

平成 29 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業  
英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

汚染水処理二次廃棄物スラリー及び濃縮廃液  
の安全な長期貯蔵・処理・処分のための脱水  
固定化技術の開発

成果報告書

平成 30 年 3 月

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、文部科学省の英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業による委託業務として、国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構が実施した平成 27－29 年度「汚染水処理二次廃棄物スラリー及び濃縮廃液の安全な長期貯蔵・処理・処分のための脱水固定化技術の開発」の成果を取りまとめたものです。

## 目次

	頁
概略	v
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	
2.1 全体計画	2.1-1
2.2 各年度計画	2.2-1
3. 業務の実施内容及び成果	
3.1 模擬廃棄物の合成と評価 (H27～H29)	3.1-1
3.1.1 実廃棄物の性状	3.1-1
3.1.2 模擬廃棄物の合成	3.1-3
3.1.3 模擬廃棄物の評価	3.1-7
3.2 脱水固定化技術の開発 (H27～H29)	3.2-1
3.2.1 試験条件	3.2-1
3.2.2 残存水分率	3.2-2
3.2.3 X線回折結果	3.2-3
3.2.4 熱重量変化	3.2-4
3.2.5 水素ガス発生量	3.2-6
3.2.6 スケールアップ試験	3.2-7
3.2.7 一軸圧縮強度	3.2-8
3.3 放射線照射の影響評価 (H27～H29)	3.3-1
3.3.1 照射試験	3.3-1
3.3.2 加熱脱水固定化試験装置の開発 (再委託先: アドバンエンジ)	3.3-5
3.4 混合固化物の長期安定性評価 (再委託先: 京都大学)	3.4-1
3.4.1 試験概要	3.4-1
3.4.2 結果及び考察	3.4-2
3.5 英国側の成果の概要 (共同研究先: シェフィールド大学)	3.5-1
3.6 研究推進	3.6-1
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

## 表一覧

表 2-1	試験ごとの全体研究年次計画	2.1-1
表 3-1	実 CE、実 IS 及び実 CS の性状	3.1-3
表 3-2	人工海水作製用試薬	3.1-4
表 3-3	各種溶液の塩化物イオン濃度	3.1-7
表 3-4	模擬 CE の評価結果の比較	3.1-8
表 3-5	模擬 IS 及び模擬 CS の上澄液中の塩化物イオン濃度	3.1-8
表 3-6	蛍光 X 線測定による模擬 IS 及び CS の元素組成 (wt. %)	3.1-9
表 3-7	代表的な物質を想定した場合の組成 (wt. %)	3.1-10
表 3-8	模擬 IS 及び模擬 CS の pH	3.1-10
表 3-9	模擬 IS 及び模擬 CS の固液比	3.1-11
表 3-10	模擬 IS 及び模擬 CS の粘度	3.1-11
表 3-11	模擬 IS 及び模擬 CS の評価結果の比較	3.1-12
表 3-12	セメントの組成	3.2-1
表 3-13	試料の配合条件	3.2-2
表 3-14	CAP の $G_{\gamma}(H_2)$	3.2-6
表 3-15	CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS の $G_{\gamma}(H_2)$	3.2-7
表 3-16	CAP、CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS の一軸圧縮強度 (MPa)	3.2-9
表 3-17	スケールアップした CAP の一軸圧縮強度 (MPa)	3.2-9
表 3-18	1 日当たりの溶出量の比較 (mg/L)	3.4-5

## 図一覧

図 3-1	蒸発濃縮方式の概要	3.1-2
図 3-2	多核種除去設備の概要	3.1-2
図 3-3	模擬 CE 作製フロー	3.1-4
図 3-4	合成した模擬 CE	3.1-4
図 3-5	模擬 IS 作製フロー	3.1-5
図 3-6	合成した模擬 IS	3.1-5
図 3-7	模擬 CS 作製フロー	3.1-6
図 3-8	合成した模擬 CS	3.1-6
図 3-9	実及び模擬スラリーの画像 (倍率 700 倍)	3.1-9
図 3-10	セメント試料中の残存水分率	3.2-3
図 3-11	リン酸系固化体の XRD 結果	3.2-4
図 3-12	原料及びリン酸系固化体の TG 結果	3.2-5
図 3-13	原料及びリン酸系固化体の DTG 結果	3.2-5
図 3-14	スケールアップした CAP の外観	3.2-7
図 3-15	スケールアップした CAP の残存水分率の経時変化	3.2-8
図 3-16	SA/V と 7 日後の RW の関係	3.2-8

図 3-17	加熱脱水固化試験装置を用いた照射状況	3.3-2
図 3-18	照射下装置内の温度、ガラス管内圧力及び荷重の経時変化	3.3-2
図 3-19	非照射下及び照射下における試料から蒸発した水分量	3.3-3
図 3-20	照射下におけるリン酸系固化体の結晶構造	3.3-3
図 3-21	照射下における 90°C で脱水固化した CAP の熱重量変化	3.3-4
図 3-22	脱水固化時の $G_{\gamma}(H_2)$	3.3-4
図 3-23	改良後の加熱脱水固化試験装置外観	3.3-5
図 3-24	加熱脱水固化試験装置の全体組立図	3.3-5
図 3-25	系統フロー	3.3-6
図 3-26	改良前後の装置内中心の温度分布	3.3-6
図 3-27	製作した水分トラップ	3.3-7
図 3-28	50 g 当たりの試料に対する水分蒸発量及び捕集量 (g)	3.3-7
図 3-29	ガンマ線照射試験時の試料温度の比較	3.3-8
図 3-30	ロードセル動作確認結果	3.3-8
図 3-31	取り付け位置を変更した圧力センサー	3.3-9
図 3-32	加速溶出試験装置の概略図	3.4-2
図 3-33	リン酸系固化体 (CAP+CE) における単位暴露面積当たりの付与電流値	3.4-3
図 3-34	CAP+CE の浸漬試験から得られた外部溶液中のイオン濃度	3.4-4
図 3-35	CAP+CE の加速溶出試験から得られた外部溶液中のイオン濃度 (陰極側)	3.4-4
図 3-36	CAP+CE の加速溶出試験から得られた外部溶液中のイオン濃度 (陽極側)	3.4-5
図 3-37	CAP+CE の電気加速溶出試験前の XRD パターン	3.4-6
図 3-38	CAP+CE の電気加速溶出試験後の XRD パターン	3.4-6
図 3-39	CAP+CE の DTG 曲線	3.4-7

## 略語一覧

ALPS	: Advanced Liquid Processing System (多核種除去設備)
CAC	: Calcium Aluminate Cement (カルシウムアルミネートセメント)
CAP	: Calcium Aluminate Phosphate cement (リン酸系固化体)
CE	: Concentrated Effluent (濃縮廃液)
CS	: Carbonated Slurry (炭酸塩スラリー)
HAp	: Hydroxylapatite (水酸化アパタイト)
JAEA	: Japan Atomic Energy Agency (日本原子力研究開発機構)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP 発光分光分析装置)
IS	: Iron co-precipitated Slurry (鉄共沈スラリー)
PP	: Poly-Phosphate (ポリリン酸)
RW	: Remaining Water (残存水分率)

TG : Thermo-Gravimetry (熱重量分析法)  
UoS : University of Sheffield (シェフィールド大学)  
XRD : X-Ray Diffraction (X線回折法)  
XRF : X-Ray Fluorescence (蛍光X線分析法)

## 概略

福島第一原子力発電所の廃止措置に向けた取り組みにおいて、汚染水を処理することによって種々の放射性廃棄物（汚染水処理二次廃棄物）が発生し、貯蔵されている。特に初期に稼働していた蒸発濃縮装置から発生した濃縮廃液、現在稼働している多核種除去設備及び増設多核種除去設備から発生している鉄共沈スラリー及び炭酸塩スラリーは、いずれも高濃度の<sup>90</sup>Srと大量の水及び海水成分を含んでいる。放射性物質を高濃度に含む大量の水は放射線分解による水素ガス発生の原因となるため、そのままの性状で長期貯蔵した際には、保管容器の腐食等による放射性廃棄物の漏えい及び水素ガスによる燃焼リスクが増大する。

本研究では、上記の汚染水処理二次廃棄物を、その漏えい及び水素ガス発生リスクを低減し安定に貯蔵・処理・処分するため、リン酸系固型化材を用いて固化し、固化体の硬化時に脱水を実施することにより水素ガス発生を抑制すると同時に、Sr及び海水成分を難水溶性の安定な化合物とすることで固定化する廃棄体化技術を開発する。リン酸塩鉱物の一種であるアパタイトは、Srの閉じ込めに適した母材であるだけでなく、FやClのようなハロゲンイオンも $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$ として保持することが知られており、Sr及びClを含む濃縮廃液、鉄共沈スラリー及び炭酸塩スラリーを固化するのに適した材料であると言える。しかし、加熱脱水を進めながら固化した例はこれまでに無く、加熱脱水の方法・技術の開発、加熱脱水条件の最適化、硬化及び固化体特性への影響を明らかにする必要がある。本研究では、(1)実際の廃棄物を可能な限り正確に模擬した模擬廃棄物を用いること、(2)材料の性質を把握したうえで新しい固化法の開発を進めること、(3)放射線照射下での固化状況を観察すること、(4)固化物の長期安定性を加速して観察することを実施した。

本委託業務は、主に英国シェフィールド大学と日本原子力機構の双方が互いに協力しながら進めた。本報告書には、主に日本側の成果の概略が書かれているが、Appendixとして英国側の最終報告書を添付する。本研究の主な成果としては、(1)目的に合った模擬濃縮廃液、模擬鉄共沈スラリー、模擬炭酸塩スラリーを合成できた、(2)水分含有量が低いリン酸系固化体を開発し、水素ガス発生量が低いことを示した、(3)リン酸系固化体中への約20wt.%の模擬濃縮廃液、模擬鉄共沈スラリー、模擬炭酸塩スラリーの添加が水分残存率、構造、水素ガス発生量に及ぼす影響が低いことを示した、(4)照射下で温度制御が可能であり、ガスを採取できる装置を開発した、(5)Sr及びClの固定化を調査するために浸漬試験及び電気加速溶出試験を実施し、脱水したリン酸系固化体において、それらの溶出量が低下することを明らかにした等が挙げられる。

平成27年度から平成29年度の間実施したリン酸系固化体を用いた脱水固化技術の開発に係る日英双方の成果に基づく共通見解として、リン酸系固化体を脱水する本技術は、対象核種の固定化、放射線の影響、固化体材料の強度及び安定性といった総合的な観点から、福島汚染水処理二次廃棄物の安定な長期貯蔵に適用できる可能性を有するものであることが結論された。また、実用化に向けては、スケールアップに際して、脱水時の加熱方法や固化体サイズの調整に課題があることが明らかとなった。

この課題の解決には、スケールアップ時に見られるクラックや残存水分率増大等の原理的な解明、及びこれらの現象を抑制するような実規模工程に適した脱水技術の開発が必要であると考えられる。例えば、英国側のスケールアップ試験において用いたマイクロウェーブによる加熱脱水は、試料を一定温度で加熱することが困難であり、また局所的な加熱が突沸の要因にもなる。従

って、スケールアップのためには一定温度で安定に加熱可能な脱水方法等を検討すべきである。

福島第一原子力発電所に保管されている液体状の廃棄物を安全に長期貯蔵・処分するためには、固化体のマトリクス中に放射性核種及びハロゲンを固溶させ長期的に閉じ込め、かつできる限り水を含まない、作業員の操作性・安全確保に優れた固化処理技術開発を継続する必要がある、その工学的な規模における実証試験に向かうためのさらなる基礎基盤技術の確立が求められる。上記の課題を解決することにより、福島汚染水処理二次廃棄物の安定な長期貯蔵に適用可能な技術の確立に大きく貢献可能である。



## 1. はじめに

福島第一原子力発電所の廃止措置に向けた取り組みにおいて、汚染水を処理することによって種々の放射性廃棄物（汚染水処理二次廃棄物）が発生し、貯蔵されている<sup>1)</sup>。特に初期に稼働していた蒸発濃縮装置から発生した濃縮廃液(CE)、現在稼働している多核種除去設備及び増設多核種除去設備から発生している鉄共沈スラリー(IS)及び炭酸塩スラリー(CS)は、いずれも高濃度の<sup>90</sup>Srと大量の水及び海水成分を含んでいる。このように放射性物質を高濃度に含む大量の水は放射線分解による水素ガス発生の原因となるため、そのままの性状で長期貯蔵した際には、放射性廃棄物の漏えい及び水素ガスによる燃焼リスクが増大する。

低レベル放射性廃棄物のうち流動性を持つ液体状及び粉体状の廃棄物は、減容処理等の前処理が施された後に、主にセメントを用いて均質・均一固化体として廃棄体化され、処分までの期間貯蔵された後に埋設処分される<sup>2)</sup>。上述の汚染水処理二次廃棄物を通常のセメント固化法で処理すると、放射性廃棄物の漏えいのリスクを低減することは可能であるが、セメント固化体に含有されている水分のため、水の放射線分解による水素ガスの発生のリスクがそのまま残る。その上、廃棄物が海水塩を含むため、海水塩からの塩化物イオンが間隙水の中に残留した場合、セメント中の水酸化カルシウムの溶出が促進され、長期的な材料の劣化を招く。従って、これらの廃棄物を安全に長期貯蔵・処理・処分するために、水素ガスの発生を抑制すると共に<sup>90</sup>Sr及び塩化物イオンを含む廃棄物を安定に固定化できる技術を開発することは緊急性を要する。

通常のセメントによる固化反応が水和反応であるのに対し、リン酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを用いる固化反応では、リン酸イオンが酸化マグネシウムや酸化カルシウムのような塩基性の高い化合物と酸塩基反応によって硬化する<sup>3)</sup>。そのため、リン酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを用いた固化体中の水分を除去しつつ養生したとしても、硬化反応を阻害せずに固化体中の水量を低減することができ、貯蔵期間中の水の放射線分解による水素ガス発生の抑制が可能となる。そこで本研究では、廃棄物の漏えい及び水素ガス発生のリスクを低減し安全かつ安定に貯蔵するために、リン酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを用いた既存の固化技術を基に、固化体の硬化時に脱水固定化を実施することにより水素ガス発生を抑制すると同時に、Sr及び海水成分を安定に固定化する廃棄体化技術を開発する。これらリン酸塩の固化によって生成するアパタイトは、Srの固定化に適した母材である<sup>4)</sup>だけでなく、FやClのようなハロゲンイオンも $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$ として保持することが知られており、Sr及びClを含むCE、IS及びCSを固化するのに適した材料であると言える。しかし、加熱脱水を進めながら固化した例はこれまでに無く、加熱脱水の方法・技術の開発、加熱脱水のタイミングと条件の最適化、硬化及び固化体特性への影響を明らかにする必要がある。

## 2. 業務計画

### 2.1 全体計画

本共同研究は、放射性廃棄物の長期貯蔵・処理・処分時における水素ガスの発生抑制及び漏えいリスクの低減を目的とし、汚染水処理から発生する二次廃棄物である CE、IS 及び CS の脱水固定化技術を開発することを目指して、(1) 模擬廃棄物の合成と評価、(2) 脱水固定化法の開発、(3) 放射線照射の影響評価、(4) 混合固化物の長期安定性評価及び(5) 研究推進を日英双方が協力して実施する。試験ごとの全体研究年次計画を表 2-1 に示す。日本側では(1)において、実際の廃棄物を可能な限り正確に模擬した模擬廃棄物を合成し、その形状等の観察及び組成分析を実施する。(2)では、上記の模擬廃棄物を用いてリン酸カルシウム系材料による脱水固定化技術を開発すると共に、作製した固化体の特性評価を実施する。Sr 及び海水成分を固定化でき、水素ガス発生量を最小限に抑える固化条件を明確化する。(3)では、放射線照射下で実験環境を再現する加熱脱水固化試験装置の設計・製作・改良を実施し、放射線が脱水固定化に及ぼす影響を評価する。また、リン酸固化体の長期貯蔵時の放射線影響も調べ、固定化時の影響と合わせて実際の廃棄物と同等な放射線量において(2)で開発する技術の適用性を明らかにする。(4)では、水浸漬試験及び電気加速溶出試験により混合固化物の長期安定性を評価し、処分後における長期的な溶出挙動や劣化に関する知見を得る。英国側では、(2)において組成が異なるリン酸系材料を用いて、日本側と同じ模擬廃棄物の加熱脱水固化試験を実施する。さらに、スケールアップした実証試験を行い、技術的成立性を把握する。(4)において、標準浸漬試験を実施し、長期貯蔵・処分時における放射性核種等の固定化性能を評価する。(5)では日英双方が研究代表者の下で、各研究項目及び英国のシェフィールド大学(UoS)との連携を密にして研究を進め、成果を取りまとめる。

表 2-1 試験ごとの全体研究年次計画

項目	年度	平成 27 年度	平成 28 年度	平成 29 年度
(1) 模擬廃棄物の合成と評価 (原子力機構)		模擬廃棄物の作製・分析	試験に供する模擬廃棄物の作製	試験に供する模擬廃棄物の作製
	(2) 脱水固定化技術の開発 (原子力機構) (英国)	予察試験	模擬廃棄物を含まない固化体材の加熱脱水固化試験 模擬廃棄物を含む固化体材の加熱脱水固化試験	模擬廃棄物を含む固化体材の加熱脱水固化試験 工学的規模の実証試験
(3) 放射線照射の影響評価 ① 照射試験 (原子力機構)		照射条件の選定	放射線照射下における模擬廃棄物を含まない固化物の構造変化の調査	放射線照射下における模擬廃棄物を含む固化物の構造変化の調査
	② 加熱脱水固化試験装置の開発 (アドバンエンジ)	放射線照射下で使用する加熱脱水固化試験装置の仕様検討	放射線照射下で使用する加熱脱水固化試験装置の製作	放射線照射下で使用する加熱脱水固化試験装置の改良
(4) 混合固化物の長期安定性評価 (京都大学) (英国)		電気加速溶出予察試験	電気加速溶出試験	電気加速溶出試験の妥当性確認と固化体の長期安定性評価
	(5) 研究推進	研究計画詳細の調整 まとめ・評価	研究計画 連絡・協議・研究実施 状況の確認・フォロー	研究計画 連絡・協議・研究実施 まとめ 詳細の調整 状況の確認・フォロー まとめ・評価

## 2.2 各年度計画

本共同研究は5つの項目から構成されており、それぞれ(1)模擬廃棄物の合成と評価、(2)脱水固定化技術の開発、(3)放射線照射の影響評価、(4)混合固化物の長期安定性評価、(5)研究推進を表している。日英双方の各年度計画を以下に記す。

平成27年度(2015年11月～2016年3月)

### 【日本側計画】

#### (1) 模擬廃棄物の合成と評価 (JAEA)

福島第一原子力発電所で保管されている廃棄物の情報、既存の報告書等を参考として、模擬CE、模擬IS及び模擬CSの模擬廃棄物を作製する。作製する模擬廃棄物を分析して物理的・化学的特性の基礎データを取得し、公開情報などに示される実廃棄物の特性と比較する。

#### (2) 脱水固定化技術の開発 (JAEA)

模擬廃棄物と固型化材の混合物の脱水固定化試験の実施に向けて、必要な装置の調達と模擬廃棄物を含むリン酸系固化体のみによる試験条件を検討し、問題点を抽出する。

#### (3) 放射線照射の影響評価

##### ①照射試験 (JAEA)

放射線照射下におけるリン酸系固化体の構造変化及び水素ガス発生挙動等を把握することを目的とする照射試験の試験条件を実廃棄物の線量条件に合わせるため、実CE、実IS及び実CSの放射能インベントリを公開情報から推算し、照射試験における線量条件等を選定する。

##### ②加熱脱水固定化試験装置の開発 (再委託先：アドバンエンジ)

放射線照射下において加熱脱水して固化試料を作製する装置を設計するため、放射線照射下での加熱方法等を検討すると共に、発生する水蒸気の排気機能、放射線照射下によって発生する水素ガス等の測定方法、重量変化等を観察する方法等を検討し、装置の仕様を定める。

#### (4) 混合固化物の長期安定性評価 (再委託先：北海道大学)

長期間にわたる溶出現象に伴う物性変化に関する情報を短期間で得るため、電気加速溶出法を適用する。まずは模擬廃棄物を含むリン酸系固化体を用いて電気加速溶出の予察試験を実施し、母材の溶出挙動を評価する。

#### (5) 研究推進 (全体)

研究代表者の下で、各研究項目間及びUoSとの連携を密にして研究を進める。

### 【英国側計画】

#### (2) リン酸系固化体の脱水固定化条件の調査 (共同研究先：UoS)

リン酸系固化体の脱水固定化時における加熱条件(時間、温度)に関して、模擬廃棄物を含むリン酸系固化体を用いて調査する。固化体のTG、XRD等の分析を実施し、固化体中の生成物の状態を確認する。

#### (4) リン酸系固化体の浸出試験（共同研究先：UoS）

脱水固化条件がリン酸系固化体の溶解挙動に及ぼす影響を評価するため、模擬廃棄物を含有しないリン酸系固化体の浸出試験を ANSI/ANS 16.1 に基づいて開始する。ICP-OES 及びイオンクロマトグラフィーを用いて、浸出液を分析する。

平成 28 年度（2016 年 4 月～2017 年 3 月）

#### 【日本側計画】

##### (1) 模擬廃棄物の合成と評価（JAEA）

UoS における脱水固定化試験に供する模擬廃棄物（模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS）を作製し、供給する。模擬廃棄物の作製は、平成 27 年度の検討で、物理的・化学的特性が公開情報に示される実廃棄物の特性に近くなるように条件設定した模擬廃棄物作製方法により行う。

##### (2) 脱水固定化技術の開発（JAEA）

リン酸系固化体を効果的に脱水する方法及び Sr と Cl を固定化する条件を明確にする。そのために模擬廃棄物を加えずに Sr と Cl の塩をわずかに加えた固化体を種々の条件（固型化材組成、加熱温度など）で作製し、固化体の強度や Sr と Cl の浸出性などのデータを取得する。

##### (3) 放射線照射の影響評価

###### ①加熱脱水固定化試験装置の開発（再委託先：アドバンエンジニア）

平成 27 年度に検討した仕様に基づき、放射線照射下において加熱脱水して固化する装置を設計・製作する。製作した装置の放射線照射をしない条件での予察試験及び照射試験での使用実績に基づき改良点を抽出し、対応策を立案する。

###### ②照射試験（JAEA）

製作された加熱脱水固定化試験装置を用いて、模擬廃棄物を含まない固化体に対して、放射線照射をしない条件での予察試験を行った後、放射線照射下で脱水固定化試験を実施し、放射線影響評価に必要なデータを取得する。

##### (4) 混合固化物の長期安定性評価（再委託先：京都大学）

模擬廃棄物を含む固化体の電気加速溶出試験を実施し、試験条件が Sr 及び Cl の溶出挙動に及ぼす影響を把握すると共に、試験に供した固化物の物性及び溶出挙動を評価する。また、電気加速を行わない浸漬による溶出試験を実施して電気加速溶出試験の結果と比較する。

##### (5) 研究推進（全体）

研究代表者の下で、各研究項目間及び UoS との連携を密にして研究を進める。

#### 【英国側計画】

##### (2) 模擬廃棄物を含有するリン酸系固化体の脱水固定化試験条件の調査（UoS）

リン酸系固化体の脱水固定化時における加熱条件（時間、温度）に関して、JAEA が作製した模擬

廃棄物を含有させたリン酸系固化体を作製し、平成 27 年度に実施した模擬廃棄物を含有しないリン酸系固化体の結果と比較する。TG-DTA、XRD 等の分析を実施し、固化体中の生成物を確認する。模擬廃棄物を含有しないリン酸系固化体を用いて、スケールアップ試験を実施する。

#### (4) 模擬廃棄物を含有するリン酸系固化体の浸出試験 (UoS)

模擬廃棄物を含有するリン酸系固化体の浸出試験を ANSI/ANS 16.1 に基づいて実施する。ICP-OES 及びイオンクロマトグラフィーを用いて、浸出液を分析する。

### 平成 29 年度 (2017 年 4 月～2018 年 3 月)

#### 【日本側計画】

##### (1) 模擬廃棄物の合成と評価 (JAEA)

UoS における脱水固定化試験と(2)で使用する模擬廃棄物(模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS)を作製し、供給する。模擬廃棄物の作製は、平成 28 年度に引き続き、平成 27 年度の検討で物理的・化学的特性が公開情報に示される実廃棄物の特性に近くなるように条件設定した模擬廃棄物作製方法により行う。

##### (2) 脱水固定化技術の開発 (JAEA)

模擬廃棄物を含むリン酸系固化体の脱水固定化試験を実施し、条件を明確にする。模擬廃棄物を含むリン酸系固化体の結晶構造等に関するデータを取得し、平成 28 年度に取得した模擬廃棄物を含まないリン酸系固化体のデータと比較する。模擬廃棄物がリン酸系固化体の構造に及ぼす影響を評価する。

##### (3) 放射線照射の影響評価

###### ①加熱脱水固定化試験装置の開発 (再委託先：アドバンエンジニア)

平成 28 年度に製作した装置の使用実績から抽出した課題の対応策に基づき、装置を改良する。

###### ②照射試験 (JAEA)

改良した加熱脱水固定化試験装置を用いて、模擬廃棄物を含むリン酸系固化体に対して、放射線照射下で脱水固定化試験を実施し、脱水固定化時における放射線の影響を調べる。

##### (4) 混合固化物の長期安定性評価 (再委託先：京都大学)

脱水する条件で作製した模擬廃棄物を含むリン酸系固化体の電気加速溶出試験を実施し、Sr 及び Cl の溶出挙動に及ぼす影響を把握すると共に、試験に供した固化物の物性及び溶出挙動を評価し、平成 28 年度に実施した脱水しない条件で作製した模擬廃棄物を含む固化体に対する評価結果と比較する。また、電気加速を行わない浸漬による溶出試験を実施して電気加速溶出試験の結果と比較する。

##### (5) 研究推進 (全体)

研究代表者の下で、各研究項目間及び UoS との連携を密にして研究を進め、成果を取りまとめる。

日英双方の結果についての総合的検討を実施する。

**【英国側計画】**

(2) 模擬廃棄物を含有するリン酸系固化体の脱水固化試験の評価 (UoS)

平成 28 年度から継続して模擬廃棄物を含有するリン酸系固化体の脱水固化時における加熱条件に関する研究及びスケールアップ試験を実施する。

(4) 模擬廃棄物を含有するリン酸系固化体の浸出試験 (UoS)

平成 28 年度から継続して模擬廃棄物を含有するリン酸系固化体の浸出試験を ANSI/ANS 16.1 に基づいて実施する。ICP-OES 及びイオンクロマトグラフィーを用いて、浸出液を分析する。日英双方の結果についての総合的検討を実施する。

### 3. 業務の実施内容及び成果

#### 3.1 模擬廃棄物の合成と評価 (H27～H29)

平成 27 年度において、CE の模擬廃棄物は、公開情報に示される蒸発濃縮前の廃液の塩化物イオン濃度及び蒸発濃縮倍率を参考として、市販の人工海水を蒸発濃縮して作製した。IS の模擬廃棄物は、公開情報に示される実廃棄物の分析結果を参考として、塩化鉄、塩化カルシウム、塩化マグネシウム及び水酸化ナトリウムを混合し、水酸化鉄等を沈殿させることで作製した。CS の模擬廃棄物は、公開情報に示される実廃棄物の分析結果を参考として、炭酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム及び水酸化ナトリウムを混合し、炭酸カルシウム等を沈殿させることで作製した。作製した全ての模擬廃棄物にはコールドトレーサーとして塩化ストロンチウムを添加した。作製した模擬 CE については、塩化物イオン濃度を分析し、公開情報と比較した。作製した模擬 IS 及び模擬 CS についてはそれぞれ組成等の分析を行い、公開情報に示される実廃棄物の特性と比較した。

模擬 CE では公開情報に基づいて設定した塩化物イオン濃度と同程度の塩化物イオン濃度であること、模擬 IS の性状は公開情報と類似していること、模擬 CS は公開情報の粒径と同じ範囲であること、上澄溶液中の塩化物イオン濃度と同程度であることなどを確認した。作製した模擬廃棄物は、塩化物イオン濃度、平均粒径、pH 等がよく一致し、組成、固液比は類似した結果を示し、目的に合った模擬廃棄物が合成できた。

平成 28 年度は検討した模擬廃棄物作製方法に基づき模擬廃棄物を作製し、塩化物イオン濃度が平成 27 年度に作製した模擬廃棄物と同等であることを確認した。主として UoS における脱水固定化試験に供する模擬廃棄物（模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS）を作製した。合成した模擬廃棄物及び試料を UoS に、それぞれ 3 回（約 2 kg ずつ）、1 回（計 1 kg）供給した。

平成 29 年度は検討した模擬廃棄物作製方法に基づき模擬廃棄物を作製し、塩化物イオン濃度が平成 27、28 年度に作製した模擬廃棄物と同等であることを確認した。作製した模擬廃棄物を含むリン酸系固化体を京都大学及び英国シェフィールド大学に供給した。

##### 3.1.1 実廃棄物の性状

実廃棄物に近い性状の模擬廃棄物を合成することを目的に、実 CE、実 IS 及び実 CS の性状を調査した。実 CE は、平成 23 年 6 月に導入された循環注水冷却システム<sup>5)</sup>の淡水化处理で発生した濃縮塩水（RO 濃縮塩水、RO：Reverse Osmosis）を、加熱蒸発させて凝縮水（淡水）を分離することで再度濃縮したものである。淡水化处理時に使用される淡水化装置は、発電所建屋内滞留水を原子炉注水に再使用するため、この滞留水に含まれる塩分を除去することを目的に、逆浸透膜装置、蒸発濃縮装置<sup>6)</sup>で構成されている。蒸発濃縮処理前の濃縮塩水中の塩化物イオン濃度は最大で 12,000 ppm<sup>7)</sup>であり、これは海水中の塩化物イオン濃度 19,350 ppm<sup>8)</sup>の約 2/3 に相当する。後段の処理である蒸発濃縮方式（装置）の概要を図 3-1<sup>6)</sup>に示す。蒸発濃縮装置は、淡水と実 CE の生成割合が約 3：7 と約 7：3 の 2 種類がある。

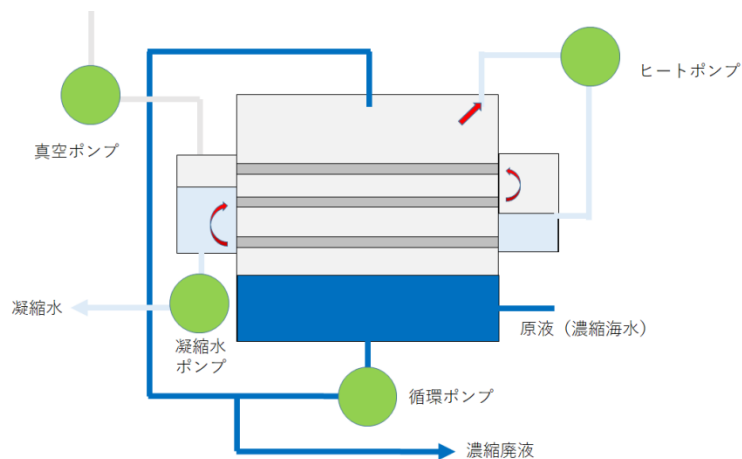


図 3-1 蒸発濃縮方式の概要<sup>6)</sup>

実 IS 及び実 CS は、共に多核種除去設備<sup>9)</sup>の前処理で発生する(図 3-2)。前処理設備は、 $\alpha$ 核種、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{54}\text{Mn}$ 等の除去を行う鉄共沈処理設備、及び吸着阻害イオン(Mg、Ca等)の除去を行う炭酸塩沈殿処理設備から構成される。鉄共沈処理は、後段の多核種除去装置での吸着材の吸着阻害要因となる除去対象核種の錯体を次亜塩素酸により分解すること及び処理対象水中に存在する $\alpha$ 核種を水酸化鉄により共沈して除去することを目的とし、次亜塩素酸ナトリウム、塩化鉄(III)を添加した後、pH調整のために水酸化ナトリウムを添加して水酸化鉄を生成させ、さらに高分子系の凝集剤を投入している。なお、次亜塩素酸の注入は比較的初期の段階で中止されている。炭酸塩沈殿処理は、多核種除去装置において吸着材によるSrの除去を阻害するMg、Ca等の2価の金属を炭酸塩により除去することを目的とし、共沈タンクに炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを添加し、炭酸塩を生成させる。沈殿処理等により回収された生成物は、クロスフローフィルターにより脱水され、高性能容器(HIC)で保管されている。

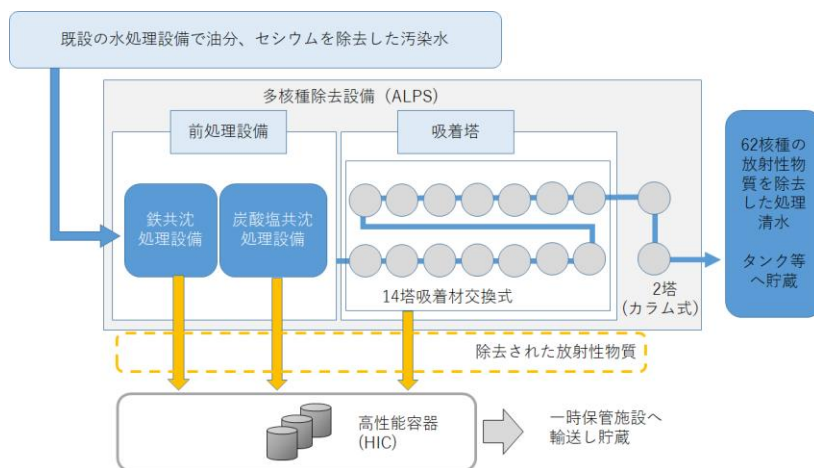


図 3-2 多核種除去設備の概要<sup>9)</sup>

実 CE、実 IS 及び実 CS の性状に関する調査結果を表 3-1 に示す。実 IS 及び実 CS については、平均粒径、組成、上澄液の pH、固液比<sup>10,11)</sup>が報告されているが、実 CE の性状については、報告されていなかった。このことから、実 CE の性状については、蒸発濃縮処理前の濃縮塩水中の塩



塩化物イオン濃度及び後段の蒸発濃縮方式（装置）の淡水化率から、実 CE 中の塩化物イオン濃度を推算して得られた濃縮率によって海水成分を濃縮したものと同様の成分と推測した。蒸発濃縮前の塩化物イオン濃度  $1.2 \times 10^4$  ppm の濃縮塩水に対して、淡水化率 70% の蒸発濃縮方式（装置）による処理を行い、処理後の実 CE の重量が元の重量の 30% になった場合（濃縮倍率 3.4 倍）、塩分が濃縮した廃液に全て移行すると仮定すれば、その蒸発処理後の廃液の塩化物イオン濃度は  $4.0 \times 10^4$  ppm となる。このことから、模擬 CE については、塩化物イオン濃度  $4.0 \times 10^4$  ppm として作製方法の検討を行った。

本研究では、模擬廃棄物とリン酸マグネシウム、もしくはリン酸カルシウムの混合固化物を脱水固定化した際の成分や含有される放射性物質の固定性能を確認する必要がある。この指標として、福島第一発電所の汚染水処理二次廃棄物の主要核種である  $^{90}\text{Sr}$  の安定同位体である Sr を各々の模擬廃棄物に添加することとした。

表 3-1 実 CE、実 IS 及び実 CS の性状

	実 CE	実 IS	実 CS
塩化物イオン濃度 (ppm)	(蒸発濃縮前 $1.2 \times 10^4$ ) <sup>6)</sup>	公開データ無し	公開データ無し
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	公開データ無し	粒子を形成しない軟泥状 <sup>10)</sup>	3.6~7.4 <sup>11)</sup>
組成 (wt. %)	公開データ無し	主に $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 72.0 <sup>10)</sup>	$\text{CaCO}_3$ : 36.2~62.5 <sup>11)</sup> $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : 38.9~53.3 <sup>11)</sup>
pH	公開データ無し	公開データ無し	上澄液 : 11.2 <sup>11)</sup>
固液比 (重量比)	公開データ無し	10/90 <sup>10)</sup>	8.1/91.9~13.7/86.3 <sup>11)</sup>

### 3.1.2 模擬廃棄物の合成

#### (1) 模擬 CE の合成

実 CE は、海水を含む建家滞留水を逆浸透膜処理と蒸発濃縮処理の 2 つの工程で濃縮した廃液である。この工程に倣い、人工海水の濃度を調整し、逆浸透膜処理後の濃縮塩水を模擬し、加熱蒸発させることで、模擬 CE を作製した。模擬 CE 作製フローを図 3-3 に示す。

海水の成分<sup>7)</sup>を参考に表 3-2 に示す試薬の内容量になるように 3 L の人工海水を作製した。次に、塩化ストロンチウム 6 水和物を 4.47 g を含む水溶液を 2 L 作製し、これを 3 L の人工海水に混合させて塩化物イオン濃度が  $1.2 \times 10^4$  ppm である 1.67 倍希釈の人工海水（模擬濃縮塩水）5 L を作製した。5 L の模擬濃縮塩水の一部を 1 L ポリ容器内に入れ、容器を 80°C の恒温槽内で水分を蒸発させて濃縮させた。70% の淡水率を得るには 3.4 L の模擬濃縮塩水を 1 L まで蒸発濃縮する必要があるため、容器内の液量が減少したら残りの模擬濃縮塩水を追加する作業を繰り返し、1 L の模擬 CE を合成した（図 3-4）。模擬 CE を合成する各工程から採取した試料の塩化物イオン濃度をイオンクロマトグラフ（DIONEX 製 ICS-1000）で測定した。

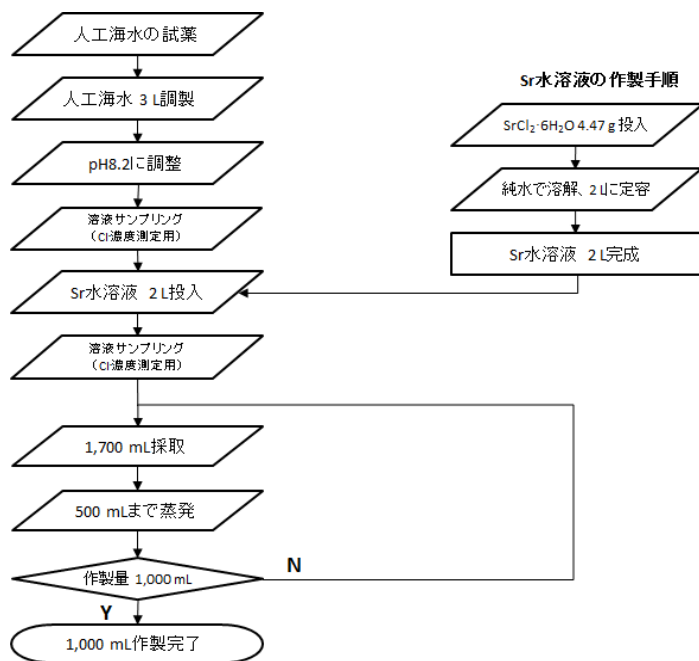


図 3-3 模擬 CE 作製フロー

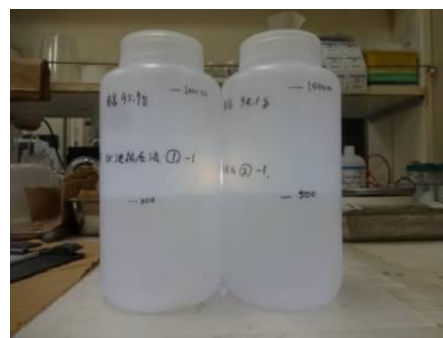


図 3-4 合成した模擬 CE

表 3-2 人工海水作製用試薬

No.	薬品名	内容量 (g)	備考
1	塩化マグネシウム (6 水和物)	33.33	
2	塩化カルシウム (2 水和物)	4.61	
3	塩化ストロンチウム (6 水和物)	0.13	人工海水中に Sr は約 14 ppm と試算
4	塩化カリウム	2.08	
5	炭酸水素ナトリウム	0.60	
6	臭化カリウム	0.30	
7	ホウ酸	0.08	人工海水中に B は約 4.7 ppm と試算
8	フッ化ナトリウム	0.01	人工海水中に F は約 1.4 ppm と試算
9	塩化ナトリウム	73.60	
10	硫酸ナトリウム (無水)	12.28	

## (2) 模擬 IS の合成

模擬スラリーは実スラリーの沈殿プロセスを模擬し、試薬の添加による化学反応を利用して合成した。増設 ALPS と既設 ALPS で処理する水質はほぼ同じと仮定した。増設 ALPS 処理対象水の水質<sup>12)</sup>によると、塩化物イオン濃度、Ca 濃度、Mg 濃度の平均値は、 $2.5 \times 10^3$ 、 $1.06 \times 10^2$ 、 $2.0 \times 10^2$  ppm であった。Mg が全て海水由来とすれば、海水における Mg 濃度は  $1.3 \times 10^3$  ppm<sup>7)</sup> であるため、海水の約 0.15 倍希釈に相当する。同様に、海水の塩化物イオン濃度が約  $2.0 \times 10^4$  ppm<sup>7)</sup> であり、その 0.15 倍希釈は約  $3.0 \times 10^3$  ppm となる。Ca については、公開情報に基づく濃度の平均値は  $1.6 \times 10^2$  ppm であるが、本研究では保守側の評価として Mg と同等の  $2.0 \times 10^2$  ppm とした。

鉄共沈処理に用いる試薬濃度は、 $2.0 \times 10^2$  ppm の塩化鉄(III) ( $\text{FeCl}_3$ )<sup>13)</sup>であると報告されているが、模擬 IS の合成においては、実験室で取扱う溶液の量を減らすため、試薬の濃度を 125 倍したものを用いた。模擬 IS 作製フローを図 3-5 に示す。500 g の水酸化ナトリウムを 1 L のイオン交換水に溶解させて、1 L の pH 調整用溶液を作製した。3.04 g の塩化ストロンチウム 6 水和物を 1 L のイオン交換水に溶解させて、ストロンチウム原液を作製し、250 mL のストロンチウム原液を 2.5 L に希釈した (ストロンチウム溶液)。502 mL の 40% $\text{FeCl}_3$  溶液、779 g の塩化カルシウムと 2,351 g の塩化マグネシウム 6 水和物をイオン交換水に溶解させ、10 L の溶液を作製し、さらに 2.5 L のストロンチウム溶液を添加した。この溶液を攪拌しながら pH 8 になるように pH 調整用溶液を添加し、水酸化鉄を沈殿させた。攪拌を 1 時間継続した後に、水分が蒸発しないように蓋を閉め、静置した。静置後に、上澄液中の塩化物イオン濃度が  $3.0 \times 10^3$  ppm になるまで、上澄液の除去と除去した上澄液と同量の pH 8 に調整した水を加える操作を繰り返した。上澄液中の塩化物イオン濃度が  $3.0 \times 10^3$  ppm 程度であることを確認した後、上澄液を可能な限り除去し、沈殿物を含む溶液を約 4 L に調整した。攪拌後の一定量から生成される沈殿物の重量を確認し、固液比調整の参考とした。沈殿物を含む溶液を再び攪拌し、沈殿物を含む溶液を 250 mL の遠沈管 2 本に 200 mL 分取した。遠心分離機で、3 分間  $3.0 \times 10^2$  から  $1.0 \times 10^3$  rpm で回転させる操作を 2~3 回実施した。固液比が 6 g/100 mL になるように上澄液を除去して、模擬 IS を合成した (図 3-6)。上澄液中の塩化物イオン濃度をイオンクロマトグラフで測定した。

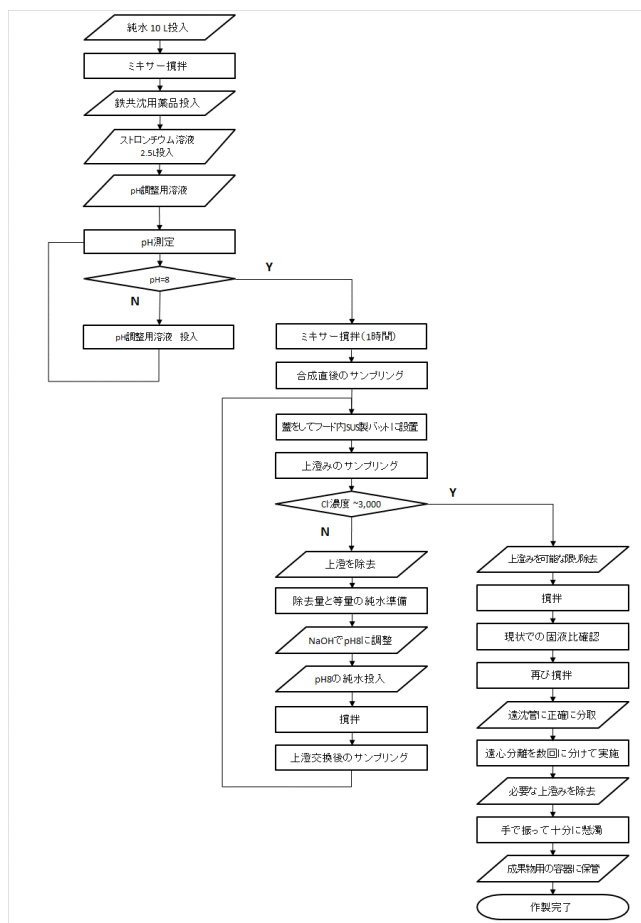


図 3-5 模擬 IS 作製フロー



図 3-6 合成した模擬 IS

### (3) 模擬CSの合成

模擬CSの合成においては、実験室で取扱う溶液の量を減らすため、試薬の濃度を25倍したものを用いた。模擬CS作製フローを図3-7に示す。炭酸塩用pH調整用溶液は約1.5Lのイオン交換水に炭酸ナトリウムを384.8g投入して、スターラー上で溶液を約40℃に加熱しながら攪拌し溶解させた溶液と、鉄共沈スラリー用のpH調整溶液312mLを混合し、イオン交換水で2Lに定容して調整した。ストロンチウム溶液は、模擬ISの合成と同じである。137.5gの塩化カルシウムと417.5gの塩化マグネシウム6水和物をイオン交換水に溶解させ、10Lの溶液を作製し、(2)で示した方法で作製した2.5Lのストロンチウム溶液を添加した。この溶液を攪拌しながらpH12になるようにpH調整用溶液を添加し、炭酸塩を沈殿させた。攪拌を1時間継続した後に、水分が蒸発しないように蓋を閉め、静置した。静置後に、生成する上澄み溶液中の塩化物イオン濃度が3,000ppmになるまで、上澄液の除去と除去した上澄液と同量のpH12に調整した水溶液を加える操作を繰り返した。上澄液中の塩化物イオン濃度が3,000ppm程度であることを確認した後、上澄液を可能な限り除去し、沈殿物を含む溶液を約4Lに調整した。攪拌後の一定量から生成される沈殿物の重量を確認し、固液比調整の参考とした。沈殿物を含む溶液を再び攪拌し、沈殿物を含む溶液を250mLの遠沈管2本に200mL分取した。遠心分離機で、5分間4,000rpmで回転させる操作を2~3回実施した。固液比が12g/100mLになるように過剰な上澄液を除去して、模擬CSを合成した(図3-8)。上澄液中の塩化物イオン濃度をイオンクロマトグラフで測定した。

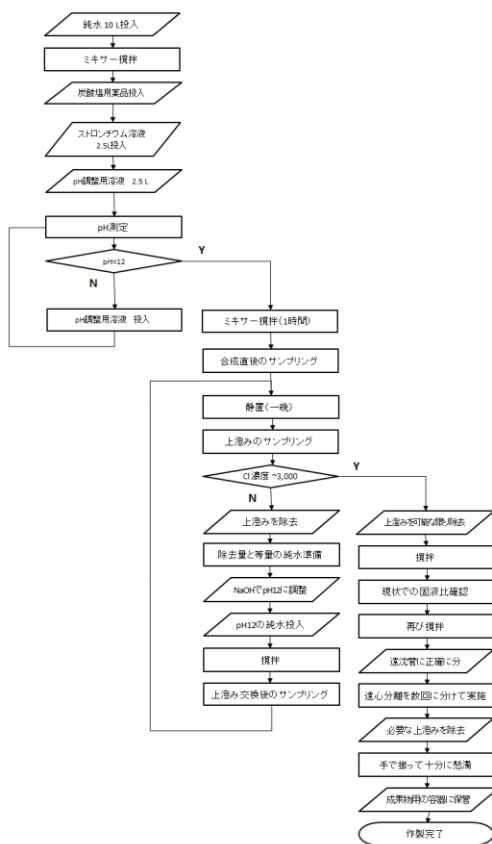


図 3-7 模擬CS作製フロー

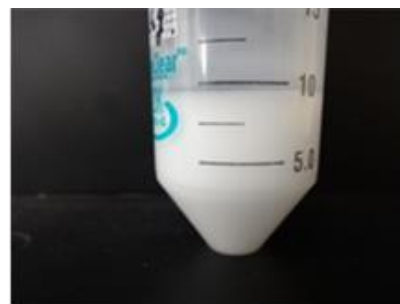


図 3-8 合成した模擬CS

### 3.1.3 模擬廃棄物の評価

合成した模擬廃棄物について、性状の分析を実施した。分析項目は、実廃棄物の性状に関する調査で得られた項目に加えて、廃棄物を固定化处理する際に影響を与えると推測される項目を選定し、塩化物イオン濃度、平均粒径、組成、pH、固液比及び粘度とした。

