

# 論文 ゼオライトを混合したセメント系材料の高吸着人工バリアへの適用性に関する基礎研究

庭瀬 一仁\*1・赤坂 翼\*2・今泉 有人\*3

**要旨:** 低レベル放射性廃棄物の埋設処分では、人工バリアとしてセメント系材料が利用される。これまでのバリア機能としては、ベントナイト系材料との併用により低透水性と低拡散性が検討されている。そこで本研究では、これまでの人工バリア設計では検討がなされていなかった吸着性能について、各種ゼオライトを混合したモルタルを配合設計し、流動性、強度、低拡散性及びセシウムとヨウ素の分配係数を取得し、高吸着人工バリアへの適用性を検討した。結果、高 CEC モルデナイトを混合した配合がより吸着性が高く、その施工の実現性を有することを示唆する結果を得た。

**キーワード:** 低レベル放射性廃棄物, 人工バリア, 吸着性, ゼオライト, 分配係数

## 1. はじめに

福島第一原子力発電所の事故により発生している放射性廃棄物や、今後の廃止措置に伴う放射性廃棄物の処理処分については、放射性物質が生活環境まで移行し、人に対してどのような放射線学的影響を及ぼすかについてその安全性を慎重に評価する必要がある。安全評価の概念における人工バリア設計事例（中深度処分研究）を図-1に示す。これまでの人工バリア開発にかかる研究では、移流による核種の移行をベントナイト系材料による「低透水層」に、拡散による核種の移行をセメント系材料による「低拡散層」によって抑制する研究がなされている<sup>1),2),3)</sup>。しかし、安全評価において重要なパラメータである吸着性能については、積極的に吸着性能の高度化を設計した事例は皆無である。

そこで本研究は、前述の背景に対する課題として、高吸着性をバリア性能に積極的に活用するセメント系材料

の実現性を検討するために、以下を確認することとする。

- ① セメント固化における各種ゼオライトの混合率とフレッシュ性状及び力学特性の関係
- ② 吸着性の高いゼオライトのセメント固化に係る配合設計
- ③ 人工バリア材として適用性を確認したセメント系材料固化試料の分配係数

既往の研究<sup>4)</sup>では、宮城県産モルデナイト型ゼオライト(以下, MM)を用いたセシウム吸着ゼオライトの固化技術に関する研究が行われている。これらの成果をもとに、宮城県産モルデナイト型ゼオライトより高い陽イオン交換量(高 CEC)を有する福島県産モルデナイト型ゼオライト(以下, MF)と、モルデナイト型ゼオライトより吸着性

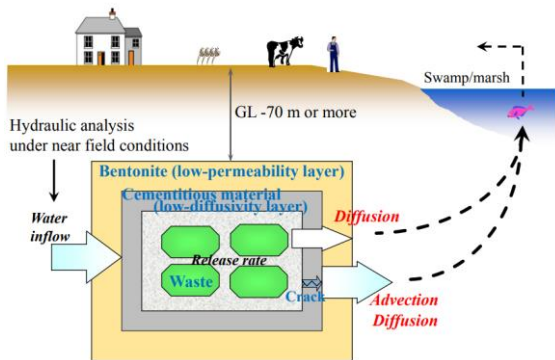


図-1 人工バリア設計事例（中深度処分研究）

表-1 各種ゼオライトの諸物性<sup>5)6)</sup>

	MM	MF	CY
産地	宮城	福島	山形
材料種	モルデナイト	モルデナイト	クリノプチロライト
粒径(mm)	0.5 以下	0.8 以下	0.5 以下
乾燥密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.649	0.677	0.638
吸水率(%)	37.9	40.0	39.0
陽イオン交換容量 (meq/100g)	120 ~ 150	160 ~ 190	178
構造			

\*1 八戸工業高等専門学校 産業システム工学科教授 博士(工学) (正会員)

\*2 東北大学大学院 工学研究科

\*3 八戸工業高等専門学校 産業システム工学専攻

能が優れている山形県産クリノプロライト型ゼオライト(以下, CY)を用いた固化体について分配係数の評価を行う。さらに, 優れた吸着特性が確認された配合について, ゼオライトの混合率及び水セメント比を変更した配合を検討し, 物性評価を行う。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

