

7. コンクリートの除染の基礎と汚染廃棄物の最終処分へのセメント・コンクリート技術の活用

7.1 放射能汚染とコンクリート技術の関連

(1) はじめに

本章では、がれきや廃棄物の処理・処分をコンクリート^a技術の観点から考察します。概要を図 7.1.1 に示します。種々の汚染物に除染や固型化など何らかの処理を施し、まずは再利用することを考えます。除染処理により放射性 Cs^bが濃縮された廃棄物や元々高濃度の汚染物は、Cs の水溶性の有無により処分方法を変えることが必要です。放射能濃度と他の有害成分にもよりますが、公共水域の保全の観点からは、Cs が水溶性でなければ放射性 Cs による周辺環境による汚染がないので、安定型相当の処分場でも処分できますが、Cs が水溶性の場合は放射性 Cs が環境に再放出される可能性を否定できないことから、溶出を問題ないレベルに制御する、セメント固型化を施し管理型相当の処分場に処分する、もしくは環境から遮断可能な遮断型相当の処分場に処分する等が必要となります。

コンクリートがらについて考えますと、岩手県及び宮城県でのがれき処理の実情報から、不燃系廃棄物のうちコンクリートがらは膨大な量ですが、全量が路盤材などとして有効に活用されています。岩手県や宮城県でのコンクリートがらもまったく放射性 Cs による汚染がないわけではないですが、十分低いレベルであり、再利用による被曝は無視しえると考えられます。しかし、より汚染レベルが高い地域においては汚染したコンクリート構造物を単に粉砕再利用しますと放射線影響が無視できなくなる可能性もあります。ただし、この場合も、コンクリートの汚染は表層部に留まっている可能性が高いので、表面部分を研削・除染することで再利用を促進でき、廃棄物量を削減できるのです。このための基本情報として、環境汚染の程度とコンクリートへの放射性 Cs 浸透深さの関係を調べました。

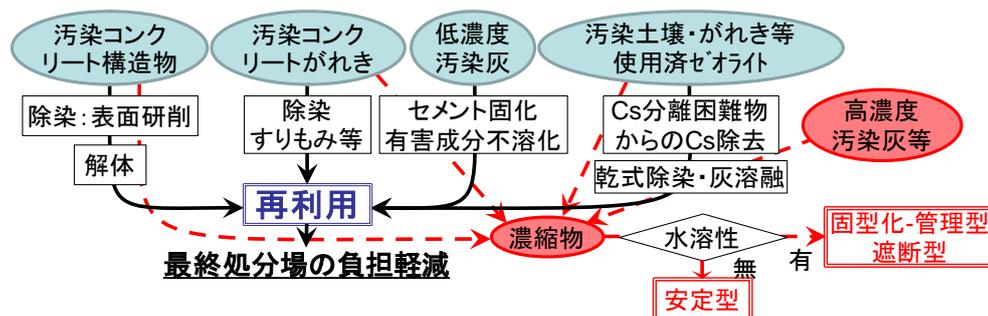


図 7.1.1 不燃系減容化・再利用及びコンクリート技術適用の全体像

a コンクリートは、セメント、骨材、水を練り混ぜて製造します。セメントが水と水和反応し、水和物が生成することで硬化します。水/セメント比が低いほど高強度となり、水密性や耐久性も高まります。

b 福島第一原子力発電所事故による放射能汚染は放射性 Cs(セシウム)によるものですが、Cs という元素は特別なものではなく、天然にも安定 Cs(放射壊変しない種類の Cs)が微量ながら普遍的に存在します。放射性 Cs はこの安定 Cs に比較すると、濃度としては数桁以上も低く、化学的挙動は両者に差はありません。本章では放射性 Cs の固定化による溶出防止を取り上げますが、固定化は圧倒的多数の安定性 Cs に対しても行われることとなります。

一方、汚染廃棄物処分において注意を要するのは前述のように Cs が水溶性として含有されるものです。ここでは、セメント・コンクリート技術は二つの役割を持ちます。一つはセメント固型化による放射性 Cs を含む有害成分の逸散防止であり、もうひとつは最終処分場への鉄筋コンクリートの適用です。ここで特に重要なのは、第4章でも述べられますが、水溶性 Cs の割合が高い焼却飛灰であり、その特性を理解したうえで処理・処分することです。このため、本章では焼却飛灰の特性を説明し、その上で、セメント固型化と鉄筋コンクリート施設で最終処分する際の注意事項の説明、及び現在の研究状況の紹介を行います。

7.2 実コンクリートへの放射性 Cs 浸透解析と再利用への考え方

7.2.1 実コンクリートへの放射性 Cs の浸透解析

(1) はじめに

高圧水洗浄では、コンクリートの除染効果は限定的ですが、コンクリートを研削する超高压水やショットブラストによる方法では効果があることが示されています[1]。しかし、具体的な浸透深さや汚染レベルの影響に関する情報はあまりありません。チェルノブイリの事故の事例では、Cs-137 と Sr-90 は少なくとも 50mm では浸透していましたが、5mm までに 70%が存在するとされています[2]。このような状況から、福島県の異なる汚染度の地点からサンプルを採取し、空間線量率と汚染の程度を調査しました。

調査方法としては除染の手法としても有効と考えられるウォータージェット[3]と Cs の分布が直接的に測定できるβ線ラジオグラフを用いました。

(2) ウォータージェットによる汚染コンクリートの Cs 浸透深さの実測

サンプルの採取場所は、福島県の居住制限区域で、帰還困難区域の直前です。より空間線量率(高さ 1m の道路上)が低い 2.7~2.8 μ Sv/hr の地域における擁壁 3 箇所から直径 10cm のコンクリートコアを、より空間線量率が高い 7 μ Sv/hr の地域における道路側溝から蓋(JIS A 5345 道路用側溝蓋 3 種蓋 412*95*500mm)を 3 箇所から採取しました(2012 年 12 月 17 日)。外観から劣化度が異なり、新品のもの、表面のセメントペーストが多少減少しているもの、劣化が進み粗骨材が露出しているもの、です。

図 7.2.1 に空間線量率とコンクリートの表面線量率(コンクリート表面 1 cm 以内)の関係を示します。空間線量率が高まるに従いコンクリートの放射能汚染レベルも高まります。今回サンプリングしたもっとも高い空間線量率の地域は、文部科学省によるデータではおよそ 3000kBq/m² (300Bq/cm²)の Cs-134 と Cs-137 の沈着量です[4]。GM 管によるこの地域で採取したコンクリート蓋

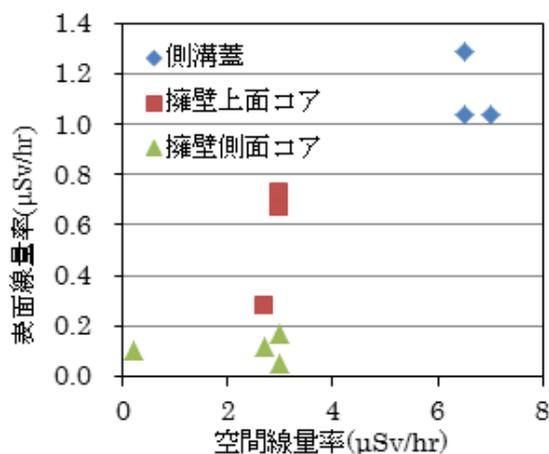


図 7.2.1 空間線量率とコンクリートの表面線量率



図 7.2.2 ウォータージェット

の表面線量率は 5k~10kcpm 程度で、10kcpm は 33Bq/cm² となります。後述の放射能濃度測定でも 39Bq/cm²(2013 年 3 月 13 日測定)で、文部科学省のデータと比較すると、測定地点のコンクリートには降下した Cs の約 1/10 程度が残存しコンクリート上の土壌を含む植生(コケ)には 1/3 程度が今も残存していると推定できます。

コンクリートコアをウォータージェット(図 7.2.2)で研削する前に高圧水洗浄(3MPa)し、付着している泥などを除去しましたが、表面線量率の低下は少なく、ほとんど影響がないものから最大でも 2 割程度の低減でした。擁壁の上面と側面では、明らかに側面の放射能レベルが数分の 1 程度に低くなっています。

コンクリート蓋はコンクリートコアと異なり、高圧水洗浄により 3~4 割程度、放射能レベルが低下しました。側溝の蓋は道路面近くに存在するため、ほこりを多く付着していたものと推定できます。

次にウォータージェット(水圧:150MPa、ノズル:径 0.1mm×7 個、噴射流量:5.58L/min、噴射反力:50.9N、2012 年 12 月 17 日)によりコンクリート蓋を研削しました。研削による表面変化を図 7.2.3 に示します。コンクリート表面のセメントペーストが研削され、骨材が露出する様子が分かります。研削時間と表面線量率変化の関係を図 7.2.4 に示します。研削時間と表面線量率変化の関係はどの蓋でも同様に、研削時間と共に急激に表面線量率は低下しました。研削前後の供試体質量から、除去深さを推定し、表面線量率との関係を図 7.2.5 に再表示します。蓋ごとに表面線量率プロファイル、すなわち放射性 Cs の浸透プロファイ

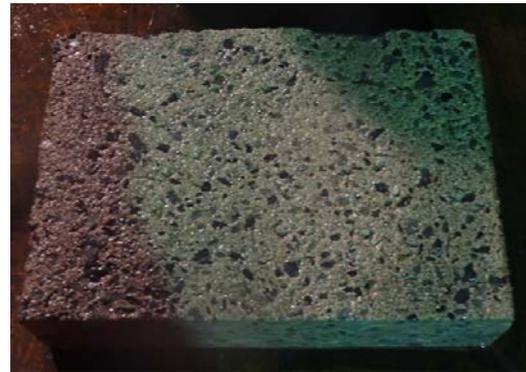


図 7.2.3 除染による蓋の表面状態変化
(上:0 秒, 中:60 秒, 下 240 秒)

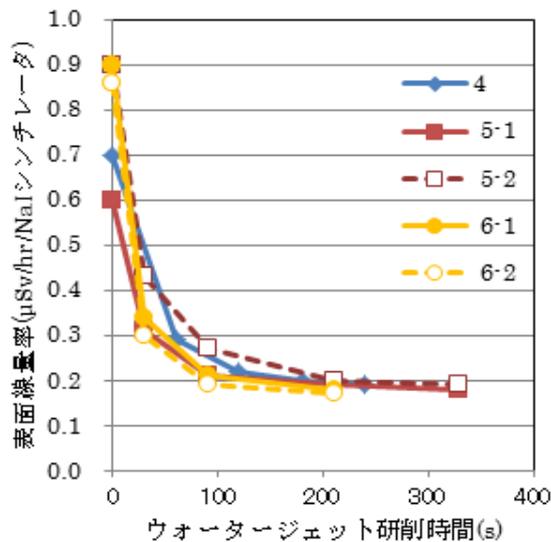


図 7.2.4 研削時間と表面線量率の関係

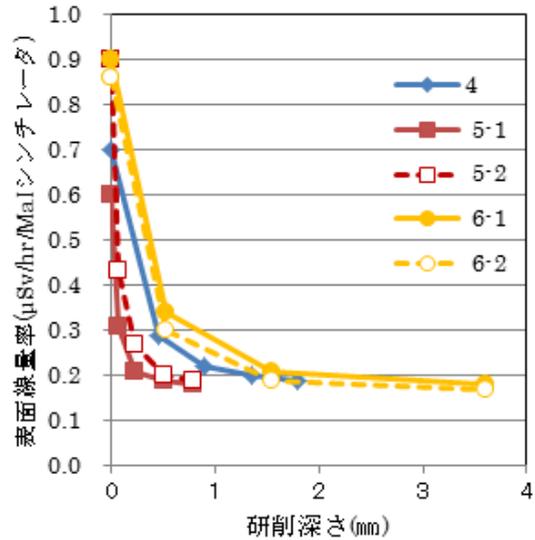


図 7.2.5 推定研削深さと表面線量率の関係

ルが異なることが分かります。空間線量率がほぼ同じ地域であり、降雨によりもたらされた放射性 Cs に大差ないとすれば、プロファイルの差はコンクリートの品質に依存するものと考えられます。これ乾いた表面に降雨により放射性 Cs がアルカリイオンとしてもたらされたとするならば、拡散ではなく吸水に伴いコンクリート中に放射性 Cs は移動したものと考えられ、表面が緻密なほどコンクリートは吸水による Cs 汚染の程度が小さくなったと考えられるのです。

一方、除染ということを考えれば、空間線量率が類似であることから、類似した量の放射性 Cs がもたらされたと推定できるならば、除染のためにウォータージェットで研削する時間は同じ空間線量率の場所ではコンクリートの質によらずほぼ一定でよい可能性があります。空間線量率 $7\mu\text{Sv/hr}$ の環境では、 $40\times 30\text{cm}$ を 30 秒(250s/m^2)研削すれば 65~80%の削減効果が見込め、90 秒(750s/m^2)研削すれば 85~95%の削減効果が見込まれます。ただし今回の研削条件はプロファイル測定の精度を上げるために穏やかに設定したものであり、ウォータージェットの水圧を高め数倍の効率を得ることは可能です。

(3) β 線ラジオグラフによる分布測定

ウォータージェットによる研削では脆弱部分が先行して研削され、表面から必ずしも均一に研削できているとはいえません。見かけ上は放射性 Cs の拡散によるとも考えられる濃度プロファイルが得られましたが、別の方法で検証する必要があります。放射性物質の分布を測定する方法としてラジオグラフがあります。放射線に感光する素材の上に放射性物質を置くと、放射線が照射された位置のみが読み取れます。

