



令和5年度開始
「廃炉・汚染水・処理水対策事業費補助金
(固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発
(スラリーの低温固化処理に関する研究開発))」に係る補助事業

一般財団法人電力中央研究所

2026年01月28日

電力中央研究所

目次

1. 研究概要 P.6~16

1.1 低温固化処理の概要

- 1.1.1 東京電力福島第一原子力発電所における水処理二次廃棄物 P.6
- 1.1.2 均質固化と充填固化の違い P.7
- 1.1.3 セメント固化とAAM固化 P.8
- 1.1.4 インドラム方式とアウトドラム方式の違い P.9

1.2 既往の研究の概要

- 1.2.1 セメント系均質固化 P.10
- 1.2.2 AAM系均質固化 P.11
- 1.2.3 セメント系充填固化 P.12
- 1.2.4 AAM系充填固化 P.13

1.3 既往の研究の課題と本研究の目的 P.14

1.4 本研究で使用した材料

- 1.4.1 AAM系母材、水ガラス、NaOH P.15
- 1.4.2 模擬廃棄物 P.16

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 P.18~44

- 2.1.1 セメントの構成成分 P.18
- 2.1.2 セメントの反応 P.19
- 2.1.3 セメント系均質固化の検討の方針 P.20
- 2.1.4 一次検討(強度測定とSEM観察) P.21
- 2.1.5 二次検討(流動性と温度) P.22
- 2.1.6 三次検討
 - (1) XRDによる生成物確認(混練から40min後) P.23
 - (2) NMRによるC-S-Hの構造解析(混練から40min後) P.24
 - (3) SEMによる水和物観察(混練直後+混練から20min後) P.25
 - (4) EPMAによる生成物の元素分析(混練から40min後) P.26

2.1.7 四次検討

- (1) 急結のメカニズムと抑制法の検討 P.27
- (2) 混練物の流動性 P.28
- (3) 反応による温度上昇 P.29
- (4) 液相のイオン濃度に対する遅延剤の影響 P.30
- (5) XRDによる生成物確認(混練から40min後) P.31

2.1.8 五次検討(180L規模試験)

- 2.1.8.1 配合の検討 P.32
- 2.1.8.2 インドラム方式による固化体の作製
 - (1) 実規模固化体の作製(インドラム方式) P.33
 - (2) 強度の評価(インドラム方式) P.34
 - (3) 均質性の評価(インドラム方式) P.35
 - (4) 内部温度の評価(インドラム方式) P.36
 - (5) 生成物の評価(インドラム方式) P.37

2.1.8.3 アウトドラム方式による固化体の作製

- (1) 実規模固化体の作製(アウトドラム方式) P.38
- (2) 実規模固化体の作製(アウトドラム方式) P.39
- (3) 強度の評価(アウトドラム方式) P.40
- (4) 均質性の評価(アウトドラム方式) P.41
- (5) 内部温度の評価(アウトドラム方式) P.42
- (6) 生成物の評価(アウトドラム方式) P.43

2.1.9 成果のまとめ P.44

目次

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 P.46~87
2.2.1 スクリーニングの検討方針 P.46
2.2.2 固化体に要求される性能の基準値 P.47
2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験)
2.2.3.1 混練物の流動性
(1) 流動性の測定方法 P.48
(2) 流動性の基準 P.49
2.2.3.2 混練物の凝結性
(1) 凝結性の測定方法 P.50
(2) 凝結性の基準 P.51
2.2.3.3 固化体の強度
(1) 固化体強度の測定方法 P.52
(2) 固化体強度の基準設定 P.53
2.2.3.4 固化体の安定性の測定方法と基準 P.54
2.2.3.5 固化体の鱗片化(Scale)の基準 P.55
2.2.3.6 固化体のひび割れ(Crack)の基準 P.56
2.2.3.7 固化体の白華(Efflorescence)の基準 P.57
2.2.3.8 固化体の物性基準まとめ P.58
2.2.3.9 検討方針 P.59
2.2.3.10 物性基準を満たす配合 P.60
2.2.3.11 一次スクリーニングのまとめ P.61
2.2.4 二次スクリーニング (3.5L規模試験)
2.2.4.1 検討方針 P.62
2.2.4.2 物性基準を満たすMB20系配合 P.63
2.2.4.3 物性基準を満たすMB20系配合 P.64
2.2.4.4 二次スクリーニングのまとめ P.65
2.2.5 三次スクリーニング (18L規模試験)
(1) 混練物の作製状況 P.66
(2) 固化体の作製方法 P.67
(3) 作製した固化体の外観 P.68
(4) 作製した固化体の底面の状況 P.69
(5) 固化体からのコアの採取位置 P.70
(6) 混練時の物性と採取したコアの強度 P.71
(7) 三次スクリーニングのまとめ P.72

2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)
2.2.6.1 インドラム方式による固化体の作製
(1) 混練物の作製状況(インドラム方式) P.73
(2) 混練物の打設状況(インドラム方式) P.74
(3) キャップ打設の状況(インドラム方式) P.75
(4) ドラム缶の内壁の状況(インドラム方式) P.76
(5) 強度の評価(インドラム方式) P.77
(6) 均質性の評価(インドラム方式) P.78
(7) 内部温度の評価(インドラム方式) P.79
2.2.6.2 アウトドラム方式による固化体の作製
(1) 混練物の作製状況(アウトドラム方式) P.80
(2) 混練物の打設状況(アウトドラム方式) P.81
(3) キャップ打設の状況(アウトドラム方式) P.82
(4) ドラム缶の内壁の状況(アウトドラム方式) P.83
(5) 強度の評価(アウトドラム方式) P.84
(6) 均質性の評価(アウトドラム方式) P.85
(7) 内部温度の評価(アウトドラム方式) P.86
2.2.7 成果のまとめ P.87

目次

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討 P.89~130	
3.1 試験に使用した炭酸塩スラリー模擬物(塊状CS)の特性 P.89	
3.2 スクリーニングの方針 P.90	
3.3 一次スクリーニング(120cc規模試験)	
3.3.1 流動性の測定方法と基準設定	
(1) 流動性の測定方法 P.91	
(2) 流動性の基準 P.92	
3.3.2 固化体の物性基準まとめ P.93	
3.3.3 一次スクリーニングで抽出したAAM系充填固化の配合 P.94	
3.4. 二次スクリーニング(1.57L規模試験)	
3.4.1 二次スクリーニングにおける固化体の物性基準 P.95	
3.4.2 固化体の作製方法 P.96	
3.4.3 検討方針 P.97	
3.4.4 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化	
(1) 固化体の外観 P.98	
(2) 固化体のCTスキャン P.99	
(3) 強度の評価 P.100	
3.4.5 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化	
(1) 固化体の外観 P.101	
(2) 固化体のCTスキャン P.102	
(3) 強度の評価 P.103	
3.5 三次スクリーニング(18L規模試験)	
3.5.1 固化体の作製方法	
(1) 固化体の作製方法 P.104	
(2) 固化体の作製状況 P.105	
3.5.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化	
(1) 固化体の外観 P.106	
(2) 固化体の断面 P.107	
(3) 固化体のCTスキャン P.108	
3.5.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化	
(1) 固化体の外観 P.109	
(2) 固化体の断面 P.110	
(3) 固化体のCTスキャン P.111	
3.6 最終スクリーニング(190L規模試験)	
3.6.1 固化体の作製方法	
(1) 固化体の作製方法 P.112	
(2) 充填材の混練状況 P.113	
(3) 充填材の打設状況 P.114	
(4) キャップ打設の状況 P.115	
3.6.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化	
(1) 固化体の外観 P.116	
(2) ドラム缶の内壁 P.117	
(3) 固化体からのコア採取 P.118	
(4) 採取したコアのCTスキャン P.119	
(5) 強度の評価 P.120	
(6) 塊状CS周囲の元素分布 P.121	
(7) 内部温度の評価 P.122	
3.6.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化	
(1) 固化体の外観 P.123	
(2) ドラム缶の内壁 P.124	
(3) 固化体からのコア採取 P.125	
(4) 採取したコアのCTスキャン P.126	
(5) 強度の評価 P.127	
(6) 塊状CS周囲の元素分布 P.128	
(7) 内部温度の評価 P.129	
3.7 成果のまとめ P.130	
4. まとめ P.132~135	
4.1 各固化方式における固化材の適用性	
4.1.1 均質固化 P.132	
4.1.2 充填固化 P.133	
4.2 まとめ	
4.2.1 均質固化 P.134	
4.2.2 充填固化 P.135	

1. 研究概要

P.6~16

1.研究概要

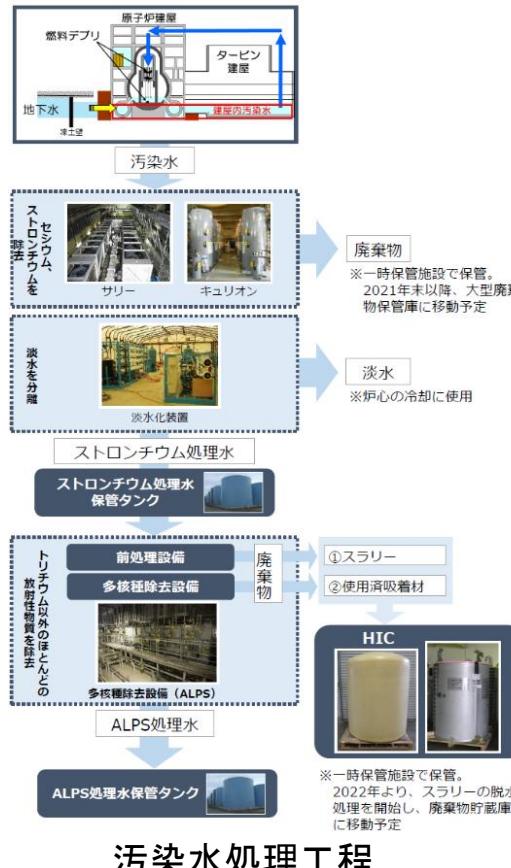
1.1 低温固化処理の概要

1.1.1 東京電力福島第一原子力発電所における水処理二次廃棄物

汚染水の処理で発生したスラリー状の水処理二次廃棄物は、高性能容器(HIC*)に保管されている。

それらは多核種除去設備ALPSに由来するため、ALPSスラリーと呼ばれる。

スラリー(泥漿)という名前の通り、多量の水を含み、漏洩リスクがあるため安定化の検討が進められている。



炭酸塩(CS)と鉄共沈(IS)の2種類のスラリーがある。

注：本研究では、保管量が多い炭酸塩の固化を扱う。

鉄共沈の固化は本研究で検討していない。

種類	代表的な核種と濃度	貯蔵形態・保管場所
炭酸塩スラリー: CS CaCO ₃ とMg(OH) ₂ が主成分 (比は原水の成分に依存)	⁹⁰ Sr 約4×10 ⁷ [Bq/cm ³]	高性能容器(HIC)・ セシウム吸着塔一時 保管施設 (第二施設、第三施設)
鉄共沈スラリー: IS 75mass%がFeO(OH)·H ₂ O	⁹⁰ Sr 約1×10 ⁸ [Bq/cm ³]	



*Ref. 日本原子力学会誌, Vol.58, No.1 (2016)

「特集 秋の学会 廃炉検討委セッションから 放射性廃棄物の処理処分」

出典: 資源エネルギー庁HP

https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/osensuitaisaku_slurry.html

1.研究概要

1.1 低温固化処理の概要

1.1.2 均質固化と充填固化の違い

現在、東京電力ではALPSスラリーをフィルタープレスで脱水し、板状・塊状にする事を計画している。

板状・塊状の廃棄物を容器に詰め、廃棄物の隙間を固化材で埋める方式は充填固化と呼ばれる。

粉末化した廃棄物と固化材と均質に混合して固化する方式は均質固化と呼ばれる。

固化材はセメントとアルカリ活性材料(AAM)が検討されている。

充填固化において、固化材は充填材とも呼ばれる。

なお、本来「スラリー」とは含水率が高い「泥漿」を指しており、炭酸塩の略称「CS」の「S」はスラリーを意味する。

したがって、脱水されて固体状態になった廃棄物を「CS」と呼ぶ事は本来不自然な呼称だが、本分野では固体状態の廃棄物も「スラリー」「CS」と呼称する事が一般的な傾向であるため、本研究では含水状態や脱水の度合いに拘らず「CS」と表記する。



スラリー状
(含水率
90%以上)

板状・塊状
： 炭酸塩:～15cm, 含水率約35%
： 鉄共沈:～3cm, 含水率約50%
※ただし、上の写真は
機器・工程を模擬して作製した模擬物

ALPSスラリーの脱水前後の状態
(ただし、上の写真是非放射性の模擬物)

ALPSスラリーの固化処理方法

ALPSスラリー脱水物（板状・塊状）

解碎処理が必要な可能性あり

粉碎処理(完全に粉末化)

粉体状



解碎処理が必要な可能性あり

板状・塊状



① セメントやAAMによって
均質固化

② セメントやAAMによって
充填固化

1.研究概要

1.1 低温固化処理の概要

1.1.3 セメント固化とAAM固化

	セメント固化	AAM固化
主な原材料	粉体:普通ポルトランドセメントなどの各種セメント 液体:水	粉体:メタカオリン($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_7$)、高炉スラグなどのSi-Al系粉体 液体:ケイ酸イオンとナトリウムイオンの水溶液
固化機構 反応機構	セメント中に含まれるケイ酸カルシウム(Ca_3SiO_5)などが水と反応し、C-S-Hと呼ばれるケイ酸カルシウム水和物を生成する事で固化する。同時に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も生成し、固化体はアルカリ性を呈する。 セメント中に含まれるアルミニン酸カルシウム($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)なども水と反応し、各種の水和物を生成する。(P.18,19参照)	ケイ酸イオンとナトリウムイオンを含むアルカリ性の水溶液によってSi-Al系粉体が溶解し、イオンを放出する。そのイオンがケイ酸イオンを重合させる事でN-A-S-Hと呼ばれるNa-Si-Al系のゲルが生成して固化するとされる。

固化体の製造においては以下の性能が求められる(小～実規模の全てで要求される基本要件)

- ・**流動性**(混練物の流れやすさ。これは、混練のしやすさ、固化容器への流下のしやすさ、充填固化時の充填材の充填性に関係する。)
- ・**凝結性**(混練物が固化する時間。早いと、混練や容器への流下が困難になる。遅いと、移動可能になるまで時間を要する。)
- ・**強度**(混練物が硬化した固化体の固さ。強度が低いと保管時の荷重に耐えられない。
既往の研究では最低限1.47[MPa]が要求され、保守的には5.0[MPa]が要求されている。)
- ・**安定性=固化体外観**(ひび割れが生じない事。空隙が無い事。セメント系は浮き水が無い事。AAM系は白華しない事。etc.)
(その他、中～実規模で要求される性能としては、内部温度の低さや均質性の高さなどが考えられる。)

▶ 詳細はP.54を参照

固化処理において固化反応を担う粉体は「母材」と呼ばれる。

セメント固化はセメントが母材であり、AAM固化はメタカオリン($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_7$)などのSi-Al系粉体が母材である。

本研究の**セメント固化**では、最も一般的な種類の「普通ポルトランドセメント(OPC)」を母材として使用した。

AAM固化では、2種類の母材を用いた。

一つ目はメタカオリンと高炉スラグを80:20[mass%]で含む母材であり、既往の研究*に倣い「MB20」と呼ぶ。

二つ目はメタカオリンと高炉スラグを60:40[mass%]で含む母材であり、既往の研究*に倣い「MB40」と呼ぶ。

注:既往の研究ではメタカオリン100[mass%]である母材「M」も用いられているが、安定性が低いため本研究では検討しない。

1.研究概要

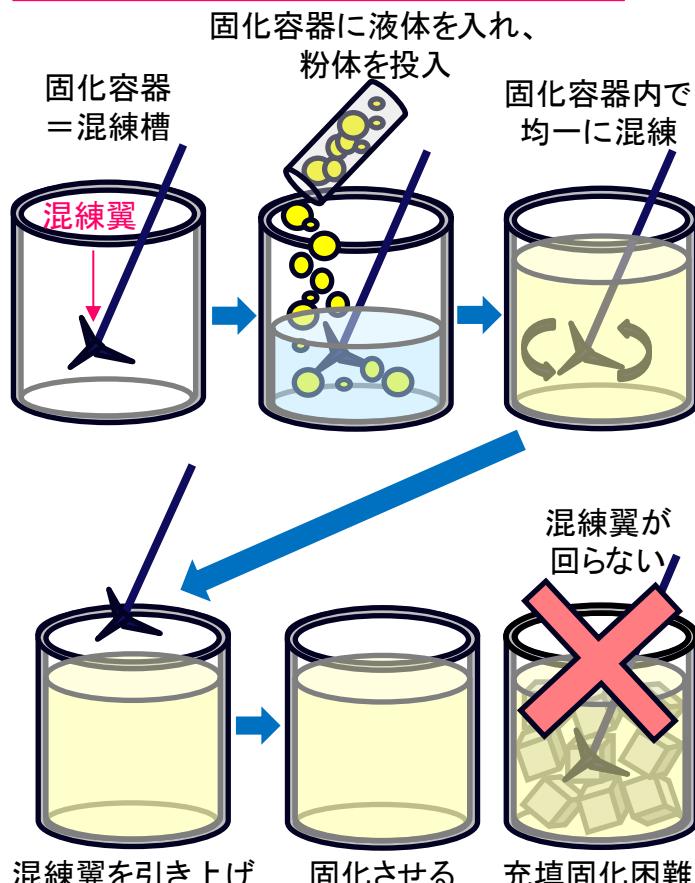
1.1 低温固化処理の概要

1.1.4 インドラム方式とアウトドラム方式の違い

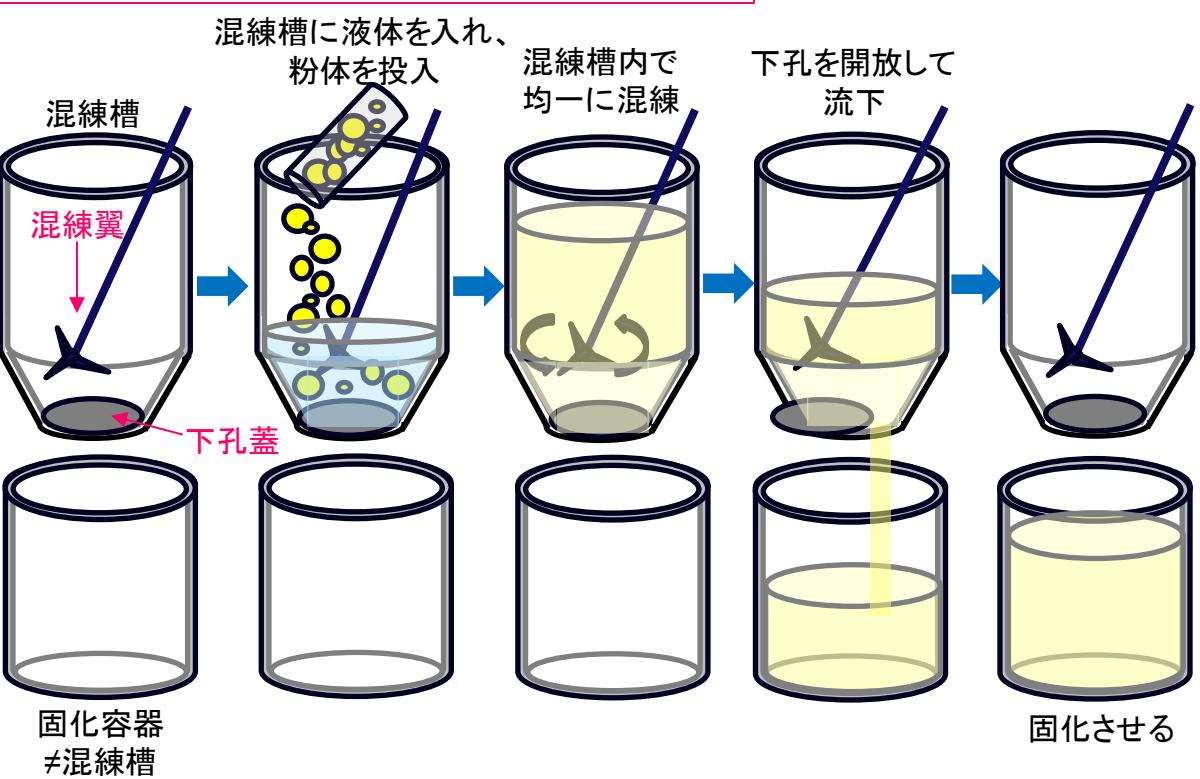
固化体の作製方法には、「インドラム方式」と「アウトドラム方式」がある。

インドラム方式は混練槽と固化容器が同一であり、アウトドラム方式は混練槽と固化容器が別である。それぞれ特徴があるため、どちらの方式が実際の固化処理で使われるかは現在未定である。

インドラム方式 (均質固化のみ可能)



アウトドラム方式 (均質固化も充填固化も可能)



充填固化の際は、予め塊状廃棄物を入れた固化容器に混練物を流下するか、混練物を流下させた後に塊状廃棄物を投入する。

1.研究概要

1.2 既往の研究*の概要

1.2.1 セメント系均質固化

OPC+粉末CS+水を35:30:35(質量比)で混合し、アウトドラム方式で実規模固化体の作製を試みている。

一度に混練するのは困難なため30L×7回に分けて混練している。

「混練途中で急速に流動性が低下する現象」=「急結」が生じ、固化体の作製に著しい支障が生じている。



混練開始から**1分30秒**。
この時点では流動性が高い

混練開始から**7分**。
凝結が始まり急結

混練開始から**40分**。
7回分の混練物を全て大型コンテナ内で均一化を試みたが、混練は困難。
硬化がさらに進行していく

1.研究概要

1.2 既往の研究*の概要

1.2.2 AAM系均質固化

メタカオリンと高炉スラグを質量比60:40で含む母材(MB40)を用いている。

母材+粉末CS+混練溶液を20:30:50(質量比)で混合し、アウトドラム方式で実規模固化体を作製している。なお、混練溶液はケイ酸濃度=3.5[mol/L]かつナトリウム濃度=7.0[mol/L]に調整されている。

一度に混練するのは困難なため20L×10回に分けて混練し、比較的高い性能がある実規模固化体を作製できているが、配合の検討数が少ないため、より多数の配合を検討して物性を改良できる可能性が残る。

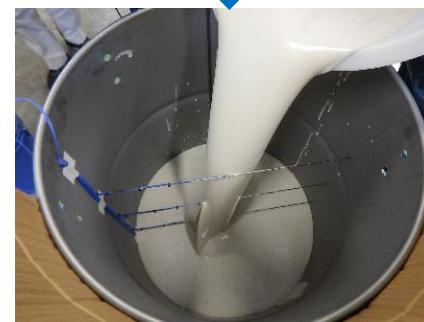
母材(MB40)と粉末CSに
混練溶液を投入



ミキサーで混練(90s→30s搔き落とし→90s)。
2班体制で、打設している間にもう一方が混練



ドラム缶内の熱電対



ドラム缶に打設。極めて高流動
(熱電対に当たって液流が分離するほど流動性が高い)



30分で200L打設終了。
この時の内部温度は室温 +5°C



固化体が巨大で通常のコア抜きは困難。
未硬化時に筒を挿入する方式でコア抜き

1.研究概要

1.2 既往の研究*の概要

1.2.3 セメント系充填固化

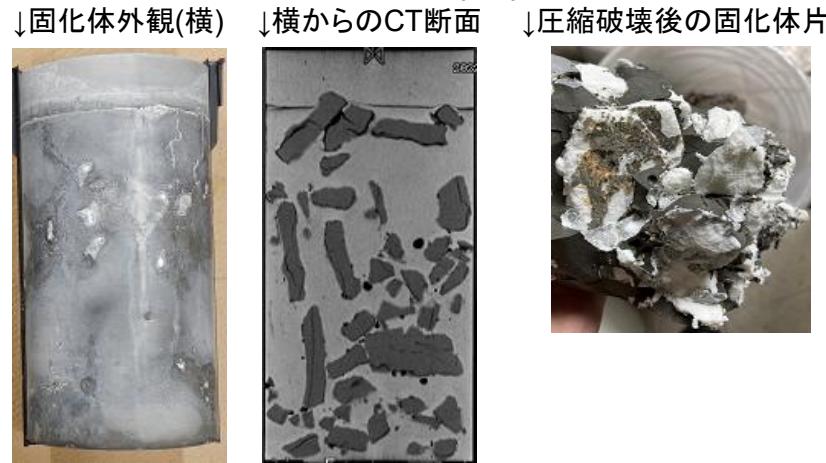
放射性核種が含まれないALPSスラリー模擬物を作製し、フィルタープレスしたものを模擬廃棄物として固化している。フィルタープレスしたままの塊状CS(湿)と、完全乾燥させた塊状CS(乾)を用いている。塊状CS(湿)と塊状CS(乾)の体積が同等(約35vol.%)になる様にΦ10cm × h20cmの固化体を作製している。塊状CS(湿)と塊状CS(乾)で密度が異なるため、質量は同等ではない。塊状CS(湿)は28mass%、塊状CS(乾)は24mass%である。

塊状CS(湿)を充填固化した際、外観は良質な固化体を作製できているものの、固化体内部には空隙が存在する。

塊状CS(乾)を充填固化した際、外観には巨大な空隙が残って塊状CSが露出しており、固化体内部にも多数の空隙が存在する。

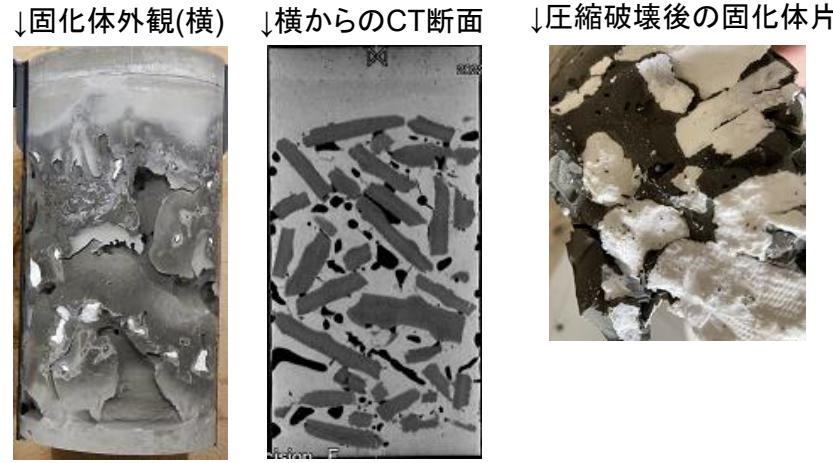
これらは振動を加えず固化体を作製した結果であり、振動を加えながら固化体を作製すると空隙は少なくなったが、空隙を完全に無くす事はできなかった。なお、振動有無に拘らず固化体の圧縮強さは高かった。

OPC+水+塊状CS(湿) の結果



28d圧縮強さ=2.6MPa

OPC+水+塊状CS(乾) の結果



28d圧縮強さ=3.1MPa

1.研究概要

1.2 既往の研究*の概要

1.2.4 AAM系充填固化

含水状態が異なる2種類の塊状CS(湿)と塊状CS(乾)を用いている。

塊状CS(湿)と塊状CS(乾)の体積が同等(約35vol.%)になる様にΦ10cm × h20cmの固化体を作製している。

塊状CS(湿)と塊状CS(乾)で密度が異なるため、質量は同等ではない。塊状CS(湿)は34mass%、塊状CS(乾)は30mass%である。

メタカオリンと高炉スラグを60:40の質量比で含む母材(MB40)を用いて、混練溶液の組成も調整している。

塊状CS(湿)を充填固化した際、固化体外観は良質であり、内部に空隙は存在しない。

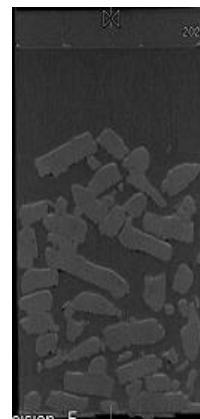
塊状CS(乾)を充填固化した際、固化体外観は良質だが、固化体内部に空隙が存在する。

これらは無振動状態で作製した固化体であり、強度は高いが、AAM系充填材の配合改良などによって空隙発生を抑制できる可能性がある。また、塊状CSの充填率の最適化は検討されていない。

なお、振動をかけながら固化体を作製すると、塊状CS(湿)の方は良い影響も悪い影響も無いが、塊状CS(乾)の方は充填材と塊状CS(乾)の密度差が原因で廃棄物の偏在を生じてしまう。

MB40+混練溶液+塊状CS(湿)の結果

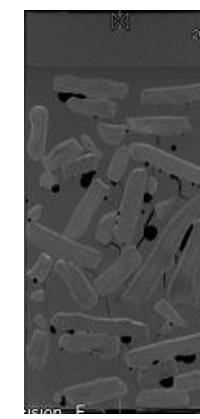
↓固化体外観(横) ↓横からのCT断面 ↓圧縮破壊後の固化体片



28d圧縮強さ=2.7MPa

MB40+混練溶液+塊状CS(乾)の結果

↓固化体外観(横) ↓横からのCT断面 ↓圧縮破壊後の固化体片



28d圧縮強さ=3.3MPa

1.研究概要

1.3 既往の研究の課題と本研究の目的

セメント系均質固化

既往の研究^{*}では、普通ポルトランドセメント(OPC)を用いて粉末炭酸塩模擬物を均質固化した時に、混練開始から数分で混練物の流動性が急速に低下しており、この様な「通常の反応とは異なる速度で起こる流動性の低下」は「急結」と呼ばれている。
急結のメカニズムを明らかにして急結を抑制しない限り、セメントを用いた粉末炭酸塩の均質固化は実現困難と考えられる。

そこで本研究では以下の3つを目的とする。

目的1:セメントに粉末炭酸塩模擬物を混合した際に生じる急結のメカニズムを解明する。

2:急結の抑制方法を見出す。

3:インドラム方式およびアウトドラム方式で実規模固化体を作製・分析し、適切な固化体が作製可能か確認し、適切な作製条件を見出す。

AAM系均質固化

既往の研究^{*}では、AAMを用いて粉末炭酸塩模擬物を均質固化しており、問題の見られない実規模固化体をアウトドラム方式で作製可能な事が示されている。

しかし、配合検討数が少ないため性能向上の余地が残るとともにインドラム方式の検討も求められる。

そこで本研究では以下の3つを目的とする。

目的1:AAMで粉末炭酸塩模擬物を固化する際の配合と物性の関係を明らかにする。

2:AAMで粉末炭酸塩模擬物を固化する際に最適な配合を抽出する。

3:インドラム方式およびアウトドラム方式で実規模固化体を作製・分析し、適切な固化体が作製可能か確認し、適切な作製条件を見出す。

AAM系充填固化

既往の研究^{*}では、AAMを用いて塊状炭酸塩模擬物を充填固化しており、問題の見られない小規模固化体を作製可能な事が示されている。
しかし、AAM系充填材の配合検討数が少ないため性能向上の余地が残るとともに、塊状炭酸塩の量(=充填率)を変化させた検討が無いため最適な塊状炭酸塩量が不明であり、中規模以上も未検討である。

そこで本研究では以下の3つを目的とする。

目的1:塊状CSの充填固化に使用できるAAM系充填材の配合を複数抽出する。

2:最適な塊状CS量と最適な充填材配合を抽出する。

3:実規模固化体を作製・分析し、適切な固化体が作製可能か確認し、適切な作製条件を見出す。

セメント系充填固化 現時点の技術・知見では実現可能性が低いと考えられるため、本研究の対象外とする。

1.研究概要

1.4 本研究で使用した材料

1.4.1 AAM系母材、水ガラス、NaOH

母材

AAM系の母材は、メタカオリンと高炉スラグを原料として、
メタカオリンと高炉スラグを質量比80:20で混合した「MB20」および
メタカオリンと高炉スラグを質量比60:40で混合した「MB40」を用いた。

メタカオリンの化学組成は $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ であり、極僅かに TiO_2 などの不純物を含む。
高炉スラグの化学組成は、概ね $6\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 。

溶液

水ガラスには組成の異なる1号・2号・3号が存在するものの、
工学的な観点では粘性の低い3号のみが実際に使用可能と考えられる。

NaOH固体は潮解性を持ち、水に溶解させると発熱もする事から、工学的な観点では市販のNaOH飽和水溶液の使用が好ましい。

したがって、本研究では水ガラス3号とNaOH飽和水溶液と純水を原料として、
ケイ酸濃度とナトリウム濃度を調整しつつ混練溶液を作製した。

1.研究概要

1.4 本研究で使用した材料

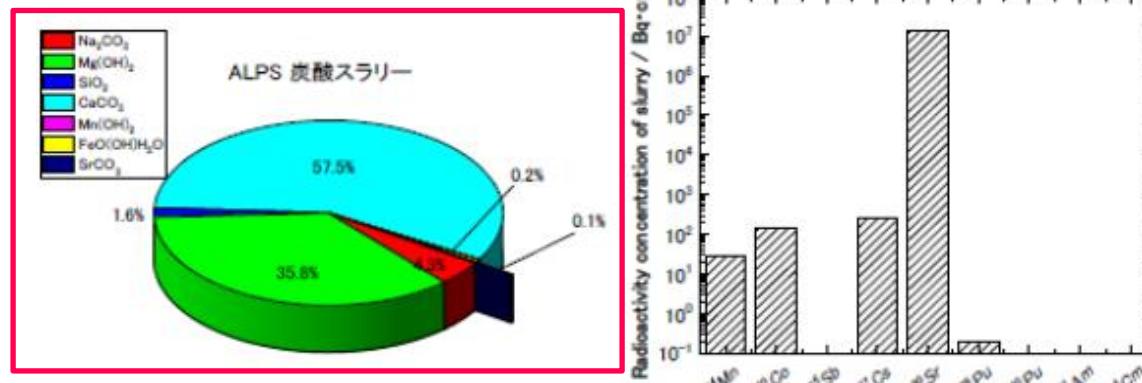
1.4.2 模擬廃棄物

2種類の炭酸塩(CS)を模擬廃棄物として使用した。

- ① 実ALPS-CSの組成を参考に市販の薬品を調合して作製した「粉末CS」は、均質固化で使用した。
- ② 実ALPS-CSの製造工程を模擬して作製した「塊状CS」は、充填固化で使用した。

参考

JAEAによる実ALPS-CSの分析結果



この分析結果は、実ALPS-CS中の元素量を測定し、どの様な化合物で存在するか一定の仮定を設けて算出されている。原水や製造時期によって実ALPS-CSの組成や化合物の形態が異なる可能性はあるものの、本研究はこの分析結果に基づいて粉末CSの組成を決定した。

ここで分析結果に拠れば、実ALPS-CSは $\text{CaCO}_3 : \text{Mg}(\text{OH})_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 57.5 : 35.8 : 4.3$ [mass%]。その他が2.4[mass%]。 CaCO_3 はセメント中やAAM中において比較的不活性だが、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と Na_2CO_3 は反応性が良く知られていない。したがって、粉末CSでは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と Na_2CO_3 の量を実ALPS-CSよりも多くする方が保守的と考えられる。

そこで、粉末CSの組成は $\text{CaCO}_3 : \text{Mg}(\text{OH})_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 57 : 38 : 5$ [mass%]とした。
($35.8 + 2.4 = 38.2 \rightarrow$ 切り下げる38。 $4.3 \rightarrow$ 切り上げる5。 $57 =$ 残り)

設定

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

P.18~44

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.1 セメントの構成成分

セメントとは、カルシウム(Ca)と珪素(Si)を主元素とする水硬性物質である。

水と混合すると水和反応が生じ、硬化する。(水と混合した後に乾燥するから固まるのではない。むしろ乾燥すると硬化しない。)

セメントの原料は、石灰石(CaCO_3)、珪石(SiO_2)、粘土(含Al)などで、 1450°C を超える高温で焼成すると水硬性成分を含んだクリンカー(焼塊)が生じ、クリンカーに石膏を加えてから粉碎する事で製品となる。

	名称	化学式	略称	主な役割	反応
水硬性成分	エーライト	Ca_3SiO_5	C_3S	生成物によって初期材齢の強度を担保。	水と反応し、カルシウムシリケート水和物(C-S-H)と水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成。
	ビーライト	Ca_2SiO_4	C_2S	生成物によって長期材齢の強度を担保。	
	アルミネート	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	焼成時に C_3S と C_2S の合成を補助。 生成物によって極初期材齢の強度を担保。	石膏の存在下で水と反応し、エトリンガイト $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ などを生成。
	フェライト	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	C_4AF	焼成時に C_3S と C_2S の合成を補助。反応性は低い。	
	石膏 (せっこう)*	$\text{CaSO}_4\cdot0.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$		石膏が無い場合、 C_3A は注水直後に激しい反応を起こしてハイドロガーネット $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot6\text{H}_2\text{O}$ を生成し、混練物の流動性が著しく低下する。その反応を石膏の存在によって防止する。	

セメント原料の比率を変える事で、水硬性成分の比率を変え、様々なセメントを製造できる。
最も一般的なものは普通ポルトランドセメント(OPC)と呼ばれる。



図1 粉碎前のクリンカー

図1出典：セメント協会Webサイト

普通ポルトランドセメントOPC				
	名称	化学式	略称	おおよその含有量[mass%] (製品によって僅かに差がある。)
水硬性成分	エーライト	Ca_3SiO_5	C_3S	60
	ビーライト	Ca_2SiO_4	C_2S	15
	アルミネート	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	10
	フェライト	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	C_4AF	10
	石膏 (せっこう)	$\text{CaSO}_4\cdot0.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$		5

*石膏には半水石膏と二水石膏の他に無水石膏(CaSO_4)もあるが、無水石膏は反応性が低いためセメントには通常使われない。

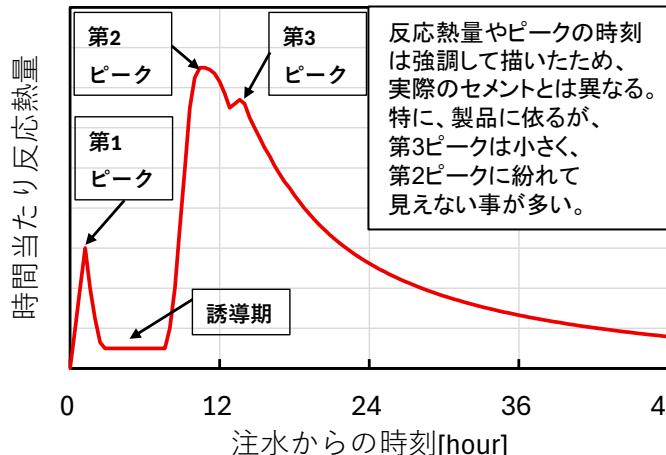
半水石膏と二水石膏の割合は、セメントの製造条件や保管条件によって製品ごとに僅かに異なる。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.2 セメントの反応

セメントと水だけを混合した状態では、セメントの水和反応の強さ(反応熱量)は3つのピークを持つ。



第1ピーク (注水直後の水和反応に起因する反応熱)

セメントが水と接触すると、 C_3S と C_2S の粒子表面が水和した後、一種の不動態膜を形成して反応がほぼ停止する(完全停止ではない)。同時に、 C_3A と石膏と水が反応し、エトリンガイトが生成する。

誘導期

C_3S と C_2S の水和がほぼ停止している期間を「誘導期」と呼ぶ。誘導期の間は、セメント粒子の周囲に存在する水のCaイオン濃度が少しずつ増大し、10hほど経過すると不動態膜が破壊される。

第2ピーク (C_3S と C_2S の水和反応に起因する反応熱)

イオン濃度の関係上、 C_3S と C_2S は新たな不動態膜を形成できず、本格的な水和反応を開始する。量が多くて反応性も高い C_3S の反応が主となり、 C_2S の反応は副次的だが緩やかに進行していく。 C_3S と C_2S の水和反応によってC-S-Hが生成され、強度が担保される。同時に生成する $Ca(OH)_2$ は強度に対する寄与が低いものの、セメントをアルカリ性に保ち、鉄筋の腐食を防止する。



第3ピーク (エトリンガイトがモノサルフェートに変化する反応に起因する反応熱)

エトリンガイトは、時間が経過すると余剰分の C_3A および水と反応してモノサルフェートに転化(変化)する。



モノサルフェート中の SO_4^{2-} は他のイオンが存在すると置換される事があり、 CO_3^{2-} で置換されたものはモノカルボネートと呼ばれる。モノサルフェートやモノカルボネートはAFm相と総称される。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.3 セメント系均質固化の検討の方針

2.1の目的

- 1:セメントに粉末CSを混合した際に生じる急結のメカニズムを解明する。
- 2:急結の抑制方法を見出す。
- 3:実規模固化体を作製・分析し、適切な固化体を作製可能な条件を見出す。

一次検討: OPC+水=3:2(質量比)を基準とし、OPCの1/3を粉末CSの構成物質に置換した実験

OPCと粉末CSの構成成分(CaCO_3 、 Mg(OH)_2 、 Na_2CO_3)と水を2:1:2(質量比)で混合し、混練した。

固化後の固化体に対し、①材齢7日における強度(7d圧縮強さ)測定と②SEM(走査型電子顕微鏡)観察をおこない、OPCの反応に大きな影響を与える物質を特定するとともに、急結の原因とは考えられない物質を排除する。OPCと水を3:2(質量比)で混合した系も、粉末CSの構成成分を含まない基準系として調べた。

二次検討: 粉末CS中の量を考慮しつつ粉末CSの構成成分をOPCに対して混合した実験

既往の研究*で、OPCで炭酸塩を均質固化する際の基本配合はOPC+CS+水=35:30:35(質量比)であった。

OPC+粉末CS=35:30(質量比)の時、OPC+ CaCO_3 + Mg(OH)_2 + Na_2CO_3 =35:17.1:11.4:1.5(質量比)である。

OPC+ Mg(OH)_2 +水=35:11.4:17.5(質量比)およびOPC+ Na_2CO_3 +水=35:1.5:17.5(質量比)として、混練物の①流動性と②温度を測定し、急結の主原因となる物質を同定する。