本研究で使用した各種ゼオライトの物性を表-1 に示す。ゼオライトは固有の構造により 0.2~1.0nm に相当する分子径よりも小さな細孔を有している。また, イオン交換及び化学反応による細孔制御により, 細孔内に入った分子を細孔によるふるいの作用及びイオン交換性により, 吸着することが可能である。

本研究では, 粒径を 0.5~0.8mm 以下程度, 乾燥密度を 0.64~0.68g/cm<sup>3</sup> 程度及び吸水率を 37.9~40.0%とほぼ同様の性状とし, 陽イオン交換量(以下, CEC)の差と材料種による構造の違いに着目した材料選定を行った。既往の研究で概ね適用性を確認している MM は, 基準となる材料として CEC が 120~150 meq/100g と今回選定したゼオライトの中では最も小さいゼオライトである。この材料から吸着性能を高度化するために MF と CY を選定した。MF は材料種が MM と同じモルデナイト型ゼオライトであるが, CEC が 160~190 meq/100g と MM と比して平均値で約 30%の高吸着性を有するゼオライトである。3 種目の CY は, 材料種がクリノプロライト型ゼオライトであり, 一般にモルデナイト型より高い吸着性を有するとされており, 今回選定した材料の CEC は 178 meq/100g と MF と同程度, あるいは最大の値を示すゼオライトである。

### 2.2 配合設計

試験に使用する配合のうち, 各ゼオライトの配合においてゼオライト混合率(以下, ZV)は体積比率で 50%に, また水セメント比(以下, W/C)は 30%に一定とし, 3 種類の示方配合を設定した。示方配合を表-2 に示す。絶乾状態で混入したゼオライトは多孔質であり, セメントペーストからの吸水により, ワークビリティーが低下するため, 単位水量とは別に, 外割で吸水率分の水(以下, WZ)を加えた。また, これらの配合は粉体量が多く, 粘性が大きいため, PAE 化合物を主成分とする高性能 AE 減水剤(以下, SP)を使用し, OPC の単位量の 1%に調整した。

### 2.3 供試体作製

各配合は, 二軸強制練りミキサーによりミキシングを行い, 円柱プラモールド(φ=100mm, h=200mm)を使用し, 供試体作製を行った。圧縮強度試験には, この供試体の上面を研磨した後そのまま使用し, 電気泳動試験で

表-2 各種ゼオライトの配合表

	ZV (%)	W/C (%)	Unit Contents (kg/m <sup>3</sup> )				
			W	C	Z	SP	WZ
MM	50	30	243	811	325	8.1	123
MF	50	30	243	811	339	8.1	136
CY	50	30	243	811	319	8.1	125

ZV:ゼオライト混合率, W/C:水セメント比, W:水, C:普通ポルトランドセメント(密度 3.16 g/cm<sup>3</sup>), Z:ゼオライト, SP:高性能 AE 減水剤, WZ:ゼオライトの吸水率分の加水

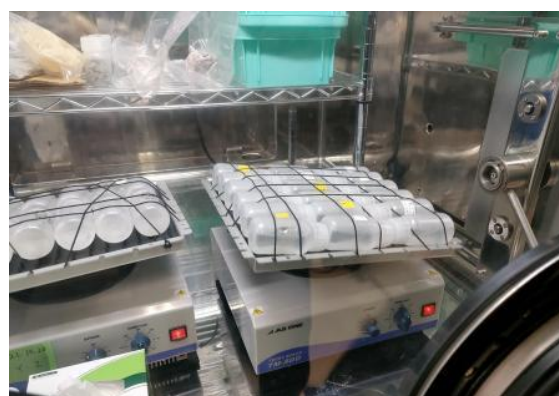


図-2 分配係数の測定状況(グローブボックス内における振とう)

は, φ=100mm, h=50mm の円柱供試体にカッティングをして使用した。また, 分配係数測定に供する試料については粒径 2mm 以下の顆粒状としたうえでアセトン処理により水和を停止させた。