放射性 Cs は β 崩壊し、 β 線と γ 線を放出します。 γ 線は透過力が強いので、放射線源がたとえ局部であっても試料内部を拡散するため高い空間分解能を得ることが困難です。 β 線であれば、物質透過能力が低いため(コンクリート中ではおよそ 0.06mm)、より高い空間

分解能が得られます。ここでは感度が高く測定レンジが広いイメージングプレート(IP)を用いたβ線ラジオグラフを試みました。測定は、GE Healthcare社製 Typhoon FLA 7000(空間分解能 50 μm)を用い、2013年3月13日から166時間行いました。

表 7.2.1 に各コンクリート片の放射性 Cs の表面濃度の測定結果(Ge 半導体検出器による)を表面線量率(GM 管)とあわせて示します。コンクリートコアについては上面と側面では、濃度においても数倍以上の差が認められました。図 7.2.6 に放射能の表面濃度と表面線量率の関係を示します。両者には線形の相関があります。

表 7.2.1 放射性 Cs の表面濃度

	表面濃度	表面線量率		環境放射線量率	中性化深さ
	Bq/cm ²	cpm(GM)	μ Sv/h(NaI)	μ Sv/h(NaI)	mm
1u	14.0	3,700	0.4	2.7	1.3
1s	5.0	1,500	0.3	2.7	7.4
2u	34.4	10,000	0.7	3.0	2.4
2s	0.2	300	0.2	3.0	8.5
3u	36.4	10,000	0.7	3.0	0.3
3s	5.9	3,000	0.3	3.0	2.2
4	21.4	7,000	0.7	7.0	0.0
5	14.6	5,000	0.7	6.5	0.0
6	33.3	6,000	1.1	6.5	1.5
A2	7.0				5.7
A3	5.9				7.9
B1	4.5				5.2

1,2,3 は擁壁からのコア。u は擁壁上面、s は擁壁側面。4,5,6 は側溝蓋。
A2,A3,B1 は二本松市の擁壁側面からのコア。

図 7.2.7 にβ線ラジオグラフの測定結果を示します。試験片と測定結果を重ね合わせた図を見ると線源が表層部分に限定されていることがまず分かります。また表 2.7.2 に示したコアの放射能濃度の高低にしたがって、濃淡が現れています。擁壁側面は低レベルであり、上面は高レベルになっています。また同じコンクリートコアからの試験体であっても、濃度は mm オーダーで相当程度にばらついていることが分かります。

図 7.2.8 にコイン状の標準線源とコンクリート試料を比較し、β線強度分布、すなわち放射性 Cs の濃度分布を示します。試料は 2mm 前後の厚さを有するため、表面から周囲へβ線が拡散するため、エッジではなだらかになります。一方で、3u の中央の試料のよう

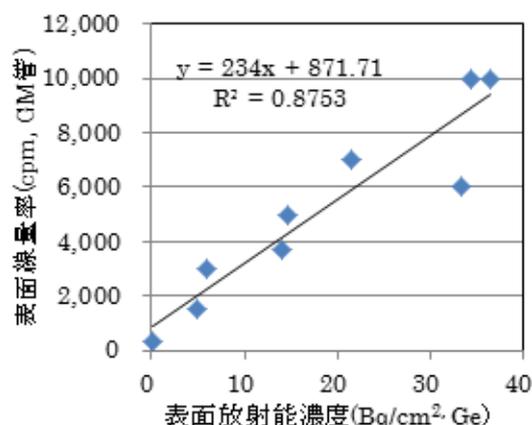


図 7.2.6 表面放射能濃度と表面線量率との関係

に別の試料と接する場合には、 β 線の拡散がなくなり、比較的シャープなプロファイルが得られます。このプロファイルは内部への浸透においても同等でシャープです。比較のために、飽水したコンクリートを塩水に浸漬した際の塩素の浸透状況を電子プローブ微小分析(EPMA)という方法で分析した例を図7.2.9に示します。この場合は、内部に向かい、徐々に塩素濃度が低下し、塩素が見かけ上拡散により浸透したとみなすことが出来ます。

図7.2.6に示したウォータージェットによるCs濃度プロファイルと比較すると、コンクリート蓋ごとに、 $6>4>5$ という浸透深さの順も、ラジオグラフの結果では異なり、ウォータージェットによる測定は濃度プロファイルという観点では妥当とは考えにくいものです。一方で、ラジオグラフの測定は1断面のみであり、ばらつきが大きいことも考慮する必要はあると考えられ、原因も含め、今後の更なる検討が必要です。

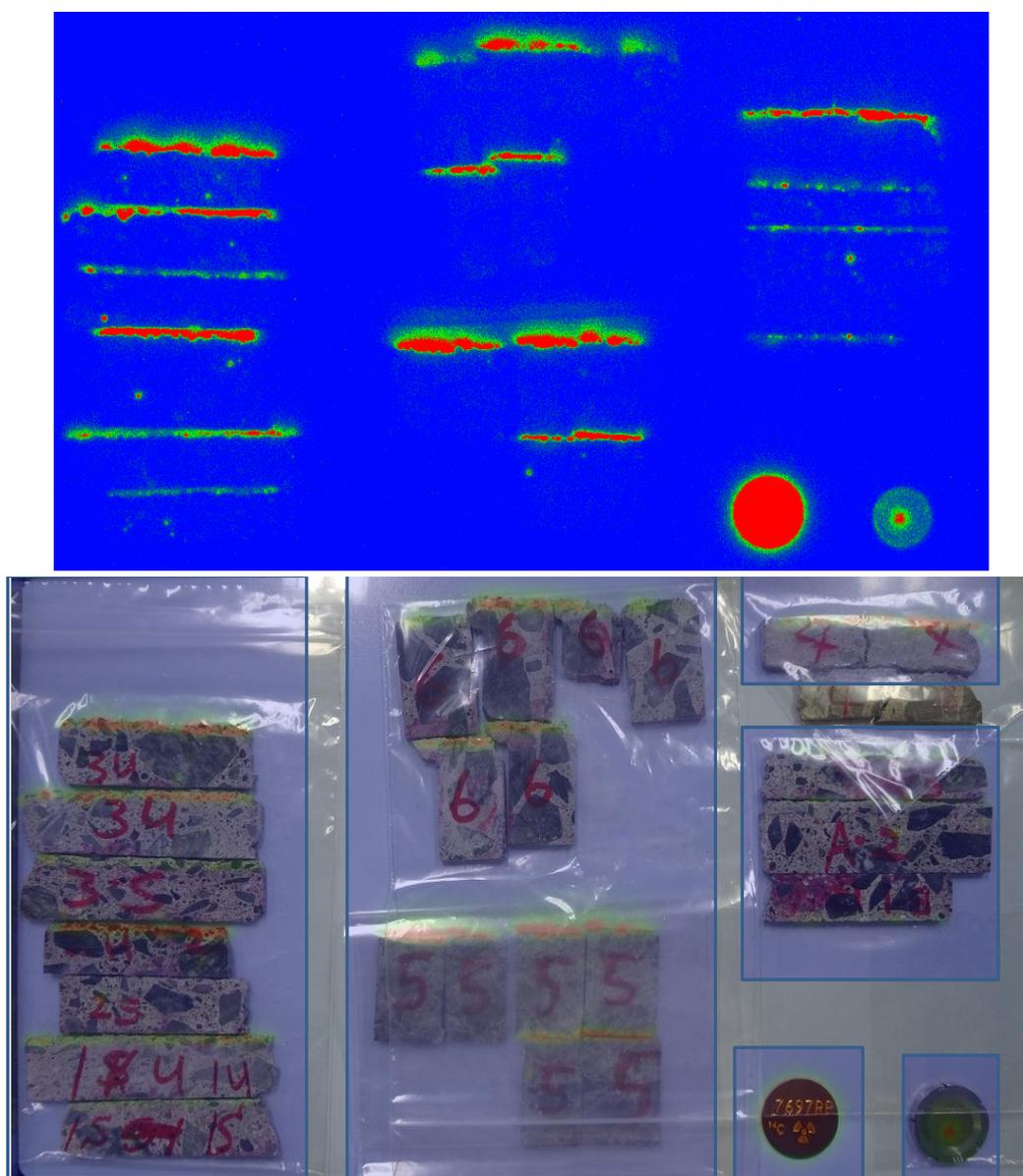


図2.7.7 IPによるコンクリートコアの β 線暴露分布(右下コインが $\phi 2.5\text{cm}$)

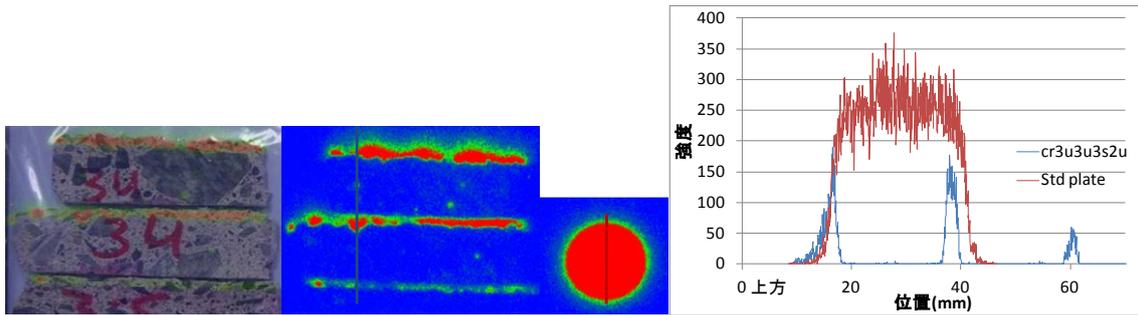


図 7.2.8 IP によるコンクリート表面からの放射性 Cs の浸透プロファイル

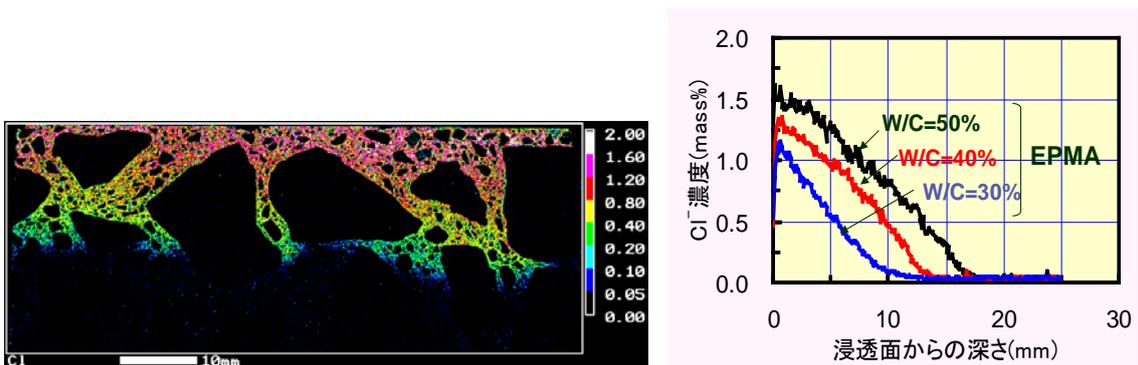


図 7.2.9 コンクリート表面からの塩素の浸透プロファイルの測定例

従来から Cs は単体であれば、粘土などに大きな吸着平衡定数を示しますが、共存イオン、特に K や NH_4 があると吸着平衡定数は大幅に低下することが分かっています。セメントには 0.1% オーダーの K が含有され、Cs はコンクリートに吸着されにくい状況にあるといえます。コンクリート表面に留まれない Cs は事故後、1 年 9 ヶ月が経過する間に雨水で流出するものはすでに流出していると考えられます。Cs 固定の安定性を検証するため、20.1kBq/kg を示した No.6 の試料を用い、純水、1N の KCl 及び NH_4Cl 溶液で

Cs の 24 時間での再溶出を調べました。その結果、純水では 0.1% 以下、KCl 溶液では 28%、 NH_4Cl 溶液では 25% が溶出しました。このことは汚染したコンクリートがらに雨水がかかっても、またウォータージェットにより微粉を研削しても、固体を除去すれば水には Cs は移行しないことを示すものです。

セメント硬化体を考えると、空隙水の組成は 0.5M 程度の水酸化アルカリ溶液で、主には Na と K が溶解しています。K の濃度は 0.1-0.2M 程度と考えられます。Cs の固定が起きて

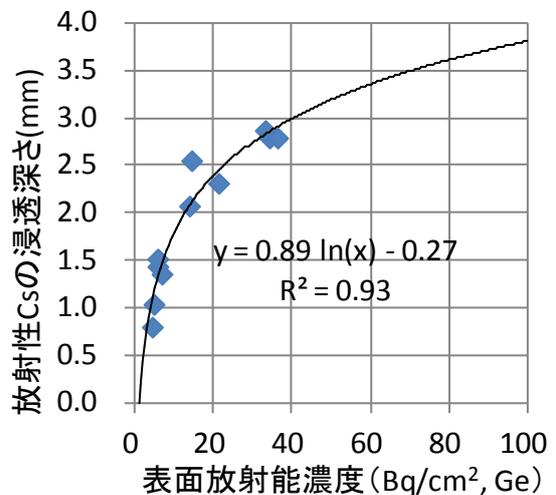


図 7.2.10 表面放射能濃度と Cs 浸透深さ

いる範囲は中性化とは無関係でしたが、内部のアルカリの存在領域と関係しているのかもしれない。すなわち、雨水によりコンクリート中のアルカリが表面部分で溶出しているならば、選択的 Cs 固定が表面部分のみで起きていてもおかしくはありません。さらに、Ca の溶脱による効果もあると推定されます。