注:後述するが、一次検討で CaCO_3 はOPCの反応に著しい影響は与えない事を確認したため、 CaCO_3 は二次検討で扱っていない。

三次検討: OPC+ Na_2CO_3 +水における水和反応と生成物

急結の主因物質である Na_2CO_3 に関して、OPC+ Na_2CO_3 +水の均質固化体を作製する。

①XRDによる生成物確認・②SEMによる生成物観察・③EPMA元素分析・④NMRによる解析をおこなう。

四次検討: 遅延剤による急結の抑制

セメントの反応を制御する「遅延剤」を用いて、OPC+粉末CS+水+遅延剤の均質固化体を作製する。

①流動性の経時変化・②反応による温度上昇・③XRDによる生成物確認・④イオン濃度測定をおこなう。

遅延剤の効果を確認し、中規模固化体を作製可能と考えられる添加量を見出す。

五次検討: 中・実規模固化体の作製

中・実規模固化体を作製し、①強度・②均質性・③反応熱による変質の有無を確認する。

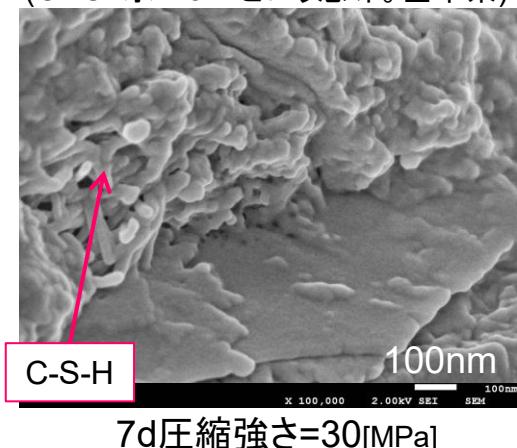
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.4 一次検討(強度測定とSEM観察)

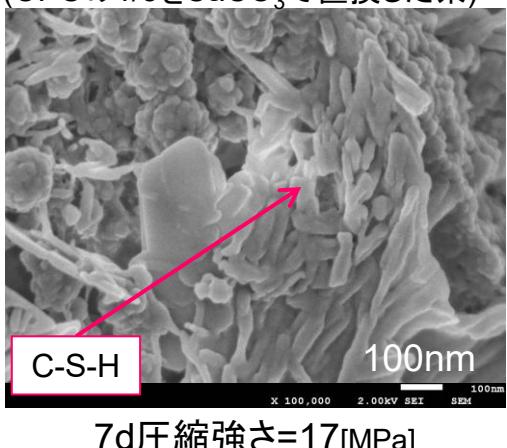
OPCと粉末CSの構成成分(CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3)と水を2:1:2(質量比)で混合し、生成物と強度を確認した。

- ① OPC+OPC+水=2:1:2(質量比)
(OPC+水=3:2という意味。基準系)



7d圧縮強さ=30[MPa]

- ② OPC+ CaCO_3 +水=2:1:2(質量比)
(OPCの1/3を CaCO_3 で置換した系)



7d圧縮強さ=17[MPa]

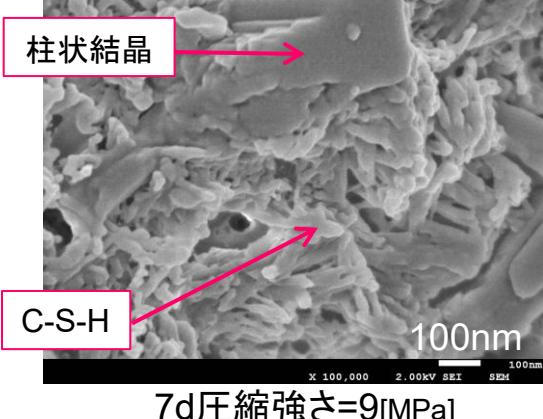
①では、粒径20~30nmのC-S-Hコロイドが生成している。正常な反応である。

②も、C-S-Hコロイドが生成している。強度は①の約2/3で、これはOPCの1/3を CaCO_3 に置換したためと考えられる。

③では、通常のC-S-Hコロイドとともに柱状結晶が析出しており、C-S-H中のCaがMgに置換したものと推察される。
強度は低い。

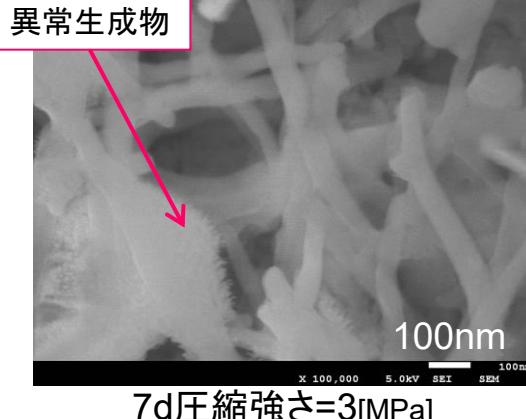
④では、通常のC-S-Hコロイドよりも著しく小さい異常生成物が見られる。
強度は著しく低い。

- ③ OPC+ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ +水=2:1:2(質量比)
(OPCの1/3を $\text{Mg}(\text{OH})_2$ で置換した系)



7d圧縮強さ=9[MPa]

- ④ OPC+ Na_2CO_3 +水=2:1:2(質量比)
(OPCの1/3を Na_2CO_3 で置換した系)



7d圧縮強さ=3[MPa]

結論

CaCO_3 の影響は小さく、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と Na_2CO_3 の影響は大きい事が判った。

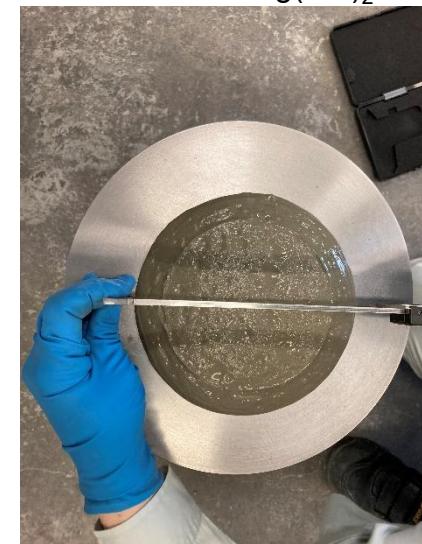
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.5 二次検討(流動性と温度)

OPC+粉末CS=35:30(質量比)の時、 $\text{OPC}+\text{CaCO}_3+\text{Mg(OH)}_2+\text{Na}_2\text{CO}_3=35:17.1:11.4:1.5$ (質量比)である。 $\text{OPC}+\text{Mg(OH)}_2+\text{水}=35:11.4:17.5$ と $\text{OPC}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{水}=35:1.5:17.5$ に関して、流動性と温度を測定した。流動性はJIS R 5201規定の15打フロー法で測定した。温度はΦ5cm×h10cm容器に打設して測定した。適度な流動性の確保と浮き水(ブリーディング)発生防止のために、水量はOPC質量の1/2に固定している。

$\text{OPC}+\text{Mg(OH)}_2+\text{水}=35:11.4:17.5$ (質量比)



混練直後。

15打フロー=189mm
温度=21.4°C



混練から60min後。

15打フロー=178mm
温度=20.8°C

$\text{OPC}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{水}=35:1.5:17.5$ (質量比)



混練直後。
流動性が全く無い



テーブル15回落下後も
全く流動していない。
10minで26°Cまで上昇

$\text{OPC}+\text{Mg(OH)}_2+\text{水}=35:11.4:17.5$ (質量比)では、混練から60min後も流動性が概ね維持され、急結しない。したがって、粉末CSに含まれる程度の量ならばMg(OH)₂は急結の原因にならないと考えられる。 $\text{OPC}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{水}=35:1.5:17.5$ (質量比)では、混練直後から流動性が無く、急激な温度上昇も見られた。この事から Na_2CO_3 が急結の主原因と判った。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

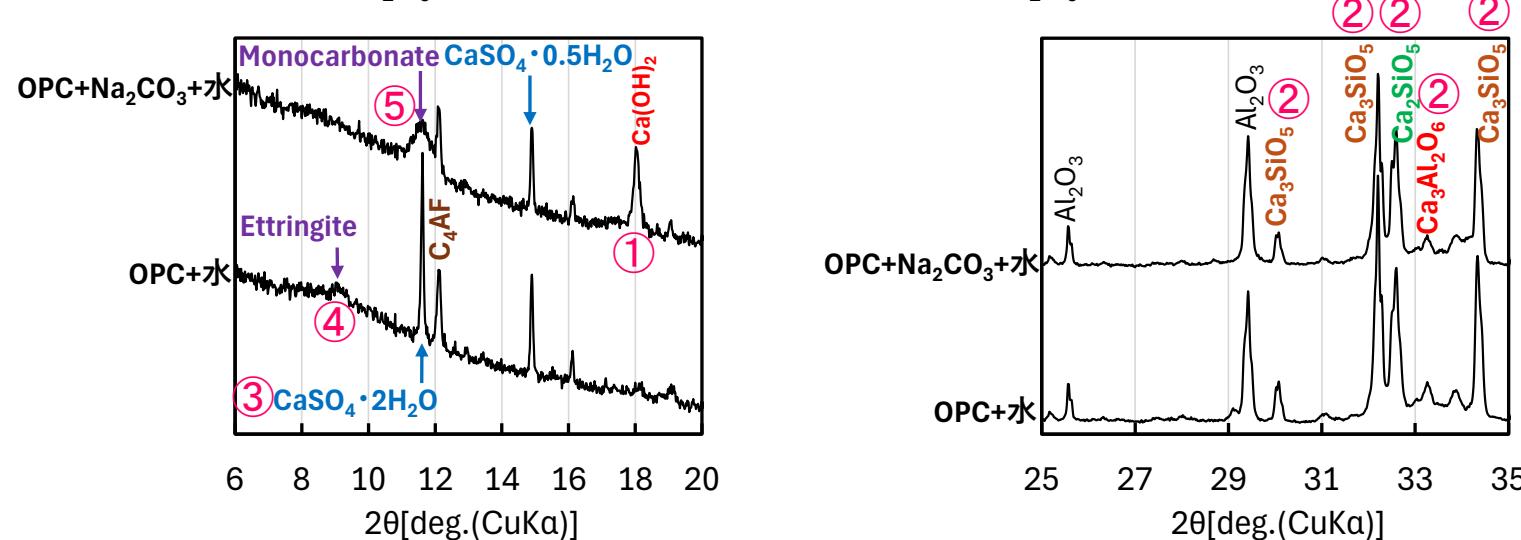
2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.6 三次検討 (1) XRDによる生成物確認(混練から40min後)

$\text{OPC} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{水} = 35 : 1.5 : 17.5$ (質量比)として、混練から40min後にアセトンを加えて水和反応を停止し、粉体を回収してX線回折(XRD)によって生成物を確認した。

比較対象として、 $\text{OPC} + \text{水} = 35 : 17.5$ (質量比)の結果も示す。

(なお、内部標準物質として試料に Al_2O_3 を添加したため、試料には元来含まれない Al_2O_3 も検出されている。)



- ①OPC+Na₂CO₃+水ではC₃SとC₂Sの水和反応で生成するCa(OH)₂が多い。
- ②OPC+Na₂CO₃+水では未水和のセメント成分(C₃S, C₂S, C₃A)のピークが小さく、量が少なくなっている。
- ③OPC+水では二水石膏が残っている。一方、OPC+Na₂CO₃+水では二水石膏が消失している。
- ④OPC+水ではC₃Aと石膏からエトリンガイトが生成しているが、OPC+Na₂CO₃+水では殆ど見られない。
- ⑤OPC+Na₂CO₃+水ではモノカルボネートが生成している。ピークがブロードであるため、結晶度は低い。

①②は、セメントの水和反応が促進されている事を意味する。

③④⑤は、C₃Aの水和反応が通常とは著しく異なる事を意味する。

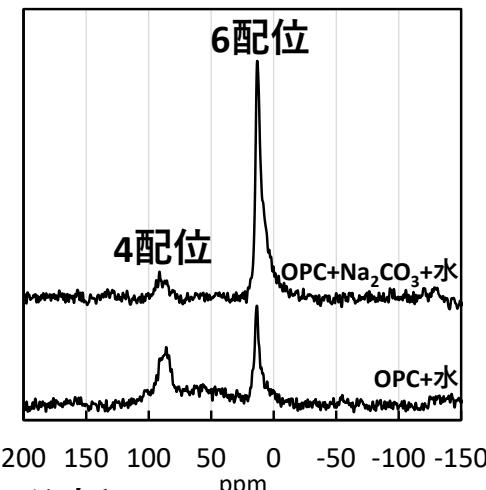
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.6 三次検討 (2) NMRによるC-S-Hの構造解析(混練から40min後)

$\text{OPC} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{水} = 35 : 1.5 : 17.5$ (質量比)として、混練から40min後にアセトンを加えて水和反応を停止し、粉体を回収して核磁気共鳴(NMR)によってAlとSiの結合状態を確認した。

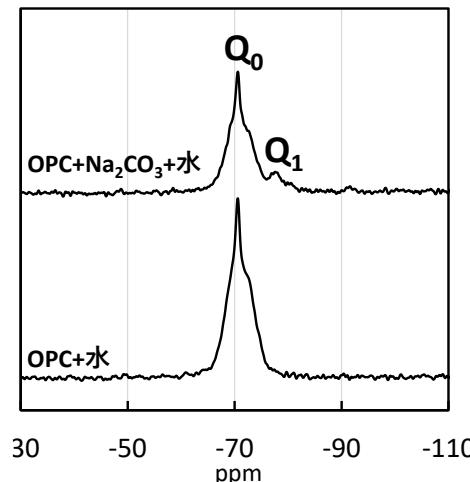
比較対象として、 $\text{OPC} + \text{水} = 35 : 17.5$ (質量比)の結果も示す。



$^{27}\text{Al-NMR}$ 分析

セメント中のAlには4配位と6配位が存在する。4配位はC-S-H中などに存在するものである。6配位はC₃A系水和物(エトリンガイト, モノサルフェート, モノカルボネートなど)に存在する。

Na₂CO₃添加時は6配位のAlが多い。
したがって、Na₂CO₃添加時はC₃Aの水和反応が促進されていると考えられる。



$^{29}\text{Si-NMR}$ 分析

Siの4つの結合は酸素Oを介して別原子と結合する。Q_nは酸素Oを介してn個のSiと結合している事を意味しており、Si(Q₀)は未水和のC₃SやC₂Sに存在し、一般的にC-S-HではSi(Q₁)およびSi(Q₂)が存在する。

Na₂CO₃添加時のみ、Si(Q₁)が僅かに存在する。
したがって、Na₂CO₃添加時はC₃AとC₂Sの水和反応が促進されてC-S-Hが生成し始めていると推察される。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

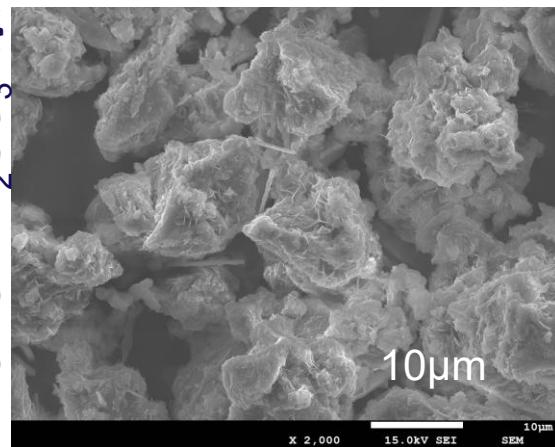
2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.6 三次検討 (3) SEMによる水和物観察(混練直後 + 混練から20min後)

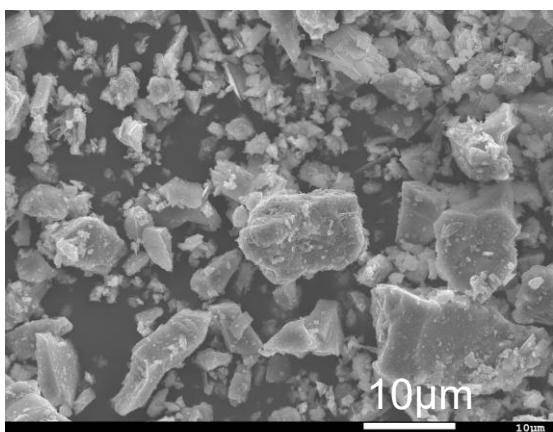
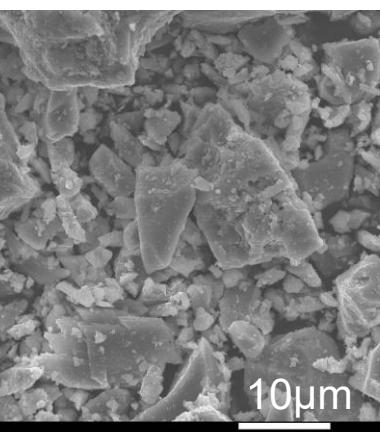
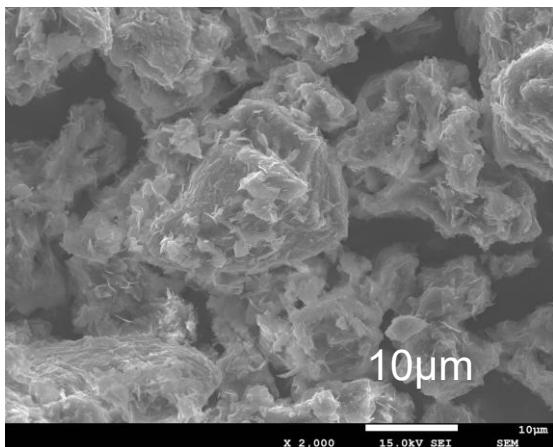
$\text{OPC}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{水}=35:1.5:17.5$ (質量比)として、混練直後と20min後にアセトンを加えて水和反応を停止し、粉体を回収して走査型電子顕微鏡(SEM)によって生成物を確認した。

比較対象として、 $\text{OPC}+\text{水}=35:17.5$ (質量比)の結果も示す。

混練直後に水和停止



混練から20min後に水和停止



OPC+ Na_2CO_3 +水では

混練直後の時点からセメント粒子表面に細長く鋭い形状の針状生成物が多く見られる。

この様な針状生成物が粒子間の摩擦を増大させた事で急結が生じると推測される。

OPC+ Na_2CO_3 +水では

混練から20min経過すると
針状生成物がさらに増えている様に見える。

Na_2CO_3 混合で水和反応が促進しているだろうというXRDやNMRからの推論と合致する。

一方、 Na_2CO_3 が存在しない
OPC+水では混練から20min経過しても殆ど生成物が見られない。

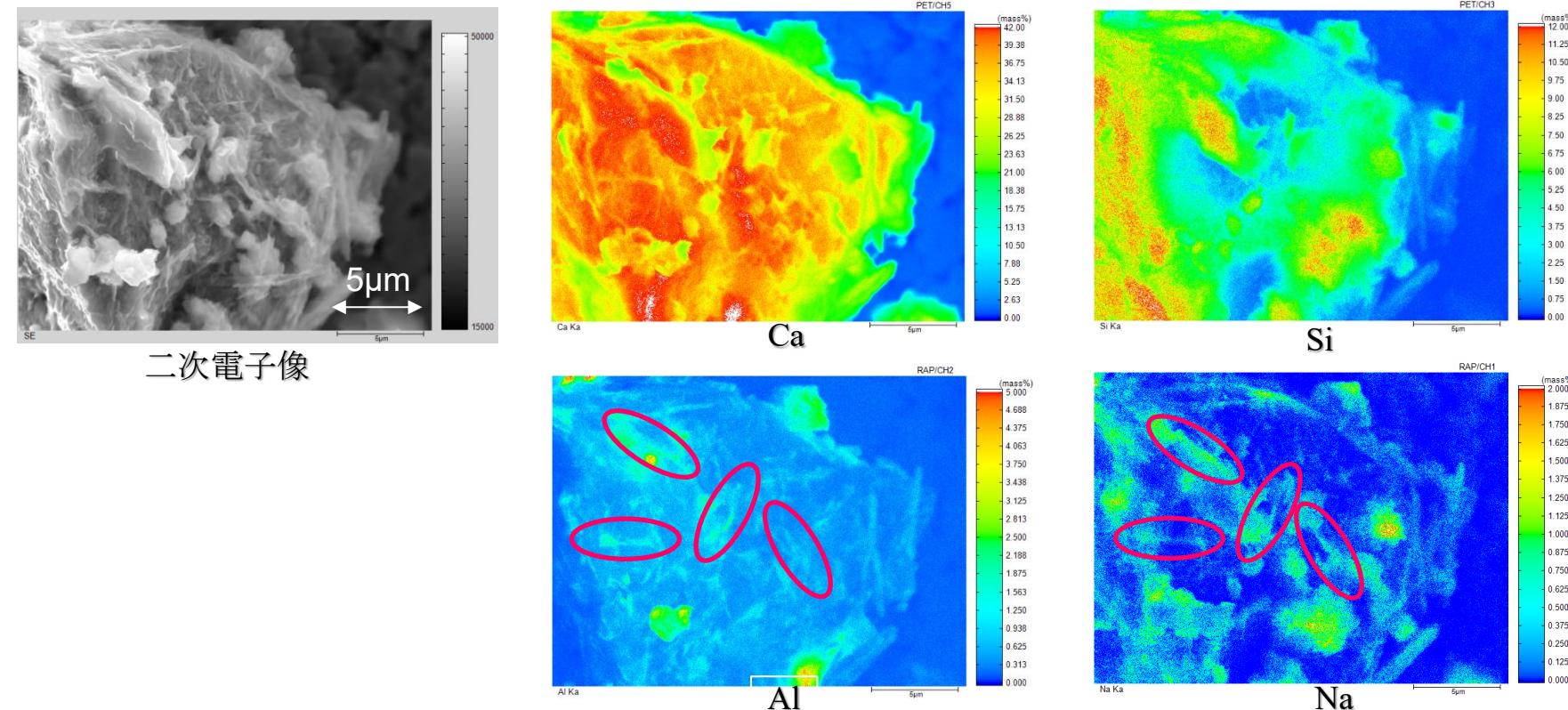
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.6 三次検討 (4) EPMAによる生成物の元素分析(混練から40min後)

OPC+Na₂CO₃+水=35:1.5:17.5(質量比)として、混練から40min後にアセトンを加えて水和反応を停止し、粉体を回収して電子線マイクロアナライザー(EPMA)によって生成物の元素を確認した。

なお、P.25のSEMは混練直後と混練から20min後に水和停止しているが、EPMAはSEMよりも解像度が低く、生成物の大きさと量を十分なものとするためにEPMA分析では混練から40min後に水和停止した。



細長く鋭い形状の針状生成物ではNaがAlと共に存在している。(桃色の楕円内○など)

この事から、針状生成物はC₃A系水和物であり、C₃A系水和物にNa⁺が取り込まれていると推察される。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.7 四次検討 (1) 急結のメカニズムと抑制法の検討

粉末CSの構成成分をOPCに混合した実験から考察すると、「混練直後の急速な流動性の低下」=「急結」の原因は以下の通りである。

- ①先ず、粉末CS中の Na_2CO_3 がOPC中の石膏を溶解させる。
- ② C_3A の水和反応を抑制する石膏が消失することで C_3A の水和反応が加速する。
- ③液相中に Na_2CO_3 由来の CO_3^{2-} が多量に存在するため、 C_3A の水和反応に関与して多量のモノカルボネートをセメント粒子表面に生成する。このモノカルボネートはNaイオンを含み、結晶度が低い。

(すなわち、純粋なモノカルボネートではなく、「モノカルボネート系水和物」とでも呼ぶべき存在である。)

- ④ C_3A の水和反応と並行して C_3S 、 C_2S の水和反応も促進される。セメント粒子上のモノカルボネート系水和物によって粒子間摩擦が増大する事で「混練直後の急速な流動性の低下」=「急結」をもたらす。

(粒子間の摩擦が無視できない様なセメントペーストなどでは、流動性は粒子間摩擦に支配される事が知られている。

例えば、セメントに K_2SO_4 を多量に添加すると、シンジェナイト $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ という針状結晶が生成し、粒子間摩擦が増大する事で流動性が急低下する。本研究のモノカルボネート生成も同様のメカニズムで急結をもたらすと考えられる。)

この事からすると、 C_3S 、 C_2S 、 C_3A の水和反応を抑制すれば、急結を抑制できると予想される。

セメント分野において、水和反応を抑制できる物質は「遅延剤」と呼ばれている。

C_3S と C_2S の反応を抑制する遅延剤を調査した結果、グルコン酸、マンニトール、スクロースなどが候補として挙げられた。

これらの物質を実際にセメントに対して添加した所、添加量に対する遅延効果が最も強いのはグルコン酸であった。

C_3A の反応を抑制する遅延剤を調査した結果、酒石酸が候補として挙げられた。

そこで、OPC+粉末CS+水の系にグルコン酸と酒石酸を添加し、急結を抑制できるか確認した。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

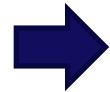
2.1.7 四次検討 (2) 混練物の流動性

OPC+粉末CS+水にグルコン酸と酒石酸を添加し、グルコン酸と酒石酸の量を変化させつつ、3L規模で混練し、フロー試験で流動性を測定した。

その結果、**OPC+粉末CS+水+グルコン酸+酒石酸=35:30:34.3:0.079:0.079(質量比)**とすると、急結抑制と混練から60min以内の流動性の低下抑制を両立できた。



混練直後
フロー=38.9cm



混練から60min後
フロー=36.3cm

硬化が遅くなってしまう可能性も予想されたが、通常のセメントと同様に、混練から24h後には硬化した。また、7d圧縮強さ=9.4[MPa]、28d圧縮強さ=12.3[MPa]であり、十分な強度が得られた。

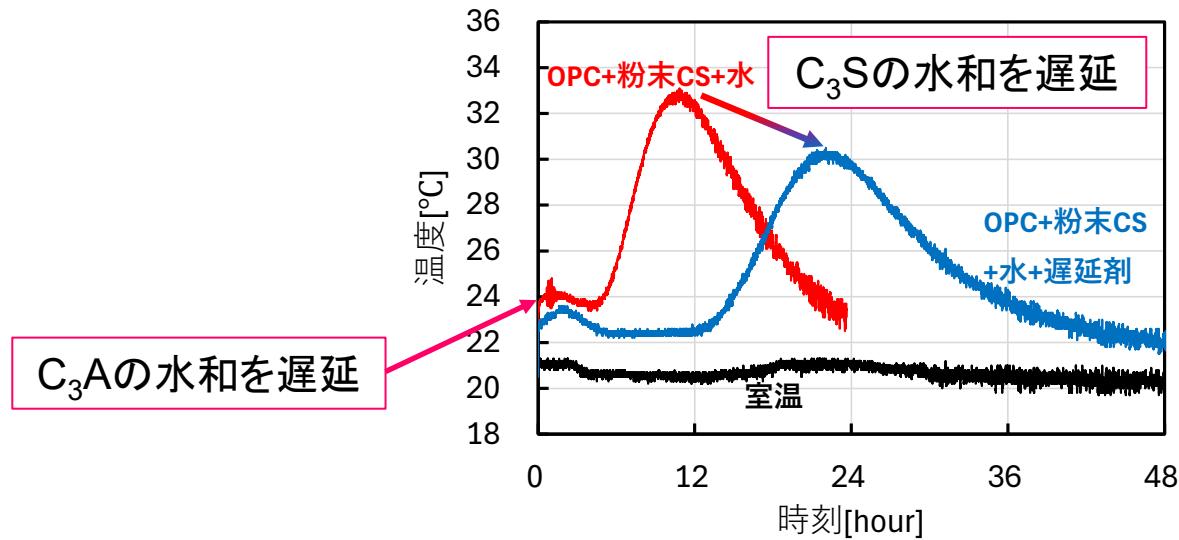
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.7 四次検討 (3) 反応による温度上昇

$\text{OPC} + \text{粉末CS} + \text{水} + \text{グルコン酸} + \text{酒石酸} = 35:30:34.3:0.079:0.079$ (質量比)のペーストを作製し、ペースト内部の温度を測定した。

比較対象として、 $\text{OPC} + \text{粉末CS} + \text{水} = 35:30:34.3$ (質量比)の結果も示す。



OPC+粉末CS+水では、混練直後から C_3A の水和反応が開始し、1hほどで第1ピークが生じる。次いで、混練から概ね10h後に C_3S の反応に由来する第2ピークが生じる。

OPC+粉末CS+水+遅延剤では、 C_3A の水和反応が約1h遅延し、 C_3S の水和反応も約10h遅延する。

この結果から、**グルコン酸と酒石酸の混合添加による水和反応の遅延を確認できた。**

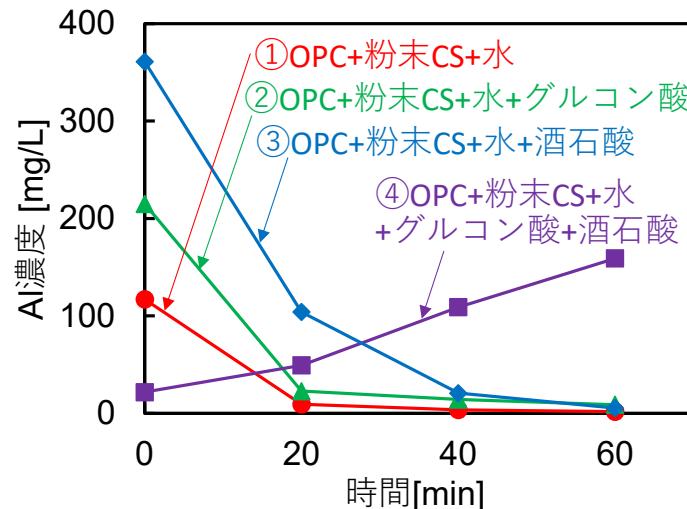
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.7 四次検討 (4) 液相のイオン濃度に対する遅延剤の影響

OPC、粉末CS、水、グルコン酸、酒石酸を使ってペーストを作製し、混練後に所定の時間が経過してからペースト中の液相を抽出した。

誘導結合プラズマ発光分析(ICP)によって液相中のAI濃度を測定し、遅延剤の有無で比較した。



検討した配合					
質量比	OPC	粉末CS	水	グルコン酸	酒石酸
①	35	30	34.3	0	0
②	35	30	34.3	0.079	0
③	35	30	34.3	0	0.079
④	35	30	34.3	0.079	0.079

①遅延剤無しでは混練直後のAI濃度が高く、混練から20minまでの間にAI濃度が急激に低下していた。混練直後にC₃Aが急速に水和反応を生じてAIを液相に放出した後、水和物の多量生成によってAIが急速に消費された事を意味する。

同様のAI濃度変化は、②グルコン酸のみを添加した際や③酒石酸のみを添加した際も見られている。

④グルコン酸と酒石酸を添加した際は混練直後のAI濃度が低く、時間経過でAI濃度が緩やかに増大した。C₃Aの水和反応が抑制されただけでなくAIからの水和物生成も抑制された事を意味する。

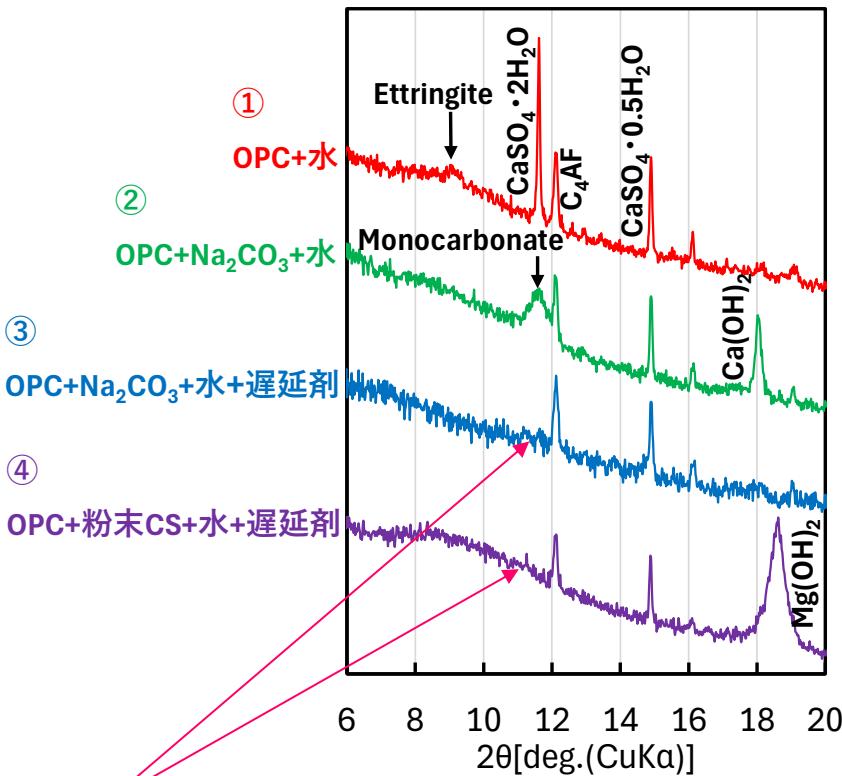
この結果から、グルコン酸と酒石酸の混合添加によるモノカルボネート系水和物の生成抑制を確認できた。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.7 四次検討 (5) XRDによる生成物確認(混練から40min後)

OPC、 Na_2CO_3 、粉末CS、水、グルコン酸、酒石酸を使ってペーストを作製し、混練から40min後にアセトンを加えて水和反応を停止し、粉体を回収してX線回折(XRD)によって生成物を確認し、遅延剤の有無で比較した。



検討した配合						
質量比	OPC	粉末CS	Na_2CO_3	水	グルコン酸	酒石酸
①	35	0	0	17.5	0	0
②	35	0	1.5	17.5	0	0
③	35	0	1.5	17.5	0.079	0.079
④	35	30	0	34.3	0.079	0.079

①～③と④で水量は異なり、これは混練に適した流動性を得るために、粉体、すなわちOPC+粉末CS+ Na_2CO_3 の量に合わせて水量を調整したためである。

セメントの水和反応は水量の影響を受けにくいため、水量が異なってもXRD結果の妥当性は失われない。

グルコン酸と酒石酸の混合添加によってモノカーボネート系水和物の生成を抑制できる事が確認された。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

2.1.8.1 配合の検討

先ず、遅延剤を使わずに20L固化体を作製した所、急結する事を本研究においても確認した。

(既往の研究^{*}の実規模と同様の現象。なお、既往の研究よりも本研究の凝結は早かったが、これは使用したCSが異なるためと推察される。)

既往の研究^{*}は工程模擬CSを乾燥・粉碎して均質固化に使用したが、本研究はCaCO₃, Mg(OH)₂, Na₂CO₃を混合した純薬調合CSを均質固化に使用した。既往の研究^{*}が均質固化に使った工程模擬CSは本事業が充填固化に使う工程模擬CSと同様の方法で作製されている。)

一方、遅延剤を添加して20L固化体を作製した所、急結せずに固化体を作製できる事を確認した。

ただし、既往の研究^{*}の配合であるOPC+粉末CS+水=35:30:35(質量比)に遅延剤を添加した際は、多量の浮き水(ブリーディング)が生じるなどの問題が見られた。

そこで、水量を削減しつつ遅延剤量を調整した所、OPC+粉末CS+水+グルコン酸+酒石酸=35:30:23:0.079:0.079(質量比)とすると、適度な流動性が得られ、混練から10h後に浮き水量がゼロとなった。したがって、180L試験はOPC+粉末CS+水=35:30:23(質量比)に固定する。

180L固化体の作製に成功した場合、「二重管方式」と「ボーリング方式」で直径Φ5cmのコアを採取する。固化体を上から見て中心領域と周縁領域から2本ずつ、2方式×2領域×2本=8本を得る事にする。二重管方式は、硬化前に外筒と内筒の二重構造の筒を挿入し、硬化後に内筒ごと内部試料を回収する。ボーリング方式は、硬化後に散水しながら回転する金属筒で試料を掘り進み、筒内の試料を回収する。

二重管方式は既往の研究^{*}のAAM系で検討されているが、セメント分野で一般的な試料採取法ではない。ボーリング方式はセメント分野で一般的な試料採取法だが、散水するため試料が水に濡れ、回転金属筒からの剪断力によって捻じる様な力と衝撃が試料に加わる。

適切なコア抜き方式の吟味は固化処理において本質的な事ではないが、本研究の様に模擬廃棄物の固化体を分析する際には重要な事である。

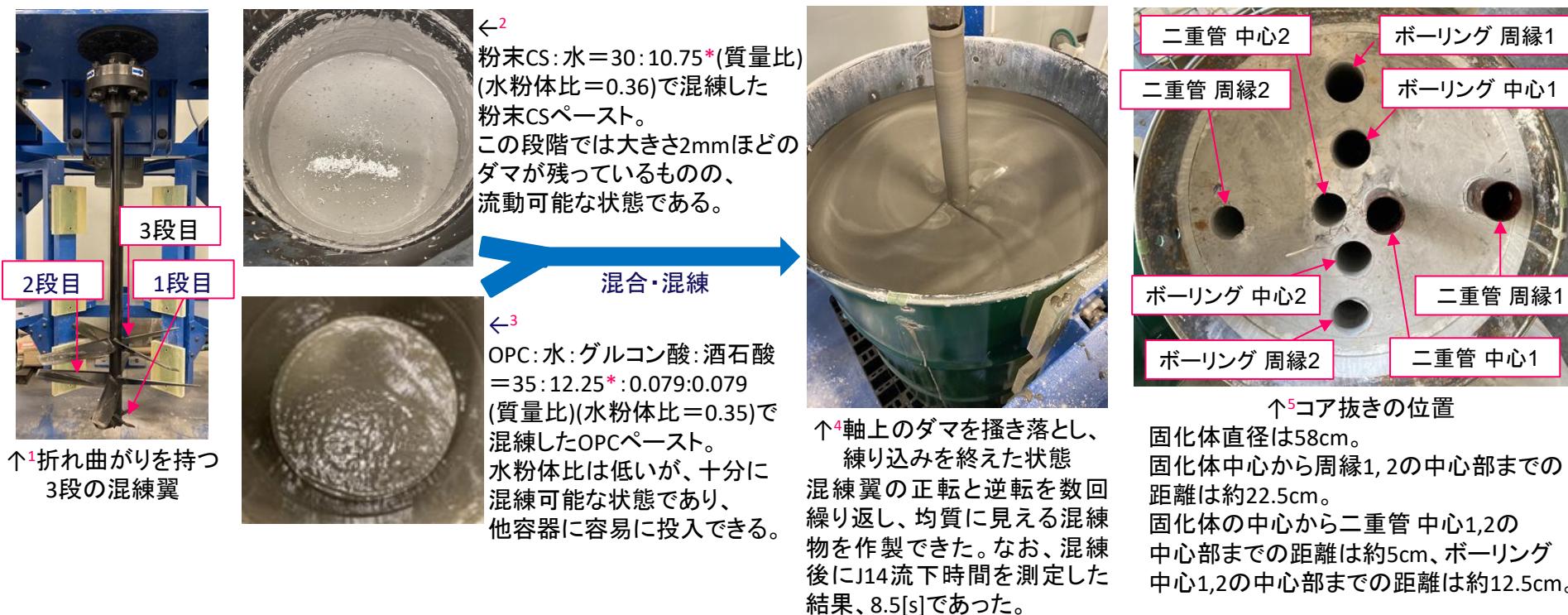
方式の違いで測定値に影響が出る可能性を考慮し、二重管方式とボーリング方式の結果を比較した。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

2.1.8.2 インドラム方式による固化体の作製 (1) 実規模固化体の作製(インドラム方式)

OPC+粉末CS+水+グルコン酸+酒石酸=35:30:23:0.079:0.079(質量比)として180L固化体を作製した。折れ曲がりを持つ3段の混練翼¹を用いて、正転と逆転を可能とし、混練翼の回転速度は約60rpmとした。初め、水が入ったドラム缶にOPCと粉末CSを投入したが、一度に大量の混練物を作製しようとすると投入時に混練翼に粉体が当たって飛散した。そこで、先ず水に粉末CSを加えてペーストとし²、別容器で水にOPCを加えてペーストとし³、粉末CSペーストにOPCペーストを投入・混練⁴する事で粉体飛散を抑制した。材齢25dで、二重管方式とボーリング方式で中心1, 2および周縁1, 2の計8箇所から計8本採取した⁵。測定誤差が大きい傾向の「強度」は8本全てで測定し、「自由水量」などは中心1と周縁1のコアで測定した。



2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

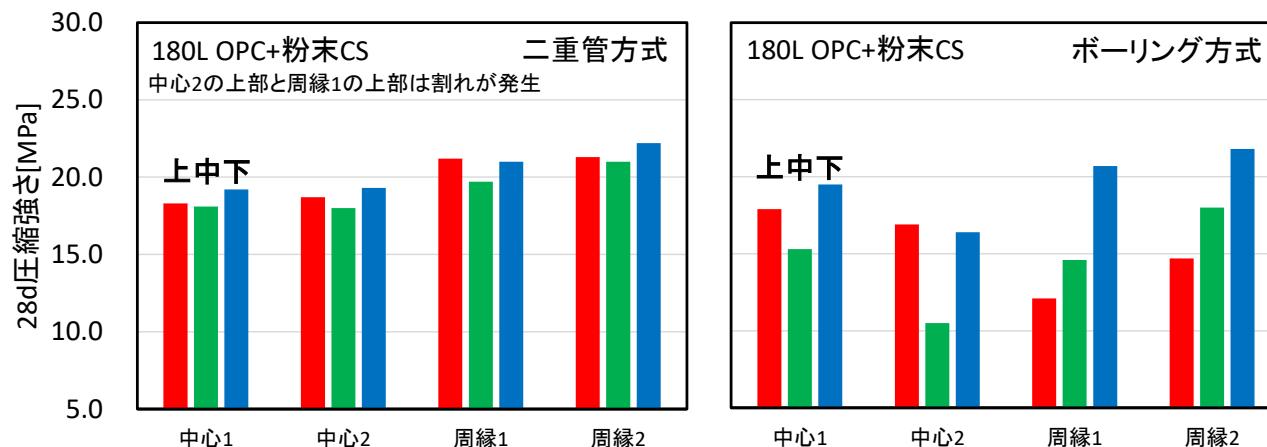
2.1.8.2 インドラム方式による固化体の作製 (2) 強度の評価(インドラム方式)

結果

インドラム方式で作製した均質180L規模OPC+粉末CS固化体から、コアを採取した。

二重管方式とボーリング方式で中心1, 2と周縁1, 2から採取した合計8本のコア。

上・中・下部から $\phi 5\text{cm} \times h10\text{cm}$ の試料を合計24個切り出し、材齢28dで圧縮強さを測定した。



結論

コア抜き方式や場所で強度に差はあるが、場所に依らず10.0[MPa]を超える高い強度が得られ、強度の面で問題は無いと評価できる。(一般的に、最低限1.47[MPa]、保守的には5.0[MPa]が要求される。)

なお、二重管方式とボーリング方式で比較すると、ボーリング方式で採取したコアの強度は低い傾向であり、コア抜きにおける衝撃の影響が考えられる。

したがって、強度の観点では二重管方式の方が真値に近い値を測定できると考えられる。

(コア抜き方式の差による影響は実処理にとって本質的ではないが、本研究の様に固化体を分析する際には重要な事である。)

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

2.1.8.2 インドラム方式による固化体の作製 (3) 均質性の評価(インドラム方式)