#### (1) 模擬 CE の評価

模擬 CE については、実廃棄物の性状に関する報告が無かったことから、蒸発濃縮前の塩化物イオン濃度及び蒸発濃縮の淡水化率から算出した推定イオン濃度との比較を行った。加えて、比較対象となるデータは無いが、固定化处理時に影響する項目として、pH 及び粘度を測定した。

模擬 CE を合成する各工程から採取した試料の塩化物イオン濃度を表 3-3 に示す。作製工程の各々について、設定した塩化物イオン濃度（計算目標値）に対して、約 6%の範囲で合成できていることがわかった。

表 3-3 各種溶液の塩化物イオン濃度

測定試料	設定した塩化物イオン濃度 (ppm)	測定値 (ppm)
規定濃度の人工海水	$2.0 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$
模擬濃縮塩水	$1.2 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$ (H27)
		$1.2 \times 10^3$ (H28)
		$1.2 \times 10^3$ (H29)
模擬 CE	$4.0 \times 10^4$	$4.2 \times 10^4$ (H27)
		$4.2 \times 10^4$ (H28)
		$4.1 \times 10^4$ (H29)

pH 計を用いて、模擬 CE の pH 測定を行った結果、 $8.0 \pm 0.2$  であった。粘度は振動型粘度計（エアンドディ製，SV-10）で測定した。粘度と温度を 10 分間、5 秒ごとに測定して、平均値（ $2\sigma$ ，測定点  $n = 121$ ）を算出した。結果、模擬 CE の粘度は、 $1.05 \pm 0.02$  mPa·s（温度： $19.5 \pm 0.6^\circ\text{C}$ ）であった。 $20^\circ\text{C}$ における水の粘度は、 $1.002$  mPa·s であり、模擬 CE のそれは水の粘度と同等であった。

以上の結果を、実 CE の性状と合わせて表 3-4 に示す。比較できる項目は、蒸発濃縮前の濃縮塩水の入口濃度  $1.2 \times 10^4$  ppm のみである。実 CE の塩化物イオン濃度は公開されていないものの、3.4 倍に蒸発濃縮した模擬 CE の Cl 濃度は、目標値  $4.0 \times 10^4$  ppm に対してほぼ期待通りの約  $4.2 \times 10^4$  ppm が得られた。本研究で合成した模擬 CE の塩化物イオン濃度は、実 CE を模擬できたとと言える。

表 3-4 模擬 CE の評価結果の比較

評価項目	実 CE	模擬 CE
塩化物イオン濃度 (ppm)	蒸発濃縮前の濃縮塩水の濃度 $1.2 \times 10^4$ <sup>2)</sup>	模擬濃縮塩水(CE の入口濃度) $(1.2 \pm 0.1) \times 10^4$
	3.4 倍濃縮時の推定値：約 $4.0 \times 10^4$	$(4.2 \pm 0.1) \times 10^4$
pH	公開データ無し	$8.0 \pm 0.2$
粘性 (mPa s)	公開データ無し	$1.05 \pm 0.02$ ( $19.5 \pm 0.6^\circ\text{C}$ )

## (2) 模擬スラリー (模擬 IS、模擬 CS) の評価

模擬 IS 及び模擬 CS については、報告されている実廃棄物の性状を基に、塩化物イオン濃度、平均粒径、組成、pH、固液比及び粘度の測定を実施した。模擬 IS 及び模擬 CS の上澄液中の塩化物イオン濃度を表 3-5 に示す。模擬 IS 及び模擬 CS の上澄液中の塩化物イオン濃度は、設定した値とほぼ同様にすることができた。

表 3-5 模擬 IS 及び模擬 CS の上澄液中の塩化物イオン濃度

測定試料	設定した塩化物イオン濃度 (ppm)	測定値 (ppm)
模擬 IS の上澄液	$3.0 \times 10^3$	$3.1 \times 10^3$ (H27)
		$2.9 \times 10^3$ (H29)
模擬 CS の上澄液	$3.0 \times 10^3$	$2.6 \times 10^3$ (H27)
		$3.2 \times 10^3$ (H29)

模擬廃棄物の平均粒径を、実廃棄物の粒径測定と同じ方法である画像解析法（ハイロックス社製デジタルマイクロスコープ KH-1300、三谷商事社製画像解析・計測ソフトウェア WinROOF2013）で測定した。画像解析法において平均粒径を算出する際に使用した模擬 CS と模擬 IS の画像を図 3-9 に示す。模擬 CS は粒子を形成している一方、模擬 IS は粒子を形成しない軟泥状であった。

模擬 CS の画像から 450 個の粒子の円相当径に関するデータを取得し、その平均粒径は  $5.9 \mu\text{m}$  であった。画像解析法で取得した実 CS の平均粒径  $3.6 \sim 7.4 \mu\text{m}$ <sup>10,11)</sup> であり、同手法で測定した平均粒径は  $5.9 \mu\text{m}$  であることから、同等の粒径を持つスラリーと言える。実 IS の性状も、粒子を形成しない軟泥状であることが報告されており<sup>10)</sup>、模擬 CS 及び模擬 CS は、それぞれの実廃棄物の粒径を模擬できている。

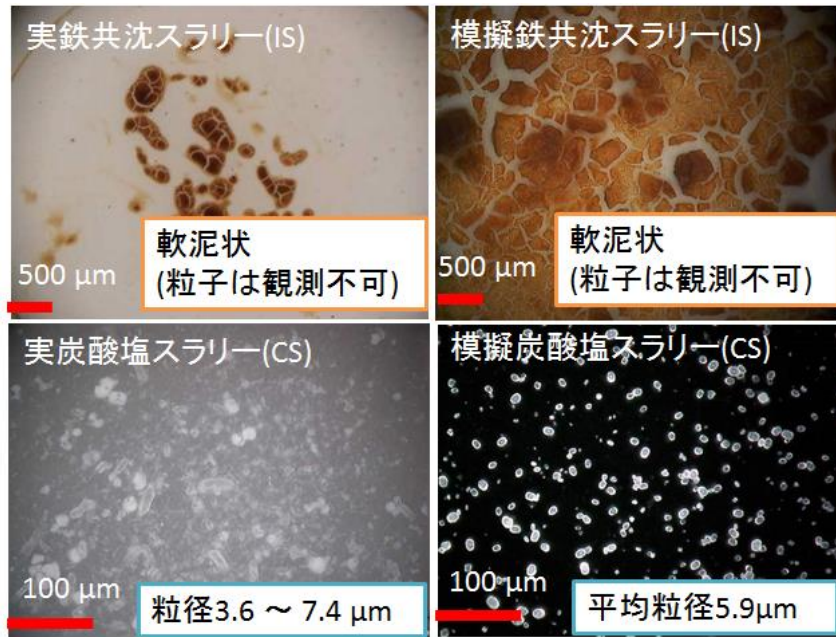


図 3-9 実及び模擬スラリーの画像（倍率 700 倍）

蛍光 X 線測定装置による模擬 IS 及び模擬 CS の元素組成を表 3-6 に示す。XRF は、組成比が既知の標準試料を用いてエネルギーと半値幅の校正を行った。模擬 IS を構成する主な元素は Fe であり、模擬 CS を構成する主な元素は、Mg 及び Ca であった。模擬 IS において Fe は水酸化鉄として、模擬 CS において Mg は水酸化マグネシウムとして、Ca は炭酸カルシウムとして沈殿したと想定し、それぞれの代表的な物質に換算した結果を表 3-7 に示す。模擬 IS の主成分である水酸化鉄の割合は 91.2wt. % であり、実 IS のその割合 72.0wt. % よりも大きな値を示した。これは、実 IS には多くの不純物が含まれていることに起因すると考えられる。模擬 CS の主成分である水酸化マグネシウム及び炭酸カルシウムの割合はそれぞれ 30.2, 67.8wt. % であり、公開されている実 CS のそれらの割合 38.9~53.3wt. %, 36.5~62.5wt. % と近い値を示した。模擬 IS 及び模擬 CS の組成は概ね類似した。

表 3-6 蛍光 X 線測定による模擬 IS 及び CS の元素組成 (wt. %)

	Na	Mg	Sr	Ca	Fe	Mn	Si
模擬 IS	N. D.	3.7	N. D.	2.2	$8.3 \times 10^1$	$4.5 \times 10^{-1}$	N. D.
模擬 CS	1.3	$3.0 \times 10$	$4.2 \times 10^{-1}$	$6.4 \times 10$	N. D.	N. D.	$5.7 \times 10^{-1}$

表 3-7 代表的な物質を想定した場合の組成 (wt. %)

試料	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	SrCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	FeO(OH)H <sub>2</sub> O	Mn(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	他
模擬 IS	N. D.	5.2	N. D.	3.2	9.1×10 <sup>2</sup>	0.4	N. D.	N. D.
既設鉄共沈 AL-S1-1 <sup>10)</sup>	N. D.	N. D.	N. D.	2.0	7.2×10 <sup>2</sup>	N. D.	9.9	1.4×10 <sup>1</sup>
模擬 CS	1.3	3.0×10 <sup>1</sup>	2.9×10 <sup>-1</sup>	6.8×10 <sup>1</sup>	N. D.	N. D.	0.5	N. D.
既設炭酸塩 EAL-S2-2 <sup>11)</sup>	8.6	4.8×10 <sup>1</sup>	1.8×10 <sup>-1</sup>	4.2×10 <sup>1</sup>	2.6×10 <sup>-1</sup>	0	1.0	N. D.
増設炭酸塩 AAL-S1-1 <sup>11)</sup>	9.3	5.3×10 <sup>1</sup>	1.2×10 <sup>-1</sup>	3.7×10 <sup>1</sup>	1.6×10 <sup>-1</sup>	0	0.93	N. D.
既設炭酸塩 AL-S2-1 <sup>10)</sup>	4.7	3.9×10 <sup>1</sup>	2.4×10 <sup>-1</sup>	6.3×10 <sup>1</sup>	5.3×10 <sup>-1</sup>	0.09	1.7	N. D.

pH 計を用いて測定した模擬 IS 及び模擬 CS の pH を表 3-8 に示す。実 CS の上澄液の pH が 11.2 と報告されている<sup>11)</sup>。得られた模擬 CS の懸濁体及び上澄液の pH は、それぞれ 11.0, 10.3 であり、実 CS の上澄液の pH<sup>10)</sup> と概ね同じであった。模擬 IS の pH は、設定した pH と同等であることを確認した。

表 3-8 模擬 IS 及び模擬 CS の pH

試料名		pH
模擬 IS	懸濁体	9.5
	上澄液	8.7
模擬 CS	懸濁体	11.0
	上澄液	10.3
実 CS	上澄液 <sup>11)</sup>	11.2

懸濁状の模擬 IS 及び模擬 CS をそれぞれ 1 mL を採取し、水分分析装置 (メトラー・トレド (株) HC103) で水分量を測定した。乾燥時の温度は 105°C で、測定終了の条件は 5 分間に 1 mg の重量減が無い場合とし、蒸発した水分と残存した固体との重量比から固液比を算出した。模擬 IS 及び模擬 CS の固液比を表 3-9 に示す。公開されている実 IS の固液比は重量比で 10/90 であり<sup>10)</sup>、模擬 IS の液体の含有量はわずかに多い。本研究では脱水を目的としているため、水分が多いほど脱水が難しい模擬試料であると考えており、研究遂行上の問題は無い。公開されている実 CS の固液比は 8.1~13.7/86.3~91.9 であり<sup>11)</sup>、実 CS の固液比と概ね同じ固液比を持つ模擬 CS を作製できた。



表 3-9 模擬 IS 及び模擬 CS の固液比

	全重量 (g)	蒸発した水分量 (g)	残存物量 (g)	固液比
模擬 IS	1.057	0.993	0.064	6.1/93.9
実 IS <sup>10)</sup>	公開データ無し	公開データ無し	公開データ無し	10/90
模擬 CS	1.064	0.915	0.149	14.0/86.0
実 CS <sup>11)</sup>	公開データ無し	公開データ無し	公開データ無し	8.1/91.9
実 CS <sup>11)</sup>	公開データ無し	公開データ無し	公開データ無し	12.1/87.9
実 CS <sup>11)</sup>	公開データ無し	公開データ無し	公開データ無し	13.7/86.3

粘度は模擬 CE と同様に、振動型粘度計で測定した。模擬 IS 及び模擬 CS の粘度と温度を 10 分間、5 秒ごとに測定して、平均値を算出した。粘度の結果を表 3-10 に示す。模擬 IS 及び模擬 CS は粘度測定中に固体が沈降し、大きなばらつきを持つ値となった。20℃における水の粘度は、1.002 mPa・s であることから、模擬 IS 及び模擬 CS の粘度は、測定試料の固液比が結果に影響を与えるものの水の粘度よりも約 6~60 倍、粘度が高い試料であることがわかった。

表 3-10 模擬 IS 及び模擬 CS の粘度

	粘度 (mPa・s)	温度 (℃)
模擬 IS	6.5 ± 3.7	24.3 ± 0.8
模擬 CS	63 ± 17	24.3 ± 0.9

模擬 IS 及び模擬 CS の評価結果の比較を表 3-11 にまとめて示す。模擬 IS 及び模擬 CS については、報告されている実廃棄物の性状を基に、塩化物イオン濃度、平均粒径、組成、pH、固液比及び粘度の測定を実施した。模擬 IS 及び模擬 CS の評価結果の比較を表 3-11 に示す。実スラリーにおける処理水の塩化物イオン濃度の平均値は、 $2.5 \times 10^3$  ppm であり、模擬スラリーの上澄液の濃度が同等であることを確認した。共沈法による模擬 IS 及び模擬 CS の平均粒径及び pH は、公開されている情報とよく一致した。組成及び固液比は、模擬 IS において、若干の差異が確認された。実 IS は不純物を多く含むため、FeO(OH)H<sub>2</sub>O の純度が低いものと考えられる。実験室内の操作においては、試薬から合成しているため、ほぼ FeO(OH)H<sub>2</sub>O の模擬 IS となった。固液比は液相量の調整により調整が可能である。合成した模擬スラリーは、塩化物イオン濃度、平均粒径、pH 等がよく一致し、組成、固液比は類似した結果を示した。本模擬廃棄物の使用の目的は、模擬試料中に含まれる成分の固定化を調査すること及び模擬廃棄物の取り込みがリン酸系固化体の安定性に及ぼす影響を把握することであるため、目的に合った模擬廃棄物が合成できたものと考えられる。

#### まとめ

実 CE の塩化物イオン濃度は公開されていないものの、3.4 倍に蒸発濃縮した模擬 CE の Cl 濃度

は、目標値  $4.0 \times 10^4$  ppm に対してほぼ期待通りの約  $4.2 \times 10^4$  ppm が得られた。本研究で合成した模擬CEの塩化物イオン濃度は、実CEを模擬できたと言える。合成した模擬IS及び模擬CSは、塩化物イオン濃度、平均粒径、pH等がよく一致し、組成、固液比は、実IS及び実CSと類似した結果を示した。本模擬試料の使用の目的は、模擬試料中に含まれる成分の固定化を調査すること及び模擬廃棄物の取り込みがリン酸系固化体の安定性に及ぼす影響を把握することであるため、目的に合った模擬廃棄物が合成できたものと考えられる。

表 3-11 模擬 IS 及び模擬 CS の評価結果の比較

	評価項目	実スラリー	模擬スラリー
1	塩化物イオン濃度	公開データ無し	模擬 IS の上澄液 $3.1 \times 10^3$ ppm 模擬 CS の上澄液 $2.6 \times 10^3$ ppm
2	平均粒径	画像解析法 実 IS : 粒子を形成しない軟泥状 実 CS : $3.6 \sim 7.4 \mu\text{m}^{11)}$	画像解析 鉄共沈 : 粒子を形成しない軟泥状 炭酸塩 : 平均粒径 $5.9 \mu\text{m}$
3	組成	実スラリーを溶解し、ICP-AES で測定 実 IS : 主に $\text{FeO}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ : $72.0\%^{10)}$ 実 CS : $\text{CaCO}_3$ : $36.2 \sim 62.5\%^{11)}$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : $38.9 \sim 53.3\%^{11)}$	エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で測定 模擬 IS : 主に $\text{FeO}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ : $91.2\%$ 模擬 CS : $\text{CaCO}_3$ : $67.8\%$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : $30.2\%$
4	pH	実 CS の上澄液 : $11.2^{11)}$	模擬 CS の懸濁体と上澄液 : $11.0, 10.3$
5	固液比	実 IS : $10/90^6)$ 実 CS : $8.1 \sim 12.1/86.3 \sim 91.9^{11)}$	懸濁体を一定量分取し、蒸発乾固前後の重量を測定 模擬 IS : $6/94$ 模擬 CS : $14/86$
6	粘度	公開データ無し	模擬 IS : $6.5 \pm 3.7 \text{ mPa s}$ ( $24.3 \pm 0.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 模擬 CS : $63 \pm 17 \text{ mPa s}$ ( $24.3 \pm 0.9 \text{ }^\circ\text{C}$ )

### 3.2 脱水固定化技術の開発 (H27～H29)

平成 27 年度は、混練機、切断機、研磨機を調達した。水/固型化材比及び温度を条件とする、模擬廃棄物を加えない固型化材のみによる脱水固化予察試験を実施した。その結果、水/固型化材比が大きい条件において、試料表面にひび割れが発生することがわかった。また、加熱温度については、温度の上昇に伴い固化体中の水分量が減少することがわかった。

平成 28 年度は、従来において使用されている水和セメント、従来とは異なる水和セメント、リン酸系固型化材、硬化遅延させたリン酸系固型化材を用いてそれぞれの固化体の脱水固化試験を実施した。試料重量変化、結晶構造、熱重量変化及び赤外線吸収スペクトルを測定し、固化体の特性を評価すると共に、UoS で得られた結晶構造、細孔率、電子顕微鏡観察の結果を評価した。その結果、7 日間 90℃の脱水固化条件で作製したリン酸系固化体は、強度が 10 MPa 以上あり、Sr 及び Cl を固定化できる鉱物やその前駆物質が存在し、自由水が少ない固化体であった。また、同条件で脱水固化した上記 4 種の固化体において、Sr 及び Cl の浸出速度を評価した結果、両元素共にリン酸系固化体が最も遅いことがわかり、リン酸系固化体の固定化に係る優位性が示された。

平成 29 年度は模擬廃棄物を含有させたリン酸系固化体を作製し、模擬廃棄物の添加が固化体の結晶構造に及ぼす影響を調べた。60、90、120℃の温度条件における重量減、結晶構造、熱重量変化等のデータを比較した結果、模擬廃棄物の添加による有意な差異が確認されず、90℃において Sr 及び Cl を固定化できる鉱物が確認されたことから、模擬廃棄物を添加する場合においても 90℃の条件が適していることを明確にした。これらの結果から、7 日間 90℃の脱水固化条件で作製したリン酸系固化体の構造等に及ぼす模擬廃棄物添加の影響は低いと評価した。さらに、スケールアップ試験を実施し、実用化に向けた課題を抽出した。

#### 3.2.1 試験条件

使用した材料は、リン酸系固型化材の原料であるカルシウムアルミネートセメント (Secar 51, Kerneos Ltd.。以下、CAC と言う。)、ポリリン酸ナトリウム ((NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, 65 - 70%, Acros Organics Ltd.。以下、PP と言う。) である。XRF (島津製作所製 EDX-800HS) を用いて分析した未水和 CAC の組成を表 3-12 に示す。XRF は、組成比が既知の標準試料を用いてエネルギーと半値幅の校正を行った。

表 3-12 セメントの組成

Raw material	Chemical constituents (wt. % as oxide)						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O
未水和 CAC	54.72	35.01	5.83	1.90	1.81	0.29	0.25

試料の配合条件を表 3-13 に示す。PP を未水和 CAC に加え、イオン交換水、または模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS を投入し、リン酸系固化体（以下、それぞれ CAP、CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS と行う。）を作製した。廃棄物の水分量/セメント比 (w/c) は 0.35 と一定にし、30 秒間手混ぜを行った後、機械式攪拌機 (Silverson L5MA high shear mixer) による混練を 120 秒間 2,500 rpm で行い、均一なペースト状とした。混練後のセメントペーストを 50 mL ポリ容器内に入れ、レフアレンスとして 20°C の封緘養生、さらに封緘せずに 60、90、120°C の設定温度の恒温槽中で 7 日間静置した。

脱水固定化試験中の試料の重量を計量し、重量経時変化から投入した水分量に対する減少率を調べた。TG、XRD 分析のために、脱水固定化試験後の試料を粉砕し、ふるいにより得られた 63  $\mu\text{m}$  以下に調整した粉末試料を用いた。TG は日立ハイテック株式会社製の TGA/DTA7200 を用いて、昇温速度 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、窒素雰囲気下で 500°C まで測定した。XRD はリガク株式会社製の Ultima IV (CuK $\alpha$ ) を用いて、5 $^{\circ}$  から 55 $^{\circ}$  の範囲を 0.02 $^{\circ}$  ステップずつ 1 $^{\circ}/\text{min}$  で測定した。平成 28 年度において、イオン交換水を用いて作製した CAP で得られた重量及び構造分析結果<sup>14)</sup>と比較とした。

表 3-13 試料の配合条件

Sample	Mass fraction		Compositions (g)					
	w/c	充填率 (wt. %)	Cement	PP	W	模擬 CE	模擬 FS	模擬 CS
CAP (H28)	0.35	-	100	40	35 (35 mL)	-	-	-
CAP+CE	0.35	20	100	40	-	35.7 (35 mL)	-	-
CAP+IS	0.35	21	100	40	-	-	37.5 (35 mL)	-
CAP+CS	0.35	23	100	40	-	-	-	40.7 (35 mL)

### 3.2.2 残存水分率

20°C で封緘養生、及び 60、90、120°C で脱水固定化したセメント試料中の残存水分率 (Remaining Water: RW) を式(1)によって重量変化から求めた。

$$RW (\text{wt}\%) = \frac{W_0 - \Delta W_t}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $W_0$  及び  $\Delta W_t$  はそれぞれ試料中に初期投入した水 (g) 及び試料が失った重量 (g) を表して

いる。セメント試料中の残存水分率を図 3-10 に示す。60、90、120℃における誤差は、3~4 の標準偏差 (2S. D.) を示している。誤差が示されていないデータは、プロットの範囲内である。20℃で養生した試料 (CAP、CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS) は、いずれも RW の減少が無かった。CAP は、60℃以上で重量減が確認され、温度の上昇に伴い RW は減少した。投入した水が全量除去されていないことは、硬化に水は関与しないものの、マトリクス中に緩く結合している水が存在したためと考えられる。模擬 CE を投入したリン酸系固化体 (CAP+CE)、模擬 IS を投入したリン酸系固化体 (CAP+IS)、模擬 CS を投入したリン酸系固化体 (CAP+CS) のいずれの場合においても、CAP と重量挙動が類似していた。そのため、残存水分率の減少に係る模擬廃棄物の添加の影響は見られなかった。

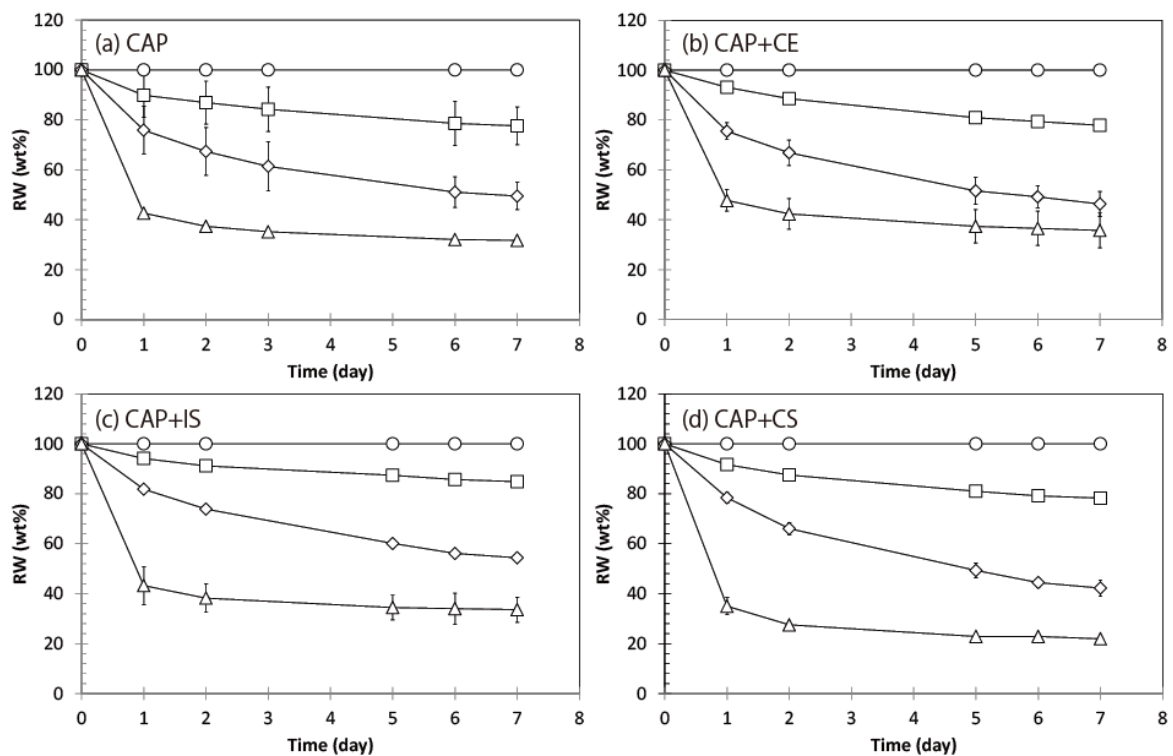


図 3-10 セメント試料中の残存水分率

(a) CAP (H28), (b) CAP+CE, (c) CAP+IS, (d) CAP+CS

○ : 20℃, □ : 60℃, ◇ : 90℃, △ : 120℃

### 3.2.3 X線回折結果

原料、封緘養生及び脱水固化したリン酸系固化体 (平成 28 年度)、及び模擬 CE、模擬 IS 及び模擬 CS を含む封緘養生及び脱水固化したリン酸系固化体 (平成 29 年度) の XRD 結果を図 3-11 に示す。平成 28 年度に取得したポリリン酸ナトリウム (PP) は非晶質性であり、スパイク状のピークが存在しなかった。20℃で封緘養生、及び60、120℃で脱水固化したCAPのXRDのピークは、未水和CAC (Secar 51) のそれと一致した。一方で、90℃で脱水固化したCAPにおいては、Secar 51のピークの他に、微量なヒドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_3)_6(\text{OH})_2$ , HAp)のピークを検出した<sup>3)</sup>。CAP+IS及びCAP+CSにおいても、CAPの傾向と同様に90℃で脱水固化した場合のみにHApのピーク

クを検出した。CAP+CE においては、いずれの温度においても HAp のピークは検出されなかった。模擬 CE は、模擬 IS 及び模擬 CS と比較して、上澄液中の塩化物イオン濃度が 100 倍程度多量に含まれており、塩析効果が生じたことが示唆される。塩析効果により、セメント原料である CAC から溶解する  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Al}^{3+}$  が抑制され、アパタイト前駆物質となる非晶質相が少なくなったためと推察される。既存の報告<sup>14)</sup>と同様に、120℃ではアパタイトが形成されないことから、90℃を条件として選定した。

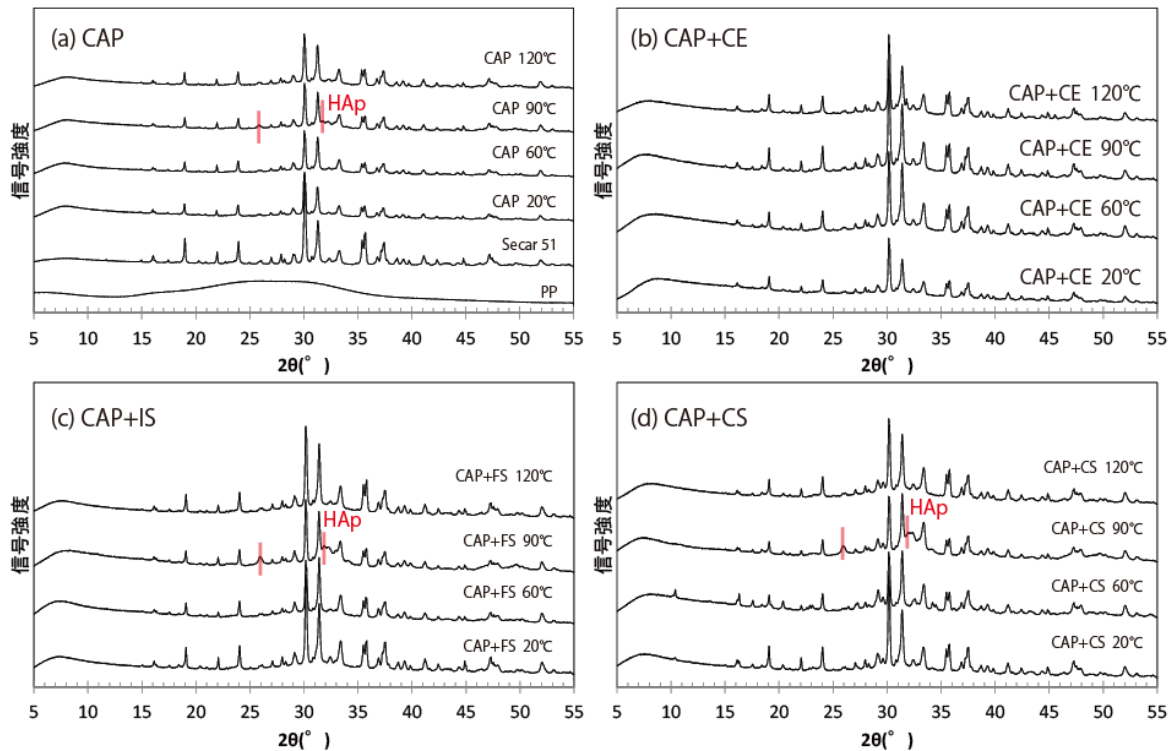


図 3-11 リン酸系固化体の XRD 結果  
(a) CAP, (b) CAP+CE, (c) CAP+IS, (d) CAP+CS

### 3.2.4 熱重量変化

原料、封緘養生及び脱水固化したリン酸系固化体（平成 28 年度）、及び模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS を含む封緘養生及び脱水固化したリン酸系固化体（平成 29 年度）の TG 及び DTG 結果をそれぞれ図 3-12、図 3-13 に示す。100℃以下は自由水、または非晶質中に緩く結合している水の蒸発に伴う熱重量減、150℃近辺は結晶水（主に、モノカルシウムアルミネート 10 水和物）の分解による熱重量減、230 - 280℃はそれぞれ構造水として取り込まれている水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) の熱分解による熱重量減<sup>15)</sup>を示す。20℃封緘養生した CAP では、自由水、または非晶質中に緩く結合している水の蒸発が確認された。CAP において、構造水の分解に伴う熱重量減が観測されておらず、水和鉱物を持たない結果は、XRD とよく一致した。60℃以上で脱水固化された CAP は、脱水固化温度の上昇に伴い、100℃以下の熱重量減が徐々に減少した。60℃脱水固化した CAP においてのみ、220-280℃の熱重量減が確認され、一部が非晶質性の水酸化アルミニウムとして生成されたことがわかった。この結果は、CAP+CE、CAP+IS においても同等であった。

90℃及び 120℃脱水固化した CAP、CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS いずれの試料においても、ほぼ同等な結果となり、その脱水固化条件における模擬廃棄物の添加が試料中に存在する水の形態に及ぼす影響は低いものと考えられる。

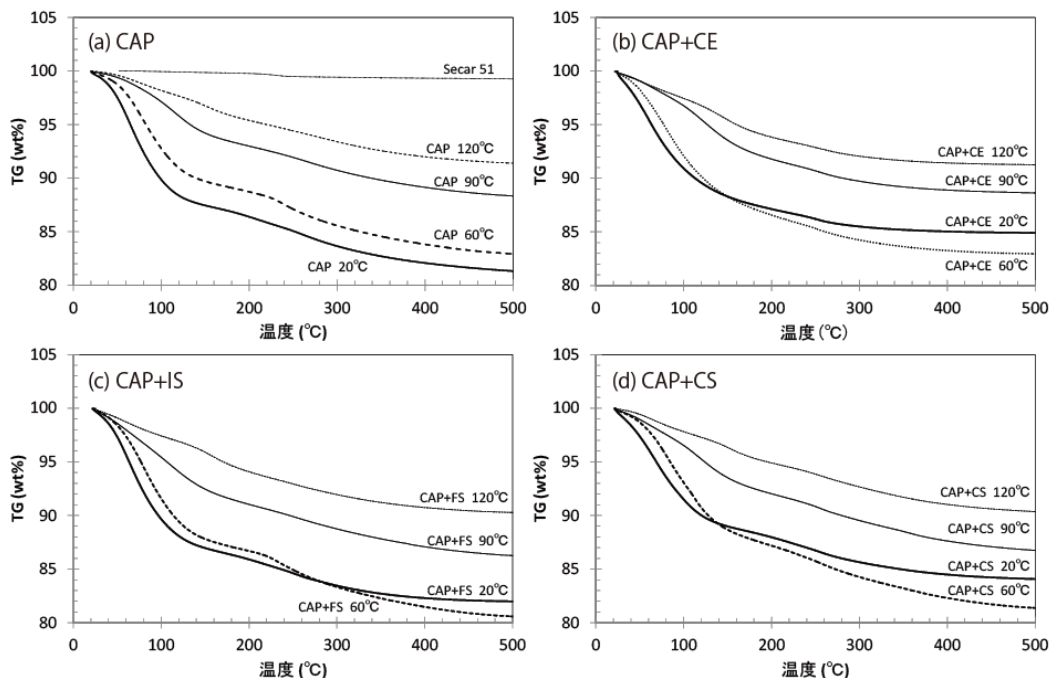


図 3-12 原料及びリン酸系固化体の TG 結果  
(a) CAP, (b) CAP+CE, (c) CAP+IS, (d) CAP+CS

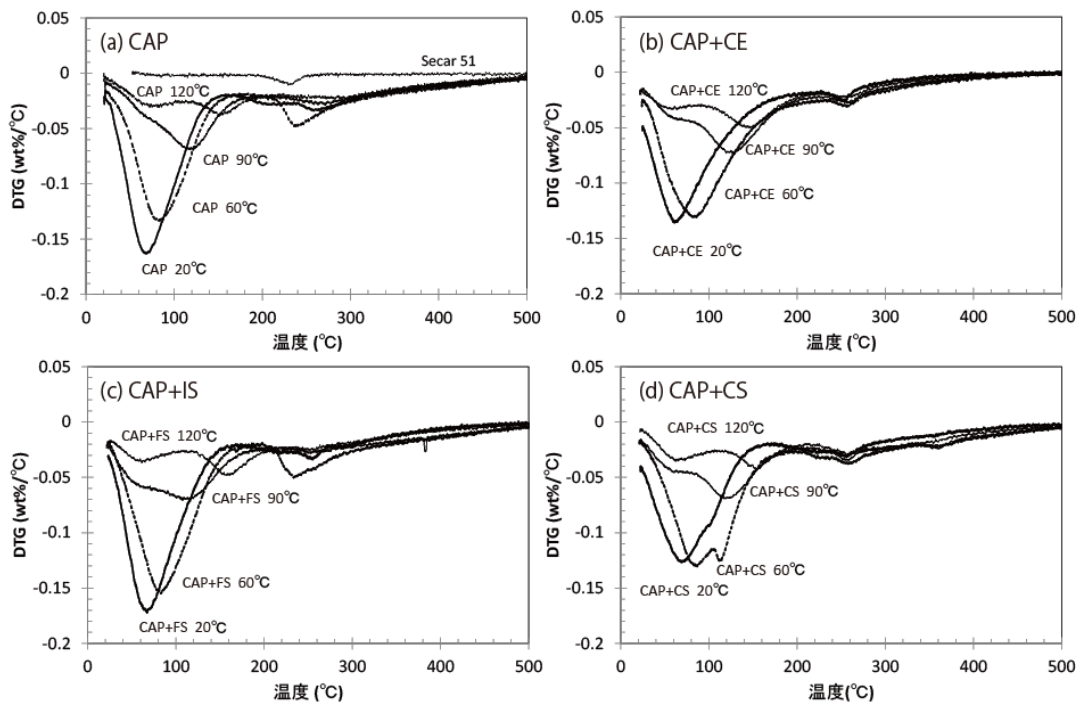


図 3-13 原料及びリン酸系固化体の DTG 結果  
(a) CAP, (b) CAP+CE, (c) CAP+IS, (d) CAP+CS

### 3.2.5 水素ガス発生量

原料、封緘養生及び脱水固化したリン酸系固化体（平成 28 年度）、及び平成 29 年度に模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS を含む封緘養生及び脱水固化したリン酸系固化体（H29）を量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所（以下、高崎研）でガンマ線を照射し、水素ガス発生量を調べた。線量率及び積算線量の影響は平成 28 年度において調査しており、60 kGy 以下において影響が無いことを確認した。模擬廃棄物の添加及び水素ガス発生量に及ぼす影響を把握するための試料は、20℃で 7 日間封緘養生した試料及び 60、90、120℃で 7 日間脱水固化した試料を粉碎し、63 μm 以下にふるいわけしたものを用いた。水素ガス発生量の測定は、ガスクロマトグラフィー（島津製 GC-2014）を用い、式(2)より  $G_{\gamma}(H_2)$  を算出した。

$$G_{\gamma}(H_2) = \frac{M_{H_2}(\text{mol}) \times N_A(\text{molecule/mol}) \times 1.6 \times 10^{-17}(\text{J}/100\text{eV})}{R(\text{J}/\text{g}) \times w(\text{g})} \quad (2)$$

ここで、 $M_{H_2}$  は水素ガスのモル (mol)、 $N_A$  はアボガドロ数、 $R$  は吸収線量 (J/g)、 $w$  は試料重量 (g) を表している。平成 28 年度の試験においては、50 mL バイアル瓶に 1 g の試料を投入したものを照射に用いた。平成 28 年度に取得した 20℃封緘養生及び脱水固化したリン酸系固化体の  $G_{\gamma}(H_2)$  を表 3-14 に示す。誤差は 2S. D. を示す。20℃においては、 $G_{\gamma}(H_2)$  を算出するために、十分な水素ガスを検知できたが、60℃は S/N 比が小さくなり、平均値に対して大きな誤差を得る結果となった。さらに 90℃以上では検出下限値となった。このことから、平成 29 年度の試験においては、20 mL バイアル瓶に 5 g の試料を投入し、水素ガス濃度を上げて、水素ガス発生量を測定した。

表 3-14 CAP の  $G_{\gamma}(H_2)$

温度(℃)	$G_{\gamma}(H_2)$ (molecules/100eV)
20	0.05 ± 0.02
60	0.02 ± 0.02
90	N. D.
120	N. D.

600 Gy/h で 5h 照射した場合における封緘養生及び脱水固化した CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS の  $G_{\gamma}(H_2)$  を表 3-15 に示す。平成 29 年度はバイアル体積(20 mL)に対して試料(5 g)を投入したことにより、90℃、120℃においても  $G_{\gamma}(H_2)$  を取得できた。 $G_{\gamma}(H_2)$  は、いずれの材料においても温度の上昇に伴い減少し、脱水固化による水素ガス発生量の低減することを示した。90℃で脱水固化することにより、 $G_{\gamma}(H_2)$  を約 1/2 に低減できた。



表 3-15 CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS の  $G_{\gamma}(\text{H}_2)$

温度 (°C)	$G_{\gamma}(\text{H}_2)$ (molecules/100eV)		
	CAP+CE	CAP+IS	CAP+CS
20	0.06 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.02
60	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01
90	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01
120	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01

高崎研 1 号加速器を用いて、20°C 7 日間封緘養生した CAP に電子線照射を実施し、 $G_{\beta}(\text{H}_2)$  を算出した。加速電圧 2 MV、電子流 1 mA、窓下 30 cm に試料を設置し、コンベア照射 (1 m/min) を実施した。線量率は 8.3 kGy/mA/pass であった。そのため、2 pass (積算線量 16.6 kGy) で実施した。算出された  $G_{\beta}(\text{H}_2)$  は 0.04 ± 0.01 (molecules/100eV) となり、 $G_{\gamma}(\text{H}_2)$  の 0.05 ± 0.02 とよく一致した。この結果により、照射線源の違いが小さいことを確認した。また、電子線照射後の試料を用いて、XRD による結晶構造及び TG による熱重量変化を測定したが、違いが見られなかったことから、構造等への影響は無いと評価した。

### 3.2.6 スケールアップ試験

これまで遠沈管スケール (約 2.5 cmΦ × 5 cmH) で作製していたリン酸系固化体 (CAP) のスケールアップ試験を実施した。5 cmΦ × 10 cmH 及び 10 cmΦ × 20 cmH の CAP (それぞれ試料数 n = 3) を 3.2.1 節と同様な手順で作製した。作製した CAP を 7 日間、90°C で脱水固化した。スケールアップした CAP の外観を図 3-14 に示す。スケールの増大に伴い、脱水固化後の試料外面に大きなクラックが生成した。これは、スケールが増大するに伴い、試料内部に含まれる水が蒸発する際に通過する経路に負荷を与えたためと考えられる。

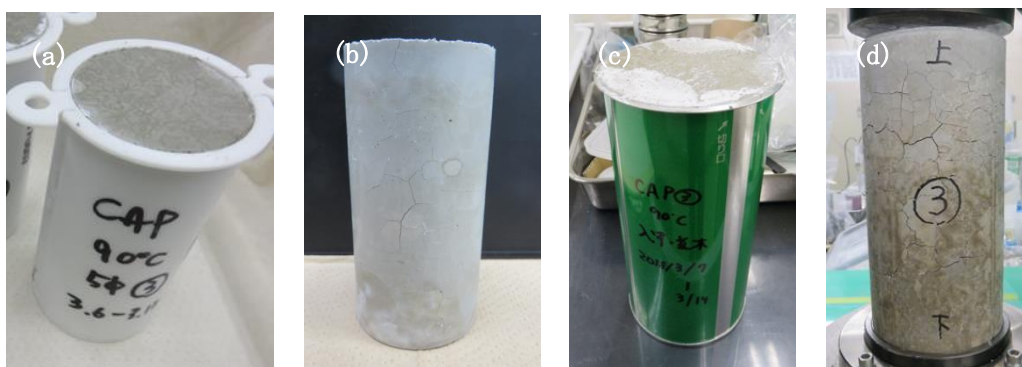


図 3-14 スケールアップした CAP の外観

(a) 混練後の 5 cmΦ × 10 cmH の CAP, (b) 7 日間脱水後の 5 cmΦ × 10 cmH の CAP, (c) 混練後の 10 cmΦ × 20 cmH の CAP, (d) 7 日間脱水後の 10 cmΦ × 20 cmH の CAP

スケールアップした CAP の残存水分率の経時変化を図 3-15 に示す。2.5 cmΦ の遠沈管スケールでは、RW が約 50wt. % 低減したのに対し、スケールが増大するに伴い残存水分率が上昇した。これはスケール増大時における比表面積(SA/V)に起因しているものと考えられる。比表面積と 7 日後の RW を図 3-16 に示す。比表面積と 7 日後の RW は相関係数  $R^2 \geq 0.99$  で比例関係にあることが示された。200 L ドラム缶サイズ (JIS Z 1600) で本脱水固化を実施した場合、CAP を 58 cmΦ × 80 cmH 投入して実施すると仮定すると、SA/V が 0.0125 となり、RW が約 95wt. % となると算出される。200 L ドラム缶サイズに適用する際、その SA/V に対応した加熱方法を検討する必要がある。

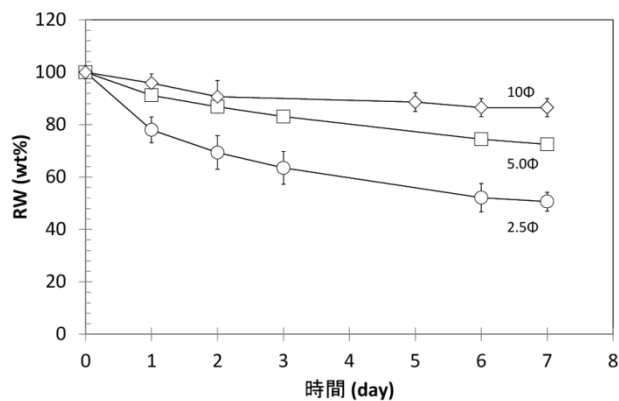


図 3-15 スケールアップした CAP の残存水分率の経時変化

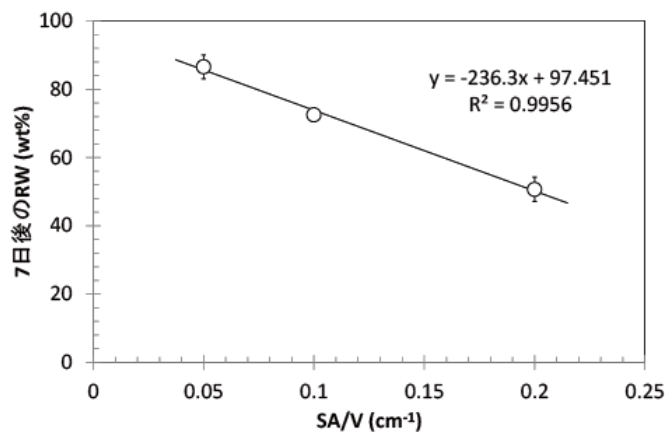


図 3-16 SA/V と 7 日後の RW の関係

### 3.2.7 一軸圧縮強度

圧縮強度測定用試料は円柱形とし、高さ と 直径の比を 2 に揃えた。一軸圧縮強度はモルタル全自動圧縮試験機 (マルイ製ハイアクティス-200L) を使用した。遠沈管スケールで作製した封緘養生及び脱水固化した CAP、CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS の圧縮強度を表 3-16 に示す。平成 28 年度に取得した CAP に関して、温度の上昇に伴い一軸圧縮強度が低下したが、いずれの温度においても一軸圧縮強度 1.47 MPa 以上の値を示した。模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS を含むリン酸系固化体

では、模擬廃棄物の添加により、20℃封緘養生時の一軸圧縮強度は低下したが、脱水による一軸圧縮強度の低下は見られず、概ね 20 MPa の一軸圧縮強度となった。いずれの場合においても、1.47 MPa 以上の一軸圧縮強度を持ち、強度の目安とする現行の埋設基準値<sup>16)</sup>を満たした。

表 3-16 CAP、CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS の一軸圧縮強度 (MPa)

	20℃	60℃	90℃	120℃	年度
CAP	46	20	16	16	H28
CAP+CE	22	19	23	32	H29
CAP+IS	16	11	31	31	H29
CAP+CS	7	23	19	19	H29

封緘養生及び脱水固化した各スケールの CAP の一軸圧縮強度を表 3-17 に示す。5.0、10 cmΦ における CAP の一軸圧縮強度測定は試料数 n = 3 で実施し、それぞれ得られた値を表記した。図 3-14 で示した通り、スケールアップに伴ってクラックが発生し、形成されたクラックの形状によって一軸圧縮強度 (MPa) が、特に 10 cmΦ の CAP において変化した。本試験で調査したスケール範囲においては、一軸圧縮強度 1.47 MPa 以上の埋設基準値を満たすものの、スケールアップした場合、クラック抑制が課題であることがわかった。

表 3-17 スケールアップした CAP の一軸圧縮強度 (MPa)

直径 (cm)	高さ (cm)	一軸圧縮強度 (MPa)	年度
2.5	5.0	16	H28
5.0	10	26	H29
		17	
		26	
10	20	6	H29
		15	
		8	

### まとめ

模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS を含むリン酸系固化体の脱水固化試験を実施し、脱水試験前後の試料重量変化からそれぞれのリン酸系固化体中の水分量を算出した。模擬廃棄物の有無に関わらず 90℃の加熱脱水では7日後までは経時的に水分量が減少し、含水率約 50wt. %まで水分量を減少させることに成功した。脱水に廃棄物の影響は小さいと言える。X線回折結果から、90℃で脱水した場合、固化体中にアパタイトの形成が確認され、Sr 及び Cl の長期固定が期待されることか

ら、90℃での脱水が適していると考えられる。熱重量分析の結果から、温度の上昇に伴い100℃以下の自由水成分が減少していることを確認し、さらに90℃以上の脱水固化試験では構造水に転換しないことを確認した。このことから、本リン酸系固化体から重量減分の水を除去できていることがわかった。90℃脱水固化したリン酸系固化体において、 $G_{\gamma}(H_2)$ は20℃分間養生したリン酸系固化体の約1/2であり、水素ガス発生量を1/2に低減できた。さらに、脱水固化後のリン酸系固化体はいずれの模擬廃棄物を添加した際においても、一軸圧縮強度1.47 MPa以上であり、埋設基準値を満たすことがわかった。平成28年度において、Sr及びClの浸出速度は、両元素共にリン酸系固化体が最も遅いといった知見を得ている。以上のことを踏まえて、汚染水処理二次廃棄物スラリー及び濃縮廃液の安全な長期貯蔵するため、水素ガスの発生を抑制すると共に $^{90}\text{Sr}$ 及び塩化物イオンを含む廃棄物を安定に固定化できる技術を開発できた。本技術の工学的成立性を確認するために、スケールアップ試験を実施した。その結果、スケールアップ時における比表面積が脱水挙動に影響を与え、クラックの発生につながることがわかり、効果的な脱水方法及びクラックの抑制方法を検討する必要があることがわかった。