コンクリートの表面放射能濃度と β 線ラジオグラフから読み取った Cs の浸透深さの関係を図 7.2.10 に示します。両者には対数の関係があり、表面濃度が高くなっても Cs 浸透深さはそれほど大きくならないことが分かります。この関係を外挿して考えると、高濃度汚染地域でのコンクリートの除染に要する研削厚さの目安になります。

7.2.2 除染コンクリートの再利用への考え方

放射性 Cs に関するコンクリートのクリアランスレベルは 100Bq/kg とされています。クリアランス制度とは、原子力発電所内の物質を所外に持ち出す際、明らかに非放射性と考えられる N.R. とされるものとは別に、放射能汚染の有無の確認が必要なものを、放射性物質として取り扱う必要性を判断するための基準です。種々の再利用シナリオが設定され追加被ばく線量が 10 μ Sv/y 未満^cとなるように計算がなされました。詳細は日本建築学会から検討の概要をまとめた資料[5]が提供されています。

放射能汚染への心配から、クリアランス以下の放射能レベルが求められる風潮がありますが、本来の考え方は追加被ばく線量により判断されるべきものです。日本建築学会から示された考え方の図を図 7.2.10 に示します。東日本一帯は広く放射能汚染されたのですから、多くのものは N.D. とはみなせず、汚染レベルの確認が必要です。空間線量率や素材ごとの特性から十分に低いレベルと考えられるものは通常の利用や処分が出来ます。一定レベル以上のものは除染を考慮し、除染できるものは再利用するのが廃棄物量を減らす上でも合理的です。

ここで、放射能濃度が十分に低い、もしくは再利用の際の基準が単にクリアランスとの比較ではなく、使用状況に応じ、追加被ばく線量の許容限度(平常時では 10 μ Sv/y、すでに放射能汚染が起きている状況では 1mSv/y というのが一つの考え方)を満たすかどうかの本質的な判断基準といえます。しかし、追加被ばく線量を求めることは一般には容易ではありません。もし、精度は不十分としても、生活環境を取り巻く放射性物質の存在形態(例えば、自宅近くの側溝や仮置き場)及び量を指定でき、個々人の生活スタイルを設定することで、個人が被曝し得る線量を計算できるとすれば、国民全体の放射能汚染に対するリスクへの理解がより深まるものと考えられます。

公的機関からこのような線量計算ソフトを提示することは、精度に責任を求められるの

^c 日本人の年間平均被ばく線量は 1.5mSv/y であり、追加被ばく線量 10 μ Sv/y はこれに比べて十分に低く無視しえるものと一般に考えられています。ICRP(国際放射線防護委員会)によりますと、事故時には 1~20mSv/y で出来るだけ低い追加被ばく線量に低減することが求められており、日本では 1mSv/y が採用されています。どこまで許容するか、慎重でありかつ経済性を考慮したバランスある選択が必要です。

で容易なことではありませんが、すでに多くの事例が過去に計算されており、それを参照するだけでも相当のケースに対応できそうです。個人が自らリスクを算定することで、リスクとコストをバランスさせた社会が出来るのが望ましい姿と考えます。

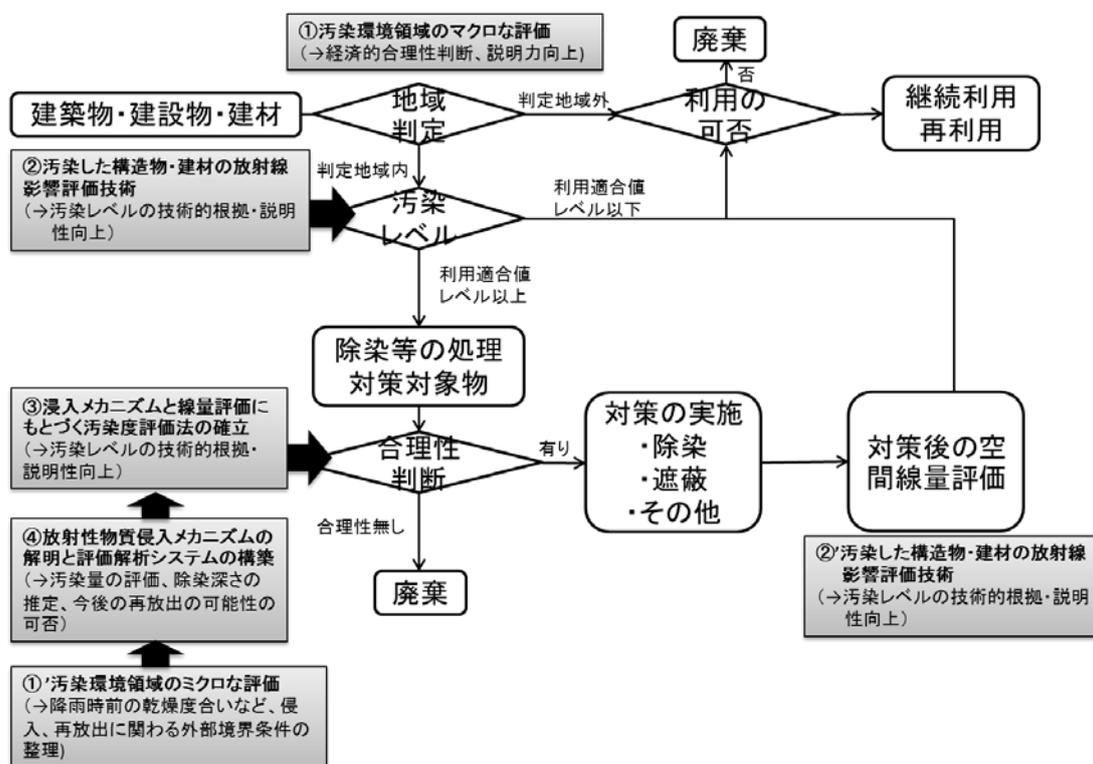


図 7.2.10 放射能汚染を受けた状況での建築生産と維持管理に関わる全体スキーム[5]

- [1] <http://www.jaea.go.jp/fukushima/index.html>
- [2] Farfán, E.B., et al.: Assessment of (90)Sr and (137)Cs penetration into reinforced concrete (extent of "deepening") under natural atmospheric conditions, Health physics, Vol. 101, No. 3, pp.311-320, 2011
- [3] http://www.jaea.go.jp/fukushima/techdemo/h23/appendix_2.pdf
- [4] <http://ramap.jmc.or.jp/map/map.html> 文部科学省放射線量等分布マップ拡大サイト, 平成 24 年 6 月 28 日時点, Cs134+137 の合計
- [5] <http://www.aij.or.jp/scripts/request/document/20130328-1.pdf>

7.3 セメント・コンクリートとの関連から考えた焼却飛灰の特性

7.3.1 はじめに

福島第一原発の事故によって広域に飛散した放射性セシウム(Cs)の一部は、ごみ焼却飛灰中に濃縮蓄積されているため、放射性Csを含む焼却飛灰を長期安定保管することは、喫緊の社会的課題となっています。飛灰に含まれる水溶性成分としては、放射性Csを含む塩化アルカリに加えて、多くの場合、焼却排ガスに含まれる塩化水素の中和過程で生じる塩化カルシウム(CaCl_2)が多量に存在します。 CaCl_2 は吸湿剤としても市販されている潮解性の高い物質なので、飛灰を高湿度の大気に長期間曝露した場合、吸湿・潮解によって生じた放射性Csを含む水溶液が周囲に漏出し、放射能汚染を引き起こす可能性があります。また、漏出した溶液には多量の塩分が含まれているので、これが飛灰貯蔵施設のコンクリートに侵入し、コンクリートの劣化を引き起こす可能性もあります。よって CaCl_2 による飛灰の吸湿挙動を明らかにすることは、飛灰の長期安定保管にとって重要な研究課題です。本研究では、飛灰の吸湿速度を CaCl_2 濃度、温度および湿度の関数として測定することにより、吸湿によって飛灰から放射性Cs等が漏出するまでの時間を予測します。

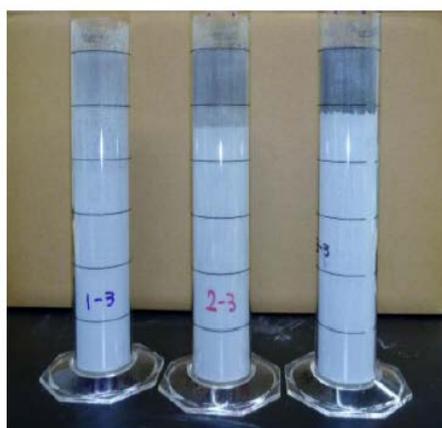
表7.3.1 焼却飛灰の組成例

含有元素	ストーカ炉飛灰	流動床炉飛灰
	重量% (内, 可溶成分)	重量% (内, 可溶成分)
Ca	23.3 (8.5, CaCl_2 として 23.6)	21.3 (1.8, CaCl_2 として 5.0)
K	4.0 (3.6, KClとして 6.8)	3.1 (1.8, KClとして 3.4)
Na	3.2 (2.3, NaClとして 5.8)	4.1 (1.9, NaClとし 5.8)
Cs	2.7ppm (1.7ppm)	?
Cl	25.2 (19.5)	10.7 (7.0)
Al	2.3	5.5
Si	7.7	9.2

使用した焼却飛灰の組成例を表7.3.1に示します。飛灰の主成分は、塩化水素の中和のために投入した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び生成物である CaCO_3 、 CaCl_2 と、焼却物から蒸発したNaCl、KClです。NaClやKClの潮解性は弱いのですが、 CaCl_2 がもたらす水分

で溶解すると、これもまた水分を吸収することになります。

これらの飛灰10gを開口面積 25.1cm^2 の容器に飛灰入れ、 30°C 、相対湿度(RH)95%で放置すると、200時間後には吸湿によって飛灰が完全に水没してしまいました。飛灰元来の成分組成では、吸湿が CaCl_2 、NaCl、KClの3成分によって生じるため、吸湿現象の解析が複雑になります。そこで、水洗して可溶性塩類を取り除いた流動床炉飛灰に、 CaCl_2 を10%、20%、および



$\text{CaCl}_2 = 10\%$ 20% 30%

図7.3.1 加湿中の飛灰に観察される湿润帯

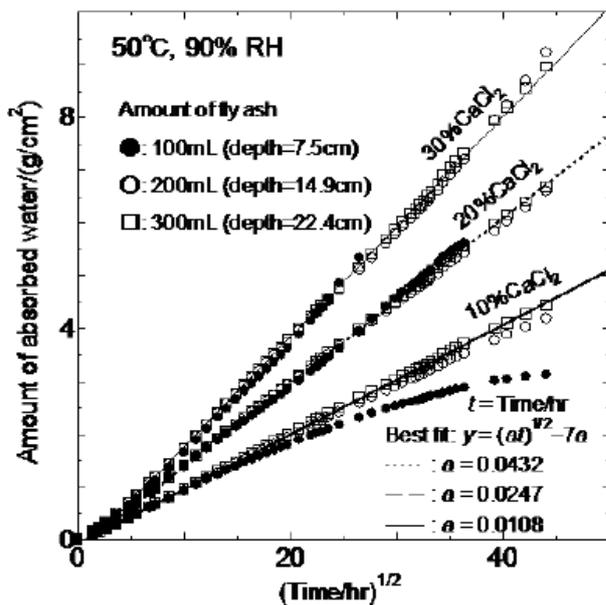


図7.3.2 飛灰吸湿量の時間依存性

その先端が容器の底に接近するまでは、飛灰の充填量には依存せず、ほぼ(時間)^{1/2}則に従って増大します。飛灰の吸湿量、湿潤帯幅が共に(時間)^{1/2}則に従うことより、湿潤帯が飛灰の底に達するまでは、湿潤帯内の平均CaCl₂濃度はほぼ一定に保たれていることが推論されます。湿潤帯内でのCaCl₂溶液の濃度を見積もると、CaCl₂含量や充填量にかかわらずほぼ40~50%となりますが、これは飽和CaCl₂溶液の濃度に近い値です。湿潤帯が飛灰の底に達したのちは、湿潤帯内のCaCl₂濃度は吸湿と共に低下するため、吸湿速度が減じるものと予想されましたが、吸湿が飽和に近づいた試料を除き、湿潤帯が容器の底に達した後も、吸湿量は(時間)^{1/2}則に従いました。

吸湿過程を明らかにすべく、2000時間加湿後の飛灰の吸湿量とCaCl₂含量の深さ分布を測定しました。いずれの試料も、吸湿後のCaCl₂含量は下に行くほど濃くなることから、上から下へのCaCl₂溶液の移動が生じていることが分かります。このことは、吸湿で生じたCaCl₂溶液が毛管吸引(+重力)で下部に移動することを示しています。毛管吸引だけで溶液移動が生じるのなら、飛灰表面の含量は極めて低濃度になるはずですが、200mL試料で初期値の1/2、300mL試料で初期値の1/3程度にしか減していません。これは下部への水分移動については、毛管吸引だけでなく溶液からの蒸発移動も寄与していることを示しています。以上、吸湿は飛灰表面近傍で起きており、生じた溶液の水分は再蒸発によって飛灰内部に輸送されるとともに、溶液の一部は毛管吸引によっても内部に輸送される結果、表面吸湿層のCaCl₂濃度が時間と共に低下するので、吸湿速度も低下し、結果的に(時間)^{1/2}則が