結果

インドラム方式で作製した均質180L規模OPC+粉末CS固化体から、コアを採取した。

二重管方式とボーリング方式で中心1と周縁1から採取した合計4本のコアの上・中・下部から試料を切り出し、材齢28dで自由水量、空隙量、元素量を評価した。

自由水量は105°C乾燥法、空隙量は水銀圧入法、元素量は蛍光X線分析(XRF)で測定した。

12箇所の平均と標準偏差から均質性を評価した。

ただし、元素量は酸化物換算で計算し、試料中の水や炭酸などの揮発物質を除去して考える。

180L インドラム OPC+粉末CS	自由水量 [mass%]	空隙量 [vol.%]	CaO量 [mass%]	SiO ₂ 量 [mass%]	Al ₂ O ₃ 量 [mass%]	Fe ₂ O ₃ 量 [mass%]	SO ₃ 量 [mass%]	MgO量 [mass%]	Na ₂ O量 [mass%]
平均	20.4	33.0	60.10	11.85	3.06	1.85	1.72	18.37	1.99
土標準偏差	±0.4	±0.7	±0.16	±0.06	±0.04	±0.02	±0.05	±0.20	±0.05

結論

コア抜き方式や場所に依らず自由水量、空隙量、元素量は同等である。

変動係数(標準偏差÷平均)は全て、均質性の一般的な目安である0.1以下に収まっている。

この事から、

①均質性は極めて高い事を確認できた。

②ボーリング方式では試料が水に濡れて衝撃も加わるが、強度以外に影響は見られない。

(コア抜き方式の差による影響は実処理にとって本質的ではないが、本研究の様に固化体を分析する際には重要な事である。)

③セメント粒子や粉末CS粒子の沈殿や浮上も生じていない。

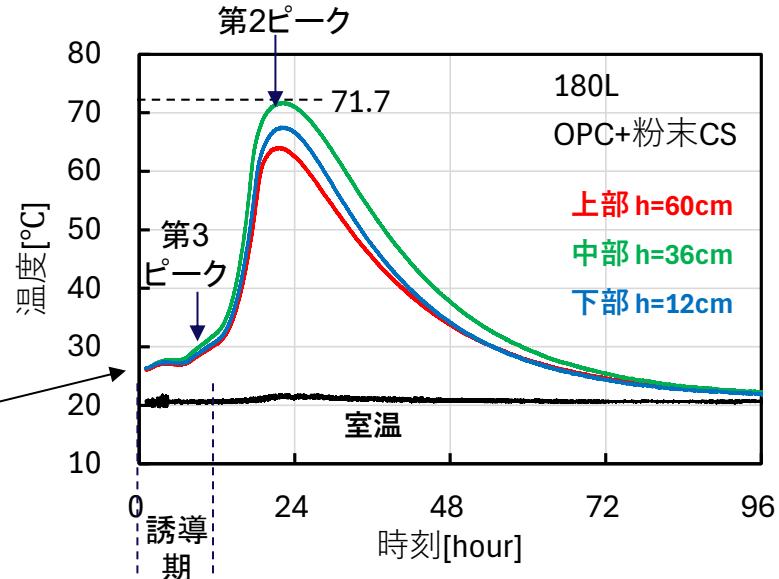
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

2.1.8.2 インドラム方式による固化体の作製 (4) 内部温度の評価(インドラム方式)

結果

インドラム方式で作製した均質180L規模OPC+粉末CS固化体の中心に熱電対を挿し、下からの高さ $h=12, 36, 60[\text{cm}]$ において温度を測定した。(固化体の高さは約70[cm])



固化体作製完了後(混練開始から約60min後)に温度測定を開始しているため、混練開始直後に現れる第1ピークは測定していない。

結論

混練直後の水和によって温度は上昇するものの、27°C(材料の元の温度+7°C)で安定する。その後、誘導期を経てC₃Sなどの反応が活性化する事で最高温度は71.7°Cに達した。

遅延剤のため誘導期は通常よりも長くなっている。

第2ピークが現れる直前の温度上昇は、遅延剤を有さない一般的なセメントの第3ピーク時刻と同時刻に生じているため、遅延剤によって遅延した第2ピークの立ち上がりに第3ピークが埋もれたものと考えられる。

すなわち、遅延剤によって第2ピークは遅延したが、第3ピークは遅延しなかった事が判る。

第2ピークだけが遅延した事で、順序が逆になって第3ピークの後に第2ピークが現れている。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

2.1.8.2 インドラム方式による固化体の作製 (5) 生成物の評価(インドラム方式)

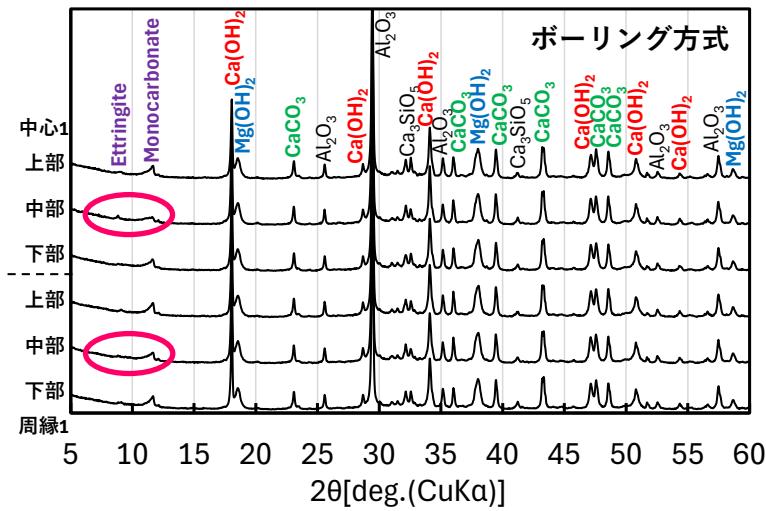
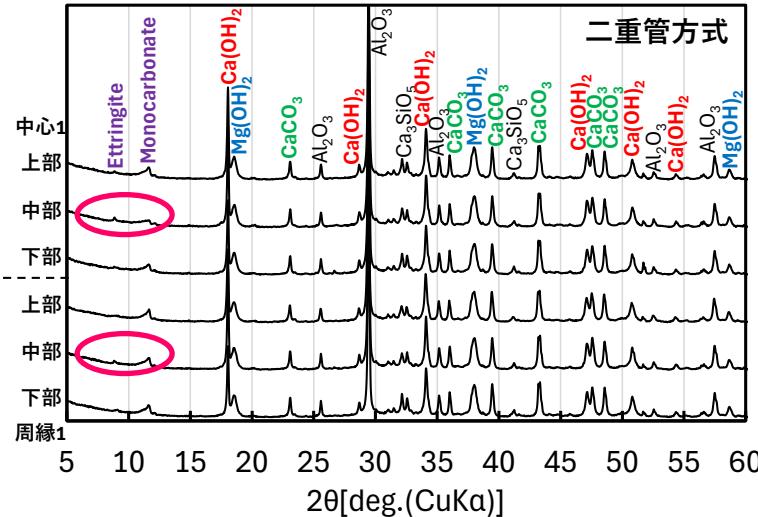
結果

インドラム方式で作製した均質180L規模OPC+粉末CS固化体から、コアを採取した。

二重管方式とボーリング方式で採取した中心コア1と周縁コア1の合計4本に関し、

上・中・下部から試料を切り出し、材齢28dで水和停止してから構成鉱物相を分析した。(コア1のみ)

(なお、内部標準物質として試料に Al_2O_3 を添加したため、試料には元来含まれない Al_2O_3 も検出されている。)



結論

二重管orボーリング、中心or周縁、上・中・下部によって構成鉱物の種類に差は殆ど見られない。

CaCO_3 と Na_2CO_3 から CO_3^{2-} が供給されるため、モノカルボネート系水和物が生成している。

中部はエトリンガイトのピークが低く、反応熱の高温で一部が分解されたと考えられる。

中部以外に影響は殆ど見られない。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

2.1.8.3 アウトドラム方式による固化体の作製 (1) 実規模固化体の作製(アウトドラム方式)

インドラム方式で固化体作製に成功した配合を用いて、アウトドラム方式で固化体の作製を試みた。

粉末CS:水=30:10.75(質量比) OPC:水=35:12.25(質量比)

(水粉体比=0.36)で

混練した粉末CSペースト

(水セメント比=0.35)で

混練したOPCペースト

粉末CSペーストに対してOPCペーストを投入し、混練終了。軸に混練物は付着しているが、ダマは付いていない。



OPCペースト

混練槽を持ち上げた後、混練槽下孔を開放してドラム缶内に流下させようとしたが、全く流下しなかった。

混練中に問題は生じず、均質に見える固化体を作製できた。

しかし、ドラム缶へ流下させるために混練槽の下孔を開放した所、直前まで混練機で十分に混練可能であったにも拘らず、混練槽から全く流下せず、固化体を作製できなかった。

OPCを含むペーストは一般的に流動開始に必要な応力(降伏応力)が大きい性質を持ち(チキソトロピー性)、混練機で強い力をかけた際は流動するが、自重程度の圧力では流動しない流体であるためと考えられる。

すなわち、インドラム方式では $OPC+グルコン酸+酒石酸=35:0.079:0.079$ (質量比)で十分であったが、流下工程があるアウトドラム方式では遅延剤量を増やした配合にすべきだと明らかになった。

→遅延剤量を2倍にしてチキソトロピー性を緩和し、固化体作製が可能か検証する。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

2.1.8.3 アウトドラム方式による固化体の作製 (2) 実規模固化体の作製(アウトドラム方式)

OPC+粉末CS+水+グルコン酸+酒石酸=35:30:23:0.158:0.158(質量比)として180L固化体を作製した。

粉末CS:水=30:10.75(質量比)

(水粉体比=0.36)で

混練した粉末CSペースト

(混練に約20min)

OPC:水=35:12.25(質量比)

(水セメント比)=0.35で

混練したOPCペースト

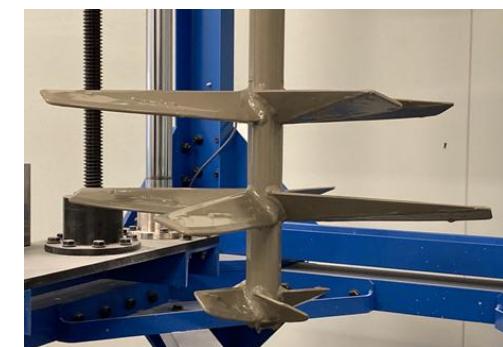
(混練に約20min)



粉末CSペーストに対して
OPCペーストを投入し、混練して均質化

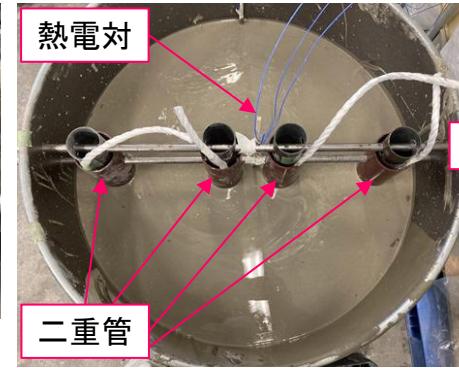


混練終了。軸に混練物は付着しているが、
ダマは付いていない。



混練槽を持ち上げた後、
下孔を開放し、ドラム缶に流下。45min経過。全体では65min経過。
5min以内に打設終了。

遅延剤水溶液とOPCの混合から
打設直後の未硬化固化体。



二重管の挿入。
温度測定用の熱電対の設置。



遅延剤量を2倍とする事で、高い流動性を維持する事が可能になった。
チキソトロピー性が緩和され、固化体の作製に成功した。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

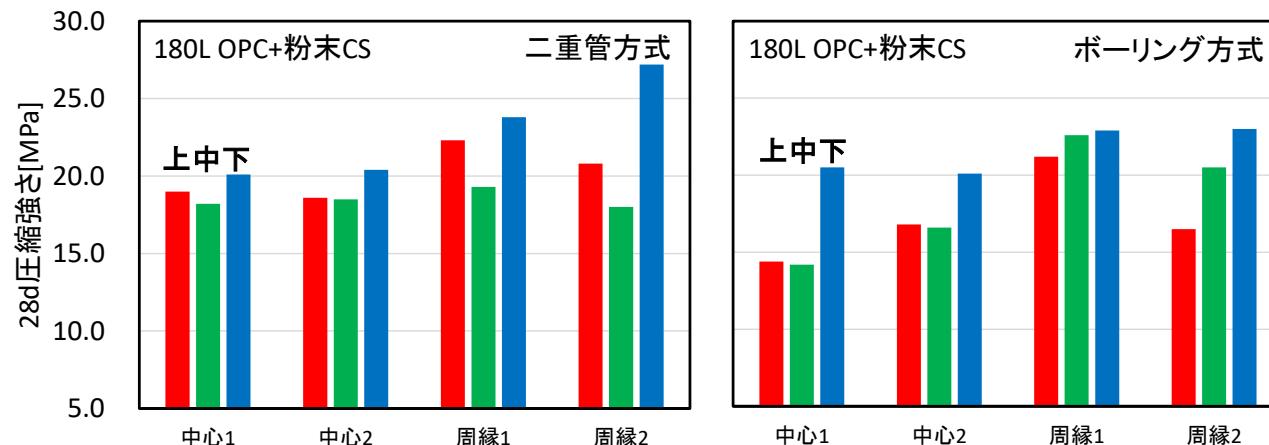
2.1.8.3 アウトドラム方式による固化体の作製 (3) 強度の評価(アウトドラム方式)

結果

アウトドラム方式で作製した均質180L規模OPC+粉末CS固化体から、コアを採取した。

二重管方式とボーリング方式で中心1, 2と周縁1, 2から採取した合計8本のコア。

上・中・下部から $\phi 5\text{cm} \times h10\text{cm}$ の試料を合計24個切り出し、材齢28dで圧縮強さを測定した。



結論

コア抜き方式や場所で強度に差はあるが、場所に依らず10.0[MPa]を超える高い強度が得られ、強度の面で問題は無いと評価できる。(一般的に、最低限1.47[MPa]、保守的には5.0[MPa]が要求される。)

なお、二重管方式とボーリング方式で比較すると、ボーリング方式で採取したコアの強度は低い傾向であり、コア抜きにおける衝撃の影響が考えられる。

したがって、強度の観点では二重管方式の方が真値に近い値を測定できると考えられる。
(コア抜き方式の差による影響は実処理にとって本質的ではないが、本研究の様に固化体を分析する際には重要な事である。)

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

2.1.8.3 アウトドラム方式による固化体の作製 (4) 均質性の評価(アウトドラム方式)

結果

アウトドラム方式で作製した均質180L規模OPC+粉末CS固化体から、コアを採取した。

二重管方式とボーリング方式で中心1と周縁1から採取した合計4本のコアの上・中・下部から試料を切り出し、材齢28dで自由水量、空隙量、元素量を評価した。

自由水量は105°C乾燥法、空隙量は水銀圧入法、元素量は蛍光X線分析(XRF)で測定した。

12箇所の平均と標準偏差から均質性を評価した。

ただし、元素量は酸化物換算で計算し、試料中の水や炭酸などの揮発物質を除去して考える。

180L アウトドラム OPC+粉末CS	自由水量 [mass%]	空隙量 [vol.%]	CaO量 [mass%]	SiO ₂ 量 [mass%]	Al ₂ O ₃ 量 [mass%]	Fe ₂ O ₃ 量 [mass%]	SO ₃ 量 [mass%]	MgO量 [mass%]	Na ₂ O量 [mass%]
平均	20.6	31.7	60.19	12.16	3.21	1.94	1.69	17.76	2.06
土標準偏差	±1.9	±1.6	±0.44	±0.15	±0.06	±0.04	±0.29	±0.46	±0.21

結論

コア抜き方式や場所に依らず自由水量、空隙量、元素量は同等である。

ただし、SO₃量とNa₂O量に関しては変動係数(標準偏差÷平均)が一般的な目安である0.1を上回る。

SO₃量の変動係数は0.173、Na₂O量の変動係数は0.104。

平均値はインドラム方式と同等だが、標準偏差はインドラム方式よりも大きい。

この事から、

①軽度の材料分離が生じる事を確認できた。アウトドラム方式は遅延剤量が多いため、硬化が遅くなり、硬化までの間に材料分離が生じたと考えられる。

(ただし、自由水量や空隙量、他の元素に関しては変動係数が小さいため、固化体の健全性を損なう程の材料分離ではない。)

②ボーリング方式では試料が水に濡れて衝撃も加わるが、強度以外に影響は見られない。

(コア抜き方式の差による影響は実処理にとって本質的ではないが、本研究の様に固化体を分析する際には重要な事である。)

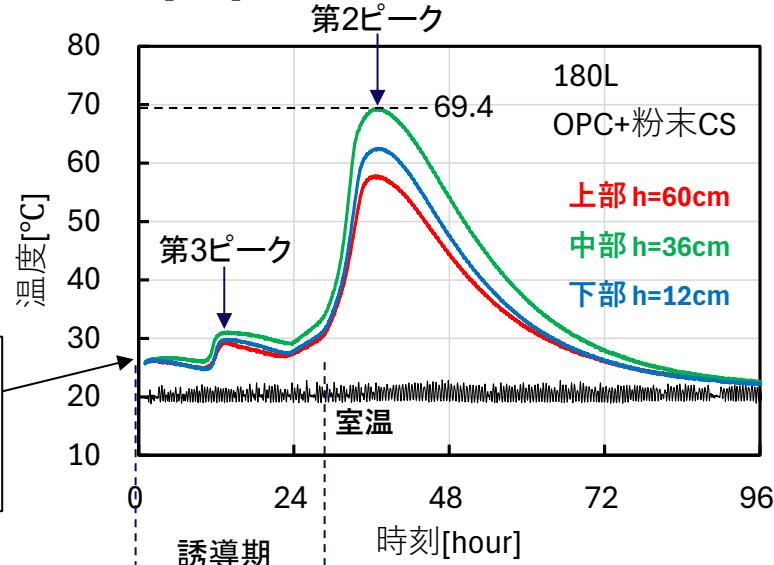
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

2.1.8.3 アウトドラム方式による固化体の作製 (5) 内部温度の評価(アウトドラム方式)

結果

アウトドラム方式で作製した均質180L規模OPC+粉末CS固化体の中心に熱電対を挿し、下からの高さ $h=12, 36, 60[\text{cm}]$ において温度を測定した。(固化体の高さは約70[cm])



固化体作製完了後(混練開始から約60min後)に温度測定を開始しているため、混練開始直後に現れる第1ピークは測定していない。

結論

混練直後の水和によって温度は上昇するものの、27°C(材料の元の温度+7°C)で安定する。

その後、誘導期を経てC₃Sなどの反応が活性化する事で最高温度は69.4°Cに達した。

インドラム方式と比較すると、遅延剤を2倍にした事で最高温度の到達時刻が遅延した。

インドラム方式は71.7°Cが最高温度であり、遅延剤量は異なるが温度は同等であった。したがって、遅延剤量を変えると反応時刻は変化するが反応自体は変わらないと考えられる。

遅延剤のため誘導期は通常よりも著しく長くなっている。

P.36と同様に、第2ピークは遅延したが、第3ピークは遅延していない。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化 2.1.8 五次検討 (180L規模試験)

2.1.8.3 アウトドラム方式による固化体の作製 (6) 生成物の評価(アウトドラム方式)

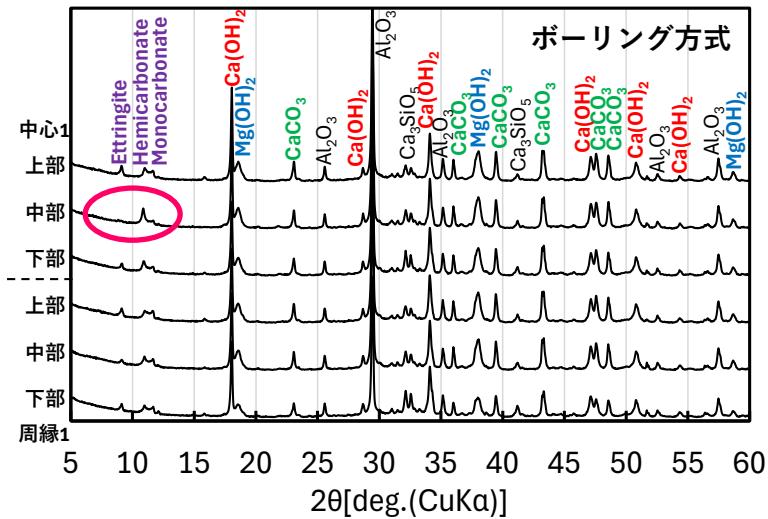
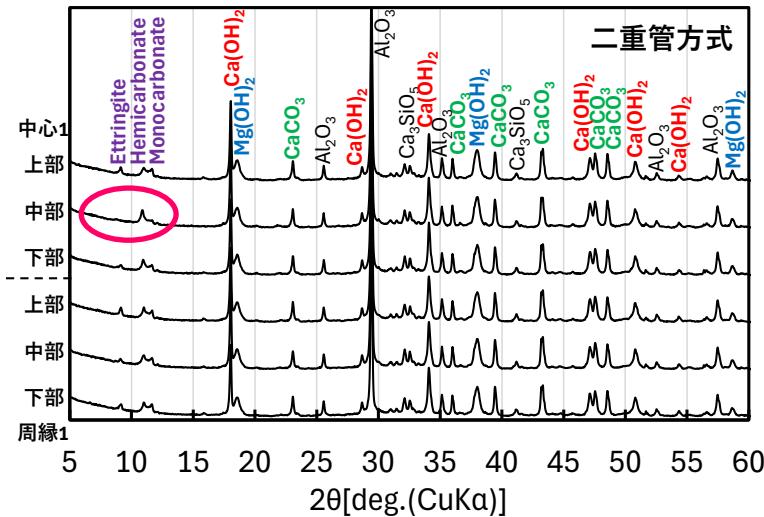
結果

アウトドラム方式で作製した均質180L規模OPC+粉末CS固化体から、コアを採取した。

二重管方式とボーリング方式で採取した中心コア1と周縁コア1の合計4本に関し、

上・中・下部から試料を切り出し、材齢28dで水和停止してから構成鉱物相を分析した。(コア1のみ)

(なお、内部標準物質として試料に Al_2O_3 を添加したため、試料には元来含まれない Al_2O_3 も検出されている。)



結論

二重管orボーリング、中心or周縁、上・中・下部によって構成鉱物の種類に差は殆ど見られない。
 CaCO_3 と Na_2CO_3 から CO_3^{2-} が供給され、モノカーボネート系水和物とヘミカーボネートが生成している。

中心コア中部はエトリンガイトのピークが低く、反応熱の高温で一部が分解されたと考えられる。
 中心コア中部以外に影響は殆ど見られない。

(インドラム方式とアウトドラム方式でヘミカーボネートの有無が異なる理由は不明であるが、ヘミカーボネートは CO_3^{2-} を含むセメントにおいてモノカーボネートと同様に自然に生成し得る水和物であり、固化体の健全に悪影響を及ぼすものではない。)

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.1 炭酸塩スラリーのセメント系均質固化

2.1.9 成果のまとめ

成果

OPC+粉末CS系における急結現象のメカニズムを明らかにした。

急結の原因物質は Na_2CO_3 である。 Na_2CO_3 がセメント中の石膏を溶解させる事で、石膏が C_3A の水和反応を抑制する機能が喪失し、 C_3A の水和反応が加速して多量のモノカルボネート系水和物を生成する事で急結が生じる。なお、この際に C_3S 、 C_2S の水和反応も促進され、流動性を低下させるが急結を起こす程度ではない。多量生成する水和物は、正確には通常のモノカルボネートではなく、Naを含んでおり結晶度が低く、通常とは少し異なる性状を持つ。

急結を抑制して流動性を制御する方法を確立した。

遅延剤としてグルコン酸と酒石酸を使用するとOPC+粉末CS系の急結を抑制できる。

遅延剂量を変化させた結果、OPC:グルコン酸:酒石酸を35:0.079:0.079(質量比)にする事で急結を抑制して20L固化体を作製できた。ただし、遅延剤には流動性向上効果もあり、過度な流動性で材料分離などが生じる可能性を見出した。そこで水量を変化させた所、

OPC:粉末CS:水=35:30:23(質量比)にすると急結の抑制と適度な流動性を両立できると判った。

開発した実規模混練機によってインドラム方式・アウトドラム方式で180L固化体を作製した。水粉体比0.35で粉末CSペーストを作製し、水粉体比0.36で遅延剤を添加したOPCペーストを作製して、二つのペーストを混合する方法とすると、粉塵の飛散を抑制できた。

OPC:粉末CS:水:グルコン酸:酒石酸はインドラム方式で35:30:23:0.079:0.079(質量比)、アウトドラム方式で35:30:23:0.158:0.158(質量比)にすると良い事が判った。

作製した固化体は高い強度を有した。インドラム方式で作製した固化体は均質性が極めて高い。アウトドラム方式で作製した固化体は僅かに均質性が低いものの、問題とならない程度である。固化体内の最高温度は約70°Cに達し、XRDの結果からすると僅かな熱変質が見られた。

2.1の目的

- 1:セメントに粉末CSを混合した際に生じる急結のメカニズムを解明する。
- 2:急結の抑制方法を見出す。
- 3:実規模固化体を作製・分析し、適切な固化体を作製可能な条件を見出す。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化
P.46~87

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.1 スクリーニングの検討方針

2.2の目的

- 1: AAMで粉末CSを固化する際の配合と物性の関係を明らかにする。
- 2: AAMで粉末CSを固化する際に最適な配合を抽出する。
- 3: 実規模固化体を作製・分析し、適切な固化体を作製可能な条件を見出す。

120cc一次スクリーニング

粉末CSを30mass%とし、母材種類、母材量、混練溶液の液相組成*を変化させ、均質固化体を作製する。

- ①混練直後の流動性・②凝結性・③材齢7dの強度・④安定性を調べる。

①～④が基準を満たす配合を抽出する。

(*本研究では、混練溶液のSi濃度とNa濃度を合わせて「液相組成」と呼ぶ。)

3.5L二次スクリーニング

一次スクリーニングで抽出した配合を用いて、均質固化体を作製する。

- ①混練開始から60min経過するまでの流動性の変化を調べる。(②材齢28dの強度も念の為に確認する。)

流動性が低下しない配合を抽出する。

18L三次スクリーニング

二次スクリーニングで抽出した配合を用いて、インドラム方式で均質固化体を作製する。

固化体の中心と周縁からコアを抜き、コアの上・下部から試料を採取する。

- ①強度を確認し、均質性を評価する。

総合的に考えて最適な配合を抽出する。

(混練物の量が少なく、インドラム方式とアウトドラム方式の差が小さいため、18L三次スクリーニングではアウトドラム方式を省略した。)

190L最終スクリーニング:(実規模)

三次スクリーニングで抽出した配合を用いて、インドラム方式とアウトドラム方式で均質固化体を作製する。

固化体の中心と周縁からコアを抜き、コアの上・中・下部から試料を採取する。

- ①強度を確認し、②自由水量・③元素量・④細孔径分布から均質性を評価する。⑤内部温度も調べる。
- 規模の影響を調べ、適切な固化体か確認して、適切な均質固化体を作製するための条件を提示する。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.2 固化体に要求される性能の基準値

既往の研究^{*}では「①固化前の流動性」、「②固化中の凝結性」、「③固化後の強度」が重要視されており、一定の基準以上の性能を持つ固化体でなければ廃棄物処理には適さない。

本研究は上記の3つの性能に加えて「④固化後の安定性」の指標として「固化後の固化体の外観」を評価した。外観を評価対象とした研究例は少ないのが現状である。

本研究の目的は、所定の基準以上の性能を持つ実規模固化体(ドラム缶サイズ)が作製可能な条件(配合や作製方法)を見出す事である。(インドラム方式orアウトドラム方式など固化体の作製方法によって最適な配合は異なる可能性も考えられる。)
所定の基準以上の性能を持つ固化体の作製要件を見出すためには、配合を変化させつつ固化体を作製し、固化体の性能を評価していく必要がある。

検討すべき配合数が多いため、実規模で配合を変化させつつ固化体を作製する事は非合理的である。
そこで本研究は、先ず小規模で配合を変化させつつ多数の固化体を作製し、所定の性能を持つ固化体が作製可能な配合を抽出する。=120cc一次スクリーニングと3.5L二次スクリーニング

なお、同じ配合であっても小規模と実規模で性能は変化してしまう可能性がある。

したがって、**実規模で必要な性能よりも保守的な基準を一次・二次スクリーニングでは適用する。**

一次・二次スクリーニングで適切な配合を抽出した後は、約10種類の配合を絞って18L固化体を作製し、基準以上の性能を持つ実規模固化体が作製可能と考えられる配合を決定する。
=18L三次スクリーニング
最終的に、三次スクリーニングの決定配合で190L固化体を作製し、性能を確認する。=190L最終スクリーニング

既往の研究^{*}では様々な観点から性能の基準が設定されているが、研究ごとに基準が異なる例も多い。
本研究では既往の研究^{*}を参考に合理的・保守的な観点から基準を設定した。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.1 混練物の流動性 (1) 流動性の測定方法

固化体作成時に重要視されている性質の一つとして「固化前の流動性」が挙げられる。

流動性の評価方法としてはJ14漏斗流下試験が一般的であり、漏斗底の孔を閉じてからペーストを漏斗内に充填し、孔を開放してペーストが流下しきるのに要する時間(J14流下時間)で流動性が評価される。

しかし、J14漏斗流下試験は材料の消費量(700mL)が多く、器具洗浄などの手間から必要時間も長く、流下終了を目視で判断して時間計測するため測定誤差も比較的大きいと言われる。

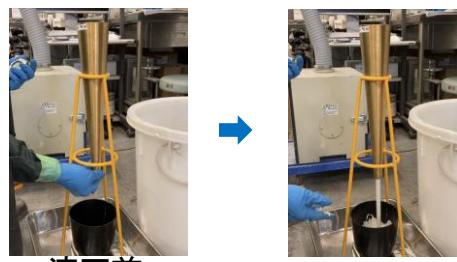
また、実規模均質固化体の作製法として、アウトドラム方式は混練機内で混練した材料を大口径の固化容器に流し込み、インドラム方式は固化容器内で混練した材料をそのまま容器内で固化する。

したがって、「狭い隙間における流れやすさ」=「J14流下時間」の重要度は低く、アウトドラム方式の均質固化では「容器内におけるペーストの広がりやすさ」が重要と考えられる。(インドラム方式ではそれすら重要度が低い。)

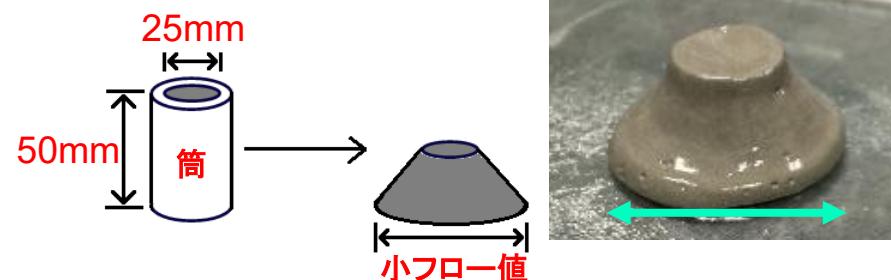
そこで本研究は、流動性の評価方法として既往の研究^{*}で使用例がある「小フロー試験」を用いた。

筒内にペーストを充填した後、筒を真上に引き上げてペーストを自重で崩壊させ、広がり(=小フロー値)で流動性を評価する。広がった直径は、直交する適当な2方向に測定して、平均値を小フロー値とした。

小フロー試験は材料の消費量(30mL)が少なく、簡便・迅速な方法である。



J14漏斗流下試験: 流下時間が短いほど流動性は高い。
(値の高低と性能の高低が逆である事に注意。)



小フロー試験: 小フロー値が大きいほど流動性は高い。
(値の高低と性能の高低が同じ。)

**表示色:
 良=小フロー値110mm以上
 可=小フロー値90~109mm
 不可=小フロー値89mm以下
 または急結

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.1 混練物の流動性 (2) 流動性の基準

議論

既往の研究^{*}では、J14流下時間が4.0s以下ならばアウトドラム方式の均質固化に適していると言われ、J14流下時間と小フロー値の相関を求める「J14流下時間=4.0s以下」に相当する値はセメント系が「小フロー値=80mm以上」、AAM系が「小フロー値=110mm以上」とされている。

しかし、セメントとAAMで基準が異なる事からすると、J14流下時間と小フロー値の相関はサスペンションを構成する母材や廃棄物の種類に依って変化すると考えられる。

また、混練機の混練力次第で適用可能な流動性の範囲は変化すると考えられ、インドラム方式かアウトドラム方式かによっても適用可能な流動性の範囲は異なると考えられる。

そのため、均質固化に適した小フロー値が何mmであるか、基準設定には議論の余地がある。(インドラム方式は固化容器内で材料を混練して固化するため容器へ流し込む工程が無く、流動性が低くても固化体の作製が可能と考えられる。すなわち、固化体の作製方法によって基準は異なっても構わない。)

ここで、本研究で用いた小規模混練機では、概ね小フロー値が90mm未満になると混練機への負担が強くなつて固化体の作製が困難になる事を確認している。

加えて、本研究で用いた中規模混練機では、小フロー値が92mmの配合においてもインドラム方式で18L固化体が作製可能である事を確認している。(実験結果を参照)

したがつて、本研究は「小フロー値=90mm以上」を基準の一つに設定する。

物性は「良」「可」「不可」の三段階で評価される事が多いため、二つ目の基準も設定する。二つ目の基準は、既往の研究^{*}を参考に「小フロー値=110mm以上」とする。

小フロー値は、110mm以上を「良」、90~109mmを「可」、89mm以下を「不可」とする**。
 (「急結」に関してはP.58を参照。)

結論

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.2 混練物の凝結性 (1) 凝結性の測定方法

固化体作成時に重要視されている性質の一つとして「固化中の凝結性」が挙げられる。

固化し始めるまでの時間(始発時間)が短すぎると、混練中・処理中に固化して問題となりうる。

一方、固化し終えるまでの時間(終結時間)が長すぎると、輸送可能になるまで時間を要する。

混練した固化材料を容器に詰め、針を刺した時の深さなどから始発時間と終結時間を測定する。

(「JIS R 5201:2015」に規定された方法。)



凝結時間の測定装置

測定

始発に達するか、もしくは420min経過するまで測定した。

混練から420min以内に始発に達しなかった場合は始発時間を「420<」と表記する。

終結時間に関しては、混練から24h後に試験を行い、終結しているか確認する。

したがって、「24h時点で終結」か「24h時点で未終結」かだけ判定する。

***表示色:
 良=始発時間420min以上かつ24h時点で終結
 可=始発時間300~419minかつ24h時点で終結
 不可=始発時間299min以下かつ24h時点で終結
 不可=始発時間に依らず、24h時点で未終結

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.2 混練物の凝結性 (2) 凝結性の基準

議論

既往の研究*では3種類のAAM母材(M, MB20, MB40)を用いて、廃棄物が無い小規模固化体を作製し、物性が優れる配合を代表配合として抽出している。

廃棄物を含まず母材のみを固化させた際に始発時間が最も早いのはMB40の230minである。この値は廃棄物を含まない純粋なAAMの特性が持つ一種の基準であるため、廃棄物を含むAAMも始発時間が230min以上であれば許容されると言える。

ただし、始発時間の測定では10min前後の誤差が考えられ、60minの倍数にする事でデータの整理も容易になるため、240minが基準の一つとして妥当と考えられる。

また、廃棄物を含まず母材のみを固化させた際に始発時間が最も遅いのはMの360minである。したがって、360minも基準の一つとする事が有用と考えられる。

しかし、固化体規模が増大すると固化体に反応熱が溜まり固化反応が促進されると考えられる。すなわち、固化体の規模が増大すると始発時間は早くなるおそれがある。

240min,360minは小規模検討に基づく値であり、そのまま本研究に適用する事は好ましくない。反応熱が溜まる実規模で確実に凝結性が担保される様に本研究の120cc一次スクリーニングは保守的な基準を用いる事とし、既往の研究から導出した値を60min延ばして300min,420minを基準とする。

終結時間は、既往の研究**に則り、混練から24h経過時点で終結しているか否かを評価する。

始発時間は、420min以上を「良」、300~419minを「可」、299min以下を「不可」とする***。

ただし、始発時間に依らず、混練から24h時点で未終結ならば「不可」とする。

(なお、「始発時間=299min以下」かつ「24h時点で未終結」の配合は本研究に無く、表示が赤色か白色かで競合は生じない。)
 (「急結」に関してはP.58を参照。)

*[IRID]平成29年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業」に関する補助事業(第一次公募、固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発(先行的処理手法及び分析手法に関する研究開発))

**[IRID]平成29・30年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業」に関する補助事業(第一次公募、固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発)など

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

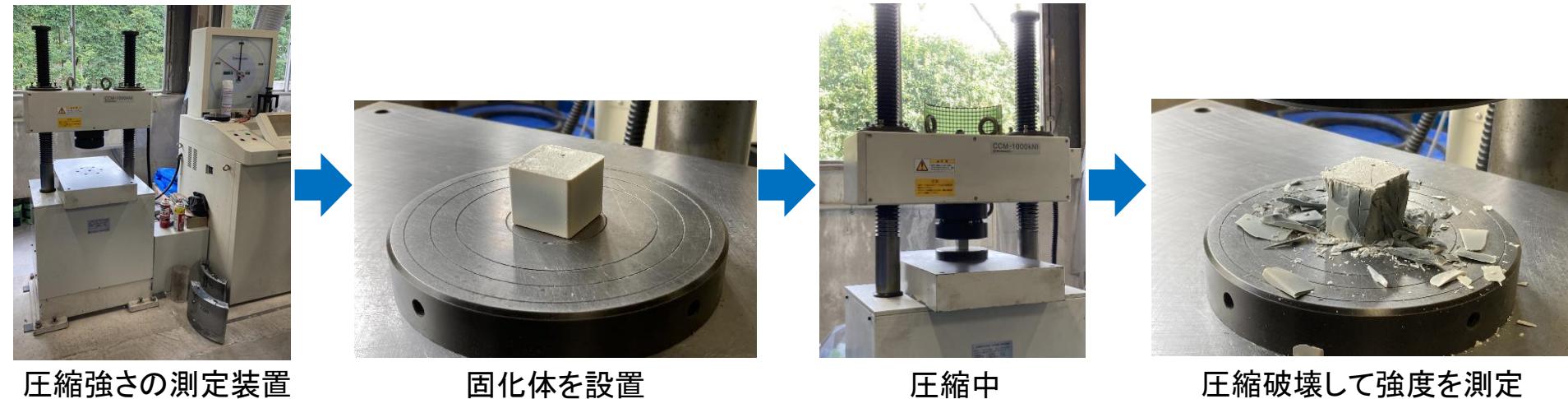
2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.3 固化体の強度 (1) 固化体強度の測定方法

固化材料の性質として重要視されているものの一つが「固化後の強度」である。

保管時の荷重に耐えるために固化体には強度(圧縮強さ)が求められる。

本研究の小規模試験では、**3.5×3.5×3.5cm**の固化体を作製し、材齢7dで圧縮破壊して耐荷重から**「7d圧縮強さ」**を測定した。



2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.3 固化体の強度 (2) 固化体強度の基準

議論

既往の研究*では「圧縮強さ=1.47MPa以上」と「圧縮強さ=5.0MPa以上」が基準として用いられている。

1.47MPaは廃棄物固化に関する研究における下限値として広く知られており、環境庁(当時)の告示における産業廃棄物の埋立処分の基準に基づく値とされる。

一方の5.0MPaは保守的な値であって、設定根拠は明確でないが1.47MPaの概ね3倍かつキリの良い数字という事で設定されたと考えられる。

強度は材齢によって変化するが、材齢7dもしくは28dで評価する事が一般的である。

材齢28dの強度で評価すると測定結果が判明するまでに打設から28dを要するため、迅速な評価としては材齢7dの強度を基本的に用いる事が好ましい。

ただし、一般に材齢7dの方が低強度であるため、材齢7dの強度を用いると保守的な判断となる。したがって、「7d圧縮強さ=1.47MPa以上」と「7d圧縮強さ=5.0MPa以上」が基準の候補と考えられる。

しかし、同じ配合であっても実規模の強度は小規模の強度と異なる可能性がある。

既往の研究**によると固化体規模の増大で内部に反応熱が溜まって反応が活性化するため強度は増大する傾向であるが、固化体規模が強度に与える影響は不明確な部分が残る。

実規模で確実に1.47MPaの強度を担保するために、本研究の120cc一次スクリーニングでは保守的な基準とし、5.0MPaと10.0MPaを基準として採用する事にした。

7d圧縮強さは、10.0MPa以上を「良」、5.0~9.9MPaを「可」、4.9MPa以下を「不可」とする***。

結論

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.4 固化体の安定性の測定方法と基準

AAMの中には材齢の進行に伴って固化体の外観に変化を生じるものがあり、安定性が低い事を意味する。本研究では外観変化を鱗片化・ひび割れ・白華の3種類に分類した。

固化体外観の例	問題なし	鱗片化(Scale)	ひび割れ(Crack)	白華(Efflorescence)
				

鱗片化は固化体上面が剥離する現象であり、既往の報告例が殆ど見られない。

ひび割れは固化体の表面に生じ、AAMでは良く知られた現象である。

白華は炭酸ナトリウムが析出する現象であり、通常は固化体上部のみに析出する。

凝結試験用に作製したΦ35mm × h20mmの固化体を20°Cの開放空間で養生した。

材齢28~34dの期間に外観を観察して、「4weeks外観」として評価した。

本研究は判定基準を設けて、「鱗片化」「ひび割れ」「白華」を0~9の10段階の指数で評価した。

0は外観変化の兆候が全く見られない事を意味する。

1は外観変化の兆候が見られるものの固化体の品質として許容可能な範囲と考えられる事を意味する。

2~9は現状において許容不可と考えられる事を意味する。(固化体作製後の処理次第で許容可能となる事も考えられる。)

指数1以上の外観変化が生じない時は青色●、指数1の外観変化のみの時は黄色●、指数2以上の鱗片化の時は灰色●、指数2以上のひび割れの時は赤色●、指数2以上の白華の時は白色○で表示する。

複数の外観変化が生じた場合は複数の指数を併記するが、白華が生じた時はひび割れと鱗片の有無に拘らず必ず白色○とし、白華は無いものの割裂が生じた時は鱗片の有無に拘らず必ず赤色●とする。

固化体が青黒くなる変化も存在するが、高炉スラグ中の微量な金属イオンによる自然な呈色であり、高炉スラグを含んだセメントにおいても発生する無害な現象であるため、評価しない。空気中の酸素で金属イオンの価数が変化し、呈色はいずれ消失する。呈色も消色も、固化体の物性に対する影響は無いと考えられる。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.5 固化体の鱗片化(Scale)の基準