### 3.3 放射線照射の影響評価

平成 27 年度は、実 CE、実 IS 及び実 CS の放射能インベントリを公開情報から調査した。その結果、これらの実廃棄物に含まれる放射性核種は  $^{90}\text{Sr}$  が主要であることがわかったため、実廃棄物の線量率を参考として照射条件を選定した。長期貯蔵時の固化体の放射線劣化及び水素ガスの累積発生量を把握するための照射試験については、長期の積算線量を模擬するために高線量率の照射条件を、脱水固定化時の固化体の構造の放射線による影響や、固化中の水素ガス発生量を把握するための照射試験については、実廃棄物の線量率に近い低線量率の照射条件を選定した。再委託先のアドバンエンジにおいては、加熱脱水固化試験装置の仕様を定めた。

平成 28 年度は、アドバンエンジが放射線照射下で加熱脱水して固化する装置を製作した。製作した装置の予察試験及び高崎研における照射試験での使用実績に基づいて改良点を抽出した。JAEA は、製作された装置を用いて、模擬廃棄物を含まないリン酸系固化体に対して、放射線照射をしない条件での予察試験を平成 28 年 12 月 7 日から 15 日、平成 29 年 1 月 11 日から 13 日に実施し、装置内の温度、結晶構造、熱重量のデータを取得した。放射線照射下における脱水固化試験は、平成 29 年 2 月 1 日に高崎研のガンマ線照射室内に装置を設置し、2 月 2 日に照射を開始し、2 月 9 日に照射を終了した。放射線照射下での脱水固化試験では、予察試験で実施した測定に加え、硬化過程中的水素ガス発生量を取得した。水素ガス発生量は経時的に減少していき、7 日後には検出下限値となった。装置内の試料温度は、 $90 \pm 3^\circ\text{C}$  であり、非照射下の試験と近い条件で照射することができた。照射後の結晶構造及び熱重量変化が非照射条件下のそれらと比較し、同様であることを確認した。照射下における脱水固化試験を実施し、模擬廃棄物を含まない固化体に対して、水素ガスのリスクが低減できることがわかった。

平成 29 年度は、アドバンエンジが平成 28 年度に製作した装置の使用実績から抽出した課題の対応策に基づき、装置を改良した。その結果、コールド環境下での固化体作製プロセスを放射線照射下で実現し、発生するガスの分析と重量変化及び試料の外観の変化を観察することが可能な装置を開発することに成功した。JAEA は、製作された装置を用いて、模擬廃棄物を含むリン酸系固化体に対して、放射線照射をしない条件での脱水固化試験を実施し、装置内の温度、水分捕集量、結晶構造、熱重量のデータを取得した。放射線照射下における脱水固化試験は、高崎研のガンマ線照射室内に改良した装置を設置し、平成 29 年 10 月 15 日にガンマ線照射を開始し、平成 29 年 12 月 20 日に終了した。それぞれの模擬廃棄物を添加した場合においても、照射開始から 7 日後には水素ガス発生量は検出下限値となった。照射後の結晶構造及び熱重量変化が非照射条件下のそれらと同等であることを確認した。また、ベータ線を模擬した電子線照射を高崎研 1 号加速器で硬化後のリン酸系固化体に対して実施し、水素ガス発生量、結晶構造等のデータを取得した。ガンマ線と電子線による照射試験を比較した結果、構造等への影響は無いと評価した。照射下における脱水固化試験を実施し、模擬廃棄物を含むリン酸系固化体に対しても、水素ガスのリスクが低減できることがわかった。試験結果は、3.2.5 節に示してある。

#### 3.3.1 照射試験

ガンマ線照射下における脱水固化試験は、高崎研のガンマ線照射室内に加熱脱水固化試験装置を設置し、7 日間、照射試験を実施した。製作された装置を用いて、CAP、CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS への照射試験を実施した(図 3-17)。加熱脱水固化試験装置を用いて、内部に混練直後の

リン酸系固化体を投入し、試料温度 90°C で実施した。報告されているスラリーの内、最も高い線量率は 190 mSv/h (mGy/h) であり<sup>17)</sup>、本試験では、必要最低限の水素ガスを検知するために、2桁高い線量率である 40 Gy/h で、7日間照射した。積算線量は 6.6 kGy であった。

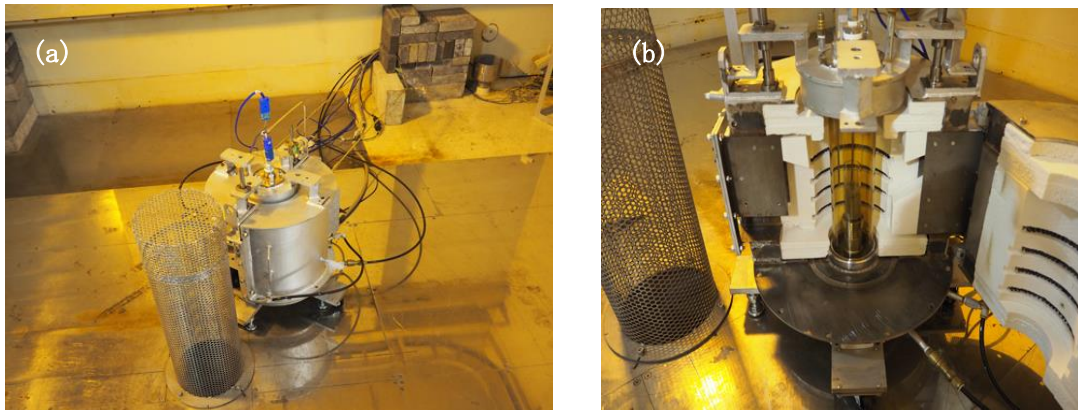


図 3-17 加熱脱水固化試験装置を用いた照射状況  
(a) 照射室内に設置した装置, (b) 装置内

照射下装置内の温度、ガラス管内圧力及びロードセル指示値の経時変化を図 3-18 に示す。改良前の装置において、温度の過昇温（オーバーシュート）が見られたが、改良後の装置では、オーバーシュートを PID 制御法によって調整し、オーバーシュート無く温度を上昇できた。試料温度は  $90 \pm 1^\circ\text{C}$  であった。また、装置内上部温度及びガラス管温度共に  $90^\circ\text{C}$  近辺のデータを示しており、改良後の装置内の温度は比較的均等に分布した。圧力ゲージによって取得した装置内圧力は一定であり、ガス採取時のスパイクノイズが試料温度と共に確認された。ロードセル指示値は、時間と共に減少していき、試料から水分が蒸発していくに従い、荷重が減少していることが確認された。

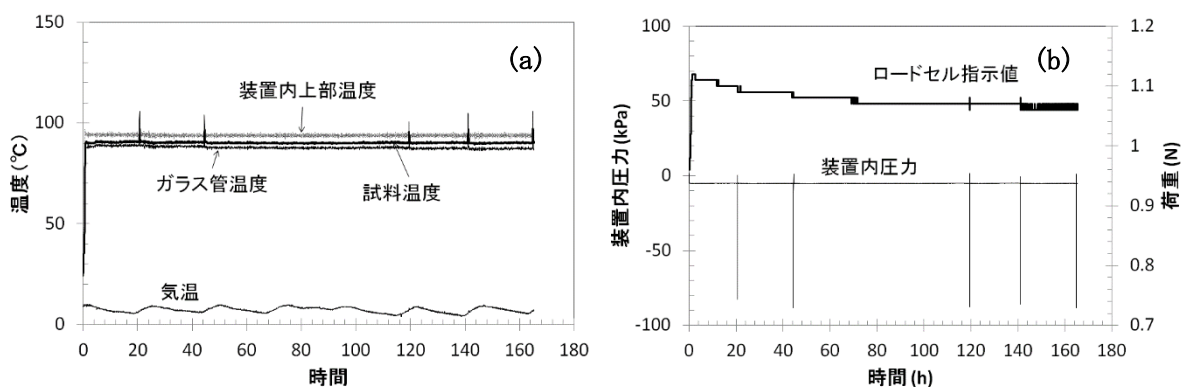


図 3-18 照射下装置内の温度、ガラス管内圧力及び荷重の経時変化  
(a) 照射下装置内の温度, (b) ガラス管内圧力及び荷重

非照射下及び照射下における試料から蒸発した水分量を図 3-19 に示す。非照射下  $90^\circ\text{C}$  恒温槽

CAP (○) は実験室環境下で 50 g 当たりの CAP から脱水した水分量 ( $2\sigma$ , 試料数  $n = 3$ ) で示している。非照射下及び照射下において加熱脱水固化試験装置内に 50 g 当たりの CAP から脱水した水分量 (それぞれ□、■) は一致しており、非照射下及び照射下において脱水に顕著な差は見られなかった。また、模擬廃棄物添加の影響を把握するために、代表として照射下 90°C 加熱脱水試験装置内の CAP+CS から蒸発した水分量 (◆) を示す。実験室環境下と同様に模擬廃棄物の添加が脱水量に及ぼす影響は見られなかった。そのため、照射中においても模擬廃棄物の添加が RW に影響を及ぼさないことがわかった。

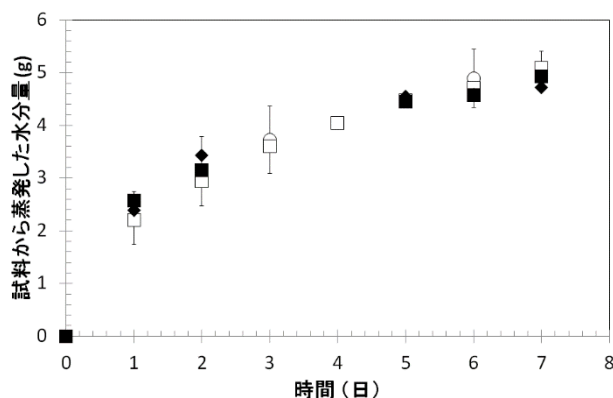


図 3-19 非照射下及び照射下における試料から蒸発した水分量

○：非照射下 90°C 恒温槽 CAP、□：非照射下 90°C 加熱脱水固化試験装置 CAP、■：照射下 90°C 加熱脱水固化試験装置 CAP、◆：照射下 90°C 加熱脱水固化試験装置 CAP+CS

照射下におけるリン酸系固化体の結晶構造及び熱重量をそれぞれ図 3-20、21 に示す。加熱脱水固化試験装置内で脱水固化された CAP、CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS は、照射の有無に関わらず、同等な XRD 結果を示した。TG の結果においては、90°C で脱水固化された CAP は照射の有無に関わらず、同等な傾向を示した。脱水固化時の放射線が CAP の結晶及び非結晶相に及ぼす影響は確認されなかった。

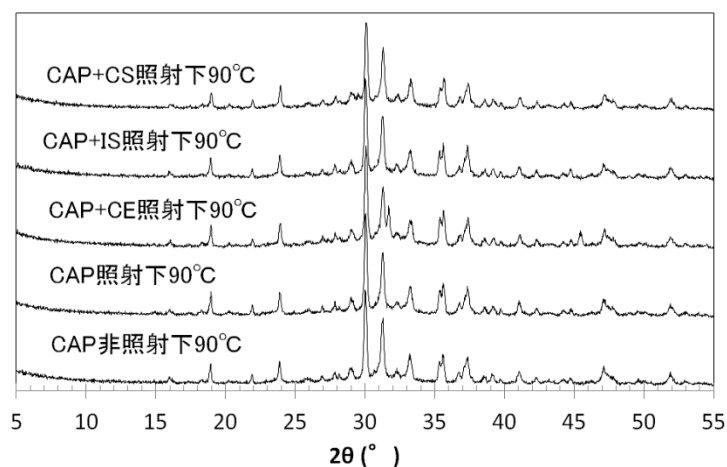


図 3-20 照射下におけるリン酸系固化体の結晶構造

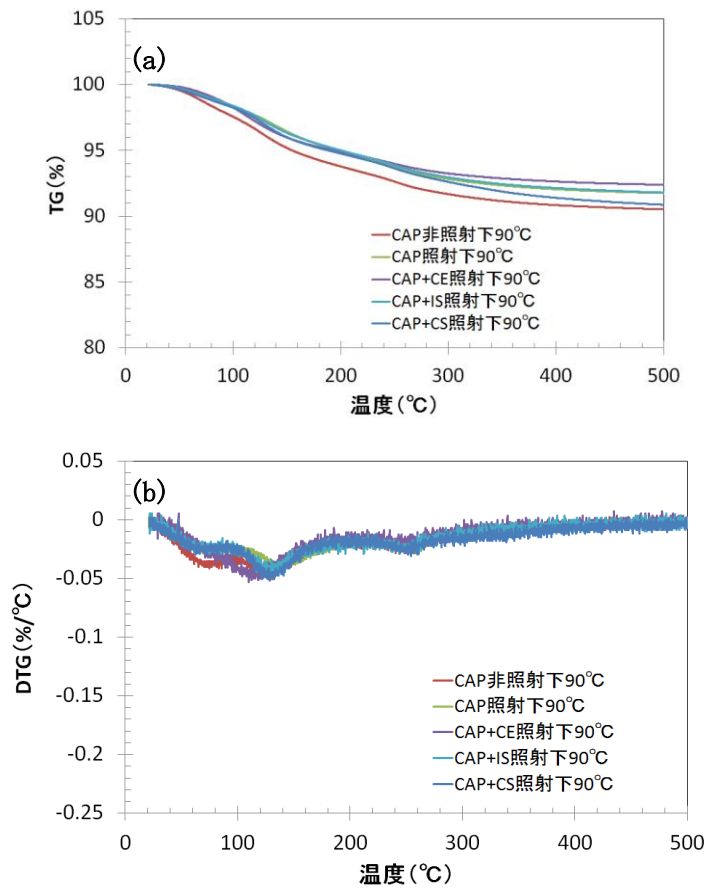


図 3-21 照射下における 90°C で脱水固化した CAP の熱重量変化  
(a) TG 曲線, (b) DTG 曲線

90°C で脱水固化した際の CAP から発生した水素ガス量を測定し、式 (2) より  $G_{\gamma}(\text{H}_2)$  を算出した。脱水固化時の  $G_{\gamma}(\text{H}_2)$  を図 3-22 に示す。脱水固化 1 日目は試料中に水が存在しており、放射線によって  $G_{\gamma}(\text{H}_2)$  が  $0.09 \pm 0.02$  molecules/100eV を示した。傾向として、平成 28 年度に取得したものと同等であった。模擬廃棄物を添加した CAP+CE、CAP+IS、CAP+CS の  $G_{\gamma}(\text{H}_2)$  は、1、2 日目において、低い値を示した。脱水固化時の CAP の  $G_{\gamma}(\text{H}_2)$  は経時的に減少していき、7 日後には検出下限値となった。脱水固化時における、水素ガスによる燃焼のリスクが低下することを示した。

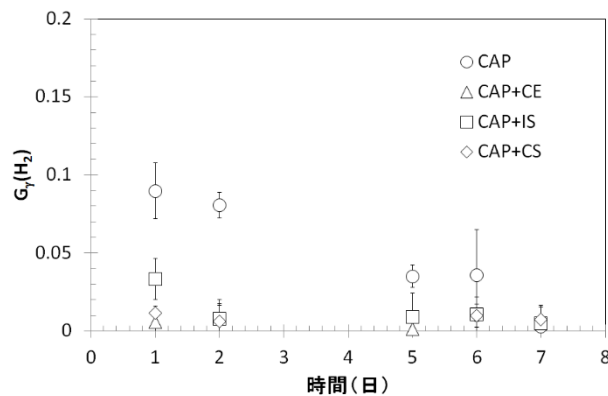


図 3-22 脱水固化時の  $G_{\gamma}(\text{H}_2)$



### 3.3.2 加熱脱水固化試験装置の開発（再委託先：アドバンエンジ）

平成28年度の試験で抽出された課題について、対応策と共に以下に記載する。

改良点1：試料の均一的な加熱ができていなかったため、試料位置をヒーター均熱帯に変更する。

改良点2：装置内で発生した水蒸気を捕集できなかったため、ガス循環ラインを設け、発生した水蒸気を塩化カルシウム入り水分トラップで捕集可能とする。

改良点3：ガラス管内圧力上昇によりシャフト部が押され、試料等の重量に関わらず圧力の変化でロードセルの指示値が変化するため、ロードセル位置を装置外底部からガラス管内に変更する。

改良点4：圧力センサーの遮蔽等、放射線影響を防ぐ必要があるため、故障した圧力センサーを交換し、ガス配管を改造し照射室外のガス循環ラインに設置する。

上記の改良点1～4に対応後の加熱脱水固化試験装置外観を図3-23に示す。

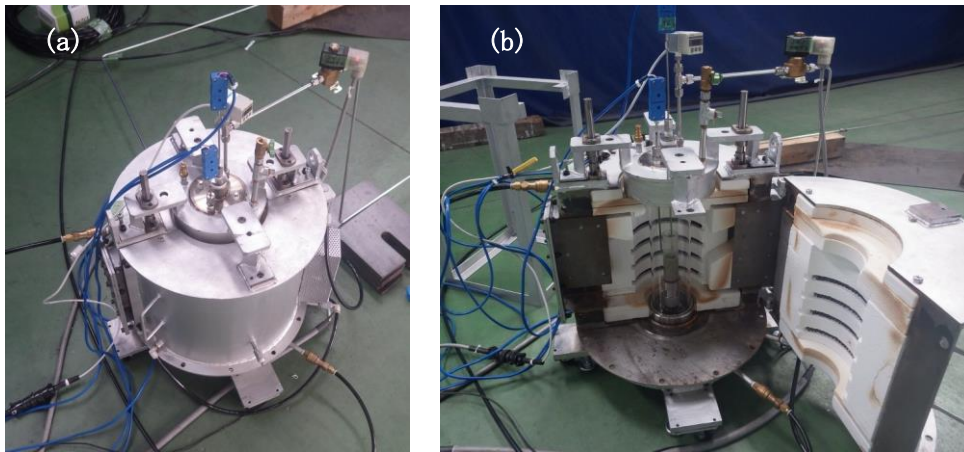


図3-23 改良後の加熱脱水固化試験装置外観

(a) 加熱装置外観, (b) 試料セット位置

上記の改良点1～4に対応後の加熱脱水固化試験装置の全体組立図を図3-24に示す。

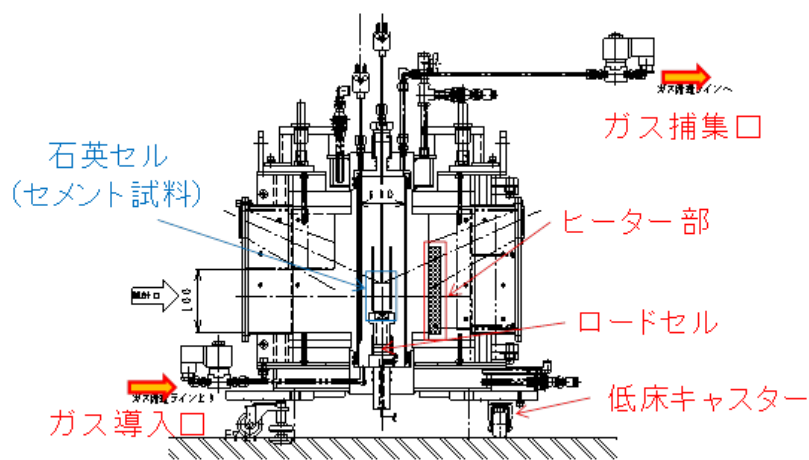


図3-24 加熱脱水固化試験装置の全体組立図

上記の改良点 1~4 に対応後の系統フローを図 3-25 に示す。

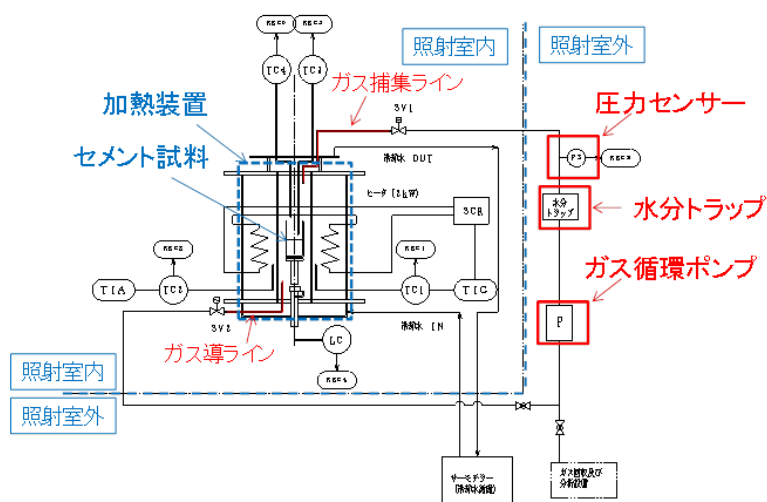


図 3-25 系統フロー

改良前後の装置内中心の温度分布を図 3-26 に示す。装置のキャスターを取り外し、装置全体の高さを低下させ、試料位置をヒーター均熱帯に変更した。その結果、照射線源（床上から 225 mmH）に対して、均熱帯の中心に試料位置及び照射線源を合わせることができた。改良前は試料中心を 90°C にした場合、試料位置において約 -30°C ~ +20°C の温度分布があったのに対し、改良後は約 -20°C ~ +3°C となり、試料をより均一に加熱することが可能となった。

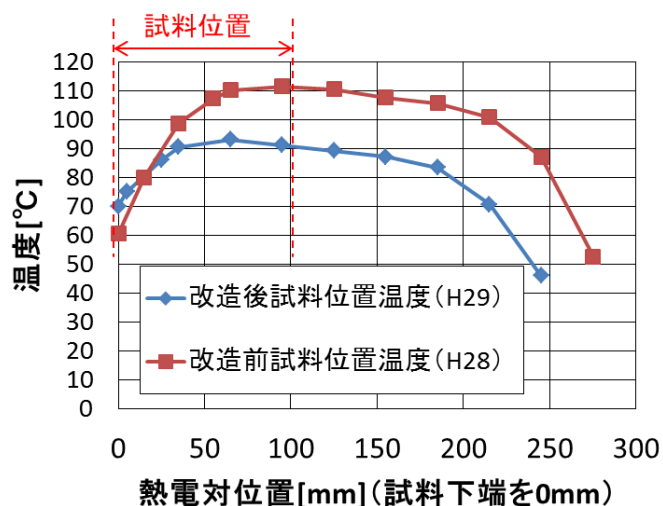


図 3-26 改良前後の装置内中心の温度分布

装置上部に設けたガス捕集口及び装置下部にあるガス導入口を SUS 管により、照射室外まで経路を設けた（ガス循環ライン）。照射室外の SUS 配管の途中に、水分トラップ、ポンプ及びガス捕集口を設置した。装置内で照射される試料から発生した水蒸気及び放射線分解ガスをポンプにより吸引し、ガス循環ラインの途中に設置した水分トラップで水分を捕集した。製作した水分トラップを図 3-27 に示す。水分トラップ中には塩化カルシウムを入れ、ガスとの接触面積が向上

するように蛇腹状の形状とした。

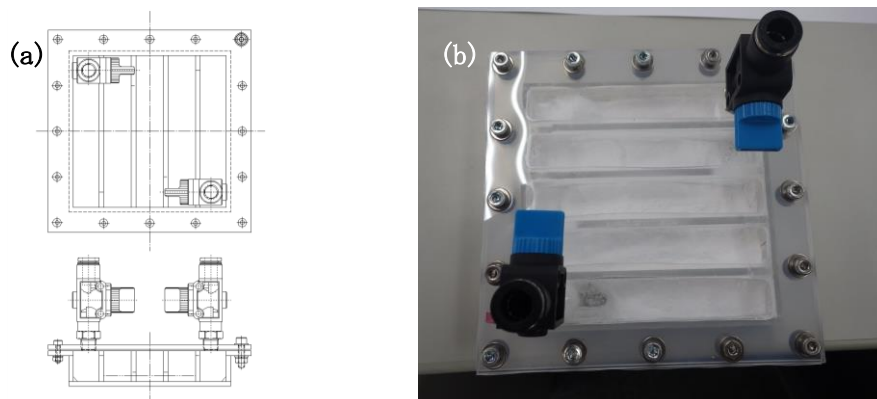


図 3-27 製作した水分トラップ  
(a) 設計図, (b) 外観

50 g 当たりの CAP に対する 90℃恒温槽内で CAP を脱水した際に失われた重量、及び 90℃加熱脱水固化試験装置内で CAP を脱水した際の水分トラップの重量変化を図 3-28 に示す。90℃加熱脱水固化試験装置内で CAP を脱水した際の水分トラップの重量変化は、90℃恒温槽内で CAP を脱水した際に失われた重量（試料数  $n = 3$ ）と  $2\sigma$  の範囲内で一致しており、ガス循環ラインの途中に接続した水分トラップの重量変化とよく一致した。これは、水分トラップ中に設置した塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) がガス循環ライン中の水を吸湿し、塩化カルシウム 2 水和物や 6 水和物 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) となり、CAP から蒸発した水分をよく捕集できたことを示す。これにより、照射下において加熱脱水固化試験装置内から発生した水をガス循環ラインの照射室外部に設置した水分トラップで捕集可能となり、経時的な試料の重量変化がわかるようになった。

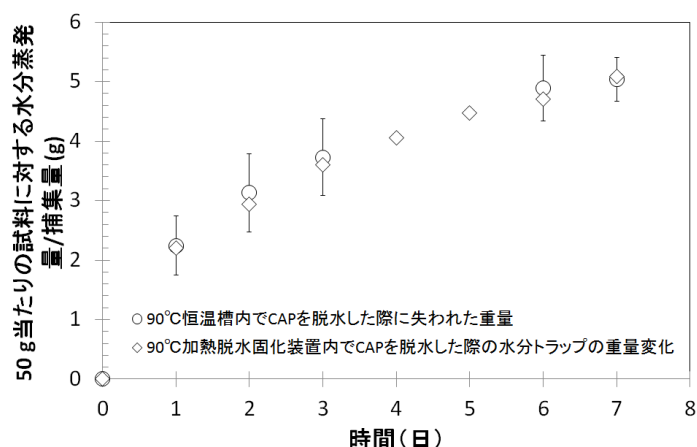


図 3-28 50 g 当たりの試料に対する水分蒸発量及び捕集量 (g)

○ : 90℃恒温槽内で CAP を脱水した際に失われた重量、◇ : 90℃加熱脱水固化試験装置内で CAP を脱水した際の水分トラップで捕集された量

ガンマ線照射試験時の試料温度の比較を図 3-29 に示す。平成 28 年度に取得した改良前装置内

の試料温度は、目標値 90℃に対して約±2.5℃の変動があったのに対し、平成 29 年度に取得した改良後装置内の試料温度は約±1.0℃となった。○は循環ガス捕集時におけるスパイクノイズである。加熱脱水固化試験装置内の温度時間変化が昨年度に比べ、より誤差の小さくなることがわかった。これは図 3-26 に示した装置内の温度分布と同様に、改良後の装置内温度時間変化はより均一化されたことを示す。

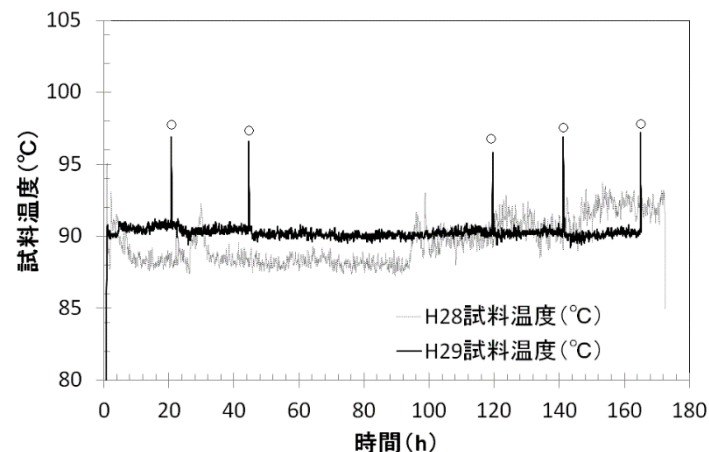


図 3-29 ガンマ線照射試験時の試料温度の比較

平成 28 年度は、ロードセルを熱から保護するために加熱装置の外に設置し、Oリングでシールされたシャフトを通して試料の荷重（重量）を測定する構造としたが、加熱によるガラス管内の気体の膨張やガス捕集のためのポンプの吸引による圧力変化によりシャフトが押され、または引かれ、その荷重変化を Oリングが緩衝し、ロードセルの指示値が変化するため、試料重量の変化が測定できなかった。平成 29 年度は、ロードセル位置を装置外底部からガラス管内に変更した。その際、ロードセルを熱から保護するために試料を支持するシャフトとロードセルの間にセラミックス板を挟み、またシャフト自体も熱の伝わりを下げることに軽量化し測定精度を向上させることのために中空構造とした。ロードセル動作確認結果を図 3-30 に示す。ガラス管内圧力が変化してもロードセルの指示値は変化せず、試料重量が測定可となった。試料位置温度及び炉内圧力が增大しても、ロードセルに負荷をかけない構造となった。

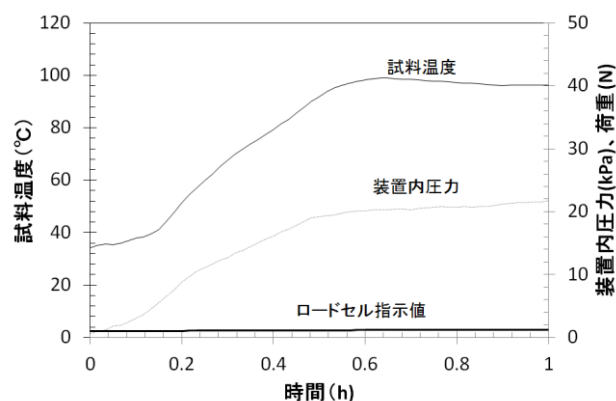


図 3-30 ロードセル動作確認結果

平成 28 年度は、圧力センサーが加熱装置近傍の配管に取り付けてあり、照射室内に設置されていたため、照射試験中に、放射線影響により圧力センサーが故障しガラス管内圧力の測定が不能となった。平成 29 年度は、故障した圧力センサーを交換し、ガス配管の照射室外部に設置した。取り付け位置を変更した圧力センサーを図 3-31 に示す。照射試験中にセンサーが故障すること無く装置内の圧力測定が可能となった。

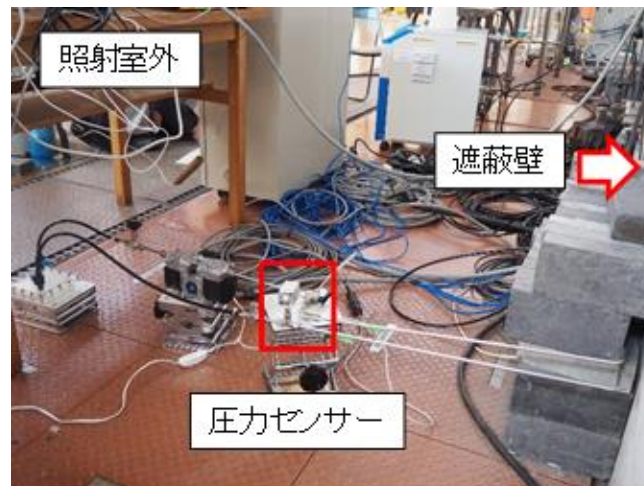


図 3-31 取り付け位置を変更した圧力センサー

平成 28 年度に作製した装置の使用実績から抽出した課題の対応策に基づき、装置を改良し、それらの課題を解決した。3 年間の委託業務を通じて、コールド環境の実験室で行われていた、カルシウムアルミネートセメントとポリリン酸を加熱脱水して固化体を作製するというプロセスを放射線照射下で実現し、発生するガスの分析と重量変化及び試料の外観の変化を観察することが可能な装置を開発することに成功した。

上記の結果から、ラボスケールにおける加熱脱水固化の実現可能性を示した。本技術の工学的に実証可能であることを示すには、より大きな規模での試験が必要となる。これまでの成果より、作製した円筒形装置型とコールド実験で使用していた恒温槽型で残存水分率、結晶構造、熱重量変化において有意な違いが見られなかったことから、加熱脱水固化試験装置をスケールアップする方針としては、現行の作製した円筒形装置型を維持したまま、装置を大型することによって、容器中に含まれているリン酸系固化体の脱水が可能である。しかしながら、装置に入れる固化体をスケールアップする場合、3.2 章の通り、比表面積の低下に応じて残存水分率が増大し、それによってクラックが発生することが考えられる。

加熱脱水固化試験装置の大型化に関する課題に関しては、以下が考えられる。

#### (1) 温度分布

現状の構造のまま大型化した場合、装置内の温度分布のばらつきが大きくなることが考えられる。また、大型化に伴い上下面からの放熱も増加し、特に装置内下部側の温度が低下することが課題として挙げられる。対策案としては、ヒーターを上、中、下の 3 回路に分けて、各ゾーンで独立して制御を行うことによって、装置内の温度分布のばらつきを小さくできると考えられる。炉内上部に攪拌ファンを取り付け、内部雰囲気強制的に対流させる。装置内下部に断熱材を設

け、放熱を低減させる。同様に装置内上部についても断熱材を設けることにより放熱量を低減させることができる。

#### (2) 重量測定

ワーク重量の増加に対応するためにロードセルの容量が大きくなり、それに伴い分解能（最小表示値）が大きくなることが課題として挙げられる。対策案としては、ロードセルという機器固有の問題なので、高精度ロードセルを用いることにより、分解能を 100 g 以下に低減することで対応する。

#### (3) 排気ガス処理

大型化に伴い排気ガスに含まれる水分発生量も増加する。そのまま排気すると、建屋側のフィルターの目詰まりなどの問題が発生することが課題として挙げられる。対策案としては、コンデンサー（凝縮器）とミストセパレータを排気配管に設けることにより、排気ガス中の水分を除去する。また、排気配管の適切な位置にドレン抜きを設ける。必要に応じて、フィルターをリボンヒーター等で加熱、保温することで対応可能である。

#### (4) 装置の気密化

装置を大型化した場合、現状の構造（ガラス管+O リングの方式）では試料室の気密を維持することが難しい。大型のガラス管の製作精度などの問題が課題として挙げられる。対策案としては、試料室をフランジ構造として上下のフランジ部に O リングを設けることで気密を保つ構造に変更する。

#### (5) 試料の搬送、設置

現在は試料が小型のため、試料の設置は人力による操作が可能であった。大型化した場合、重量物のため専用の搬送装置が必要となることが課題として挙げられる。対策案としては、加熱装置をボトムローディング方式（炉体を架台の上に設置し、底が開く形式。別紙参照。）として、コンベア等の搬送装置を組み合わせることにより、容易にワークを加熱装置に設置可能とする。但し、設置スペース（主に高さ）は大きく必要となる。

今後の加熱脱水固化試験装置の大型化は、ボトムローディング方式の加熱炉が考えられる。リン酸系固化体をインドラム式で混練した後、ベルトコンベアで運搬する。ボトムローディング方式の加熱炉内に導入して、温度制御による脱水固化が可能である。その後、脱水固化後のドラム缶を貯蔵施設にベルトコンベアで運送が可能である。

### まとめ

種々の課題を解決し、コールド環境の実験室で行われていた、リン酸系固化体を加熱脱水して固化体を作製するというプロセスを放射線照射下で実現し、発生するガスの分析と重量変化及び試料の外観の変化を観察することが可能な装置を開発することに成功した。本装置を用いて硬化中の  $G_{\gamma}(H_2)$  を取得した結果、20 倍大きい線量率における放射線照射が CAP の  $G_{\gamma}(H_2)$  及び構造等に及ぼす影響は確認されず、また 20wt. %ほどの模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS の添加による違いが見られなかったことから、リン酸系固型化材を用いる本固定化技術が、実 CE、実 IS、実 CS などの放射性廃棄物の固化技術として水素ガスによる燃焼リスクを低減可能であると結論される。

### 3.4 混合固化物の長期安定性評価（再委託先：京都大学）

平成 27 年度は、リン酸系固化体を用いて電気加速溶出予察試験を実施した。電気加速溶出予察試験の溶出液を分析して母材の溶出挙動を評価した。その結果、リン酸系固化体は、通常のセメントと比較して溶出液の電気抵抗率が非常に高いという結果を得た。このことから、電気加速溶出試験をより効率的に行うためには、より電流密度を高くする方策を検討する必要性が課題として抽出された。

平成 28 年度は、模擬廃棄物の取り込みがリン酸系固化体の長期安定性に及ぼす影響を把握するために、模擬廃棄物を含有したリン酸系固化体を用いて、電気加速溶出試験及び電気加速を行わない溶出試験を実施した。模擬廃棄物を含むリン酸系固化体を用いた 500 V の電圧を印加した電気加速溶出試験及び電気加速を行わない溶出試験の結果、電気加速溶出試験では 1 日当たりの Na の溶出量が増大し、イオンの溶出が加速されていることを確認した。電気加速した場合においても、1 日当たりの Sr 溶出量が低く、Sr の固定化が優れていることがわかった。

平成 29 年度は、模擬廃棄物の取り込みがリン酸系固化体の長期安定性に及ぼす影響を把握するために、模擬 CE を含む 90°C で加熱脱水、及び脱水しない条件のリン酸系固化体を用いて、電気加速溶出試験及び電気加速を行わない溶出試験を実施した。両試験の結果を比較したところ、脱水した条件の方が電気加速溶出試験では 1 日当たりの Na 及び Al の溶出量が増大したのに対し、Cl は溶出量が減少することがわかった。電気加速溶出試験においてリン酸系固化体のマトリクスの溶出が増大していても、Sr 及び Cl の溶出が低いことを確認した。また、電気加速後の試料の構造への影響は確認されなかった。

#### 3.4.1 試験概要

試料に電圧を印加することで、試料中のイオン成分を移動させ、実際には長期にわたる成分の移動や溶脱に伴う劣化を短期間で再現することを目的とし、模擬廃棄物を混練したリン酸系固化体の電気加速溶出試験を実施した。試験装置の製作に当たっては、モルタルやコンクリート中の塩化物イオン拡散係数の評価に用いられる電気泳動セル試験<sup>18)</sup>を参考とした。

廣永らは、セメント系水和物の溶脱を評価することを目的として各種試験法によるセメント硬化体の溶脱現象の比較検討を水セメント比が 1.0 のセメントペーストを対象として行っている<sup>19), 20), 21)</sup>。その結果、セル型の電氣的促進試験では陽イオンと陰イオンの移動方向が実現現象と異なるため、外部環境に溶脱してくる成分は、その他の浸漬法や通水法とは大きくなることを示している。しかしながら、固相の分析結果においては、表面近傍における水和物、空隙径分布は、実現現象と類似していることを示した。製作した試験装置を用いて、溶出に伴う模擬廃棄物を混練したリン酸系固化体の長期安定性に関する情報を取得し、電気加速溶出試験と実現現象との差異を確認した。

分析に供した試料の配合条件は表 3-13 と同等である。①CAP、②CAP+CE、③CAP+IS 及び④CAP+CS を用いた。①をリファレンスとして用い、②、③、④において、充填率が約 20wt. % の条件で模擬廃棄物の違いによる試験条件の影響を把握することを目的とした。実 CE、実 IS 及び実 CS は、ほぼ液体から成るため、リファレンスと投入した水分量が一致するように調整し、模擬廃棄物をリファレンスで用いる水の代替として用いた。表 3-13 と同じ配合で電気加速溶出試験用試料を作製した。混練は手練 30 秒、機械練 2,500 rpm (Shilverson L5M-A High Shear Mixer)

で120秒実施した後、セメントペーストを40 mm×40 mm×160 mmの角型容器に打ち込みながら、投入した。養生条件は7日間、20℃で封緘養生、あるいは90℃の脱水固化条件とし、水和停止条件は、1時間アセトンに試料を浸漬し真空脱気を実施した後に、試料をアセトンから取り出しアセトン乾燥のために、24時間真空乾燥とした。遠沈管スケールとは異なる形状であるため、亀裂が発生し、加工が困難であった。そのため、電気加速溶出試験においてはCAP+CEのみを用いた。

電気加速溶出試験では、定電圧の条件下で変化する付与電流値を観察することで、対象とした固化物の本試験方法による溶出抵抗性を取得した。図3-32に加速溶出試験装置の概略図を示す。20 mm×20 mm×5 mmのサイズの試料をホルダー内に設置し、陽極側及び陰極側共に750 mLのイオン交換水に浸漬し、500～800 Vの電圧を電極間に印加することで成分の溶出を加速させた。電気加速期間を1週間、2週間及び4週間とし、その後、外部溶液を回収し、溶液中の溶出成分の濃度をICP発光分光分析装置並びにイオンクロマトグラフによって測定した。

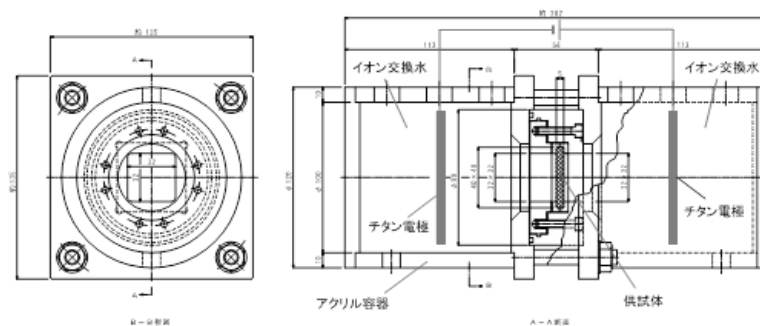


図 3-32 加速溶出試験装置の概略図

浸漬試験では、電気加速溶出試験と実際の浸漬試験との現象の差異を確認するために、電気加速溶出試験と同様にゴムパッキンに封入し、暴露面積20 mm×20 mmとした試料を用いた。1週間及び10週間後の溶液を回収した。試料の比表面積が主に溶出速度を寄与する試料条件の1つであると考えられるため、浸漬試験においても電気加速溶出試験と同様の外部溶液環境となるように、外部溶液量(イオン交換水)を1.5 Lとし、外部溶液/暴露面積比を一定(3.75 mL/mm<sup>2</sup>)にした。

上述の液相分析に加え、XRD及びTG分析による固相分析を行った。試験終了直後にホルダー及びゴムパッキンから試料を取り出し、粗粉碎後に十分な量のアセトンに浸漬し、アスピレータ内で30分間の減圧処理後、減圧環境下で24時間20℃乾燥処理を行い試料とした。その後、試料を100 μm以下の粒径となるよう微粉碎し、XRD及びTG分析を行った。XRD分析では5°～70°の範囲で2°/minで分析を行った。TG分析においては、室温から1000℃まで10℃/minの昇温速度(窒素雰囲気：200 mL/min流量)で分析を行った。

### 3.4.2 結果及び考察

#### (1) 電圧によって付与される電流

本研究で使用しているCAPに対して電源容量上限の500 Vまで印加した場合、平成28年度の8時間及び72時間後における単位暴露面積当たりの付与電流値はそれぞれ12.5、7.5 A/m<sup>2</sup>であった。平成27年度の予察試験において、20℃封緘養生したCAPにおける単位暴露面積当たりの付



与電流が1週間後において2.2 A/m<sup>2</sup>であり、500 Vの定電圧時における付与電流が時間と共に減少する傾向にあることが明らかとなった。

800 Vの定電圧時におけるCAP+CEにおける単位暴露面積当たりの付与電流値を図3-33に示す。平成29年度においては、さらなる長期的な電圧の印加による結果においても、上記の500 V負荷時と同様に800 Vの定電圧負荷時にも結果として付与電流値が低下していくことがわかった。なお、上述の傾向は20℃養生及び90℃脱水固化のいずれの養生条件において作製した試料についても同様の傾向となっており、これまでの結果からイオン移動に対する高い抵抗性を有していると予想できる。

ここで実施している電気加速溶出試験方法では、従来のセメント硬化体（一般のセメントペースト）においては、500 V印加時に長期にわたって25 A/m<sup>2</sup>の単位暴露面積の付与電流を継続することも可能である<sup>22)</sup>。しかしながら、CAPは従来のセメントよりも付与される電流が低く、また経時的に減少する。この付与電流値の経時的な減少は、リン酸固化混合物から電氣的に溶出されるイオン量が従来のセメント硬化体よりも少ないことが原因と考えられる。また、溶出イオン量が少なく、養生条件に関わらず定電圧印加時に付与電流量が増加しないことから、20℃養生及び90℃脱水固化のいずれの養生条件においてもCAP+CEから電氣的に溶出されるイオン量が非常に少ないことが示唆される。

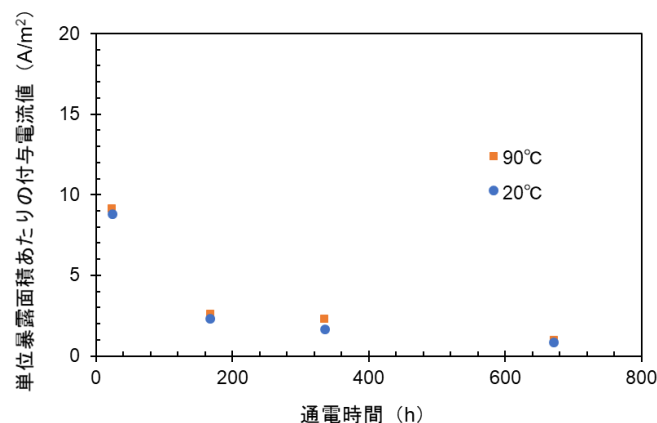


図3-33 リン酸系固化体(CAP+CE)における単位暴露面積当たりの付与電流値

## (2) 外部溶液中に溶出した成分量及び溶出挙動

図3-34にCAP+CEの20℃養生及び90℃脱水固化処理の浸漬試験による外部溶液中のイオン濃度の変化を示す。なお、ICP発光分光及びイオンクロマトグラフを用いて、液体試料中のNa、K、Al、Ca、Si、Sr、S、Cl、SO<sub>4</sub>濃度を測定した。これより、Na、Al、Cl以外のイオンはいずれの養生条件においてもわずかな溶出量となったが、Naは90℃脱水固化処理した場合に溶出量が多くなった。一方で、Al、Clは養生条件に関わらず70日経過後の溶出量は概ね同様となった。しかしながら、溶出傾向は20℃養生とした場合には試験期間が長くなるほど溶出量が線形的に増加していくのに対して、90℃脱水固化養生とした場合には、7日経過後から溶出量は停滞した。20℃養生の試料については、平成28年度に2週間の浸漬試験を実施しているために、平成29年度の実験結果と(1週間及び10週間)の結果と合わせて表示している。

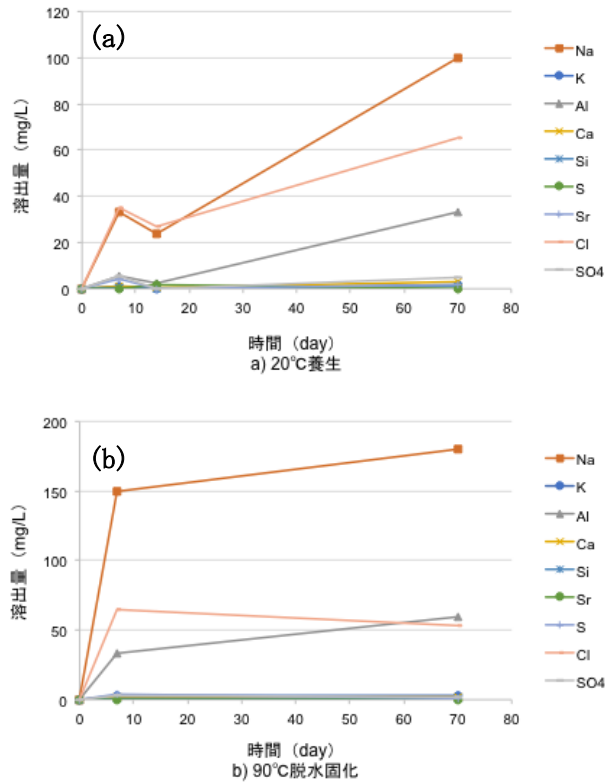


図 3-34 CAP+CE の浸漬試験から得られた外部溶液中のイオン濃度  
 (a) 20°C養生した CAP+CE, (b) 90°C脱水固化した CAP+CE

電気加速溶出試験装置内には試料を挟んで両側に電極があり、溶出元素分析用に陽極側及び陰極側の外部溶液を採取した。このとき、セル内の溶液から 20 mL 採取した後、セル内の環境溶液量を保つことを目的として 20 mL のイオン交換水を改めて添加した。図 3-35 に CAP+CE の 20°C 養生及び 90°C 脱水固化処理の加速溶出試験後による陰極側での外部溶液濃度、及び図 3-36 に CAP+CE の 20°C 養生及び 90°C 脱水固化処理の加速溶出試験後による陽極側での外部溶液濃度を示す。なお、平成 28 年度の実験では 20°C 養生において、8 時間及び 72 時間の加速試験を行っており、合わせて結果を示している。一般に、陰極側へは陽イオンの移動が加速されると考えられる。