^d 湿潤帯が(時間)^{1/2}則に従うということは、これが見かけ上の拡散現象であることを意味します。

30%添加したものを吸湿用試料として実験しました。これらを断面積13.4cm²の透明プラスチック製100mL、200mL、300mL円筒容器に充填し、恒温・恒湿槽内で吸湿させました。

50°C、90%RHで加湿した際の飛灰の様子を図7.3.1に示します。飛灰に吸収された水分によって上部に黒色の湿潤帯が生じています。50°C、90%RHでの吸湿量の時間変化を図7.3.2に示します。吸湿速度はCaCl₂濃度に依存しますが、吸湿量が飽和に近づかない限り、飛灰の初期充填量には依存せず、吸湿初期を除きほぼ(時間)^{1/2}則^dに従います。湿潤帯の幅も、

成立したものと結論されます。

表7.3.2 体積100mLの飛灰から固液分離が始まるときの吸湿量と飛灰中の非水溶性成分が作る空隙の空隙率との関係

CaCl ₂ 含量	かさ密度	空隙率	吸湿量	CaCl ₂ 濃度	溶液体積	対空隙比
20%	0.90 g/cm ³	0.68 cm ³ /cm ³	0.65 g/cm ³	21.7 %	0.69 cm ³	1.06
30%	0.90 g/cm ³	0.72 cm ³ /cm ³	0.72 g/cm ³	27.3 %	0.78 cm ³	1.08

吸湿速度測定に用いた9本の試料の内、20%および30%のCaCl₂を含む100mL飛灰試料2本は、途中で固液分離による飛灰からの溶液の漏出が起きました。固液分離時の吸湿量と飛灰の空隙率、溶液体積との関係を表7.3.2に示します。吸湿で生じたCaCl₂水溶液が空隙を完全に満たすと固液分離が生じ、飛灰からの溶液漏出が始まることが分かります。すなわち、

$$(\text{単位体積中の水溶性成分が吸湿して水溶液となった時の体積}) > (\text{飛灰中の非水溶性成分が作る空隙の空隙率}) \quad (1)$$

の関係が成り立つと、飛灰からの溶液流出が始まります。例えば空隙率=60%、湿度=80%では、CaCl₂含量>0.14g/cm³でいつかは溶液漏出が起きますが、同じ条件でもCaCl₂含量<0.14g/cm³なら、いつまでたっても漏出は生じません。

実際の飛灰では、その重量によって空隙率も変化します。しかしながら飛灰のかさ密度

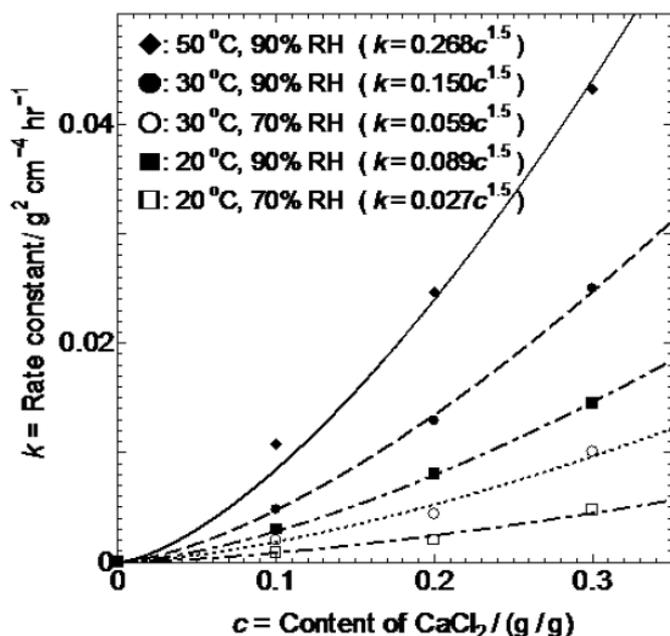


図7.3.3 吸湿速度定数と温度、湿度及びCaCl₂の関係

を0.9から1.14に増やして空隙率を低下させても、吸湿速度は変化しませんでした。空隙率の低下に伴う水蒸気の実効拡散係数の低下による吸湿減速とCaCl₂濃度の増加による吸湿加速が互いに打ち消し合うため、実験範囲内では空隙率変化が吸湿速度に影響を与えないものと考えられます。

飛灰は一般にフレコンに入れて保管されています。フレコンは通気阻害性があるため、飛灰の吸湿を妨げる効果があります。飛灰の大気接触

面をフレコンシートで覆って吸湿させましたが、吸湿速度は無いときの6割程度にしか減少しませんでした。飛灰の吸湿は、通気性の悪い飛灰層を通して水蒸気が内部に侵入することによって生じるので、フレコンシートの通気性が少々悪くても吸湿速度はそれほど低下しないものと考えられます。

これまでの実験では、実験時間を短縮するため、吸湿条件を50℃、90%RHとしてきましたが、実際の温度や湿度はさまざまです。そこで温度30℃、20℃、湿度90%、70%で吸湿速度を測定したところ、いずれの場合も、吸湿初期を除き吸湿量は(時間)^{1/2}則に従って増大しました。吸湿量=($k \cdot$ 吸湿時間)^{1/2}+定数とした場合の、吸湿速度定数 k のCaCl₂濃度依存性を図7.3.3に示します。 k はほぼ濃度の1.5乗で増大しますが、温度や相対湿度、絶対湿度との間には単純な関係は成立しませんでした。ただし同じ温度なら湿度が高いほうが吸湿は早いですし、同じ相対湿度なら温度(絶対湿度)が高いほど吸湿は早いです。なお、含有CaCl₂と等量以下の水を飛灰に均一に添加した後の初期吸湿速度は無添加の場合よりも低下しますが、吸水速度定数自体にはさほどの変化はありませんでした。

吸湿量は(時間)^{1/2}則に従うので、(1)式の関係が成立するのに十分な量のCaCl₂を含む空隙率 ϕ 、高さ L の飛灰の上面から吸湿が生じた場合、飛灰からCsが漏出するのに要する時間 T は、 $T=(L\phi)^2/k$ で与えられることとなります。溶液漏出に要する時間は蓄積飛灰の高さと空隙率の二乗に比例するので、堆積高さが低く、かさ密度が大きい飛灰ほど、溶液漏出が生じ易くなります。高さ100cmの筒状容器に入れた、空隙率60%、CaCl₂含量30%の飛灰を30℃、90%RHの大気中に晒した場合の漏出時間は6000日ですが、高さが10cmに減少すると、漏出時間は60日に減少してしまいます。つまり、通常フレコンに飛灰を一杯に充填しておけば、理論上、少なくとも16年は、溶液漏出は生じないこととなります。現実の保管環境は、一般に温度も湿度も上記よりは相当に低く、通常保管状況において100年程度は溶液漏出はないといえます。

7.4 Csの不溶化と飛灰のセメント固型化

7.4.1 はじめに

前節で述べたように、飛灰に含まれる放射性Csの多くは水溶性なので、吸湿や結露、あるいは外部からの水の流入によって飛灰に水が浸入すると、これが周囲に漏出し、放射能汚染を引き起こす可能性があります。これを防ぐにはCsに対して選択係数の高いイオン交換体を飛灰に加え、Csをこれに吸着させることが効果的です。Csはイオン半径が大きく、従って水中ではイオン半径が実質的に最小のイオンとなるため、イオン交換体に対する選択係数が非常に大きく、吸着が容易なイオンです。しかし飛灰中には水和イオン半径の比較的小さいカリウムが多量に含まれるため、これがCsイオンの吸着を阻害します。カリウムイオンが吸着阻害しないイオン交換体としてはプルシアンブルーがよく知られていますが、飛灰には塩化水素の中和のために加えた水酸化カルシウムが多量に含まれているので、これがプルシアンブルーを分解してしまいます。このため飛灰中の放射性Cs不溶化法

としては、飛灰の洗浄液を中和処理し、その後プルシアンブルーに通して吸着させる手法がとられてきました。

高アルカリ性溶液中で安定、かつ高濃度のカリウムイオン共存下で選択的にCsイオンを吸着できる、安価かつ少量で有効なイオン交換体があれば、飛灰に直接イオン交換体の懸濁液を加えるだけで、放射性Csの不溶化が達成できます。また不溶化処理した飛灰をセメント固型化し、地中に埋没することも可能となります。

表7.4.1 焼却灰1gからの模擬漏出液10mL中での各種材料のCs固定化能

吸着剤	Ca/ppm	Na/ppm	K/ppm	Cs/ppk
無添加	7667	2092	3615	1392
1:1 フライアッシュセメントペースト 1g	7248	2071	3592	1431
1:1 高炉スラグセメントペースト 1g	7261	2101	3607	1580
炭酸化セメントペースト 1g	7098	1983	3331	1361
ベントナイト 1g	6767	2935	2953	24
ベントナイト 0.1g	7864	2175	3388	1145
モルデナイト 0.1g	7965	2139	3180	316
プルシアンブルー (フェロシアン化カリ 0.1g+塩化第二鉄 0.05g)	9416	2096	7350	1391

7.4.2 固定化材の探索

まず、適切な固定化剤を探索すべく、いくつかの材料について、飛灰漏出液を模した化学組成を有する溶液中での固定化剤のCs固定化能を調べました。飛灰の一例として、可溶性塩類として 10^{-4} mol/kg以下のCsClと、各々2mol/kg、1mol/kg、1mol/kg程度のCaCl₂、NaCl、KCl、および難溶性のCa(OH)₂が含まれていました。よって模擬溶液は、上記組成比の塩類と過剰量のCa(OH)₂に相当量の水を加えて作製しました。CaCl₂共存下での溶液のpHは、溶解度積の関係より、 $\text{pH} = 11.9 - 0.5 \log[\text{Ca}^{2+}]$ となります。なお、実際の放射能汚染飛灰では、これに極微量のCs-134とCs-137が加わることとなりますが、その量は元来含まれている非放射性Csの量に比べて無視できます。模擬溶液に固定化剤あるいは固定化剤の懸濁液を加えて攪拌混合後、1昼夜静置し、0.2 μm フィルターを通して上澄み液を吸引濾過してCsの定量分析用試料としました。Csの定量は、非放射性Csの場合はICP分析で、放射性Csを用いる場合にはNaIシンチレータによる γ 線測定により行いました。一部は、実際の放射能汚染飛灰を用いて効果を確かめました。

Csをイオン吸着する固定化剤としては、石炭フライアッシュなど様々な材料が知られています。これらの固定化剤の焼却飛灰に対する有効性を知るため、飛灰模擬溶液に各種固定化剤を添加し、24時間振盪後、溶液を吸引濾過し、溶液組成をICP(誘導結合プラズマ発光)分析しました(表7.4.1)。石炭フライアッシュはCsを強く吸着することが報告されていますが、フライアッシュセメントペーストに固定化能は見いだせません。これは石炭フライアッシュがCsを特異吸着しないため、共存するKイオンなどで吸着サイトが占有されて

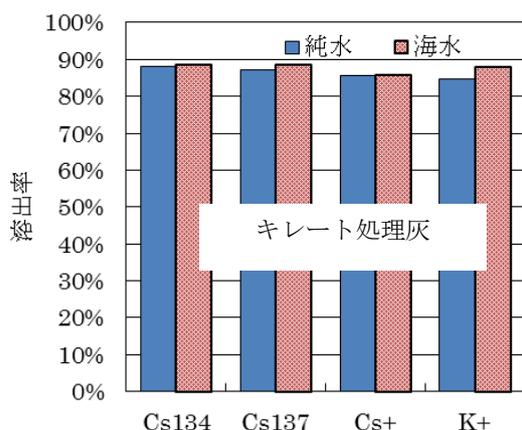


図 7.4.1 有姿攪拌試験における溶出率 (キレート処理灰)

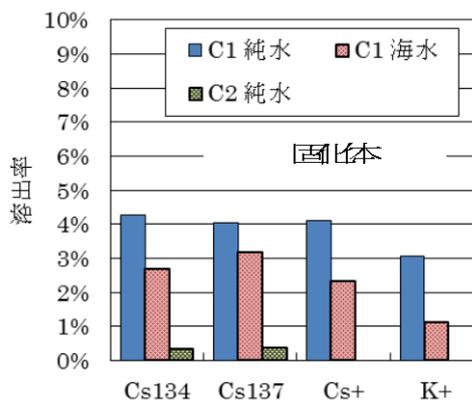


図 7.4.2 有姿攪拌試験における溶出率 (固型化体)