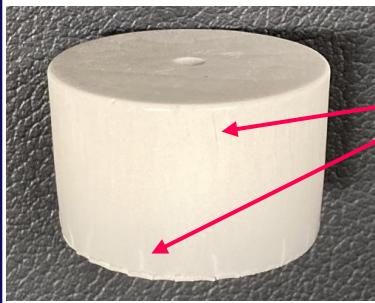
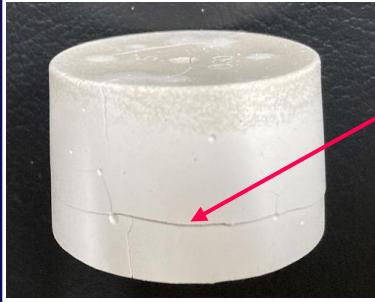
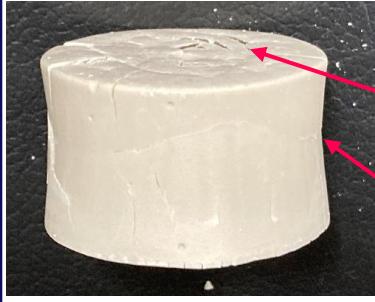
鱗片化指 数	固化体外観の例	鱗片化指 数	固化体外観の例	鱗片化指 数	固化体外観の例
 S1 鱗片模様はあるが、固化体本体との間に隙間は全く無く、剥がれそうにはない。許容可能と考えられる。		 S4 鱗片が剥がれ始めている。ただし、露出した下地の面積は5%以下。		 S7 鱗片が剥がれ、露出した下地の面積は40%程度。	
 S2 剥がれそうな鱗片が僅かに存在する。許容できない最低ライン。		 S5 鱗片が剥がれている。露出した下地の面積は10%程度。		 S8 鱗片が剥がれ、露出した下地の面積は60%程度。	
 S3 剥がれそうな鱗片が固化体上面の全体に存在する。鱗片下の固化体本体は上から見えない。		 S6 鱗片が剥がれ、露出した下地の面積は20%程度。		 S9 鱗片が剥がれ、ほぼ全ての下地が露出している。	

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.6 固化体のひび割れ(Crack)の基準

ひび割れ指數	判定基準
● C1	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大のひび割れが1mm未満の長さ。
● C2	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大のひび割れが1mm以上2mm未満の長さ。
● C3	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大のひび割れが2mm以上3mm未満の長さ。
● C4	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大のひび割れが3mm以上4mm未満の長さ。
● C5	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大のひび割れが4mm以上5mm未満の長さ。
● C6	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大のひび割れが5mm以上6mm未満の長さ。
● C7	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大のひび割れが6mm以上。しかし、ひび割れの隙間は開いていない。
● C8	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大のひび割れが6mm以上。ひび割れの隙間の幅長を目視で確認可能。
● C9	Φ35mm × h20mmの固化体が、ひび割れて小片に分割され、小片ごとに収縮率が異なるため変形もしている。

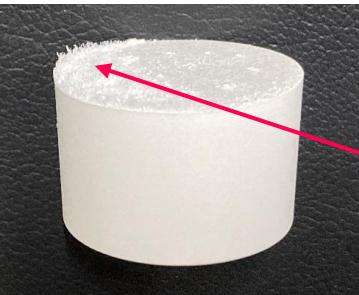
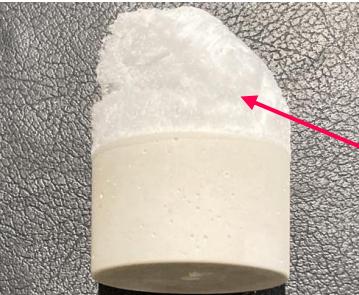
ひび割れ指數	固化体外観の例
C7	 ひび割れ
C8	 ひび割れ
C9	 ひび割れ 変形

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.7 固化体の白華(Efflorescence)の基準

白華指 数	判定基準
● E1	Φ35mm × h20mmの固化体表面に白色化した部分は存在するが、1mm未満の長さに留まる。
○ E2	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大の白華が1mm以上2mm未満の長さ。
○ E3	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大の白華が2mm以上3mm未満の長さ。
○ E4	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大の白華が3mm以上4mm未満の長さ。
○ E5	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大の白華が4mm以上5mm未満の長さ。
○ E6	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大の白華が5mm以上6mm未満の長さ。
○ E7	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大の白華が6mm以上7mm未満の長さ
○ E8	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大の白華が7mm以上8mm未満の長さ。
○ E9	Φ35mm × h20mmの固化体に生じた最大の白華が8mm以上の長さ。

白華指 数	固化体外観の例
E1	 白色化
E3	 白華
E9	 白華

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.8 固化体の物性基準 まとめ

一次スクリーニングの目的は、以下の全物性が「良」か「可」である配合を抽出する事である。

基準	流動性	凝結性		強度	安定性
AAM均質 120cc規模	小フロー値 [mm]	始発時間 [min]	24hで 終結?	7d圧縮強さ [MPa]	4weeks 外観
良	110～	420～	○	10.0～	指数が全て0(A0と表記)
可	90～109	300～419		5.0～9.9	指数の最大値が1*
不可	～89 or急結	～299 or急結	x	～4.9	鱗片化指数が2以上 ひび割れ指数が2以上 白華指数が2以上
		24h未終結			

*複数の外観変化が同時に発生しても、各々の外観指数が1以下ならば「可」と判定する。

なお、混練開始から5min以内に流動性が失われた場合は、小フロー値・始発時間を「急結」と判定した。「急結」した場合、固化体作製ができないため終結時間・7d圧縮強さ・4weeks外観は測定不可と表示する。

注:これらの基準は合理的に設定されているが、基準の設定自体が研究途上であり、絶対的不变ではない。例えば、流動性が89mm以下であっても混練機のトルク次第で固化体が作製可能となる可能性は考えられる。固化体の作製方法などによって基準は変わり得る。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.9 検討方針

方針

MB20やMB40を用いたAAM系均質固化体の配合は、5つのパラメータで決定される。

本研究は、「母材種類」、「母材の質量分率」、「粉末CSの質量分率」、「混練溶液のケイ酸濃度(Si濃度)」、「混練溶液のナトリウム濃度(Na濃度)」を5つのパラメータとした。

母材種類はMB20とMB40の2種類とする。

測定に適した流動性を得るため、母材の質量分率は15.0, 17.5, 20.0[mass%]の3通りとする。

既往の研究を参考に、本研究では粉末CSの質量分率=30[mass%]に固定する。

本研究では混練溶液のSi濃度とNa濃度を合わせて「液相組成」と呼ぶ事にし、

Si濃度=u[mol/L]かつNa濃度=v[mol/L]の際に液相組成を(u, v)で表す。

液相組成(u, v)は(2.0, 5.0), (2.5, 4.0), (2.5, 5.0), (2.5, 6.0), (3.0, 4.5), (3.0, 6.0), (3.0, 7.5), (3.5, 5.25), (3.5, 6.0), (3.5, 7.0), (3.5, 8.0), (4.0, 5.0), (4.0, 6.0), (4.0, 7.0), (4.0, 8.0), (4.5, 6.0), (4.5, 7.0), (4.5, 8.0)の18種類とする。

配合の名前は、母材(母材の質量分率)+CS+(u, v)と表す事にする。

例えば、MB20量が固化体中の20.0[mass%]、粉末CS量が固化体中の30[mass%]固定、

残り50[mass%]の混練溶液のSi濃度が4.0[mol/L]、混練溶液のNa濃度が6.0[mol/L]の配合はMB20(20.0)+CS+(4.0, 6.0)と表記する。

したがって、基本的には $2 \times 3 \times 1 \times 18 = 108$ 通りの配合を検討した事になる。

ただし、母材の質量分率=xの時に液相組成(u, v)で急結が生じた場合、xよりも母材が多い時に液相組成(u, v)は同様に急結する可能性が高いため検討を省略した。

そのため、実際の配合検討数は103通りである。

例：MB20(17.5)+CS+(3.5, 8.0)は急結が生じたため、MB20(20.0)+CS+(3.5, 8.0)は検討を省略。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.10 物性基準を満たす配合

流動性と

凝結性と

強度の表示色:

良

可

不可

安定性の表示色:

良=外観指数が全て0

可=外観指数が全て1以下

不可=鱗片化指数が2以上

不可=ひび割れ指数が2以上

不可=白華指数が2以上

MB20とMB40を母材として、母材量と液相組成を変化させ、合計108種類の配合を検討した。

全物性が「良」or「可」の配合を探した結果、108種類中27種類であった。(P.61参照)

108種類中、一部(24種類)の結果を以下に示す。全物性が「良」or「可」の配合▶は24種類中4種類である。

CS=30mass%	液相組成	母材量 [mass%]	流動性	凝結性		強度	安定性
母材種類	(Si, Na) [mol/L]		小フロー値 [mm]	始発時間 [min]	24hで 終結?	7d圧縮強さ [MPa]	4weeks 外観*
MB20	(2.0, 5.0)	15.0	118	420<	×	1.6	29dS3E9
		17.5	113	420<	×	3.0	29dS2E9
		20.0	102	420<	×	4.1	29dS2E8
	(3.0, 6.0)	15.0	110	420<	○	5.5	28dS3C9
		17.5	108	420<	○	7.7	30dS3E1
		20.0	101	420<	○	8.7	29dS2
	(4.0, 7.0)	15.0	109	420<	○	8.4	28dS1C9
		17.5	107	420<	○	9.8	28dA0
		20.0	97	420<	○	15.8	28dA0
	(4.5, 8.0)	15.0	105	420<	○	9.1	32dC6E1
		17.5	103	420<	○	13.4	32dC8
		20.0	92	420<	○	15.1	32dS1
MB40	(2.0, 5.0)	15.0	123	420<	○	3.7	28dE4
		17.5	121	380	○	4.3	28dS2C5E3
		20.0	113	340	○	8.7	28dC8
	(3.0, 6.0)	15.0	116	420<	○	8.0	29dS4
		17.5	114	420<	○	8.5	29dS2
		20.0	106	420<	○	13.6	29dS2
	(4.0, 7.0)	15.0	109	420<	○	8.0	29dC3
		17.5	107	420<	○	10.3	29dC8
		20.0	102	420<	○	14.5	29dA0
	(4.5, 8.0)	15.0	110	420<	○	9.4	28dC6E1
		17.5	105	420<	○	15.2	28dC5E1
		20.0	98	420<	○	18.9	28dC4

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

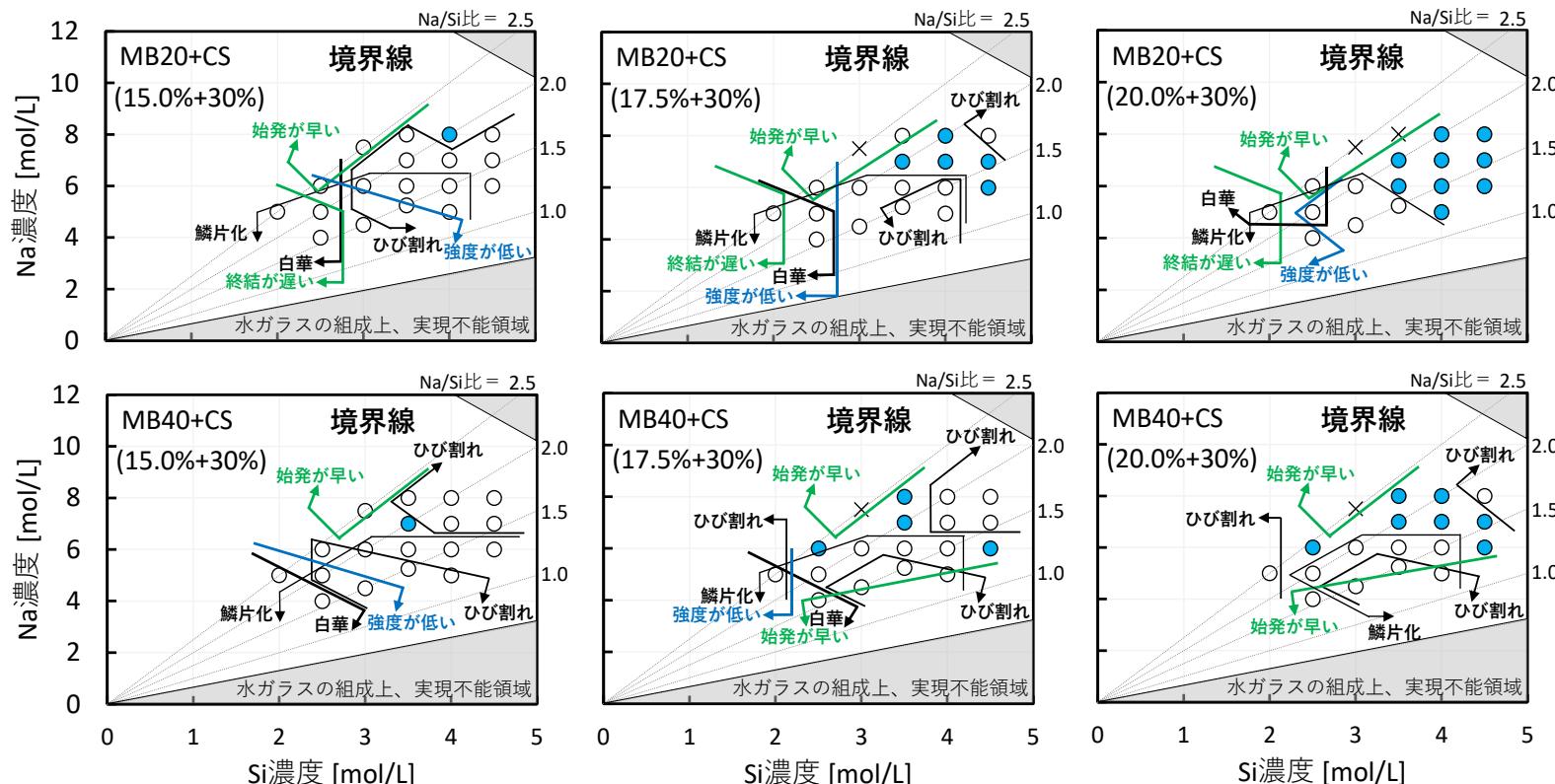
2.2.3 一次スクリーニング (120cc規模試験) 2.2.3.11 一次スクリーニングのまとめ

合計108種類の配合を検討した結果(急結の可能性が高いと判断して検討省略した5配合Xを含む)、
低Si濃度で白華が生じやすく、高Si濃度かつ高Na濃度でひび割れが生じやすいなどの傾向が見られた。
混練直後の流動性・凝結性・強度・安定性の全てが「良」or「可」の配合●を27種類見出した。

✗ 急結の可能性が高いため、一次スクリーニングで検討を省略した配合。

○ 一次スクリーニングで検討し、混練直後の流動性・凝結性・強度・安定性の中に「不可」があったため不適切とした配合。

● 一次スクリーニングを通過し、二次スクリーニングで検討する配合。MB20系の15種類+MB40系の12種類。



2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.4 二次スクリーニング (3.5L規模試験) 2.2.4.1 検討方針

一次スクリーニングを通過した配合は、MB20系が15種類、MB40系が12種類、合計27種類。

これら27種類の配合に関して、二次スクリーニングとして流動性の経時変化が無いか確認する。

(27種類の配合は始発時間が300min以上であるものの、始発時間が十分に遅い事と流動性の経時変化が無い事は同義でない。)

流動性が低下していても凝結試験では検出できないため、流動性の経時変化が無いか確認は必要である。)

既往の研究^{*}によると、実規模インドラム方式は10minの混練時間、実規模アウトドラム方式は30minの混練時間が想定されている。保守的に考えると2倍の裕度を持たせる事が望ましく、最低でも混練開始から60min以内に流動性が変化する事は好ましくない。

そこで、混練終了直後(混練開始から10min後)および混練開始から30, 60min後に流動性を測定し、変化が無いか確認する。測定方法は小フロー試験ではなく、J14漏斗流下試験とする。

(J14漏斗流下試験は試料と時間を浪費するため一次スクリーニングに不適だが、抽出済み配合に対する実施・確認は重要。)

Φ5cm × h10cm固化体を作製し、材齢28dで圧縮破壊して耐荷重から「28d圧縮強さ」も測定・確認する。

(一次スクリーニングでは迅速な抽出のため7d圧縮強さで評価したが、強度は一般的に28dで評価されるため、28d圧縮強さの確認は必要。)

混練の規模は、試験に必要な量や混練機の混練翼と容器の大きさを考慮して3.5Lとする。

基準は以下の表の通りとする。J14流下時間を測定できなかった場合は、「固化」と表示する。

なお、ある配合Aを試験した結果、別の配合Bで固化や流動性の経時変化が生じる可能性が高いと考えられた場合は、配合Bの試験を省略する。

基準	流動性	強度
AAM均質 3.5L規模	J14流下時間 [s]	28d圧縮強さ [MPa]
良	混練後60min以内で、流下時間の増加が10%未満	10.0～
可	混練後60min以内で、流下時間の増加が10%以上20%未満	5.0～9.9
不可	混練後60min以内で、流下時間の増加が20%以上 または固化	～4.9

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.4 ニュースクリーニング (3.5L規模試験) 2.2.4.2 物性基準を満たすMB20系配合

一次スクリーニングを通過したMB20系配合(15種類)に関し、流動性の経時変化と28d圧縮強さを確認した。

流動性と
凝結性と
強度の表示色:
 良
 可
 不可

安定性の表示色:
 良=外観指数が全て0
 可=外観指数の最大値が1

	液相組成	液相Na/Si比	一次スクリーニング (120cc)					二次スクリーニング (3.5L)	
			流動性	凝結性		強度	安定性	流動性	強度
	(Si, Na) [mol/L]	小フローアーク [mm]	始発時間 [min]	24hで 終結?	3.5cm立方体 7d圧縮強さ[MPa]	4weeks 外観	J14流下時間[s] 混練後10→30→60min	Φ5cm×h10cm 28d圧縮強さ[MPa]	
MB20(15.0) +CS+	(4.0, 8.0)	2.00	109	420<	○	11.3	28dA0	4.5→4.4→固化	16.3
MB20(17.5) +CS+	(3.5, 7.0)	2.00	103	420<	○	8.9	28dA0	4.7→4.7→7.1	17.4
	(4.0, 7.0)	1.75	107	420<	○	9.8	28dA0	5.2→5.1→5.2	22.5
	(4.0, 8.0)	2.00	102	420<	○	12.2	28dA0	*MB20=15.0%で固化したため17.5%では検討外	
	(4.5, 6.0)	1.33	107	420<	○	7.2	30dC1	4.5→4.6→4.6	26.7
MB20(20.0) +CS+	(4.5, 7.0)	1.56	105	420<	○	9.0	28dA0	6.5→6.7→6.7	23.3
	(3.5, 6.0)	1.71	101	420<	○	12.1	29dS1	6.2→6.2→6.3	21.1
	(3.5, 7.0)	2.00	97	420<	○	15.0	28dA0	*MB20=17.5%で経時変化したため20.0%では検討外	
	(4.0, 5.0)	1.25	103	420<	○	12.4	29dS1	4.7→4.9→5.2	21.3
	(4.0, 6.0)	1.50	99	420<	○	14.1	28dA0	5.8→5.9→6.3	25.1
	(4.0, 7.0)	1.75	97	420<	○	15.8	28dA0	10.0→10.6→10.6	31.8
	(4.0, 8.0)	2.00	93	420<	○	15.9	28dA0	*MB20=17.5%で検討外のため20.0%でも検討外	
	(4.5, 6.0)	1.33	101	420<	○	11.7	28dA0	7.2→7.3→7.8	28.9
	(4.5, 7.0)	1.56	96	420<	○	12.3	28dA0	11.7→11.8→12.5	33.7
	(4.5, 8.0)	1.78	92	420<	○	15.1	32dS1	18.4→17.2→17.7	32.3

二次スクリーニングを通過した配合▶は、全部で10種類。

特に、液相Na/Si比 ≥ 2.00 の配合において、著しい流動性の経時変化が見られた。

混練直後の流動性が高くて固化は生じ得るし、混練直後の流動性が低くても固化するとは限らない事が判った。

例えば、MB20(15.0)+CS+(4.0,8.0)は10min時点のJ14流下時間が4.5[s]の高流動性であるものの、60min時点で固化した。一方、MB20(20.0)+CS+(4.5,8.0)は10min時点のJ14流下時間が18.4[s]の低流動性であるものの、60min時点でも流動する。

「流動性の高低は固化や流動性の経時変化と関係ない」点は重要であり、この点を意識している既往の研究は見当たらない。

結果

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.4 二次スクリーニング (3.5L規模試験) 2.2.4.3 物性基準を満たすMB20系配合

一次スクリーニングを通過したMB40系配合(12種類)に関し、流動性の経時変化と28d圧縮強さを確認した。

流動性と
凝結性と
強度の表示色:
 良
 可
 不可

安定性の表示色:
 良 = 外観指数が全て0
 可 = 外観指数の最大値が1

	液相組成 (Si, Na) [mol/L]	液相 Na/Si比	一次スクリーニング (120cc)					二次スクリーニング (3.5L)	
			流動性	凝結性		強度	安定性	流動性	強度
			小フロー値 [mm]	始発時間 [min]	24hで 終結?	3.5cm立方体 7d圧縮強さ[MPa]	4weeks 外観	J14流下時間[s] 混練後10→30→60min	Φ5cm × h10cm 28d圧縮強さ[MPa]
MB40(15.0) +CS+	(3.5, 7.0)	2.00	114	420<	○	8.1	28dS1	4.4→4.5→5.4	24.9
MB40(17.5) +CS+	(2.5, 6.0)	2.40	116	350	○	9.3	28dS1	固化	測定不可
	(3.5, 7.0)	2.00	109	420<	○	12.9	28dS1	*MB40=15.0%で経時変化したため17.5%では検討外	
	(3.5, 8.0)	2.29	109	365	○	13.2	28dA0	* (3.5, 7.0)よりも経時変化が早いと予想されるため検討外	
	▶(4.5, 6.0)	1.33	113	420<	○	9.6	28dS1	3.7→3.8→3.8	22.6
MB40(20.0) +CS+	(2.5, 6.0)	2.40	108	340	○	12.2	28dS1	*MB40=17.5%で固化したため20.0%では検討外	
	(3.5, 7.0)	2.00	103	420<	○	17.1	28dS1	*MB40=17.5%で検討外のため20.0%でも検討外	
	(3.5, 8.0)	2.29	103	310	○	16.4	28dA0	*MB40=17.5%で検討外のため20.0%でも検討外	
	▶(4.0, 7.0)	1.75	102	420<	○	14.5	29dA0	6.6→6.4→6.3	28.6
	(4.0, 8.0)	2.00	100	400	○	19.4	28dA0	9.0→12.5→固化	15.1
	▶(4.5, 6.0)	1.33	107	300	○	14.7	28dS1	4.5→4.5→5.0	25.1
	▶(4.5, 7.0)	1.56	99	420<	○	16.0	28dC1	5.9→5.9→6.5	28.0

二次スクリーニングを通過した配合▶は、全部で4種類。

特に、液相Na/Si比 ≥ 2.00 の配合において、著しい流動性の経時変化が見られた。(MB20系と同様)

始発時間が十分に遅くても、混練から60min以内の流動性が保たれているとは限らない。

「始発に達していない→流動性は無い」という状況があり得ると判明した。

すなわち、一次スクリーニングのみでは不十分であり、二次スクリーニングに大きな意義がある。
(既往の研究では、「始発に達していない→流動性はある→安全な固化体作製が可能」と見做されてきた。)

結果

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

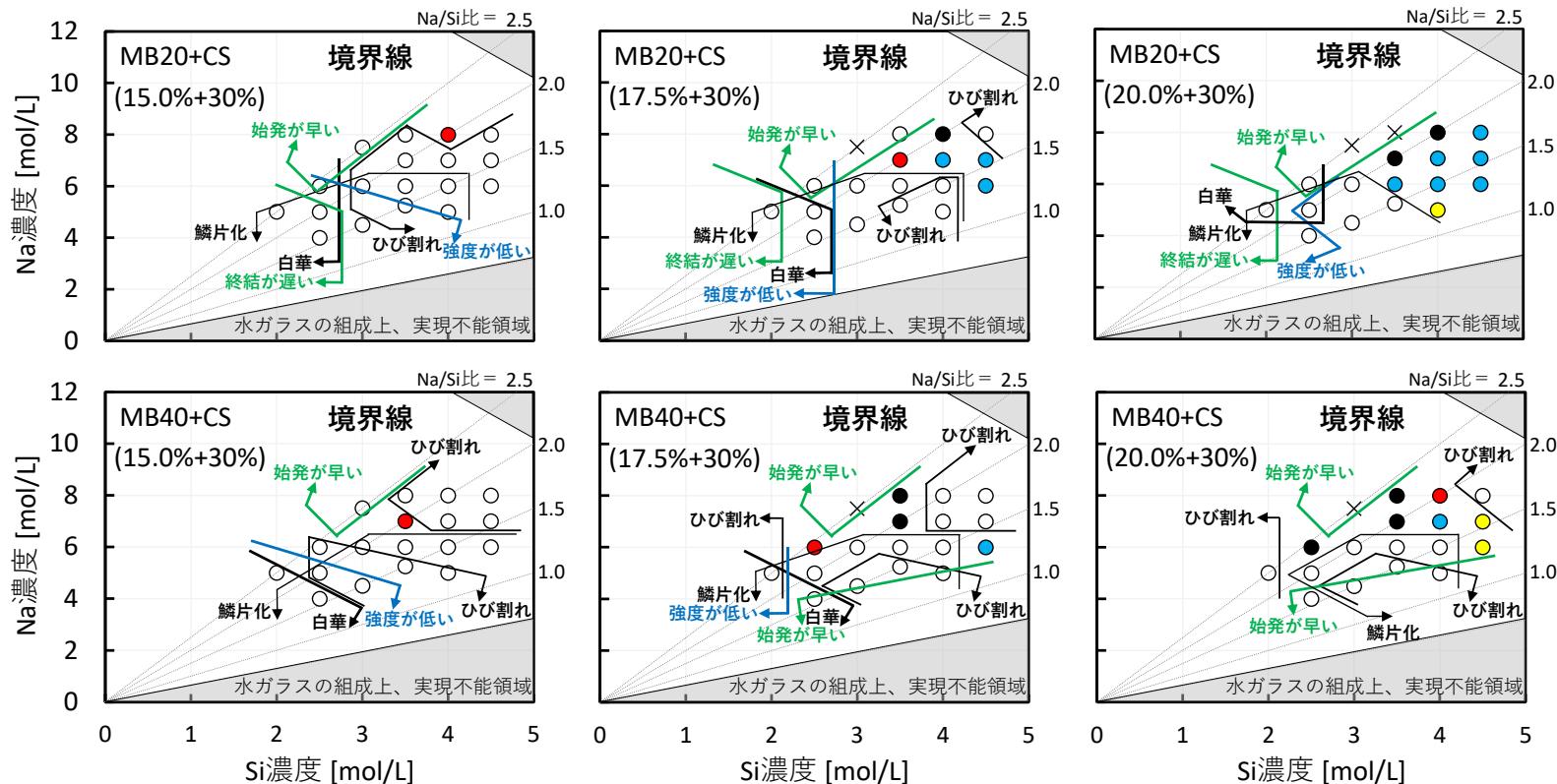
2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.4 ニュースクリーニング (3.5L規模試験) 2.2.4.4 ニュースクリーニングのまとめ

ニュースクリーニングを通過した配合 ● ● は、MB20系が10種類、MB40系が4種類であった。

下に
行くほど
材料特性
が良い

- ✗ 急結の可能性が高いため、一次スクリーニングで検討を省略した配合。
- 一次スクリーニングで検討し、混練直後の流動性・凝結性・強度・安定性の中に「不可」があったため不適切とした配合。
- 一次スクリーニングを通過したが、流動性の著しい変化が予想されたため、二次スクリーニングで検討を省略した配合。
- 一次スクリーニングを通過したが、二次スクリーニングで著しい流動性の変化が見られ、不適切とした配合。
- 一次スクリーニングを通過し、二次スクリーニングも通過したが、流動性の変化が見られ、適用性が低いと判断した配合。
- 一次スクリーニングと二次スクリーニングを通過し、流動性の変化が殆ど無い配合。11種類。三次スクリーニングで検討する。



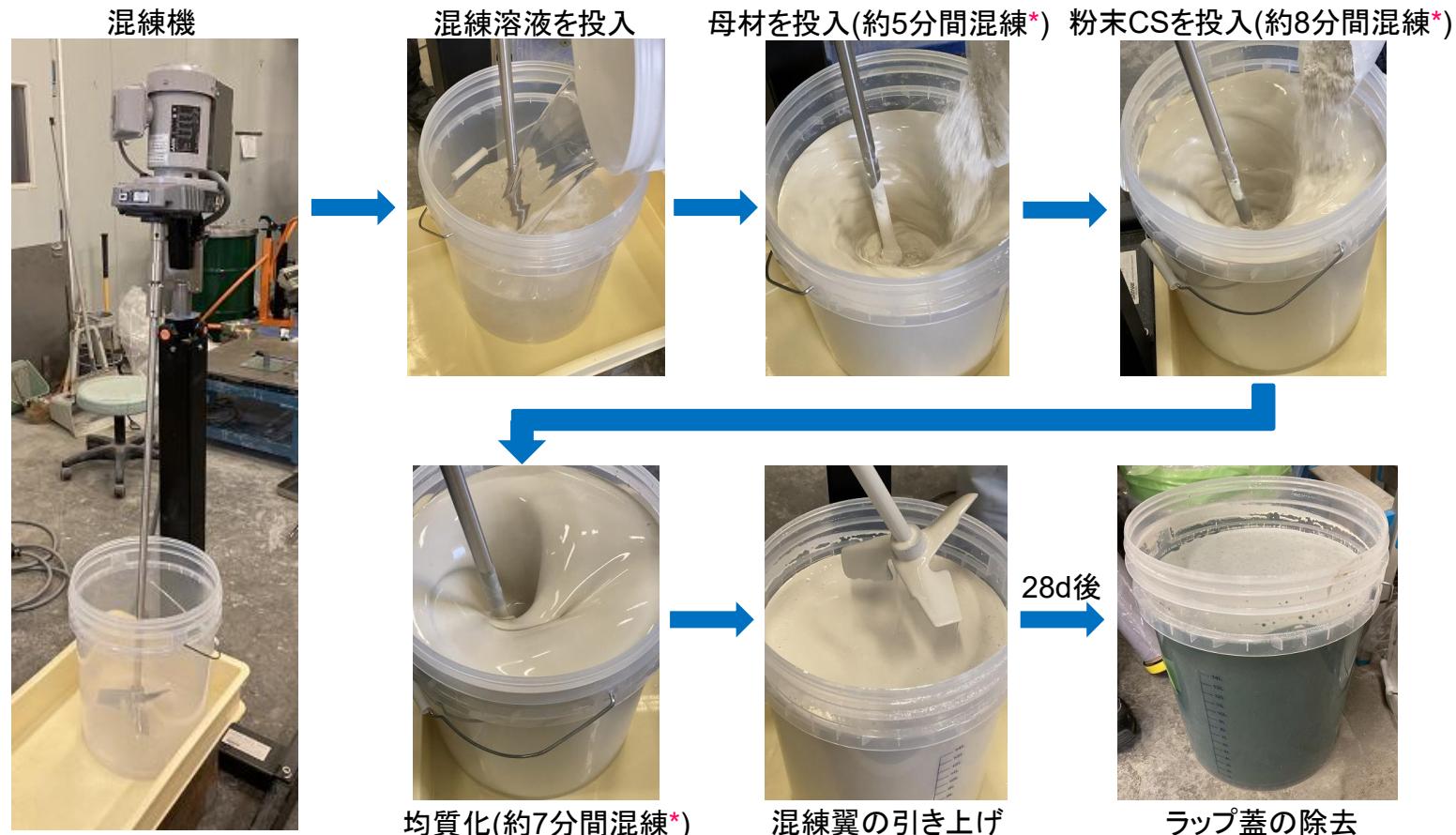
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.5 三次スクリーニング (18L規模試験) (1) 混練物の作製状況

20L透明容器でインドラム方式によって固化体を作製した。固化体サイズは概ねΦ28cm × h30cm。
(容器体積限界まで材料を投入すると混練時の回転で溢れてしまうため、材料体積=固化体体積は約18Lに設定した。)

固化体の作製から1d後に直径約1cmの穴を開けたラップで蓋をした。



*混練時間は、配合の流動性によって適宜変化させた。流動性が最も高い配合で計15分、最も低い配合で計25分。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

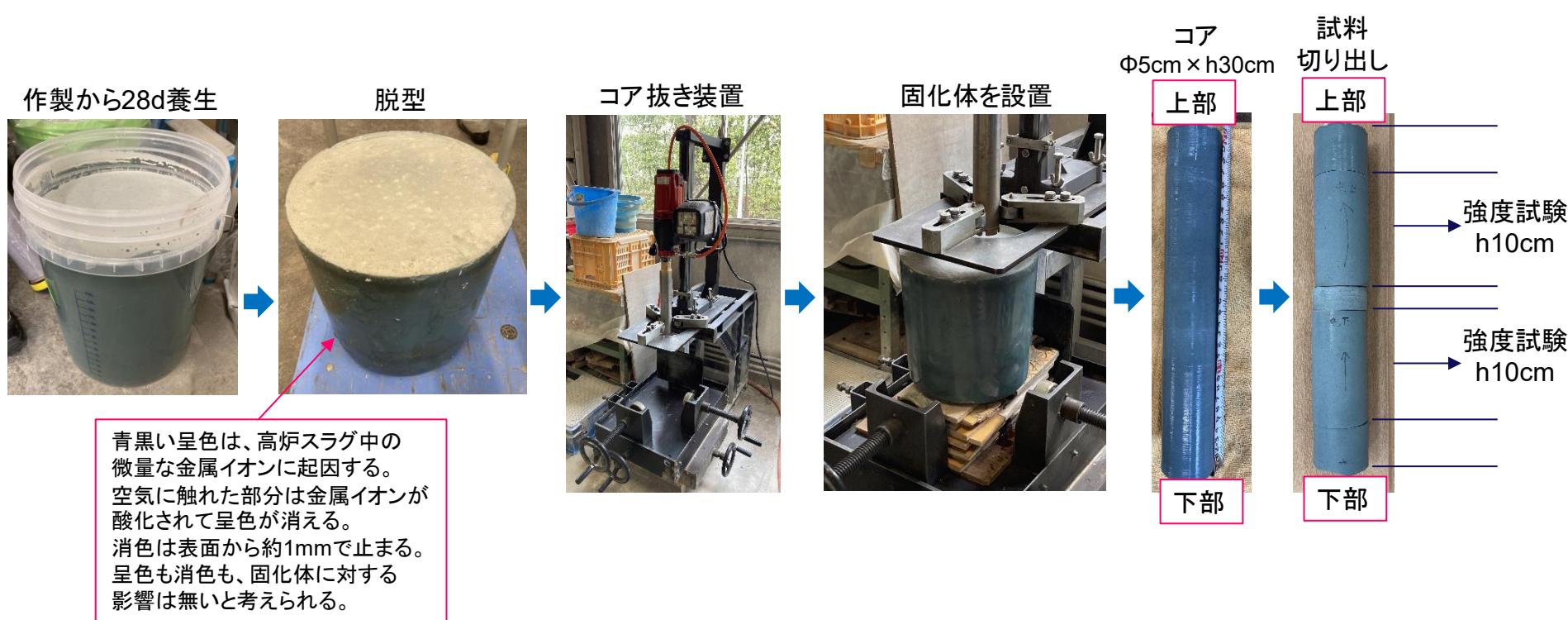
2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.5 三次スクリーニング (18L規模試験) (2) 固化体の作製方法

作製した18L固化体は、穴を開けたラップで蓋をし、作製から28d経過するまで20°Cの環境で養生した。その後、固化体の中心部・周縁部からΦ5cmのコアを1本ずつ抜いた。

コアの上部・下部からΦ5cm × h10cmの固化体を切り出し、圧縮破壊して耐荷重から「28d圧縮強さ」を測定した。

コア抜きは衝撃が加わるためコアが破損する事もある。その場合は別箇所からコアを改めて抜いたため、固化体に空く穴が2つとは限らない。



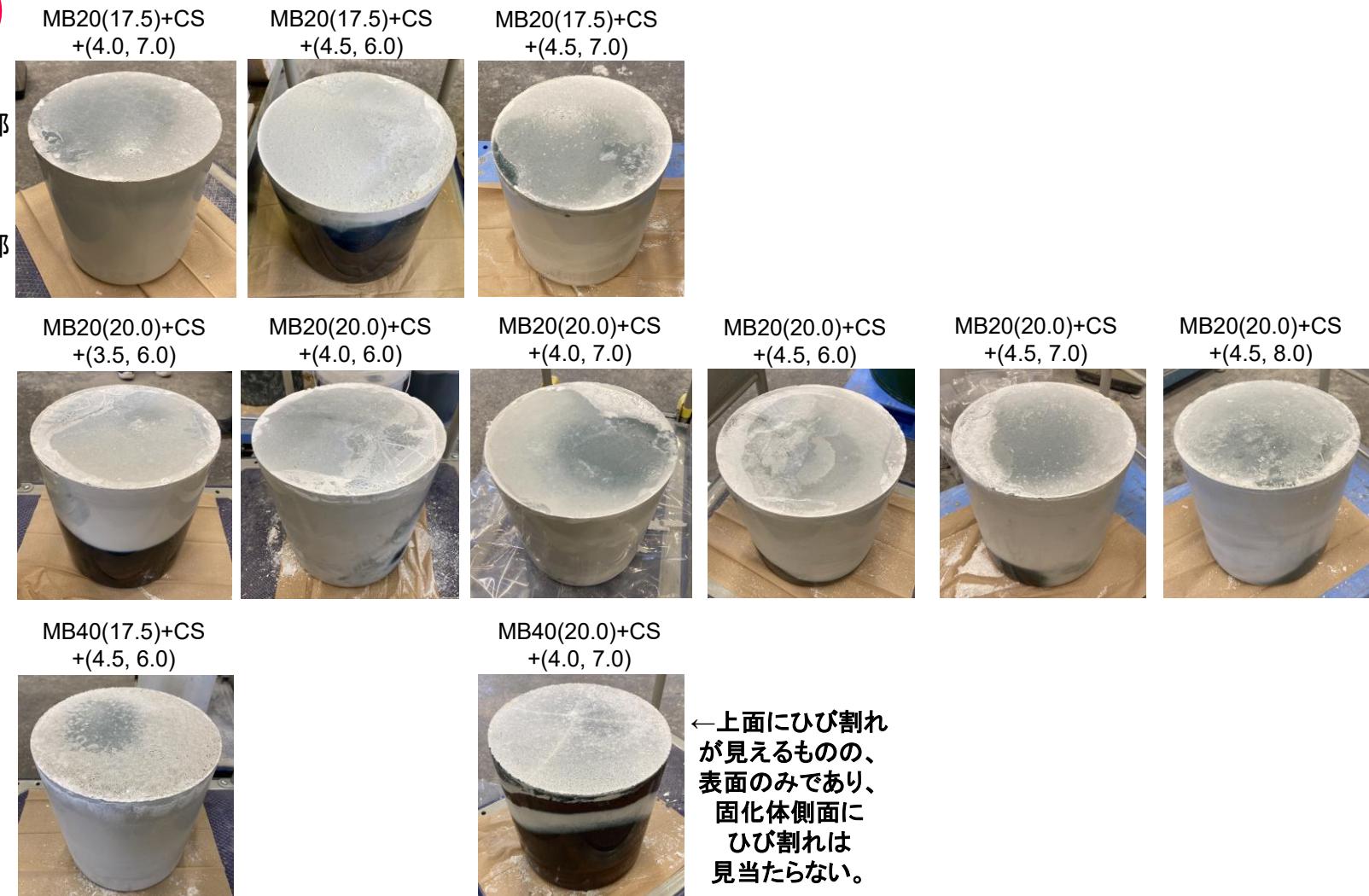
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.5 三次スクリーニング (18L規模試験) (3) 作製した固化体の外観

作製した11個の固化体の脱型後の写真を以下に示す。外観に異常は見られなかった。

結果



2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.5 三次スクリーニング (18L規模試験) (4) 作製した固化体の底面の状況

作製した11個の固化体の底面の写真を以下に示す。外観に異常は見られなかった。

結果

MB20(17.5)+CS
+(4.0, 7.0)



MB20(17.5)+CS
+(4.5, 6.0)



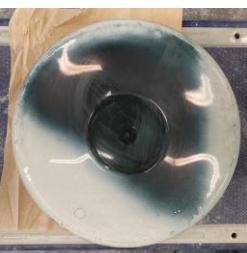
MB20(17.5)+CS
+(4.5, 7.0)



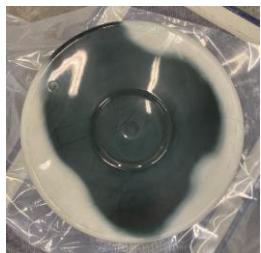
MB20(20.0)+CS
+(3.5, 6.0)



MB20(20.0)+CS
+(4.0, 6.0)



MB20(20.0)+CS
+(4.0, 7.0)



MB20(20.0)+CS
+(4.5, 6.0)



MB20(20.0)+CS
+(4.5, 7.0)



MB20(20.0)+CS
+(4.5, 8.0)



MB40(17.5)+CS
+(4.5, 6.0)



MB40(20.0)+CS
+(4.0, 7.0)



