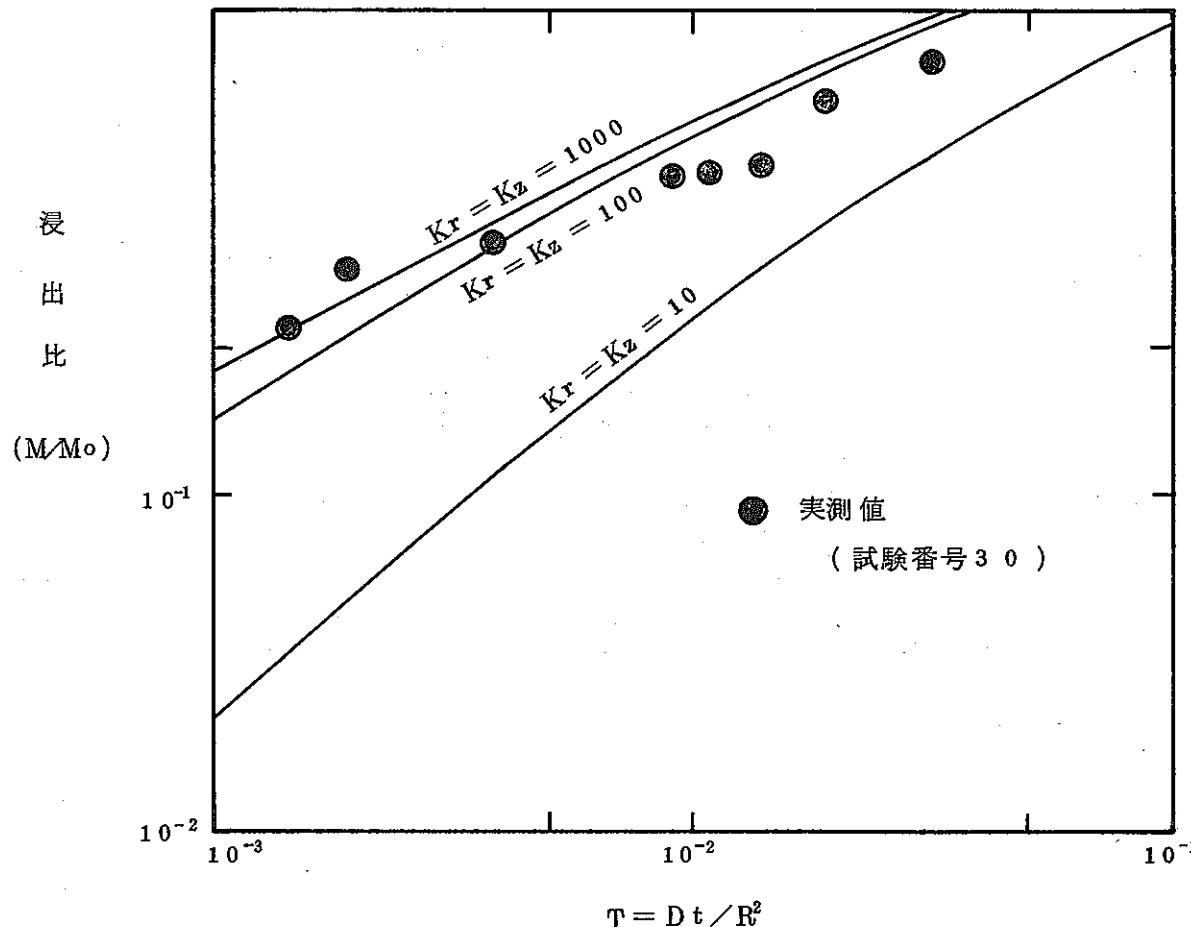


図 3.19 実測浸出比と理論曲線

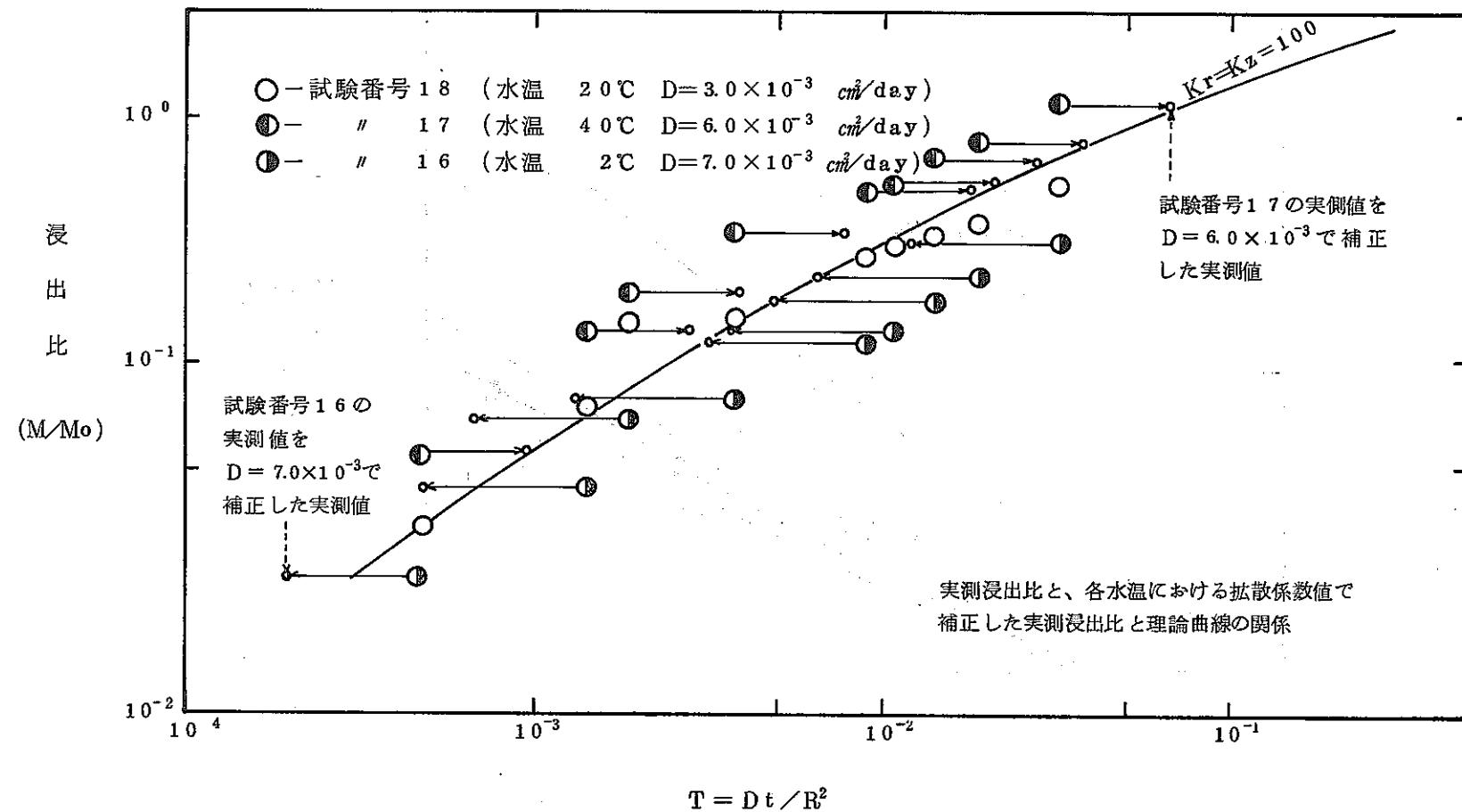


図 3.20 実測出比の理論曲線

3.3 解析結果

セメント固化体からのCaイオンの長期にわたる浸出について、その浸出量を理論的に予測することは、固化体内での拡散現象を用いて可能であると考えられる。セメント固化体が円柱状のものであれば、理論的にCaの浸出量を予測することが可能であり、浸漬水の水温が変化しても、各水温での拡散係数が測定されていれば予測が可能であるが今回の解析を通じて明らかとなった。

なお硝酸イオンの浸出に関しては、今回はセメント固化体内での拡散係数が測定できなかつたので解析を行なうことはできなかった。

今回の試験結果によれば、セメント固化体から硝酸イオンは、きわめて容易に浸出するものと思われる。この硝酸イオンの浸出性がセメント固化体中に固化されているCaイオン以外の他イオンにどの様な影響を与えるか予測することは、今回の試験結果のみでは不十分である。