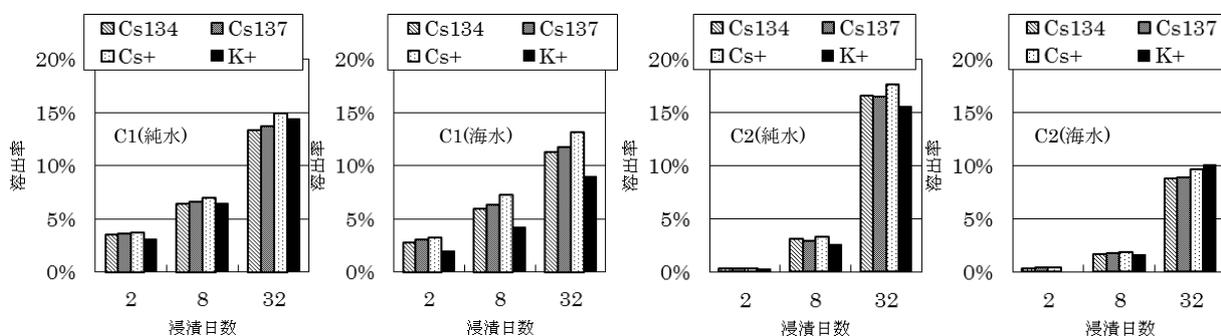


図 7.4.3 タンクリーチング試験における溶出率

しまったことによります。同様の現象は高炉セメントペーストや炭酸化セメントペーストにも見られました。ベントナイト(モンモリロナイト)やゼオライトの一種であるモルデナイトはCsの固定化に有効ですが、飛灰と同量程度添加しないとCsの漏出を阻止できません。プルシアンブルーは多量のKイオン存在下でも選択的にCsイオンを吸着することが知られています。しかしアルカリ性の飛灰漏出液中では分解し、その固定化能は完全に失われます。

7.4.3 固型化の効果

8k~100kBq/kg の溶出性の高い放射性 Cs を含有する焼却飛灰等について、管理型相当の処分場で処分するには、セメント固型化が求められています。Cs 固定以外に、セメント固型化には、放射性 Cs と水との接触を低減させる効果があり、8kBq/kg 超の高濃度に汚染されたキレート処理溶融飛灰をセメント固型化し、種々の溶出試験により溶出抑制効果を検証しました。

固型化に用いたキレート処理溶融飛灰(以下、キレート処理灰。64,000Bq/kg)を用いて、砕石骨材有り無しの種類2の固型化体を作製しました。まず、骨材無しの作製では、キレート処理物と高炉セメント B を 1:1 で混合、金型(φ115×300mm)に水を噴霧しながら数回に

分けて層状に充填し、プレス機(加圧能力：25t)を用いて圧縮し、膨張を防ぐ蓋をしました(圧密成型)。最終的に水セメント比は0.19でした。次に砕石有りの作製では、砕石無しと同様にキレート処理物とセメントを混ぜ、金型に数回に分けて充填する際に、つなぎ目に20mm程度の砕石を置いて圧密成型しました。水セメント比は0.23でした。以降、砕石無しの固型化体をC1、砕石有りの固型化体をC2とします。圧密成型後、金型は室温で保管し、C1では7日後、C2では19日後に脱型し、その後C1は2週間、C2は7日間気中養生しました。

溶出試験は、キレート処理灰と固化体(C1,C2)をJISK0058-1に準じて、液固比；10、攪拌時間；6時間の条件で、溶媒を蒸留水または人工海水を用いて行いました(有姿攪拌試験)。結果を図7.4.1と図7.4.2に示します。キレート処理灰の134Csと137Csの溶出率は90%程度であり、溶出性が高い結果でした。放射性Csと安定Cs、その他の無機イオン類は同程度の溶出率であり、溶媒の違いによる溶出率の差は見られませんでした。一方、固型化体からの放射性Cs溶出率は、C1で4%、C2で1%未満であり、セメント固型化による溶出率の低減が確認されました。

タンクリーチング試験は供試体を有姿のまま溶媒中に静置する溶出試験です。浸漬日数を変え、溶媒として蒸留水と人工海水を用いて調べました。試験結果を図7.4.3に示します。放射性Csや無機イオンの溶出率は浸漬日数が伸びるほど大きくなり同じ挙動を示しました。最終的に32日間の浸漬による放射性Csの溶出率は9~17%程度で、有姿攪拌試験の結果よりも大きくなりましたが、固型化により溶出速度を低減させることができることが示されました。

7.4.4 より効果的なCs固定化材

各種の材料の使用やセメント固型化により、放射性Csの溶出は一定程度抑制できることが

表7.4.2 Ca(OH)₂飽和-0.0375mM-Cs溶液にプルシアンブルー類似化合物の懸濁液を等量加えた際のCs除去能

フェロシアン化物懸濁液組成 (Fe(CN) ₆ ⁴⁻ = 5mM)		
Metal ions (7.5mM)	Ca(OH) ₂ 濃度	Cs除去率(%)
無し	飽和量	0
Mn ²⁺	0	78
Mn ²⁺	飽和量	19
Fe ³⁺	0	0
Fe ³⁺	飽和量	8
Co ²⁺	0	98
Co ²⁺	飽和量	71
Ni ²⁺	0	99
Ni ²⁺	飽和量	98
Cu ²⁺	0	0
Cu ²⁺	飽和量	2
Zn ²⁺	0	4
Zn ²⁺	飽和量	0

が分かりましたが、より効果的な抑制方法が望まれます。フェロシアン化鉄が高pHを除いて高効率でCs固定することに着目しさらに検討しました。フェロシアン化カリウムと様々な遷移金属塩を混合すると、プルシアンブルー類似の不溶性イオン交換体が生じますが、これらもまた、特異的にCsイオンを吸着します。よってアルカリ雰囲気下で安定なプルシアンブルー類似化

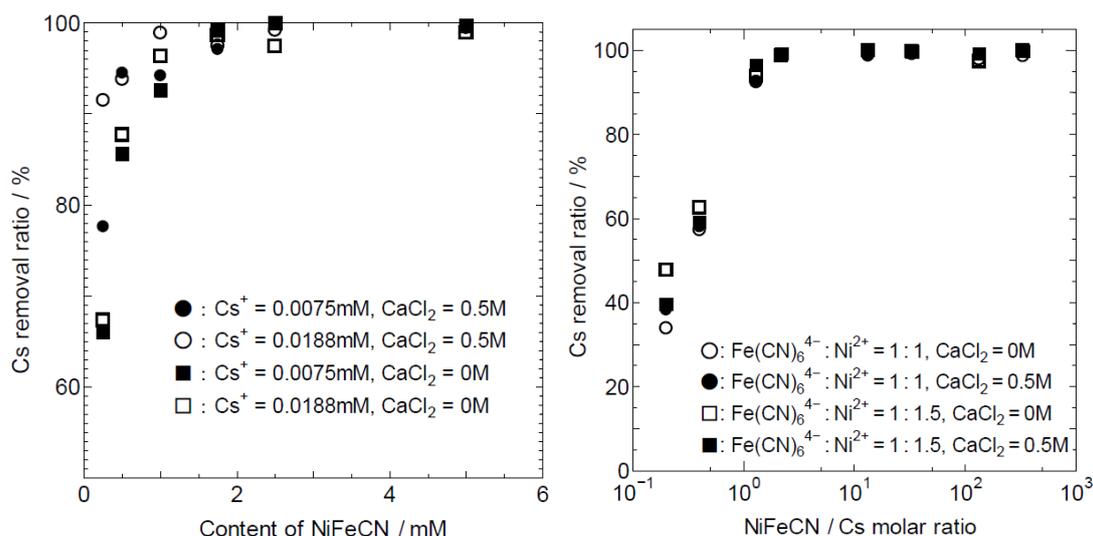


図 7.4.4 NiFeCN 濃度と Cs 除去能 図 7.4.5 Cs 除去能への Cs 濃度依存性

化合物があれば、飛灰中の放射性Csを不溶化できることとなります。

マンガンから亜鉛にわたる遷移金属のプルシアンブルー類似化合物の懸濁液をCsの133倍等量加えた際のCs固定化能を表7.4.2に示します。Csを含む溶液がアルカリ性(pH=12.7、Ca(OH)₂の飽和状態)であっても懸濁液が中性の場合は、Mn、Coは良好なCs固定化能を示しますが、懸濁液がアルカリ性になると固定化能が低下します。これに対してNiでは、懸濁液がアルカリ性になってもCs固定化能は低下しません。よってフェロシアン化ニッケル(NiFeCN)は飛灰からの放射性Csの溶出阻止に有効であると推論されます。実際、放射能汚染飛灰に1kg当たり0.01molを加えたところ、無添加の場合61%であった放射性Csの溶出率が0%に低下しました。よって以後NiFeCNについて、そのCsイオン吸着特性を詳細に述べます。

Csイオンに加えて飽和濃度のCa(OH)₂とNaCl、KCl、およびCaCl₂を含む溶液に、フェロシアン化カリウムとこれの1.5倍のモル比の塩化ニッケルを加えて作ったNiFeCN懸濁液を添加した際のCs除去率とNiFeCNの濃度との関係を図7.4.4に示します。溶液全量に対してのNiFeCNの濃度が2mM以下になるとCsの除去が不完全になるように見えますが、これはNiFeCNの量が不足するためではなく、Csを吸着したNiFeCNの沈降が遅くなるため、0.2μmのフィルターを通して放射線測定溶液中に放射性Csが混入することによります。このためCsイオン濃度と除去率の間に相関は見られません。

NiFeCNの量を一定とし、Csイオン濃度を増加した際のCsイオン濃度と除去率との関係を図7.4.5に示します。Csに対するNiFeCNのモル比が1以上あれば、KイオンやNaイオン、Caイオンが多量にあってもNiFeCNはCsをほぼ100%吸着します。NiFeCN懸濁液作製の際のFe(CN)₆²⁻とNi²⁺のモル比を1:1から1:1.5にしてもCs除去率に変化は見られないことから、NiFeCNの作製に要するフェロシアンイオンとニッケルイオンのモル比は1:1でよいことが分かります。飛灰には多くて10ppm程度のCsが含まれているので、放射性セシウム溶出防

止に必要なNiFeCNは、飛灰1トン当たりNiFe(CN)₆²⁻重量換算で20g以上あればよいということになります。

NiFeCN のアルカリ耐性を表 7.4.3 に示します。NiFeCN は pH=14 に近づくと分解することが知られていますが、中性の NiFeCN 懸濁液を pH>14 の強アルカリ溶液に添加しても、Cs 固定化能に変化はありません。また懸濁液を pH=14 にしてもかなりの Cs 固定化能を示します。これは NiFeCN のアルカリ耐性が Cs を吸着することによって著しく増加したためと考えられます。

表 7.4.3 NiFeCN による Cs 固定化に対する pH の効果

溶出液組成 ¹⁾		懸濁液組成 ²⁾		混合液	
NaOH/mmol	PH	NaOH/mmol	PH	PH	Cs 除去率 ³⁾
0.4	13.3	0	中性	13	97.7
1	13.7	0	中性	13.4	97.8
2	14	0	中性	13.7	96.3
4	14.3	0	中性	14	93.7
0.2	13	0.2	13	13	98.2
0.5	13.4	0.5	13.4	13.4	97.2
1	13.7	1	13.7	13.7	97.6
1.6	13.9	1.6	13.9	13.9	48.1
2	14	2	14	14	54.6

1) 液量=2mL, Cs⁺ = 0.75μmol, NaCl, KCl = 1mmol

2) 液量 = 2mL, NiFeCN=10μmol

7.4.5 まとめ

放射性 Cs の処分の難しい点は、安定 Cs も含めて、焼却飛灰からの溶出率が高いことです。溶出しないのであれば、遮蔽をきちんと行うだけで安全に処分できます。Cs の溶出を抑制する方法として、固定化とセメント固型化を検討しました。その結果、フェロシアン化ニッケルを 1 トンあたり 20g という少量用いることで、セメントが生成する高いアルカリ環境でも安定して Cs の溶出を防止できることを示しました。セメント固型化は他の重金属などの溶出防止にも効果的であるので、フェロシアン化ニッケルを飛灰に混合し、さらにセメント固型化することで安全な可溶性 Cs を含有する汚染廃棄物の最終処分が出来ると期待できます。

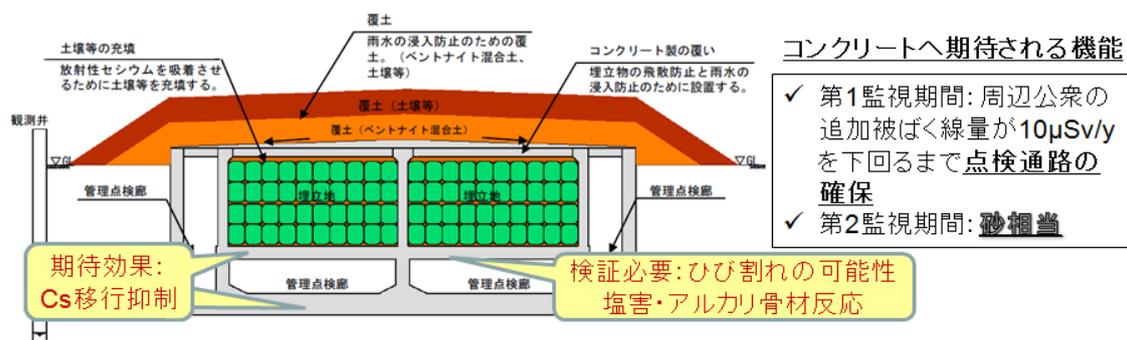


図 7.5.1 遮断型相当の処分場における現在のコンクリートへの期待性能と検討課題

7.5 鉄筋コンクリート製の最終処分場設計

7.5.1 飛灰の特性を考慮したコンクリートの劣化の可能性

福島県外の指定廃棄物の処分には、遮断型相当の最終処分場が検討されています(図 7.5.1)。ここで問題となるのは前節までも説明したように、放射性 Cs が水溶性である割合が高い焼却飛灰です。環境省から提示された案では、何重にも飛灰に水が接することがないように配慮されています。すなわち、覆土に加え、ベントナイト混合土により灌水からコンクリートピットを遮水します。コンクリート自体も遮水性を有するものを使用します。さらにコンクリート内部には遮水シートが配置されます。万が一、これらが機能しない場合は、点検通路により目視点検し、異常時には補修を行います。