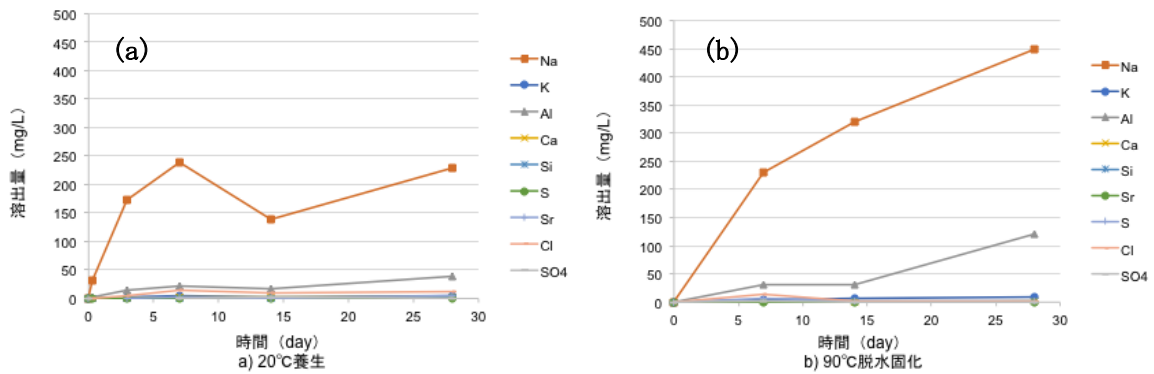


図 3-35 CAP+CE の加速溶出試験から得られた外部溶液中のイオン濃度（陰極側）  
 a) 20°C養生した CAP+CE, b) 90°C脱水固化した CAP+CE

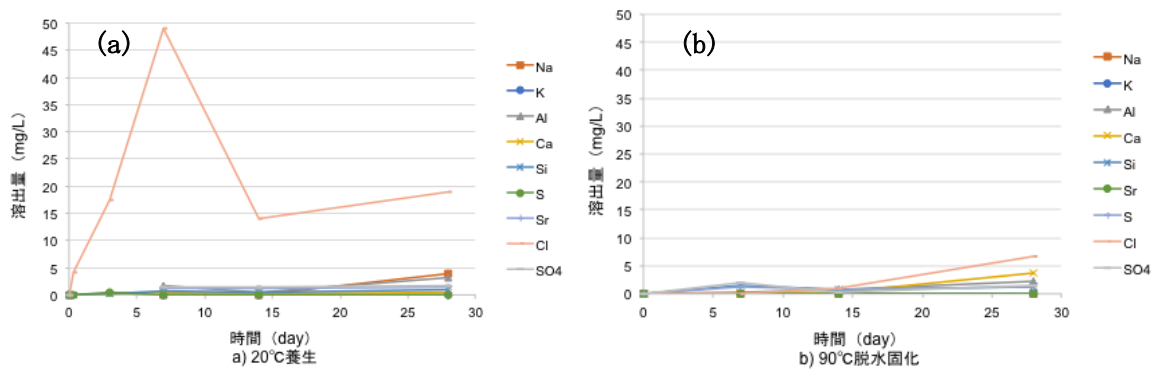


図 3-36 CAP+CE の加速溶出試験から得られた外部溶液中のイオン濃度（陽極側）

a) 20°C養生した CAP+CE, b) 90°C脱水固化した CAP+CE

図 3-35 に示すように陽イオンでは、浸漬試験の結果と同様に、Na 及び Al の溶出が確認できる。20°C養生と 90°C固化処理を比較すると、90°C脱水固化することで Na 及び Al の溶出量が増加していることがわかる。一方で、図 3-36 に示すように陰イオンでは、浸漬試験と同様に Cl の溶出が確認でき、20°C養生と 90°C固化処理を比較すると 90°C脱水固化することで Cl の溶出量が減少していることがわかる。平成 28 年度の結果では、電圧付与によるイオン移動の加速の影響は Na が最も大きく、30 倍程度の加速が可能となった。平成 29 年度の実験から、加速試験を長期間継続した場合でも上述の通り、付与できる電流量が増加せずに浸漬試験（10 週間）及び加速溶出試験（4 週間）で得られる全溶出量から 1 日当たりの溶出量を算出し、加速倍率を算出しても加速倍率は数倍程度となった（表 3-18）。Na 及び Al の加速試験による結果に着目すると、1~2 週間の加速試験以降では Na の加速溶出速度が低下するのに伴って、Al の溶出量が増加し始めることがわかった。このことから、加速溶出試験の場合には、移動度の高いイオンから順に選択的に加速されていくことが推察できる。平成 28 年度の加速溶出試験の結果から、Cl が溶出する際のイオン形態により溶出が加速される方向（陽極あるいは陰極）及びその移動度が異なることを示唆した。平成 29 年度の結果では、20°C養生とした場合には、1~2 週間の加速試験以降に陰極側での Cl の濃度が著しく低下しており、陽極側でも Cl イオンの溶出は観測できていないことから試料内へ収着した可能性がある。上記の Na の溶出挙動と合わせて加速試験環境下では大きな差異が生じた。しかしながら、90°C脱水固化とした場合には、Na 及び Cl の溶脱は抑制されており、それら元素が試料中に閉じ込められていることを明らかにした。

表 3-18 1日当たりの溶出量の比較 (mg/L)

	Na	K	Al	Ca	Si	S	SO <sub>4</sub>	Sr	Cl
陽極側	0.00	0.00	0.08	0.13	0.04	0.04	0.05	0.00	0.24
陰極側	16.07	0.36	4.29	0.03	0.09	0.06	0.01	0.00	0.08
浸漬試験	6.43	0.11	2.14	0.05	0.05	0.03	0.06	0.00	1.89

### (3) 模擬廃棄物含有リン酸セメントの安定性

図 3-37 に CAP+CE の 20℃養生及び 90℃脱水固化処理の電気加速溶出試験前の XRD パターンを示す。X 線回折の結果は、CAC のクリンカー相のピークを示しており、それ以外のピークは検出されなかった。濃縮廃液、鉄共沈スラリー及び炭酸塩スラリーを混練した場合においても、模擬廃棄物の取り込みの影響が見られず、CAP と同等の回折結果を示しており、模擬廃棄物の取り込みや溶出に伴う材料の劣化が確認されず、他の模擬廃棄物も 20℃の影響と同等であると考えられる。

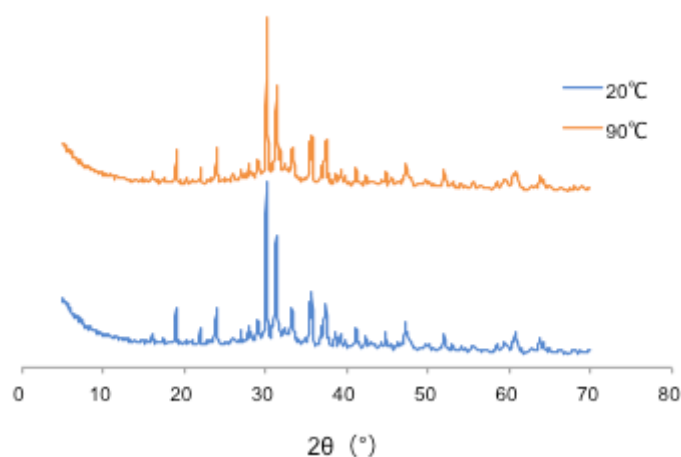


図 3-37 CAP+CE の電気加速溶出試験前の XRD パターン

図 3-38 に CAP+CE の 90℃脱水固化処理の XRD パターンを試験前 (0W)、2 週間実施後 (2W)、4 週間実施後 (4W) の結果について示す。これより、電気化学的な駆動力により溶出加速しても変化が見られないことから、固化体が安定的な状態を保っていることがわかる。

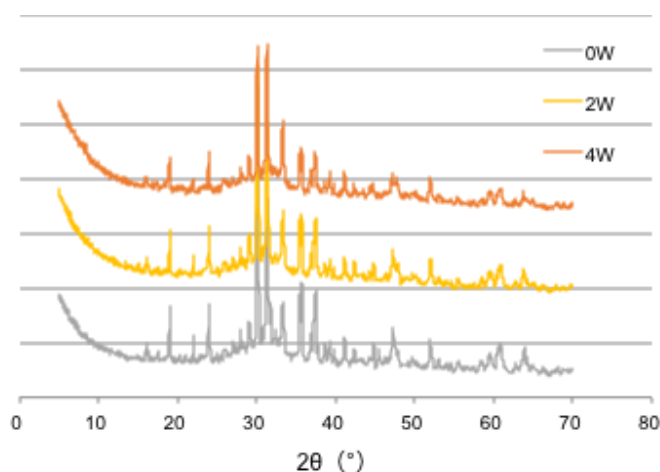


図 3-38 CAP+CE の電気加速溶出試験後の XRD パターン

図 3-39 に CAP+CE の 90℃脱水固化処理の DTG 曲線を試験前 (0W)、2 週間実施後 (2W)、4 週間実施後 (4W) の結果について示す。これより、20℃養生の場合には、電気加速溶出により新たなピークは検出されなかった。模擬 CE、模擬 IS 及び模擬 CS を混練した場合においても、模擬廃棄物の取り込みの影響が見られず、リン酸セメントと同等の熱重量分析結果を示した。模擬廃棄物の取り込みや溶出に伴う材料の劣化は確認されなかった。また、90℃脱水固化の場合には、電気加速溶出により、新たなピークは検出されなかったが、加速試験により 100℃～200℃のセメント系非晶質水和物の生成量の増大が見られた。

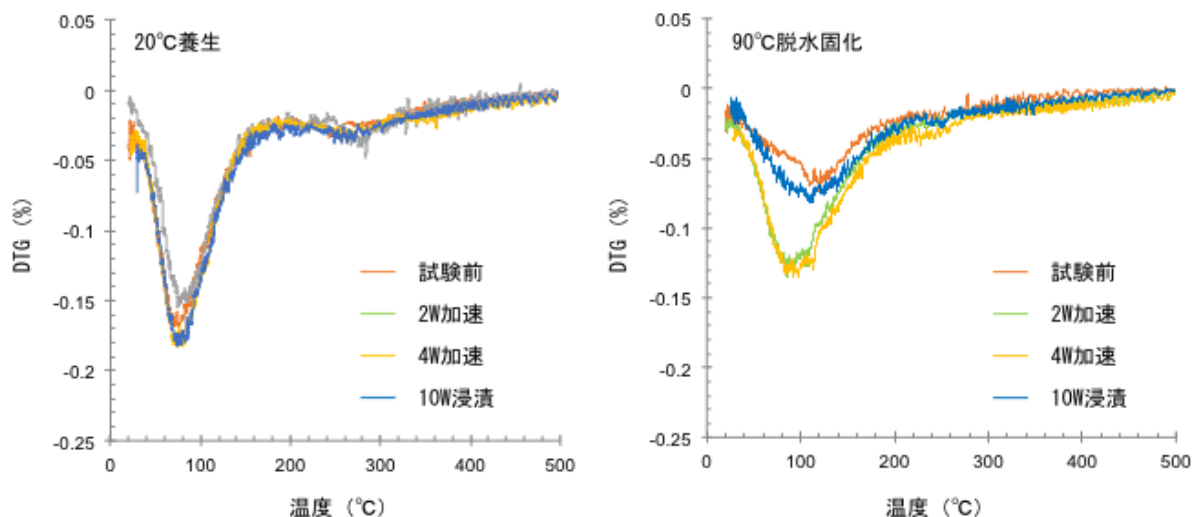


図 3-39 CAP+CE の DTG 曲線

a) 20℃養生した濃縮廃液リン酸セメント, b) 90℃脱水固化した濃縮廃液リン酸セメント

### まとめ

模擬廃棄物の取り込みがリン酸系固化体の長期安定性に及ぼす影響を把握するために、CAP+CE を含む 90℃で加熱脱水、及び脱水しない条件の CAP を用いて、電気加速溶出試験及び電気加速を行わない溶出試験を実施した。両試験の結果を比較したところ、脱水した条件の方が電気加速溶出試験では 1 日当たりの Na 及び Al の溶出量が增大したのに対し、Cl は溶出量が減少することがわかった。電気加速溶出試験において CAP のマトリクスの溶出が増大していても、Sr 及び Cl の溶出が低いことを明らかにした。また、電気加速後の試料の構造への影響は確認されなかった。そのため、90℃で脱水した模擬廃棄物を含む CAP は、Sr 及び Cl を溶脱しにくく、構造的に安定であることが示された。しかしながら、脱水した条件で作製した CAP では、電気加速溶出試験後に 200℃以下の熱重量減が増大することが確認され、脱水した後においても時間が経過すると、水が取り込まれていくことがわかった。

### 3.5 英国側の成果の概要（共同研究先：シェフィールド大学）

英国側研究成果の概要を以下に示す。詳細は Appendix に記載している。

#### (1) リン酸塩カルシウムアルミネートセメントの脱水

硬化時における熱処理による CAC 及び CAP の含水量の減少を調べた。CAC の場合、結晶水和相が急速に形成されることでの水分の減少が抑制されるのに対し、CAP では水分が徐々に減少し 95°C で 48% の水分の減少が達成された。CAP を 60-95°C で硬化・脱水させることにより、35°C 等の低温硬化で通常見られる顕著な亀裂が減少する結果が得られた。生成するアモルファス相が、35°C における  $\text{NaCaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  型と 60-95°C における  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  型である可能性が示唆され、この相違が亀裂の生成に影響する細孔径分布の変化及び微細構造の改善に寄与していると考えられる。

#### (2) 模擬二次廃棄物の固定化

JAEA で作製された模擬廃棄物（模擬 CE、模擬 IS 及び模擬 CS）の固定化について検討した。セメントマトリクスとしては、CAC 及び CAP を用いた。模擬廃棄物を含有した場合においても、基本的な硬化反応を妨害することは無く、(1) で確立した脱水/硬化技術を用いた試料の脱水が可能であった。Sr 及び Cl を母材中に均一に分散させた固化体を作製可能であったが、模擬廃棄物の高い塩分濃度は、CAC 中ではフリーデル塩を生成、また CAP 中においてはクロロアパタイトを生成させる結果となった。

#### (3) 模擬廃棄物固化体の長期安定性

90 日間の浸出試験及び材料分析を実施し、模擬廃棄物を含有した CAP 固化体の長期安定性を調査した。CAC の廃棄物固化体においては、Cl、Na 及び K が最も浸出し易い元素であり、一方 CAP 廃棄物固化体においては Cl が最も浸出し易く、Na と K は中程度の浸出を示した。Sr は CAP 固化体に非常によく固定化され、特に 90°C で熱処理された場合に顕著であった。90 日間の浸出試験の後、CAC 系において、ストラトリングイト  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  及びモノカルシウムアルミネート  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  の生成が見られた。CAP 系においては、35°C で硬化した CAP 中にウェブライト  $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  が生成する可能性が示唆された以外は、有意な変化は見られなかった。

#### (4) 脱水・硬化過程における試料サイズの影響

将来的なスケールアップのために、CAP の脱水/硬化プロセスをより大きなサイズの試料で実施した。まず工業規模のマイクロ波を利用した予備実験を実施し、その後、試料サイズの影響を実験室規模で詳しく調べた。工業規模のマイクロ波を用いて CAP システムを脱水することは可能であったが、マイクロ波が強すぎ、システムの温度制御が困難であった。また異なるサイズの試料を用いることにより、試料からの水分損失量が暴露表面積と強く相関することが確認された。

#### (5) リン酸マグネシウム固化材の検討

Mg 系リン酸塩材料の合成を、CAP システムの合成手法に基づき、CAC の代わりに MgO を用いる

ことにより検討した。リン酸塩として、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  及び  $(\text{NaPO}_3)_n$  を個々に、または混合して使用した。これらの原材料を用いた全ての系において非晶質生成物が得られ、 $80^\circ\text{C}$  で硬化した場合、全ての系において含水率が50%以上という結果が得られた。しかしながら、使用するリン酸塩のタイプが、水中での安定性に重要な影響を及ぼすことが明らかとなった。 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  と  $(\text{NaPO}_3)_n$  を混合して用いた場合に最も良い結果が得られたが、この系においても硬化時間が非常に短く、実用のためには改良が必要である。

### 3.6 研究推進

研究代表者の下で、各研究項目間及び英国の UoS との連携を密にして研究を進め、成果を取りまとめた。

平成 27 年度は、研究計画調整会議を開催し、研究の全体スケジュールや実施項目を各研究項目の再委託先を含む業務参加者で確認した。また、再委託先も含めた進捗状況の確認を隔週での打ち合わせやEメールによって行った。UoSともEメール及び研究員と直接情報交換を実施した。その結果、模擬廃棄物の合成方法の効率化、加熱脱水固化試験装置の仕様の具体化、及びリン酸系固化体の長期安定性評価における加熱脱水固化予察試験でひび割れた試料も有効活用できる試験方法の改善を実現した。さらに、JAEAとアドバンエンジと合同で照射試験施設の実地調査を実施し、加熱脱水固化試験装置の仕様に反映させた。

平成 28 年度は、全体の研究調整会議を開催し、研究の全体スケジュールや実施事項を各研究項目の再委託先を含む業務参加者で確認した。また、個別の会議を京都大学と 1 回、アドバンエンジと 3 回、UoS と 1 回実施した。目標達成及びそれ以上の成果を挙げるために、研究の進め方に関する活発な議論を行った。その結果、UoS と JAEA が連名で国際会議 1 件、国内会議 4 件の外部発表を実施できた。スケールアップの影響をシェフィールド大学が実施することを確認し、日本側と英国側で材料の違いに伴う結果を比較するために条件を一致させた。アドバンエンジとは合同で照射試験施設の実地調査、非照射下での試験及び照射試験を協力して実施し、加熱脱水中の照射試験を実現できた。また、本受託研究と関連する汚染水処理二次廃棄物の処理・処分に関する研究を受託した北海道大学と情報交換会を 1 回実施した。

平成 29 年度は、全体の研究調整会議を 1 回開催（平成 29 年 4 月 27 日）し、研究の全体スケジュールや実施事項を各研究項目の再委託先を含む業務参加者で確認した。また、個別の会議を京都大学と 1 回（平成 29 年 6 月 22 日）、アドバンエンジと 3 回（平成 29 年 6 月 21 日、10 月 23 日、11 月 13 日）、UoS と 3 回（平成 29 年 6 月 21 日、9 月 15 日、平成 30 年 2 月 21-22 日）実施した。議題は、電気加速溶出試験方法及びリン酸系固化体のクラック抑制方法、電子線照射用加熱脱水固化試験装置の改造、改良後の装置性能、ガンマ線及び電子線照射試験の条件設定、模擬廃棄物の作製方法及びその性状、これまでに得られたデータの総括、最終報告書の取りまとめ方針であった。目標達成及びそれ以上の成果を挙げるために、研究の進め方に関する活発な議論を行った。その結果、UoS と JAEA が連名で国際会議 2 件（” Heat treatment of phosphate-modified cementitious matrices for safe storage of secondary radioactive aqueous wastes in Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant,” Proceedings of 2017 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, 平成 29 年 4 月 24-28 日, 査読付きプロシーディングス; ” Use of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $(\text{NaPO}_3)_n$  as a phosphate source for development of magnesium phosphate cements,” 37th Cement and Concrete Science Conference, 平成 29 年 9 月 11-12 日）、国内会議 3 件（” 福島汚染水処理二次廃棄物のための固定化技術の開発(5)  $\text{Sr}^{2+}$ 及び  $\text{Cl}^-$ の浸出速度,” 日本原子力学会 2017 年秋の大会, 平成 29 年 9 月 13-15 日; “Development of solidification techniques with minimised water content for secondary radioactive aqueous wastes in Fukushima (6) Incorporation of simulated secondary aqueous wastes in CAC and CAP cements,” 日本原子力学会 2017 年秋の大会, 平成 29 年 9 月 13-15 日; “福島汚染水処理二次廃棄物のための固定化技術の開発(7) 模擬二次廃棄物含有 CAC 固化体及び CAP 固化体の浸出



試験,” 日本原子力学会 2017 年秋の大会,平成 29 年 9 月 13-15 日) の外部発表を実施できた。また、現在、国際学術誌に 1 件投稿中 (Inés Garcia-Lodeiro, Keita Irisawa, Feiyang Jin, Yoshihiro Meguro, Hajime Kinoshita: ” Reduction of water content in calcium aluminate cement with/out phosphate modification for alternative cementation technique,” Cement and Concrete Research) である。報告書 3.3-1~3.3-10 項に記述したように、アドバンエンジニアとは合同で加熱脱水固化試験装置の改良を行い、硬化中におけるガンマ線照射試験を実現できた。また、報告書 3.4-1~3.4-7 項に記述したように、京都大学とは模擬廃棄物を含む加熱脱水したリン酸系固化体の電気加速溶出試験を行い、リン酸系固化体の長期安定性に係る知見を得ることができた。これらの成果を最終報告書として取りまとめた。

以上、3 ヶ年計画の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

#### 4. 結言

本研究では、福島第一原子力発電所における汚染水処理に伴う廃棄物の安全かつ安定な貯蔵の実現に資するため、リン酸系固型化材を用いて水素ガス発生抑制と Sr 及び海水成分の固定化を同時に行う新しい固化体作製技術の開発に取り組み、(1) 模擬廃棄物の合成と評価、(2) 脱水固定化技術の開発、(3) 放射線照射の影響評価、(4) 混合固化物の長期安定性評価を実施した。本研究の主な成果を以下に箇条書きで示す。

(1) 目的に合った模擬廃棄物を合成できた。

実際に作製されている作製プロセスを模擬した。公開情報に基づき比較した結果、物性値がよく一致した。作製した模擬廃棄物（模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS）を UoS に適宜、送付し、遅滞無く試験を実施できた。

(2) 水分含有量が低い CAP を開発し、水素ガス発生量が低いことを示した。

対象とした廃棄物は水分が多く含まれているため、それらを水と同等であると仮定すると、水の  $G_{\gamma}(H_2)$  は  $0.35 \pm 0.08$  molecules/100eV である<sup>23)</sup>のに対し、約 20wt.% の模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS を含有した CAP は  $0.04 \sim 0.06$  molecules/100eV と約 1/5 に低減できることを示した。脱水した場合の  $G_{\gamma}(H_2)$  は、 $0.02 \sim 0.03$  molecules/100eV であり、さらに約 1/2 に低減できることがわかった。このことから、対象廃棄物の貯蔵中の水素ガス燃焼リスクを低減する技術であると結論される。

(3) CAP 中への約 20wt.% の模擬廃棄物（模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS）の添加が RW、構造、 $G_{\gamma}(H_2)$  に及ぼす影響が低いことを示した。

模擬 CE、模擬 IS、模擬 CS の添加が CAP の物性に及ぼす影響が低いことから、実際の廃棄物においても影響が低いものと考えられる。

(4) 照射下で温度制御が可能であり、ガスを採取できる装置を開発した。

非照射下と照射下で CAP の加熱脱水を実施し、約 20 倍大きい線量率を持つ照射下においても、実現できることを明らかにし、脱水時に  $G_{\gamma}(H_2)$  が減少していくことを示した。

(5) Sr 及び Cl の固定化を調査するために浸漬試験及び電気加速溶出試験を実施し、脱水した CAP において、溶出量が低下することを明らかにした。

脱水した CAP 中の Sr 及び Cl はリン酸塩として閉じ込められ、溶出量が減少していった可能性がある。さらに、試験後の試料の構造分析を実施し、結晶構造は試験前のそれと比較して変化が無かったものの、非晶質相中に水が再度、取り込まれていくことがわかった。

平成 27 年度から平成 29 年度の間に実施したリン酸系固化体を用いた脱水固定化技術の開発に係る日英双方の成果に基づく共通見解として、リン酸系固化体を脱水する本技術は、対象核種の固定化、放射線の影響、固化体材料の強度及び安定性といった総合的な観点から、福島汚染水処理二次廃棄物の安定な長期貯蔵に適用できる可能性を有するものであることが結論された。また、

実用化に向けては、スケールアップに際して、脱水時の加熱方法や固化体サイズの調整に課題があることが明らかとなった。

この課題の解決には、スケールアップ時に見られるクラックや残存水分率増大等の原理的な解明、及びこれらの現象を抑制するような実規模工程に適した脱水技術の開発が必要であると考えられる。例えば、英国側のスケールアップ試験において用いたマイクロウェーブによる加熱脱水は、試料を一定温度で加熱することが困難であり、また局所的な加熱が突沸の要因にもなる。従って、スケールアップのためには一定温度で安定に加熱可能な脱水方法を検討すべきである。また水成分を効果的に外部に排出するためには、比表面積の増大や水蒸気の拡散経路を確保するための管の挿入等による方法の検討が有効と考えられる。脱水工程以外でも、日英双方の試験から、リン酸系固化体への骨材の添加により、スケールアップ時に見られるクラックが抑制される結果を得られている。このような骨材の添加は、実際の埋設に向けてさらに強度を増大させる手法としても有効であると考えられるため、骨材の添加による固化体の特性変化も検討すべきである。

福島第一原子力発電所に保管されている液体状の廃棄物を安全に長期貯蔵・処分するためには、固化体のマトリクス中に放射性核種及びハロゲンを固溶させ長期的に閉じ込め、かつできる限り水を含まない、作業員の操作性・安全確保に優れた固化処理技術開発を継続する必要がある、その工学的な規模における実証試験に向かうためのさらなる基礎基盤技術の確立が求められる。上記の課題を解決することにより、福島汚染水処理二次廃棄物の安定な長期貯蔵に適用可能な技術の確立に大きく貢献可能である。

## 参考文献

- 1) 廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議（第15回）資料3-7,  
[http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/150226/150226\\_01\\_3\\_7\\_02.pdf](http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/150226/150226_01_3_7_02.pdf)
- 2) 原子力規制委員会、核燃料物質又は核燃料物質によって汚染された物の第二種廃棄物埋設の事業に関する規則、平成二七年八月三十一日原子力規制委員会規則第六号
- 3) Sugama T. et al., “Calcium Phosphate Cements Prepared by Acid-Base Reaction,” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, 8, 2076-2087 (1992).
- 4) M. Ojovan, “Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies,” Woodhead Publishing Limited, London, pp. 293-338 (2011).
- 5) 東京電力株式会社, “放射性滞留水処理システムの概要について,” 平成23年6月9日,  
[http://www.tepco.co.jp/cc/press/betu11\\_j/images/110609g.pdf](http://www.tepco.co.jp/cc/press/betu11_j/images/110609g.pdf)
- 6) 東京電力株式会社, “福島第一原子力発電所における高濃度の放射性物質を含むたまり水の貯蔵及び処理の状況について（第9報）,” 平成23年8月24日,  
[http://www.tepco.co.jp/cc/press/betu11\\_j/images/110824b.pdf](http://www.tepco.co.jp/cc/press/betu11_j/images/110824b.pdf)
- 7) 野崎 義行, “最新の海水の元素組成表(1996年版)とその解説,” 日本海水学会誌, Vol. 51, No. 5, pp. 302-308 (1997).
- 8) 東京電力株式会社, “福島第一原子力発電所 放射性滞留水の回収・処理の取組み ～水処理（淡水化）の仕組み～”, 2011年11月5日の報道配布資料,  
[http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts\\_111105\\_01-j.pdf](http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_111105_01-j.pdf)
- 9) 東京電力株式会社, “多核種除去設備について,” 平成24年2月27日,  
[http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/120227\\_03k.pdf](http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/120227_03k.pdf)
- 10) 国際廃炉研究開発機構, 日本原子力研究開発機構, “汚染水処理二次廃棄物の放射能評価のための多核種除去設備スラリー試料分析,” 平成27年8月27日,  
[http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakut eam/2015/pdf/0827\\_3\\_4c.pdf](http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakut eam/2015/pdf/0827_3_4c.pdf)
- 11) 国際廃炉研究開発機構, 日本原子力研究開発機構, “汚染水処理二次廃棄物の放射能評価のための多核種除去設備スラリー試料分析,” 平成28年1月28日, [http://irid.or.jp/wp-content/uploads/2016/01/20160128\\_2.pdf](http://irid.or.jp/wp-content/uploads/2016/01/20160128_2.pdf)
- 12) 東京電力株式会社, “ボックスカルバート内の高性能容器蓋外周部のたまり水について,” 2015年4月22日, <https://www.nsr.go.jp/data/000104664.pdf>
- 13) 東京電力株式会社, “多核種除去設備のホット試験の実施状況と今後の対応について,” 平成25年5月17日, [http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/handouts/2013/images/handouts\\_130517\\_04-j.pdf](http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/handouts/2013/images/handouts_130517_04-j.pdf)
- 14) K. Irisawa, T. Taniguchi, M. Namiki, I. Garcia-Lodeiro, T. Osugi, T. Sakakibara, O. Nakazawa, Y. Meguro, H. Kinoshita, “Heat treatment of phosphate-modified cementitious matrices for safe storage of secondary radioactive aqueous wastes in Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant,” Proceedings of ICAPP 2017, 17618, Fukui & Kyoto, April 24-28 (2017).
- 15) V. Balek, J. Šubrt, J. Rouquerol, P. Llewellyn, V. Zelenák, I.M. Bountsewa, et

- al., “Emanation thermal analysis study of synthetic gibbsite,” J. Therm. Anal. Calorim. Vol. 71, 773-782 (2003).
- 16) 原子力規制庁, “廃棄物確認に関する運用要領,” 平成 26 年 3 月 1 日  
<http://www.nsr.go.jp/data/000028128.pdf>
- 17) Yuhei Fukuda et al., “Characterization of Carbonate Slurry generated from Multiple Radio-nuclides Removal System in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station,” Proceedings of ICAPP 2017, 17077, Fukui and Kyoto, April 24-28 (2017).
- 18) 齊藤裕司, 中根淳, 辻幸和, 藤原愛, “材料と配合の相違が電気化学的促進手法によるモルタルの変質性状に及ぼす影響,” 土木学会論文集, No. 564, Vol. 35, pp. 155-168 (1997).
- 19) 廣永道彦, 山本武志, 吉沢勇二, 小松進一, “各種試験法によるセメント硬化体の溶脱現象の評価\_その 1,” 液相分析, 土木学会年次学術講演会, pp. 507-508 (2002).
- 20) 山本武志, 廣永道彦, 吉沢勇二, 小松進一, “各種試験法によるセメント硬化体の溶脱現象の評価\_その 2 固相分析,” 土木学会年次学術講演会, pp. 509-510 (2002).
- 21) 山本武志, 廣永道彦, “セメント系人工バリア材料の長期性能評価に関する各種溶脱試験方法の適用性評価,” 電力中央研究所研究報告, U03071 (2003).
- 22) 橋本勝文, 横田弘, 佐々木亮輔, “長期にわたる水とおよび溶脱現象に伴うセメント硬化体特性の評価,” セメント・コンクリート論文集, Vol. 67, pp. 407-412 (2014).
- 23) 高橋賢臣, 藤田智成, “水素ガス発生に及ぼすセメント水和物試料中における水分の存在状態の影響,” 電力中央研究所研究報告, L11020 (2013).

Appendix

## **FINAL REPORT**

**Development of solidification techniques with minimised water content for secondary radioactive aqueous wastes in Fukushima**

**Ines Garcia-Lodeiro**

**Hajime Kinoshita**

[i.garcia-lodeiro@sheffield.ac.uk](mailto:i.garcia-lodeiro@sheffield.ac.uk)

**University of Sheffield**

**Department of Material Science and Engineering**

# INDEX

1. Reduction of water content in calcium aluminate cements with/without phosphate modification for alternative cementation technique.....**3**
2. Immobilization of secondary aqueous radioactive wastes in phosphate cements. Part I: Development of cementitious products.....**38**
3. Immobilization of secondary aqueous radioactive wastes in phosphate cements. Part II: Leaching behaviour.....**67**
4. Reduction in the water content in CAP cements using microwave technology.....**94**
5. Dimensional Effect on water reduction of phosphate modified CAC pastes (CAP cements).....**98**
6. Development of magnesium phosphate cements for nuclear waste immobilization.....**101**

# **1. REDUCTION OF WATER CONTENT IN CALCIUM ALUMINATE CEMENTS WITH/WITHOUT PHOSPHATE MODIFICATION FOR ALTERNATIVE CEMENTATION TECHNIQUE**

## ***Abstract***

Cementation of the secondary aqueous wastes from TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant is challenging due to the significant strontium content and radioactivity, leading to a potential risk of hydrogen gas generation via radiolysis of water content. The present study investigates the reduction of water content in calcium aluminate cement (CAC) with/out phosphate modification by a heat-treatment during the solidification. The reduction of water in the CAC was found restricted by the rapid formation of crystalline hydration phases, whereas the phosphate-modified system allowed the gradual reduction of water, achieving the reduction of 60 % water content at 95°C. Curing at 60-95°C also eliminated the significant cracks found at 35°C in the phosphate system. The possible difference in the amorphous products,  $\text{NaCaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  type at 35°C and  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  type at 60-95°C, may have contributed to the improvement in the microstructure together with the change in the pore size distribution.

## **1.1 INTRODUCTION**

### **1.1.1 Background**

The processing of contaminated water from Tokyo Electric Power Company (TEPCO) Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant results in a large amount of secondary aqueous wastes with a high strontium content and a significant radioactivity [1]. As a consequence of this radioactivity, their long-term storage faces the potential risk of not only leakage but also



explosion and fire due to the hydrogen gas originated from the radiolysis of water. To assure the safe storage of these wastes, they must be converted into a form that has a reduced risk of leakage as well as a minimised fire risk due to the hydrogen gas generation [2-3]. Conventionally, such wastes can be encapsulated in cement matrices based on the Portland cement (PC). However, if these secondary aqueous wastes are encapsulated using a conventional cementing process based on PC, the risk of hydrogen gas generation would remain, due to the radiolysis of the water intrinsically present in the cement matrix both in the pore solution and the hydrated products.

### **1.1.2 Focus of study**

In order to minimise the fire risk from the hydrogen gas generation and the risk of leakage, the proposed work aims to develop an alternative cementation technique with reduced water content for the safe storage of these secondary products. The cementation technique proposed in the present study is based on calcium aluminate cement (CAC) modified with phosphates (CAP) [4-8]. Differing from the traditional PC, which relies solely on the hydration to solidify [4-6], CAP systems set and hardened via an acid-base reaction between the CAC used as a base and the phosphate solution used as an acid [4]. Because the solidification does not rely solely on a hydration process, it may be possible in CAP to reduce the water content during solidification through a direct water removal by mild heating, once the water initially presented has served its purpose in providing sufficient fluidity to be cast.

The present study investigates the application of a heat-treatment during the solidification process of a CAC with/out phosphate modification to produce a cementitious material with reduced water content. The effects of temperature in the heat-treatment were studied with the

special focus on: the water content in the products; the reaction products formed in the systems; and the integrity of the microstructures.

### **1.1.3 Calcium aluminate cement (CAC)**

CACs have been reported to show potential advantages when used to encapsulate certain toxic and radioactive wastes [9-14]. The hydration of CAC cements at ambient temperatures initially produces hexagonal metastable phases, such as  $CAH_{10}$  and  $C_2AH_8$ , which will be converted with the time and temperature into the thermodynamically stable phases:  $C_3AH_6$  and  $AH_3$  [15-16]. Due to the higher density (thus, smaller volume) of the stable phases and the release of water, the conversion involves an increase in the porosity and loss of the mechanical strength that can cause a failure in the CAC structures [15-16]. Since CAC system will be heat-treated after preparation in the present study, the conversion can be avoided via direct formation of stable phases [15].

### **1.1.4 Modification of CAC by phosphates**

The addition of phosphates to CACs has been shown to be an effective way to avoid the conventional hydration of the systems [4, 17-21]. The acid-base reaction between the CAC and phosphates allows the formation of mixed crystalline and amorphous products, different from those found in the conventional CAC systems. The amorphous material produced in these systems is still under investigation [4, 17, 20-21]. While some authors identified the formation of a C-A-P-H gel [20, 21], others propose different types of hydrated amorphous phosphates and an alumina gel [4,17]. The resultant products can experience cracking [6], likely because of the significant exothermic reaction between the acidic phosphate solution and the basic CAC,

experiencing an initial expansion and a successive volume contraction. Micro cracks are not ideal for the application of radioactive waste encapsulation, as the increase in the surface area is known to increase the leaching rate of radionuclides [10].

## 1.2. EXPERIMENTAL

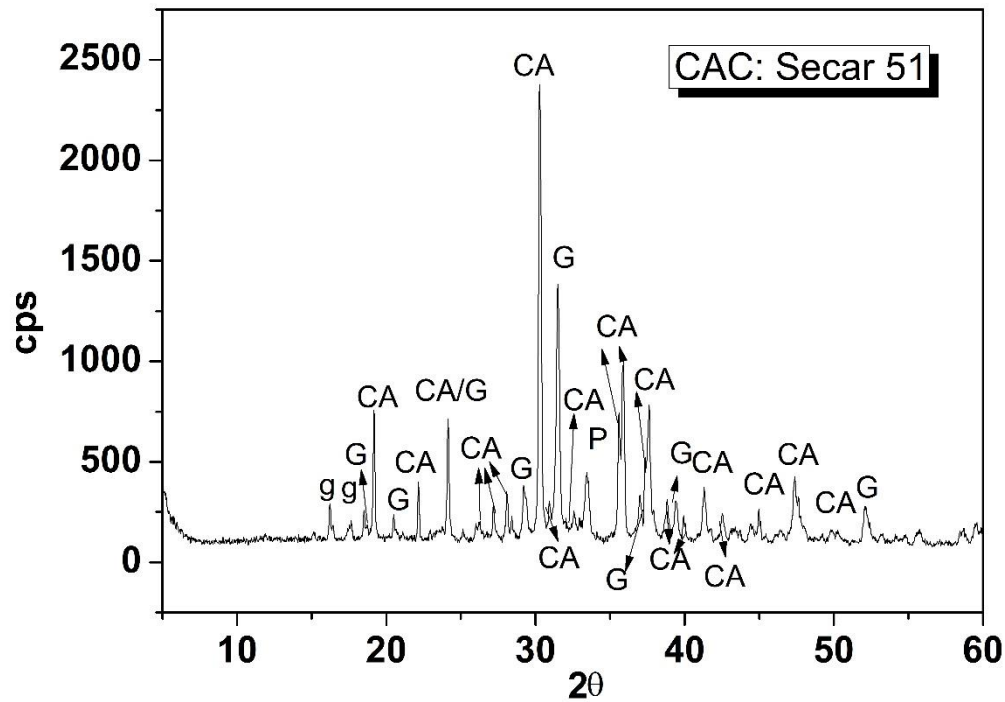
### 1.2.1 Materials

CAC (Secar 51, Kerneos) was used as the primary precursor, with the oxide composition analysed via X-Ray Fluorescence (Table 1). XRD pattern in Fig. 1 shows monocalcium aluminate (CA) as the major component, with secondary phases such as gehlenite (G) and perovskite (P). A trace of gibbsite (g) is also observed, which suggests that this cement has been slightly hydrated.

*Table 1. Oxide composition of Secar 51 (wt.%)*

Oxides	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O+ Na <sub>2</sub> O
wt.%	38.39	50.77	4.83	1.82	2.04	0.40	0.24	0.63

Reagent grade of a linear metaphosphate (NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 97%, Acros Organics, referred to as polyphosphate) and an orthophosphate (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O 99%, Acros Organics, referred to as monophosphate) were used as sources of phosphates. The latter was added to avoid the rapid setting caused by the reaction of polyphosphate and CAC [8].



**Fig. 1** XRD pattern for Secar 51; CA: Monocalcium Aluminate  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (PDF 70-0134); G: Gehlenite  $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSiO}_7))$  (PDF 35-0755); P: perovskite  $\text{CaTiO}_3$  (PDF 75-2100); g: Gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (PDF 12-0460)

### 1.2.2 Methodology

Two types of cement pastes were prepared; CAC cement, composed of 100 % Secar 51 without modification; and CAP cement, which contains additional 40 wt.% of sodium polyphosphate and 5 wt.% of sodium monophosphate (Table 2). All cement pastes were prepared with a water to cement ratio (w/c) of 0.35. For CAP cement, prior to the preparation of the paste, the phosphates were dissolved in distilled water using a roller mixer for 24 h at room temperature.

The phosphate solution was then added to the CAC clinker and hand mixed for 30 s, followed by 120 s of high shear mixing with a Silverson L4RT mixer at 2500 rpm. All samples exhibited a rapid development of rigidity, especially CAP samples.

*Table 2. Cement formulations (in grams) and curing conditions*

<b>System</b>	<b>Secar 51 (g)</b>	<b>Na(PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (g)</b>	<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (g)</b>	<b>Distilled water (g)</b>	<b>Curing Temperature</b>
<b>CAC35</b>	100	--	--	35	35°C
<b>CAP35</b>	100	40	5	35	
<b>CAC60</b>	100	--	--	35	60°C
<b>CAP60</b>	100	40	5	35	
<b>CAC95</b>	100	--	--	35	95°C
<b>CAP95</b>	100	40	5	35	
<b>CAC180</b>	100	--	--	35	180°C
<b>CAP180</b>	100	40	5	35	

Samples were cast in plastic centrifuge tubes or Teflon tubes in direct contact with the air without lid, to allow the evaporation of the water from the top surface exposed to the air. Systems were cured at 35°C, 60°C, 95°C or 180°C for 28 days. During the curing period, the sample weight was monitored. After 28 days, pastes were demolded and cut into 5 mm thickness using a slow saw and immersed in acetone for 3 days, then air dried and characterised.

Elemental composition of starting materials was determined by X-ray fluorescence (XRF), using radiation at an acceleration voltage of 100 kV and 800 mA current (Philips PW 1404/00/01). For the phase analysis, X-ray diffractograms (XRD) were obtained using a Siemens D5000 diffractometer with a copper source, scanning in the 2θ range 5–60° with a

step size of 0.02° at a rate of 1°/min. Thermogravimetric (TG) analysis was also performed with a Perkin Elmer Pyris 1, in an alumina crucible, heating from room temperature to 1000°C at 10°C/min, under flowing nitrogen. FTIR specimens were prepared by mixing 1 mg of the powdered sample with 200 mg of KBr and pressed into a thin disk. The prepared disks were tested in a Perkin Elmer FTIR Model 1600.

For the analysis of microstructure, mercury intrusion porosimetry (MIP) measurements were performed using Micrometrics Poresizer 9320 for the samples that had been dried by immersion in acetone followed by drying in a desiccator. Microstructural analysis was also performed using a JEOL JSM6400 scanning electron microscope (with an integrated Link ISIS EDX analyser) in backscattered electron (BSE) mode. Samples were prepared by mounting in epoxy resin, polishing the observation surface to 1/4 µm fineness using diamond paste. Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used to examine the elemental distribution in the cement samples.

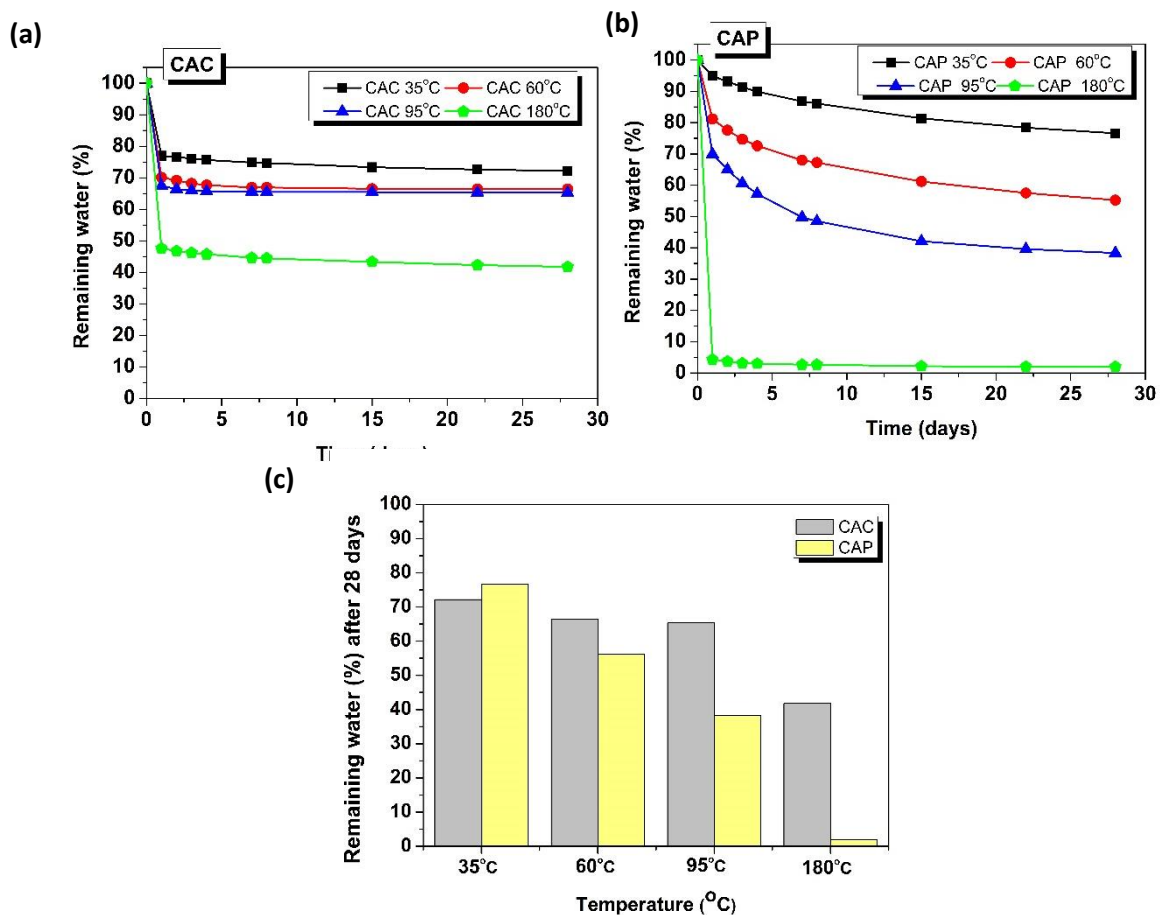
### **1.3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### **1.3.1 Reduction of water at different curing temperatures**

##### *1.3.1.1 Reduction of water content*

The weight of samples decreased during the curing period at all temperatures both in the CAC and CAP systems. Assuming these weight losses represent the evaporation of water, the amount of water content remaining in each system was estimated as shown in Figs. 2(a) and 2(b), in % relative to the corresponding original water contents. As expected, the amount of water content remaining in both systems decreased with the increasing in the curing

temperature, but the behaviour of these systems were significantly different. The reduction of water content in the CAC cements mostly took place during the first 24 hours, and little reduction in the water content was observed after this period. On the other hand, in the CAP cements, more gradual loss of water content continued for 28 days, although it appeared to have slowed down towards later stage of the curing period. In general, the water content can be reduced in a larger extent in the CAP cements than in CAC, and this becomes more significant at higher temperature as summarised in Fig. 2(c). It should be noted that the CAP system cured at 180 °C have lost practically all its water content within 1 day of curing. These water reduction in the CAC and CAP systems and their effects on the materials are further analysed and discussed in the following sections.



**Fig. 2** Remaining water content during the curing period in (a) CAC cements (b) CAP cements, and (c) summary of remaining water in CAC and CAP systems after 28 days

### 1.3.1.2 Behaviour of water in CAC under curing conditions

As previously discussed, the reduction of water seems to become slow and steady after 24 hours in the CAC. Based on the one dimensional diffusion, the quantity of water (Q), escaped from the samples during the slow removal period, can be evaluated by integrating the water passing through the top surface of the samples during the curing period (t) as shown in Eq. 1 [22].

$$Q = \int_0^t C_s \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} dt = 2C_s \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \quad (1)$$

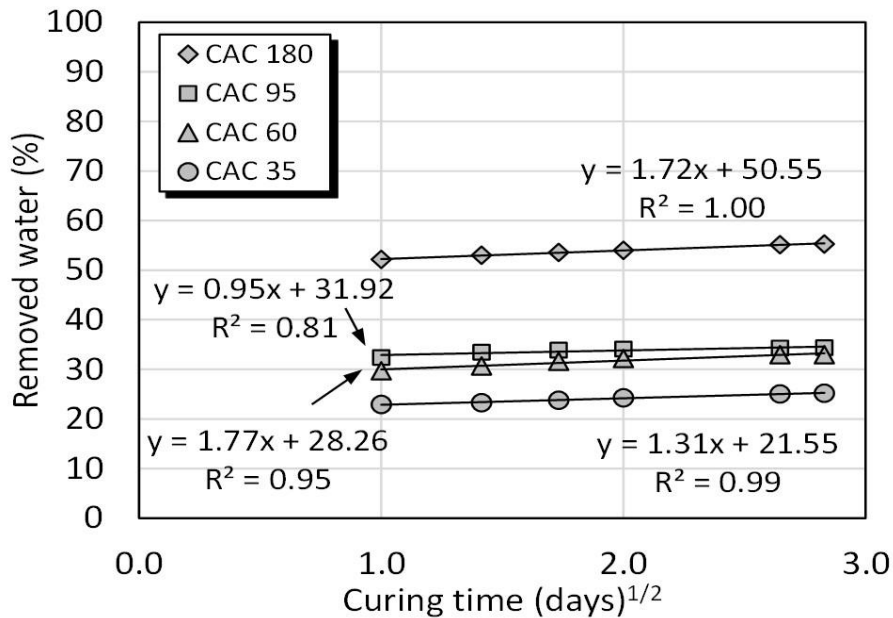
where  $C_s$  is the concentration of water at the sample surface, which can be assumed to be constant, especially at the earlier stage of the slow removal period. Diffusion constant (D) is also assumed to be constant. Equation 1 can be further rearranged into Eq. 2.

$$Q = \left(\frac{2C_s D^{1/2}}{\pi^{1/2}}\right) t^{1/2} \quad (2)$$

Based on the data shown in Fig. 2, the quantity of water (Q) removed from the sample is plotted against the square root of time ( $t^{1/2}$ ) in Fig. 3 for 1-8 days of curing (at the earlier stage of the slow removal period). According to Eq. 2, the gradient of the data plotted in Fig. 3 should provide the information linked to the diffusion coefficient. The gradient increases when the curing temperature changed from 35°C to 60°C, reflecting the higher diffusivity of water at an increased temperature. However, the gradient decreases when the curing temperature changed from 60°C to 95°C, which implies that the diffusivity of water is lower in the CAC95 than that in CAC60. In addition, the lower accuracy in fitting ( $R^2=0.81$ ) suggests that diffusivity of water in the CAC95 in this period is not constant. Thus, the overall process may be influenced also by the other factors such as the concentration of water at the surface and the microstructural



development in the material, and these influence become significant at 95°C. The diffusivity of water becomes higher again at 180°C probably because of the involvement of water vapour at this temperature.