### 2.4 試験項目

#### (1) テーブルフロー試験

施工性の評価として, テーブルフロー試験を行った。フローテーブルはセメントの物理試験方法(JIS R 5201)に準拠した。

#### (2) 圧縮強度試験

力学的安定性の評価を行うため, 圧縮試験機を用い, 圧縮強さを測定した。圧縮強度試験は, セメント強さ試験(JIS R 5201)に準拠した。

#### (3) 電気泳動試験

固化体中の放射性セシウムの物質透過性の代替指標として, 塩化物イオンの実効拡散係数を測定した。試験方

法は、土木学会規準「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法(案)(JSCE-G571-2013)」<sup>8)</sup>に準拠した。

#### (4) 分配係数測定

分配係数は、放射性廃棄物処分において放射性核種の移行予測や安全評価などに利用されており、値が大きければ放射性核種の移動が遅い（人工バリアにおいては閉じ込め機能が高い）と評価される重要なパラメータである。

分配係数の測定に使用する供試体と、試験中の様子について図-2に示す。本試験では、セシウム (Cs) 及びヨウ素 (I) についての分配係数の測定を行った。試験水には pH を 10 に調整した水酸化ナトリウム水溶液を使用し、供試体を振とうする際の溶液の濃度は、セシウムを 1.0mg/L、ヨウ素を 0.954mg/L とした。液相(溶液)と固相(供試体)の比は、100mL/1.0g として、振とうを 14 日間行い、濃度変化を測定した。この濃度の変化により、以下の式により分配係数  $K_d(L/g)$  を算出した。

$$K_d = (V/M) \times 10^{-3} \times (C_0 - C_i) / C_i$$

$K_d$  : 分配係数(L/g)

M : 試料質量(g)

V : 試験水の体積(mL)

$C_0$  : ブランク試験の試験水の吸着物質濃度(g/mL)

$C_i$  : 収着試験後の試験水の吸着物質濃度(g/mL)

なお、試験は、大気との反応を抑制するために高純度の不活性ガス下のグローブボックス内で行った。

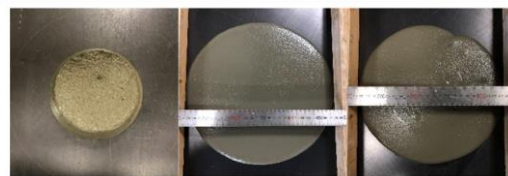
### 3. ゼオライト種類ごとの配合検討

#### 3.1 テーブルフロー試験

テーブルフロー試験の様子を図-3に、各配合における時間経過ごとのテーブルフロー値を表-3に示す。テーブルフロー試験では、CY のフロー値が練り混ぜ直後から測定不可能であった。同程度の吸水率にも拘らず CY の流動性が小さいのは、材料種がクリノプチライトであることで細孔構造が違ふことにより、セメントペーストからの水分の吸水量が大きくなっている可能性や、SP の種類との相性から生じている可能性があるかと考察するが、今後検討が必要である。

#### 3.2 圧縮強度試験

各配合において水中養生を行い、養生期間 3 日、7 日および 28 日について強度を測定した。各供試体の圧縮強度を図-4に示す。それぞれの期間において最も高い強度を示したのは CY の配合であった。この結果は、モルデナイトの強度に差がないことから、セメントマトリクスに差が生じたものと考えられ、セメントペーストからの吸水が比較的多くなって W/C が小さくなったことによる影響であると推察する。また、それぞれのデータ