全ての固化体において、
底面にダマなどは見られず、
容器全体で十分に混練されていた事が判る。

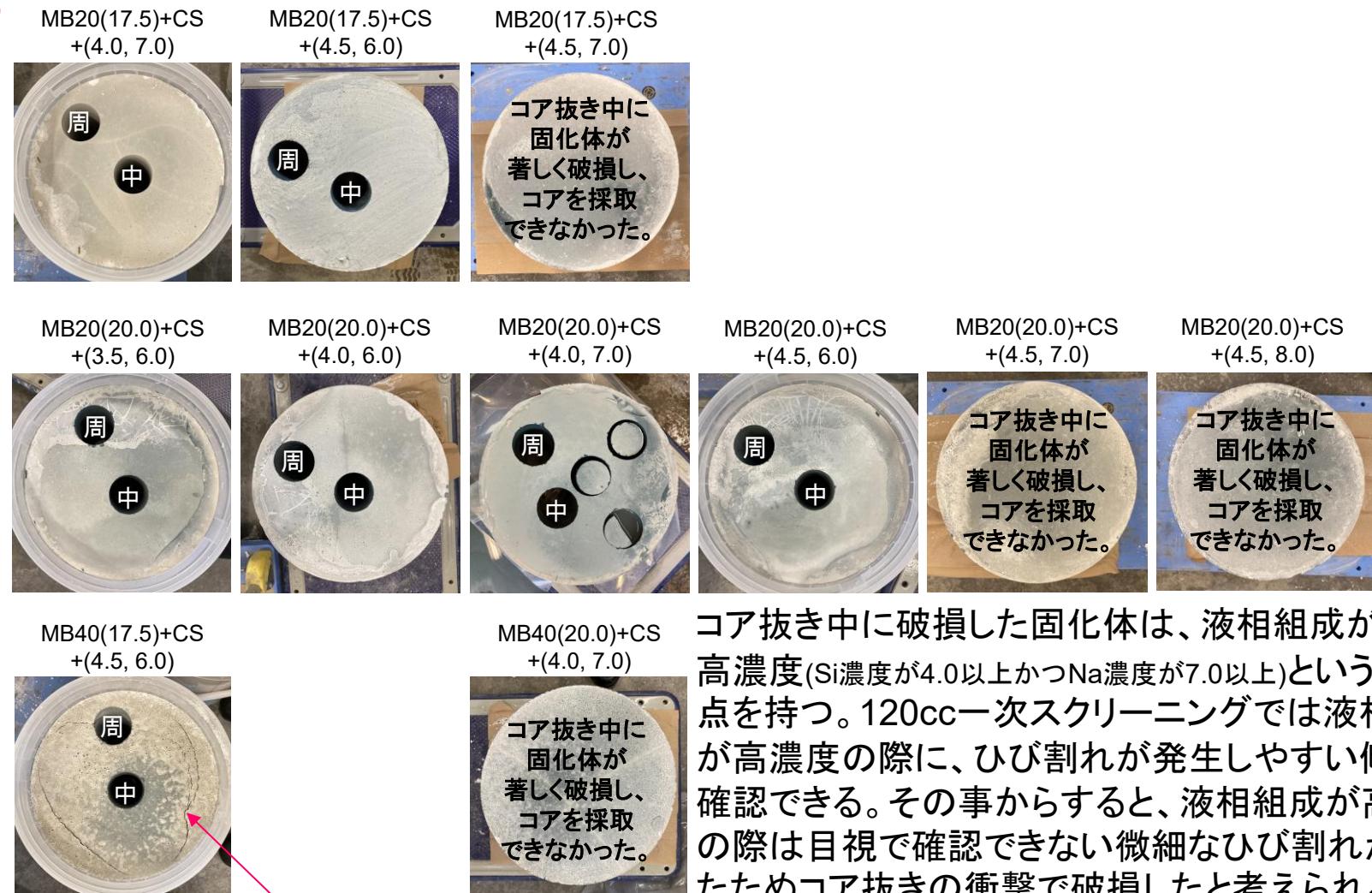
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.5 三次スクリーニング (18L規模試験) (5) 固化体からのコアの採取位置

結果

作製した11個の固化体のコア抜き(中心と周縁)の位置を以下に示す。



2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討 流動性・凝結性・強度の表示色:



不可(ただし、このページに「不可」は無い)

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.5 三次スクリーニング (18L規模試験) (6) 混練時の物性と採取したコアの強度

結果

以下の配合を用いて、インドラム方式によって18L固化体を作製した。

コア試料の強度を以下に示す。混練規模の影響が無いか、流動性や凝結性も確認した。

括弧内の数値が一次・二次スクリーニングの結果である。

	液相組成	18Lインドラム式混練				
		流動性		凝結性		強度
	(Si, Na) [mol/L]	小フロー値 [mm]	J14流下時間 [s]	始発時間 [min]	24hで 終結?	コア(中心上、中心下、周縁上、周縁下) 28d圧縮強さ[MPa]
MB20(17.5) +CS+	(4.0, 7.0)	108 (107)	4.8 (5.2)	420 < (420 <)	○ (○)	20.9, 20.1, 16.0, 20.9 平均19.5 σ= 2.0 (22.5)
	(4.5, 6.0)	112 (107)	4.5 (4.5)	420 < (420 <)	○ (○)	19.8, 17.1, 21.6, 20.6 平均19.8 σ= 1.7 (26.7)
	(4.5, 7.0)	103 (105)	5.4 (6.5)	420 < (420 <)	○ (○)	コア抜き中に破損。コアの採取不可。 (23.3)
MB20(20.0) +CS+	(3.5, 6.0)	105 (101)	5.9 (6.2)	420 < (420 <)	○ (○)	22.9, 22.1, 24.5, 19.3 平均22.2 σ= 1.9 (21.1)
	(4.0, 6.0)	106 (99)	6.4 (5.8)	420 < (420 <)	○ (○)	27.6, 24.0, 26.9, 21.5 平均25.0 σ= 2.5 (25.1)
	(4.0, 7.0)	102 (97)	9.0 (10.0)	420 < (420 <)	○ (○)	22.6, 25.2, 29.2, 24.2 平均25.3 σ= 2.4 (31.8)
	(4.5, 6.0)	105 (101)	7.3 (7.2)	420 < (420 <)	○ (○)	34.1, 33.1, 35.9, 36.0 平均34.8 σ= 1.2 (28.9)
	(4.5, 7.0)	102 (96)	10.5 (11.7)	420 < (420 <)	○ (○)	コア抜き中に破損。コアの採取不可。 (33.7)
	(4.5, 8.0)	98 (92)	15.3 (18.4)	420 < (420 <)	○ (○)	コア抜き中に破損。コアの採取不可。 (32.3)
MB40(17.5) +CS+	(4.5, 6.0)	111 (113)	3.5 (3.7)	415 (440)	○ (○)	17.4, 15.3, 18.7, 17.0 平均17.1 σ= 1.2 (22.6)
MB40(20.0) +CS+	(4.0, 7.0)	104 (102)	5.3 (6.6)	420 < (420 <)	○ (○)	コア抜き中に破損。コアの採取不可。 (28.6)

J14流下時間が15[s]以上の低流動配合でも、混練と固化体の作製自体は可能であった。

液相組成が高濃度(Si濃度が4.0以上かつNa濃度が7.0以上)の際、コア採取できない事例が生じた。
(固化体内に微細なひび割れが存在するためと考えられる。120cc一次スクリーニングでは高濃度でひび割れの傾向がある。)

場所による強度の変動係数(標準偏差/平均)は約0.1であって小さく、高い均質性を有していた。

120cc, 3.5Lと18Lを比較してみると、流動性や凝結性に大きな差は見られない。

3.5Lよりも18Lは低強度の傾向だが十分な強度を持つ。

(3.5Lよりも18Lの強度が低い傾向は、コア抜き時の衝撃が原因と推察される。)

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

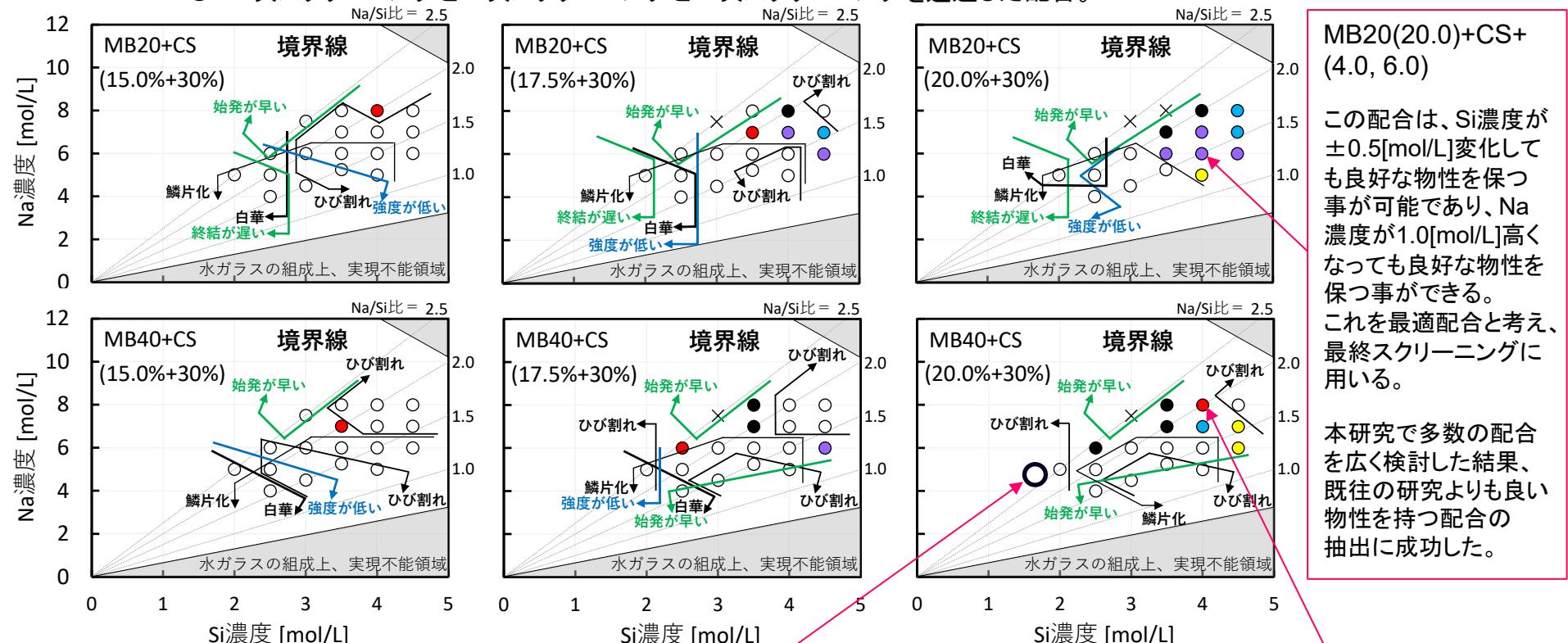
2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.5 三次スクリーニング (18L規模試験) (7) 三次スクリーニングのまとめ

✗ 急結の可能性が高いため、一次スクリーニングで検討を省略した配合。

- 一次スクリーニングで検討し、混練直後の流動性・凝結性・強度・安定性の中に「不可」があったため不適切とした配合。
- 一次スクリーニングを通過したが、流動性の著しい変化が予想されたため、二次スクリーニングで検討を省略した配合。
- 一次スクリーニングを通過したが、二次スクリーニングで著しい流動性の変化が見られ、不適切とした配合。
- 一次スクリーニングを通過し、二次スクリーニングで流動性の変化が見られ、三次スクリーニングで検討を省略した配合。
- 一次スクリーニングと二次スクリーニングを通過し、三次スクリーニングで検討したが、コア抜きできなかった配合。
- 一次スクリーニングと二次スクリーニングと三次スクリーニングを通過した配合。

下に
行くほど
材料特性
が良い



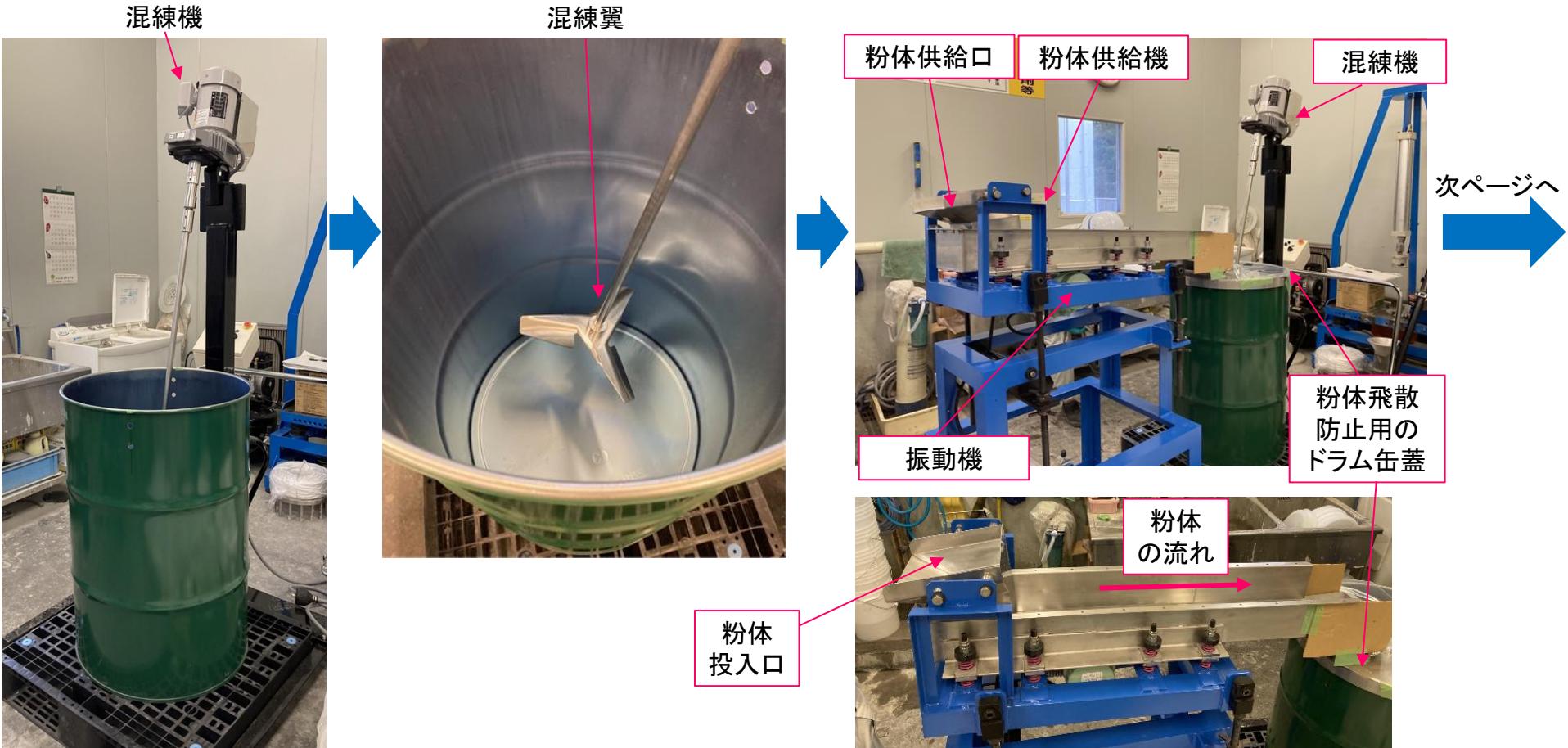
2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

2.2.6.1 インドラム方式による固化体の作製 (1) 混練物の作製状況(インドラム方式)

ドラム缶を用いてインドラム方式によって固化体を作製した。固化体サイズは概ねΦ59cm × h76cm。配合は三次スクリーニングで抽出したMB20(20.0)+CS+(4.0, 6.0)。

混練翼の回転速度は粉体投入に合わせて増大させ、混練軸と渦中心が一致しない条件と混練渦の流れが混練軸に当たってダマの付着を防止できる条件の両方を満足する最低速度に隨時調整した。



2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

2.2.6.1 インドラム方式による固化体の作製 (2) 混練物の打設状況(インドラム方式)

ドラム缶を用いてインドラム方式によって固化体を作製した。固化体サイズは概ねΦ59cm × h76cm。配合は三次スクリーニングで抽出したMB20(20.0)+CS+(4.0, 6.0)。

ドラム缶に混練溶液を入れて、
混練開始。



粉体供給機からドラム缶内に
母材を投入→粉末CSを投入。
投入終了は混練開始から約45min。(溶液の飛び跳ね防止にビニールを被せている)



全粉体を投入後、高速で約15min混練。



その後、気泡を減らすために低速で約10min混練。



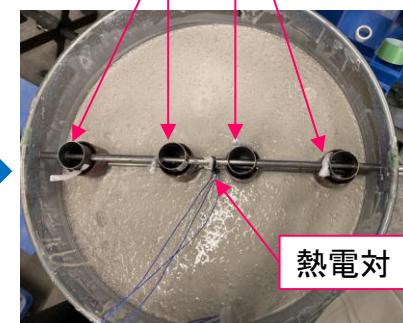
混練翼の引き上げ。粉体やダマは
混練軸や混練翼に付着していなかった。



混練開始から70min後。混練完了。
ダマは無い。残っていた泡が浮上。

二重管

熱電対



混練開始から90min後。
二重管と熱電対の挿入を完了。

次ページへ

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

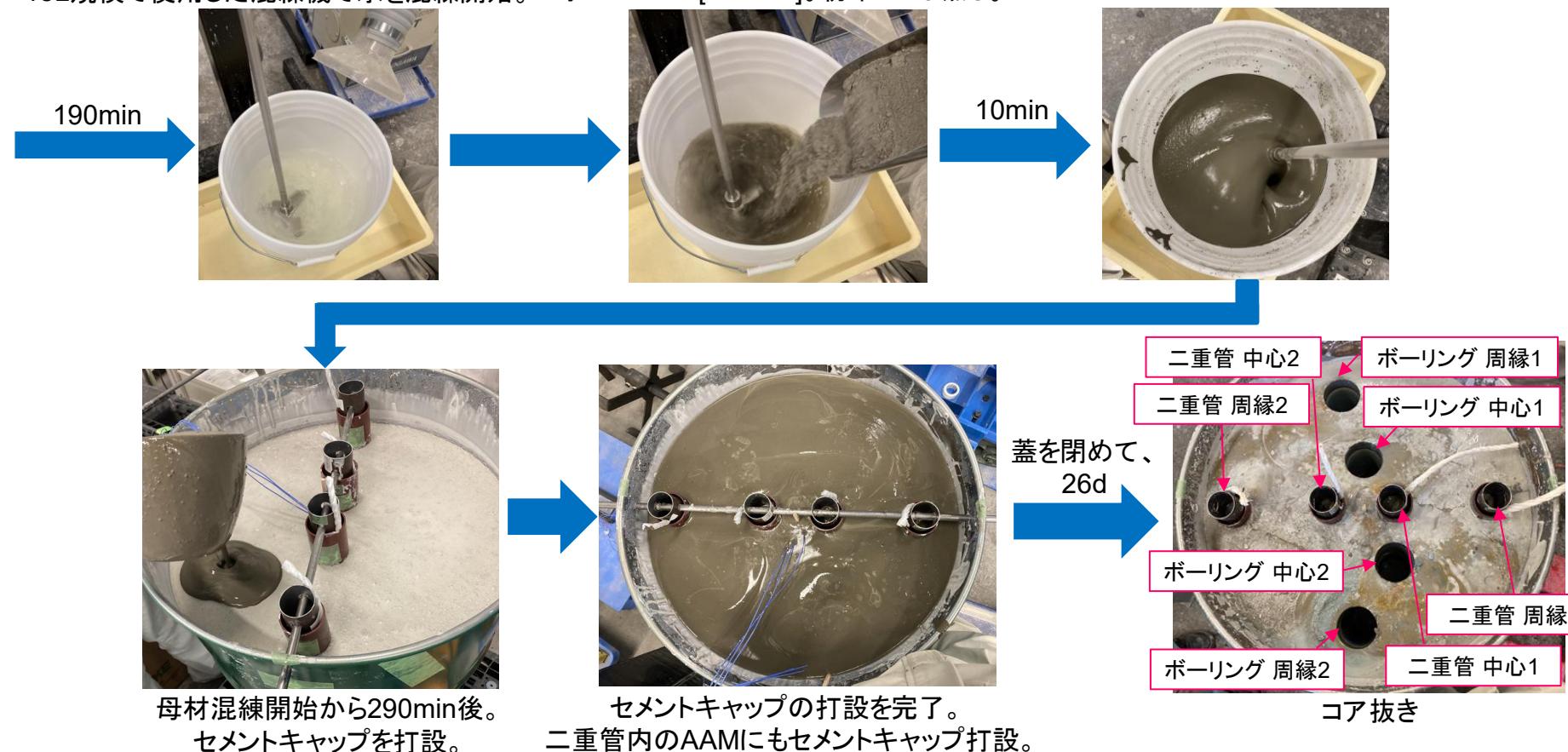
2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

2.2.6.1 インドラム方式による固化体の作製 (3) キャップ打設の状況(インドラム方式)

ドラム缶を用いてインドラム方式によって固化体を作製した。固化体サイズは概ねΦ59cm × h76cm。配合は三次スクリーニングで抽出したMB20(20.0)+CS+(4.0, 6.0)。外観変化を抑制する簡便な手法として、母材混練開始から290min後*にセメントでキャップを打設した。

母材混練開始から280min後。

18L規模で使用した混練機で水を混練開始。 水/OPC=40[mass%]。粉末CSは無し。 未混練のOPCやダマは見られない。



2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

2.2.6.1 インドラム方式による固化体の作製 (4) ドラム缶の内壁の状況(インドラム方式)

材齢27dでドラム缶を切断して二分割し、作製された固化体を取り除いてドラム缶の内側面を確認した。なお、ドラム缶は廃棄物受け入れ基準(WAC)に規定されているJIS Z 1600に準拠した製品であり、表面にリン酸化物被膜の化成処理がされている。



ドラム缶の内側面の内、AAM系均質固化体に触れていた箇所は全く錆びていなかった。

AAMIはアルカリ性であるため、ドラム缶の錆を抑制する効果がある。

粉末CSを含んでいても、AAMの持つアルカリ性によってドラム缶の錆を抑制できる事が判った。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

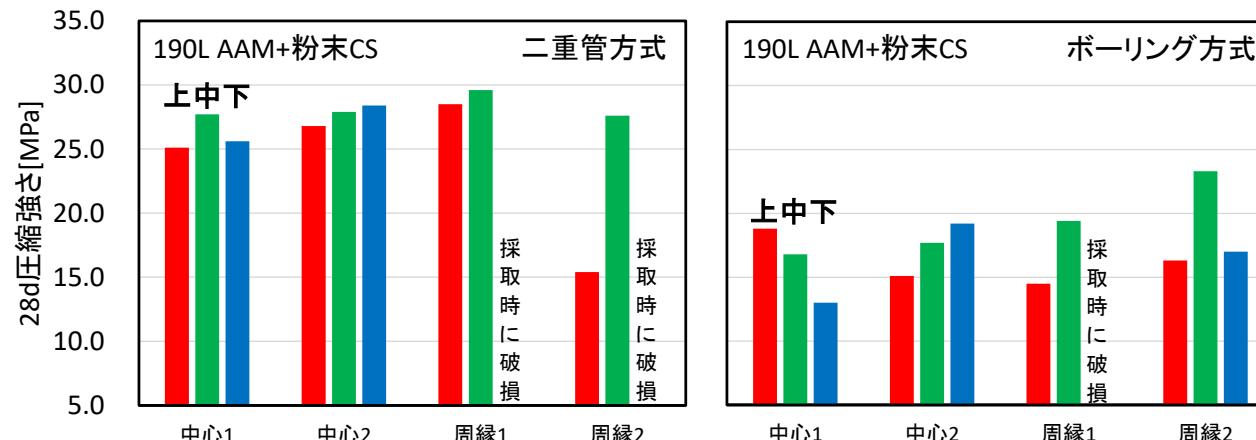
2.2.6.1 インドラム方式による固化体の作製 (5) 強度の評価(インドラム方式)

結果

インドラム方式で作製した190L固化体から、コアを採取した。

二重管方式とボーリング方式で中心1, 2と周縁1, 2から採取した合計8本のコア。

上・中・下部から $\phi 5\text{cm} \times h10\text{cm}$ の試料を合計24個切り出し、材齢28dで圧縮強さを測定した。



結論

AAMは剪断力に対して弱い材料のため、コア抜き時の衝撃で容易に破損してしまう事があった。24箇所中、21箇所から強度試験用の試料を採取できた。

コア抜き方式や場所で強度に差はあるが、**破損せずに採取できた試料に関しては場所に依らず 10.0[MPa] を超える高い強度が得られ、強度の面で問題は無いと評価できる。**

なお、二重管方式とボーリング方式で比較すると、ボーリング方式で採取したコアの強度は低い傾向であり、コア抜きにおける衝撃の影響が考えられる。

したがって、強度の観点では二重管方式の方が真値に近い値を測定できると考えられる。

(コア抜き方式の差による影響は実処理にとって本質的ではないが、本研究の様に固化体を分析する際には重要な事である。)

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

2.2.6.1 インドラム方式による固化体の作製 (6) 均質性の評価(インドラム方式)

結果

インドラム方式で作製した190L固化体から、コアを採取した。

二重管方式とボーリング方式で中心1と周縁1から採取した合計4本のコアの上・中・下部から試料を切り出し、材齢28dで自由水量、空隙量、元素量を評価した。

自由水量は105°C乾燥法、空隙量は水銀圧入法、元素量は蛍光X線分析(XRF)で測定した。

12箇所の平均と標準偏差から均質性を評価した。

ただし、元素量は酸化物換算で計算し、試料中の水や炭酸などの揮発物質を除去して考える。

190L インドラム AAM+粉末CS	自由水量 [mass%]	空隙量 [vol.%]	CaO量 [mass%]	SiO ₂ 量 [mass%]	Al ₂ O ₃ 量 [mass%]	MgO量 [mass%]	Na ₂ O量 [mass%]
平均 ±標準偏差	31.6 ± 0.3	43.2 ± 0.3	20.01 ± 0.13	33.80 ± 0.08	16.38 ± 0.03	13.59 ± 0.06	14.94 ± 0.17
変動係数 (標準偏差÷平均)	0.011	0.008	0.007	0.002	0.002	0.004	0.011

結論

コア抜き方式や場所に依らず自由水量、空隙量、元素量は同等である。

変動係数(標準偏差÷平均)は全て0.02以下であり、一般的な目安である0.1以下に収まっている。

この事から、

- ①均質性は極めて高い事を確認できた。
- ②ボーリング方式では試料が水に濡れて衝撃も加わるが、強度以外に影響は見られない。
(コア抜き方式の差による影響は実処理にとって本質的ではないが、本研究の様に固化体を分析する際には重要な事である。)
- ③AAM母材粒子や粉末CS粒子の沈殿や浮上も生じていない。
- ④白華の原因となるNaの移動・偏在も発生していない。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

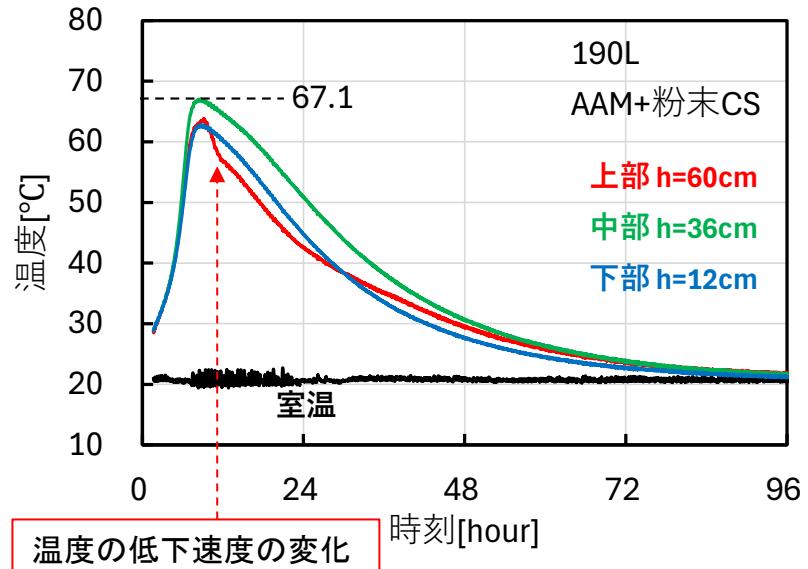
2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

2.2.6.1 インドラム方式による固化体の作製 (7) 内部温度の評価(インドラム方式)

結果

インドラム方式で作製した190L固化体の中心に熱電対を挿し、

下からの高さ $h=12, 36, 60[\text{cm}]$ で温度を測定した。(固化体の高さは約78[cm] + セメントキャップ約3[cm])



結論

最高温度は67.1°Cであった。

上部の温度のみ、約12hの時点で温度の低下速度が変化した。

これは、上部の上側に打設されたセメントキャップの水和反応熱がAAMに伝導したためである。
(セメントキャップの影響は数°C相当に留まるため、AAM固化体に対する影響は小さいと考えられる。)

AAM自体は一般的に高温による変質を生じにくい材料であり、固化体中の水分が沸騰しない100°C以下であるため、**材料変質の観点で問題は無いと言える。**

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

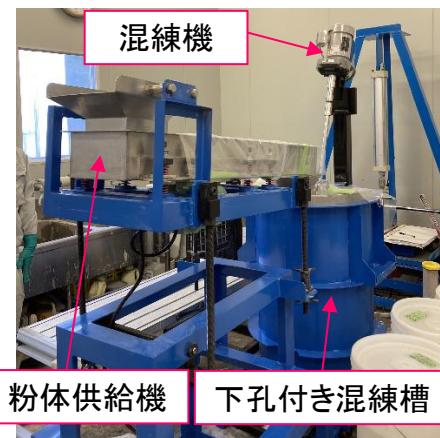
2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

2.2.6.2 アウトドラム方式による固化体の作製 (1) 混練物の作製状況(アウトドラム方式)

ドラム缶を用いてアウトドラム方式によって固化体を作製した。固化体サイズは概ねΦ59cm × h76cm。

配合は三次スクリーニングで抽出したMB20(20.0)+CS+(4.0, 6.0)。

混練翼の回転速度は粉体投入に合わせて増大させ、混練軸と渦中心が一致しない条件と混練渦の流れが混練軸に当たってダマの付着を防止できる条件の両方を満足する最低速度に隨時調整した。



混練溶液を投入し、
インドラム方式と同様に混練開始

インドラム方式と同様に
粉体を投入開始



粉体供給機

下孔付き混練槽



母材粉末を投入



粉末CSを投入



全ての粉体を投入終了。
混練開始から約45min



混練翼の引き上げ。
粉体やダマは付着していない

次ページへ

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

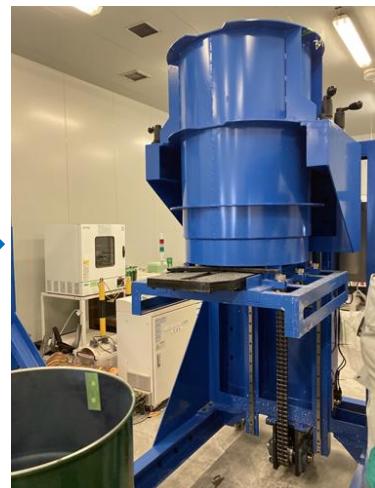
2.2.6.2 アウトドラム方式による固化体の作製 (2) 混練物の打設状況(アウトドラム方式)

ドラム缶を用いてアウトドラム方式によって固化体を作製した。固化体サイズは概ねΦ59cm × h76cm。
配合は三次スクリーニングで抽出したMB20(20.0)+CS+(4.0, 6.0)。

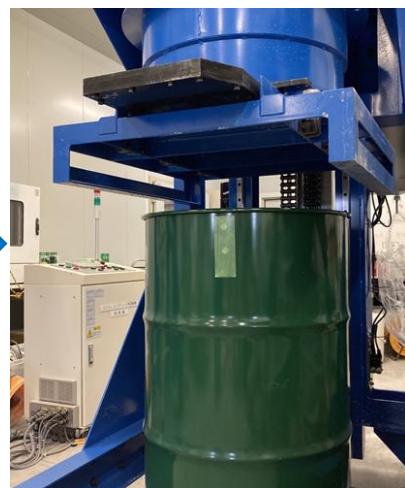
混練槽の昇降機



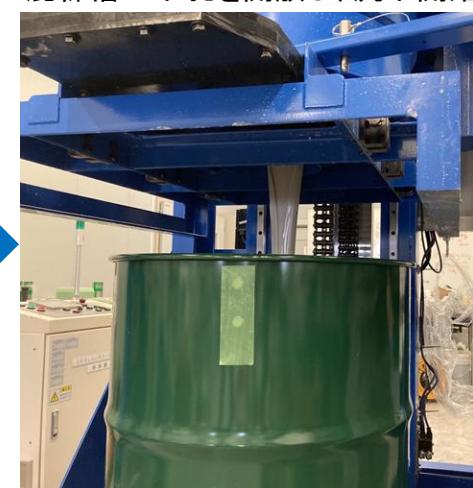
混練槽を持ち上げる



混練槽の下にドラム缶を設置



混練槽の下孔を開放し、流下開始



流下中。

下孔の解放部は両凸レンズ型、幅約2cm



流下中。
約2minで流下終了



混練開始から約55min後。
打設終了

次ページへ

インドラム方式と同様に
二重管と熱電対を挿入し、
24h養生。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

2.2.6.2 アウトドラム方式による固化体の作製 (3) キャップ打設の状況(アウトドラム方式)

ドラム缶を用いてアウトドラム方式によって固化体を作製した。固化体サイズは概ねΦ59cm × h76cm。

配合は三次スクリーニングで抽出したMB20(20.0)+CS+(4.0, 6.0)。

外観変化を抑制する簡便な手法として、母材混練開始から24h後にセメントでキャップを打設した。

インドラム方式と同様に、
セメントキャップを作製 (約10min)



24h



セメントキャップの打設直前。
脱水縮合に伴う浮き水は全体に存在し、約2mmの厚さ

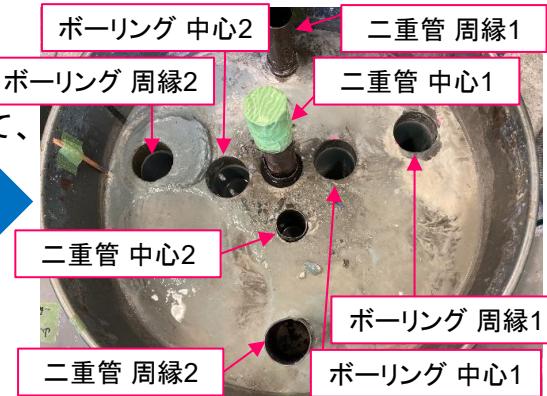


セメントキャップの打設



セメントキャップの打設を完了。
なお、二重管内のAAMにもキャップ打設している

蓋を閉めて、
24d



材齢25dでコア抜き

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

2.2.6.2 アウトドラム方式による固化体の作製 (4) ドラム缶の内壁の状況(アウトドラム方式)

材齢25dでドラム缶を切断して二分割し、作製された固化体を取り除いてドラム缶の内側面を確認した。なお、ドラム缶は廃棄物受け入れ基準(WAC)に規定されているJIS Z 1600に準拠した製品であり、表面にリン酸化物被膜の化成処理がされている。



ドラム缶の内側面の内、AAM系均質固化体に触れていた箇所は全く錆びていなかった。

AAMIはアルカリ性であるため、ドラム缶の錆を抑制する効果がある。

粉末CSを含んでいても、AAMの持つアルカリ性によってドラム缶の錆を抑制できる事が判った。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

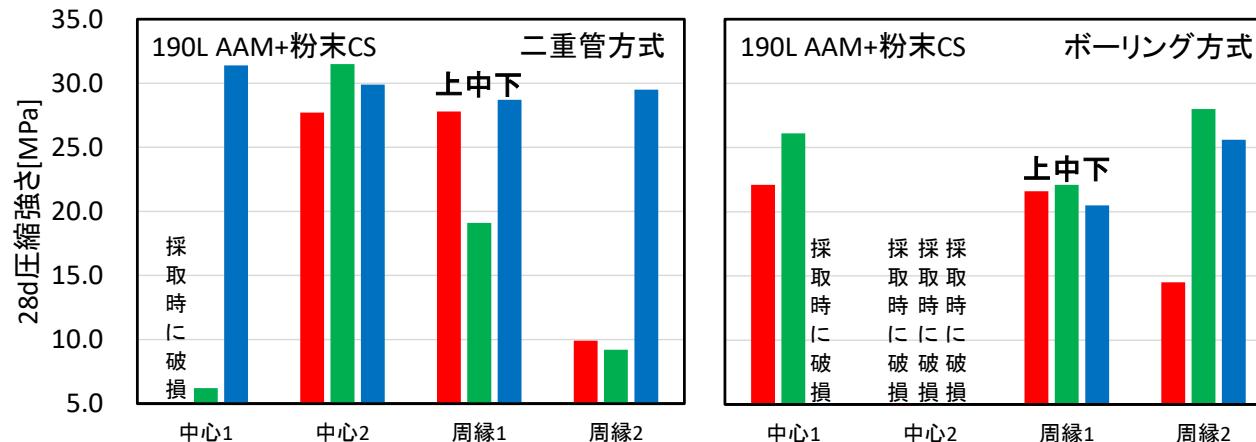
2.2.6.2 アウトドラム方式による固化体の作製 (5) 強度の評価(アウトドラム方式)

結果

アウトドラム方式で作製した190L固化体から、コアを採取した。

二重管方式とボーリング方式で中心1, 2と周縁1, 2から採取した合計8本のコア。

上・中・下部から $\phi 5\text{cm} \times h10\text{cm}$ の試料を合計24個切り出し、材齢28dで圧縮強さを測定した。



結論

AAMは剪断力に対して弱い材料のため、コア抜き時の衝撃で容易に破損してしまう事があった。24箇所中、19箇所から強度試験用の試料を採取できた。

コア抜き方式や場所で強度に差はあるが、**破損せずに採取できた試料に関しては場所に依らず5.0[MPa]を超える高い強度が得られており、強度の面で問題は無いと評価できる。**

なお、二重管方式とボーリング方式で比較すると、ボーリング方式で採取したコアの強度は低い傾向であり、コア抜きにおける衝撃の影響が考えられる。

したがって、強度の観点では二重管方式の方が真値に近い値を測定できると考えられる。

(コア抜き方式の差による影響は実処理にとって本質的ではないが、本研究の様に固化体を分析する際には重要な事である。)

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

2.2.6.2 アウトドラム方式による固化体の作製 (6) 均質性の評価(アウトドラム方式)

結果

アウトドラム方式で作製した190L固化体から、コアを採取した。

二重管方式とボーリング方式で中心1と周縁1から採取した合計4本のコアの上・中・下部から試料を切り出し、材齢28dで自由水量、空隙量、元素量を評価した。

自由水量は105°C乾燥法、空隙量は水銀圧入法、元素量は蛍光X線分析(XRF)で測定した。

12箇所の平均と標準偏差から均質性を評価した。

ただし、元素量は酸化物換算で計算し、試料中の水や炭酸などの揮発物質を除去して考える。

190L アウトドラム AAM+粉末CS	自由水量 [mass%]	空隙量 [vol.%]	CaO量 [mass%]	SiO ₂ 量 [mass%]	Al ₂ O ₃ 量 [mass%]	MgO量 [mass%]	Na ₂ O量 [mass%]
平均	31.5	42.9	20.03	34.10	16.62	13.00	14.98
土標準偏差	±0.3	±0.2	±0.31	±0.11	±0.06	±0.10	±0.27

変動係数 (標準偏差÷平均)	0.011	0.006	0.015	0.003	0.004	0.007	0.018
-------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

結論

コア抜き方式や場所に依らず自由水量、空隙量、元素量は同等であった。

変動係数(標準偏差÷平均)は全て0.02以下であり、一般的な目安である0.1以下に収まっている。

この事から、

- ①均質性は極めて高い事を確認できた。
- ②ボーリング方式では試料が水に濡れて衝撃も加わるが、強度以外に影響は見られない。
(コア抜き方式の差による影響は実処理にとって本質的ではないが、本研究の様に固化体を分析する際には重要な事である。)
- ③AAM母材粒子や粉末CS粒子の沈殿や浮上も生じていない。
- ④白華の原因となるNaの移動・偏在も発生していない。
- ⑤インドラム方式と値は同等であり、方式に依らず同質の固化体を作製できた事が判る。

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化 2.2.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

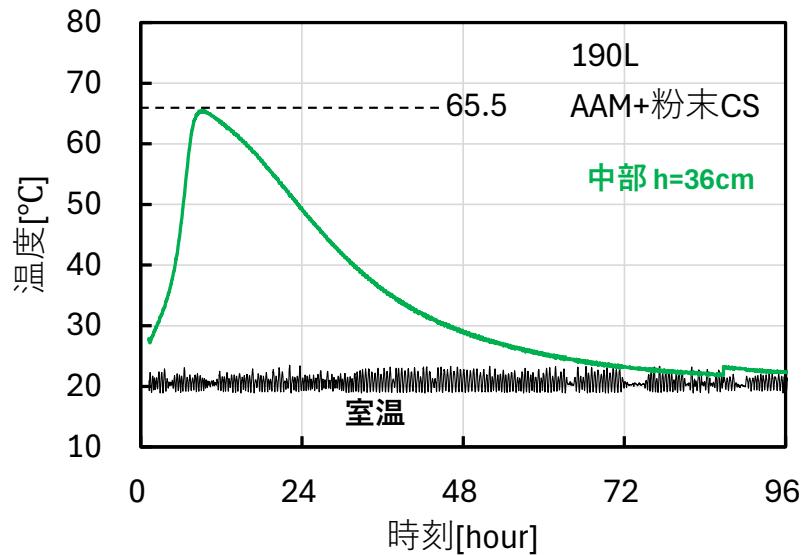
2.2.6.2 アウトドラム方式による固化体の作製 (7) 内部温度の評価(アウトドラム方式)

結果

アウトドラム方式で作製した190L固化体の中心に熱電対を挿し、

下からの高さ $h=36[\text{cm}]$ で温度を測定した。(固化体の高さは約74[cm]+セメントキャップ約3[cm])

(インドラム方式で作製した固化体から、最高温度は $h=36$ の位置で測定される事が判っているため、 $h=36$ のみ測定。)



最高温度は65.5°Cであった。

インドラム方式の固化体(67.1°C)と同等の温度であり、ピークの時刻も同等(約9.3h)である。

インドラム方式とアウトドラム方式で同じ配合であるため固化体の反応も変わらない事が判る。
(インドラム方式とアウトドラム方式ではセメントキャップの打設時刻が異なるため、僅かな差は見られる。)

AAM自体は一般的に高温による変質を生じにくい材料であり、固化体中の水分が沸騰しない100°C以下であるため、**材料変質の観点で問題は無いと言える。**

2. 炭酸塩スラリーの均質固化に関する検討

2.2 炭酸塩スラリーのAAM系均質固化

2.2.7 成果のまとめ

2.2の目的

- 1:AAMで粉末CSを固化する際の配合と物性の関係を明らかにする。
- 2:AAMで粉末CSを固化する際に最適な配合を抽出する。
- 3:実規模固化体を作製・分析し、適切な固化体を作製可能な条件を見出す。

成果

メタカオリンと高炉スラグを80:20の質量比で混合した粉体であるMB20およびメタカオリンと高炉スラグを60:40の質量比で混合した粉体であるMB40をAAM母材として、粉末CSを均質固化した。粉末CSは固化体の30[mass%]とした。母材量と混練溶液の液相組成を変化させた多数の配合で固化体を作製して、流動性・凝結性・強度・安定性を評価した。

120cc一次スクリーニングでは、108種類(急結の可能性から省略した5種類を含む)の配合を検討し、混練直後の流動性・凝結性・強度・安定性が一定の基準を満たす有望な配合としてMB20系の15種類とMB40系の12種類を抽出した。

3.5L二次スクリーニングでは、27種類の内から19種類の配合を検討し、流動性の経時変化が小さい有望な配合としてMB20系の10種類とMB40系の4種類を抽出した。

低Si濃度(概ね2.5[mol/L]以下)では白華が生じやすく、高Si濃度(概ね4.5[mol/L]以上)かつ高Na濃度(概ね7.0[mol/L]以上)ではひび割れが生じやすく、液相中のNa/Si比が2.0以上の際に流動性の経時変化が大きくなる傾向を見出した。