**Fig. 3** Amount of removed water from CAC samples during 1- 8 days of curing, plotted against square root of curing time.

### 1.3.1.3 Behaviour of water in CAP under curing conditions

The quantity of water removed from the CAP samples during the 1-8 days of curing is also plotted against the square root of time in Fig. 4 based on the data shown in Fig. 2. The gradients of the data are much larger at 35, 60 and 95°C compared with the corresponding CAC samples, indicating enhanced removal of water in the CAP systems. The high accuracy in fitting (R<sup>2</sup> values) in these data also suggests that the diffusion is the dominant process of the water removal in the system. The CAC180 indicates a very different behaviour because only negligible amount of water was remaining in the system at this stage. It is noticeable that the

gradient of the data gradually increases from 35 to 95 °C. Based on Eq. 2, the gradient of the plots in Fig. 4 can be defined as Eq. 3.

$$(\text{gradient}) \equiv \left( \frac{2C_s D^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right) \quad (3)$$

Correlation between the diffusion coefficient (D) and the temperature (T) can be empirically expressed by Eq.4, using the diffusion coefficient at 1/T=0 (D<sub>0</sub>) and the activation energy (E) [22].

$$D = D_0 \exp \left\{ \frac{-E}{RT} \right\} \quad (4)$$

From Eqs. 3 and 4,

$$(\text{gradient})^2 = \frac{4C_s^2 D}{\pi} = \frac{4C_s^2 D_0}{\pi} \exp \left\{ \frac{-E}{RT} \right\} \quad (5)$$

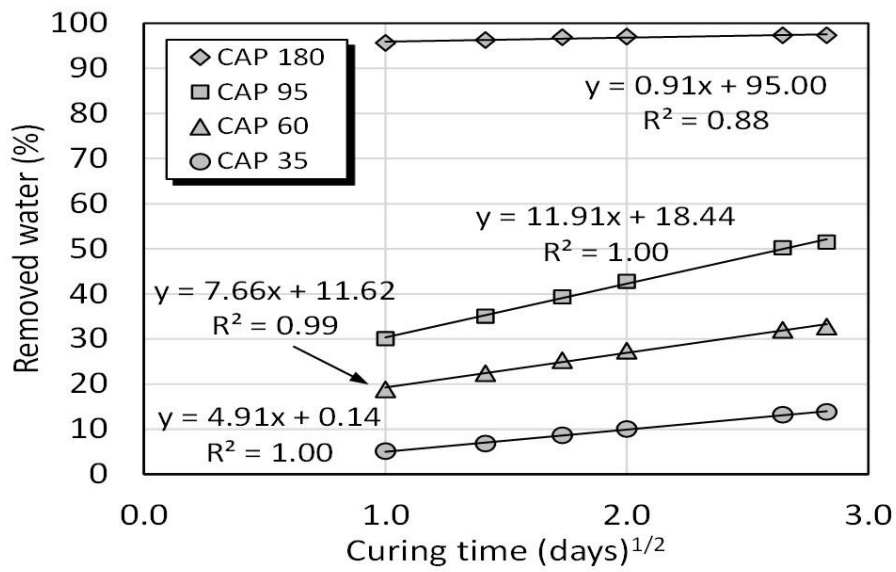
$$\therefore \ln(\text{gradient})^2 = \ln \left( \frac{4C_s^2 D_0}{\pi} \right) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

The natural logarithm of (gradient)<sup>2</sup> are plotted against 1/T in Fig. 5. Comparing the plot with Eq. 6, followings are obtained.

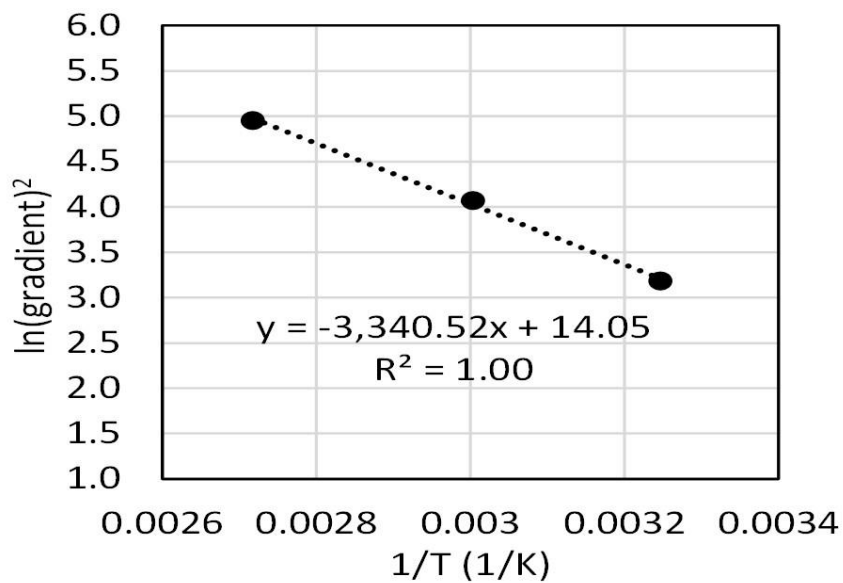
$$\ln \left( \frac{4C_s^2 D_0}{\pi} \right) = 14.05 \quad (7)$$

$$-\frac{E}{R} = -3340.52 \quad (8)$$

Therefore, the activation energy for the water diffusion in CAP system is estimated as E=27.77 kJ/mol under the condition investigated.



**Fig. 4** Amount of removed water from CAP samples during 1- 8 days of curing, plotted against square root of curing time.

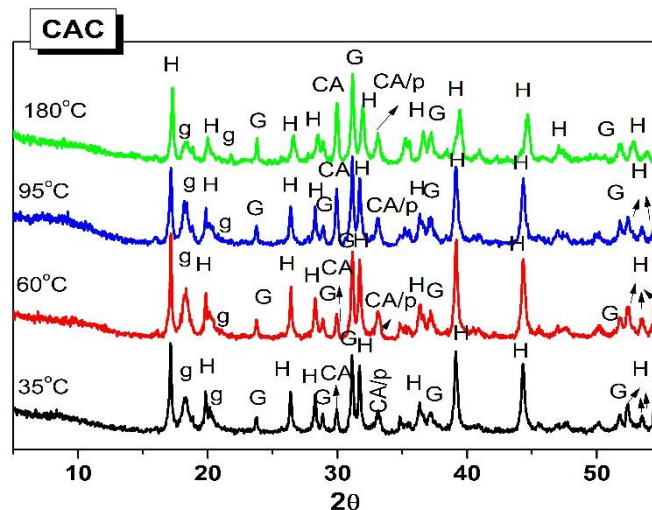


**Fig. 5** Natural logarithm of (gradient)<sup>2</sup> obtained from the data of water removal in CAP samples at 35, 60 and 95 °C, plotted against 1/T.

### 1.3.2 Effects of water reduction on product phases

#### 1.3.2.1 Product phases in CAC system

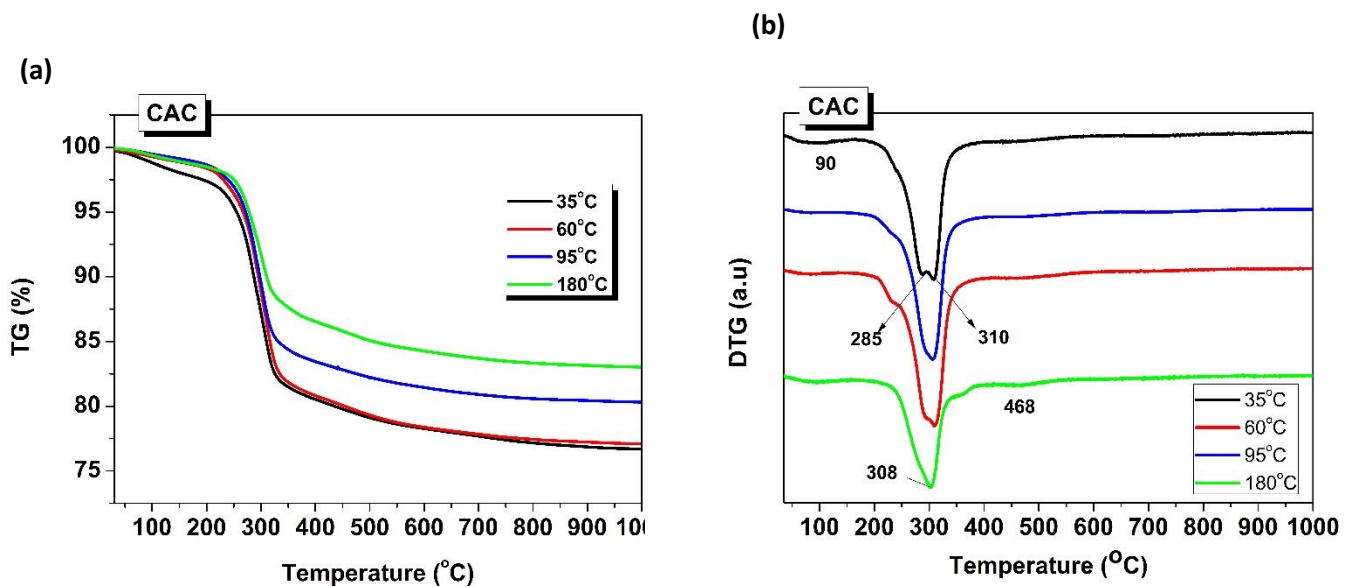
The X-ray diffractograms for CAC cements after 28 days of curing period are shown in Fig. 6. The CAC cements indicated a conventional hydration, but to produce only stable phases: hydrogarnet (H:  $C_3AH_6$ ) and gibbsite (g:  $AH_3$ ). As samples have been cured at temperatures of  $\geq 35^\circ C$ , metastable phases ( $CAH_{10}$  and  $C_2AH_8$ ) were not detected [23]. Therefore, water is retained in the system mainly as a part of  $C_3AH_6$  and gibbsite  $AH_3$ . The peaks corresponding to the unreacted clinker phases (C: CA, G: gehlenite and P: perovskite) are also observed in the diffractograms. The peaks for CA appear more intense in the samples cured at  $95^\circ C$  and  $180^\circ C$ , suggesting that the water in these systems was able to evaporate faster at these temperatures, and therefore, less water was available to react with CA.



**Fig. 6** X-ray diffractograms for CAC cements cured at different temperatures for 28 days in an open system. CA: Monocalcium aluminate  $CaAl_2O_4$  (PDF 70-0134), P: perovskite  $CaTiO_3$

(PDF 75-2100), G: gehlenite  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$  (PDF 35-0755), H: hydrogarnet  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) (PDF 02-1124); g: gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (PDF 12-0460)

The XRD analysis can be supported by TG and differential thermogravimetric (DTG) data shown in Fig. 7. CAC cements show several weight loss events emphasised in DTG curves; *i*) a weak peak at 90°C (mainly in sample cured at 35°C) associated with the loss of free water and a possible dehydration of an alumina gel ( $\text{AH}_3$  gel) [23, 24]; *ii*) a strong peak at 309°C with a shoulder at 285°C, for the decomposition of hydrogarnet and the dihydroxylation of gibbsite respectively [24]; and *iii*) a weak signal located around 468°C that could correspond to the decomposition of a poorly crystallised  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ . The formation of this phase is usually associated with the dehydration of the alumina gel at high temperature [24].



**Fig. 7** (a) TG and (b) DTG curves for CAC cements cured at 35, 60, 95 and 180°C for 28 days

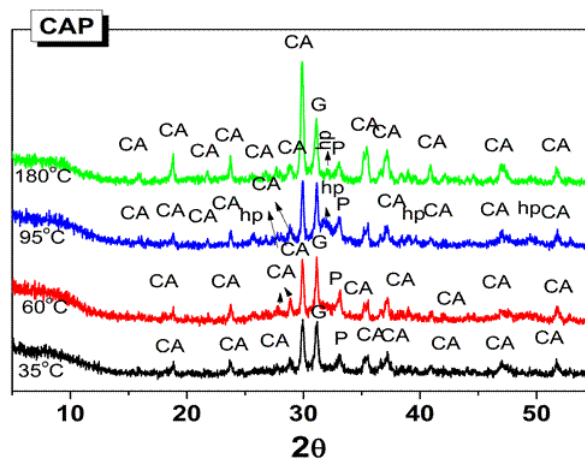
The TG and DTG data indicate that the stable hydrate phases  $C_3AH_6$  and  $AH_3$  do not dehydroxylate and release water below  $180^\circ C$ . This explains the weight reduction behaviour of CAC system during the curing period. In the initial stage of curing, the hydration of the cement and the evaporation of the free water take place simultaneously, and this stage seems to complete within 24 hours (Fig. 2a). Once stable  $C_3AH_6$  and  $AH_3$  are formed, only small amount of free water (0.6~1.5 %) can diffuse out of the hardened system at the curing temperature examined, as the majority of the remaining water is already forming a part of  $C_3AH_6$  or  $AH_3$ .

It should be noted that the weight loss in the TG data represent the amount of water existed in the system mainly as the hydrate phases, whereas the content of remaining water previously shown in Fig. 2 includes the water presented both as the free water and the hydrate phases. When CAC60 and CAC95 are compared, the total amount of remaining water is similar in these systems (Fig. 2), but CAC60 is slightly more hydrated (Fig. 7), and thus, CAC95 must have free water slightly more trapped in the system. This may be related to the lower diffusivity of water in CAC95 discussed previously. Similarly, when CAC35 and CAC60 are compared, the level of hydration is similar in both systems according to Fig. 7, but CAC35 retain free water significantly more, and thus the total content of water is larger (Fig. 2).

#### *1.3.2.2 Product phases in CAP system*

CAP samples had very different XRD results from the CAC systems as shown in Fig. 8. Neither hydrogarnet nor gibbsite were detected, and only the decrease in the intensity of clinker phases (in particular CA) was observed. XRD data also shows a hump located at  $25-35^\circ 2\theta$  associated

with the precipitation of amorphous products [8]. Such a behaviour of CAP cements has been reported previously only for the systems cured in the closed system, at lower temperatures [4-6]. The obtained results revealed the similar behaviour of CAP cements in an open system at elevated temperatures. However, less clinker phases appear to be reacting at higher temperatures, most likely due to the loss of the water in the open system.



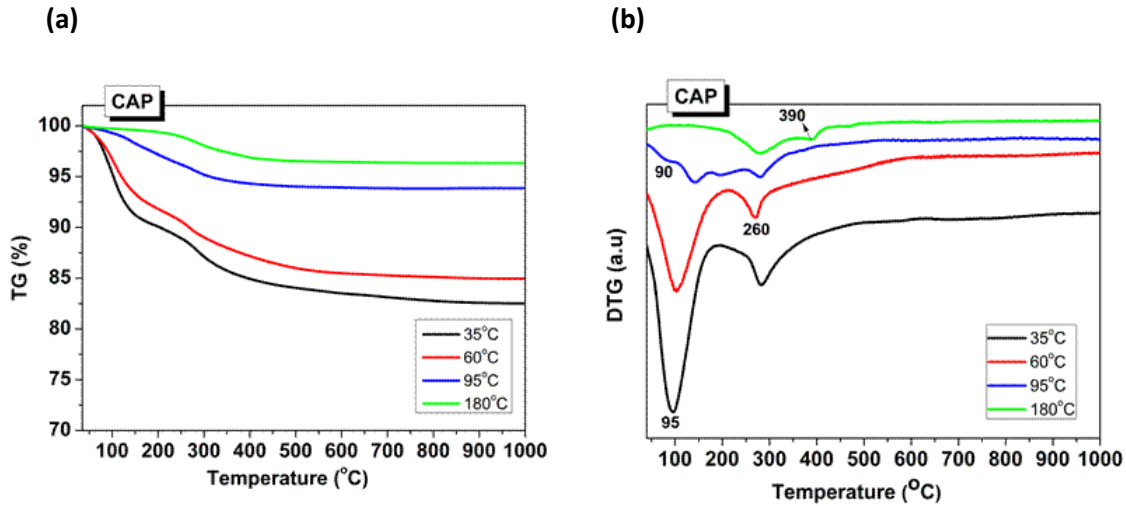
**Fig. 8** XRD diffractograms for CAP cements cured at different temperatures for 28 days in an open system. , CA: Monocalcium aluminate  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (PDF 70-0134); P: perovskite  $\text{CaTiO}_3$  (PDF 75-2100); G: gehlenite  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$  (PDF 35-0755) hp: Hydroxylapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (PDF 01-074-9769)

The major difference from the previous studies on CAP in the literature is the formation of hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) at 95°C and 180°C that appears to be poorly crystallised. The presence of this phase is more prominent in the sample cured at 95°C. A higher temperature appears to favour the formation of hydroxyapatite but the presence of water seems equally important. Only a negligible amount of water was remaining in the CAP180 (Fig. 2), and the formation of hydroxyapatite appears to be limited.

TG and DTG curves for CAP cements are shown in Fig. 9. While the CAC system (Fig. 7) experienced principal weight losses over the range of 200–360°C, the CAP systems exhibited the majority of weight loss in the range of 50–200°C, with an additional weight losses at 230–350°C. DTG curves indicates that the principal weight loss event at 50–200°C decreases with the increase of the curing temperature and practically disappears in the sample cured at 180°C. This could correspond to the loss of free water, as well as the dehydration of the amorphous phases previously detected in the similar systems [20, 21]. The amorphous phases formed in the CAP samples can be an AH<sub>3</sub> gel, a C-A-H gel or a C-A-P-H gel according to the previous studies [20-21]. They could also be a calcium phosphate hydrate salts such as Ca<sub>x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>·nH<sub>2</sub>O or Na<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>r</sub>·nH<sub>2</sub>O [25]. For example CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O is known to dehydrate in two steps at 150°C and 210°C [26-27], which shows a reasonable match with the data for CAP95. A similar amorphous salt could be present in the system. The small weight of loss in the region of 230–350°C may be due to the dehydroxylation of gibbsite [24] presented in a small amount or in a poorly crystallised form since this phase was not positively detected in the XRD.

The sample cured at 180°C showed an additional weight loss event at 390°C which, according to the literature, could correspond to the decomposition of a sodium calcium phosphate salt (NaCaPO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O) [28]. This phase was considered to be one of the precursors for hydroxyapatite [28]. Although observed in the XRD (Fig. 8), no weight loss events were identified directly associated with the hydroxyapatite decomposition in the DTG curves as it decomposes at above 1000°C as: Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> → 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CaO + H<sub>2</sub>O [29-31].





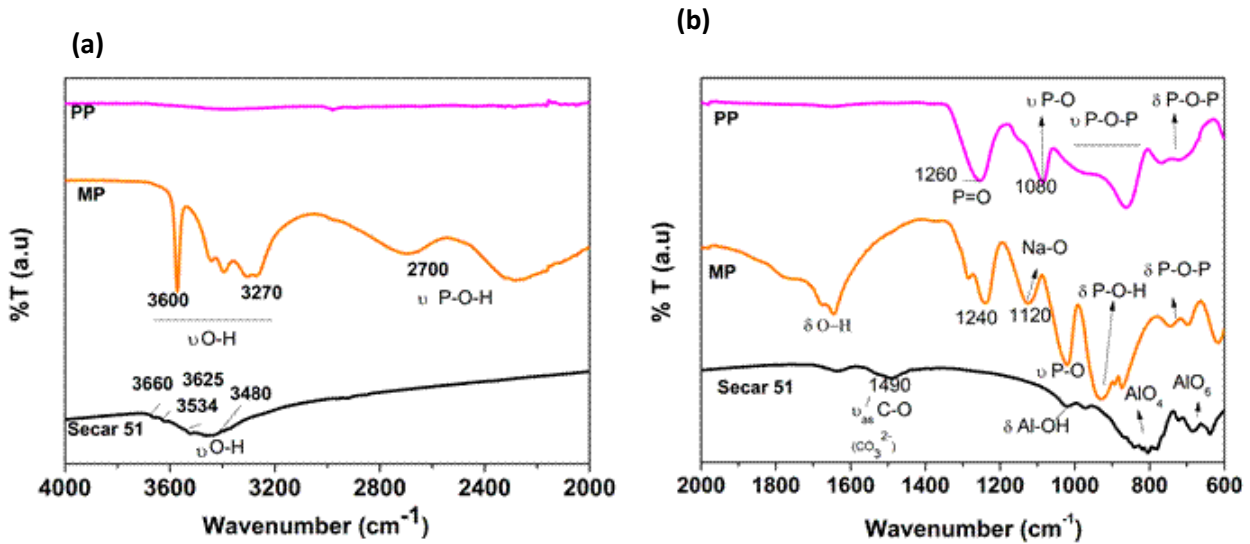
**Fig. 9 (a)** TG and **(b)** DTG curves for CAP cements cured at 35, 60, 95 and 180°C for 28 days

### 1.3.3 Amorphous calcium phosphate phase

#### 1.3.3.1 FTIR analysis of raw materials

Figure 10 shows the FTIR spectra for the raw materials, Secar 51, sodium monophosphate (MP) and sodium polyphosphate (PP). The most obvious signals on Secar 51 are the absorption bands in the region of 850–650  $\text{cm}^{-1}$ . The bands at 840, 808 and 784  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the stretching vibrations ( $\nu$ ) of Al-O in  $\text{AlO}_4$  groups (manly clinker CA [21]), while the bands at 720, 680, 640 and 568  $\text{cm}^{-1}$  are associated with those in  $\text{AlO}_6$  groups [32-34] (usually hydration products  $\text{AH}_3$  and  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ). Typical asymmetrical stretching vibration ( $\nu_{\text{as}}$ ) bands of O-H in  $\text{AH}_3$  are also observed at 3700–3000  $\text{cm}^{-1}$ , with bending vibration ( $\delta$ ) of OH groups in  $\text{AH}_3$  at 1020  $\text{cm}^{-1}$ , in addition to the trace of  $\nu_{\text{as}}$  O-H associated with  $\text{C}_3\text{AH}_6$  at 3660  $\text{cm}^{-1}$  [33-34], corroborating that the cement was slightly hydrated. The spectrum also shows a weak band

located at  $1490\text{ cm}^{-1}$  attributed to the  $\nu_{\text{as}}\text{ C-O}$  in  $\text{CO}_3^{2-}$ , indicating that the cement is slightly carbonated.

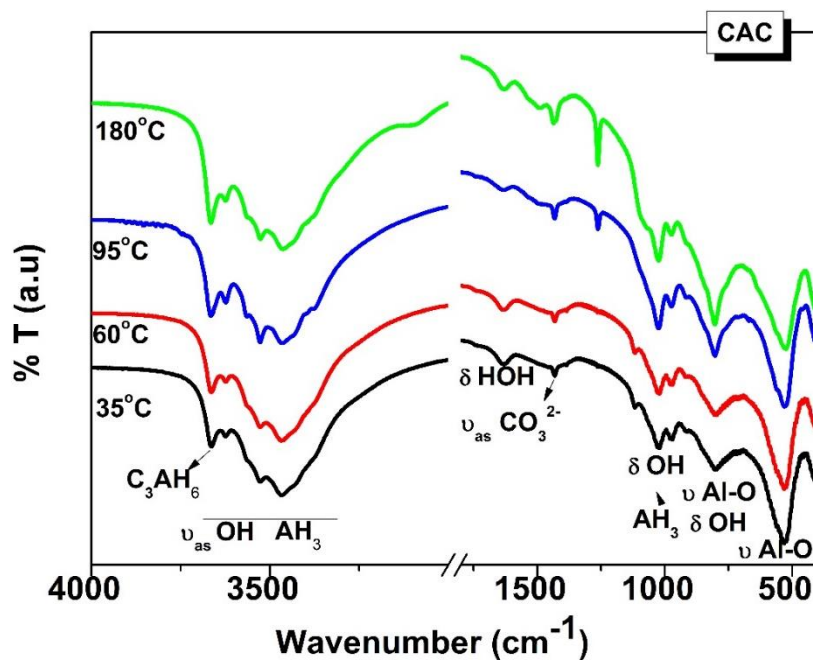


**Fig. 10** FTIR spectra of Raw materials, Secar 51, sodium monophosphate (MP) and sodium polyphosphate (PP): **(a)** from  $4000$  to  $2000\text{ cm}^{-1}$  and **(b)** from  $2000$ - $600\text{ cm}^{-1}$

Sodium monophosphate, which is an orthophosphate, shows absorption bands for  $\nu_{\text{as}}\text{ O-H}$  ( $3600$ – $3200\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu\text{ P-O-H}$  ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu\text{ P=O}$  ( $1240\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Na-O}$  ( $1120\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu\text{ P-O}$  in  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $1100$ – $1030\text{ cm}^{-1}$ ), and  $\delta\text{ P-O-H}$  ( $990$ – $850\text{ cm}^{-1}$ ). Sodium polyphosphate shows absorption bands for  $\nu\text{ P=O}$  ( $1260\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu\text{ P-O}$  ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu\text{ P-O-P}$  stretching mode ( $980$  and  $864\text{ cm}^{-1}$ ), and a region of double absorption band for  $\delta\text{ P-O-P}$  mode ( $760$ – $720\text{ cm}^{-1}$ ) [17,35-38].

### 1.3.3.2 FTIR analysis of CAC samples

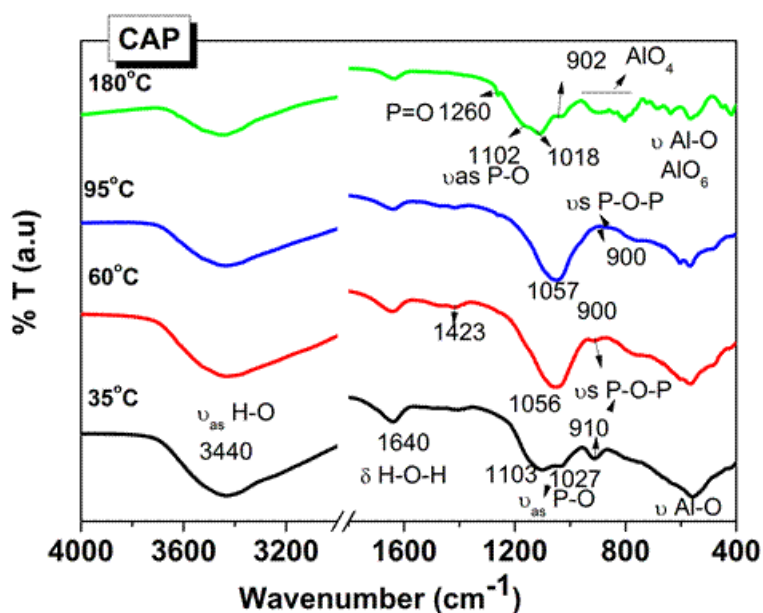
Hydrated CAC samples (Fig. 11) had very similar spectra among them regardless of the curing temperature, but indicated a significant change from the anhydrous Secar 51 (Fig. 10); all spectra show a broad and intense absorption band in the region of 3700–3000  $\text{cm}^{-1}$  as the result of the overlapping bands of  $\nu_{\text{as}}$  O-H in  $\text{AH}_3$  (3620, 3530, 3450  $\text{cm}^{-1}$ ) and  $\text{C}_3\text{AH}_6$  (3670  $\text{cm}^{-1}$ ) with broad absorption bands ( $\nu_{\text{as}}$  O-H) of water [33-34]. The band of a medium intensity at ~1630  $\text{cm}^{-1}$  is associated with  $\delta$  H-O-H in  $\text{H}_2\text{O}$ . The bands located at 1020, 975, 920 and 800  $\text{cm}^{-1}$  correspond to  $\delta$  O-H in  $\text{AH}_3$ , with the  $\nu$  Al-O bands of unreacted Secar 51 overlapping at 800  $\text{cm}^{-1}$ . The strong band located at ~545  $\text{cm}^{-1}$  is associated with the  $\nu$  Al-O in hydrogarnet [34], which shows a significant increase compared with unhydrated Secar 51 (Fig 10). A weak signal at ~1430  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to  $\nu_{\text{as}}$  C-O in  $\text{CO}_3^{2-}$  groups [33-34], indicating a small degree of carbonation.



**Fig. 11** FTIR spectra of CAC cements cured at different temperatures ( 35, 60, 95 and 180°C)

### 1.3.3.3 FTIR analysis of CAP samples

FTIR spectra of CAP samples (Fig. 12) confirm that the products formed are different from those found in CAC samples (Fig. 11), but share some features with the CAC system: a broad absorption band located in  $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  peaking at  $3440\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the  $\nu_{\text{as}}$  O-H in water, and the band for  $\delta$  H-O-H in  $\text{H}_2\text{O}$  observable at  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. 12** FTIR spectra of CAP cements cured at different temperatures ( 35, 60, 95 and 180°C)

CAP35 shows its main absorption band located at  $\sim 1103\text{ cm}^{-1}$ , with a shoulder at  $1027\text{ cm}^{-1}$ . The appearance of these signals reveals the formation of orthophosphate groups ( $\text{PO}_4$ ) [17], but different from those in the raw materials, which can be confirmed by the disappearance of the band located at  $1260\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 10). Orthophosphates usually have strong and broad

absorptions in 1150–1000  $\text{cm}^{-1}$  [35-38]. The band at 1110  $\text{cm}^{-1}$  was previously reported for the formation of a sodium calcium orthophosphate hydrate salt  $\text{NaCaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (SCOP salt) [17], and this type of product appears to be presented in CAP35 sample.

In the samples cured at 60°C and 95°C, the main absorption band is slightly shifted towards lower wavenumber ( $\sim 1056 \text{ cm}^{-1}$ ), suggesting that the type of phosphate formed is likely different from that in CAP35. This band can be assigned to the  $\nu_{\text{as}}$  P-O bonds and could be related to a poorly crystallised hydroxyapatite detected by XRD in Fig. 3 (b) [35-37]. A well crystallised hydroxyapatite usually shows three absorption bands at around 1070, 1040 and 960  $\text{cm}^{-1}$  [4-5,39]. This band at 1056  $\text{cm}^{-1}$  may also be associated with an amorphous dibasic calcium phosphate  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , which has been previously identified in a similar system, showing its main band at 1060  $\text{cm}^{-1}$  [40]. This phase has been shown to be another precursor phases of hydroxyapatite [38]. An amorphous  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  could potentially coexist with the poorly crystallised hydroxyapatite.

For CAP180, the main band is located around 1102  $\text{cm}^{-1}$  and 1018  $\text{cm}^{-1}$ . This is similar to the CAP35 and could be due to the formation of  $\text{NaCaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  as also discussed in TG data (Fig. 9). However, differing from CAP35, a weak peak at 1260  $\text{cm}^{-1}$  associated with P=O bonds in raw materials is observed, confirming the presence of the unreacted raw materials. Two groups of bands at 900-800  $\text{cm}^{-1}$  and 700-600  $\text{cm}^{-1}$  are also detected, most-likely associated with the Al-O groups in  $\text{AlO}_4$  and in  $\text{AlO}_6$  respectively, also attributed to the unreacted clinker phase. As consequence of the fast evaporation of the water at above 100°C, the amount of unreacted Secar 51 appears to be greater in this sample.

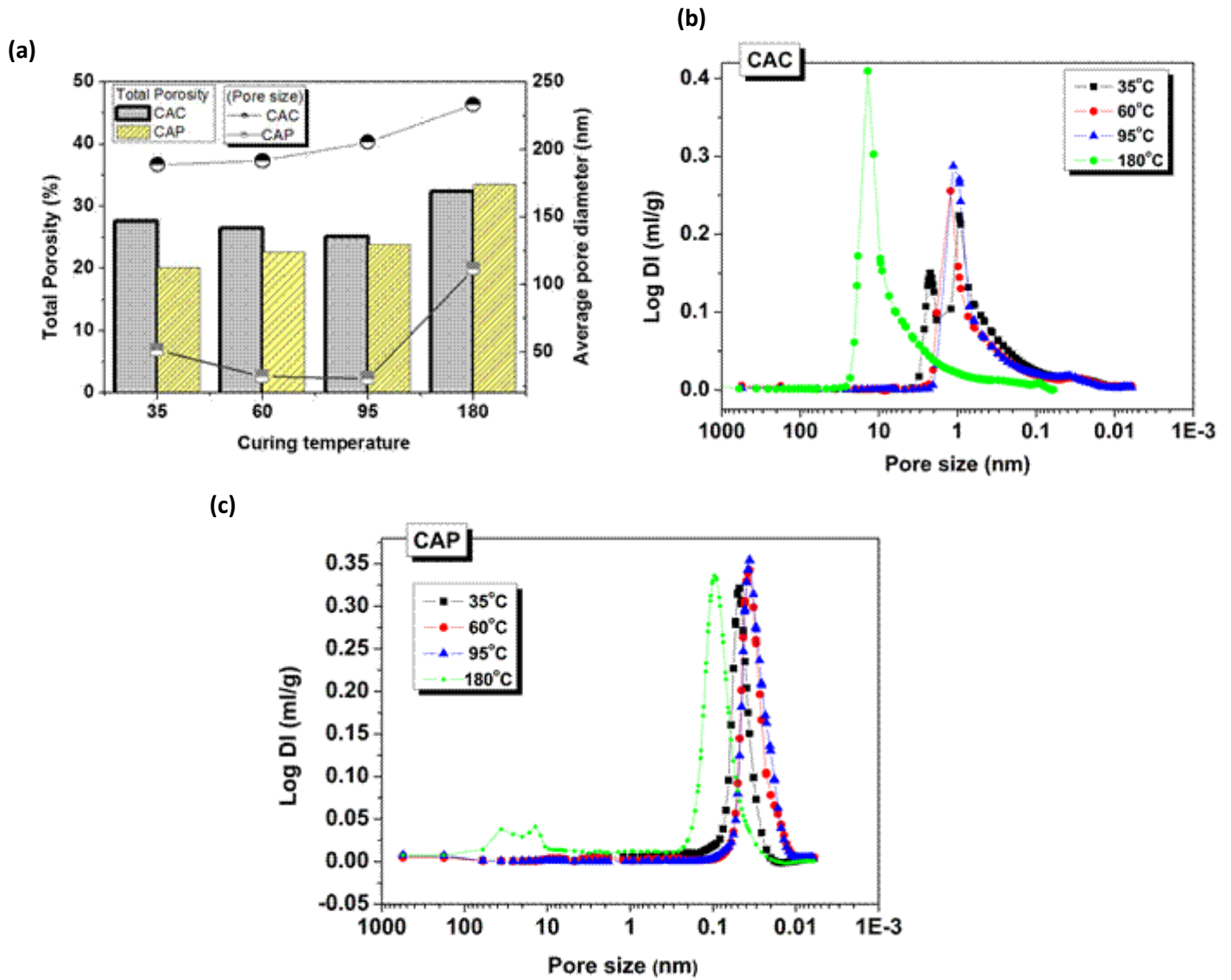
These results suggest that different types of amorphous phosphate salts can form as a result of the reaction between the phosphate species and the  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the CAP system, depending on the curing condition. A certain level of temperature and water content appear to favour the formation of amorphous  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$  type product. In the other conditions, when the temperature is low ( $35^\circ\text{C}$ ), or when the most of the water content is lost ( $180^\circ\text{C}$ ), the system prefers amorphous  $\text{NaCaPO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$  type product. Both the amorphous  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaCaPO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$  type products are likely to co-exist with a poorly crystallised hydroxylapatite, as Sugama et al. observed the evolution of these two phases to hydroxylapatite under thermal treatments [4,5,17]. It should be also noted that the absorption at  $700\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  is significant in those cured at  $35, 60, 90^\circ\text{C}$ , showing the presence of  $\text{AlO}_6$  group. Together with the TG data (Fig. 9), it suggests that the aluminium has an  $\text{AH}_3$ -like environment in these reaction products. This is in accordance to the studies by Sugama et al. [4,5,17]. It is, however, difficult to clarify whether this is a separate  $\text{AH}_3$  phase or a part of the amorphous phosphate phases identified above. A close proximity of aluminium with phosphorus, and a potential incorporation of aluminium in the phosphate phase have been reported for a similar system [21].

### **1.3.4 Effects of water reduction on microstructures**

#### *1.3.4.1 Porosity of CAC and CAP*

The total porosity and the average pore size diameter of CAC and CAP systems are shown in Fig. 13(a). The tested samples indicated a similar level of porosity, but a significantly higher porosity in the samples cured at  $180^\circ\text{C}$  for both systems, due to the significant loss of water content at this temperature. In the CAC cements the porosity tends to decrease with the increasing of the curing temperature up to  $95^\circ\text{C}$ , whereas the CAP cements indicated an

opposite trend. The average pore diameter in the CAP cements is much smaller than that in CAC cements.



**Fig. 13** MIP data of CAC and CAP systems: (a) Total porosity (%) and average pore diameter, (b) Pore size distribution for CAC cements, (c) Pore size distribution for CAP cements

The pore size distribution for CAC and CAP cements are shown in Figs. 13(b) and 13(c) respectively, where the smaller pore size in the CAP cements is easily observable. The CAC cement cured at 35, 60 and 90°C indicated the largest distribution of pores around 1 nm, whereas the largest distribution of pores was at 10-20 nm for 180°C. The CAP cements also indicated a similar shift of the pore size distribution for 180°C, but in a smaller scale. The CAP system also indicated a significant pore distribution additionally in the range of 10-100 nm when cured at 180°C. It is also noticeable in the CAP system that the pore size distribution slightly shifts towards smaller size for 60 and 90°C compared with 35°C.

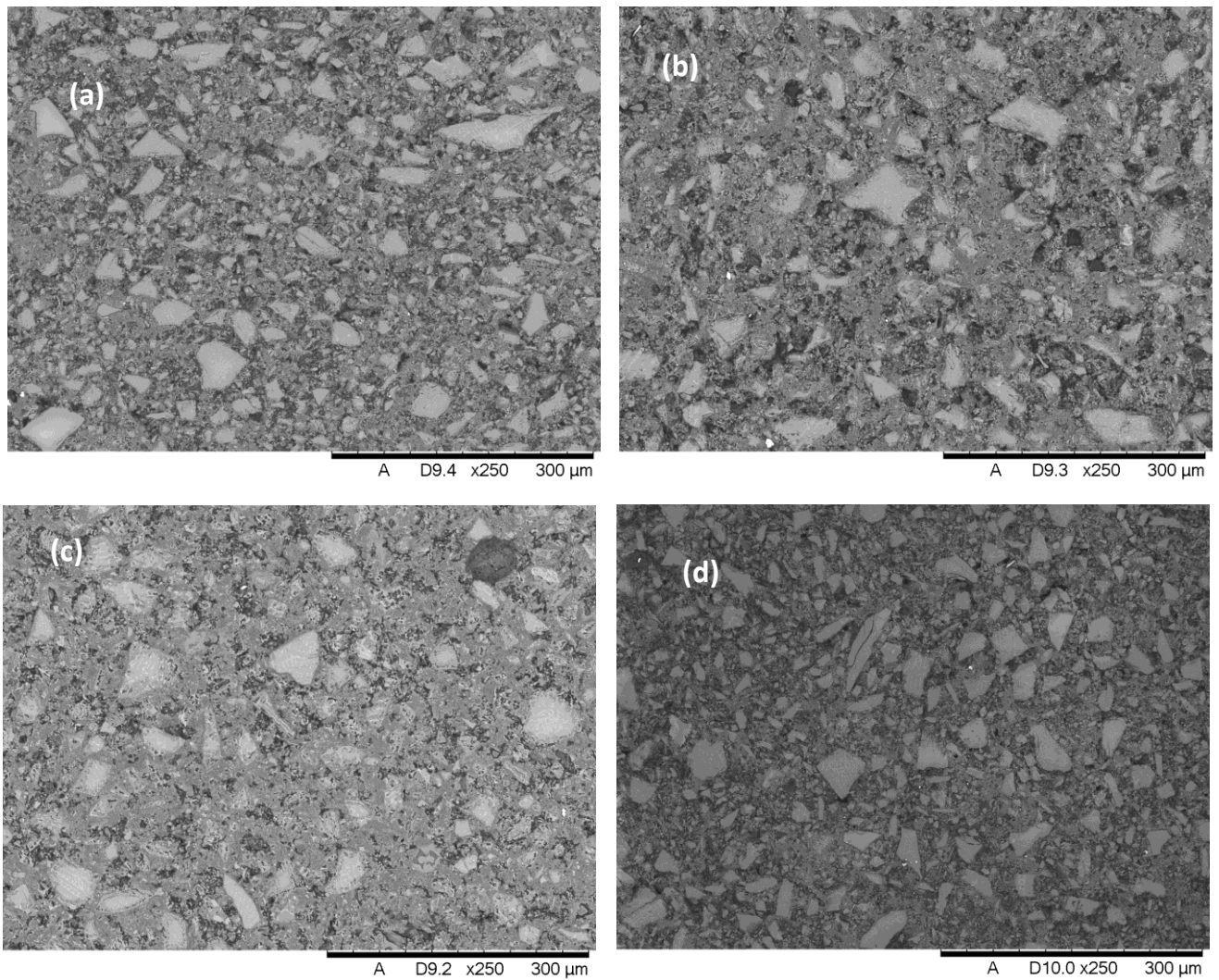
#### *1.3.4.2 Microstructures of CAC and CAP*

Backscattered electron (BSE) images for CAC cements are shown in Fig. 14. All CAC samples had similar microstructures, with unreacted (or partially reacted) CAC clinker shown as angular particles in a lighter grey surrounded by porous matrix. This is reasonable because the different curing temperatures (35, 60 and 95 °C) resulted in a similar level of water reduction, with 65-70 % of the original water content (Fig. 2(b)). Even at 180°C, 40% of water remained in the system, suggesting a significant amount of hydration products were formed in the system.

As shown in Fig. 15, the microstructure of the CAP cements is very different from that of the CAC cements. The unreacted (or partially reacted) CAC clinker particles are surrounded by a dense matrix (dark grey area) with little microporosity, which agrees with their smaller pore size observed in the MIP results. Another feature of the CAP system is the presence of large spherical pores with a diameter ranging from 100 µm to 1 mm. Some of the examples are observable in Fig. 15. Significantly large pores (> 2 mm) are not detectable by MIP. The

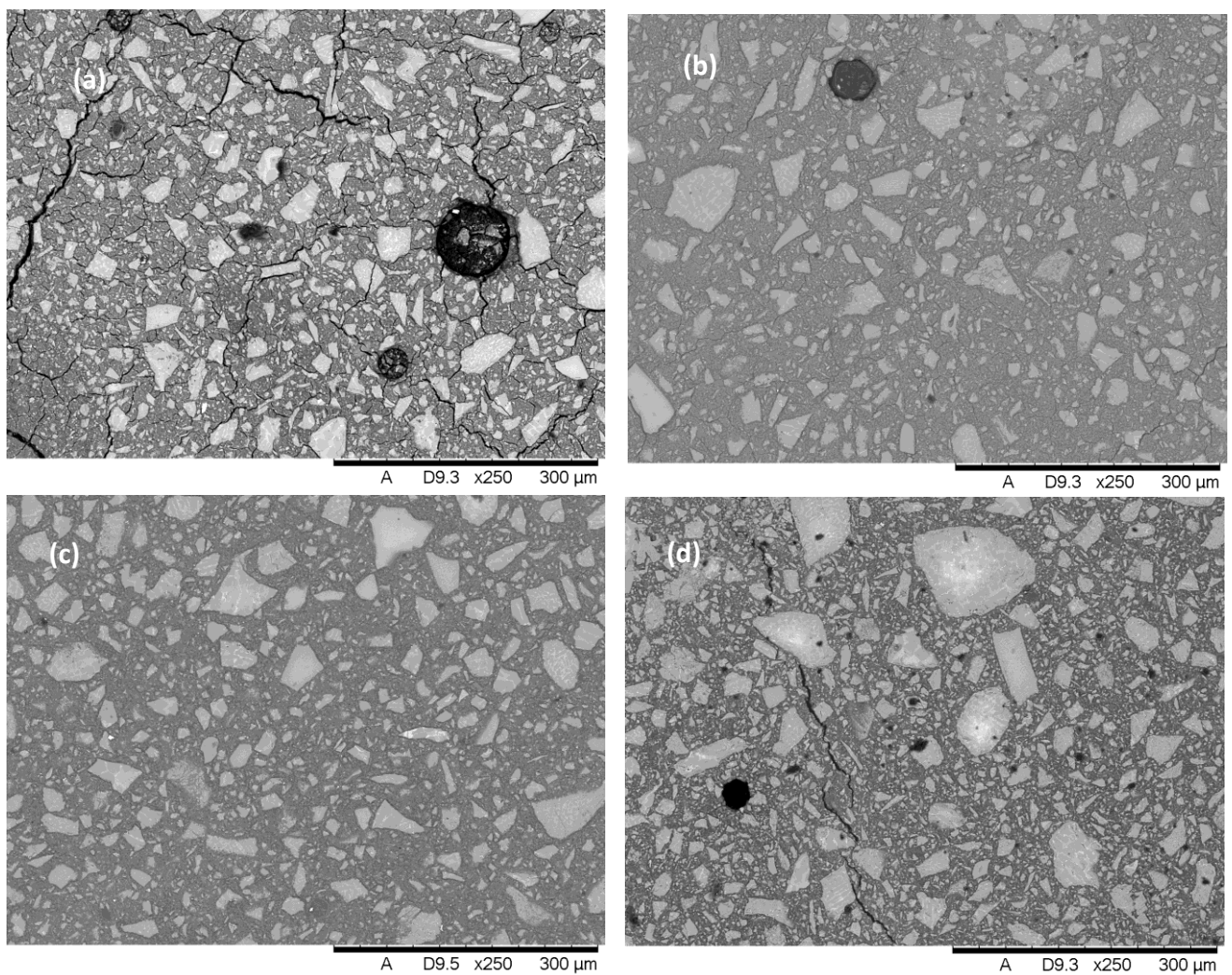


presence of these pores can be associated with the evaporation of free water but also with the air trapped into the systems due to the higher viscosity of the CAP pastes.



**Fig. 14** BSE images of CAC cements after 28 days of curing at **a)** 35°C, **b)** 60°C, **c)** 95°C and **d)** 180°C (magnification x250)

CAP35 had a significant amount of cracks. Cracks has been observed previously in similar phosphate-modified systems and can be associated with the shrinkage, as the temperature of the system become lower after the initial exothermic acid-base reaction between the basic CAC cement and the acidic phosphate solution [4,6-7]. These cracks may also be due to the dehydration of an amorphous calcium phosphate components which partially lose their bounded water over time [27].



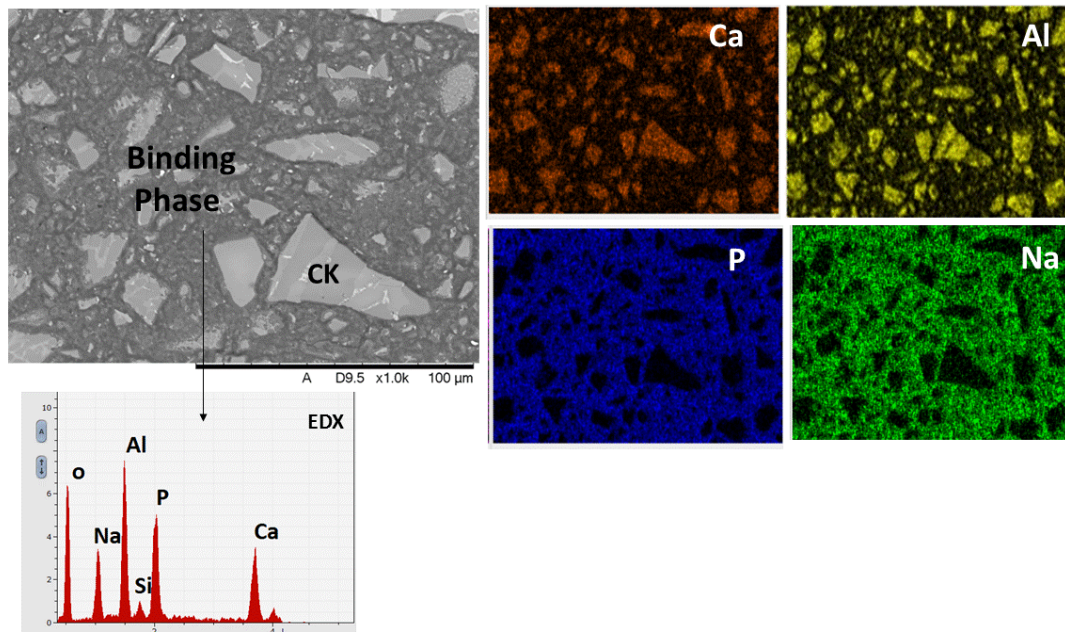
**Fig. 15** BSE images of CAP cements after 28 days of curing at **a)** 35°C, **b)** 60°C, **c)** 95°C and **d)** 180°C (magnification x 250)

In contrast, the CAP cements cured at 60 and 95°C showed a smooth matrix with little microcracks. The reduction of cracks can be explained as an effect of the moderately elevated curing temperature. A similar phenomenon has been reported for phosphate cements cured with a hydrothermal treatment [27]: the use of elevated temperature modified the pore size distribution, and favored the formation of more stable products with less water, allowing to prevent or minimize the bulk shrinkage during the treatment. As discussed in the previous section, the pore size distribution was slightly shifted towards smaller size for 60 and 95°C, and this seems to have had a positive influence to avoid the cracks. It is also possible that amorphous  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$  was contributing to reduce the amount of crack. This phase was suggested by FTIR data only for the CAP cured at 60 and 95°C, whereas amorphous  $\text{NaCaPO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$  was suggested for 35 and 180°C. According to the literature, moderate growth of a poorly crystalline hydroxylapatite (detected by XRD) could also provide a linking function, connecting the amorphous phase [4].