(a) CY (b) MF (c)MM

図-3 テーブルフロー試験

表-3 各時間経過のテーブルフロー値

	[mm]			
時間 [min]	0	20	40	60
MM	293	308	300	256
MF	248	217	163	—
CY	—	—	—	—

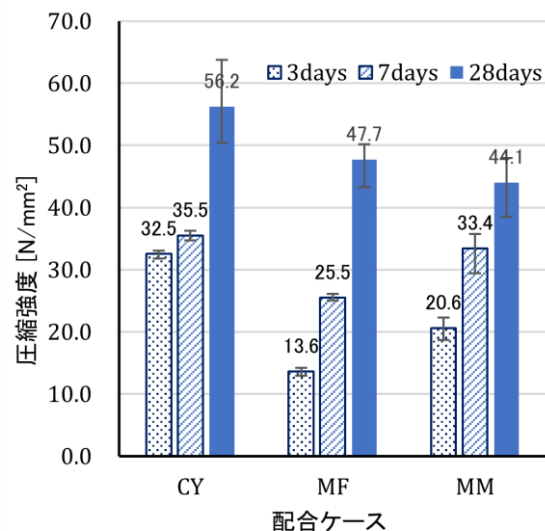


図-4 圧縮強度試験

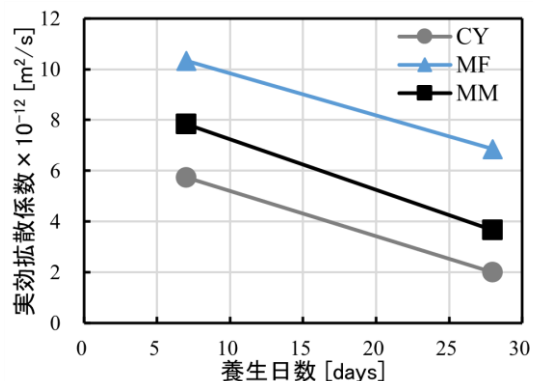


図-5 電気泳動試験

のばらつきについて、最小値と最大値の幅を示した。いずれのケースにおいても 28 日材齢でばらつきが大き

なり相対的に MM のばらつきが大きい傾向がみられたが、3 供試体の試験結果からの傾向でありデータ数が少ないことから、今後さらにデータを蓄積したうえで評価する必要がある。

### 3.3 電気泳動試験

水中養生で養生期間 7 日と 28 日の供試体について電気泳動試験を行い、実効拡散係数を測定した。各供試体の実効拡散係数を図-5 に示す。実効拡散係数は、どの配合も 7 日養生から 28 日養生にかけて低くなっている。今回の配合設計では、ゼオライト種に着目していることからセメントを OPC としているが、セメントマトリックス部を改善する配合で 50℃環境（充填時に想定される環境温度）とした場合において  $10^{-13}m^2/s$  オーダーとなっている研究成果<sup>4)</sup>もあることから、今後改善の余地が十分にあると考えられる。

### 3.4 分配係数の測定

表-2 に示した配合の分配係数は、水中養生にて約 6 か月養生した供試体について測定した。供試体を 14 日間振とうした後のセシウム濃度変化を図-6 に、ヨウ素濃度変化を図-7 に示す。また、それぞれの分配係数を図-8 に示す。BLANK は供試体含まずに試験した際の濃度変化であり、各配合で 3 ケースの試験を行い濃度の変化を測定した。分配係数は、ヨウ素に対する吸着は必ずしも大きな値とはならなかったが、これは一般にほとんど吸着されないことが知られていることからすると、相対的には良い値と考えられる。一方、セシウムの吸着に関しては極めて高い吸着性が確認された。ここで、セシウムに関する分配係数に着目すると、高 CEC モルデナイトである MF が最も優れた値を示しており、モルデナイトよりも高い吸着性能が期待されたクリノプチロライトである CY は MM 及び MF に比べ、低い値となった。この結果については、セメントマトリックスとゼオライト界面付近の結晶構造の変化が影響していると考えられることから、今後 XRD などにより分析を進める必要がある。なお、全体的な結果としては、現在操業中の低レベル放射性廃棄物処分の廃棄体周辺に配置されているセメント系材料のセシウム (Cs-137) の分配係数  $3 \times 10^{-2}m^3/kg$  (0.03L/g) と比較すると、MF では 10.9L/g と約 360 倍の分配係数となり、人工バリア材料としての性能が極めて高いことを示唆する結果となった。

## 4. 高吸着に着目した配合検討

### 4.1 配合設計

各種ゼオライトを使用し、作製したモルタルの分配係数の結果は、どの配合もヨウ素に関する吸着特性は低く、同程度であった。しかし、セシウムに関する吸着特性は、MF を使用した配合が優れていることから、MF を使用し