4. まとめ

- 1) セメント固化体からのCaイオンの浸出については、固化体からの拡散理論により推定できることが明らかとなった。
- 2) セメント固化体からのCaイオンの浸出は、溶出初期は内部拡散が、浸出後期においては表面境界層内の拡散が律速すると考えられる。
- 3) セメント固化体内での拡散係数は、温度の変化および水ーセメント比によつても変化する。
20℃で水ーセメント比40%でのCaの拡散係数Dは 3.0×10^{-8} (cm/sec) 程度である。
- 4) 配合(I)における硝酸アンモニウム固体化からのCaイオンの浸出は、他配合のものよりも大きい。
- 5) 浸漬水を交換した場合と浸漬水を交換しない場合では、浸出量が異なり、水を交換しない場合の方が浸出量は大きい。
- 6) 硝酸イオンは、Caイオンよりも浸出が容易であり、短期間のうちに浸出は終了するものと思われる。

5. 今後の課題

今後次の点について検討することが必要である。

- 1) 温度変化、および水—セメント比の違いによるセメント固化体内での拡散係数。
- 2) 外囲水の流動変化等、浸漬条件の影響。
- 3) 放射性核種の存在する場合は、核種ごとの挙動。

参考文献

- 1) 寺島泰：
固化体中放射性核種の浸出過程とその解析方法について
土木学会論文報告集 第209号 1973年1月
- 2) 青山勲：
生態系内での放射性核種の挙動
京都大学学位論文 1976年
- 3) 寺島泰：
セメント固化体中 ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co の溶出機構について
土木学会論文報告集 第201号 1972年5月
- 4) 岩井重久、井上頼輝、寺島泰：
固化体中放射性核種の溶出に関する研究
保健物理 vol. 3. 1968

結論

硝安溶液をセメント固化し、固化体の強度、安定性および浸出性について試験を行ない、下記の知見を得た。

- 1) 硝安溶液は、そのままでは、安定なセメント固化体を作成することは困難。
- 2) 安定な硝安のセメント固化体を作るためには、硝安とセメントの練りませに先立ち、水酸化カルシウム等で前処理する必要がある。
- 3) 硝安溶液を水酸化カルシウム等で前処理してからセメント固化すると、凝結が著しく促進される。この促進の傾向は、硝安濃度30%程度の時、特に著しく、作業に支障をきたす。
- 4) このため、セメント固化処理に際しては、練りませ温度の管理、凝結遅延剤の使用等に留意する必要がある。
- 5) 水酸化カルシウム等で前処理した硝安溶液のセメント固化体は、練りませ水として水道水を用いた同等配合の固化体と、同等の強度を有している。

混和材として標準砂、ゼオライトを用いたセメント固化体は、本試験に使用した配合範囲では、250～560 kg/cm²の圧縮強度を有している。この値は、試験的海洋投棄用低レベル放射性廃棄物セメント固化体に関する暫定指針に示された値を上回っている。

- 6) 水酸化カルシウム等で前処理した硝安溶液のセメント固化体は、人工海水中、空中のいずれでも、長期にわたって安定と判断される。
- 7) 硝安セメント固化体からのカルシウムイオンの浸出性については、従来の浸出理論により長期にわたる浸出量の推定が可能である。20°Cの水中での拡散係数は $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度である。

また、硝酸イオンについては、極めて短期間に、浸出が終了するものと考えられる。

次に、当試験結果に基づいて、硝安溶液のセメント固化について最適と考えられる処理条件を下記の通り定める。

- 1) 処理可能硝安溶液濃度 0～44%
- 2) 前処理法

硝安中のアンモニウムと同等量のカルシウムを事前に加え、硝安を硝酸カルシウムに転換する。また、アンモニウムは十分に排除する。

3) 配合

硝安溶液	560 [l/m ³]
セメント(耐硫酸塩セメント)	800 [kg/m ³]
ゼオライト	400 [kg/m ³]
凝結遅延剤	ポリスル100×R 300cc / セメント100kg

4) 練りませ方法

材料の投入順序は、硝安溶液、凝結遅延剤、ゼオライトセメントの順とし、液温は、できる限り低い温度（50℃）とすること。

なお、硝安溶液のセメント固化にあたっては、次のことを検討することが望ましい。

- 1) 硝安溶液のセメント固化に関するセメント化学的な検討
- 2) 浸出性について硝安溶液のセメント固化条件と
 - (a) 浸漬条件（温度変化、水の流動など）の関係
 - (b) 核種の種類の影響