想定しえる事故を含め、通常の条件では十分に安全であると考えられます。ただし、極めて厳しい事故が発生した場合についても、最新のコンクリート工学の知見から考えておくことは重要です。なぜならば、コンクリート材料の劣化については現在も研究が進行中であり、現在の基準類では対応できていない現象もあることが分かってきているからです。本節では、これらの可能性を紹介し(表 7.5.1、図 7.5.2)、対応策を示します。

まず、通常の条件を考えます。環境省のコンクリートピットの案では床や壁がかなり厚い 60-80cm となっています。このような厚い部材を製造すると、セメントの水和発熱反応によりコンクリートの温度が上昇し、温度応力によるひび割れが一定間隔で発生します。この初期に生じるひび割れに対しては樹脂注入で補修できるのですが、ひび割れが少ないに越したことはありません。セメントの発熱量を下げるにはいくつかの方法、例えば材料を冷却する、低熱セメントを用いる、石炭火力発電所から発生するフライアッシュなどの混合材を用い圧縮強度を保証する管理材齢を長くする、などがあります。

地下ピットで湿潤雰囲気にあることを考えると、アルカリ骨材反応(ASR)が懸念されます。ASR はコンクリート中の骨材がセメントからもたらされるアルカリイオンと反応し、膨張性のゲルを生じ、コンクリートを膨張破壊する現象です。コンクリートの癌とも言われ、発生すると抑制は困難です。現在も ASR 抑制対策がありますが、その方法には限界があることが最近指摘されるようになっており、さらに抑制対策が安全性保証が必要な長期間にわたって果たして有効であるのか保証がありません。

表 7.5.1 コンクリートの劣化現象 ()の数字は図 7.5.2 の事例に対応

発生条件	現象	原因	対処例	課題
通常時	温度ひび割れ(1)	セメントの水和発熱	ひび割れの樹脂注入	少ないほうが望ましい
	ASR(2)	反応性骨材	現行抑制対策ではおきないはず	現行抑制対策は不完全 保証期間不明
事故時	塩害	遮水工機能不全によ	目視点検による検出	ピット内部からの劣

	ASR など	る飛灰からの CaCl_2 漏出	と補修	化を補修するのは困難
万が一の事故時	乾燥収縮(3)	CaCl_2 による吸湿・乾燥	膨張材の利用	ひび割れ発生時期を延ばせるだけ
	塩害(4)	飛灰からの Cl 溶出と鋼材腐食	コンクリート中の Cl 拡散係数低減 エポキシ塗装鉄筋利用	ひび割れが発生すると局所腐食発生コスト
	ASR(2)	飛灰からの Cl 溶出と骨材の ASR 膨張	フライアッシュの添加	長期予想を含めた挙動予測
	化学侵食(5)	飛灰からの Cl 溶出と膨張性鉱物生成	フライアッシュの添加	



(1) 温度ひび割れ



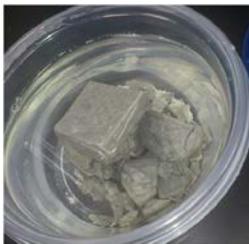
(2) アルカリ骨材反応 (ASR)



(3) 乾燥収縮ひび割れ



(4) 塩害



(5) 化学侵食

図 7.5.2 コンクリートの劣化現象の例

7.3節で示した飛灰の特性を考えると、最もコンクリートの耐久性に強い影響を与えるのが、コンクリート表面の遮水層が機能しなくなる場合です。遮水層に欠陥があると、飛灰は乾燥剤なので、コンクリートが乾燥し、乾燥ひび割れが発生します。さらに、吸湿した飛灰がコンクリートに接する状況になると、いくつかの劣化現象が促進することになります。

ひとつは、飛灰中の塩素がコンクリート中に進入し、鋼材を腐食させること(塩害)です。鋼材はセメントが生成する高アルカリ雰囲気中で酸化に対して安定になっていますが、塩素が高濃度になるとさびが生じ膨張し、かぶりコンクリートに大きなひびを発生し、ひどい場合にはコンクリート自体が剥離します。飛灰中のアルカリがコンクリートに進入すると pH が増加し、ASR が促進される可能性もあります。さらに高濃度の CaCl_2 は $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ という膨張性の鉱物を生成しコンクリートを膨張破壊する現象がおきえます。

まとめますと、まずは、ピット内部に水が供給されないように配慮することが最も重要です。飛灰が水に触れなければ、適切に注意され設計・施工された鉄筋コンクリート[Ⓔ]自体は十分に耐久的と考えられます。

安全安心のために、万が一の事故時までを想定すると、塩害による腐食にはコンクリート中の塩素浸透を抑制すると共にエポキシ塗装鉄筋を使用するのが望ましいでしょう。温度ひび割れ、塩素浸透抑制、ASR、化学的侵食のすべてにフライアッシュは有効なので、効果をj確認して積極的に使用することが環境負荷低減の観点からも好ましいことです。

以下の項ではコンクリート中の Cs の移動を塩素の移動と比較しながら解析した事例を示します。また、ASR の長期的挙動の予測を加速コンクリートプリズム試験により行う方法を示します。最後にこれらの成果を技術資料としてまとめるための活動状況を紹介します。

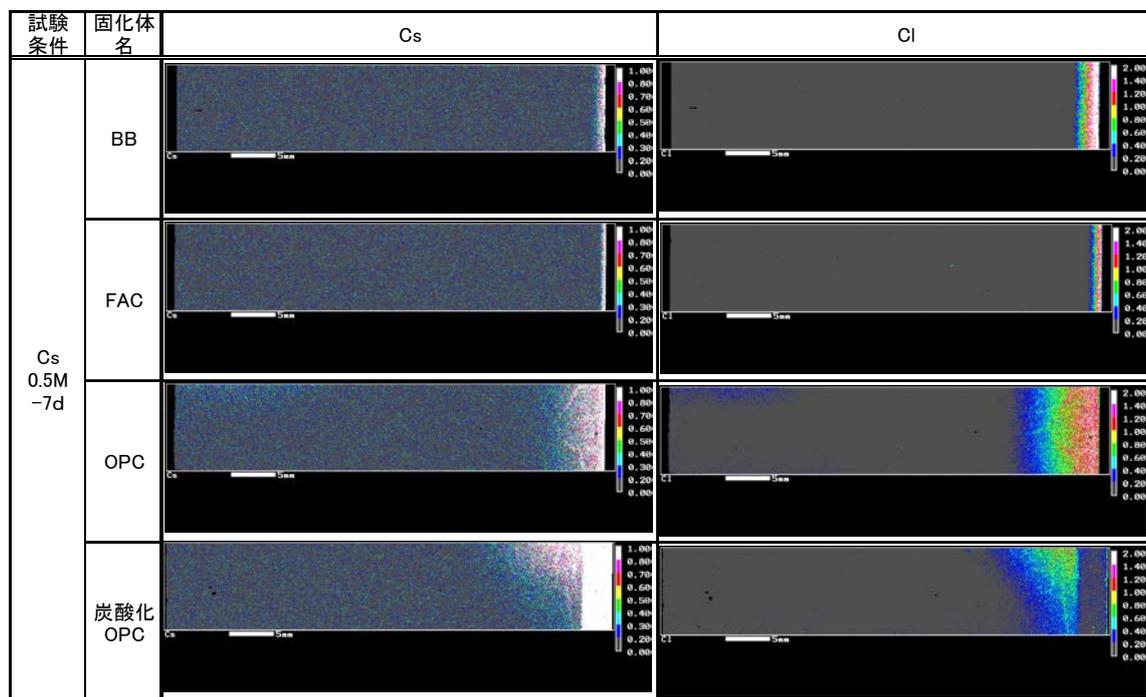


図 7.5.3 各種セメントペーストへの Cs と Cl の浸透状況

Ⓔ 各種の基準にはコンクリートが十分耐久であると記載されていますが、これは施工欠陥を排除する慎重な対処がなされることを前提としており、すべてのコンクリート工事で本来の性能が実現されているわけではないという現実には十分注意すべきです。

7.5.2 コンクリート中での Cs の移動予測

コンクリート中の元素移動の最新の解析として、

- 1) セメントが水和反応で生成する固相の相組成と外環境とコンクリート内部の液相の化学組成、
 - 2) 熱力学的相平衡計算により、固液間の物質のやり取り、
 - 3) 多元素の移動をイオンの移動に基づく電場形成
- を考慮して解析的に解く方法が開発されてきています。

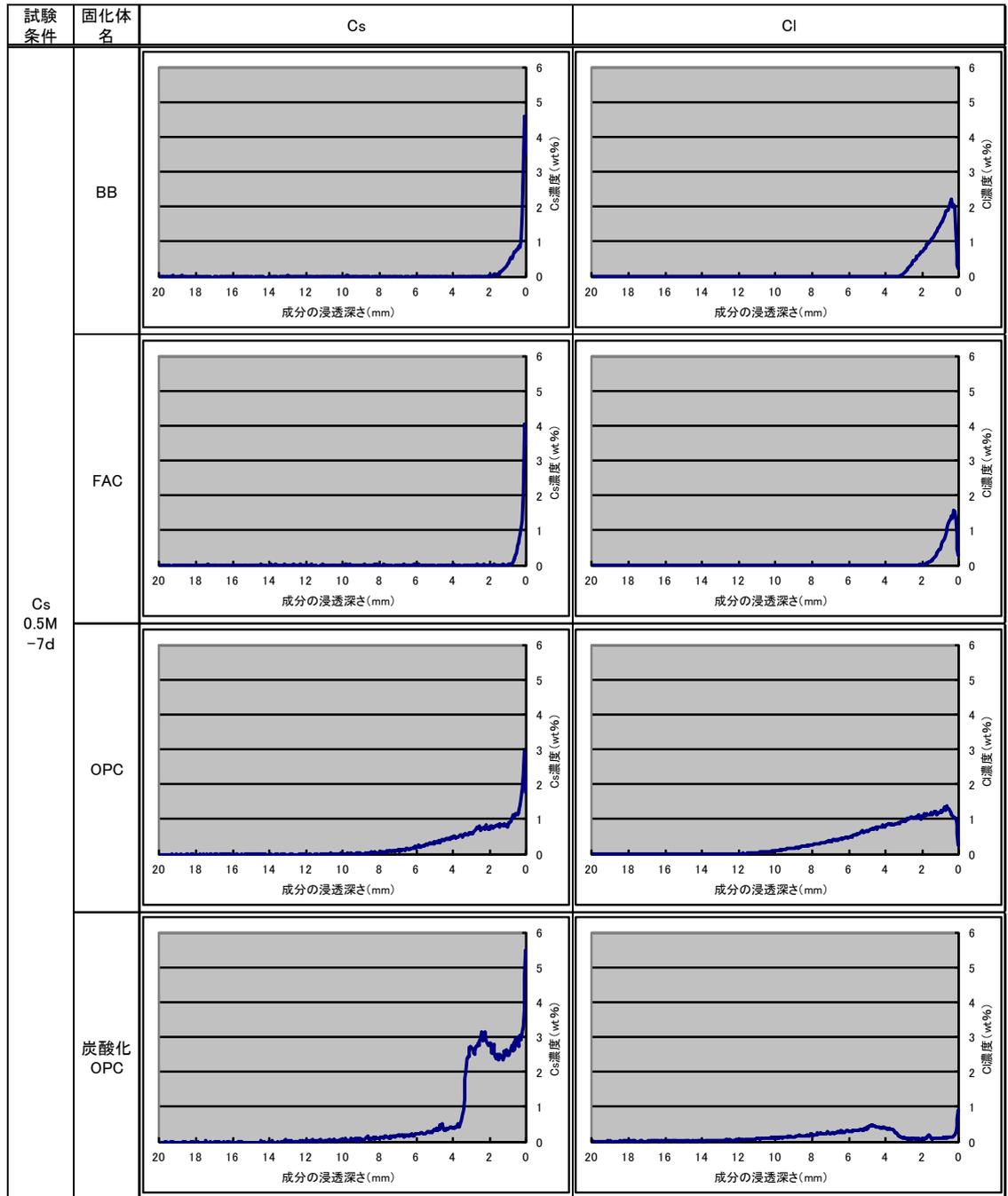


図 7.5.4 各種セメントペーストへの Cs と Cl の浸透プロファイル

この計算には対象元素とセメント水和物との相互作用が溶解平衡定数として与えられていなければなりません。通常、Cs は考慮されませんので、Cs とセメント水和物との相互作用を調べ、セメント硬化体を CsCl 溶液に浸漬して得られた元素の濃度プロファイルと比較しました。

図 7.5.3 にセメントペーストへの Cs と Cl の浸透状況を、図 7.5.4 に濃度プロファイルを示します。水/セメント比 60% のセメント硬化体で、セメントとしては、普通ポルトランドセメント(OPC)、高炉スラグにより 40% 置換した高炉セメント(BB)、フライアッシュにより 30% を置換したフライアッシュセメント(FAC)の 3 種類としました。0.5M の CsCl 溶液に 20°C で 7 日間浸漬しました。濃度分布は電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)により面分析を行い求めました。

Cs と Cl はどのセメントにおいてもほぼ同程度の浸透であることが分かります。セメント種類の違いに着目すると、OPC が 10mm 程度の浸透深さであるのに比較し、BB と FAC では数 mm 程度と大幅に Cs と Cl の浸透が抑制されていることが分かります。