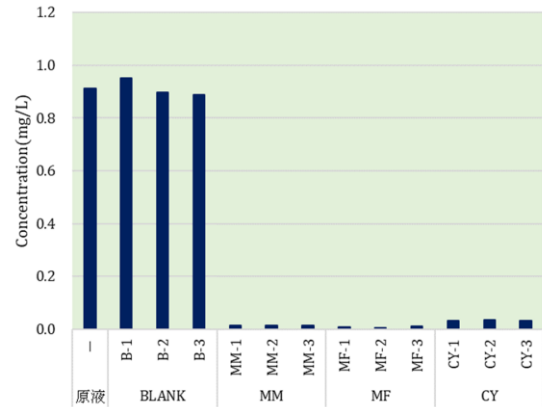


図-6 セシウムの濃度変化

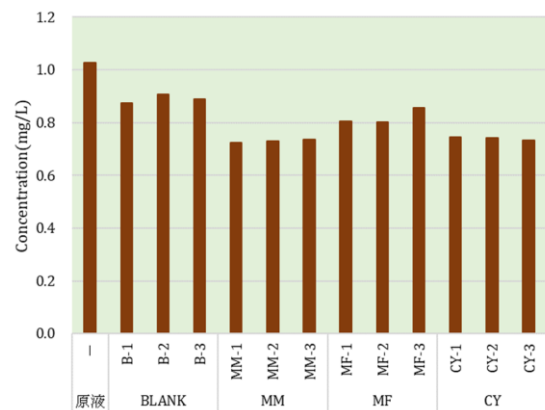


図-7 ヨウ素の濃度変化

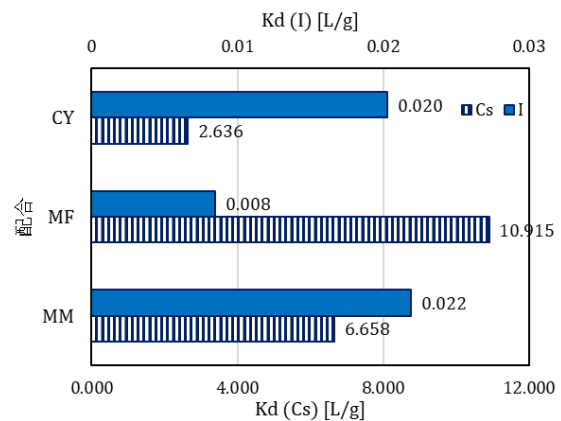


図-8 各試料の Cs と I の分配係数

た配合について配合の検討を進めた。ここで、MF の配合は流動性が良好ではないことから水セメント比を上げた配合や、ゼオライト混合率を増やした場合について配合を考えた。

表-2 に示す示方配合の設定と同様の考え方にに基づき、水セメント比を 40%、50%、60% の 3 種類、MF ゼオライト混合率を 50%、60%、70% の 3 種類と変更し、計 9 配

表-4 MF 混合の配合表

	ZV (%)	W/C (%)	Unit Contents (kg/m <sup>3</sup> )				
			W	C	Z	SP	WZ
ZV50_W/C40	50	40	279	698	339	7.0	136
ZV50_W/C50	50	50	306	612	339	6.1	136
ZV50_W/C60	50	60	327	546	339	5.5	136
ZV60_W/C40	60	40	223	558	406	5.6	163
ZV60_W/C50	60	50	245	490	406	4.9	163
ZV60_W/C60	60	60	262	436	406	4.4	163
ZV70_W/C40	70	40	167	419	474	4.2	190
ZV70_W/C50	70	50	184	367	474	3.7	190
ZV70_W/C60	70	60	196	327	474	3.3	190

ZV:ゼオライト混合率, W/C:水セメント比, W:水, C:普通ポルトランドセメント, Z:ゼオライト, WZ:ゼオライトの吸水率, SP:高性能 AE 減水剤

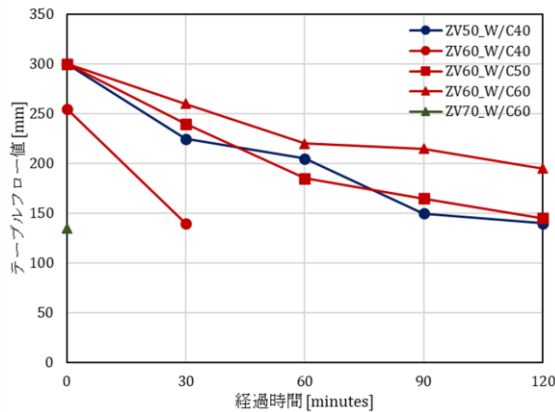


図-9 テーブルフロー試験

合について配合の設計を行った。MF 混合の配合表を表-4 に示す。これらの配合について、水中養生にて養生期間 7 日、28 日の供試体について各試験を行った。

#### 4.2 テーブルフロー試験

各配合における時間経過ごとのモルタルフローの結果を図-9 に示す。ここで、ZV50\_W/C50 及び ZV50\_W/C60 については材料分離の傾向が非常に高かったため、供試体作製及び各試験の実施が不可能であった。また、ZV70\_W/C40 及び ZV70\_W/C50 については、単位水量が少なく、練り混ぜが不可能だったため、他の 5 つの配合について試験を行った。