18L三次スクリーニングでは、14種類の内から11種類をインドラム方式で検討し、
MB20=20[mass%]、粉末CS=30[mass%]、残り50[mass%]がSi濃度=4.0[mol/L], Na濃度=6.0[mol/L]の
混練溶液である配合を「最適配合」として抽出した。

190L最終スクリーニングでは、インドラム・アウトドラム方式で「最適配合」の固化体を作製した。
高い強度と均質性を確認し、熱による変質可能性も無い事を確認できた。

3.炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する 検討 P.89~130

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.1 試験に使用した炭酸塩スラリー模擬物(塊状CS)の特性

注: 嵩密度は、水中アルキメデス法によって測定した。測定中に塊状CSの吸水があるため、僅かな誤差があると考えられる。

本研究では、既往の研究*と同様に、含水率が異なる2種類の塊状CSを用いた。

塊状CS(湿)
→
フィルター
プレス後、
未乾燥。



塊状CS(乾)
→
塊状CS(湿)を
7d 105°C 乾燥。



塊状CSの嵩密度と含水率を測定した(下表を参照)。
乾燥後に粉碎して真密度も測定した所、 $2.51 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$ であった。

この事から、塊状CS(湿) 1cm^3 は $1.69 \times 0.322 = 0.544\text{g} = 0.544\text{cm}^3$ の水と $1.69 \times (1 - 0.322) = 1.15\text{g} = 1.15 / 2.51 = 0.457\text{cm}^3$ のCS成分で構成され、空気を殆ど含まない事が判る。

	嵩密度 [g/cm ³]	水(含水率)		CS成分		空隙(空気)	
	[mass%]	[vol.%]	[mass%]	[vol.%]	[mass%]	[vol.%]	
塊状 CS(湿)	1.69	32.2	54.4	67.8	45.7	0	0.0
塊状 CS(乾)	1.87	0	0	100	74.4	0	25.6

一方、塊状CS(乾) 1cm^3 は $1.87 / 2.51 = 0.744\text{cm}^3$ のCS成分と $1 - 0.744 = 0.256\text{cm}^3$ の空隙で構成されている。

$1.69 \times (1 - 0.322) \div 1.87 = 0.61$ であるため、
乾燥で体積は61%に減少した事が判る。

既往の研究*が使用していた塊状CSの嵩密度は $1.4 \sim 1.5 \text{ [g/cm}^3]$ であり、それに比較して本研究が使用する塊状CSは嵩密度が高い。また、既往の研究*が使用していた充填材は約 $1.55 \text{ [g/cm}^3]$ の密度であり、本研究が用いる充填材は $1.59 \sim 1.66 \text{ [g/cm}^3]$ の密度である。既往の研究*では振動をかけながら打設した際に充填材の上に塊状CSが浮上したもの、本研究では充填材よりも塊状CSの方が高密度であるため気泡の付着などが無ければ塊状CSが液面に浮上する事は無いと予想される。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.2 スクリーニングの方針

3の目的

- 1:塊状CSの充填固化に使用できるAAM系充填材の配合を複数抽出する。
- 2:最適な塊状CS量と最適な充填材配合を抽出する。
- 3:実規模固化体を作製・分析し、適切な固化体を作製可能な条件を見出す。

120cc一次スクリーニング

CSは用いず、母材種類、母材量、混練溶液の液相組成を変化させ、固化体を作製する。

①混練直後の流動性・②凝結性・③強度・④安定性を調べる。

①～④が基準を満たす配合を充填材の配合として抽出する。

1.57L二次スクリーニング

一次スクリーニングで抽出された充填材配合を用いて、塊状CSを充填固化する。

充填材種類と塊状CS量を変化させ、充填固化体の①外観・②内部空隙・③強度を調べる。

①～③が基準を満たす充填材種類と塊状CS量を明らかにし、最適な充填材と塊状CS量を抽出する。

(最適な充填材と塊状CS量は、塊状CSの乾燥状態によって異なる可能性もある。)

18L三次スクリーニング

二次スクリーニングで抽出された最適充填材を用いて、最適量に調整された塊状CSを充填固化する。

充填固化はインドラム方式が不可能なため、アウトドラム方式のみ実施する。

X線が透過しない規模でCTスキャンが不可能であるため、同じ固化体を2個作製し、1個は強度試験、1個は四分割してCTスキャン可能な大きさに変えてから内部空隙を調べ、適切な固化体か確認する。

190L最終スクリーニング:(実規模)

三次スクリーニングと同じ配合を用いて、アウトドラム方式で塊状CSを充填固化する。

Φ10cmのコアを採取し、コアに対してCTスキャンと強度試験を行う事で適切な固化体か確認する。

一次、二次、三次、最終スクリーニングの結果を比較し、固化体の規模による影響も調査する。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

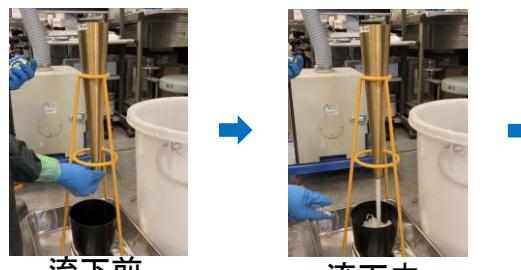
3.3 一次スクリーニング (120cc規模試験)

3.3.1 混練物の流動性 (1) 流動性の測定方法

充填固化では塊状廃棄物の隙間に充填材を流し込む必要性があるため、「狭い隙間における流れやすさ」=「J14流下時間」を流動性の基準とする事が好ましい。

しかし、J14漏斗流下試験は試料の消費量と必要時間が多く、多数の配合を検討する本研究に向かない。そこで充填固化に適したJ14流下時間の基準を設定した後に、J14流下時間と小フロー値の相関関係を測定し、相関関係から充填固化に適した小フロー値の基準を設定する事にした。

既往の研究では、均質固化に適した流動性として「J14流下時間=4.0s以下」が目安とされている。ここで、充填固化は塊状廃棄物の隙間に充填材を流し込むため、均質固化よりも高い流動性が必要と考えられる。本研究は、J14流下時間=4.0sよりも流動性が高いJ14流下時間=3.0, 2.5sを充填固化の流動性の基準とした。

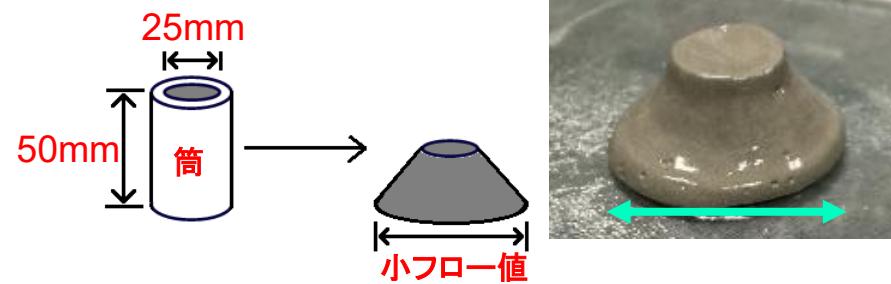


流下前

流下中

流下終了

J14漏斗流下試験：流下時間が短いほど流動性は高い。
(値の高低と性能の高低が逆である事に注意。)



小フロー試験：小フロー値が大きいほど流動性は高い。
(値の高低と性能の高低が同じ。)

*表示色:
 良=小フロー値110mm以上
 可=小フロー値90~109mm
 不可=小フロー値89mm以下
 または急結

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.3 一次スクリーニング (120cc規模試験)

3.3.1 混練物の流動性 (2) 流動性の基準

結果

充填材は母材と混練溶液で構成され、廃棄物を含まない。

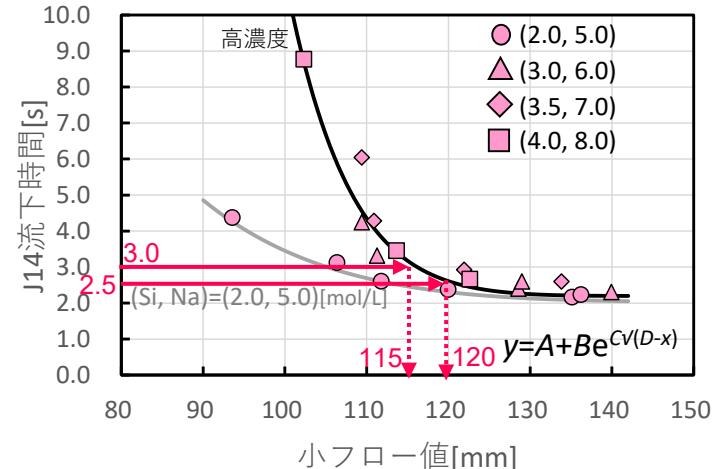
液相組成を固定し、様々な流動性のAAM系充填材を作製して小フロー値とJ14流下時間の相関関係を求めた。

液相組成によって相関関係は異なり、液相組成が高濃度の場合は所定のJ14流下時間を得るために大きな小フロー値が必要となる。

したがって、液相組成が高濃度の際の相関に基づく方が保守的な判断となる。

高濃度では小フロー値115mm以上がJ14流下時間3.0s以下に相当。

高濃度では小フロー値120mm以上がJ14流下時間2.5s以下に相当。



結論

充填固化の小規模試験におけるAAM系の小フロー値の基準は、
 120mm以上を「良」、115~119mmを「可」、114mm以下を「不可」とする*。
 (「急結」に関してはP.93を参照。)

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.3 一次スクリーニング (120cc規模試験)

3.3.2 固化体の物性基準 まとめ

充填固化において検討すべき物性は、充填材の流動性と凝結性、充填材と塊状廃棄物で作製された充填固化体の強度と安定性、計4項目である。

先ず物性に優れた充填材を抽出する必要性がある。この際、最終的に塊状廃棄物を固化した時に充填固化体の物性が基準を超える様に充填材の物性を設定しておく必要性がある。

流動性: 均質固化よりも高い流動性が必要と考えられる。基準の設定根拠は前ページを参照。

凝結性: 均質固化と同一の基準に設定した。

強度: 低強度の塊状廃棄物が入った固化体の強度を保つために充填材は高い強度が必要と考えられる。

したがって、均質固化の2倍に設定した。(ただし、塊状廃棄物量によって必要な充填材強度は異なると考えられる。)

安定性: 均質固化と同一の基準に設定した。

一次スクリーニングの目的は、以下の全物性が「良」か「可」である配合を抽出する事である。

充填固化	流動性	凝結性		強度	安定性
AAM	小フロー値 [mm]	始発時間 [min]	24hで 終結?	7d圧縮強さ [MPa]	4weeks 外観
良	120～	420～	○	20.0～	指数が全て0(A0と表記)
可	115～119	300～419		10.0～19.9	指数の最大値が1*
不可	～114 or急結	～299 or急結	×	～9.9	鱗片化指数が2以上 ひび割れ指数が2以上 白華指数が2以上
		24h未終結			

*複数の外観変化が同時に発生しても、各々の外観指数が1以下ならば「可」と判定する。(P.54~58参照)

均質固化と同様に、固化体の打設時(混練開始から5min後)に流動性が失われていた場合は「急結」と判定した。

急結が生じた場合は小フロー値・始発時間を「急結」と表示する。

固化体作製ができないため終結時間・7d圧縮強さ・4weeks外観は測定不可と表示する。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.3 一次スクリーニング (120cc規模試験)

3.3.3 一次スクリーニングで抽出したAAM系充填固化の配合

流動性と
凝結性と
強度の表示色:



安定性の表示色:
 良=外観指数が全て0
 可=外観指数が全て1以下
 不可=鱗片化指数が2以上
 不可=ひび割れ指数が2以上
 不可=白華指数が2以上

MB20とMB40を母材として、液相組成を均質固化から有望と予想された(Si, Na)=(3.5, 6.0), (3.5, 7.0), (4.0, 6.0), (4.0, 7.0), (4.5, 6.0)[mol/L]の5種類に固定した。

母材量を変化させて、合計40種類の配合を検討した。例として一部結果を以下に示す。

充填材の母材種類	液相組成	母材量	流動性	凝結性		強度	安定性
	(Si, Na) [mol/L]	MB40量 [mass%]	小フロー値 [mm]	始発時間 [min]	24hで終結?	7d圧縮強さ [MPa]	4weeks 外観
MB40	(3.5, 7.0)	30.0	127	400	○	14.9	29dS5C4
		32.5	126	370	○	16.4	30dS4
		35.0	122	315	○	20.4	29dS1
		37.5	115	295	○	23.0	29dA0

全物性が「良」or「可」の例

その結果、混練直後の流動性・凝結性・強度・安定性の全てが「良」or「可」の配合として、以下の7種類の配合を充填固化用の充填材として抽出した。それぞれ、充填材A~Gとする。

なお、物性の基準外だが、密度、J14流下時間、Φ5cm × h10cm固化体における28d圧縮強さも確認した。

充填材	母材種類	母材量 [mass%]	液相組成 (Si, Na) [mol/L]	密度 [g/cm³]	流動性		凝結性		強度		安定性
					小フロー値 [mm]	J14流下時間 [s]	始発時間 [min]	24hで終結?	3.5cm立方体 7d圧縮強さ [MPa]	Φ5cm × h10cm 28d圧縮強さ [MPa]	
A	MB40	35.0	(3.5, 7.0)	1.63	122	2.9	315	○	20.4	33.5	29dS1
B		37.5	(4.0, 7.0)	1.66	117	3.5	325	○	19.3	38.2	29dS1
C	MB20	32.5	(4.0, 7.0)	1.60	119	3.3	420<	○	11.9	28.4	29dS1
D			(4.5, 6.0)	1.59	125	3.1	410	○	13.1	26.0	28dS1
E		35.0	(3.5, 6.0)	1.60	116	3.1	420	○	11.8	23.5	28dA0
F			(4.0, 6.0)	1.60	117	3.2	420<	○	16.5	26.5	28dA0
G			(4.5, 6.0)	1.61	117	3.5	320	○	17.4	26.6	28dA0

これらの充填材A~Gを用いて二次スクリーニングでは塊状CSを充填固化し、最適充填材を抽出する。その際、塊状CS量を変化させ、最適な塊状CS量も抽出する。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.4 二次スクリーニング (1.57L規模試験)

3.4.1 二次スクリーニングにおける固化体の物性基準

均質固化は固化材と粉末廃棄物が均質に混合・混練されて固化体となるため、粉末廃棄物を含まない混練物は存在せず、粉末廃棄物を含んだ混練物の流動性・凝結性・強度・安定性が全て重要となる。

一方、充填固化は塊状廃棄物の間隙に固化材=充填材を流し込み、充填材が固化する事で固化体となる。充填材が流し込まれた後は仮に即座に流動性と凝結性が失われても問題にならない。加えて、充填材の充填後は固化を待つだけであり、充填材と塊状廃棄物が混在したものを再度混練する事も無い。

すなわち、充填固化体自体には流動性や凝結性という概念が不要である。

したがって、一次スクリーニングとは異なり、二次スクリーニングでは流動性と凝結性を評価しなかった。

強度:既往の研究^{*,**}に基づき、「圧縮強さ=1.47MPa以上」と「圧縮強さ=5.0MPa以上」を基準とする。

既往の研究^{**}に基づき、28d圧縮強さで判断する。

安定性:充填固化体に対する研究例は少ないため設定が難しい。

充填固化体表面における塊状CSの露出や内部空隙の有無を総合的に判断する。

(例えば側面から廃棄物塊が多少露出しても、内張り容器の使用で解決可能。処理方法次第で対策はあるため定性的に判断する。)

二次スクリーニングの目的は、以下の物性(強度)が「良」か「可」である配合を抽出する事である。

すなわち、強度が「良」か「可」となり、なおかつ廃棄物の露出や多量の空隙が生じない様な、塊状CS量と充填材種類の組み合わせを見つけ、その組み合わせから最良の配合を抽出する事が目的である。

充填固化体	強度	安定性
AAM	28d圧縮強さ [MPa]	外観と CTスキャン
良	5.0~	廃棄物塊の露出や 内部空隙の有無から
可	1.47~4.9	総合的に判断する。
不可	~1.46	

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.4 二次スクリーニング (1.57L規模試験)

3.4.3 検討方針

塊状CS量を変化させつつ予察試験をおこなって数個の固化体を作製した所、容器に充填可能な塊状CS(湿)量は固化体の約40[mass%]、塊状CS(乾)量は約30[mass%]が上限であった。これ以上の塊状CSをΦ10cm × h20cm容器に投入しようとすると、塊状CSが容器から溢れ出てしまう。

加えて、AAMキャップ打設の時刻を変化させつつ予察試験をおこなって数個の固化体を作製した所、AAMキャップ打設を本打設の240min後とするとAAMキャップと固化体本体の間に隙間が生じたが、AAMキャップ打設を本打設の180min後とするとキャップと固化体本体の間に隙間が生じなかった。

したがって、1.57L二次スクリーニングで作製・評価する固化体は、塊状CS(湿)量=40[mass%]、塊状CS(乾)量=30[mass%]とし、AAMキャップ打設を本打設の180min後とする。

作製した固化体には、識別のため名前を付ける。

充填材Xを用いて作製したn番目の固化体をX+y-nとする。yは、(湿)ならばw、(乾)ならばdとする。例えば、充填材Fを用いて、塊状CS(湿)が固化体の40[mass%]となる様に作製した1個目の固化体をF+w-1と表記する。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

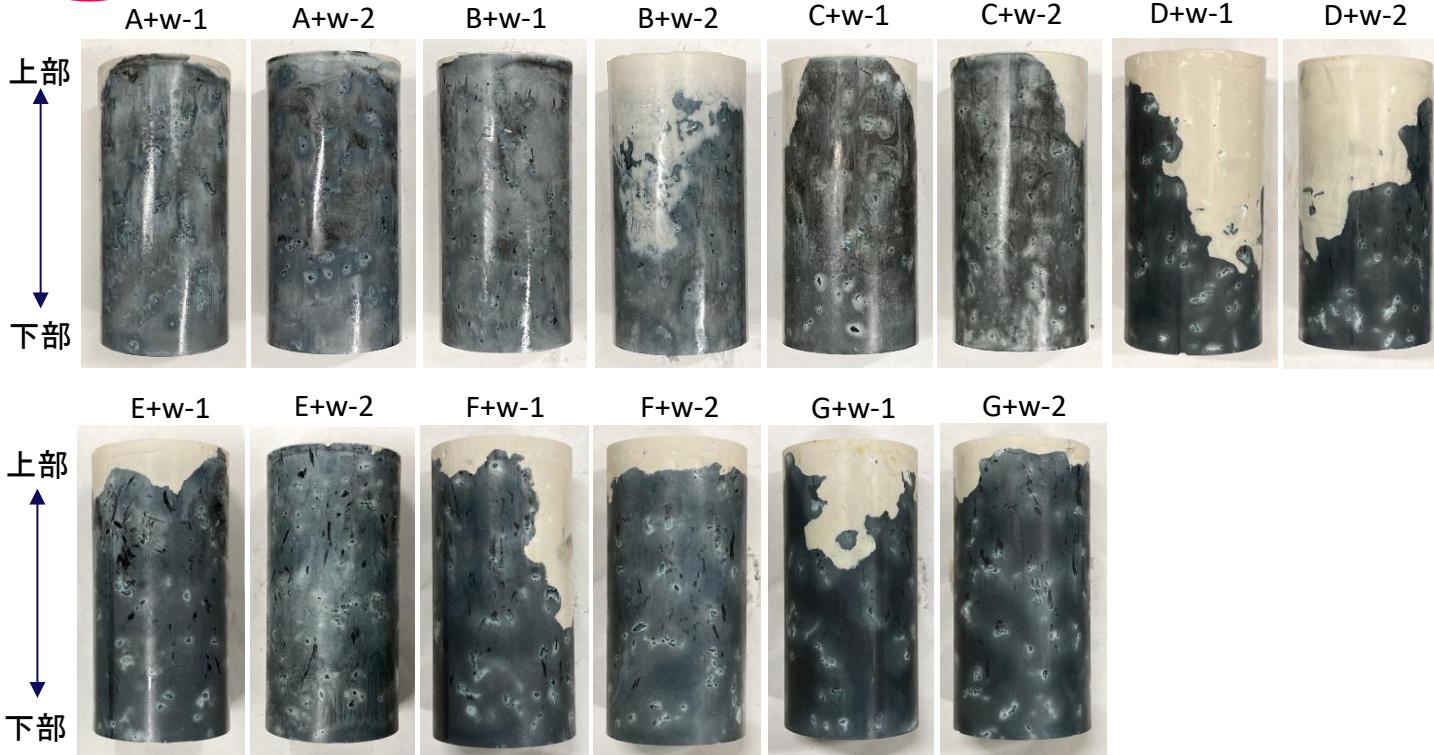
3.4 二次スクリーニング (1.57L規模試験)

3.4.4 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (1) 固化体の外観

結果

塊状CS(湿)を40[mass%]として充填固化体を作製した。

硬化後に脱型して金属底板を外して**側面を確認**した。



側面に塊状CS(湿)の露出は殆ど見られず、**良好な外観**であった。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.4 二次スクリーニング (1.57L規模試験)

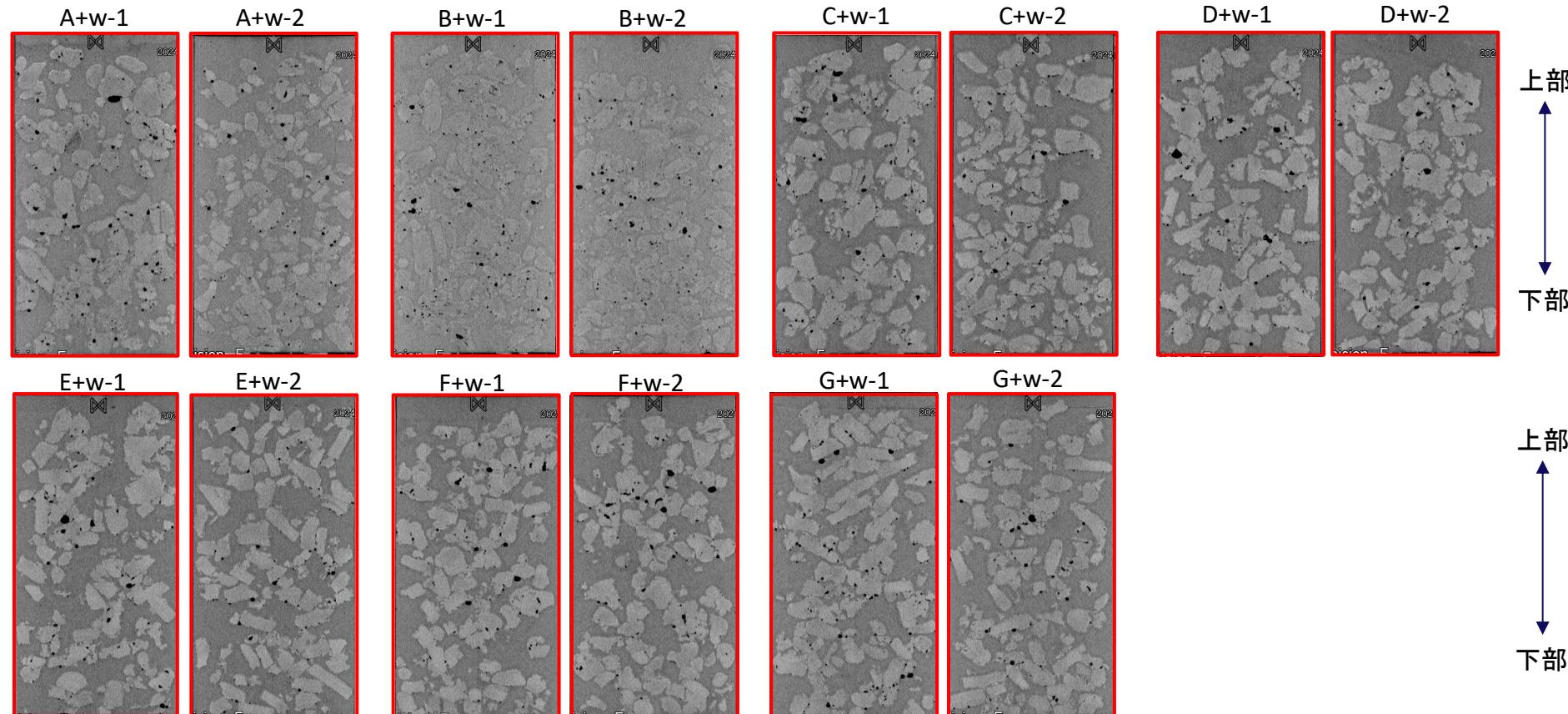
3.4.4 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (2) 固化体のCTスキャン

結果

塊状CS(湿)を40[mass%]として充填固化体を作製した。

硬化後にCTスキャンによって塊状CS(湿)の分布を確認した。

なお、本打設時に液面下に沈んだ塊状CS(湿)はAAMキャップ打設時に露出する事が無く、AAMキャップは不要であると判った。



空隙は殆ど存在しない。適切な固化体を作製できた。AAMキャップと固化体本体は融合していた。容器上端まで塊状CS(湿)が詰まっており、固化体上部や下部に偏在していない事も確認できる。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.4 二次スクリーニング (1.57L規模試験)

3.4.4 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (3) 強度の評価

表示色:

- 良
- 可
- 不可(ただし、このページに「不可」は無い)

Φ10cm × h20cm容器で塊状CS(乾)の小規模充填固化体を作製した。

塊状CS(湿)は40[mass%]とし、AAMキャップ打設の時刻は本打設の180min後とした。

材齢28dで充填固化体の圧縮強さを測定した(n=2)。

結果

充填材	母材種類	母材量 [mass%]	液相組成 (Si, Na) [mol/L]	密度 [g/cm ³]	充填材自体 塊状CS無し		充填固化体 塊状CS(湿)=40mass%
					3.5cm立方体 7d圧縮強さ[MPa]	Φ5cm × h10cm 28d圧縮強さ[MPa]	
A	MB40	35.0	(3.5, 7.0)	1.63	20.4	33.5	2.8±0.3
B		37.5	(4.0, 7.0)	1.66	19.3	38.2	2.8±0.1
C	MB20	32.5	(4.0, 7.0)	1.60	11.9	28.4	2.4±0.0
D			(4.5, 6.0)	1.59	13.1	26.0	2.0±0.0
E	MB20	35.0	(3.5, 6.0)	1.60	11.8	23.5	1.9±0.2
F			(4.0, 6.0)	1.60	16.5	26.5	1.9±0.0
G			(4.5, 6.0)	1.61	17.4	26.6	2.0±0.1

結論

充填材の種類に依らず、十分な強度を有する適切な固化体を作製できた。

充填材の強度が同等のAとBでは、充填固化体の強度も同等となる。D~Gも同様。

充填材の強度が高いほど充填固化体の強度を高くできる傾向が見られる。

容器に充填可能な上限量(40[mass%])の塊状CS(湿)を固化しても、最低基準強度(1.47[MPa])を超える強度が得られる。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.4 二次スクリーニング (1.57L規模試験)

3.4.5 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (1) 固化体の外観

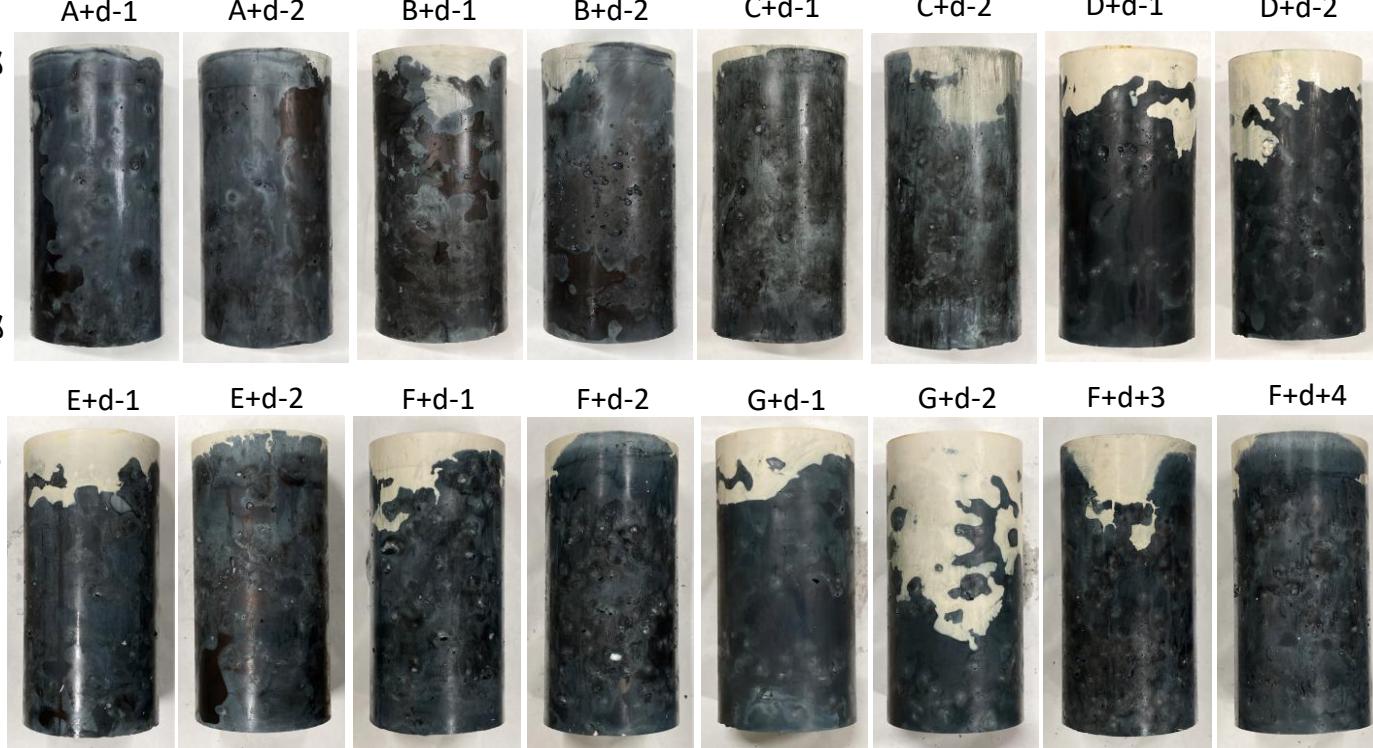
結果

塊状CS(乾)を30[mass%]として充填固化体を作製した。

硬化後に脱型して金属底板を外して**側面を確認**した。

(充填材Fのみ、本打設直後に振動を加えた固化体F+d-3,4も作製した。振動時間は30秒、底面から縦振動。)

固化体番号	固化体の密度 [g/cm ³]
A+d-1	1.76
A+d-2	1.77
B+d-1	1.78
B+d-2	1.77
C+d-1	1.73
C+d-2	1.73
D+d-1	1.74
D+d-2	1.73
E+d-1	1.74
E+d-2	1.72
F+d-1	1.70
F+d-2	1.70
G+d-1	1.73
G+d-2	1.72
F+d-3	1.72
F+d-4	1.73



側面に塊状CS(乾)の露出は殆ど見られず、**良好な外観**であった。

本打設直後の振動がないF+d-1,2と振動を加えたF+d-3,4を比較するため固化体の密度を測定した。

F+d-3,4は密度が高く、振動を加える事で充填性が僅かに向上していた。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.4 二次スクリーニング (1.57L規模試験)

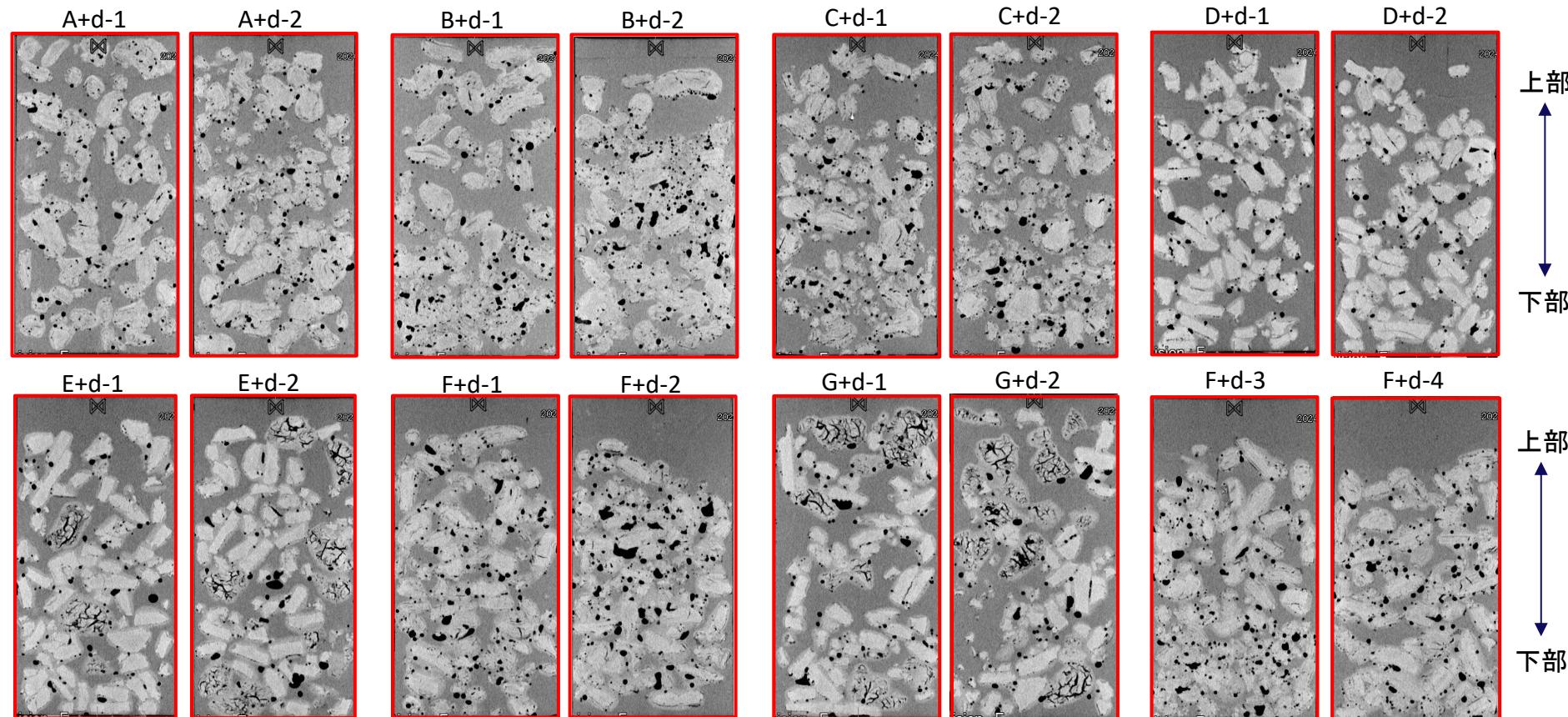
3.4.5 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (2) 固化体のCTスキャン

結果

塊状CS(乾)を30[mass%]として充填固化体を作製した。

硬化後にCTスキャンによって塊状CS(乾)の分布を確認した。

なお、塊状CS(湿)と異なり、AAMキャップ打設時に液面から塊状CS(乾)の露出が見られており、AAMキャップの必要性が高い。



空隙は少ない。適切な固化体を作製できた。AAMキャップと固化体本体は融合していた。

容器上端まで塊状CS(乾)が詰まっており、固化体上部や下部に偏在していない事も確認できる。

注: CTスキャン画像では密度が明度に関係し、高密度ほど白くなり、完全に黒い部分が空隙である。全ての画像で明度の基準は合わせている。
最も低密度である充填材Dに対して、最も高密度である充填材Bは充填材部分が明るい。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.4 二次スクリーニング (1.57L規模試験)

3.4.5 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (3) 強度の評価

表示色:

- 良
- 可
- 不可(ただし、このページに「不可」は無い)

結果

Φ10cm × h20cm容器で塊状CS(乾)の小規模充填固化体を作製した。

塊状CS(乾)は30[mass%]とし、キャップ打設の時刻は本打設の180min後とした。

材齢28dで充填固化体の圧縮強さを測定した(n=2)。

充填材	母材種類	母材量 [mass%]	液相組成 (Si, Na) [mol/L]	密度 [g/cm ³]	充填材自体 塊状CS無し		充填固化体 塊状CS(乾)=30mass% Φ10cm × h20cm 28d圧縮強さ[MPa] (平均±標準偏差)
					3.5cm立方体 7d圧縮強さ[MPa]	Φ5cm × h10cm 28d圧縮強さ[MPa]	
A	MB40	35.0	(3.5, 7.0)	1.63	20.4	33.5	8.7 ± 0.1
B		37.5	(4.0, 7.0)	1.66	19.3	38.2	7.4 ± 0.3
C	MB20	32.5	(4.0, 7.0)	1.60	11.9	28.4	6.8 ± 0.2
D			(4.5, 6.0)	1.59	13.1	26.0	9.7 ± 0.2
E	MB20	35.0	(3.5, 6.0)	1.60	11.8	23.5	6.8 ± 0.8
F			(4.0, 6.0)	1.60	16.5	26.5	5.9 ± 0.1
F			(4.5, 6.0)	1.61	17.4		6.6 ± 0.1
G						26.6	5.2 ± 0.6

振動なし
振動あり

結論

充填材の種類に依らず、十分な強度を有する適切な固化体を作製できた。

容器に充填可能な上限量(30[mass%])の塊状CS(乾)を固化しても、最低基準強度(1.47[MPa])を著しく超える高強度が得られる。

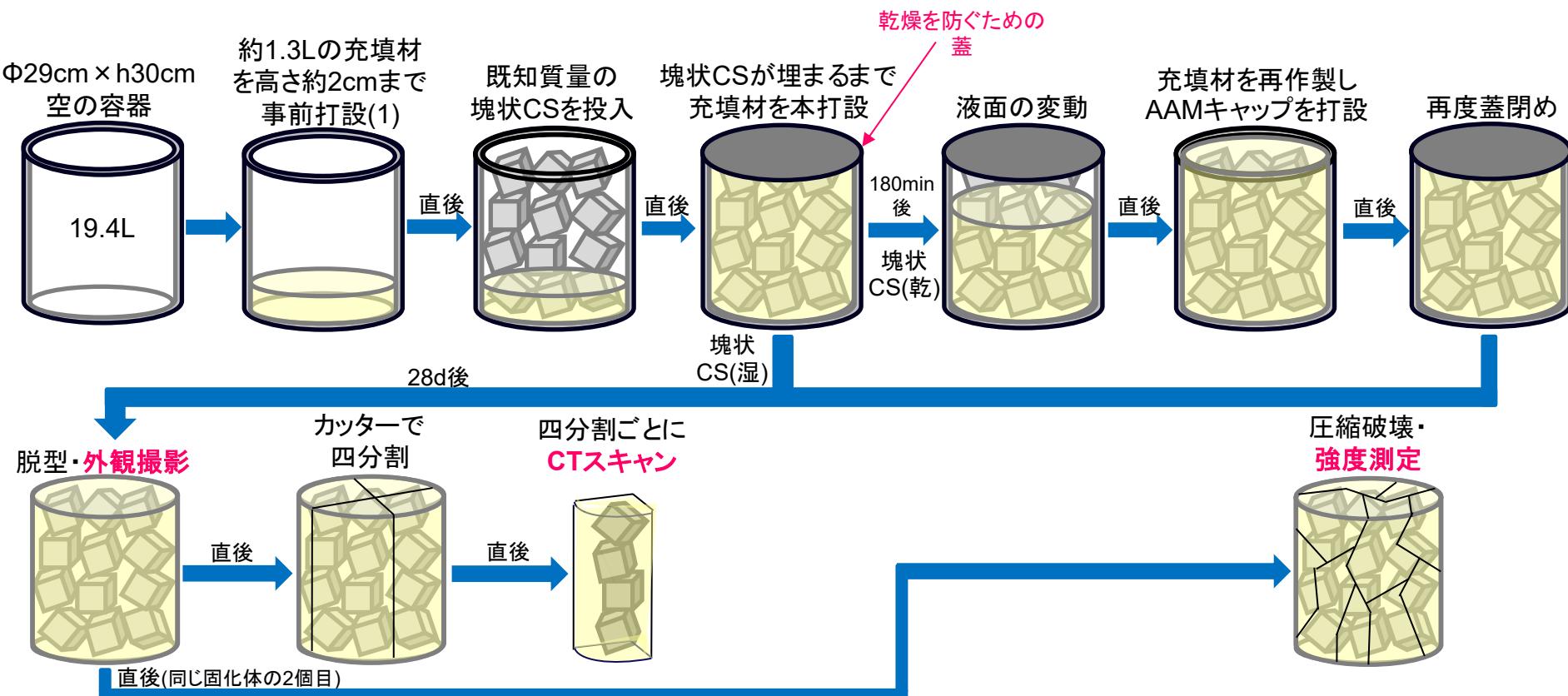
本打設直後に30秒の振動を与えると、1割ほど強度が増大した。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.5 三次スクリーニング (18L規模試験)

3.5.1 固化体の作製方法 (1) 固化体の作製方法

充填固化体の作製の様子を以下に示す。1.57Lの結果から塊状CS(湿)固化ではキャップ打設が不要と判ったため、18Lの塊状CS(湿)固化ではキャップ打設をおこなわない。