この浸透プロファイルを熱力学相平衡-多元素移動モデルで再現します。図 7.5.5 に概念図を示します。外環境との元素のやり取りを、イオンの拡散と固相との相平衡反応を考慮して解析します。

解析の結果を図 7.5.6 に示します。実験結果と同じように、OPC では 10mm 程度の浸透であり、BB と FAC では数 mm の浸透に抑制されていることが再現できました。Cs に関してはより深くまで浸透する結果となっています。

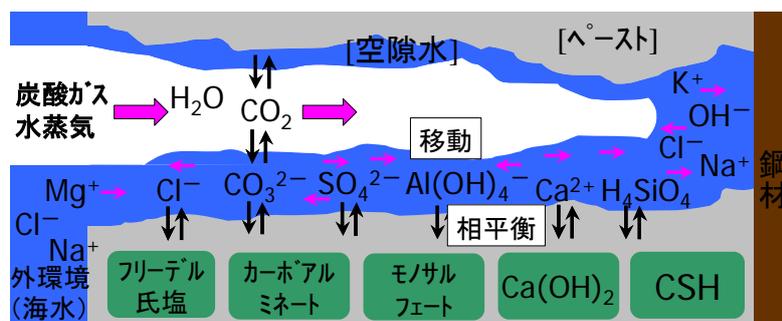


図 7.5.5 セメント硬化体中での物質移動と相平衡の概念図

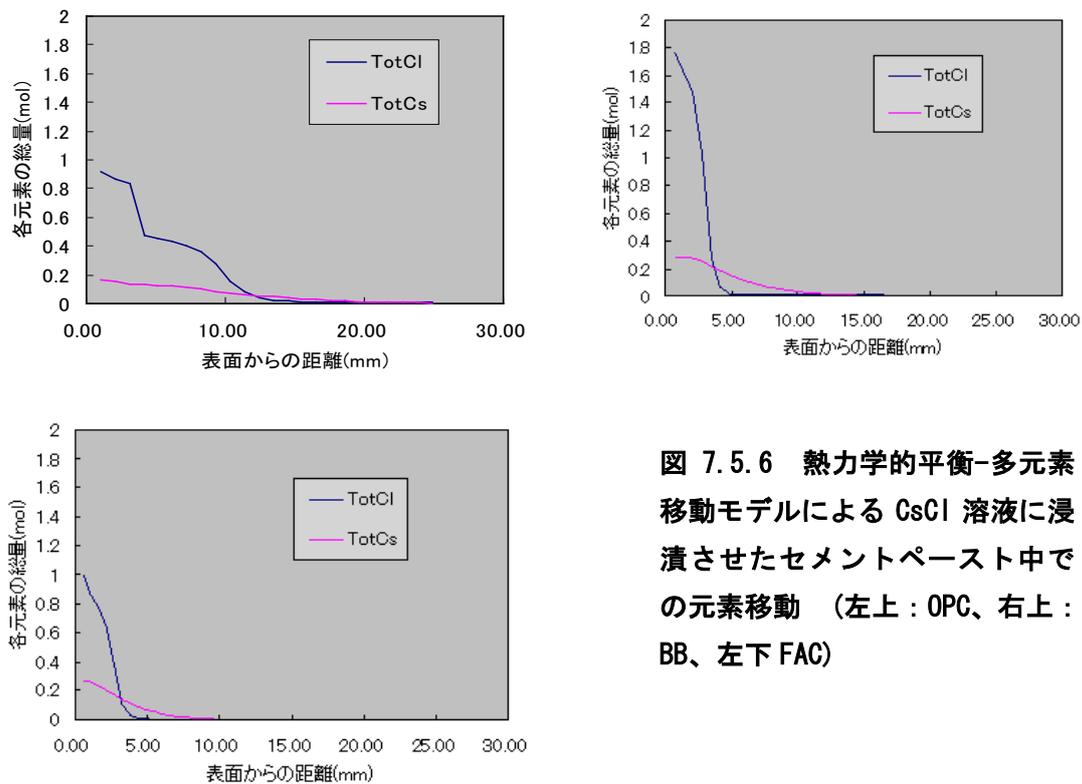


図 7.5.6 熱力学的平衡-多元素移動モデルによる CsCl 溶液に浸漬させたセメントペースト中の元素移動 (左上: OPC、右上: BB、左下 FAC)

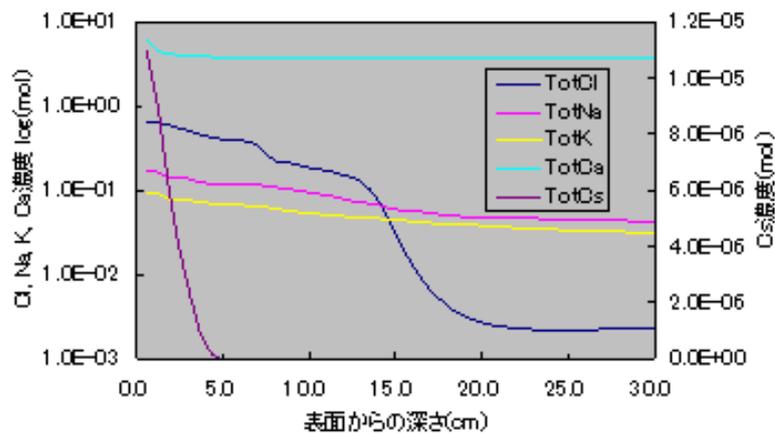


図 7.5.7 飛灰溶出液からセメントペーストへの元素移動予測

実験では濃厚な 0.5M の CsCl 溶液を用いましたが、実際の飛灰からの溶出液では Cl 濃度は濃厚ですが、Cs はごく希薄です。飛灰に 10ppm の Cs が含まれ(多い状況)、等量の水が作用した場合を考えると、10mg/L の濃度になりますので、これを境界条件として Cs 浸透を 30 年にわたり OPC に対して計算しました。Cl は 87000mg/L としました。

解析結果を図 7.5.7 に他の主要元素濃度とあわせて示します。塩素浸透は 20cm 程度までおきていますが、Cs 浸透は 5cm までです。これは Cs がごく低濃度でしか存在していないことと対応しています。すなわち、コンクリートが塩害に対して耐久的に設計されているな

らば、コンクリートピットから Cs が漏洩することは考えられない、ということになります。

7.5.3 アルカリ骨材反応の定量的評価と抑制

(1) はじめに

放射性物質に汚染された焼却灰(汚染灰)をコンクリート施設で最終処分するには、汚染灰に含まれる放射性 Cs の半減期から、コンクリート施設は長ければ 100 年オーダーにわたる耐久性を保有しなければなりません。耐久性のうち、アルカリ骨材反応(ASR)は JIS にも抑制対策が定められていますが完全なものではなく、より確実な抑制が求められます。そこで、反応性の異なる骨材を準備し、国際的最新版情報を考慮した試験方法により、フライアッシュなどを用い、ASR を抑制する効果を定量的に評価します。

(2) コンクリートバー法の加速倍率の推定の基本概念

寿命予測における加速試験は、様々な材料の劣化評価手法として用いられています。劣化を評価するには求められる寿命の年月暴露し、あるいは実際の使用に供して評価するのが最も確実ですが現実的ではなく、過酷な条件の下で劣化を促進し、長期間に起こる劣化が短期間に進むとみなして、現実的な時間の試験で長期の劣化に代える必要があります。

コンクリートにおいて化学的な劣化の進行は、コンクリートが天然に産出する材料を用いた複合材料であること、コンクリートは主に屋外において用いられるため様々な環境条件が作用し一義的には評価できないことから、予測は容易ではありません。また、アルカリ骨材反応に関しては、1940 年にカリフォルニアの King City 橋におけるひびわれを調査した T.E. Stanton によって初めて報告され、未だ 70 年数年しか経っていません。従って、アルカリ骨材反応に関する長期の膨張データは極めて少なく、長期間の劣化予測における検証が困難です。アルカリ骨材反応に対する劣化モデルはコンセプトの提示が行われている段階であり、未だ様々な骨材の膨張特性を化学的な反応に基づいてモデル化するには至っていません。

アルカリ骨材反応は、コンクリート中のアルカリ金属が骨材中に浸透し、骨材中のシリカが反応することによって生じる化学的な反応が主であると見なすことができます。すなわち、反応速度論に基づいた劣化の進行をモデル化することで、促進試験における劣化進行を、暴露試験の結果と対比することで、加速倍率を推定できる可能性があります。

本項では、アルカリ骨材反応における既存のコンクリート試験^fによる膨張に関するデータを整理し、化学的な反応速度の観点から基礎的な反応モデルを構築し、反応モデルにおけるパラメータを抽出して、暴露試験体における膨張劣化と比較することで、加速倍率を推定します。

^f 骨材の反応性を調べる試験には、高温アルカリ溶液への溶解シリカ量とアルカリ減少量を調べる化学法、粒度調整した骨材とアルカリ量を増加したセメントでモルタルを作製し高温養生する方法が日本では主流である。それぞれ、限界があり、コンクリートによる試験では、骨材組合せや骨材の粒度調整に起因する悪影響を除去できるため、ここではコンクリート試験により用いるコンクリート配合条件での挙動を検討する。

図 7.5.8 にコンクリート供試体を用いたアルカリ骨材反応の温度による膨張挙動の違い[1]を示します。この図における各供試体の膨張曲線は、用いる骨材、コンクリート配合が異なるのもですが、以下のように考察することができます。

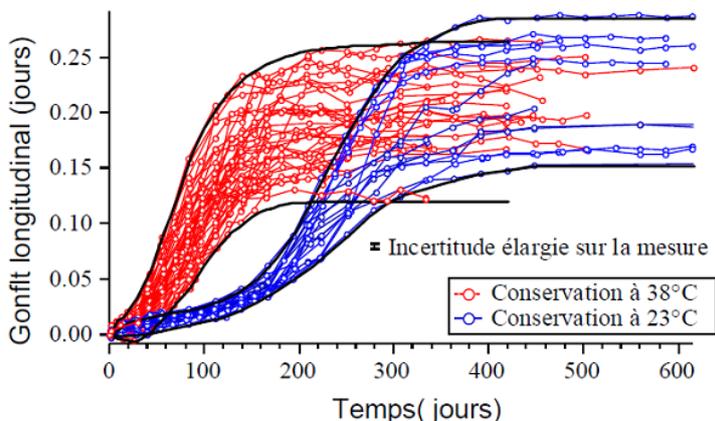


図 7.5.8 アルカリ骨材反応による膨張挙動[1]

①何れの供試体も養生初期には膨張が開始するまでの誘導期を有し、その後、加速

度的に膨張速度が増加し、減衰して最大膨張量に達する、

②温度が高ければ膨張は早期に生じるが膨張曲線の差異は小さい、

③最大膨張量は温度が高いほど小さくなる。

これらのことから、膨張挙動は、用いる骨材、配合、温度に係らず、同一の曲線として表すことができる可能性があります。また、アルカリ骨材反応における膨張は、直線的に生じるものではなく、また、試験におけるコンクリートの膨張測定では、最大膨張量に達するまでに時間を要するために限られた時間範囲での試験にならざるを得ないのですが、膨張は直線的に生じるものではないため、単に、ある時間における膨張量を把握しただけでは加速倍率を求めることができません。従って、ここでは、膨張挙動を曲線として捉えることで、膨張挙動を表し、膨張曲線に与える様々な要因をパラメータ化して膨張挙動の特性値として用いることで、加速倍率を求めることとしました。

初期に誘導期を有して時間とともに加速し、その後に緩やかとなって最大値に達する曲線として、以下の式 1 に表されるロジスティック曲線を仮定しました。この式における L_{∞} は時間 ∞ における極大値を示し、 b は傾きを、また、 c はロジスティック曲線の立上り開始までの時間を表します。

$$L = \frac{L_{\infty}}{\left(1 + e^{-b(t-c)}\right)} \quad \dots\dots\dots \text{式 1}$$

RILEM で開発された AAR-3(38°C)および AAR-4(60°C)のアルカリ骨材反応における膨張試験結果[2]のデータを元に、式 1 で示される式を最小二乗法によって近似させました。アルカリ骨材反応における膨張曲線は実測値とほぼ一致し、ロジスティック曲線式で膨張挙動を表すことができると考えられます。なお、この式をアルカリ骨材反応の膨張に適用した場合には、 L_{∞} は、限られた試験における時間から推定される終局的な最大膨張量を示し、 b は膨張における傾き、 c は膨張開始までの時間を表し、 b はアルカリと骨材中のシリ

カとの反応速度、 c は骨材中にアルカリが浸透するまでの時間と負の相関を有すると考えることができ、これらは化学反応速度では温度による活性化エネルギーが関与するとみなすことができます。

(3) 膨張曲線におけるパラメータ

既往の室内試験および暴露試験で得られた各種の反応性骨材、配合による膨張において、前述の膨張モデルのパラメータに対する影響を調査しました。用いたデータは、14カ国の24機関が参加した、欧州で実施されたアルカリ骨材反応抑制のための規格化プロジェクトで実施された試験結果[3][4][5][6]のうち、屋外暴露試験、AAR-3、およびAAR-4試験のデータです。収集した試験体のデータはAAR-4(60°C)が32データ、AAR-3(38°C)が26データ、暴露試験が24データで、これらデータの総アルカリ量は、何れも $5.2\text{kg/m}^3 \sim 5.5\text{kg/m}^3$ です。収集したデータを、式1を用いて最小二乗法で近似させ、 L_∞ 、 b および c を求めました。