ZV70\_W/C60 は、30 分後で、測定不可となった。また、ZV60\_W/C40 は、60 分後で、測定不可となった。その他の 3 配合は練り混ぜ直後は 300mm 以上のフロー値が得られ、ZV60\_W/C50 及び ZV50\_W/C40 は 120 分後で 150mm 程度となり、ZV60\_W/C60 は 120 分後で 200mm 程度となった。

#### 4.3 圧縮強度試験

図-10 に圧縮強度試験の結果を示す。結果として、ゼオライト混合率及び水セメント比が高くなるほど強度が

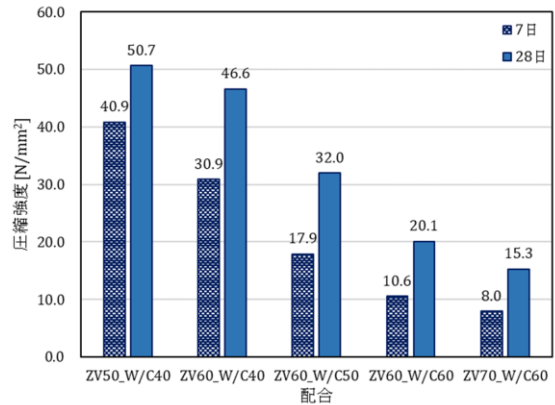


図-10 圧縮強度試験

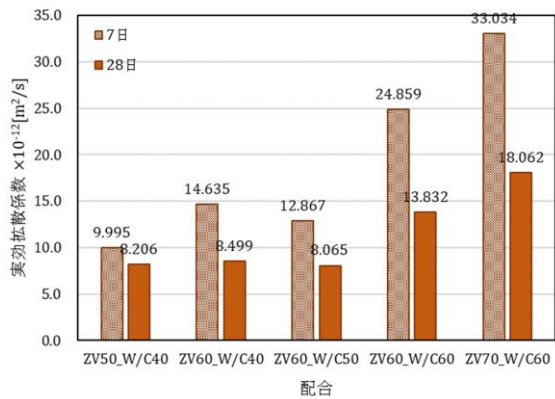


図-11 電気泳動試験

低下する傾向が確認された。これは、ゼオライト自体は強度が低く、圧縮強度の結果はほとんどセメントマトリクスの強度に依存していると想定されることから、セメント量が多く W/C が小さい配合である ZV50\_W/C40 が高い圧縮強度となったと考えられる。一方で、7 日から 28 日にかけての強度増進については、ゼオライト混合率が高い配合のほうが大きくなった。この理由としては、ゼオライトのポズラン反応によるものだと考えられる<sup>9)</sup>。ゼオライトのポズラン反応については、力学性能や長期の化学安定性などにおいて人工バリア性能を高めることが期待されるが、一方で収着性能を阻害することも懸念されることから、ゼオライトの活性についての長期影響評価が必要である。

#### 4.4 電気泳動試験

電気泳動試験の結果を図-11 に示す。7 日養生での実効拡散係数の値は、ZV0.6 の 3 配合において 10<sup>-12</sup>m<sup>2</sup>/s オーダーとなっており、既往の研究<sup>6)</sup>に用いられている宮城県産モルデナイトを使用したモルタルに比べても非常に大きな値である。この結果から、MF を用いた配合は物質移動抵抗性が低く現れる傾向があるため、セメントマトリクスにおいて、配合の設計の見直しが必要である。また、ゼオライト混合率に比べ、水セメント比による差

が大きくみられることから、セメントペーストにLPC-FA系の材料を使用することで、低い水セメント比においても流動性が確保することが可能な配合設計が必要だと考えられる。