CAP cured at 180°C shows the large spherical pore and significant cracks. These cracks, in this case, are mostly associated with the rapid evaporation of water. This sample has lost most of water content at the very early stage of curing.

Figure 16 shows a BSE micrograph of the CAP95 sample in more detail, together with the EDX elemental maps of calcium, aluminium phosphorous and sodium. The elemental maps show that the amorphous phase has a significant amount of P and Na, with less amount of Ca and Al. This may suggest that the amorphous phase also contains a type of amorphous sodium phosphate which is different from those used as starting materials. It is also probable that the amorphous calcium phosphate phase formed in this system, i.e.  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , incorporates Na ions in its structure by ionic exchange mechanism to replace  $\text{Ca}^{2+}$  with  $2\text{Na}^+$ , however some

of the sodium could also be adsorbed onto this phase in the same way that has been observed in C-S-H gels [41].



**Fig. 16** BSE image of CAP95 after 28 days of curing and EDX elemental maps of Ca, Al, P and Na

#### 1.4. CONCLUSIONS

- ✓ It was possible to reduce water contents from the system both for CAC and CAP samples by curing the cement systems in moderately elevated temperatures. For the CAC, the level of water reduction was restricted by the rapid formation of hydrogarnet and gibbsite, since water was incorporated as a part of their crystal structures. The water content was reduced to 65 % of the original content at 95°C in 28 days. For the CAP, the formation of amorphous products allowed the gradual reduction of water content

through a diffusion process during the curing period, and the water content was reduced to 40 % of the original content at 95°C in 28 days.

- ✓ Curing CAP samples at 60°C and 95°C helped to reduce the typical cracking observed in CAP cements cured at 35°C, developing a good cementitious matrix with a smaller pore size. However, curing CAP samples at 180 °C was found unsuitable, as it involves a fast evaporation of water, causing unfavorable cracks and porosity in the microstructure, and therefore making the CAP matrix difficult to be applied for the waste management.
- ✓ The main binding phases formed in the CAC system were hydrogarnet and gibbsite at all curing temperatures whereas those in the CAP system appeared to be a combination of different amorphous products;  $\text{NaCaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  type product for 35°C, and  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  type product with incorporation of Na ions for 60-95 °C. The latter may have contributed to reduce the cracking of the binding matrices. These phases may coexist with poorly crystallised hydroxyapatite, especially at 60-95 °C. Aluminium in the CAP was found to have an environment similar to  $\text{AH}_3$ , which may be a separate amorphous  $\text{AH}_3$  phase or a part of the amorphous phosphate phases.

## 1.5 REFERENCES

1. <http://www.tepco.co.jp/en/decommision/planaction/alps/index-e.html> ( Access 24 October 2017)
2. G. Saji, Review on water radiolysis in the Fukushima Daiichi Accident- Potential cause of hydrogen generation and explosion, Proceedings of the 22<sup>nd</sup> International Conference

on Nuclear Engineering ICONE22 July 7-11, (2014), Prague, Czech Republic  
ICONE22-30991

3. S. Le Caër , Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H<sub>2</sub> Production under Ionizing Radiation, *Water* , 3 (2011) 235-253
4. T. Sugama, M. Allan and J. M. Hill, Calcium phosphate cements prepared by acid–base reaction, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (8) (1992) 2076–2087.
5. T. Sugama and N. R. Carciello: Strength development in phosphate-bonded calcium aluminate cements, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (5) (1991) 1023–1030.
6. P. Swift, H. Kinoshita, N. C. Collier and C. A. Utton, Phosphate modified calcium aluminate cement for radioactive waste encapsulation, *Advances in Applied Ceramics* 2013 (112) 1-8
7. W. Ma and P. W. Brown, Hydration of sodium phosphate modified high alumina cement, *J. Mater. Res.*, 9 (5). (1994) 1291-1297
8. M. A. Chavda, H. Kinoshita and J. L. Provis, Phosphate modification of calcium aluminate cement to enhance stability for immobilization of metallic wastes, *Advances in Applied Ceramics*, 113 (8) (2014) 453-459
9. F. P. Glasser, Chemistry of cement-solidified waste forms, in: R.D. Spence (Ed.), *Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms*, Lewis Publisher, USA, (1993) 1–39.
10. M. I. Ojovan, W. E. Lee, *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*, Elsevier, Oxford, 2005.
11. A. M. Neville, P.J Wainwright, *High alumina cement concrete*, Ed. Wiley , New York (1975)

12. Q. Zhou, N. B. Milestone, M. Hayes, An alternative to Portland cement for waste encapsulation — the calcium sulfoaluminate cement system, *J. Hazard. Mater.* 136 (1) (2006) 120–129.
13. I. Navarro-Blasco, A. Duran, R. Sirera, J. M. Fernandez, J. I. Alvarez, Solidification / stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrices *Journal of Hazardous Materials*, 260 (2013) 89– 103
14. J. L. García Calvo , M. C. Alonso , A. Hidalgo , L. Fernández Luco , V. Flor-Laguna , Development of low-pH cementitious materials based on CAC for HLW repositories: Long-term hydration and resistance against groundwater aggression, *Cement and Concrete Research* 51 (2013) 67–77
15. K. L. Scrivener and A. Campas: Calcium aluminate cements, in ‘Lea’s chemistry of cement and concrete’, (ed. P. C. Hewlett), 4<sup>th</sup> Edn, 711–782; 2006, Oxford, Butterworth-Heinemann
16. K. L. Scrivener, J.-L. Cabiron, R. Letourneux, High-performance concretes from calcium aluminate cements, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1215–1223.
17. T. Sugama, N. R. Carciello, Sodium phosphate-derived calcium phosphate cements, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 91–101.
18. W. Ma, P. W. Brown, Mechanical behavior and microstructural development modified high alumina cement, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 1192–1200.
19. H. Kinoshita, P. D. Swift, C. A. Utton, B. Carro-Mateo, G. Marchand, N.C. Collier, N. Milestone., Corrosion of aluminium metal in OPC- and CAC-based cement matrices, *Cem. Concr. Res.* 50 (2013) 11–18.
20. P. D. Swift, H. Kinoshita, N. C. Collier, C. A. Utton, Phosphate modified calcium aluminate cement for radioactive waste encapsulation, *Adv. Appl. Ceram.* 112 (2013) 1–8.

21. M. A. Chavda, S. A. Bernal , D. C. Apperley , H. Kinoshita , J. L. Provis, Identification of the hydrate gel phases present in phosphate-modified calcium aluminate binders, *Cement and Concrete Research* 70 (2015) 21–28
22. D. V. Ragone, *Thermodynamics of materials, Volume II*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York (1995)
23. M. Perez, T. Vazquez, Treviño, Study of stabilized phases in high alumina cement mortars. Part 1: Hydration at elevated temperatures followed by carbonation, *Cem. Concr. Res.* 13 (1983) 759-770
24. S. M. Bushnell-Watson, J. H. Sharp, The application of thermal analysis to the hydration and conversion reactions of calcium aluminate cements, *Mater. Constr.* 42 (1992) 13–32.
25. S. J. M Duarte Chavez, Sintesis y caracterizacion de fosfatos de calcio por el método sol-gel, Thesis work Universidad Nacional de Asunción (2012) San Lorenzo Paraguay
26. Y. Kojima, K. Sakama, T. Toyama, T. Yasue and Y Arai, Dehydration of water molecule in amorphous calcium phosphate, *Phosphorous Research Bulletin* Vol. 4 (1994) 47-52
27. M. Alshaaer, H. Cuypers, H. Rahier, J. Wastiels, Production of monetite-based inorganic phosphate cement (M-IPC) using hydrothermal post curing (HTPC), *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 30-37
28. M. T Palou, L. Bagel, V. Zivica, M. Kulliffayova, T. Ifka, Hydration of high alumina cement-silica fume composite with addition of Portland cement or sodium polyphosphate under hydrothermal treatment, *J. Therm. Ana. Calorim* 113 (2013) 385-394
29. J. M. Villora, P. Callejas, M. F. Barba, Métodos de síntesis y comportamiento térmico del Hidroxiapatito, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 41 [5] (2002) 443-450



30. Tao Wang, Annett Dorner-Reisel, Eberhard Muller, Thermogravimetric and thermokinetic investigation of the dehydroxylation of a hydroxyapatite powder, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 693–698
31. T. Sugama and N. R. Carciello, Carbonation of calcium phosphate cements after long-exposure to Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Laden water at 250°C. *Cem. Concr.Res.* 23 (1993) 1409-1417
32. P. Tarte, Infrared spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO<sub>4</sub> tetrahedra and AlO<sub>6</sub> octahedra, *Spectrochim. Acta*, 23 (1967) 2127-2143
33. L. Fernandez-Carrasco, F. Puertas, M. T. Blanco-Varela, T. Vazquez, Carbonation of calcium aluminate cement pastes, *Materiales de Construccion* 51 (2001) 127-136
34. A. Hidalgo, J. L. Garcia, M. C. Alonso, L. Fernandez, C. Andrade, Microstructure development in mixes of calcium aluminate cements with silica fume or fly ash, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 96 (2009) 2, 335–345
35. D. E. C Coybridge, E. J. Lowe, The Infra-red Spectra of Some Inorganic Phosphorus Compounds, *J. Chem. Soc.* (1954) 493-502
36. F. A. Miller and C. H. Wilkins, Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions, *Analytical Chemistry* 24 (1952) 1253-1294
37. Y. M. Moustafa , K. El-Egili, Infrared spectra of sodium phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 240 (1998) 144-153
38. Hongting Liu , Yadong Lu, Ya Qu, Hao Lu, Yunlong Yue, Effect of the content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on structure and properties of calcium-phosphate glasses: Two experimental case studies *Journal of Non-Crystalline Solids* 450 (2016) 95–102
39. L. Berzina-Cimdina and N. Borodajenko, Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy *Infrared Spectroscopy, Materials Science, Engineering and Technology* (2012) (6) 123-148

40. T. Sugama, L. E Brothers, L. Weber, Calcium aluminate cements in fly ash / calcium aluminate blend phosphate cement systems: Their role in inhibiting carbonation and acid corrosion at low hydrothermal temperature of 90°C, *Journal of Material Science* 37 (2002) 3163-3173
41. D. Sugiyama, Chemical alteration of Calcium Silicate Hydrates gels (C-S-H) in sodium chloride solution, *Cement and Concrete Research*, 38 (11) (2008) 1270-1275

## **2. IMMOBILIZATION OF SECONDARY AQUOUS RADIOACTIVE WASTES IN PHOSPHATE CEMENTS. PART I: DEVELOPMENT OF CEMENTITIOUS PRODUCTS**

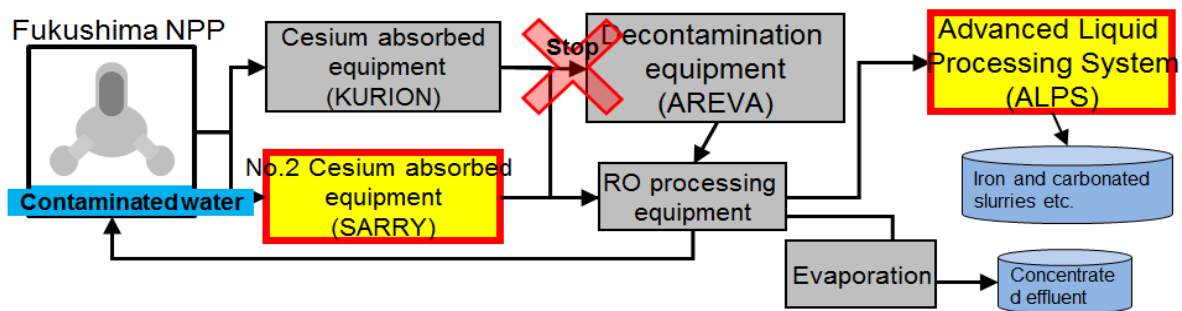
### *Abstract*

Phosphates modified CAC cements (CAP) have been studied as an alternative matrix for the encapsulation of intermediate level wastes (ILWs). The use of phosphates allows not only to avoid the phase conversion reaction of the conventional CAC but also to generate a compact cementitious material with a reduced water content, which can be beneficial to avoid hydrogen gas generation associated with the radiolysis of water by radioactive wastes. The present study investigates the incorporation of simulated secondary aqueous wastes (concentrated effluent, carbonated slurry and iron co-precipitated slurry) prepared according to the composition shown by Secondary aqueous wastes Fukushima Nuclear Power Plant, in these cements in terms of forming phases and microstructures. The inclusion of simulated secondary wastes did not disturb the fundamental reaction of the systems, but the significant salt contents resulted in Friedel's salt in CAC and chlorapatite in CAP.

### **2.1 INTRODUCTION**

From the decommissioning of the TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, and particularly in processing the large volumes of contaminated water which have arisen from this process, various radioactive wastes have been generated and are currently stored [1]. After the accident the Tokyo Electric Power Company started a water decontamination system. A simplified scheme of the processing system of the contaminated water is shown in Figure 17. Caesium was initially removed using a decontamination system from AREVA. Later the system was supplemented by two lines of Toshiba SARRY decontamination system and also

improved by adding a return loop with a desalination step so that treated water could be used as cooling water for the reactors. By the end of September 2013, the system had treated 350,000 m<sup>3</sup> of water which is stored in huge tanks around the site. But the treated water it was still highly radioactive, because the SARRY system only removes caesium isotopes, and mainly consists of retentate from reverse osmosis which is corrosive to the storage tanks due to its high salt content [1,2].



*Fig. 17 Simplified scheme of the processing of contaminated water from the Fukushima accident*

The Tokyo Electric Power Company build a new treatment system to treat all of the contaminated water. The new treatment system treat water streams, mainly concentrated salt water from reverse osmosis (RO). After this treatment all Cs is removed. The contaminated water without radioactive casesium reused as coolant of the melted fuels, and also after RO is processed and stored. Part of this water in evaporated while other part is processed in an Advanced Liquid Processing Systems (ALPS). This work will be focused on that contaminated water.

The evaporation facility initially used for the processing of contaminated water produced a concentrated effluent (concentrated sea water supernatant, 8891 m<sup>3</sup>). The Advanced Liquid Processing Systems (ALPS) currently operating have been generating two types of aqueous wastes i.e., “iron co-precipitation slurry” (iron hydroxide with organic polymer, diluted sea water supernatant, 610 m<sup>3</sup>) and “carbonate salt slurry” (calcium carbonate and magnesium hydroxide, diluted sea water and sodium carbonate supernatant, ~3000 m<sup>3</sup>). All of them are highly contaminated with <sup>90</sup>Sr and Cl<sup>-</sup> anions, and the ALPS is expected to generate more iron co-precipitation slurry and carbonate salt slurry in years to come. The presence of a large amount of water with a high concentration of radionuclides leads to the generation of hydrogen gas through the radiolysis of the water, and can significantly increase the risks of explosion and fire during long-term storage.

If these secondary wastes are treated using a conventional cementing process, the risk of hydrogen gas generation remains due to the radiolysis of water intrinsically present in the cement matrix. The Cl<sup>-</sup> ion from the sea salt may also enhance the dissolution of Ca(OH)<sub>2</sub> in the cement matrix if it is not sufficiently bound by other phases present, which can reduce the long-term integrity of the material. Therefore, there is an urgent need to develop a technology that is capable of restricting the generation of hydrogen gas from the wastes, stabilising the <sup>90</sup>Sr, and retaining sodium chloride to enable safe long-term storage.

Phosphates modified CAC cements (also known as CAP cements) have shown to be a good alternative cementitious materials in the immobilization of low level radioactive waste [3-4]. CAP are very different than traditional OPC and CAC cements, which relies the hydration to solidify [5-6]. These systems (CAP) set and hardened via acid-base reaction, between the CAC cements used as a base and the phosphate dissolution used as an acid [5]. Due to this different mechanism of reaction, it would be possible to generate a compact cementitious product with

a reduced water content, which can be beneficial to avoid hydrogen gas generation associated with the radiolysis of water by radioactive wastes.

In a previous studies it has been proved that the addition of phosphate to CAC cements allow to inhibits the normal CAC hydration [3-4]. A thermal treatment at 90°C in open systems allowed to generate compact cementitious matrix with low porosity and with reduced water content (up to 65 % of the original water content). A sodium-calcium phosphate amorphous gel together with hydroxylapatite were identified as the main reaction products produced in these systems. The development of compact cementitious materials together the formation of hydroxylapatite make these new calcium phosphate based cements in good candidates for the immobilisation of radioactive wastes.

The present study evaluates the effect of incorporate simulated aqueous radioactive wastes; a “carbonate salt slurry”, an “iron co-precipitated slurry” and a “concentrated effluent” in the development of the CAP paste. The effect of adding these wastes was studied with the special focus on *i)* the water content remaining in the system after the curing process *ii)* the reaction products formed in presence of these slurries and *iii)* its effect in the integrity of the microstructures.

## **2.2 EXPERIMENTAL**

### **2.2.1 Raw Materials**

CAC supplied by Kerneos (Secar 51) was used as the primary precursor (See Table 1 for Chemical Composition). XRD patterns showed that it comprises a mix of crystalline phases,

with monocalcium aluminate ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , PDF 70-0134) as the major component. It also contained other characteristic secondary phases such as gehlenite ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , PDF 35-0755) and perovskite ( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ , PDF 75-2100). A small of gibbsite is also detected indicating that the Secar 51 has suffered a slight hydration during the storage. This gibbsite content is less than 2% of weigh.

Reagent grade sodium polyphosphate ( $(\text{NaPO}_3)_n$ , 97%, Acros Organics) and sodium dihydrogen phosphate di-hydrate (monophosphate  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Acros Organics) were used as a source of phosphates.

### 2.2.2. Simulated wastes

Simulated wastes with the same features than the real wastes were produced using laboratory reagents (detailed information about the synthesis of the simulated waste has been sent as supplementary material). The relevant information about the three wastes (concentrated effluent (CE), iron co-precipitated slurry (Fe) and Calcium Carbonate slurry ( $\text{CaCO}_3$ )) is shown in Table 3.

**Table 3.** Relevant information about the different wastes

Waste	Sr <sup>(1)</sup> (ppm)	Cl <sup>(2)</sup> (ppm)	Water content (%)	pH	Composition of the solid phase (%) (XRF)				
					CaCO <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	FeO(OH).H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	SrCO <sub>3</sub>
CE	94.40	39300	95.36	7.80	--	--	--	--	--
Fe slurry	1.43	3480	94.08	9.53	3.20	5.2	91.2	0.5	--
CaCO <sub>3</sub> Slurry	28.04	2480	87.28	11.05	67.87	30.2	--	--	0.29

(1) Concentration of Sr (ppm) measured by ICP-EOS (2) Concentration of Cl<sup>-</sup> (ppm) measured by Ionic Chromatography (IC)

Concentrated effluent dissolution is basically composed by a mixture of artifact sea water and “strontium water”. The artifact water contains different inorganic salts being NaCl the main salt (but also contains others such as MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SrCl<sub>2</sub>, KCl, NaHCO<sub>3</sub>, KBr, NaF and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). The “strontium water” (since now Sr water) is the result of the dissolution of SrCl<sub>2</sub> in deionized water. The water content of the final solution (constituted by a mixture of the sea water and the “Sr water”) is 95.35% wt. (see Table 3)

Iron co-precipitated slurry is the result of the combination of different chlorides salts (FeCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub>) dissolved in deionized water and a solution of “Sr water”. To make the iron co-precipitated slurry, a NaOH solution is added, keeping the pH value over 8 (FeCl<sub>3</sub> + NaOH → Fe(OH)<sub>3</sub> + NaCl). This slurry is basically composed by water 94.08% wt. and a solid phase 5.92%. The solid fraction includes FeO(OH).H<sub>2</sub>O, Mg(OH)<sub>2</sub>, and CaCO<sub>3</sub> (See Table 3).

Calcium Carbonate slurry is produced from a combination of a solution containing different inorganic chlorides salts (CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub>) and “strontium water”. To make the CaCO<sub>3</sub> precipitated a NaOH solution was added keeping the pH value over 11. The water content of this slurry is 87.28% wt. (see Table 3). The main solid phases present in this slurry are CaCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> and SrCO<sub>3</sub>.

### **2.2.3 Cement paste preparation**

Several types of cement pastes were prepared; CAC cements, composed of 100 % Secar 51, and CAP cements, which contains additional 40 % of sodium polyphosphate and 5 % of sodium monophosphate (See Table 4). All cement pastes were prepared using as liquid of hydration the previous simulated aqueous wastes: the concentrated effluent, the iron co-precipitated slurry and the CaCO<sub>3</sub> slurry. The amount of waste used was chosen so that all systems had a



w/c ratio of 0.35. A CAC and CAP cements only water hydrated (without the slurry) were also prepared and used as a reference systems.

For CAP cements, prior to the preparation of the paste, the solid phosphates were pre-mixed with the Secar 51 to ensure a homogeneous distribution. The aqueous waste solutions were then added to the powders and hand mixed for 60 s, followed by 120 s of high shear mixing with a Silverson L4RT mixer at 2500 rpm. All samples exhibited a rapid development of rigidity.

Samples were cast in plastic centrifuge tubes and cured in open systems (in direct contact with the air, without lid) to allow the evaporation of the water. Systems were cured at 2 different curing temperatures (35°C and 90°C) for 7 days. Time and curing temperatures were selected based on a previous work where the authors observed that these curing conditions were optimal for CAP cements [7]. During this curing period, the sample weight was monitored. After 7 days, pastes were demolded and cut into 5 mm thickness using a slow saw and immersed in acetone 24 hours (to arrest the hydration), then air dried and characterized.

Elemental composition was determined by X-ray fluorescence (XRF), using radiation at an acceleration voltage of 100 kV and 800 mA current (Philips PW 1404/00/01). For the phase analysis, X-ray diffractograms (XRD) were obtained using a Siemens D5000 diffractometer with a copper source, scanning in the  $2\theta$  range  $5^\circ$ – $60^\circ$  with a step size of  $0.02^\circ$  and at a rate of  $1^\circ/\text{min}$ . Thermogravimetric (TG) analysis was also performed with a PerkinElmer Pyris 1 instrument, in an alumina crucible, heating from room temperature to  $1000^\circ\text{C}$  at a rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , under a flowing nitrogen atmosphere. FTIR samples were prepared by mixing 200

mg of KBr and 1 mg of the powdered sample. KBr disk were tested in a FTIR Perkin Elmer Model 1600.

For the analysis of microstructure, mercury intrusion porosimetry (MIP) measurements were performed using a Micrometrics Poresizer 9320 using samples that had been dried by immersion in acetone followed by drying in a desiccator. Backscattered electron micrograph (BSEM) analysis was also performed using a JEOL JSM6400 scanning electron microscope (with a Link ISIS EDX analyser integrated) in backscattered mode. Samples were prepared by mounting them in epoxy resin, polishing the observation surface to ¼ µm fineness using diamond paste. Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used to examine the elemental composition of various cement samples.

**Table 4. Cement formulations (in grams) and curing conditions**

<i>General System</i>	<i>Curing Temp.</i>	<i>Specific name</i>	<i>Secar 51 (g)</i>	<i>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (g)</i>	<i>(NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (g)</i>	<i>CE (g)</i>	<i>CaCO<sub>3</sub> (g)</i>	<i>Fe Slurry (g)</i>
<b>CAC</b>	<b>35°C</b>	<b>CAC+W 35 (Ref)</b>	100	--	--	--	--	--
		<b>CAC+CE 35</b>	100	--	--	36.7	--	--
		<b>CAC+CaCO<sub>3</sub> 35</b>	100	--	--	--	40.1	--
		<b>CAC + Fe 35</b>	100	--	--	--	--	37.2
	<b>90°C</b>	<b>CAC W 90 (Ref)</b>	100	--	--	--	--	--
		<b>CAC+CE 90</b>	100	--	--	36.7	--	--
		<b>CAC+CaCO<sub>3</sub> 90</b>	100	--	--	--	40.1	--
		<b>CAC + Fe 90</b>	100	--	--	--	37.2	
<b>CAP</b>	<b>35°C</b>	<b>CAP+W 35 (Ref)</b>	100	5	40	--	--	--
		<b>CAP+CE 35</b>	100	5	40	36.7	--	--
		<b>CAP+CaCO<sub>3</sub> 35</b>	100	5	40	--	40.1	--
		<b>CAP+Fe 35</b>	100	5	40	--	--	37.2
	<b>90°C</b>	<b>CAP+W 90 (Ref)</b>	100	5	40	--	--	--
		<b>CAP+CE 90</b>	100	5	40	36.7	--	--
		<b>CAP+CaCO<sub>3</sub> 90</b>	100	5	40	--	40.1	--
		<b>CAP+Fe 90</b>	100	5	40	--	--	37.2

All systems contain a w/c 0.35: (*Ref.*) Sample reference

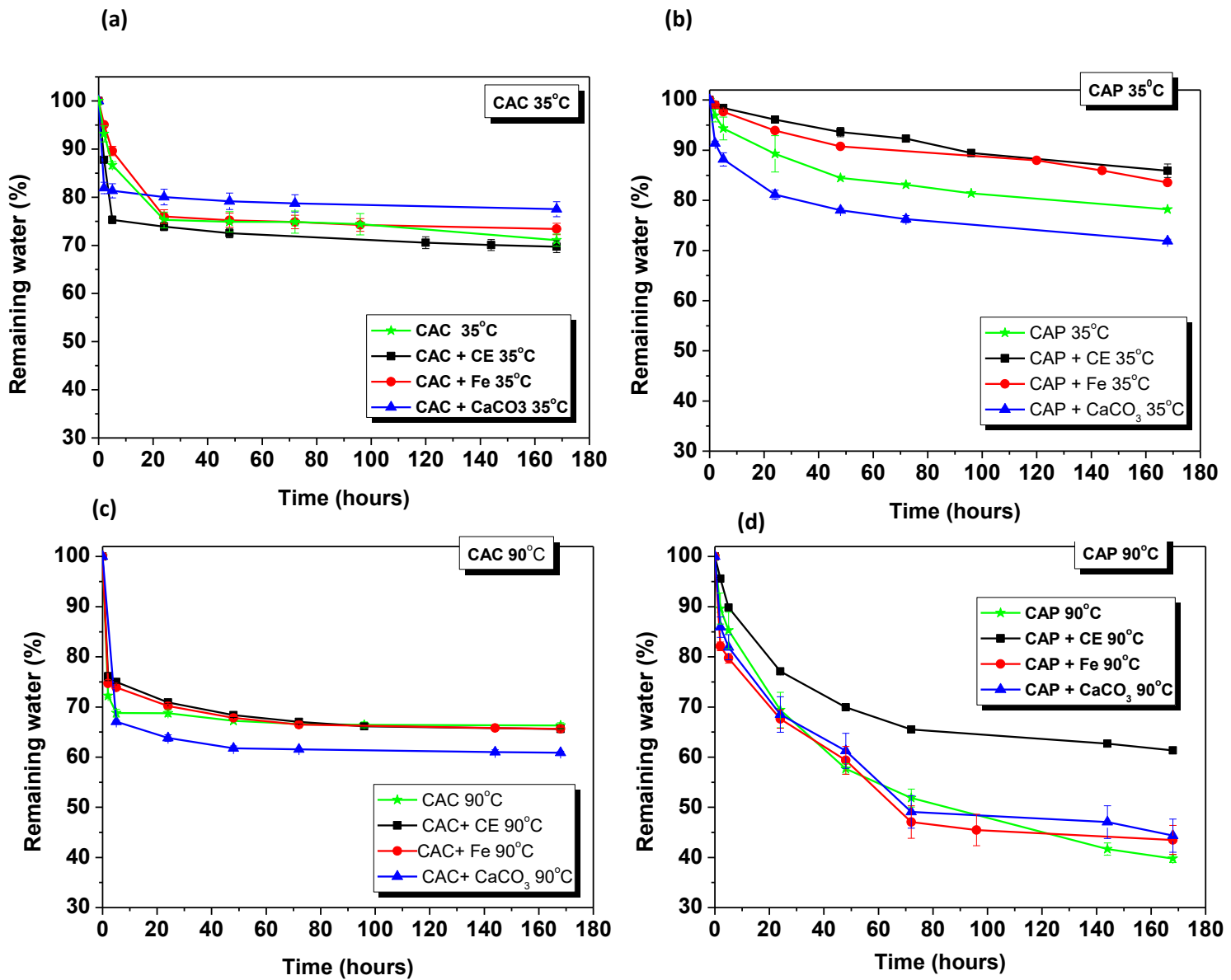
## 2.3 RESULTS AND DISCUSSION

### 2.3.1 Reduction of water at different curing temperatures

Figure 18 shows remaining water (%) with time in CAC and CAP systems when these are cured at 35 and 90°C. As expected, in both systems (CAC and CAP) the water content decreases with the increasing of the curing temperature, being this effect more significant in CAP cements, especially for samples cured at 90°C (see Fig. 18(d)).

In general terms CAC cements lose practically all the water during the first 24 hours of reaction (due to the rapid setting and fast hydration of the CAC cements) (See Fig. 18(a) and (c)). However in CAP cements this weight loss is more gradual (Fig. 18(b) and (d)).

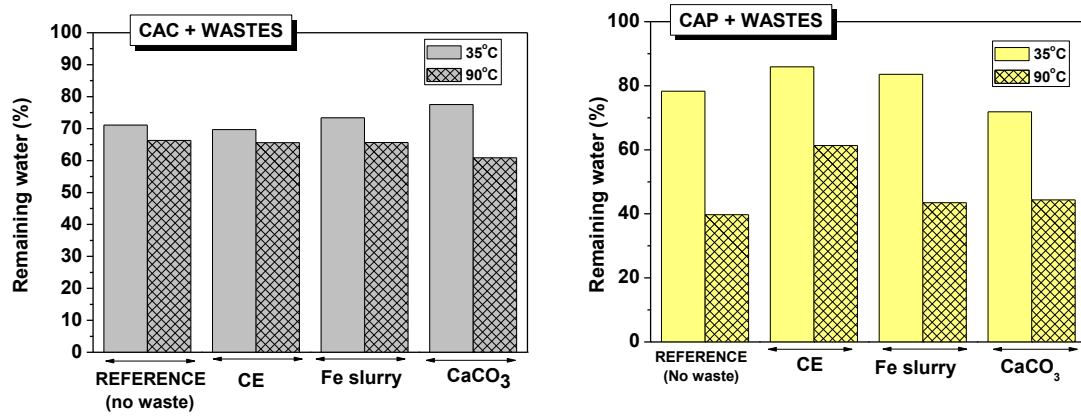
CAC containing the different slurries (CAC+CE, CAC+Fe and CAC+CaCO<sub>3</sub>) show practically the same trend than the reference sample (CAC) regardless the type of waste incorporated (See Fig. 18(a) and (c)). However some differences can be observed in CAP cements, especially when the concentrated effluent (CE) is involved (See Fig. 18 (d)); in this case the system loses less water than the others, probably due to the nature of the waste. Several inorganic salts (such as NaCl, KCl and CaCl<sub>2</sub>), which are very hygroscopic, are present in the CE, so water can be incorporated in its structure hindering its evaporation.



**Figure 18.** Weight loss during the curing process in the different cementitious systems with and without the slurries (a) CAC cements cured at 35°C (b) CAP cements cured at 35°C (c) CAP cements cured at 90°C and (d) CAP cements cured at 90°C

Fig. 19(a) and (b) show respectively the final remaining water (after 7 days) in CAC and CAP systems. Water can be reduced up to 60% in CAP cements cured at 90°C regardless the type of waste incorporated (with the exception of CAP + CE whereas the reduction is only up to

40%). This reduction is higher than same CAC systems (See Fig. 19(a)), whereas the maximum reduction is up to 40% .

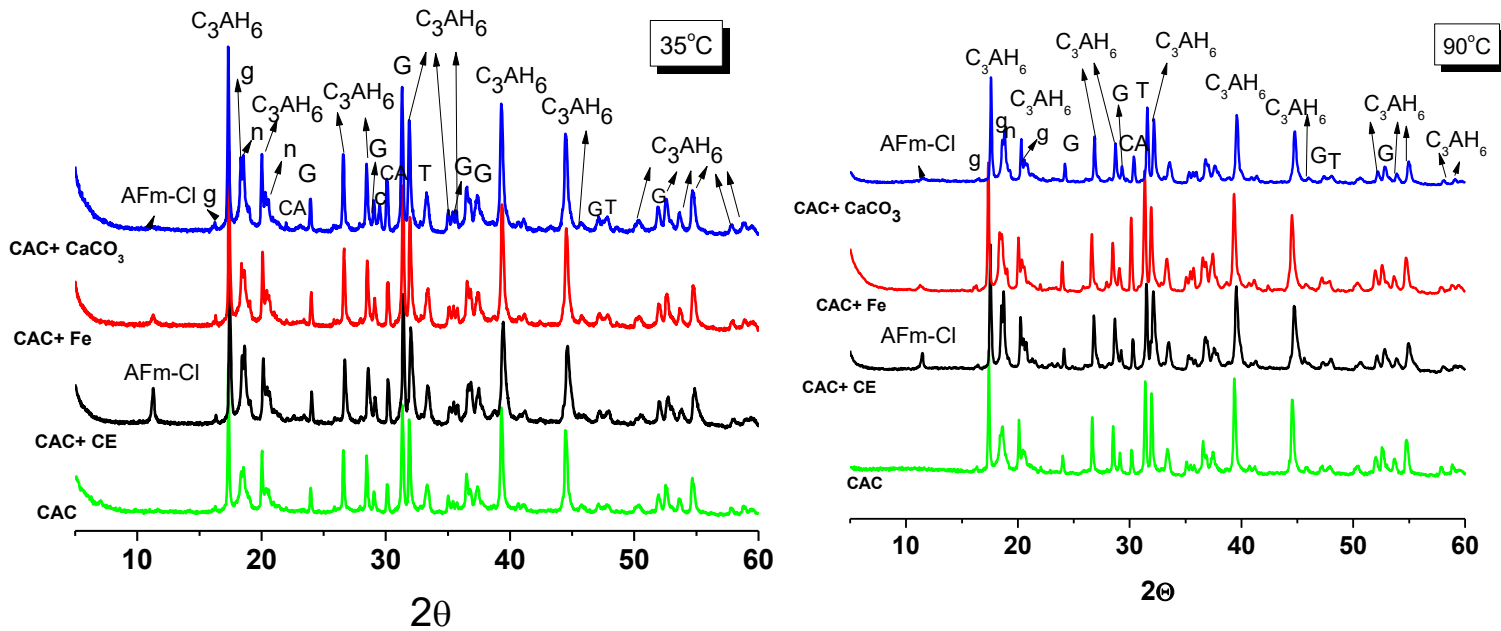


**Fig. 19** Remaining water in the (a) CAC cements (b) CAP cements after 7 days of curing

### 2.3.2 Effect of the waste in the CAC hydration

Fig. 20(a) and 20(b) show the XRD diffractograms of CAC systems cured at 35 and 90 °C respectively.

CAC cements show a conventional hydration process to produce only stable phases: hydrogarnet (H: C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>) and gibbsite (AH<sub>3</sub>) (Fig. 3(a) and (b)). As samples have been cured at temperatures above 35 °C no metastable phases (neither CAH<sub>10</sub> nor C<sub>2</sub>AH<sub>10</sub>) were detected [8]. After 7 days, we observed peaks corresponding to unreacted clinker phases (gehlenite and perovskite), phases that under these curing conditions are not going to participate in the hydration process. The peaks associated with CA are more intense in samples cured at 90 °C, which can be indicative that when we cured samples above 35°C water is faster evaporated and therefore the reactivity of the clinker is affected (we have less free water to react with the CA).



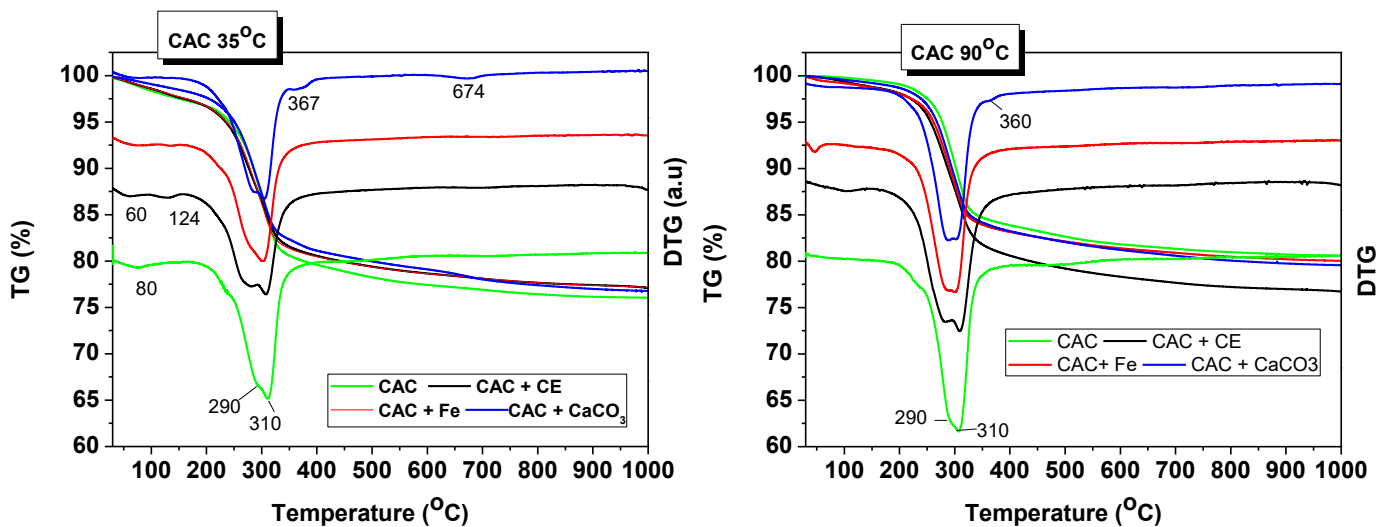
**Fig. 20** Diffractograms after 7 days of curing of CAC systems, without (CAC) and with the different wastes (CAC + CE; CAC+ Fe; CAC+ CaCO<sub>3</sub>) cured at (a) 35°C and (b) 90°C (**Legend:** C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>: hydrogarnet (PDF 02-1124); AFm-Cl: Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PDF 78-1219) (Friedel’s salt) (PDF 31-0245); g: gibbsite (Al(OH)<sub>3</sub>) (PDF12-0460) n: nostrandite (Al(OH)<sub>3</sub>) (PDF 18-0050) ; CA: Monocalcium Aluminate ( CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (PDF 23-1036) G: Gehelenite (2CaO.SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); T: Perovskite ( CaO. TiO<sub>2</sub>) (PDF 01-1055); c: Calcite (CaCO<sub>3</sub>) (PDF85-1108)

The presence of the different slurries does not modify the precipitation of the main reaction products (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>+ AH<sub>3</sub>); however due to the high Cl<sup>-</sup> content present in all slurries (See Table 2), a new phase is detected, the Friedel’s salt (Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)) (AFm-Cl). The intensity of the peaks corresponding to this phase is higher in samples containing the CE, waste with the highest concentration in Cl<sup>-</sup> ions (See Table 3). The presence of the high concentration of Cl<sup>-</sup> ions in the different waste can be a potential problem for any cementitious systems, due to free chloride is one of the more aggressive ions for steel embedded in concrete, contributing greatly

to corrosion. However the formation of the Friedel's salt it would be a good way to stabilize these Cl<sup>-</sup>[9].

Neither FeO(OH).H<sub>2</sub>O, nor carbonates or brucite were detected in samples containing the Fe slurry, probably because the quantity is under the detection limit of this technique. CAC containing the CaCO<sub>3</sub> shows a little peak located around 29.4 2θ associated with calcite (which was the most common salt in this particular slurry, See Table 3). This peak is only detected in samples cured at 35°C.

The data from XRD can be supported by TG and differential thermogravimetric (DTG) results shown in Fig. 21.



**Fig. 21** TG and DTG curves for CAC cements containing the different wastes and cured at (a)35 and (b) 90°C for 7 days

All CAC cements (both cured at 35 and 90°C) show several weight loss events emphasized in DTG; *i*) a weak peak at temperatures lower than 90°C (mainly detected in sample cured at 35°C) associated with the loss of free water and the thermal decomposition of an alumina gel

( $\text{AH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) [10] and *ii*) a strong peak at 309°C, with a shoulder at 285°C, associated with the decomposition of hydrogarnet and the dehydroxylation of gibbsite respectively [10].

Samples containing the concentrated effluent shows an additional endo peak located around 124°C, which can be associated with the dehydration of loosely bound water in the interlayers of AFm-Cl phases (Friedel's salt detected by XRD) [11]. The second event usually observed in AFm-Cl phases, located in the interval between 230 and 410°C and associated with the dehydroxylation [12], is difficult to distinguish due to the overlapping with the band associated with the decomposition of  $\text{C}_3\text{AH}_6$  and  $\text{AH}_3$ .

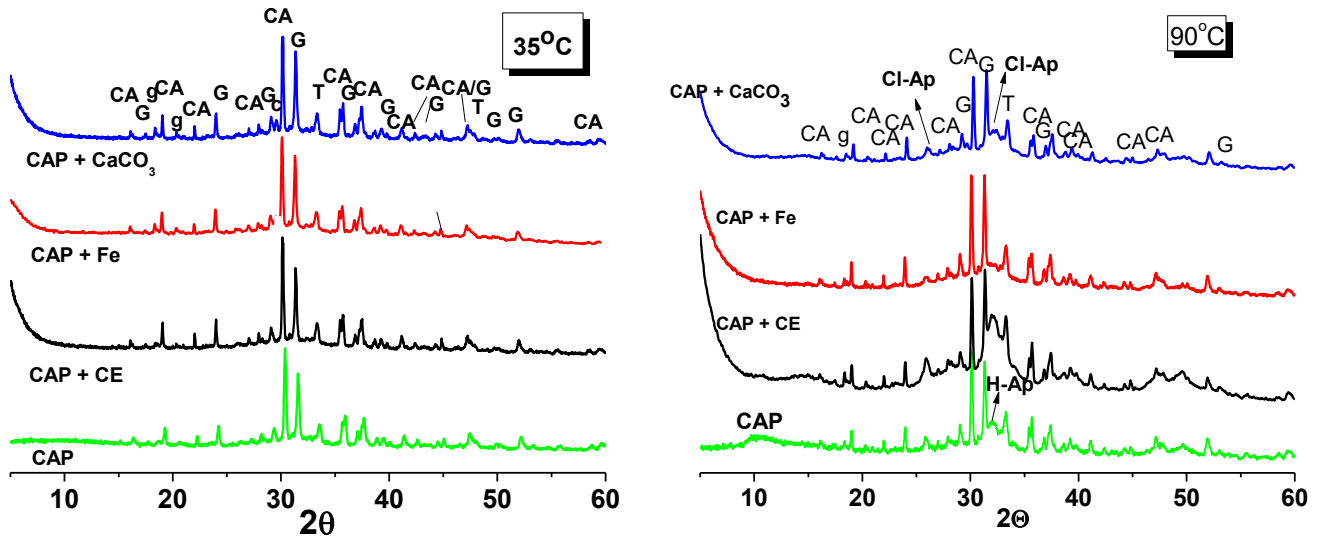
DTG curve corresponding to the cements containing the  $\text{CaCO}_3$  slurry show two additional endo peaks, one located at 360°C, assigned to the dehydroxylation of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [13] and at 674°C, corresponding to the decarbonation of carbonates [13], this last one only appears in sample cured at 35°C.

### **2.3.3 Effect of the waste in CAP reaction products**

Figure 22(a) and (b) show respectively the XRD patterns corresponding to CAP samples containing the different wastes when are cured at 35 and 90°C. As we expected the presence of phosphates inhibit the normal CAC hydration process [3-5]. No hydrogarnet ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) was



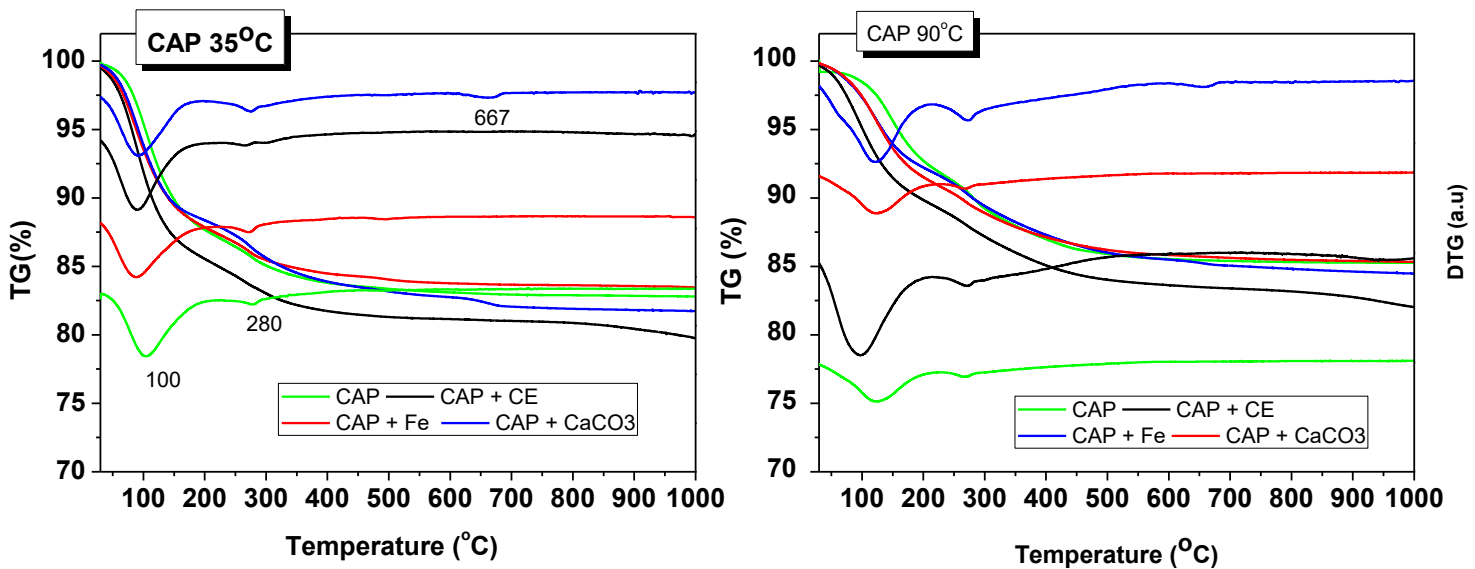
formed in any sample and only a small amount of gibbsite was observed (probably associated with the original gibbsite detected in the Secar 51).



**Fig. 22** Diffractograms after 7 days of curing of CAP systems containing the different wastes (CAC + CE; CAC+ Fe; CAC+ CaCO<sub>3</sub>) when these are cured at (a) 35°C and (b) 90°C (Legend: CA: Monocalcium Aluminate (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (PDF 23-1036) G: Gehelenite (2CaO.SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);T: Perovskite (CaO. TiO<sub>2</sub>) (PDF 01-1055) g: gibbsite (Al(OH)<sub>3</sub>) (PDF12-0460) n: nostrandite (Al(OH)<sub>3</sub>) (PDF 18-0050) ; c: Calcite (CaCO<sub>3</sub>) (PDF85-1108); H-Ap: Hydroxyapatite (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) (PDF 074-9770); Cl-Ap: Chlorapatite ((Ca<sub>9.70</sub>P<sub>6.64</sub>O<sub>23.86</sub>Cl<sub>2.35</sub>)(OH)<sub>2.01</sub>) (PDF 70-0793)

XRD data also shows a hump located at 25-35° 2θ that normally is associated with the precipitation of amorphous products [3-4]. This hump is much more significant in samples cured at 90°C. The formation type of amorphous phase formed in this phosphate modified CAC systems has been widely discussed in the literature [3-4]. In a previous work it has been discussed that the type of phases formed were highly depending of the curing temperature [7]; at 35°C an amorphous NaCaPO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O salt coexist with gibbsite, while at 90°C , an containing Na amorphous Ca(HPO<sub>4</sub>).xH<sub>2</sub>O phase is detected precipitating together a poorly crystallised hydroxyapatite [7].