(4) 加速倍率の推定方法

以上の検討より、AAR-4 または、他の温度条件でのコンクリート試験から、暴露環境など、任意の温度および総アルカリ量での膨張曲線を、**図 7.5.9** で示したフローで求めました。なお、選定した関係式からの変換式以下の通りです。

- 温度による最大膨張量の変換($L_{\infty(T1)} \rightarrow L_{\infty(T2)}$)

$$\frac{L_{\infty(T2)}}{L_{\infty(T1)}} = e^{1735 \cdot (1/T2 - 1/T1)}$$

- 温度による c 値の変換($c_{(T1)} \rightarrow c_{(T2)}$)

$$\frac{c_{(T2)}}{c_{(T1)}} = e^{6508 \cdot (1/T2 - 1/T1)}$$

- アルカリ量による最大膨張量の変換($L_{\infty(T2)} \rightarrow L_{\infty(T2R2)}$)

$$L_{\infty(T2R2)} = L_{\infty(T2)} - 0.2 \cdot (R_2O_{(1)} - R_2O_{(2)})$$

- アルカリ量による c 値の変換($c_{(R1)} \rightarrow c_{(R2)}$)

$$\frac{c_{(R2)}}{c_{(R1)}} = e^{-0.2577 \cdot (R2O_{(2)} - R2O_{(1)})}$$

- c 値と b 値の相関($c_{(x)} \rightarrow b_{(x)}$)

$$b = 5.066 \cdot c^{-0.7826}$$

推定における精度を検証するため、膨張曲線推定フローにおける各式を用い、屋外暴露試験体から加速試験における膨張量を推定しました。暴露試験体は、著しいペシマム現象 ε を示す安山岩骨材をペシマム条件で用い、約 2 年間暴露した 3 つの試験体で、アルカリ総量はそれぞれ 3.25kg/m^3 、 2.6kg/m^3 および 1.95kg/m^3 である。推定では 3.25kg/m^3 を基準とし、アルカリ量および温度の差異による $L_{\infty}(T_{2R2})$ 、 $b(T_{2R2})$ 、 $c(T_{2R2})$ を求め、ロジスティック曲線を用いて対象とした試験体での膨張率と比較しました。なお、暴露試験体は、暴露環境温度の平均値である 17°C として計算しました。

使用した骨材はアルカリ反応性が極めて高いため、推定膨張曲線は文献値から最もアルカリ濃度依存性が小さい骨材の値を用いて計算し、結果を図 7.5.10 に示します。推定膨張曲線と実測値はほぼ近い値を示しました。この結果から、膨張曲線の推定ではコンクリート中アルカリ量に対する骨材の反応性を適切に評価することで、より適切に膨張予測が出来ると考えられます。

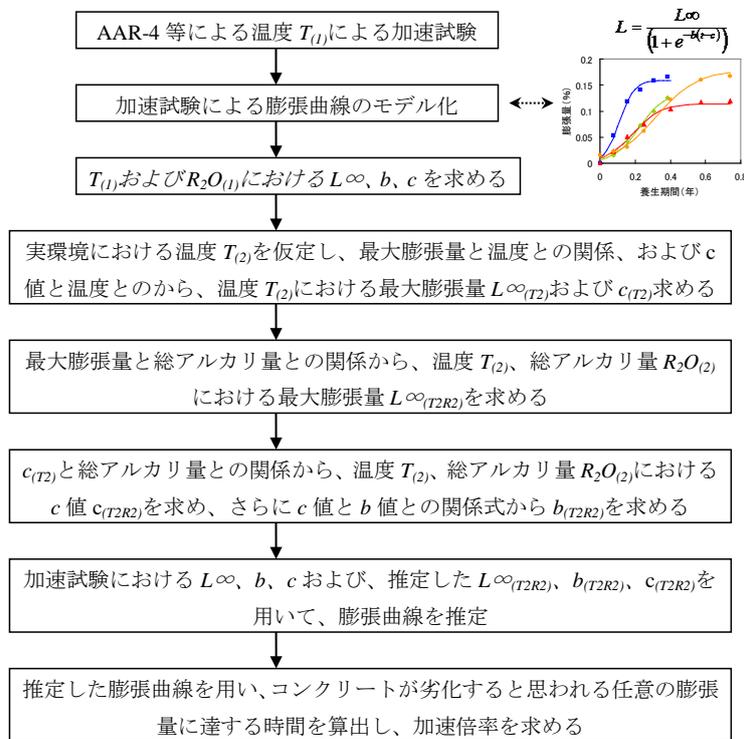


図 7.5.9 ASR における膨張曲線推定フロー

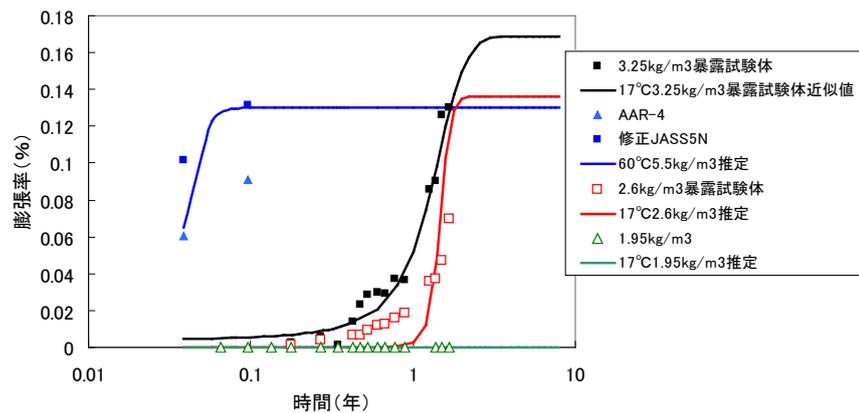


図 7.5.10 アルカリ総量 3.25kg/m^3 とした A 骨材を用いた暴露試験体の膨張曲線を用いた加速試験における膨張曲線の推定

ε ある種の高い反応性を示す骨材は、単独では膨張を示さない場合があるが、ある一定割合(例えば 30%)で反応性を示さない骨材と組み合わせられることで著しい膨張を示すようになることが知られており、これをペシマム現象と呼ぶ。

膨張曲線推定には、未だ課題はあるものの、検討した膨張曲線推定法を用いて加速倍率の推定を行いました。基準とした膨張量測定データは、AAR-4 による試験 [2]で、アルカリ骨材反応の反応性が"Normal"に分類される骨材 G1 を用いた結果であり、ここでは、アルカリ骨材反応による劣化は、膨張率が 0.05%に達した時にコンクリートにひび割れを生じ劣化が開始すると仮定しました。

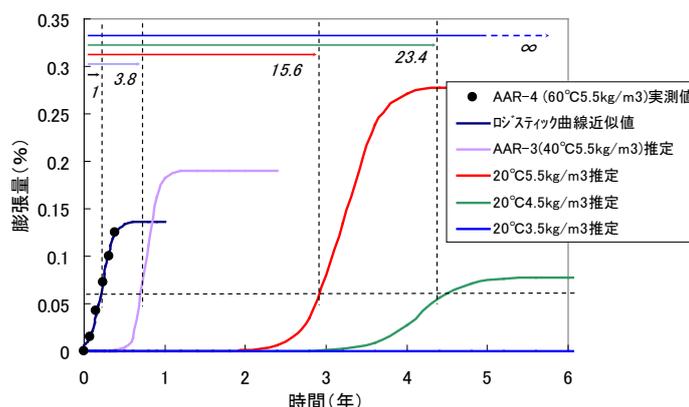


図 7.5.11 AAR-4 による試験結果を用いた加速倍率の推定

結果を図 7.5.11 に示します。60°Cにおける AAR-4 に対して、修正 JASS 5N に相当する 40°Cの試験の加速倍率は 3.8 倍、AAR-4 と同じ総アルカリ量 5.5kg/m³ で 20°C環境下の暴露試験では 15.6 倍、総アルカリ量を 4.5 kg/m³とした場合は 23.4 倍、さらに総アルカリ量を 3.5 kg/m³とした場合は膨張を生じず、加速倍率は無限大(∞)となりました。

これら加速倍率は、用いる骨材によって、あるいは、暴露における湿度や日射の有無などの環境条件によって異なるものであり、また、課題として、アルカリ骨材反応を生じたコンクリートの長期間における膨張曲線に関するデータが極めて少なく、長期における膨張の推定結果の検証が難しいこと、先に示したように最大膨張量に与える総アルカリ量の影響が挙げられ、例えば、アルカリ量を変化させて試験を行うなど、今後のデータ蓄積が必要です。

参考文献

- [1] C. Larive, Apports Combin'es de l' Experimentation et de la Modélisation à la Comprehension del Alkali-Réaction et de ses Effets Mécaniques. PhD thesis, Thèse de Doctorat, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, 1998
- [2] J. Lindgard, P. J. Nixon, I. Borchers, B. Schouenborg, B. J. Wigum, M. Haugen, U. Akesson, The EU "PARTNER" Project - European Standard Tests to Prevent Alkali Reactions in Aggregates: Final Results and Recommendations, Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.661-635, 2010
- [3] J. Lindgard, P. J. Nixon, I. Borchers, B. Schouenborg, B. J. Wigum, M. Haugen, U. Akesson, The EU "PARTNER" Project - European Standard Tests to Prevent Alkali Reactions in Aggregates: Final Results and Recommendations, Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.661-635, 2010
- [4] P. Nixon and S. Lane, Experience from testing of the alkali reactivity of European

aggregates according to several concrete prosm test methods, PARTNER Report 3.3, SINTEF Building and Infrastructure, 2006

- [5] B. Grelk, Experience from testing of the alkali reactivity of European aggregates according to two Danish laboratory test methods, PARTNER Report 3.4, SINTEF Building and Infrastructure, 2006
- [6] E. Siebel, J. Bokern, I. Borchers, Field site test established in the PARTNER project for evaluationg the correlation between laboratory tests and field performance, PARTNER Report 3.5, SINTEF Building and Infrastructure, 2006
- [7] E. Siebel, M. Böhm, I. Borchers, C. Müller, J. Bokern, E. Schäfer, ASR test methods - comparability and practical relevance, Concrete Technology Reports, VDZ, 2004-2006

7.6 まとめ

セメント・コンクリート技術を汚染廃棄物の処理・処分に活用する観点から種々の情報を説明しました。まず、セメント・コンクリート技術の活用の全体像を説明しました。さらにここの技術の展開について、以下のような説明を行いました。

- ・ 汚染コンクリートについては表面汚染を除染することで汚染廃棄物量を減量できる可能性がある。
- ・ コンクリートの放射能汚染は表面数 mm に留まり、より高濃度の汚染があったとしても汚染深さは限定的と考えられる。
- ・ 鉄筋コンクリートせいの処分場で安定的に処分するには水溶性の Cs を高い割合で含有する焼却飛灰が問題となる。
- ・ 飛灰は吸湿・潮解性の高い CaCl_2 を塩化アルカリと同時に含む。
- ・ 飛灰をフレコンに入れ保管すると通常温度湿度条件では 100 年は潮解による漏水は起きないと予想できる。
- ・ 水溶性 Cs の固定化を混合セメントやゼオライトなどを用いて行おうとしても効果は限定的である。
- ・ 飛灰をセメント固型化することにより溶出速度を大幅に低減できる。
- ・ フェロシアン化ニッケルを用いることで、飛灰中の水溶性 Cs を不溶化でき、かつ、高 pH を示すセメントを用いた固型化も可能である。
- ・ 環境省が提示している遮断型相当の鉄筋コンクリート製最終処分場(コンクリートピット)の平常時、事故時、万が一の事故時に発生しえる現象を整理した。
- ・ コンクリートピット内への水の浸透防止が最も重要であるが、処分場は多重の遮水構造となっており、安全であると考えられる。
- ・ 万が一の事故時を想定すると、塩害、アルカリ骨材反応(ASR)、化学侵食へ備えることが好ましい。

- ・ コンクリートへの飛灰からの漏出液による Cs の浸透予測を行ったところ、Cl の浸透に比べ、Cs の浸透は大幅に少なく、塩害に十分抵抗性を持つコンクリートからは Cs 漏洩は起きないと考えられる。
- ・ 長期間にわたる ASR の抑制効果は、加速コンクリートプリズム試験を行い、試験の加速倍率を考慮することで予測可能である。

放射能汚染のレベルが高い焼却飛灰などは、鉄筋コンクリート製の遮断型相当の最終処分場建設が予定されていますが、飛灰の特性を考慮し、安全安心の観点から万が一の事故にも耐える対策を講じることが必要となる可能性もありえます（当然、費用対効果の観点での検討も必要）。上記の研究成果を最終処分場建設に活かすことが今求められていることです。国立環境研究所では、汚染廃棄物処分にかかわる事業の安全確保に資するため、最新の知見をまとめ、最終処分場の設計と施工に活用するべく、コンクリートに関する専門家の協力を得て、「汚染廃棄物等最終処分場へのセメント・コンクリート技術適用に関する研究」に係る研究会を設置し、以下の内容に関して検討を重ねております。

- ・ 処分対象物の特性を考慮した処分場の評価シナリオの設定
- ・ 設計すべき事象、事故時などマネジメントすべき事象の整理
- ・ 望ましい構造や材料の例示（例えば構造として、上部からの漏水を防止、検出、補修が可能なプレストレストコンクリートによる屋根構造、コンクリート容器、材料としてフライアッシュセメント、膨張材、エポキシ塗装鉄筋など）