## 5. まとめ

- (1) ゼオライトを混合したセメント系材料は、細孔の表面が閉ざされて吸着が期待できない可能性があったが、今回の検討範囲では極めて高い吸着性が確認できた。
- (2) 本研究で設計した表-2の配合のセメント系材料では、ヨウ素に関する吸着特性に比べ、セシウムに関する吸着特性が高く確認された。
- (3) セシウムに関する分配係数が最も良好な値が得られたのは、高CECモルデナイト型ゼオライトであった。
- (4) 吸水率の高いゼオライトを混合したモルタルについて、練り混ぜ120分後においても良好なテーブルフローが得られる配合を設計することが確認できたことから、今後の現実的な施工性を考慮した検討に可能性を見出すことができた。
- (5) ゼオライトを混合したモルタルの強度は、セメントマトリクスの強度に依存しており、ゼオライト混合率の高いモルタルほど低い強度が示された。
- (6) MFを使用した配合は、MMを使用したものに比べ、実効拡散係数は大きな値が示され、物質移動抵抗性は低い結果となった。
- (7) 今後、28日養生以降の長期材齢の実効拡散係数や分配係数の結果を取得し、さらに長期の変質を踏まえた影響評価を加えて、物質移動抵抗性とゼオライト混合率などの配合設計の考察を深めていくことで、より現実的で効果的な人工バリアとしての適用性が高いセメント系材料を設計できる見通しを確認することができた。

## 6. 今後の展望

現在、今回の研究成果で良好な結果が得られた配合について分配係数の取得中であり、ゼオライト混合率と分配係数との関係についても考察を行う予定である。また、高吸着層としての人工バリアにさらに低拡散層としてのバリア性能を付与する場合には、セメントペースト部分の配合の改善の必要性が示唆されたため、今後の研究では、LPC-FA系の材料を使用した配合設計にも取り組む予定である。

## 謝辞

分配係数の取得に当たっては、一般財団法人電力中央

研究所の山本武志上席研究員及び株式会社セレスの佐藤宏課長のご協力をいただきました。

本研究の一部は、科学研究費(基盤研究(C)(21K04324))及び令和4年度環境研究総合推進費新規課題中間貯蔵施設周辺復興地域の融合的な環境再生・環境創生に向けた研究を受けて行ったものである。

## 参考文献

- 1) Kenichiro Nakarai, Kazuhito Niwase, Masanori Miyamoto and Tai Sasaki : Low-Level Radioactive Waste Disposal in Japan and Role of Cementitious Materials, Journal of Advanced Concrete Technology Vol. 20, pp.359-374, May 2022
- 2) 庭瀬一仁,月永洋一,辻幸和：低レベル放射性廃棄物処分におけるセメント系材料の設計と施工に関する基礎的研究,コンクリート工学会誌「コンクリート工学」,テクニカルレポート,Vol.50, No.7, pp.585-592, 2012
- 3) 庭瀬一仁, 杉橋直行, 辻幸和：低レベル放射性廃棄物処分施設の低拡散層に用いる高流動モルタルの室内配合選定,コンクリート工学論文集, Vol.21,No.3, pp. 43-51, 2010
- 4) Taisei SAKAI and Kazuhito NIWASE : Basic Study of Cement Solidification Technology for Solidification of Cesium Adsorbed Zeolite Evaluation of Microscopic Structure of Cement Solidification, Proceedings of the 8th Int. Conf. on Geotechnique, Construction Materials and Environment, pp.537-542, 2018
- 5) 高坂彬夫, 菊池正志, 長谷川二男：イタヤ産ゼオライトの諸特性, TECHNICAL NOTES, pp. 515-519, 1974
- 6) 堀岡正和：ゼオライトによる放射性廃液からCsの分離回収に関する基礎研究, 日本原子力学会誌, pp. 406-416, 1968
- 7) 馬渡大壮, 庭瀬一仁, 佐藤正知：セシウム吸着ゼオライトのセメント固化技術における早強セメントとフライアッシュ併用系充填材の物性評価, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, pp.653-660, Mar. 2018
- 8) 土木学会規準「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験 方法(案)(JSCE-G 571-2013)」
- 9) 今淵敦史, 庭瀬一仁：ゼオライト混合セメント固化体の減容効果及び強度特性に関する検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.73, No.1, pp.413-420, 2019