The presence of this poor crystallized hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), (H-Ap) is detected in our CAP reference systems cured at  $90^\circ\text{C}$  (see Fig 5(b)). However due to the high  $\text{Cl}^-$  concentration present in the wastes, chloroapatite ( $\text{Ca}_{9.70}\text{P}_{6.04}\text{O}_{23.86}\text{Cl}_{2.35}(\text{OH})_{2.01}$ ) is formed in samples containing the different slurries.  $\text{OH}^-$  groups in hydroxylapatite can be easily replaced by  $\text{Cl}^-$  anions [14-15]. The list of substituting ions or groups for HAp include  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , or  $\text{Ba}^{2+}$  substituting  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  substitute  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  substituting  $\text{OH}^-$  [15].



**Fig. 23** TG and DTG curves for CAP cements containing the different wastes and cured at (a)  $35^\circ\text{C}$  and (b)  $90^\circ\text{C}$  for 7 days

TG and DTG curves for CAP cements are very different from the previous CAC systems (See Fig. 23). Practically all DTG curves show the same pattern regardless the type of waste incorporated. All systems exhibited the majority of weight loss in the range of  $50\text{--}120^\circ\text{C}$ , with an additional weight loss around  $280^\circ\text{C}$ . The principal weight loss event peaked at around  $100^\circ\text{C}$  could correspond to the loss of free water, but also with the dehydration of amorphous phases previously detected in similar phosphate modified systems [16-17], especially because a significant proportion of free water must have been removed already during the curing

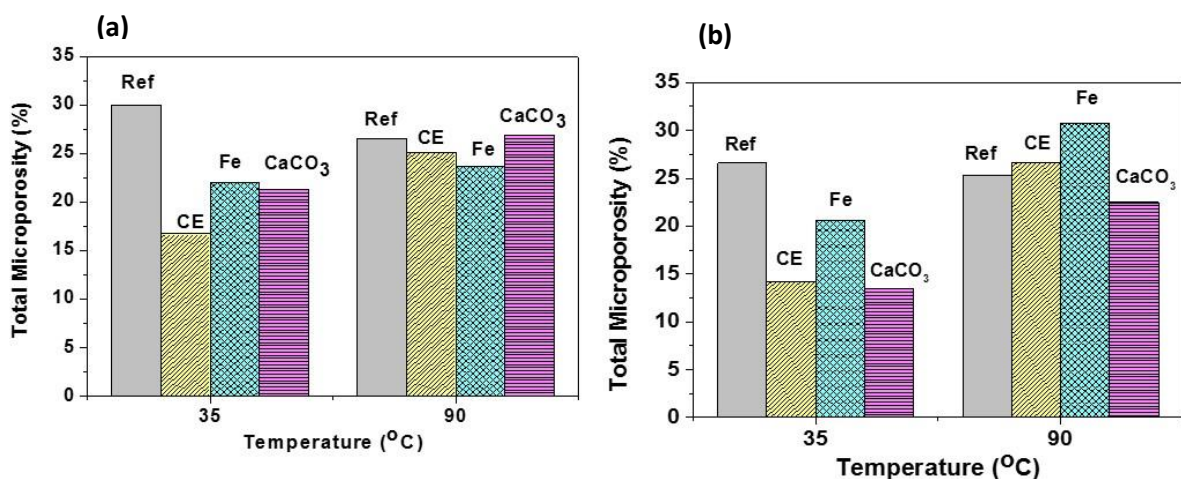
process ). The small weight of loss around 280°C may be due to the dihydroxylation of the gibbsite, compound that was detected in the XRD.

Samples containing CaCO<sub>3</sub> slurry showed a tiny endo peak around 667°C that again is associated with the decarbonation of carbonates, however the peak detected in CAC cements containing the same waste (CaCO<sub>3</sub> slurry) associated with the dehydroxylation of Mg(OH)<sub>2</sub> is not detected in these samples. This could be an indication of reaction between the phosphates and Mg(OH)<sub>2</sub>.

### 2.3.4 Effect of waste in the microstructure

#### 2.3.4.1 Microporosity of CAC and CAP cements

As these systems are designed for the safe storage and disposal of the three secondary aqueous wastes (concentrated effluent, the iron co-precipitated slurry and the calcium carbonate slurry) it is essential to know more about its porosity and its microstructure. The effect of these wastes in the total porosity (CAC and CAP) is shown in Figure 24.



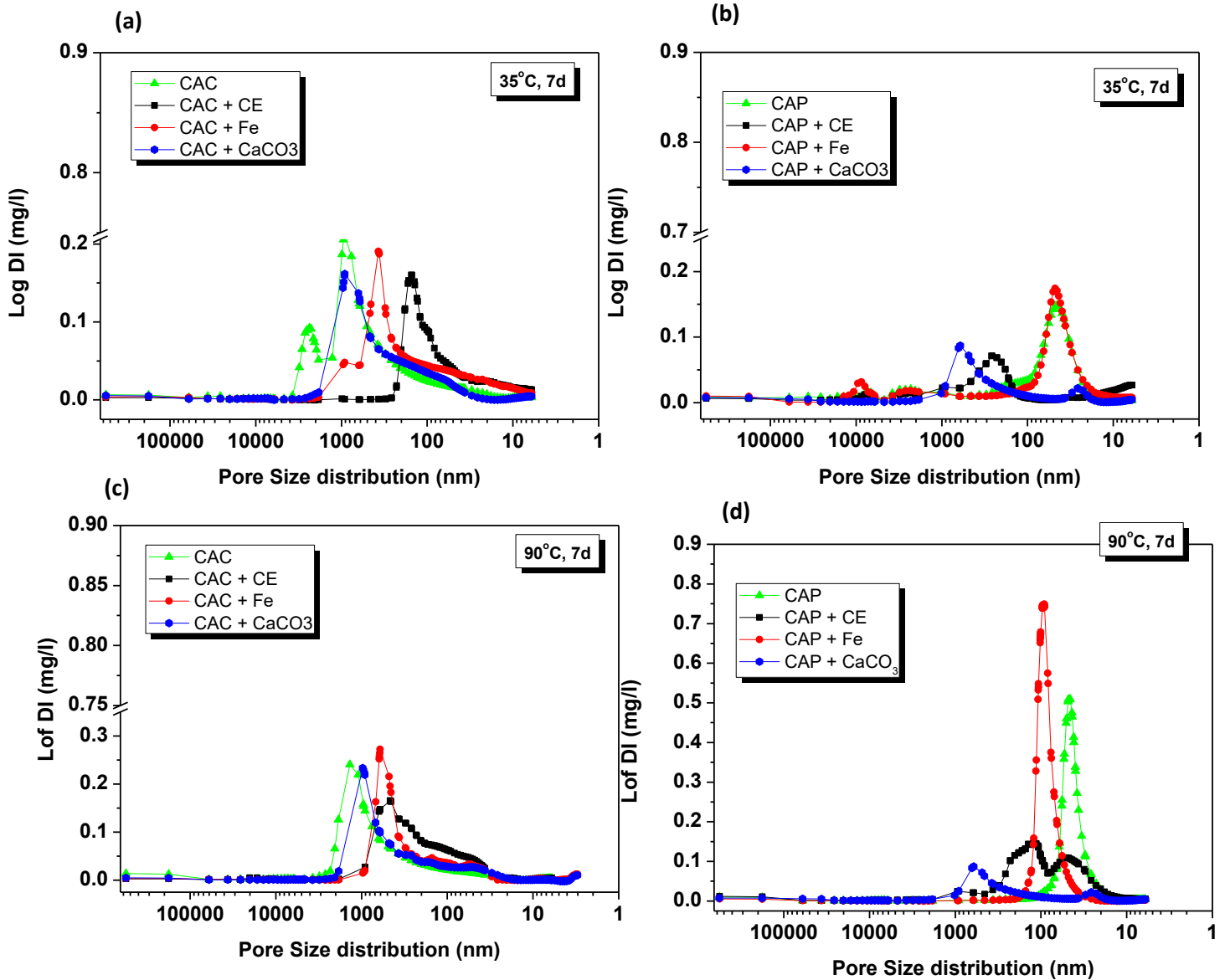
**Fig. 24** Total microporosity in (a) CAC samples (Reference and CAC+ wastes) and (b) CAP samples (Reference and CAP + Wastes) when are cured at 35 and 90°C

In general terms and in both cases (CAC and CAP cements) the total microporosity increases with the increasing of curing temperature (see Fig. 24). This effect is justified due to the higher evaporation of water with the increasing of temperature.

The incorporation of the different wastes has an important impact in the microstructure, especially in samples cured at 35°C; for both CAC and CAP cements there is an important reduction in the total microporosity regardless the type of waste incorporated (See Fig. 24). The presence of the different inorganic salts in the slurries aid to reduce the porosity; the solid fraction present in the slurries occupy voids and pores in the cementitious system, helping to reduce the porosity. This effect is not so significant in samples cured at 90°C, where all systems showed a similar microporosity (especially in CAC cements). The fast evaporation of the water is the factor that marks the porosity of these systems.

The pore size distribution for CAC and CAP cements incorporating the wastes is shown in Figure 25.

CAC reference cement cured at 35°C shows the largest distribution of pores around 900 nm; with the increasing of the curing temperature the pore size distribution shifts towards higher pore size diameter (~ 1400 nm) (See Fig. 25(a) and (c)). All CAC samples containing the slurries shifts its pore size distribution towards smaller pore size diameter, although this effect is less significant in samples cured at 90°C.



**Fig. 25** Pore size distribution for (a) CAC cements cured at 35°C (b) CAP cements cured at 35°C (c) CAC cements cured at 90 °C (d) CAP cements cured at 90 °C

CAP cements however show much more lower pore size diameter than CAC samples (See Fig. 25 (b) and (d)). CAP references show a distribution of pores located located around 50 nm, considerably lower than same CAC samples .The presence of wastes in the phosphate modified

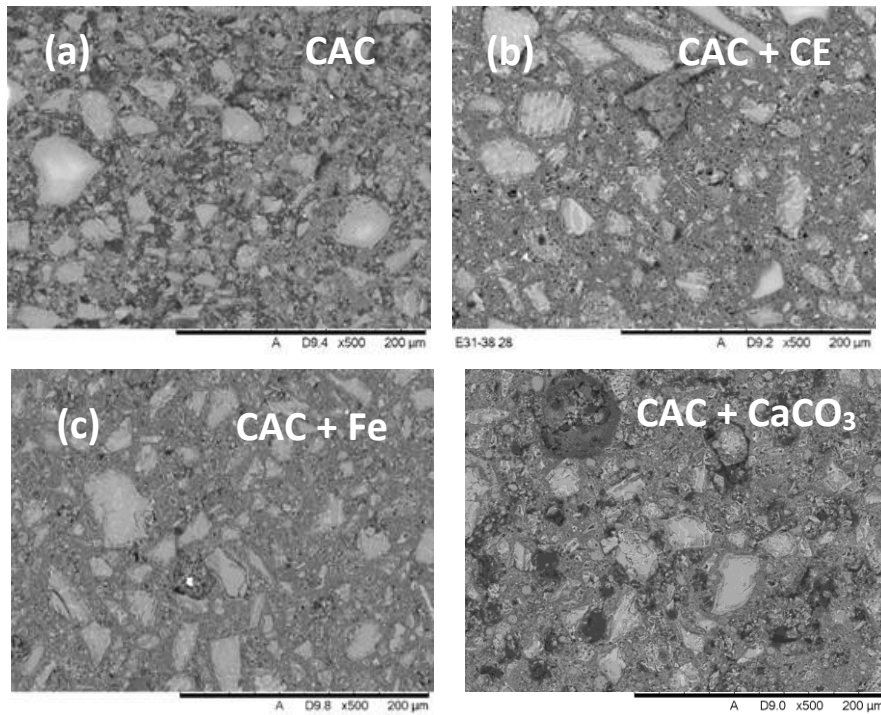
CAC cements has an opposite effect than in CAC cements, in this case the pore size distribution shifts towards higher pore size diameter.

### 2.3.5 *Microstructure of CAC and CAP cements*

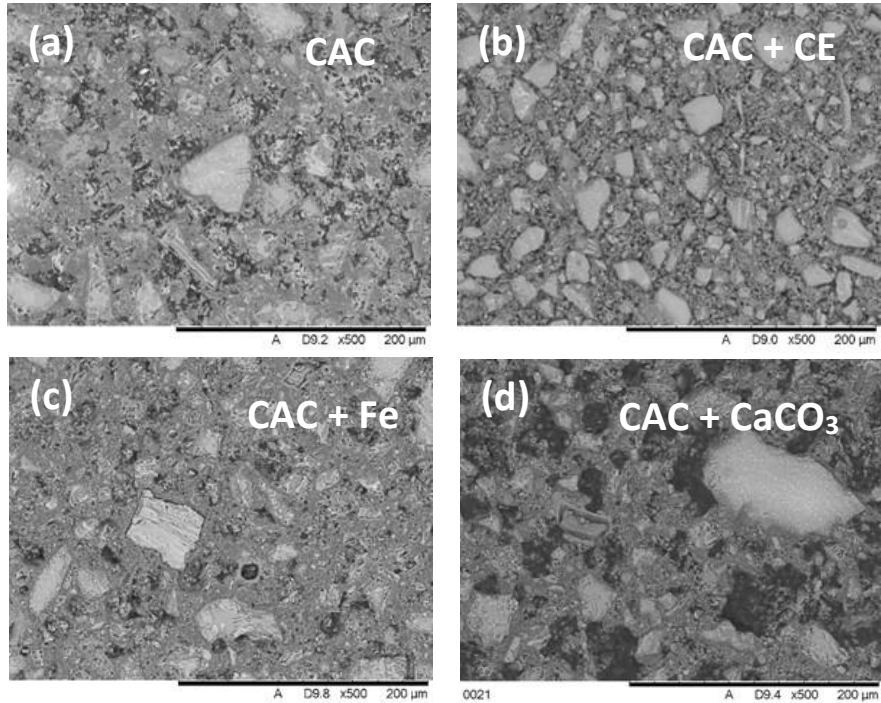
Backscattered electron (BSE) images for CAC containing the wastes and cured at 35°C and 90°C are shown in Figure 26 and 27 respectively. CAC samples cured at 35°C containing the wastes (See Fig. 26) show had a similar microstructure than CAC reference, however in the former we can detect higher porosity, which agrees with the MIP results (See Fig. 24(a)). In all cases can be observed the presence of unreacted (or partially reacted) CAC clinker particles (angular particles in a lighter grey) surrounded by a porous binding phase.

Samples cured at 90°C show similar microstructure than the previous ones (see Fig. 27). This is reasonable because both curing temperatures (35 and 95 °C) resulted in a similar level of water reduction, with 65-70 % of the original water content (Figure 18(a) and 18(c)). However the sample containing the CaCO<sub>3</sub> slurry shows more pores, which agrees with the results of the total microporosity as well as the the data corresponding with the water loss plotted in Figure 18(c).

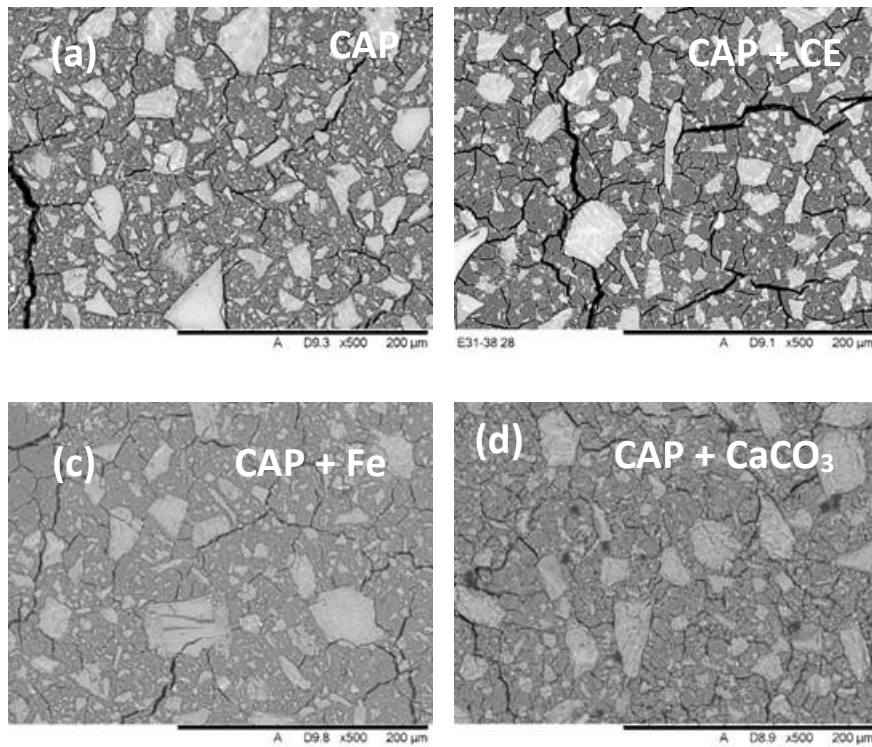
The microstructure of phosphate modified CAC cements (CAP) is very different than CAC cements. CAP samples cured at 35°C (both reference and samples with wastes) show a large amount of cracks and microcracks (See Fig. 28). These cracks has been observed previously in this kind of phosphate-modified systems and can be associated with the shrinkage as the temperature of the system become lower after the initial high temperature stage caused by the high exothermic acid-base reaction between the basic CAC cement and the acidic phosphate dissolution . However, as we expected these cracks practically disappeared as a result of curing the samples at moderate temperatures. (See Figure 29).



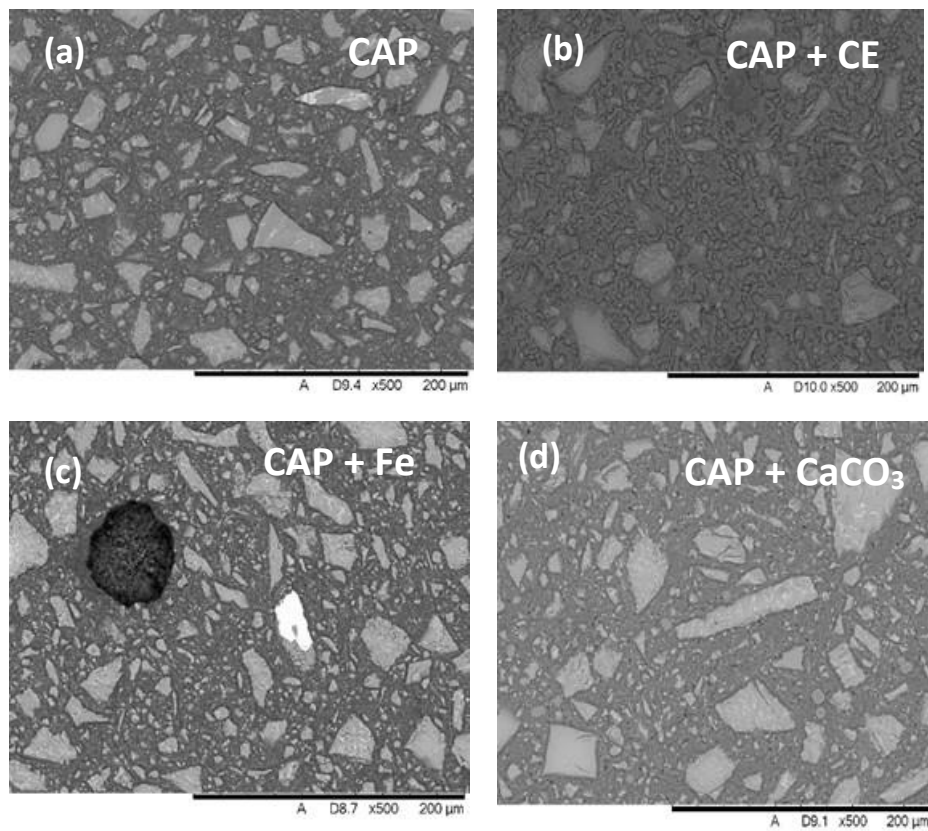
**Fig. 26** BSE images of CAC cements cured at 35°C after 7 days **a)** CAC reference **b)** CAC + CE **c)** CAC + Fe **d)** CAC + CaCO<sub>3</sub> (magnification x500)



**Fig. 27** BSE images of CAC cements cured at 90°C after 7 days **a)** CAC reference **b)** CAC + CE **c)** CAC + Fe **d)** CAC + CaCO<sub>3</sub> (magnification x500)



**Fig. 28** BSE images of CAP cements cured at 35°C after 7 days **a)** CAP reference **b)** CAP + CE **c)** CAP + Fe **d)** CAP + CaCO<sub>3</sub> (magnification x500)



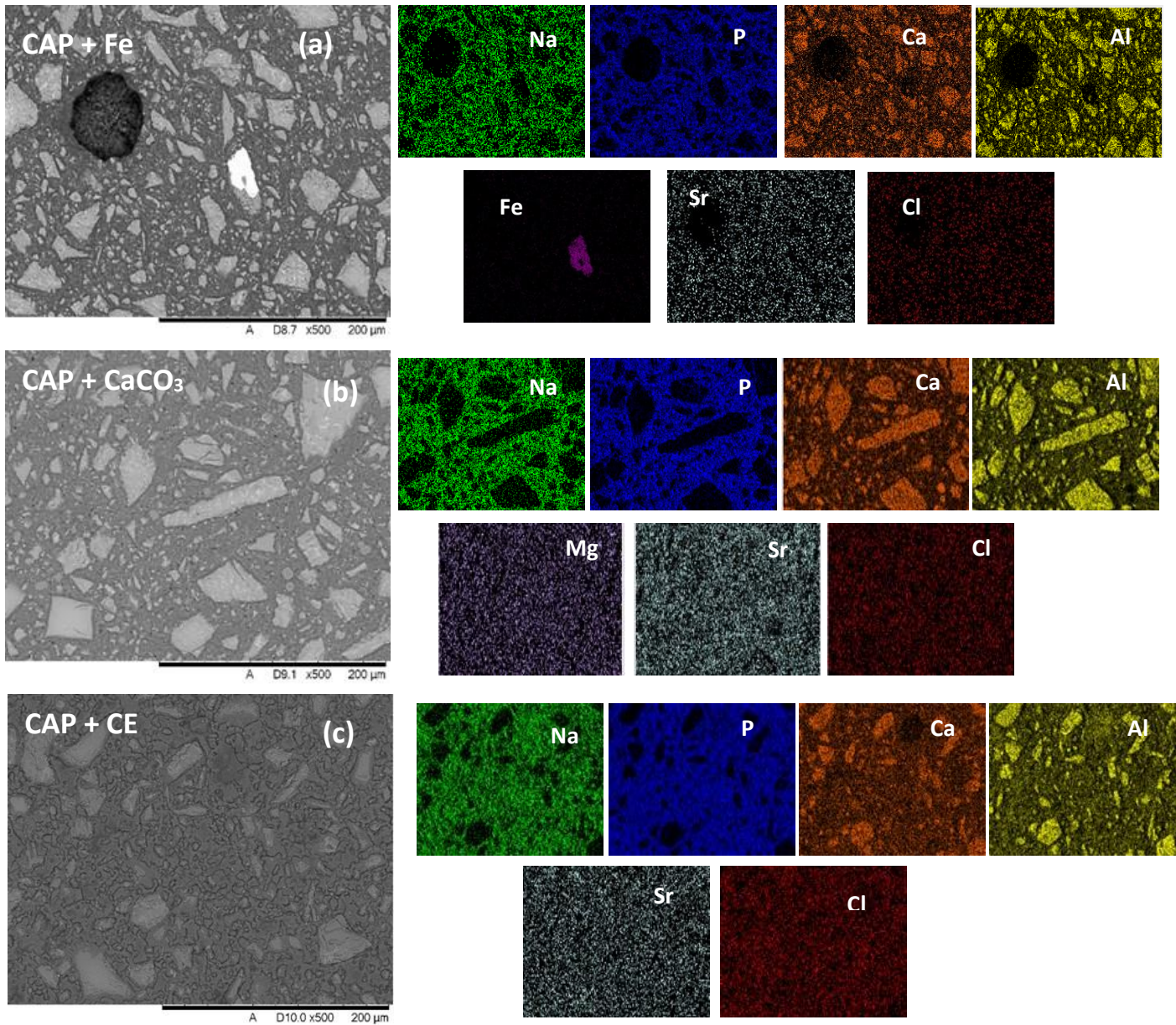
**Fig. 29** BSE images of CAP cements cured at 95°C after 7 days **a)** CAP reference **b)** CAP + CE **c)** CAP + Fe **d)** CAP + CaCO<sub>3</sub> (magnification x500)



With respect to the effect of adding the wastes, all samples shown similar morphology than the reference, with the exception of sample CAP + CE 90°C (see Fig. 29 (b)). This different morphology is reflected in the pore size distribution (see Fig 25 (d)) where we can see the presence of very small pores associated with the gaps observed in the BSE image (Fig. 29 (b)).

Solid particles associated with the inorganic salts present in the different wastes were detected along the different cementitious systems. Figure 30 shows, as an example, the EDX elemental maps of the CAP systems containing the wastes and cured at 90°C.

The EDX maps corresponding to the CAP + iron co-precipitated slurry (See Fig. 30(a)) show the presence of a bright particle associated with iron, that could correspond with the FeO(OH) phase present in the original waste. The main binding phase shows a chemical composition based on Na, P and Ca and O. According to previous works [5] this phase is assigned to an amorphous sodium-calcium orthophosphate gel, phase that co-exist with the gibbsite and the chlorapatite that we have detected by XRD. The presence of Cl<sup>-</sup> along the binding phase can be a confirmation of the replacement of OH<sup>-</sup> groups by Cl anions in Hydroxylapatite. Similar elemental map distribution is observed in the rest of the systems (See Fig. 30 (b) and (c)).



**Fig. 30** EDX elemental maps of Ca, Al, P, Na, Fe, Sr and Cl in CAP+ Fe slurry 90°C

Strontium seems to be distributed along the binding phase, however the identification of Sr in BSEM/EDX is not easy for samples containing silicon (as is our case) due to the overlapping of the  $K\alpha$  line of Si with the  $L\alpha_1$  line of Sr. There is no evidence of the formation of  $SrCO_3$  or  $Sr(OH)_2$ , which precipitation is usually favored at high pH values. Because the chemistry of Sr

and Ca is similar, is possible that strontium may be consumed in a similar manner to Ca in the formation of an analogous gel phase (C,Sr)-P-H gel. What is more, the presence of hydroxylapatite type phases can also aid to encapsulate the Sr. The substitution of Calcium by Sr in different calcium phosphate cements have been widely analysed in the literature [16-18]. Rokita *et al* [16] analysed the incorporation of Sr in several types of phosphates based compounds such as an amorphous calcium phosphate, hydroxyapatite and a dicalcium phosphate dihydrate among others and they observed that in all cases, Sr is incorporated to the systems. However they suggested that the Sr incorporation in the calcium phosphates compounds is highly compound-dependent; in the hydroxyapatite and octacalcium phosphate lattices, Sr atoms may occupy selected Ca sites, which was not the case for dicalcium phosphate dehydrate; in the apatitic structures strontium atoms are preferentially incorporated in fourfold calcium positions while in the case of amorphous calcium phosphate and dicalcium phosphatedihydrate all calcium sites may be occupied by Sr atoms.

The immobilization mechanisms of radioactive elements in cementitious materials usually involved a chemical and/or a physical process [19]. While the physical action is mainly realized by surface sorption, the chemical mechanisms have not been up to now completely understood.

The waste immobilization in similar cementitious systems, such as magnesium phosphate cements has been studied and it has been proposed that is controlled by two processes: (i) by its physical entrapment in highly dense matrix and (ii) by the precipitation of particular radionuclides, e.g. poorly soluble phosphates. Phosphates easily reacts with basic species such as  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$ , forming insoluble cementitious products. What is more, there is another possible immobilization mechanisms based on the ion exchange: crystalline phases such as hydroxyapatite can offer anion and cation sites for uptake of radioactive species, e.g.  $\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  and  $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cl}^-$ . In our particular systems, Sr will be probably immobilise as a result

of a combination of above mentioned mechanisms. Further studies are necessary to clarify this point.

## 2.4 CONCLUSIONS

- ✓ The incorporation of secondary aqueous waste in CAC and CAP cements appears feasible. The inclusion of the wastes did not disturb the fundamental reaction of the systems. Compact cementitious materials are generated regardless the type of waste incorporated.
- ✓ The solidification technique applied to these cements, allows to reduce up to 57% of water in CAP cements cured at 90°C in higher degree than same CAC cements (with the exception of samples containing the concentrated Effluent, where the reduction was up to 40%).
- ✓ Due to the high Cl content in the wastes, Friedel's salt is detected in CAC cements. A chlorapatite phase is detected in CAP samples.
- ✓ In CAP cements Sr appears to be incorporated in the reaction products ( amorphous gel and Hydroxialapatite type phases)

## 2.5 REFERENCES

1. TEPCO. Contaminated water treatment <http://www.tepco.jp/en/decomision/planaaction/alps/index-e.hym1> (accessed 24 October 2017)
2. S.M.L. Hardie , I.G. McKinley , S. Lomperski , H. Kawamura , T. M. Beattie, Management options for Fukushima corium, Progress in Nuclear Energy 92 (2016) 26-266

- 3 M. A. Chavda, H. Kinoshita, J. L. Provis, Phosphate modification of calcium aluminate cement to enhance stability for immobilization of metallic wastes, *Adv. Appl. Ceram.*, 113 (8) (2014) 453-459
- 4 P.D. Swift, H. Kinoshita, N.C. Collier, C.A. Utton, Phosphate modified calcium aluminate cement for radioactive waste encapsulation, *Adv. Appl. Ceram.* 112 (2013) 1–8.
- 5 T. Sugama, M. Allan and J. M. Hill, Calcium phosphate cements prepared by acid–base reaction, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (8) (1992) 2076–2087.
- 6 M. A. Chavda, S. A. Bernal , D. C. Apperley , H. Kinoshita , J. L. Provis, Identification of the hydrate gel phases present in phosphate-modified calcium aluminate binders, *Cem. Concr. Res.* 70 (2015) 21–28
- 7 I. Garcia-Lodeiro, Keita Irisawa, Feiyang Jin, Yoshihiro Meguro, Hajime Kinoshita, Alternative cementation technique with reduced water content using calcium aluminate cement with/without phosphate, *Cem. Concr. Res.* (Submitted) 2018
- 8 K.L. Scrivener, J.-L. Cabiron, R. Letourneux, High-performance concretes from calcium aluminate cements, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1215–1223.
- 9 M. Balonis , B. Lothenbach, G. Le Saout , F.P. Glasser, Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 1009–1022
- 10 S.M. Bushnell-Watson, J.H. Sharp, The application of thermal analysis to the hydration and conversion reactions of calcium aluminate cements, *Mater. Constr.* 42 (1992) 13–32.
- 11 Qiao Zhu , Linhua Jiang , Yi Chen , Jinxia Xu , Lili Mo Effect of chloride salt type on chloride binding behavior of concrete *Construction and Building Materials* 37 (2012) 512–517
- 12 Z. Shi , M. R. Geiker b , B. Lothenbach, K. De Weerd , S. Ferreira Garzon , K. Enemark-Rasmussen, J. Skibsted, Friedel's salt profiles from thermogravimetric analysis and

thermodynamic modelling of Portland cement-based mortars exposed to sodium chloride solution *Cement and Concrete Composite* 78 (2017) 73-83

- 13 M. Foldavi, Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, Published by the Geological Institute of Hungary — Kiadja a Magyar Állami Földtani Intézet (2011) Budapest
- 14 S. Kannan, J.H.G. Rocha, J.M.F. Ferreira, Synthesis of hydroxy-chlorapatites solid solutions, *Materials Letters* 60 (2006) 864–868
- 15 Sergey V. Dorozhkin, Calcium Orthophosphate Cements and Concretes, *Materials* 2009, 2, 221-291
- 16 E. Rokita, C. Hermes H.-F. Nolting and J. Ryzek, Substitution of calcium by strontium within selected calcium phosphates, *Journal of Crystal Growth* 130 (1993) 543—552
- 17 I. Cacciotti, Cationic and anionic substitutions in hydroxyapatite in *Handbook of Bioceramics and Biocomposites* 1 January 2016, Pages 145-211
- 18 Zhen Geng, Zhenduo Cui, Zhaoyang Li, Shengli Zhu, Yanqin Liang, William Weijia Luc and Xianjin Yang, Synthesis, characterization and the formation mechanism of magnesium- and strontium-substituted hydroxyapatite, *Journal of Materials Chemistry B*, (2015), 3, 3738—3746
- 19 Jaroslava Kotatkova, Jan Zatloukal, Pavel Reiterman, Karel Kolar, Concrete and cement composites used for radioactive waste deposition *Journal of Environmental Radioactivity* 178-179 (2017) 147-155
- 20 Wagh, A.S., Singh, D., Patel, K., Jeong, S., Park, J., Salt Waste Stabilization in Chemically Bonded Phosphate Ceramic (1999) Final report to Mixed Waste Focus Area of U.S. Dept. of Energy

- 21 Wagh, A.S., Strain, R., Jeong, S.Y., Reed, D., Krause, T., Singh, D., Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics. *J. Nucl. Mater* (1999) 265, 295-307.

### **3. IMMOBILIZATION OF SECONDARY AQUOUS RADIOACTIVE WASTES IN PHOSPHATE CEMENTS. PART II: LEACHING BEHAVIOUR**

#### ***Abstract***

The leaching behavior of Phosphates modified CAC cements (CAP) containing secondary radioactive aqueous waste has been investigated. These wastes contain a significant amount of water, sea salts and highly radioactive  $^{90}\text{Sr}$ . The samples were leached for up to 3 months and the leached elements were quantified. The present study investigates also mineralogical and microstructural changes in the cementitious matrices after leaching. In general terms, Na, K and Cl are the most movable elements in the CAC matrices, but the P and Na are in CAP. Sr can be successfully immobilized in CAP systems, especially in these thermally treated at  $90^{\circ}\text{C}$ . After 90 days of leaching, CAC cements shown the formation of new AFm phases (basically stratlingite and monocarboaluminate), the rest of the phases appears practically the same. No significant changes were observed in CAP cements. Practically in all cases, the total porosity increase after 90 days of leaching.

#### **3.1 INTRODUCTION**

Phosphates modified CAC cements (also known as CAP cements) have shown to be a good alternative cementitious materials in the immobilization of low level radioactive waste [1-2]. CAP cements set and hardened via acid- base reaction [3-4] (differently from a conventional hydration process), so water can be reduced in the systems though a simple thermal treatment [5]. The use of phosphates allows not only to avoid the phase conversion reaction of the conventional CAC but also to generate a compact cementitious material with a reduced water



content, which can be beneficial to avoid hydrogen gas generation associated with the radiolysis of water by radioactive wastes [2].

In the previous section has been proved that feasibility of CAP systems to incorporated simulated radioactive aqueous wastes from Fukushima Nuclear Power Plant (a “carbonate salt slurry”, an “iron co-precipitated slurry” and a “concentrated effluent”) [6]. These simulated aqueous wastes contain a significant amount of water, sea salts and strontium. The inclusion of these wastes did not disturb the fundamental reaction of the systems. Compact cementitious materials were generated regardless the type of waste incorporated.

The present study evaluates the leaching behavior of the CAP cements containing incorporate simulated aqueous radioactive wastes. Mineralogical changes and the integrity of the microstructures of the different cementitious systems after leaching test, were also analyzed.

## **3.2 EXPERIMENTAL**

### **3.2.1 Sample preparation**

Two different types of cement were prepared; CAP cements CAC cements, composed of 100 % Secar 51, and CAP cements, which contains additional 40 % of sodium polyphosphate and 5 % of sodium monophosphate. All cement pastes were prepared using as liquid of hydration the simulated aqueous wastes: Cement + Concentrated effluent, Cement + Iron co-precipitated slurry and Cement +  $\text{CaCO}_3$  slurry. The amount of waste used was chosen so that all systems had a w/c ratio of 0.35 [6].

Simulated wastes with the same features than the real wastes were produced using laboratory reagents [7]. The relevant information about the three wastes (concentrated effluent (CE), iron

co-precipitated slurry (Fe) and Calcium Carbonate slurry ( $\text{CaCO}_3$ ) is shown in Table 3 (for more details about the synthesis of these wastes see reference or sample preparation see [6]).

Samples were cured in open systems (in direct contact with the air, without lid) to allow the evaporation of the water. Systems were cured at 2 different curing temperatures ( $35^\circ\text{C}$  and  $90^\circ\text{C}$ ) for 7 days.

### **3.2.2 Leaching test**

Leaching test was performed according to the American Standard ANSI/ANS 16.1 [7]. For that, after curing, samples were cut into 1 cm long and 2.57 mm diameter cylinders. The cylinders were subsequently placed in individual leaching vessels containing de-ionised water (conductivity  $5 \mu\text{h}$ , TOC  $< 3 \text{ ppm}$ ,  $20\text{-}25^\circ\text{C}$ ). The leachant was refreshed after the following standard test times: 30 s, 2 h, 7 h, 1 d, 2 d, 3 d, 4 d, 5 d, 18 d, 28 d, 48 d and 90 d [8]. An aliquot of the leachate was taken at the end of each leaching interval. The concentration of the different elements was determined after each of the aforementioned times. Two replicas were performed per systems.

The pH values were measured on a TOLEDO pH-meter and the elemental concentrations were analysed on a Spectromass 2000 inductively coupled plasma–mass spectrometer (Chloride concentration) and in a ICAP 6000 Thermo Scientific ICP-OES spectrometer (rest of the elements).

### **3.2.2 Characterization after leaching**

After the leaching test samples were dried and prepared for characterization. A cross-section was cut from every sample for SEM, mounted in epoxy resin and successively ground and polished. Backscattered electron micrograph (BSEM) analysis was performed using a JEOL JSM6400 scanning electron microscope (with a Link ISIS EDX analyser integrated) in backscattered mode Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used to examine the elemental composition of various cement samples.

A small amount of the sample was ground using a pestle and mortar and sieved to  $<63\ \mu\text{m}$  and use for XRD and TG/DTG analyse. X-ray diffractograms (XRD) were obtained using a Siemens D5000 diffractometer with a copper source, scanning in the  $2\theta$  range  $5^\circ$ – $60^\circ$  with a step size of  $0.02^\circ$  and at a rate of  $1^\circ/\text{min}$ . Thermogravimetric (TG) analysis was also performed with a PerkinElmer Pyris 1 instrument, in an alumina crucible, heating from room temperature to  $1000\ ^\circ\text{C}$  at a rate of  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ , under a flowing nitrogen atmosphere. The remaining was used to analyse the pore structure by MIP. Measurements were performed using a Micrometrics Poresizer 9320 using samples that had been dried by immersion in acetone followed by drying in a desiccator.

## **3.3 RESULTS AND DISCUSSION**

### **3.3.1 Leaching behaviour of CAC and CAP samples**

The leaching behaviour of CAC and CAP cements containing the different simulated waste is compared using the cumulative normalized element loss,  $NLi$  [9] (expressed in  $g/cm^2$ ). The  $NLi$  is calculated using the expression:

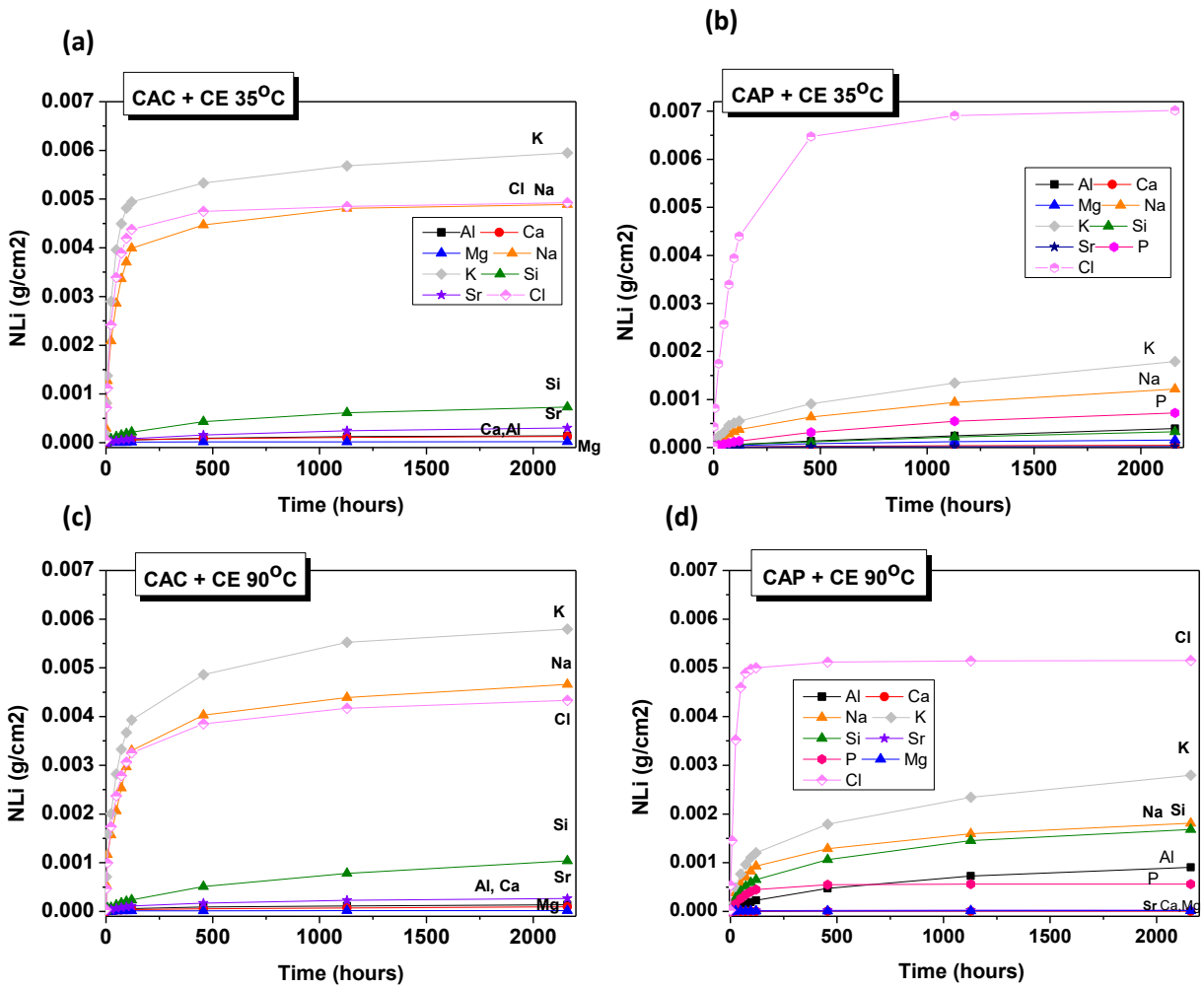
$$NLi = \frac{Ci * V}{SA * fi}$$

where,  $NLi$  is the normalized elemental loss (in  $g/cm^2$ );  $Ci$  is the cumulative concentration of the  $i$  element in the solution at one particular age (in  $g/cm^3$ );  $V$  is the leachate volume (in  $cm^3$ );  $SA$  is the surface area of specimen ( $cm^2$ ) and  $fi$  is the mass factor of the  $i$  element in the specimen. The mass factor of the element  $i$  in a wasteform is defined as:

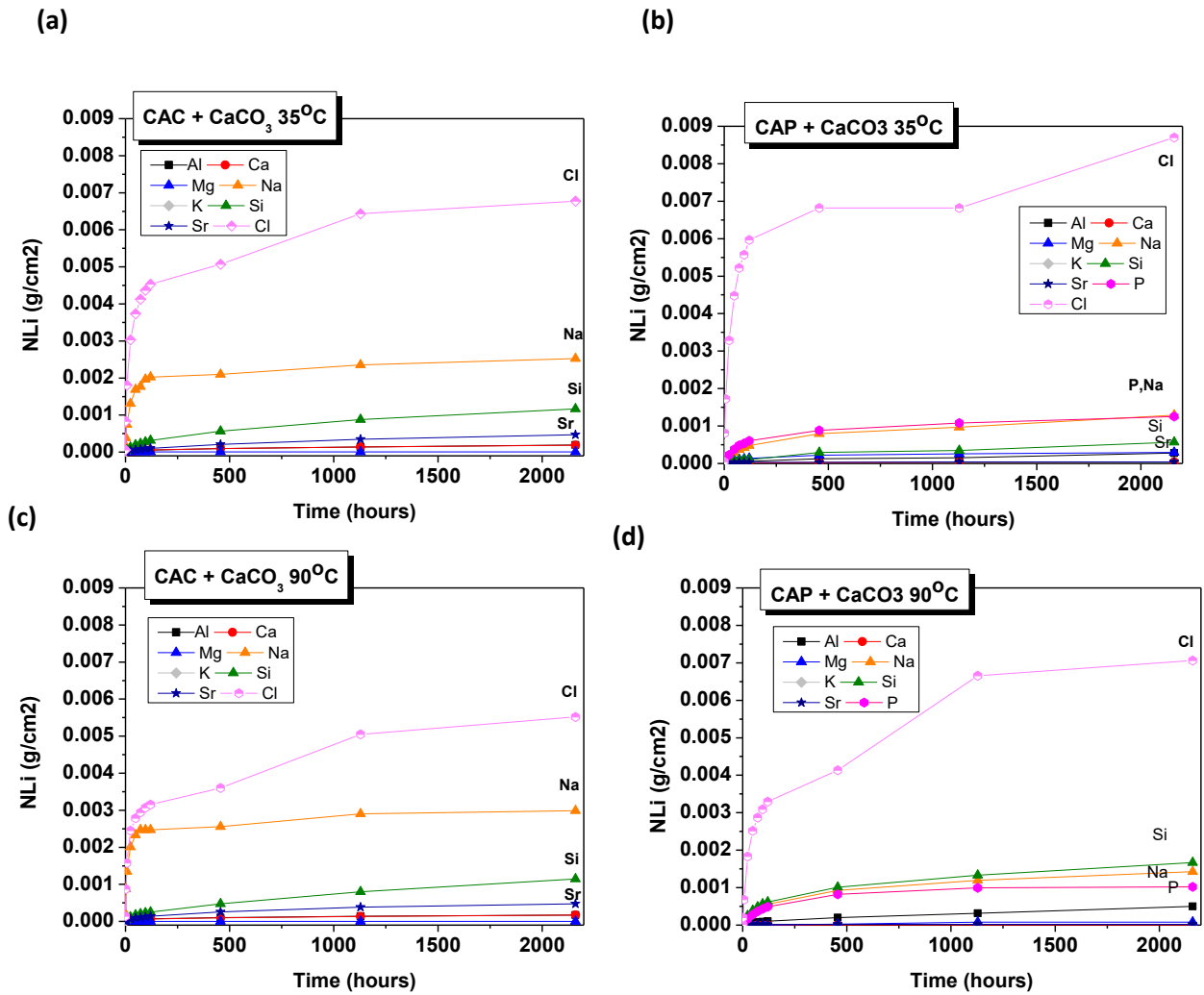
$$fi = \frac{wi}{w_0}$$

where  $w_i$  is the mass of element in the wasteform (g) and  $w_0$  is the mass of the wasteform (g).