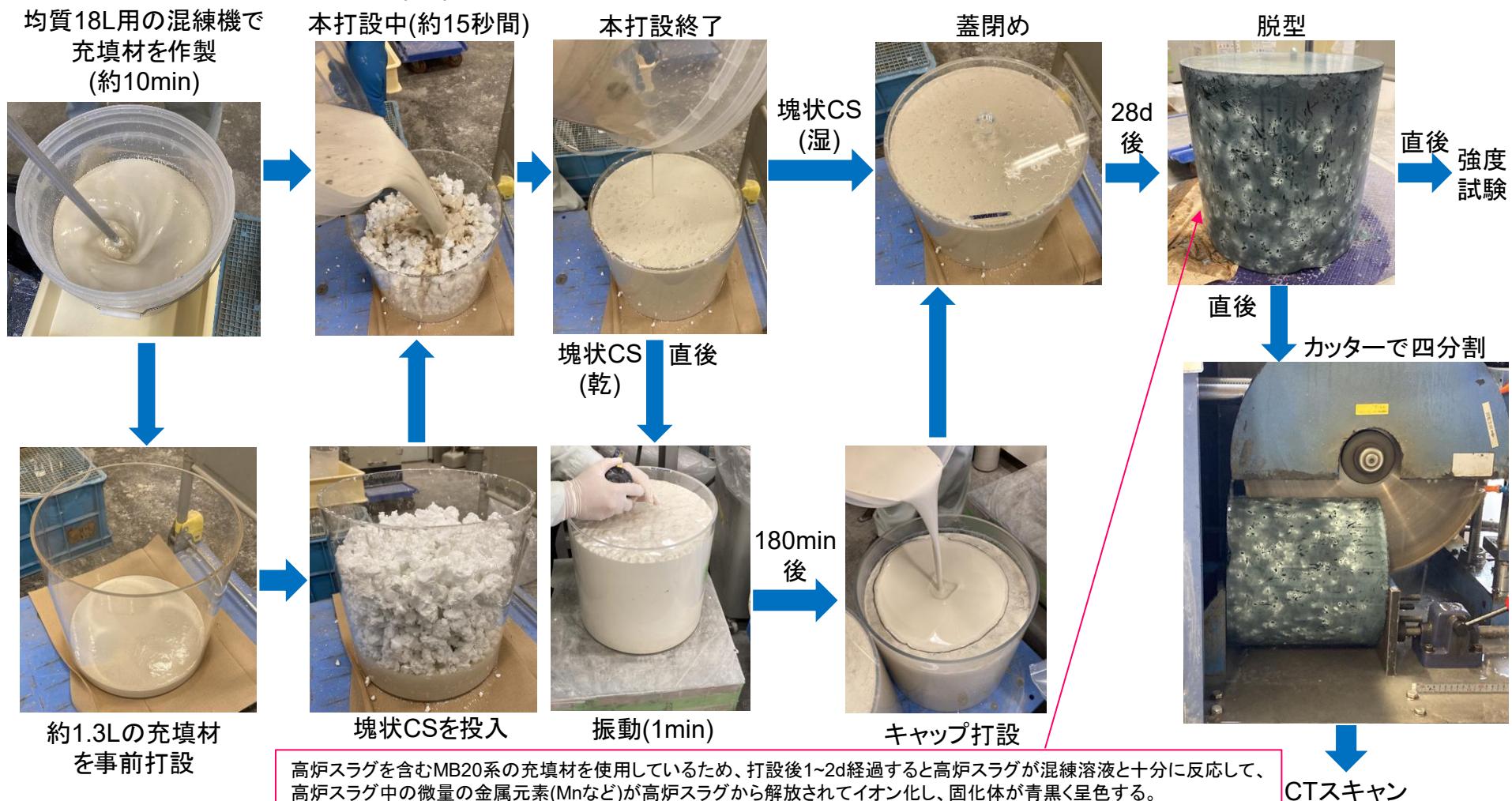
1.57Lでは充填材に依らず適切な固化体を作製できたが、18Lでは最適な充填材1種類を用いる事にする。ここで、始発時間=420min超過は充填材CとFのみであり、さらにFはEとGの中間組成であるためケイ酸濃度が $\pm 0.5[\text{mol/L}]$ 変化しても適切性を維持可能である。したがって、Fを最適充填材として用いる。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.5 三次スクリーニング (18L規模試験)

3.5.1 固化体の作製方法 (2) 固化体の作製状況

充填固化体の作製の様子を以下に示す。1.57Lの結果から塊状CS(湿)固化ではキャップ打設が不要と判ったため、18Lの塊状CS(湿)固化ではキャップ打設をおこなわない。



3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.5 三次スクリーニング (18L規模試験)

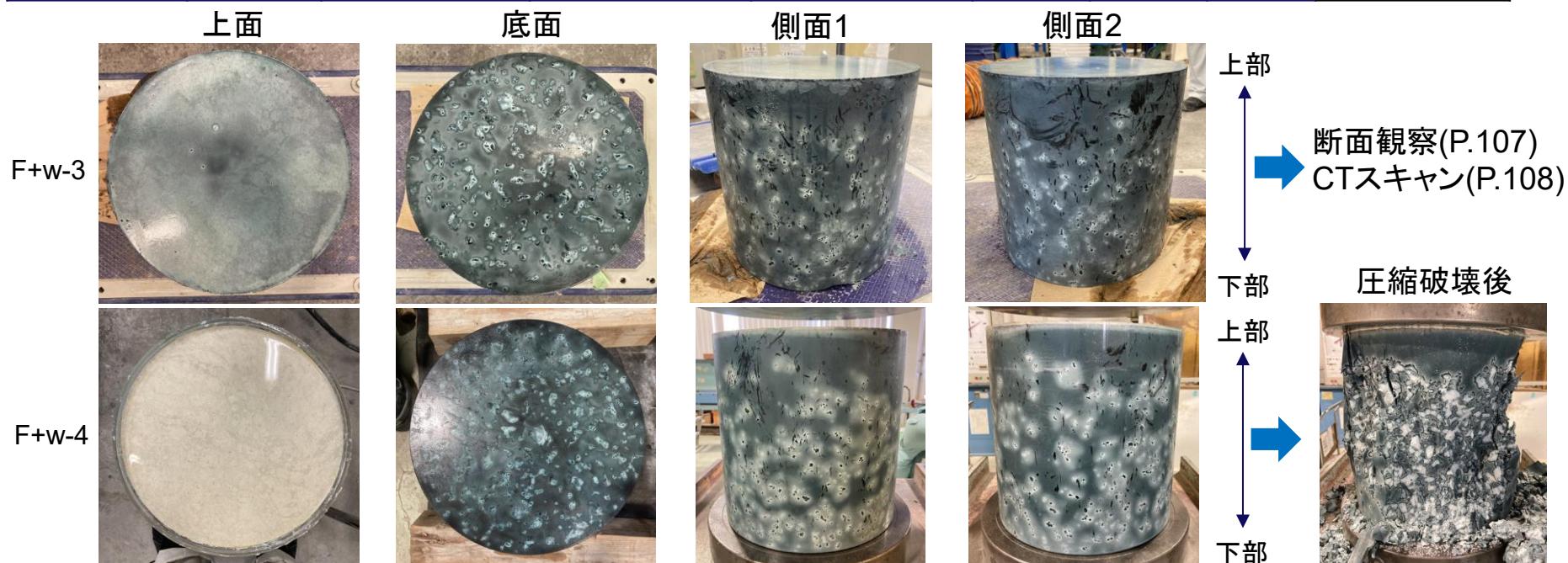
3.5.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (1) 固化体の外観

結果

充填材Fを用いて、Φ29cm × h30cm容器で塊状CS(湿)の18L充填固化体を作製した。

材齢28dで脱型して上面・底面・側面を撮影した。1個目の固化体は、カッターで四分割してからCTスキャンを実施した。2個目の固化体は、圧縮破壊して圧縮強さを測定した。

使用した充填材	固化体名	Φ29cm × h30cm 容器に投入した塊状CS(湿)量[kg]	硬化後に測定したΦ29cm × h30cm 固化体質量[kg]	硬化後に測定したΦ29cm × h30cm 固化体体積[L]	塊状CS(湿)量 [mass%]	塊状CS(湿)量 [vol.%]	固化体の密度 [g/cm ³]	充填材吸収量 [g/CS(湿)100g] (空隙ゼロ仮定)
MB20(35.0%) +(4.0, 6.0) 充填材F	F+w-3	12.62	31.22	18.70	40.4	39.9	1.67	4.5
	F+w-4	12.62	30.95	18.79	40.8	39.7	1.65	1.1



塊状CS(湿)の露出は殆ど見られない。適切な固化体を作製できた。

強度1.4[MPa]

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.5 三次スクリーニング (18L規模試験)

3.5.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (2) 固化体の断面

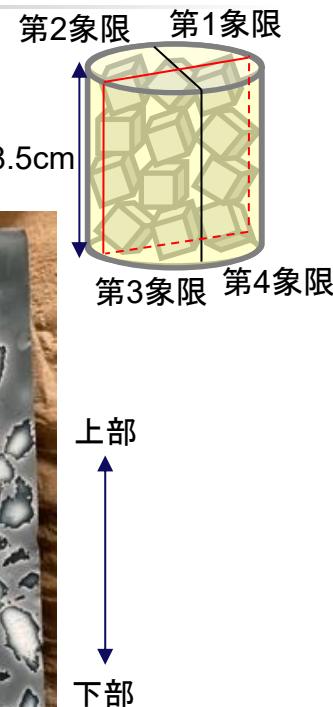
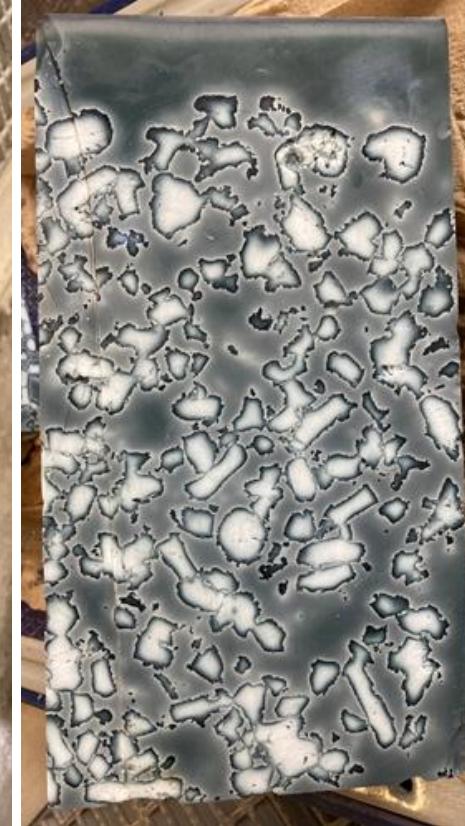
F+w+3の断面を示す。

結果

断面(赤い断面、第3,4象限側)



断面(四分割、第1象限)



塊状CS(湿)は偏在せず、固化体全体に分布している。適切な固化体を作製できた。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

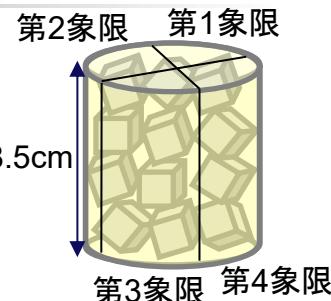
3.5 三次スクリーニング (18L規模試験)

3.5.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (3) 固化体のCTスキャン

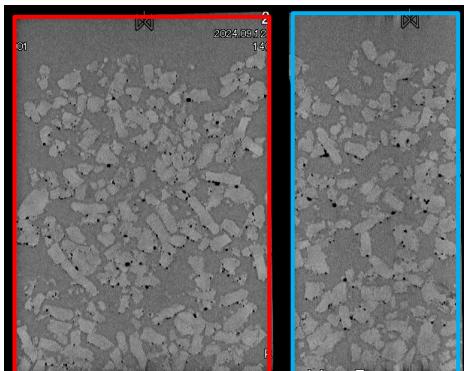
結果

F+w+3のCTスキャン結果を示す。

四象限の赤枠画像4枚から空隙率を算出した所、
空隙率は 0.97 ± 0.04 [vol.%]であった。

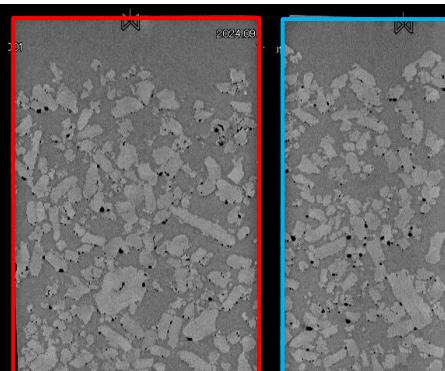


四分割の内、第1象限



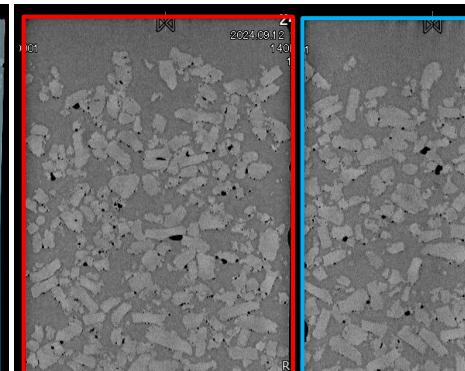
高さ
 $h=14\text{cm}$

第2象限



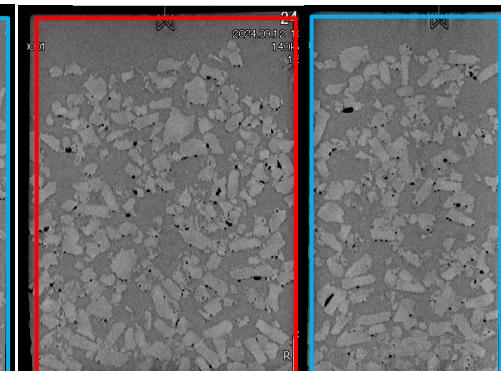
高さ
 $h=14\text{cm}$

第3象限



高さ
 $h=14\text{cm}$

第4象限



高さ
 $h=14\text{cm}$

空隙は殆ど存在しない。適切な固化体を作製できた。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.5 三次スクリーニング (18L規模試験)

3.5.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (1) 固化体の外観

結果

充填材Fを用いて、Φ29cm × h30cm容器で塊状CS(乾)の18L充填固化体を作製した。

材齢28dで脱型して上面・底面・側面を撮影した。1個目の固化体は、カッターで四分割してからCTスキャンを実施した。2個目の固化体は、圧縮破壊して圧縮強さを測定した。

使用した充填材	固化体番号	Φ29cm × h30cm容器に投入した塊状CS(乾)量[kg]	硬化後に測定したΦ29cm × h30cm固化体質量[kg]	硬化後に測定したΦ29cm × h30cm固化体体積[L]	塊状CS(乾)量[mass%]	塊状CS(乾)量[vol.%]	固化体の密度[g/cm ³]	充填材吸収量[g/CS(乾)100g](空隙ゼロ仮定)
MB20(35.0%) +(4.0, 6.0) 充填材F	F+d-5	9.28	30.67	17.48	30.2	28.3	1.75	13.9
	F+d-6	9.28	30.60	17.81	30.3	27.8	1.72	7.5

上面



底面



側面1



側面2



F+d-5

上部

断面観察(P.110)
CTスキャン(P.111)

F+d-6

下部

圧縮破壊後



上部

下部

強度7.1[MPa]



塊状CS(乾)の露出は殆ど見られない。適切な固化体を作製できた。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

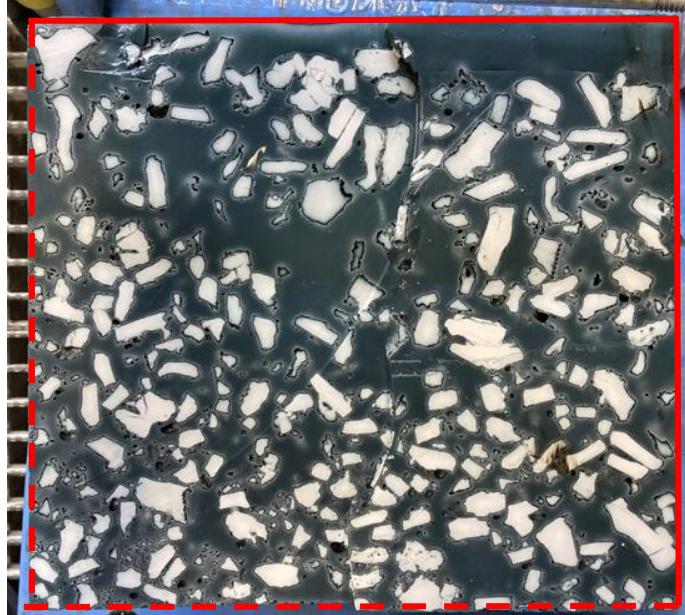
3.5 三次スクリーニング (18L規模試験)

3.5.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (2) 固化体の断面

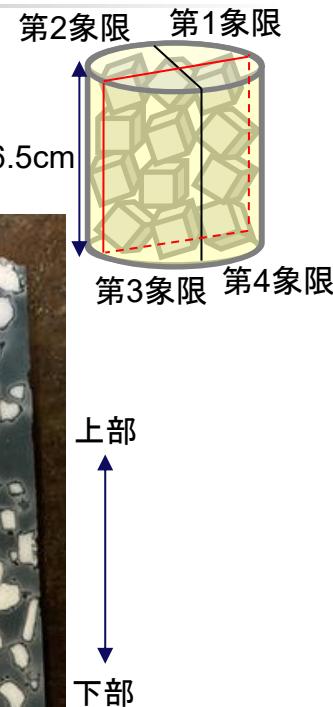
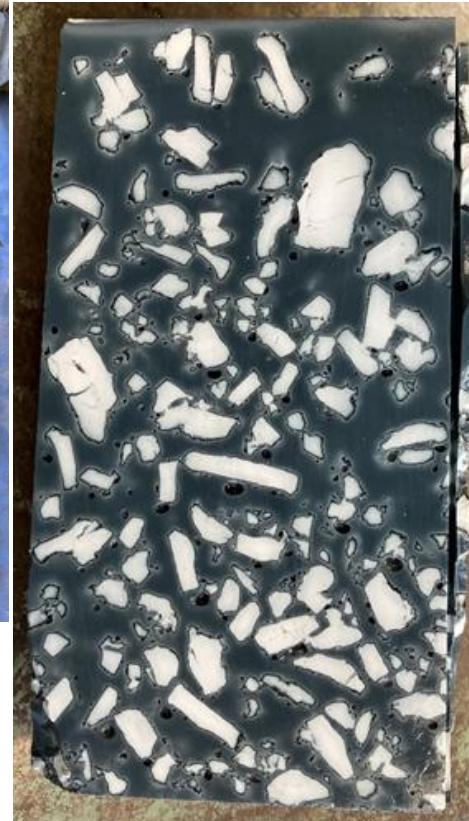
F+d+5の断面を示す。

結果

断面(赤い断面、第3,4象限側)



断面(四分割、第1象限)



僅かに固化体下部の方が塊状CS(乾)が多いものの、塊状CS(乾)は固化体全体に分布している。
適切な固化体を作製できた。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

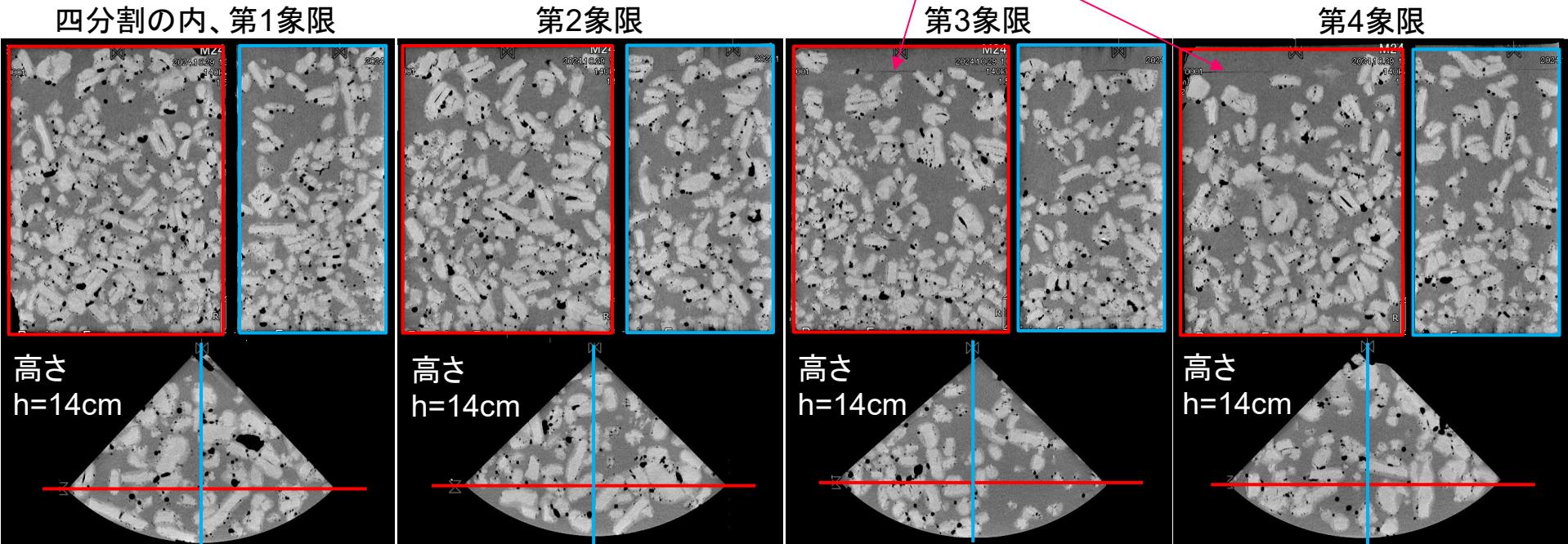
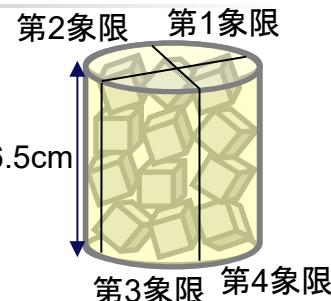
3.5 三次スクリーニング (18L規模試験)

3.5.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (3) 固化体のCTスキャン

結果

F+d+5のCTスキャン結果を示す。

四象限の赤枠画像4枚から空隙率を算出した所、
空隙率は 3.29 ± 0.50 [vol.%]であった。



空隙が少ない適切な固化体を作製できた。ただし、固化体本体とキャップの間に僅かな隙間が見られる（特に第3,4象限）。固化体の規模を増大させた際は、キャップ打設を早める必要性があると考えられる。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

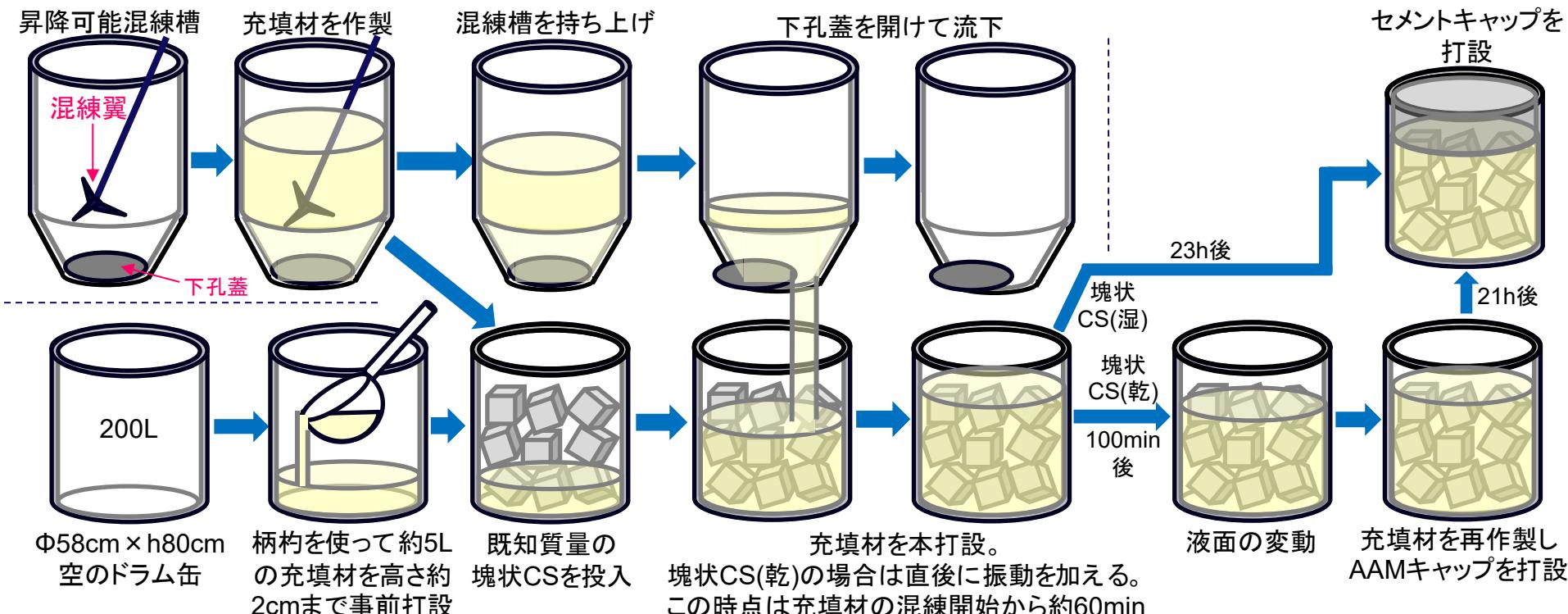
3.6.1 固化体の作製方法 (1) 固化体の作製方法

18Lと同じ配合で190L固化体を作製した。固化体の作製の様子を以下に示す。

1.57Lの結果から塊状CS(湿)固化ではAAMキャップ打設が不要と判明し、その事を18Lで確認できたため、190Lの塊状CS(湿)固化ではAAMキャップ打設をおこなわない。

1.57Lでは塊状CS(乾)固化のAAMキャップ打設が本打設から180min後であったが、18Lで本打設の180min後とするとAAMキャップの付着性が低くなつたため、190Lでは本打設の100min後とした。

固化体の乾燥を抑制して外観変化の可能性を減らすため、充填材の混練開始から24h後に固化体上部にセメントキャップを打設した。セメントキャップは、減水剤や遅延剤なしで混練可能な最低水量である水:OPC=40:100[質量比]とした。



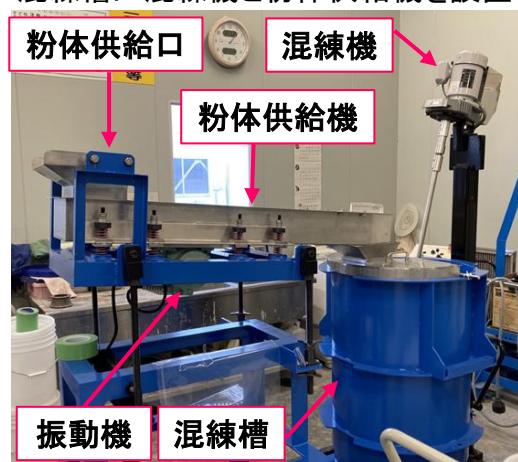
3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.1 固化体の作製方法 (2) 充填材の混練状況

混練翼の回転速度は粉体投入に合わせて増大させ、混練軸と渦中心が一致しない条件と混練渦の流れが混練軸に当たってダマの付着を防止できる条件の両方を満足する最低速度に隨時調整した。

混練槽に混練機と粉体供給機を設置



混練槽内部



混練槽に混練溶液を投入



粉体供給口から母材粉体を投入



混練槽に母材粉体を投入していく



25 min



充填材混練終了



空のドラム缶を用意



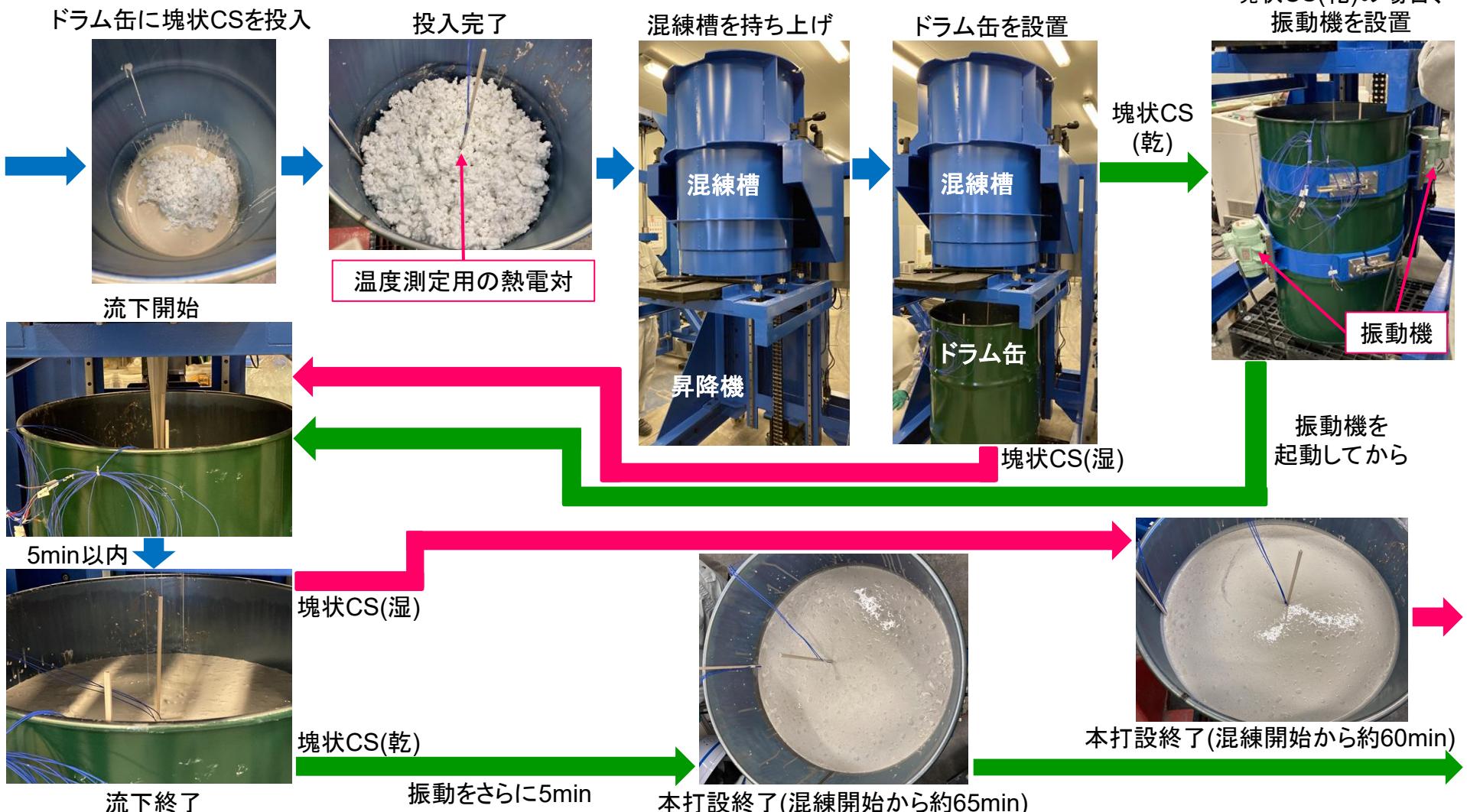
約5Lの充填材を事前打設

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.1 固化体の作製方法 (3) 充填材の打設状況

固化体作製の様子を以下に示す。



3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.1 固化体の作製方法 (4) キャップ打設の状況

固化体作製の様子を以下に示す。

充填材混練開始から24h後。

18L用の混練機でセメントキャップ混練開始



塊状CS
(湿)



充填材混練開始から24h後。脱水縮合による浮き水の発生(厚さ約2mm)



セメントキャップ打設

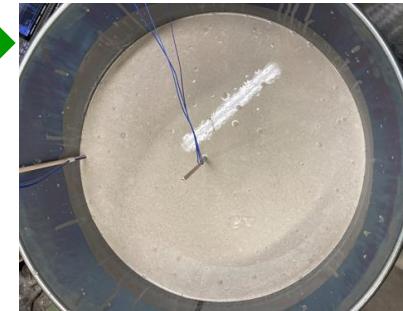
→ 養生



翌日



塊状CS
(乾)



充填材混練開始から160min後。
表面は粘性が増大してきているが、未硬化

充填材混練開始から150min後。

18L用の混練機でAAMキャップ混練開始

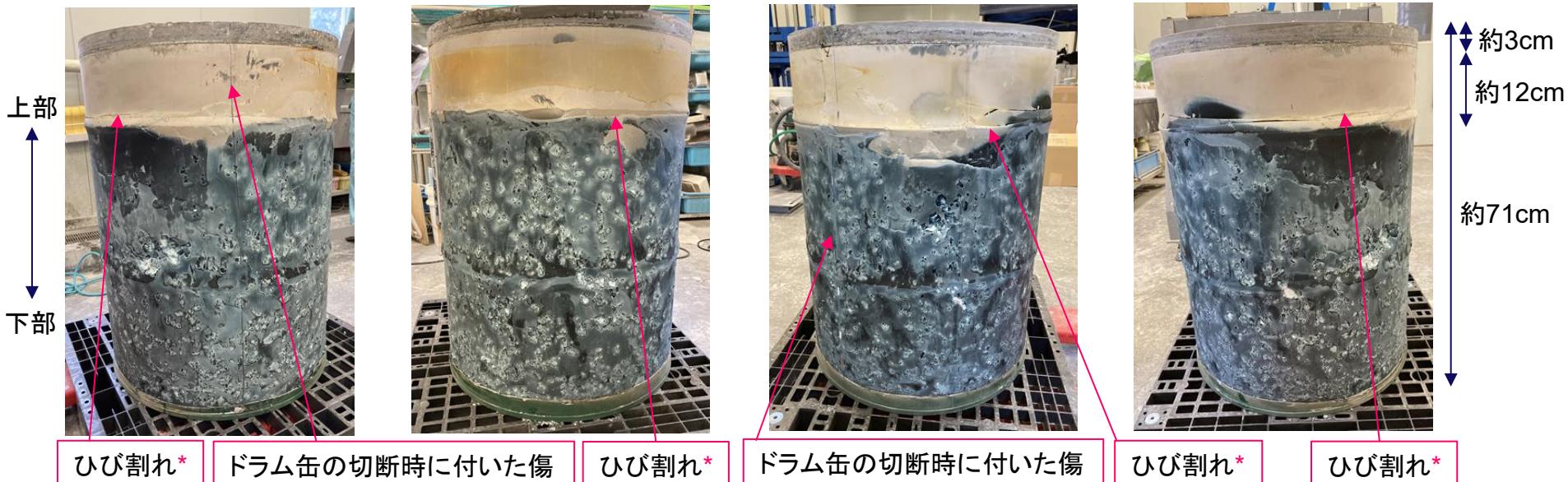
母材混練開始から160min後。
AAMキャップ打設

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (1) 固化体の外観

材齢26dで190L固化体のドラム缶を切斷し、固化体の側面を四方向から確認した。



中規模では固化体の最上部まで塊状CS(湿)が分布していたものの、実規模では固化体高さの約80%までしか塊状CS(湿)が分布していなかった。AAM部分=71-3=約68cm、 $(68-12)/68 \approx 82\%$

これは、①規模の増大によって塊状CS(湿)の配置自由度が上昇した事、②塊状CS(湿)自体の自重で塊状CS(湿)が圧縮されて潰れた事などによると考えられる。塊状CS(湿)が40[mass%]で高さ約80%まで分布した事から、50[mass%]まで固化できる可能性が示唆された。

塊状CS(湿)の著しい露出は見られず、空隙も殆ど見られない。しかし、塊状CS(湿)が分布している箇所と分布していない箇所の境界にひび割れが生じていた。塊状CS(湿)固化体の作製ではAAMキャップを打設していないため、ひび割れはキャップの付着性が低かったから発生したわけではない。

塊状CS(湿)の有無で固化体の収縮度合いが異なるために「硬化後」にひび割れが生じたと考えられる。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (2) ドラム缶の内壁

材齢26dで190L固化体のドラム缶を切断して二分割し、ドラム缶の内側面を確認した。

なお、ドラム缶は廃棄物受け入れ基準(WAC)に規定されているJIS Z 1600に準拠した製品であり、表面にリン酸化物被膜の化成処理がされている。



ドラム缶の内側面には、まだら状に分布する錆が生じていた。

錆の大きさと形状からすると、塊状CS(湿)が付着していたために錆が生じたと考えられる。

元素分析の結果、塊状CSは乾燥状態で約4.6[mass%]のNaClに相当するClを含む事が判った。

このClで錆が生じたと考えられる、充填材が付着していたと見られる箇所には、錆が生じていない。

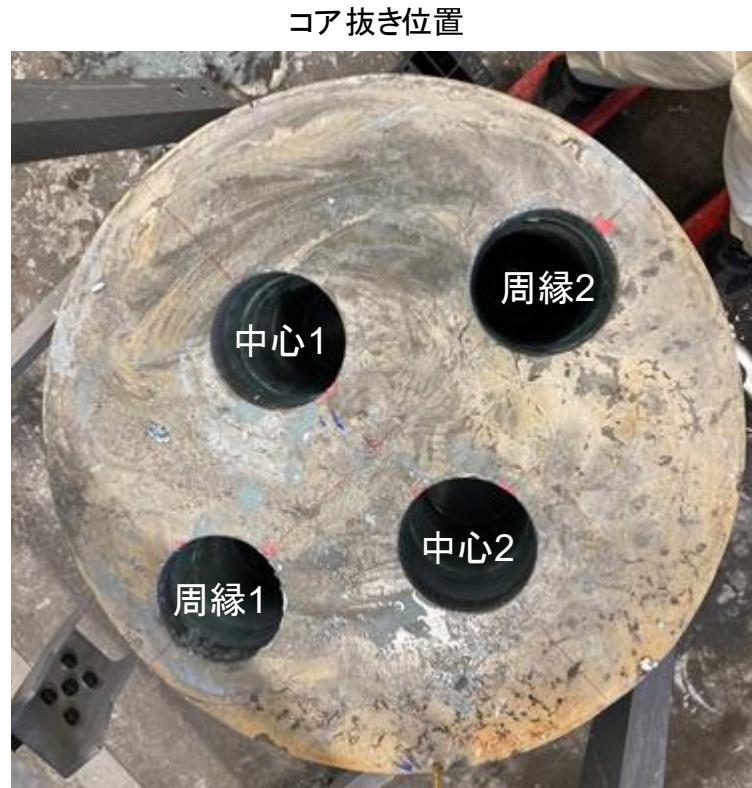
この事から、充填固化において金属製のドラム缶を使用する場合は、錆の発生を防止するためにドラム缶の内側をセメントやAAMでコーティングしてライナーを設けるべきだと明らかになった。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (3) 固化体からのコア採取

材齢26dで190L固化体をドラム缶から脱型した後、直ぐにΦ10cmのコアを4本採取した。



コア抜きを経てもセメントキャップは脱離せず、高い付着性を有していた。

しかし、コアは多数の小片に分割されていた。

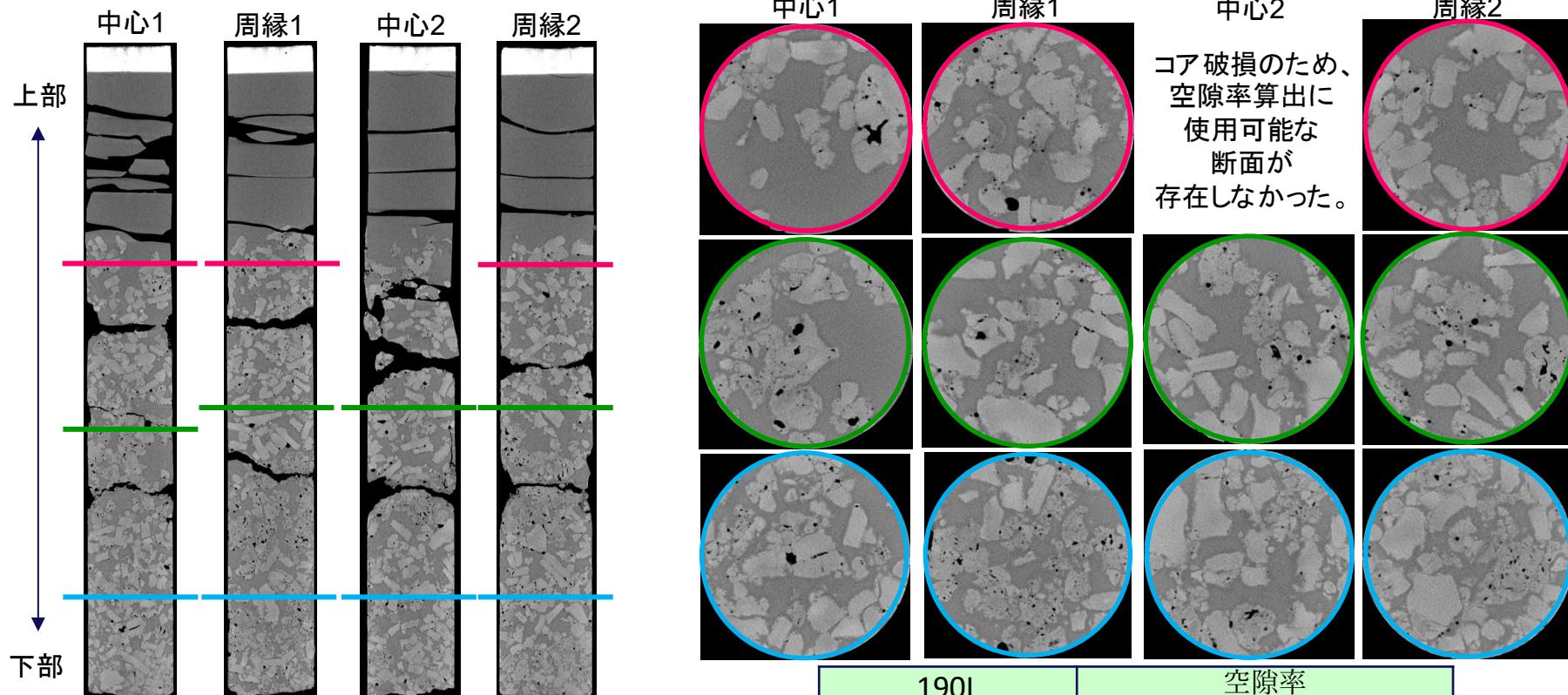
AAMは剪断強さが低い材料のため、捻じる様な力が働くコア抜き中に破壊されてしまったと考えられる。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (4) 採取したコアのCTスキャン

材齢26dで190L固化体をドラム缶から脱型した後、Φ10cmのコアを4本採取し、CTスキャンで分析した。
上部($h=40\sim60\text{cm}$)、中部($h=20\sim40\text{cm}$)、下部($h=0\sim20\text{cm}$)の中間付近でCT画像から空隙率を算出した。



上部の空隙率は18L($0.97 \pm 0.04[\text{vol.}\%]$)と同等だが、
中部と下部の空隙率は中規模よりも高く、
塊状CS(湿)の圧密化・偏在の影響を確認できる。

190L アウトドラム式 AAM+塊状CS(湿)		空隙率 [vol.%]
		平均±標準偏差
上		1.19 ± 0.32
中		1.48 ± 0.19
下		1.54 ± 0.80

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

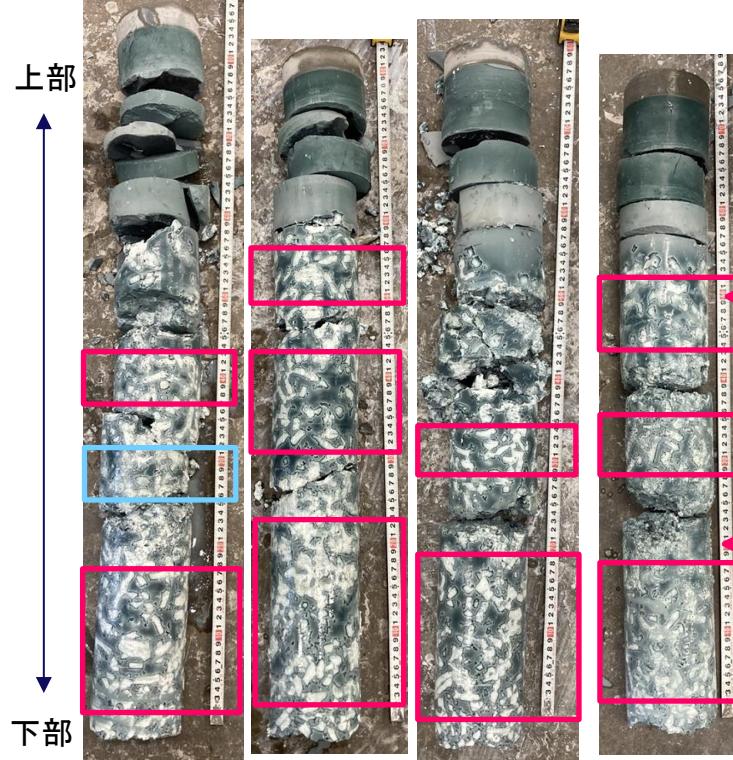
3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (5) 強度の評価

材齢26dで190L固化体をドラム缶から脱型した後、直ぐにΦ10cmのコアを4本採取した。

塊状CSが分布している箇所を上・中・下部に分割し、材齢28dで圧縮強さを測定した。

中心1 周縁1 中心2 周縁2



190L アウトドラム式 AAM+塊状CS(湿)	強度			
	中心1	周縁1	中心2	周縁2
上	採取不可	1.2	採取不可	1.5
中	1.3	1.0	1.3	1.8
下	0.5	0.4	0.7	0.8

h=50cm
上部

中部

h=20cm

下部

190L アウトドラム式 AAM+塊状CS(湿)	強度	
	平均±標準偏差	
上	1.4 ± 0.2	
中	1.4 ± 0.3	
下	0.6 ± 0.2	

中心1,2のコアは著しく破壊されていたため、上部から強度試験用の試料を採取する事ができなかった。

上=中>下部の順に低強度となる傾向であった。塊状CS(湿)が固化体下部に偏在したためと考えられる。

10箇所から採取した試料の内8箇所において、最低基準である1.47[MPa]を下回った。

同配合の1.57L固化体は1.47[MPa]以上であり、規模の増大で強度は低下する傾向が明らかになった。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

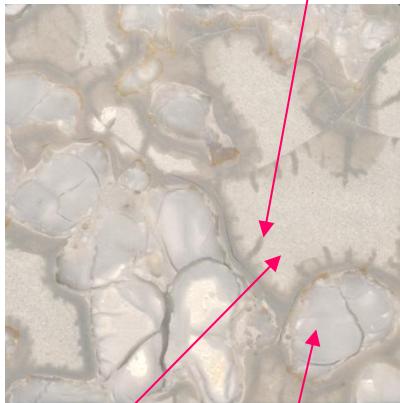
3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (6) 塊状CS周囲の元素分布

190L固化体の中心1のコアの中部と下部の間から試料を採取し、EPMAで元素分布を調べた。

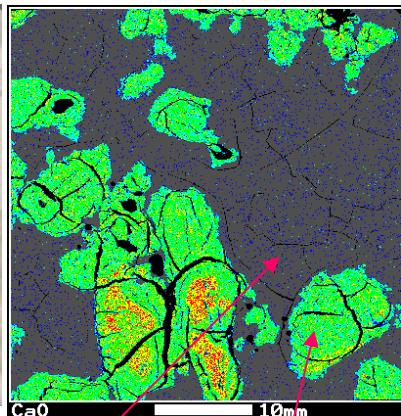
結果

写真



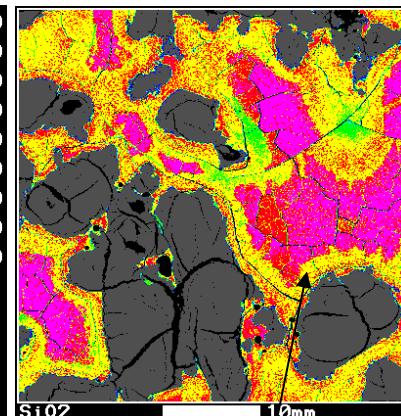
充填材

Caの分布



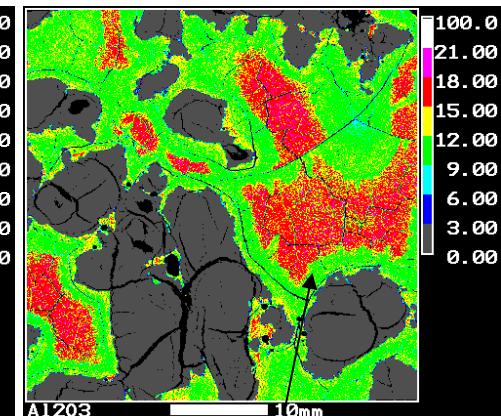
充填材

Siの分布



塊状CS(湿)

Alの分布



塊状CS(湿)の周辺にある充填材はSiとAl濃度が低い

結論

塊状CS(湿)の周囲に、SiとAlの濃度が低い箇所を確認できる。

この事から、

- ①塊状CS(湿)中の水分が充填材に移行し、塊状CSの周辺にある充填材の密度が低下したと考えられる。

密度が低下した周辺層は組織が脆弱化していると予想されるが、検証は今後の検討課題とする。

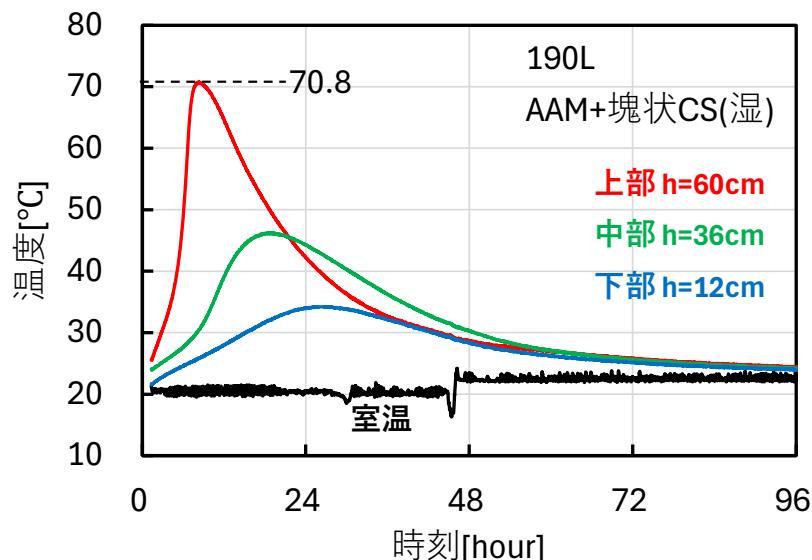
3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.2 塊状CS(湿)に対するAAM系充填固化 (7) 内部温度の評価

結果

190L固化体の中心に熱電対を挿し、下からの高さ $h=12, 36, 60[\text{cm}]$ において温度を測定した。
(固化体の高さは約71[cm])



上部が最も高温になる。

これは、塊状CSが下部に偏在し、上部の大部分が充填材で満たされているためと考えられる。
塊状CSが詰まっている中部の最高温度は50°C以下に留まる。

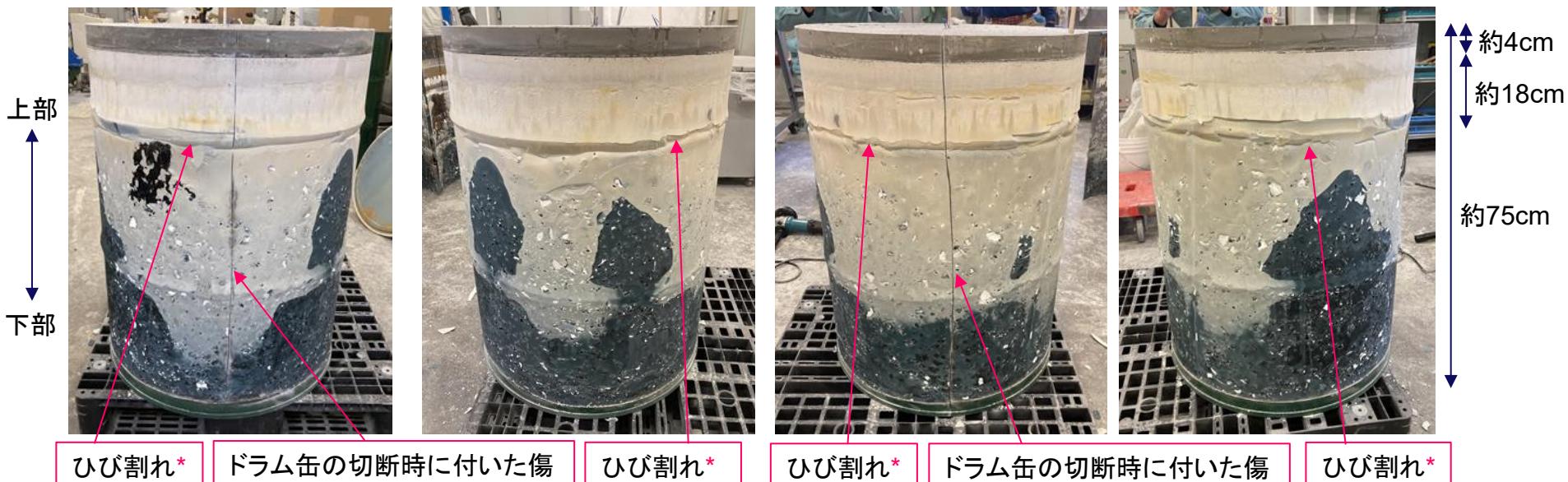
均質固化と比較して高温だが、AAM自体は一般的に高温による変質を生じにくい材料であり、固化体中の水分が沸騰しない100°C以下であるため、**材料変質の観点で問題は無いと言える。**

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (1) 固化体の外観

材齢23dで実規模固化体のドラム缶を切斷し、固化体の側面を四方向から確認した。



中規模では固化体の最上部まで塊状CS(乾)が分布していたものの、実規模では固化体高さの約75%までしか塊状CS(乾)が分布していなかった。AAM部分=75-4=約71cm、 $(71-18)/71 \approx 75\%$

これは、①規模の増大によって塊状CS(乾)の配置自由度が上昇した事、②塊状CS(乾)自体の自重で塊状CS(乾)が圧縮された事、③振動で塊状CS(乾)が固化体下部へ移動した事などによると考えられる。塊状CS(乾)が30[mass%]で高さ約75%まで分布した事から、40[mass%]まで固化できる可能性が示唆された。塊状CS(乾)の著しい露出は見られず、空隙も殆ど見られない。しかし、塊状CS(乾)が分布している箇所と分布していない箇所の境界にひび割れが生じていた。境界はキャップの位置と同じだが、キャップ打設時に固化体は固化していない事から考えると、ひび割れの原因是キャップの付着性が低かったからではなく、塊状CS(乾)の有無で固化体の収縮度合いが異なるために「硬化後」にひび割れが生じたと考えられる。

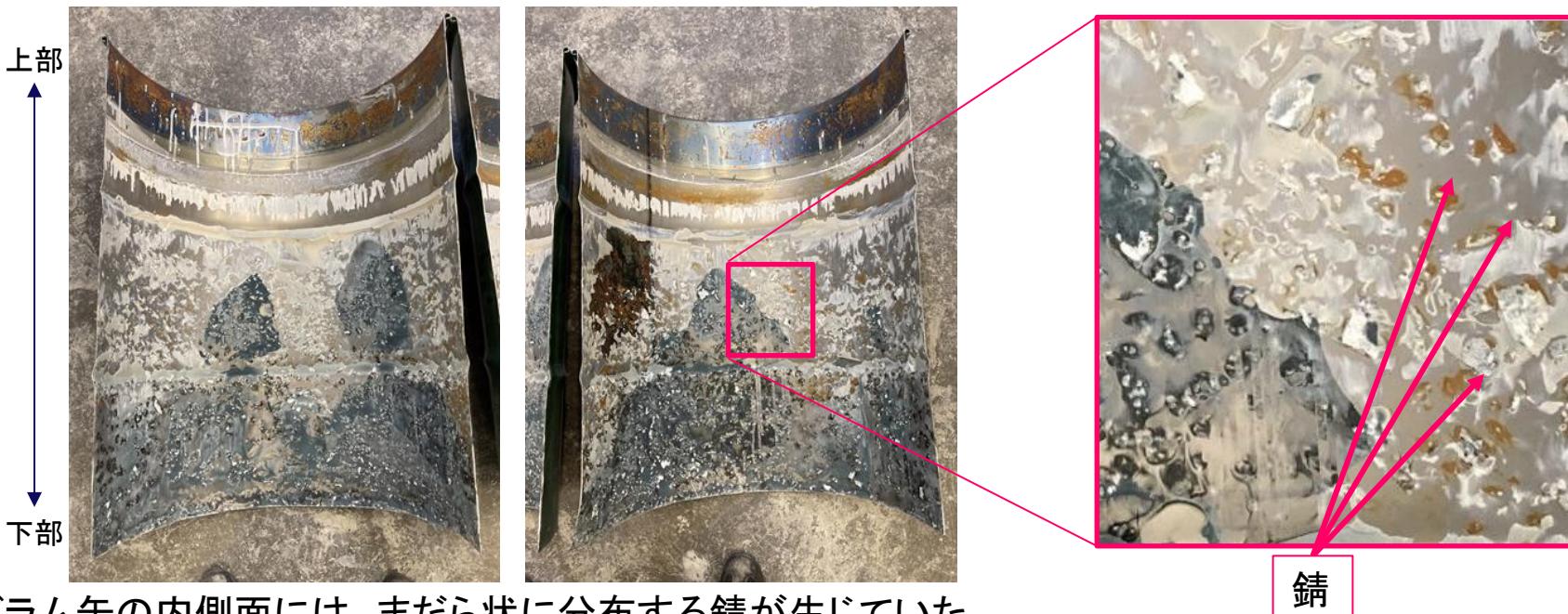
3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (2) ドラム缶の内壁

材齢23dで190L固化体のドラム缶を切断して二分割し、ドラム缶の内側面を確認した。

なお、ドラム缶は廃棄物受け入れ基準(WAC)に規定されているJIS Z 1600に準拠した製品であり、表面にリン酸化物被膜の化成処理がされている。



ドラム缶の内側面には、まだら状に分布する鉛が生じていた。

鉛の大きさと形状からすると、塊状CS(乾)が付着していたために鉛が生じたと考えられる。

元素分析の結果、塊状CSは乾燥状態で約4.6[mass%]のNaClに相当するClを含む事が判った。

このClで鉛が生じたと考えられる、充填材が付着していたと見られる箇所には、鉛が生じていない。

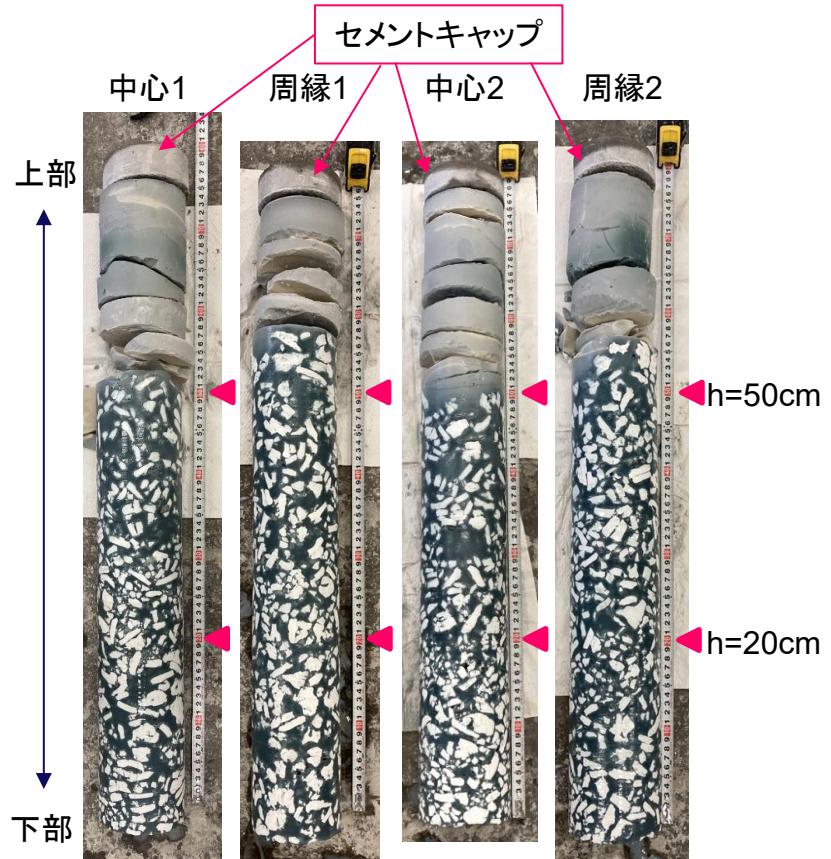
この事から、充填固化において金属製のドラム缶を使用する場合は、鉛の発生を防止するためにドラム缶の内側をセメントやAAMでコーティングしてライナーを設けるべきだと明らかになった。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (3) 固化体からのコア採取

材齢23dで実規模固化体をドラム缶から脱型した後、直ぐにΦ10cmのコアを4本採取した。



コア抜き時の衝撃でセメントキャップは脱離した。

加えて、塊状CS(乾)が分布していないAAMキャップ部分は、多数の小片に分割されていた。

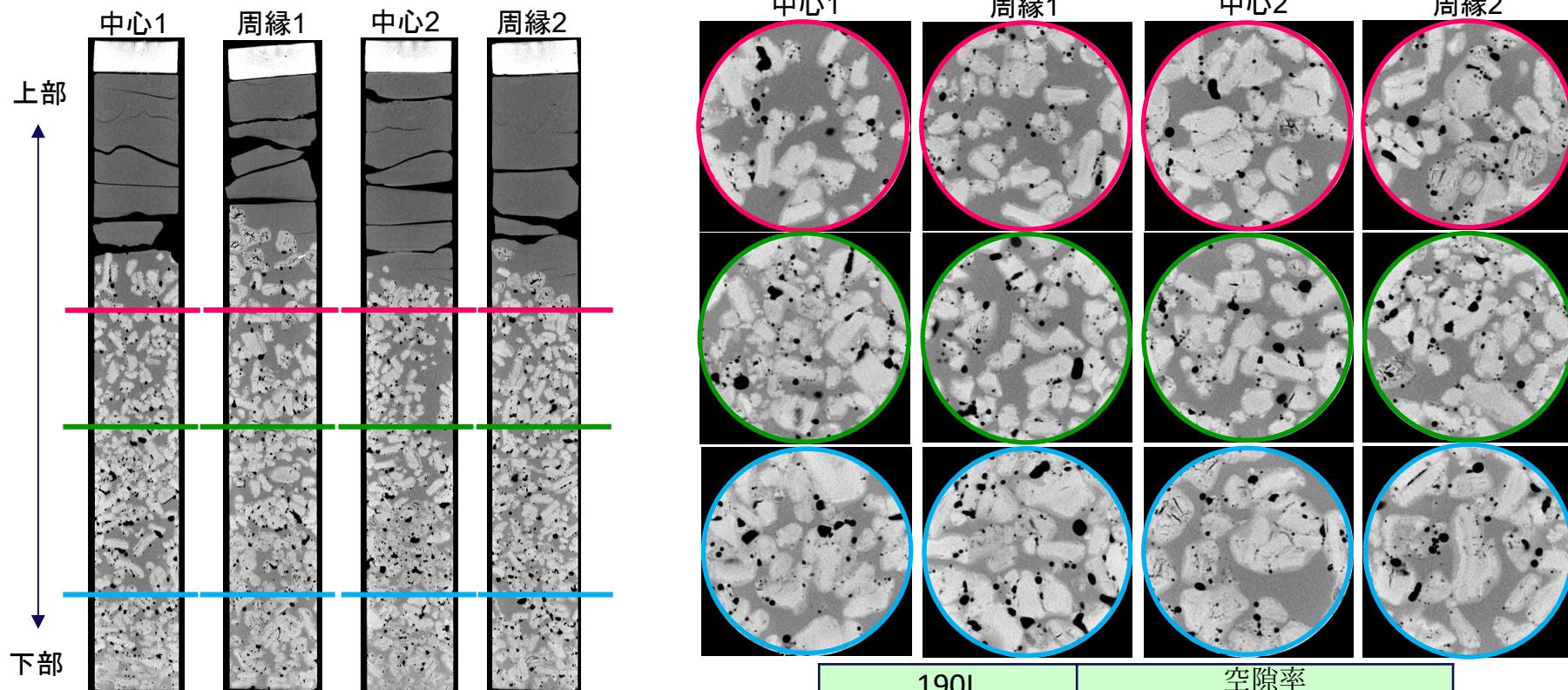
AAMは剪断強さが低い材料のため、捻じる様な力が働くコア抜き中に破壊されてしまったと考えられる。しかし、塊状CS(乾)が分布している部分はひび割れも無く、一体化したコアを採取できた。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (4) 採取したコアのCTスキャン

材齢23dで190L固化体をドラム缶から脱型した後、Φ10cmのコアを4本採取し、CTスキャンで分析した。
上部($h=40\sim60\text{cm}$)、中部($h=20\sim40\text{cm}$)、下部($h=0\sim20\text{cm}$)の中間付近でCT画像から空隙率を算出した。



上部の空隙率は18L($3.29 \pm 0.50[\text{vol.}\%]$)と同等だが、
中部と下部の空隙率は中規模よりも高く、
塊状CS(乾)の圧密化・偏在の影響を確認できる。

190L アウトドラム式 AAM+塊状CS(乾)		空隙率 [vol.%]
		平均±標準偏差
上		3.44 ± 0.74
中		5.00 ± 0.60
下		5.23 ± 1.43

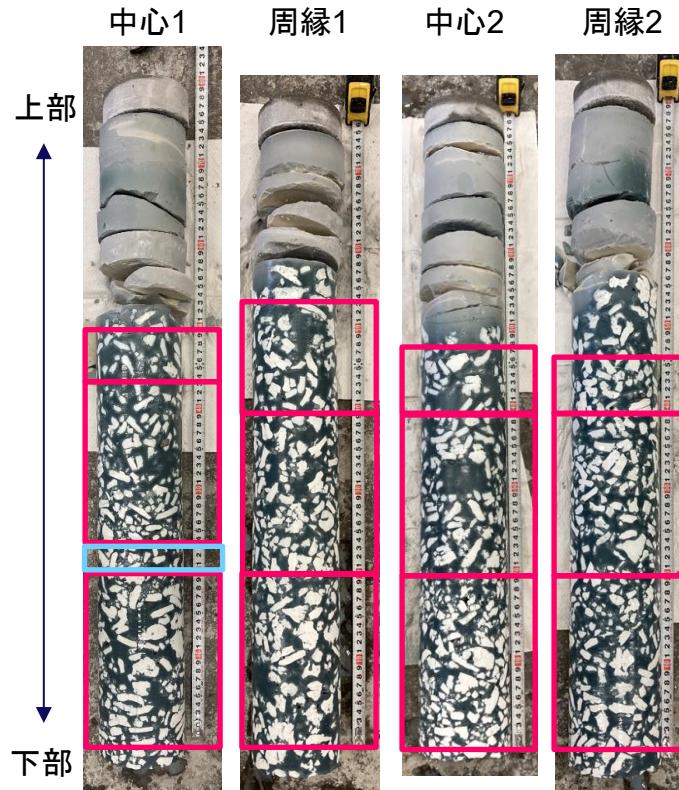
3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (5) 強度の評価

材齢23dで190L固化体をドラム缶から脱型した後、直ぐにΦ10cmのコアを4本採取した。

塊状CSが分布している箇所を上・中・下部に分割し、材齢28dで圧縮強さを測定した。



190L アウトドラム式 AAM+塊状CS(乾)	強度			
	中心1	周縁1	中心2	周縁2
上	12.5	7.0	9.9	12.6
中	6.9	8.1	8.8	7.6
下	4.8	4.9	4.5	4.6

↑
h=50cm

上部

中部

↓
h=20cm

下部

190L アウトドラム式 AAM+塊状CS(乾)	強度	
	平均±標準偏差	
上	10.5 ± 2.3	
中	7.9 ± 0.7	
下	4.7 ± 0.2	

4本のコアで比較すると、水平方向のはらつきは小さい。

上>中>下部の順に低強度となる傾向であった。塊状CS(乾)が固化体下部に偏在したためと考えられる。しかし、4本のコア全てにおいて、上・中・下部の強度は最低基準である1.47[MPa]を十分に超えていた。この様に、強度のはらつきは見られたが、充填固化は均質固化の様な均質性が要求されないと考えられるため、実際の放射性廃棄物処理において固化体の健全性に影響を与えるものではないと考えられる。

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

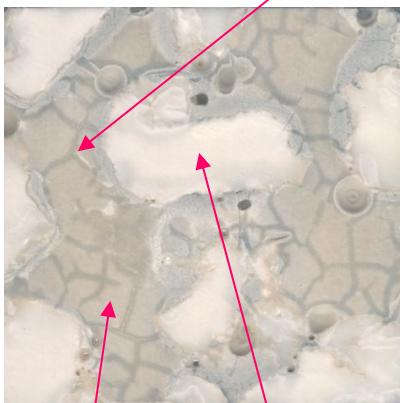
3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (6) 塊状CS周囲の元素分布

190L固化体の中心1のコアの中部と下部の間から試料を採取し、EPMAで元素分布を調べた。

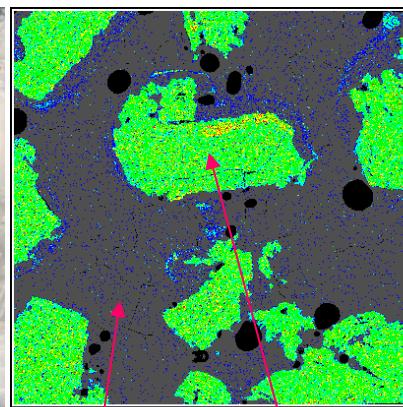
結果

写真



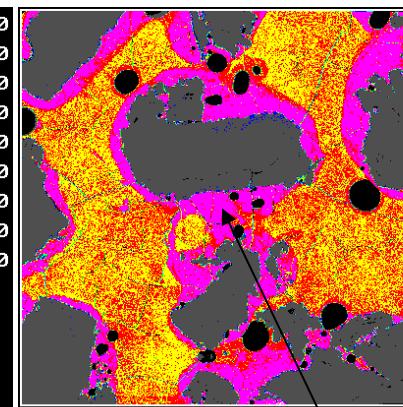
充填材

Caの分布



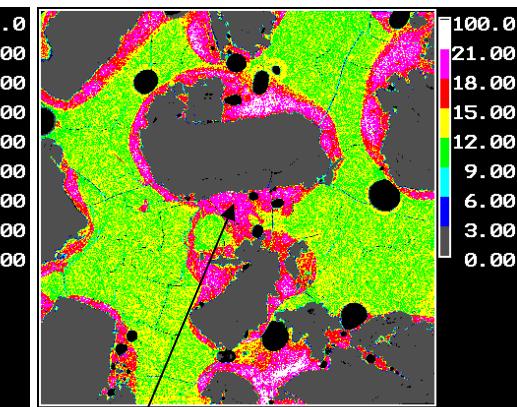
充填材

Siの分布



塊状CS(乾)

Alの分布



塊状CS(乾)の周辺層はSiとAl濃度が高い

結論

塊状CS(乾)の周囲に、SiとAlの濃度が高い箇所を確認できる。

一方、塊状CS(乾)の内部にSiは殆ど存在していない。

この事から、

- ①塊状CS(乾)が充填材中の水分を吸収し、塊状CSの周辺層の密度が上昇したと考えられる。
- ②塊状CS(乾)は充填材中のケイ酸を殆ど吸収せず、水分のみを吸収したと考えられる。

密度が上昇した周辺層は強固に硬化して塊状CS(乾)成分を閉じ込める効果を有していると予想されるが、検証は今後の検討課題とする。

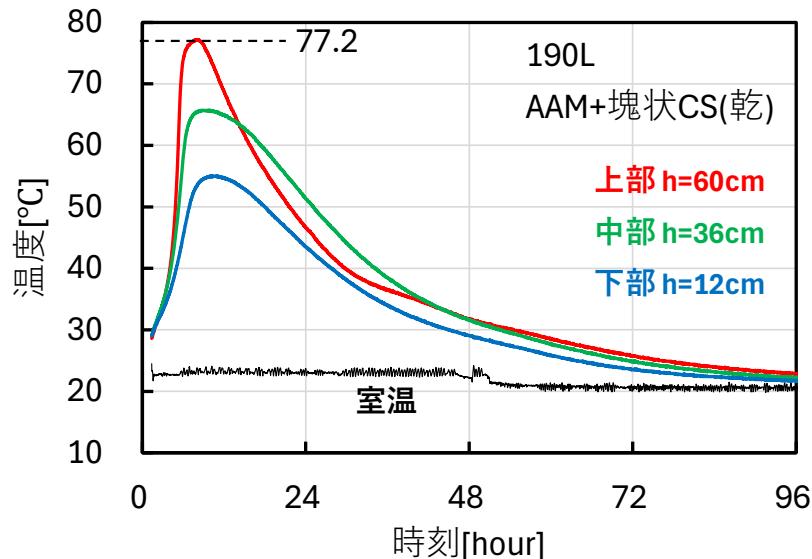
3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.6 最終スクリーニング (190L規模試験)

3.6.3 塊状CS(乾)に対するAAM系充填固化 (7) 内部温度の評価

190L固化体の中心に熱電対を挿し、下からの高さ $h=12, 36, 60[\text{cm}]$ において温度を測定した。
(固化体の高さは約75[cm])

結果



上部が最も高温になる。

これは、塊状CSが下部に偏在し、上部の大部分が充填材で満たされているためと考えられる。

塊状CS(湿)よりも高温の傾向である。

これは、塊状CS(乾)固化体の方が塊状CS量[vol.%]が少なく、充填材量が多いいためと考えられる。
注:塊状CS(湿)は40vol.%、塊状CS(乾)は28vol.%

均質固化と比較して高温だが、AAM自体は一般的に高温による変質を生じにくい材料であり、固化体中の水分が沸騰しない100°C以下であるため、**材料変質の観点で問題は無いと言える。**

3. 炭酸塩スラリーのAAM系充填固化に関する検討

3.7 成果のまとめ

3の目的

- 1:塊状CSの充填固化に使用できるAAM系充填材の配合を複数抽出する。
- 2:最適な塊状CS量と最適な充填材配合を抽出する。
- 3:実規模固化体を作製・分析し、適切な固化体を作製可能な条件を見出す。

メタカオリンと高炉スラグを60:40の質量比で混合した粉体であるMB40および80:20の質量比で混合した粉体であるMB20をAAM母材として、模擬廃棄物を含ませないで固化体を作製した。

120cc一次スクリーニングでは、母材量と混練溶液の液相組成を変化した40種類の配合を検討して、流動性・凝結性・強度・安定性を評価し、**充填材に適した7種類の配合を抽出できた。(MB40系2種類、MB20系5種類)**

1.57L二次スクリーニングではΦ10cm × h20cmの**小規模で塊状CSを充填固化した。塊状CS(湿)を約40[mass%](660[g/L])*、塊状CS(乾)を約30[mass%](600[g/L])**とすると容器全体に塊状CSが分布する。

(塊同士の付着度などが塊状CS(湿)と塊状CS(乾)で異なるため、塊状CS(乾)は占有体積が多く、容器に投入可能な最大量が少ない。)

塊状CSの乾燥状態や充填材種類に依らず、容器全体に塊状CSが分布して隙間が少なくても充填材は充填可能で、塊状CSが露出せず、強度も担保された。どの充填材でも適切な小規模固化体を作製できたが、始発が遅い事やSi濃度が±0.5[mol/L]変化しても良好な物性を保つ事から**MB20=35[mass%]**、**残り65[mass%]がSi濃度=4.0[mol/L]かつNa濃度=6.0[mol/L]の混練溶液である充填材を「最適配合」として抽出した。**

18L三次スクリーニングと190L最終スクリーニングでは、最適配合の充填材を用いて、40mass%の塊状CS(湿)と30mass%の塊状CS(乾)を充填固化した。

小規模1.57L・中規模18Lと比較して、実規模190Lでは塊状CSが自ずと密に分布するため、より多くの塊状CSを収納・固化可能だと明らかになった。

塊状CSの圧密化の度合いから推算すると、**190Lでは塊状CS(湿)を約50[mass%](830[g/L])、塊状CS(乾)を約40[mass%](800[g/L])まで固化できる可能性が示唆された。**

塊状CS(湿)の実規模固化体は小規模よりも強度が低く、塊状CS(湿)の圧密化・偏在が原因と考えられる。塊状CS(乾)の実規模固化体は上>中>下部の順で低強度となるが、強度は十分であり、廃棄体としての健全性を有していると考えられる。

ドラム缶内壁に鏽が生じる事、塊状CSの分布しない箇所があると分布境界に割れが生じる事を見出した。

*塊状CS(湿)の32.2[mass%]は水分であり、固体成分は67.8[mass%]。

すなわち固化体の40[mass%] × 0.678=27.12[mass%]が塊状CS(湿)の固体成分。

4. まとめ

P.132~135

4.まとめ

4.1 各固化方式における固化材の適用性

4.1.1 均質固化

均質固化	OPC+粉末CS	AAM+粉末CS	
長所	<p>①充填固化と比較して、均質性が極めて高い固化体を作製できる。</p> <p>②充填固化と比較して、強度が著しく高い。</p> <p>③現状では短期的評価に留まるが、固化容器(ドラム缶)の内壁に錆の発生が見られていない。</p>	<p>①固化体の長期的安定性に優れる。</p> <p>②AAM系よりも安価かつ材料種類も少ない。</p> <p>③セメント固化自体は通常の原子力発電所運転廃棄物に対する実績が多く、汎用性も高い。</p>	<p>①一般的に、高温による材料の変質が生じにくい。</p> <p>②OPC系よりも流動性の高い配合が得られている。</p> <p>③CS中の成分による急結が生じないと考えられる。</p>
短所	<p>①廃棄物の乾燥・粉末化工程が必要である。</p> <p>②固化体作製時に廃棄物粉塵の飛散が生じるため、実廃棄物では完全な閉鎖系が必要となる。</p> <p>③混練中に急結などの問題が生じた際、放射性物質を含んだ混練物の処理が困難である。</p> <p>④充填固化と比較して、廃棄物の成分変動の影響を受けやすいと推察される。</p> <p>⑤充填固化と比較して、固化体の作製に時間を要する。</p> <p>⑥充填固化と比較して、廃棄物充填率は同等以下と見込まれる。現状、OPC系の34mass%が上限。</p>	<p>①急結を抑制するために有機系の遅延剤が必要。</p> <p>②現状の配合はAAM系よりも流動性が低い。</p> <p>③高いチキソトロピー性があるため、アウトドラム方式では流下困難・流路閉塞の恐れが高い。</p>	<p>①現状の配合も固化体の短期的安定性は確認されているが、長期的安定性は詳細な確認が必要。</p> <p>②混練溶液のNa/Si比によっては流動性の著しい経時変化が生じ得る。</p>
短所への対策	<p>①無機系の遅延剤の検討。</p> <p>②アウトドラム方式では遅延剤を增量する。</p>	<p>①セメントキャップで乾燥を防止する。ただし、適切なキャップ打設の時刻は詳細な検討が必要。</p> <p>②混練溶液のSiとNaの濃度を管理し、特に必ずNa/Si比を2.0未満とする。</p>	

注: ○は、本研究の結果に關係なく一般的に成り立つ事。○は、本研究が確認した事項や明らかにした知見・情報。

4.まとめ

4.1 各固化方式における固化材の適用性

4.1.2 充填固化

充填固化	AAM + 塊状CS(湿)	AAM + 塊状CS(乾)
長所	<p>①廃棄物の粉末化工程が不要である。塊状CS(湿)の場合、乾燥工程も不要である。</p> <p>②均質固化と比較して、固化体作製工程において廃棄物成分の飛散が生じにくい。</p> <p>③混練中に急結などの問題が生じても、混練物=充填材は放射性物質を含まず、処理が容易である。</p> <p>④均質固化と比較して、固化体の作製が短時間で済む。現状で約45min、さらなる短縮も見込める。</p> <p>⑤均質固化と比較して、廃棄物の充填率が高いと見込まれる。塊状CS(乾)は最大40mass%の見込み。</p>	<p>①廃棄物の粉末化や乾燥が無く、工程が少ない。</p> <p>②現状の配合では、打設に際して振動が不要。</p> <p>①塊状CS(湿)の固化体よりも著しく強度が高い。</p> <p>②充填材を吸収して廃棄物塊の周辺層が硬化する。</p>
短所	<p>①完全に均質な固化体の作製は原理的に不可能である。</p> <p>②均質固化と比較して、固化体の強度が低い。特に、廃棄物自体の強度が低い塊状CS(湿)で顕著。</p> <p>③固化体の垂直方向で塊状CSの分布有無がある場合、分布境界で固化体の割れが発生しかねない。</p> <p>④固化容器(ドラム缶)の金属内壁に塊状CSが触れている箇所では錆が発生する。</p> <p>⑤現状の配合も固化体の短期的安定性は確認されているが、長期的安定性は詳細な確認が必要。</p>	<p>①固化体中に水が多く、水素発生量が多くなる。</p> <p>②塊状CS(湿)自体に強度が無く、現状の配合では固化体強度が低すぎる。</p> <p>③塊状CS(湿)が柔らかく、自重で圧縮される。</p> <p>①自然乾燥が見込めない場合は乾燥工程が必要。</p> <p>②空隙低減のためには、打設に際して振動が必要。</p> <p>③塊状CS(乾)が充填材を吸収するため、キャップ打設が必要。</p>
短所への対策	<p>①固化体全体に塊状廃棄物が分布する様に廃棄物充填率を調整する。</p> <p>②固化容器(ドラム缶)の内壁にセメントやAAMでライナーを設けておき、錆を防止する。</p>	<p>①充填材中の母材比率を増大し、強度を高める。ただし、流動性=充填性が低下するため振動打設などの追加対策が必要と予想される。</p> <p>①振動の時間・振動の強さなどを最適化する。</p> <p>②塊状CS(乾)による充填材の吸収を考慮して、予め多量の充填材を打設しておく。ただし、固化体全体に塊状CS(乾)が分布する様に調整が重要となる。</p>

注: ○は、本研究の結果に関係なく一般的に成り立つ事。○は、本研究が確認した事項や明らかにした知見・情報。

4. まとめ

4.2 まとめ

4.2.1 均質固化

セメント系均質固化

成果

- ①急結のメカニズムを解明した。粉末CS中の Na_2CO_3 がセメント中の石膏を消失させる事でセメント中の $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{C}_3\text{A})$ の水和反応が制御されなくなり、モノカルボネート系の針状水和物が多量生成して急結する事を明らかにした。
- ②急結の抑制法を開発した。グルコン酸と酒石酸を遅延剤として用いると、針状水和物の生成を抑制可能である。
- ③インドラム方式とアウトドラム方式で実規模固化体を作製し、ALPS炭酸塩スラリーを想定した固化配合を提案できた。その配合は、OPC:粉末CS:水:グルコン酸:酒石酸がインドラムで35:30:23:0.079:0.079(質量比)、アウトドラムで35:30:23:0.158:0.158(質量比)である。チキソトロピー性が強く、流下工程のあるアウトドラム方式は遅延剤を多く必要とする。

課題

- ①混練速度や粉体投入法などの運転条件に関して、さらなるデータ蓄積と改善・最適化が必要である。投入した粉体は混練軸や混練槽内側壁に付着する事があり、軸への付着は混練速度を速くすると防止できた。内壁面への付着は粉体の投入速度を遅くすれば抑制できたものの、固化体の作製に著しい長時間が必要となる。これはAAM系も同様である。
- ②実廃棄物は組成変動があり、急結の原因物質の量が変化する場合は、遅延剤量の調整が必要になる。
- ③セメントの組成も一定とは限らないため、セメント中の $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 量によって遅延剤量の調整が必要になる。

AAM系均質固化

成果

- ①AAMの性質と混練溶液の組成の関係性を明らかにし、特に流動性の著しい経時変化を防止する方法を見出した。混練溶液中のSi濃度とNa濃度の比を $\text{Na/Si} < 2.0$ とする事で流動性の著しい経時変化を防止できる。
- ②インドラム方式とアウトドラム方式で実規模固化体を作製し、ALPS炭酸塩スラリーを想定した固化配合を提案できた。最適配合は、メタカオリンと高炉スラグが質量比80:20のMB20を母材として、 $\text{Si濃度}=4.0[\text{mol/L}]$ かつ $\text{Na濃度}=6.0[\text{mol/L}]$ の混練溶液を用いて、母材:粉末CS:混練溶液が20:30:50(質量比)である。

課題

- ①最適配合の短期的な安定性は確認したが、一般的にAAMは長期的安定性が低いため、確認が必要である。
- ②安定性を高めるためのセメントキャップに関しては、適切な打設時刻と有効性の検証が必要である。

4.まとめ

4.2 まとめ

4.2.2 充填固化

AAM系充填固化

成果

- ①良質な充填材となる7種類のAAM配合を見出した。最適配合は、メタカオリンと高炉スラグが質量比80:20のMB20を母材として、Si濃度=4.0[mol/L]かつNa濃度=6.0[mol/L]の混練溶液を用いて、母材:混練溶液が35:65(質量比)である。
- ②小・中・実規模固化体を作製し、ALPSスラリーの充填固化処理の適用性を明らかにした。小・中規模の最大固化量は塊状CS(湿)が40[mass%]、塊状CS(乾)が30[mass%]である。実規模はさらに10[mass%]ずつ増大できる可能性も見出した。
- ③以下に示す様に、従来は明らかでなかった充填固化の問題点を見出し、一部に対して一定の解決策を提示した。

課題

- ①塊状CS(湿)の実規模固化体は低強度であり、充填材のさらなる改良による強度増大が好ましい。
ただし、強度増大のために母材量を増大すると流動性が低下し、塊状CS(湿)も振動打設が必要になると考えられる。
- ②実規模では塊状廃棄物が圧密化・偏在すると判明した。圧密化・偏在のため最適廃棄物量が小・中規模から変化する。
- ③ドラム缶内壁に塊状CSが接触すると錆が発生するため、ライナー付きドラム缶の使用が必要である。
- ④本研究では、固化容器に対する充填材の注入方式として、混練槽に下孔を設けておき、混練後に孔を開放する流下方式を採用した。これは既往の研究においても想定されていた方式である。しかし、実際に検討したところ、混練槽の下部から混練物が漏洩する恐れを見出し、漏洩防止のために孔の閉鎖を強くすると流下時に孔の開放が困難になるというジレンマが生じた。注入方式の改善・最適化が必要である。
- ⑤充填材を充填する際の振動条件は、最適化が必要である。

その他

既往の研究*によれば、セメント系充填固化は健全な固化体の作製が困難である。

しかし、充填固化は廃棄物の粉末化工程が不要な点、混練物自体に放射性物質が含まれない点、固化体の作製が短時間で済む点など均質固化よりもメリットが多いと考えられる。

セメント系充填材配合の最適化や振動条件の最適化をおこなえば、セメント系の充填固化も実現可能となる可能性があるため、今後はセメント系充填固化も検討が求められる。