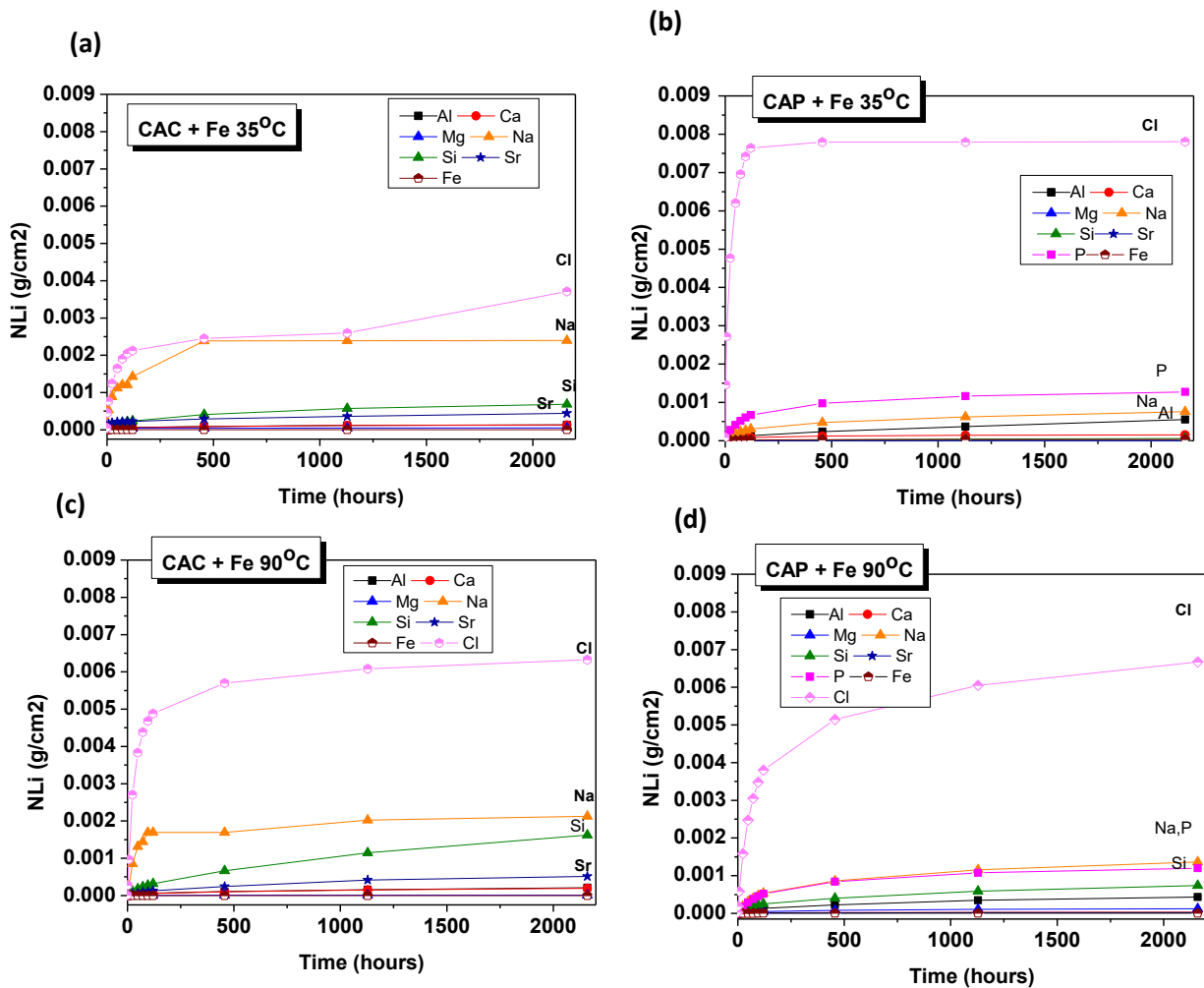
Fig. 31, 32 and 33 show the normalized elemental loss ( $NLi$ ) of the different elements contained in the cements as a function of time in the different cementitious systems. Fig. 34 show the  $NLi$  for Sr in the different cements.



**Fig. 31** Cumulative Normalised elemental loss of different elements in cements pastes containing the Concentrated Effluent (a) CAC + CE 35°C (b) CAP + CE 35°C (c) CAC + CE 90°C (d) CAP + CE 90°C



**Fig. 32** Cumulative Normalised elemental loss of different elements in cements pastes containing the Concentrated Effluent (a) CAC + CaCO<sub>3</sub> 35°C (b) CAP + CaCO<sub>3</sub> 35°C (c) CAC + CaCO<sub>3</sub> 90°C (d) CAP + CaCO<sub>3</sub> 90°C



**Fig. 33** Cumulative Normalised elemental loss of different elements in cements pastes containing the Concentrated Effluent (a) CAC + Fe 35°C (b) CAP + Fe 35°C (c) CAC + Fe 90°C (d) CAP + Fe 90°C

For samples containing the Concentrated Effluent (CE) the most movable elements in CAC cements are potassium (K), Sodium (Na) and Chloride (Cl) (see Figure 31(a) and (c)). Similar trend was observed in 35°C and 90°C CAC samples. These elements have been basically incorporated in the waste in form of inorganic salts and simply leached out. Similar behaviour

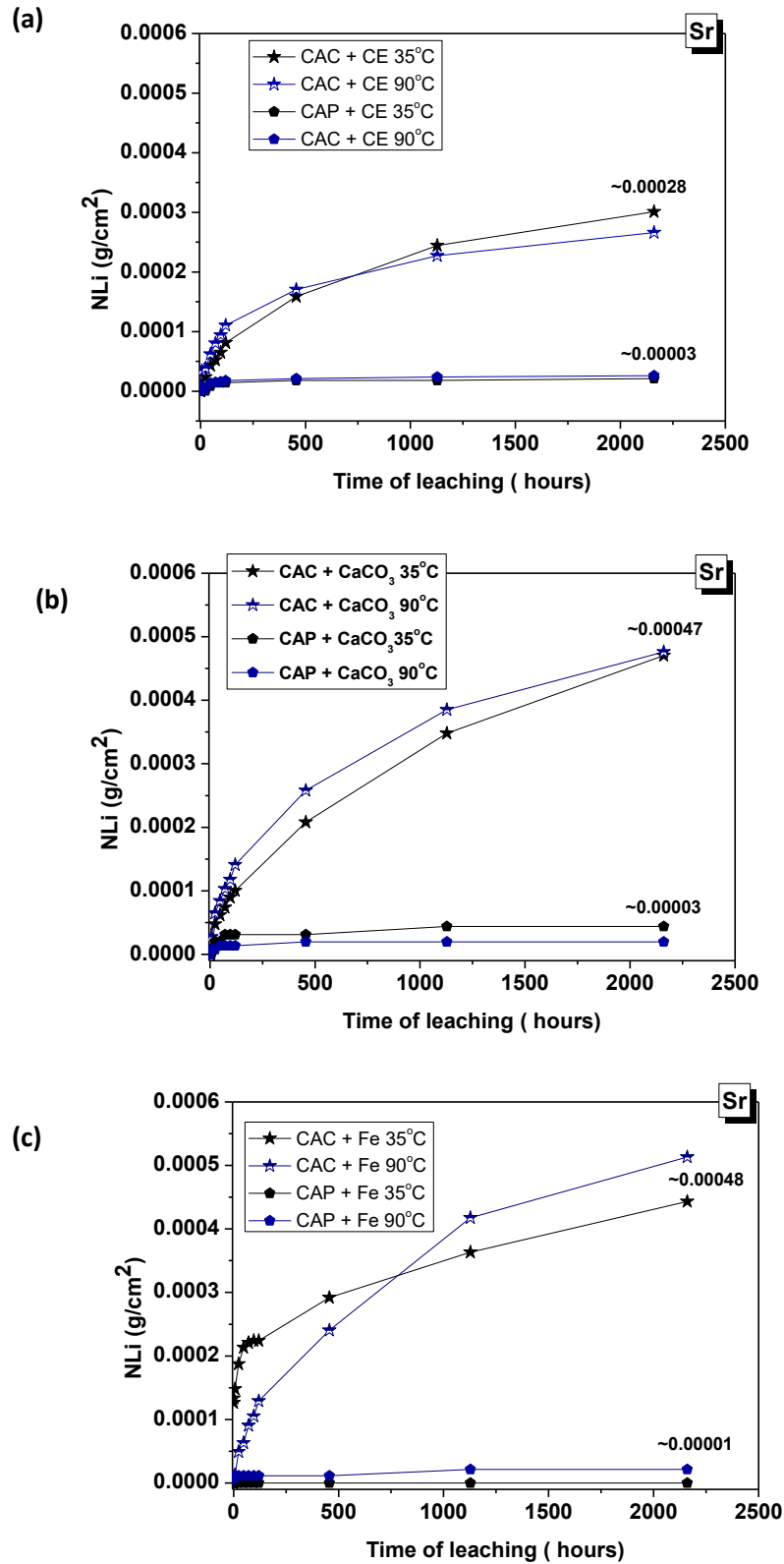
can be seen in the rest of CAC cements incorporating the different slurries (  $\text{CaCO}_3$  and Fe slurry) although less Na was leached out due to the lower sodium content incorporated with the waste.

The leaching rate of calcium (Ca) and aluminium (Al) in CAC cements is small due to the formation of  $\text{C}_3\text{AH}_6$  and  $\text{AH}_3$ . The formation of crystalline  $\text{C}_3\text{AH}_6$  minimise the effect of the curing temperature.

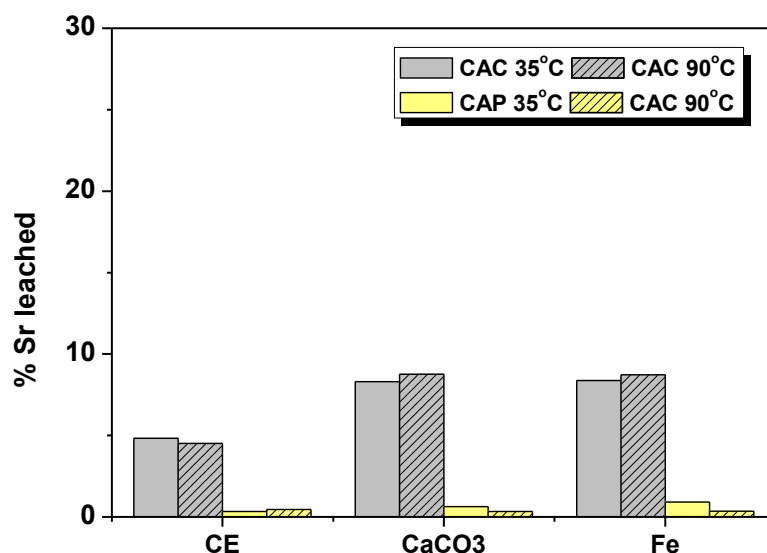
For CAP cements, chloride is the most movable element, followed by alkalis (Na and K) and Phosphorous (P) (See Fig. 31(b) and (d)). In general terms, chloride seems more movable in CAP than in CAC cements. The formation of the Friedel's salt in CAC systems would aid to immobilize part of the high chloride content incorporated with the slurries [10]. We also can see some differences with respect to this element (Cl) in CAP cements cures at different temperatures; Samples cured at  $90^\circ\text{C}$  leached out less Cl than samples cured at  $35^\circ\text{C}$  (See Fig. 31(b) and (d)). We observe the same behaviour in all CAP cements, regardless the type of waste incorporated. The presence of hydroxyapatite in CAP cements cured at  $90^\circ\text{C}$  could contribute to immobilize a small amount of Cl; hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) can easily replace their  $\text{OH}^-$  groups by  $\text{Cl}^-$  anions [11].

CAP samples cured at  $90^\circ\text{C}$  we leached out more silicon and aluminium than same samples cured at  $35^\circ\text{C}$ . The increase in the temperature could increase the highest reaction of gehlenite present in the CAC cement. No significant Ca concentration was detected. We also observed a reduction in the mobility of P in samples cured at higher temperature ( $90^\circ\text{C}$ ), which can be an indication of the reaction between P and Ca to form solid reaction products.





**Fig. 34** Cumulative Normalised elemental loss of Sr in cements pastes containing the different slurries (a) Cements + CE (b) Cements + CaCO<sub>3</sub> (c) Cements + Fe



**Fig. 35** % Sr leached out in the cements containing the different wastes after 90 days

Strontium can be successfully immobilized in both systems, CAC and CAP cement, but in more degree in CAP samples (See Figure 34). Fig. 35 shows the % Sr leached out after 90 days of leaching. We can conclude that both systems successfully immobilize most of the Sr contained in the cementitious systems, especially CAP cements, where the maximum % was less than 1%.

### 3.3.2 Changes in samples after leaching

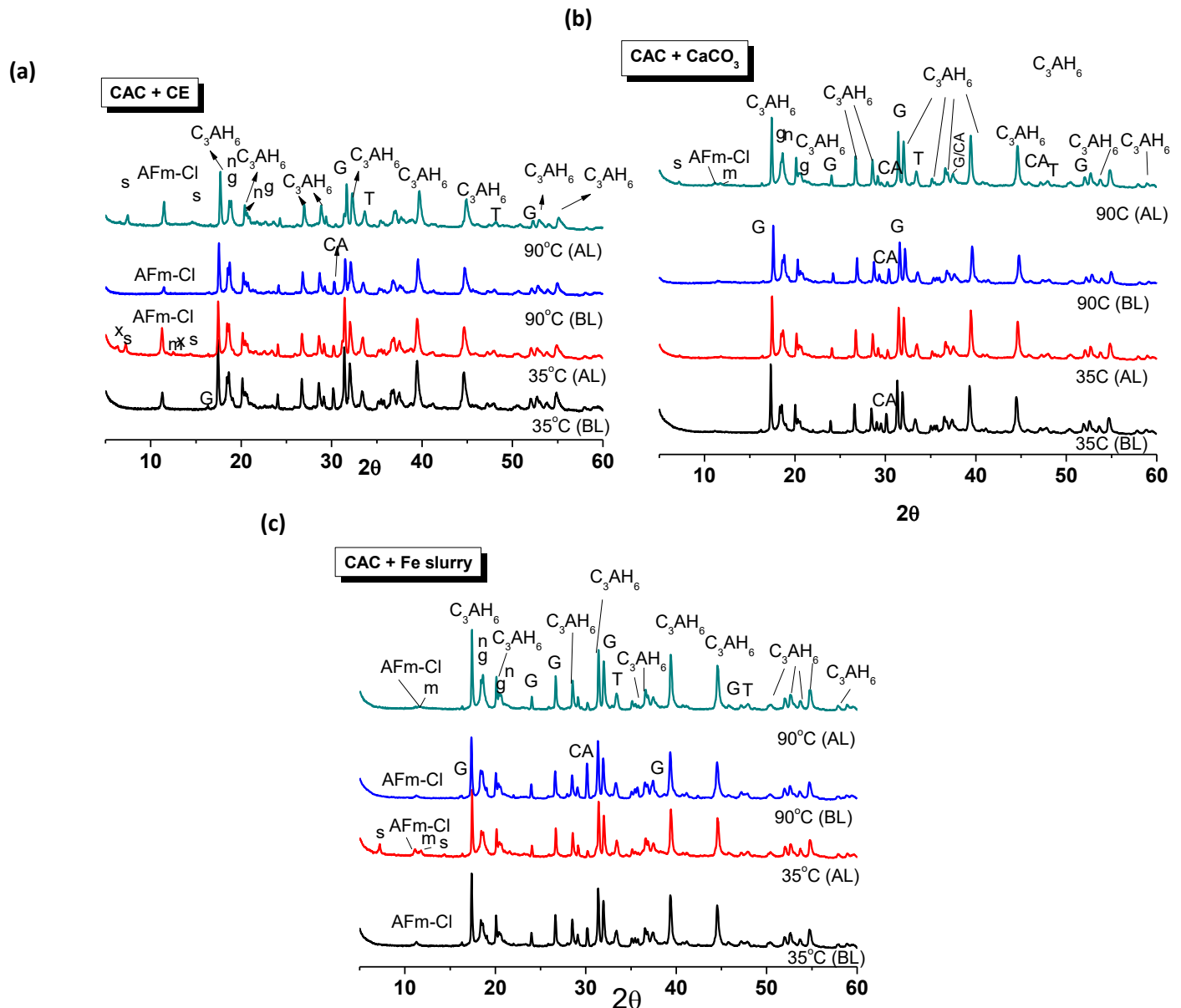
#### 3.3.2.1. Characterization of CAC samples after 90 days of leaching. Development of new reaction products

Fig. 36 shown the XRD patterns corresponding to the CAC cements incorporating the different wastes after 90 days of leaching. In the same patterns it has been include the samples just before leaching.

In all cases, after leaching, we can see a clearly decrease in the intensity of the peaks corresponding to the CA (with respect to the samples just before leaching) and an increase in the intensity of the lines corresponding to the hydrated phases,  $C_3AH_6$  and  $AH_3$ . In some cases

metastable phases such as  $CAH_{10}$  (See Fig. 6(a)) and carboaluminates ( $C_4CAH_{11}$ ) (See Fig. 36(b) and (c)) are detected.

We also detect a slightly decrease in the intensity of the lines of gehlenite that can be an indication of certain reactivity. Part of the gehlenite can be dissolved providing silicon species that can react with calcium and aluminium coming from the CA, to form stratlingite ( $C_2ASH_8$ )

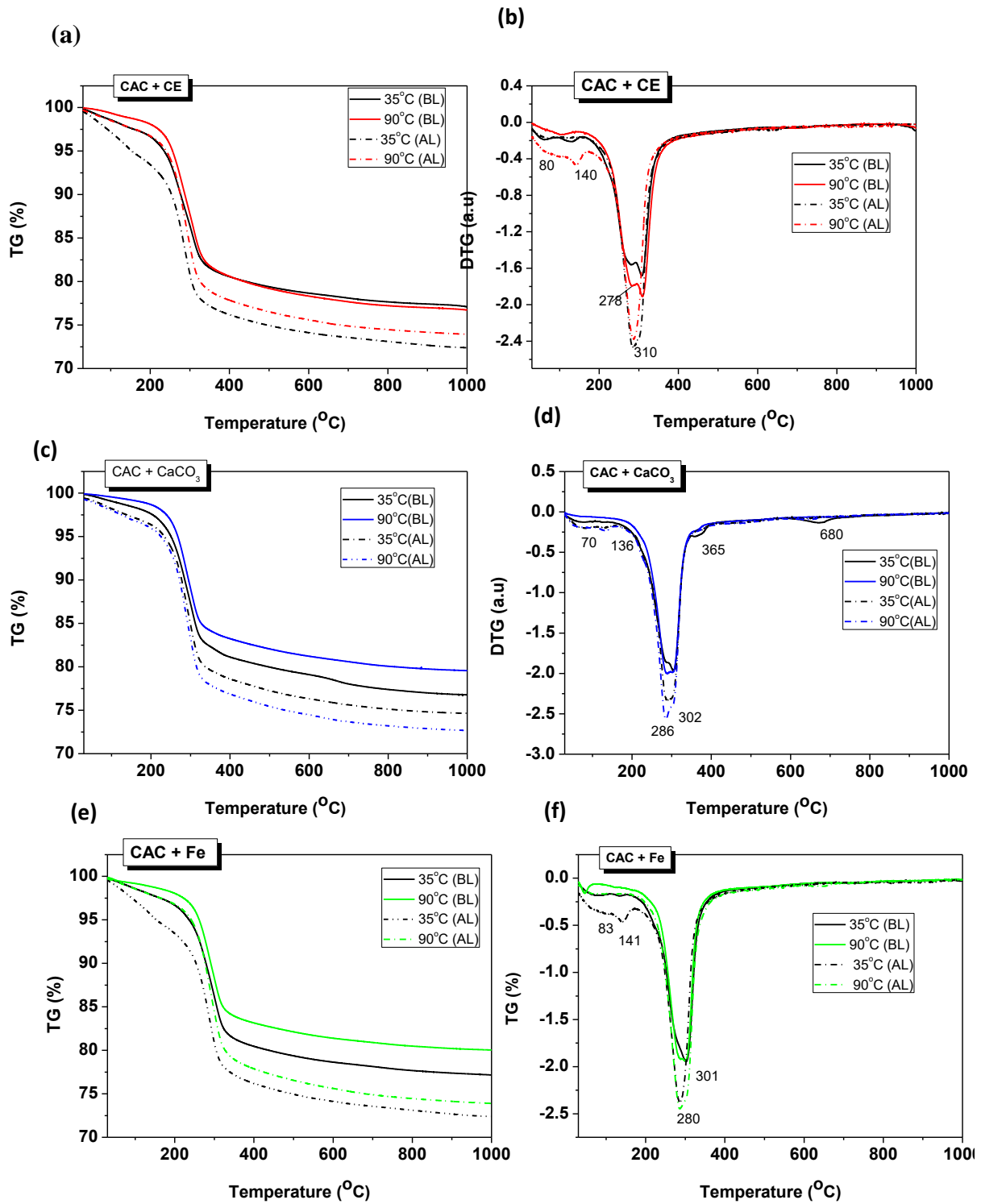


**Fig. 36** Difractograms after 90 days of leaching of CAC systems containing the different wastes (a) CAC + CE (b) CAC+ CaCO<sub>3</sub> (c) CAC+ Fe for samples cured at 35°C and 90°C (Legend:

AL: After leaching; BL (Before leaching) ; CA: Monocalcium Aluminate ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) (PDF 23-1036) G: Gehelenite ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ); T: Perovskite ( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ) (PDF 01-1055) g: gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (PDF12-0460) n: nostrandite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (PDF 18-0050) ; c: Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) (PDF85-1108); AFm-Cl: Friedel's salt (PDF 31-0245) ; x :  $\text{CAH}_{10}$  ( PDF 47-1882 ); s: stratlingite  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  (PDF 80-1579) ; m: monocarboaluminate  $\text{C}_4\text{CAH}_{11}$  (PDF 33-0255)

Changes in the reaction products were also analysed by TG/DTG (See Fig. 37). All TG curves corresponding with samples after leaching, show higher weight loss than same samples before leaching. The DTG curves shows the presence of a strong peak at  $309^\circ\text{C}$ , with a shoulder at  $285^\circ\text{C}$ , associated with the decomposition of hydrogarnet and the dehydroxylation of gibbsite respectively. These peaks are much more significant in samples after leaching. Samples after leaching also show a couple of endo peaks in the region between  $50$  and  $150^\circ\text{C}$ . The first event is usually associated with loss of free water and the thermal decomposition of an alumina gel ( $\text{AlH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), while the second event associated with the dehydration of loosely bound water in the interlayers of AFm-Cl phases (Friedel's salt detected by XRD) and dehydration of carboaluminates and stratlingite phases (all phases detected previously in samples after leaching).

DTG curve corresponding to the cements containing the  $\text{CaCO}_3$  slurry before leaching showed two additional endo peaks, one located at  $360^\circ\text{C}$ , assigned to the dehydroxylation of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [12] and at  $674^\circ\text{C}$ , corresponding to the decarbonation of carbonates [12]. These peaks disappear in samples after leaching.



**Fig. 37** TG and DTG curves for CAC cements cured at 35°C and 90°C, before (BL) and after leaching (AL) (a) TG CAC + CE (b) DTG TG CAC + CE (c) TG CAC + CaCO<sub>3</sub> (d) DTG TG CAC + CaCO<sub>3</sub> (e) TG CAC + Fe (f) DTG TG CAC + Fe

### 3.3.2.2. Characterization of CAP samples after 90 days of leaching. Development of new reaction products

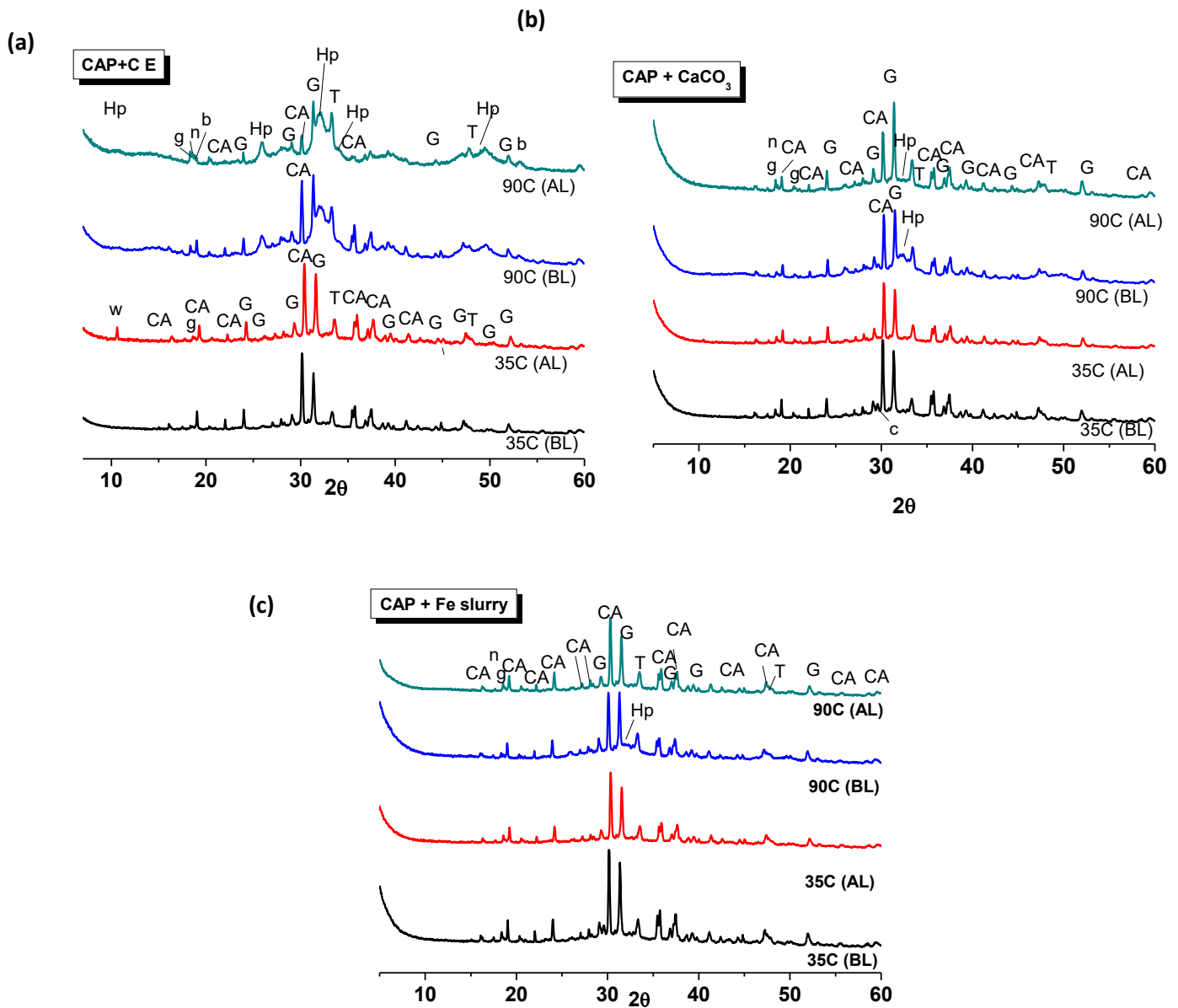
Fig. 38 shown the XRD patterns corresponding to the CAP cements incorporating the different wastes after 90 days of leaching. In the same patterns it has been include the samples just before leaching.

In general terms, all samples practically show the same diffractograms before and after leaching. In some cases we can see a slightly decrease in the intensity of the lines corresponding to CA (see Fig. 8(a) and (b)), however neither hydrogarnet ( $C_3AH_6$ ) nor other metastable hydrated phases typical for CAC hydration (such as  $CAH_{10}$  or  $C_2AH_8$ ) were detected. Different polymorfs of  $Al(OH)_3$  ( gibbsite, nostrandite and bayerite) were detected in all CAP systems.

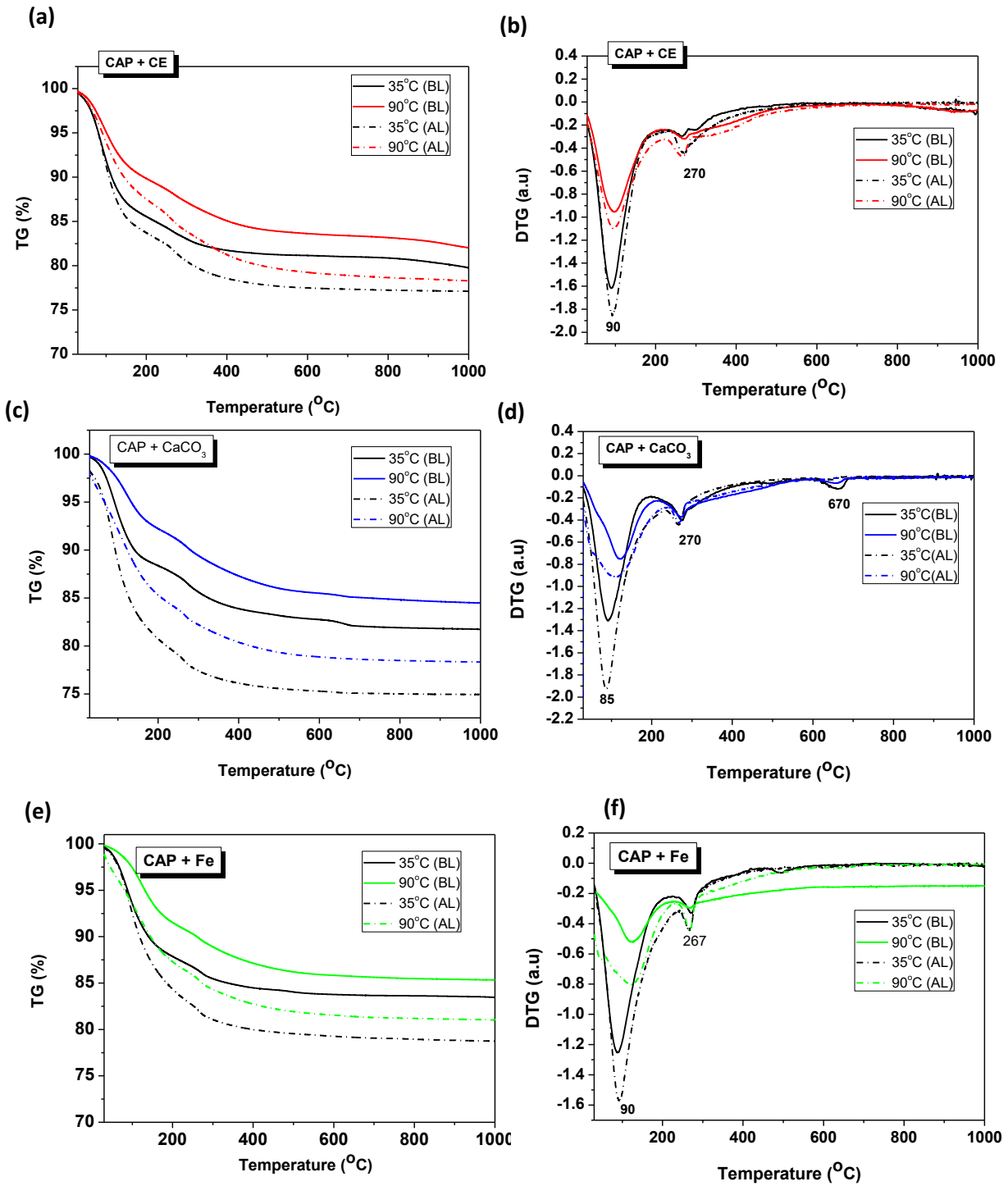
Sample CAP+ CE cured at  $35^\circ C$ , shows a small peak located around  $10.6^\circ 2\theta$  , that can be assigned with the formation of wavellite ( $Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ ) (see Fig. 38(a)). No others new phases were detected.

Changes in the reaction products were also evaluated by TG/DTG (See Fig. 39). TG and DTG curves for before and after leaching show practically the same trend (See Fig. 39), however more weight is lost with the increase of the temperature in samples after leaching (See Fig. 39(a), (c) and (d)). Practically all DTG curves show the same pattern regardless the type of waste incorporated. All systems exhibited the majority of weight loss in the range of  $50-120^\circ C$ , with an additional weigh losses around  $280^\circ C$ . The principal weight loss event peaked at around  $100^\circ C$  could correspond to the loss of free water, but also with the dehydration of amorphous phases previously detected in similar phosphate modified systems [2,5]. This peak is much more intense in samples after leaching; as consequence of 90 days of leaching, water can penetrate in the samples, so the higher intensity in this peak could be associated with the higher content of free water. The small weight of loss around  $280^\circ C$  may be due to the

dihydroxylation of the  $\text{Al(OH)}_3$ , phase that has been detected in the XRD. This peak is also more significant in samples after leaching.



**Fig. 38** Diffractograms after 90 days of leaching of CAC systems containing the different wastes **(a)** CAP + CE **(b)** CAP+ CaCO<sub>3</sub> **(c)** CAP+ Fe for samples cured at 35°C and 90°C (Legend: AL: After leaching; BL (Before leaching) ; CA: Monocalcium Aluminate (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (PDF 23-1036) G: Gehelenite (2CaO.SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);T: Perovskite (CaO. TiO<sub>2</sub>) (PDF 01-1055) g: gibbsite (Al(OH)<sub>3</sub>) (PDF12-0460) n: nostrandite (Al(OH)<sub>3</sub>) (PDF 18-0050) ; c: Calcite (CaCO<sub>3</sub>) (PDF85-1108); Hp (Chlorapatite ((Ca<sub>9.70</sub>P<sub>6.64</sub>O<sub>23.86</sub>Cl<sub>2.35</sub>)(OH)<sub>2.01</sub>) (PDF 70-0793) ); w: wavellite (Al<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O PDF 71-1966)



**Fig 39** TG and DTG curves for CAP cements cured at 35°C and 90°C, before (BL) and after leaching (AL) (a) TG CAP + CE (b) DTG TG CAP + CE (c) TG CAP + CaCO<sub>3</sub> (d) DTG TG CAP + CaCO<sub>3</sub> (e) TG CAP + Fe (f) DTG TG CAP + Fe



### 3.3.3 Effect of waste in the microstructure

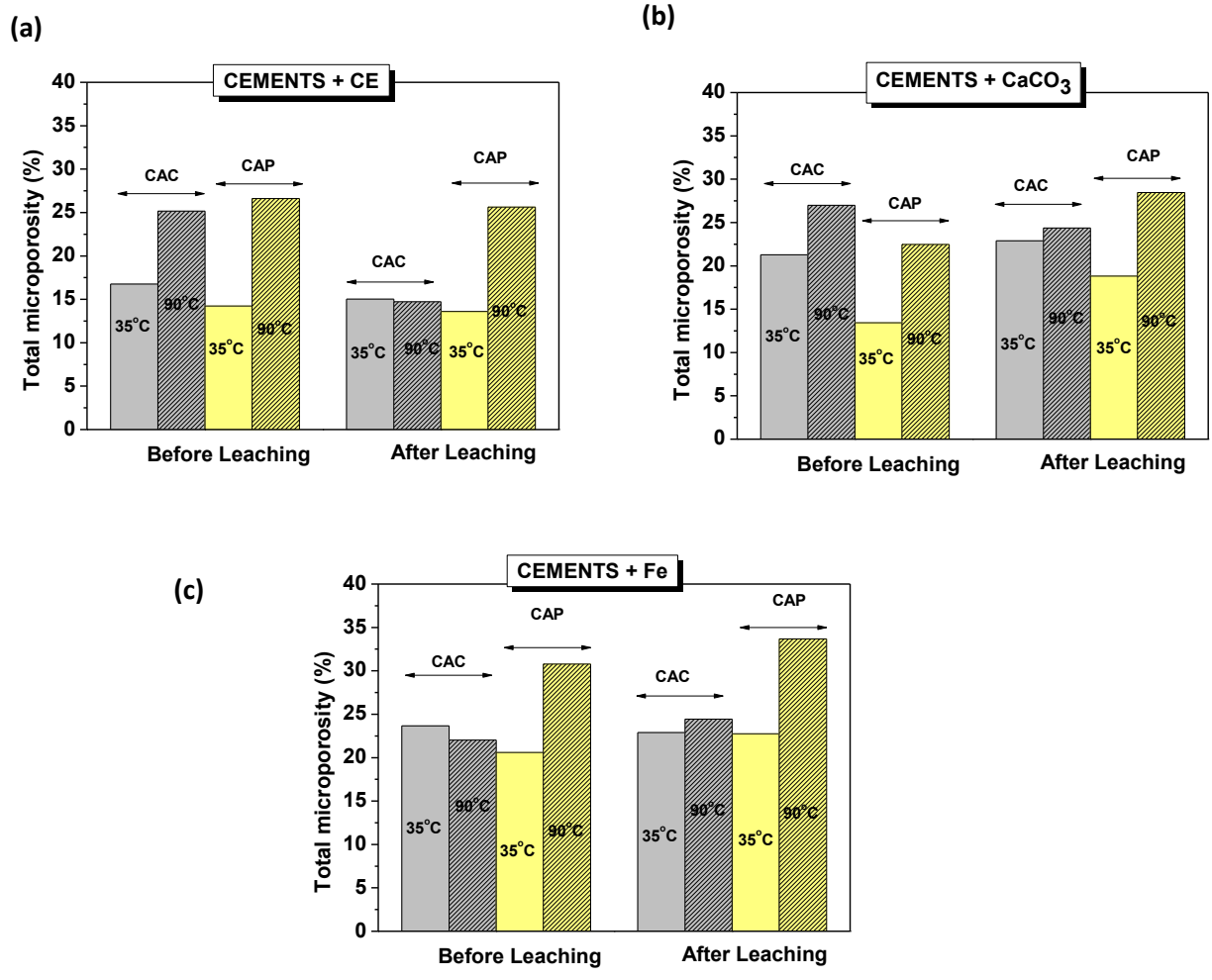
#### 3.3.3.1 Microporosity of CAC and CAP cements after leaching

The total microporosity for the several cementitious samples before and after leaching is plotted in Fig. 40. CAC samples show practically the same microporosity before and after leaching, with the exception of samples containing the CE and Cured at 90°C, where the total microporosity is much more lower (see Fig. 40(a)). The decrease in the porosity could be associated with the higher reactivity of the clinker phase after 90 days of immersion, generating more hydrated products. The higher reactivity of CA after leaching has been already seen in the XRD analyse.

For CAP samples again the total microporosity before and after leaching are in the same order, being slightly higher for samples after leaching. As consequence of the time immersed in the water, part of the material has been dissolved causing a small increase in the porosity.

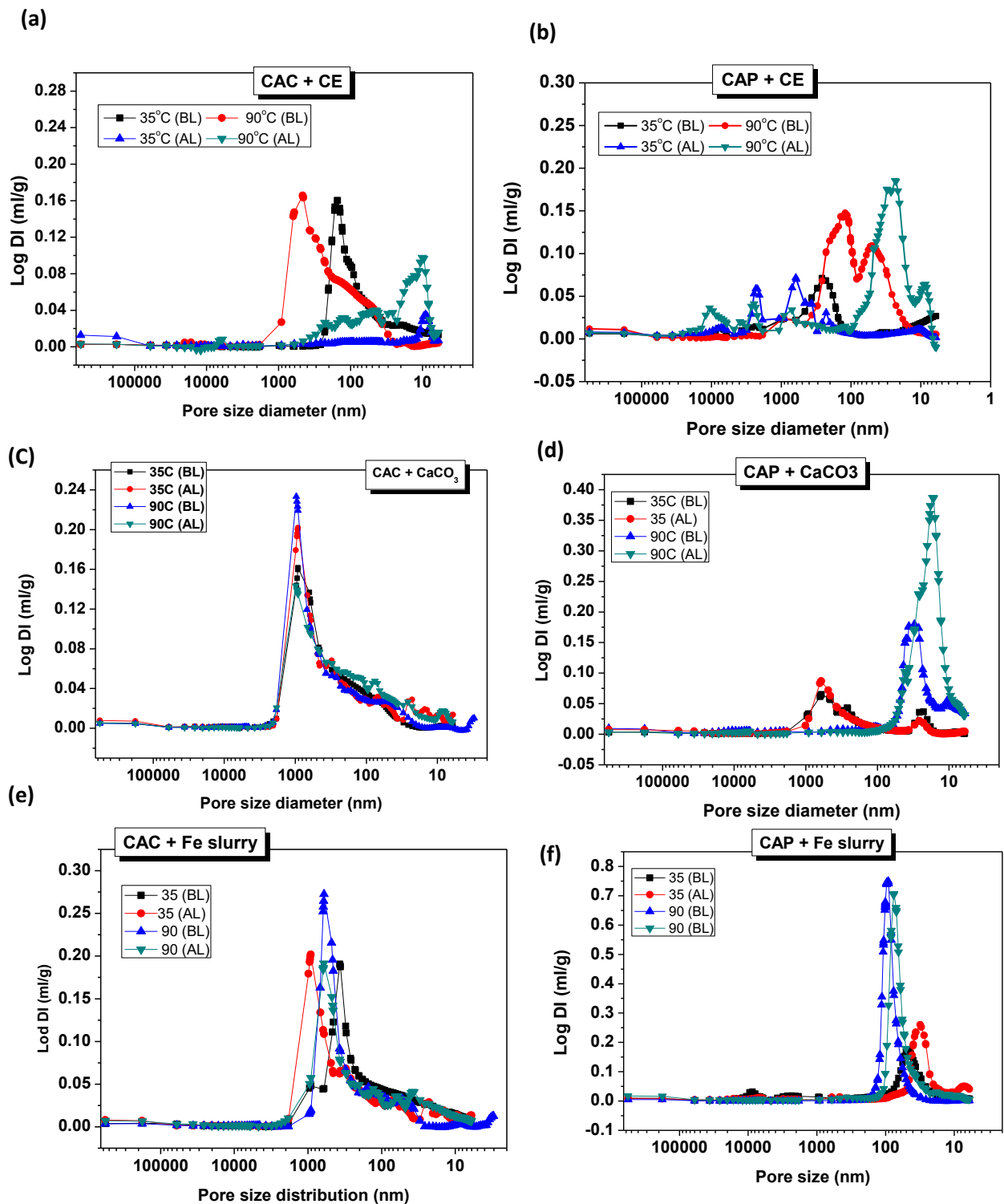
Fig. 41 shows the pore size distribution of the different cementitious systems before and after leaching. CAC samples containing the CaCO<sub>3</sub> slurry and the Fe slurry show practically the same pore size distribution (see Fig, 41 (c) and (e)). Similar behaviour is detected in CAP cements, however in this case the samples after leaching show slightly lower pore size diameter (see Fig. 41 (d) and (f)).

CAP samples however shows different distribution depending of the curing temperature; for samples cured at 35°C the pore size distribution shift towards higher values, while for samples cures at 90°C, the maximum concentration of pores are located at lower pore size diameter (see Fig. 41(b)).



**Fig. 40** Total microporosity in samples before and after leaching for (a) Cements + CE (b) Cements + CaCO<sub>3</sub> slurry and (c) Cements + Fe slurry

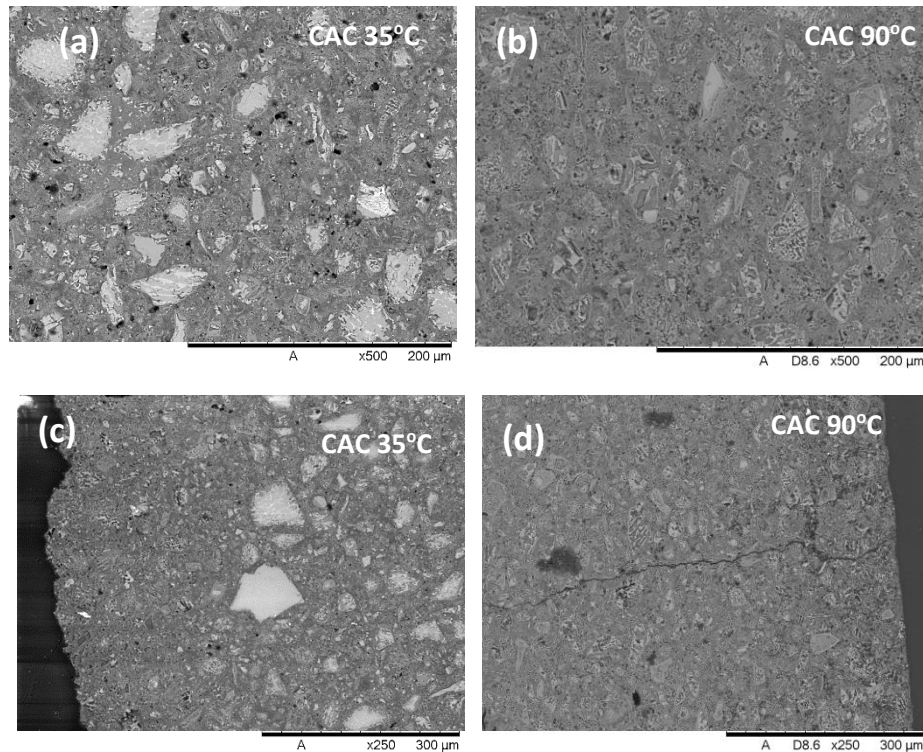
Samples containing the CE are very different from the others. In the case of CAC cements we can see that the pore size distribution is very different before and after leaching (see Fig. 11(a)); in both cases (samples cured at 35 and 90°C) samples after leaching show much more lower pore size distribution.



**Fig. 41** Pore size distribution for the cements samples before (BL) and after leaching (AL) (a) CAC + CE (b) CAP +CE (c) CAC+CaCO<sub>3</sub> (d) CAP + CaCO<sub>3</sub> (e) CAC+ Fe (f) CAP+Fe

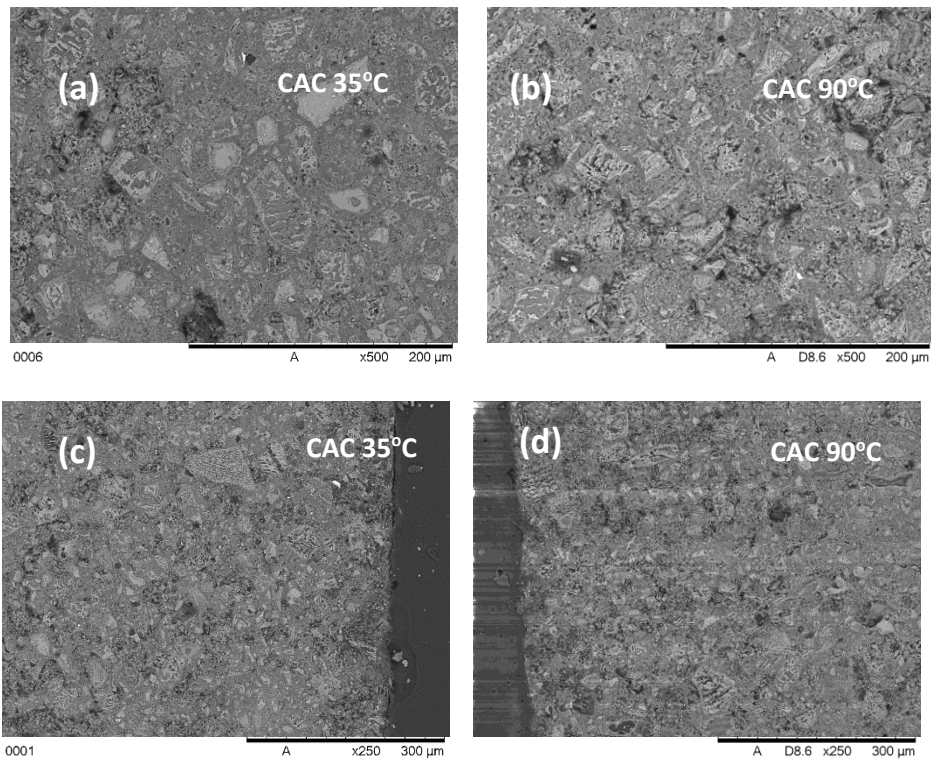
### 3.3.3.2 Microstructure of CAC and CAP cements after leaching

Finally the microstructure of the samples contacting the different slurries was analyzed after leaching. Fig. 42 show the BSE image corresponding with the CAC cements after leaching. Fig. 42 (a) and (b) correspond with the inner part of the material, while Fig. 42 (c) and (d) correspond with the front of leaching.

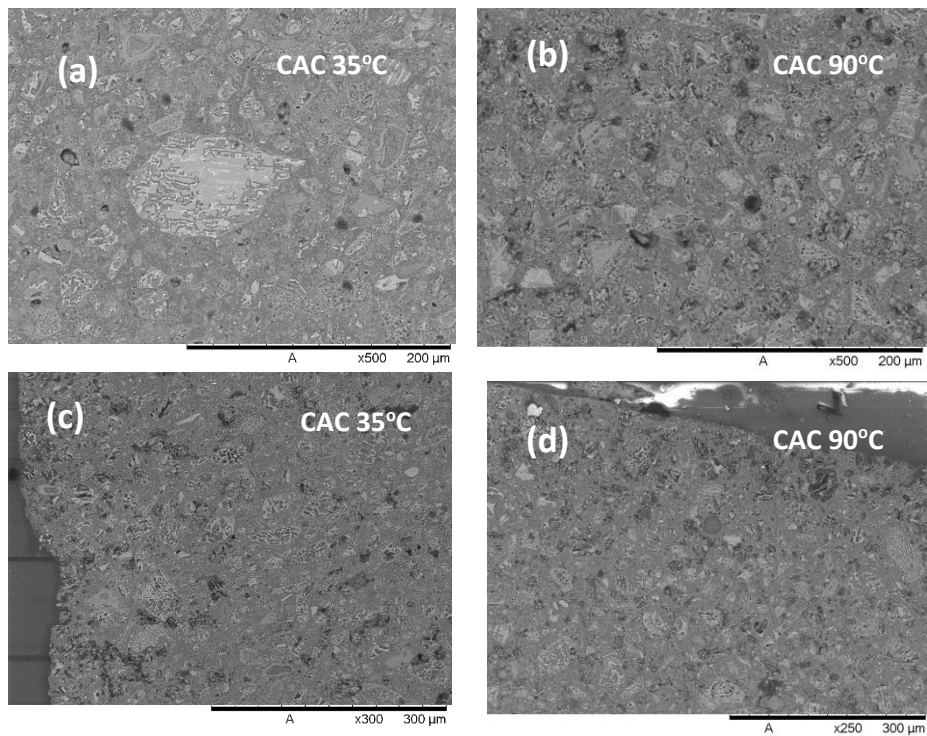


**Fig. 42** BSE images of CAC cements containing the CE after leaching (a) CAC 35°C (inner) (b) CAC 90°C (inner) (magnification x500) (c) CAC 35°C (front) (d) CAC 90°C (front) (magnification x 250)

In all cases we can see the presence of porous that can be associated with the dissolution of the clinker phase. Fig. 42 (c) and (d) shows the front of leaching where we can see the much less content of particles associated with clinker phase, as well as the presence of several cracks. These cracks are more significant in samples cured at 90°C (See Fig. 42(d)). Similar behaviors were observed in the rest of CAC cements containing the CaCO<sub>3</sub> slurry and the Fe slurry (see Fig. 43 and 44 respectively).

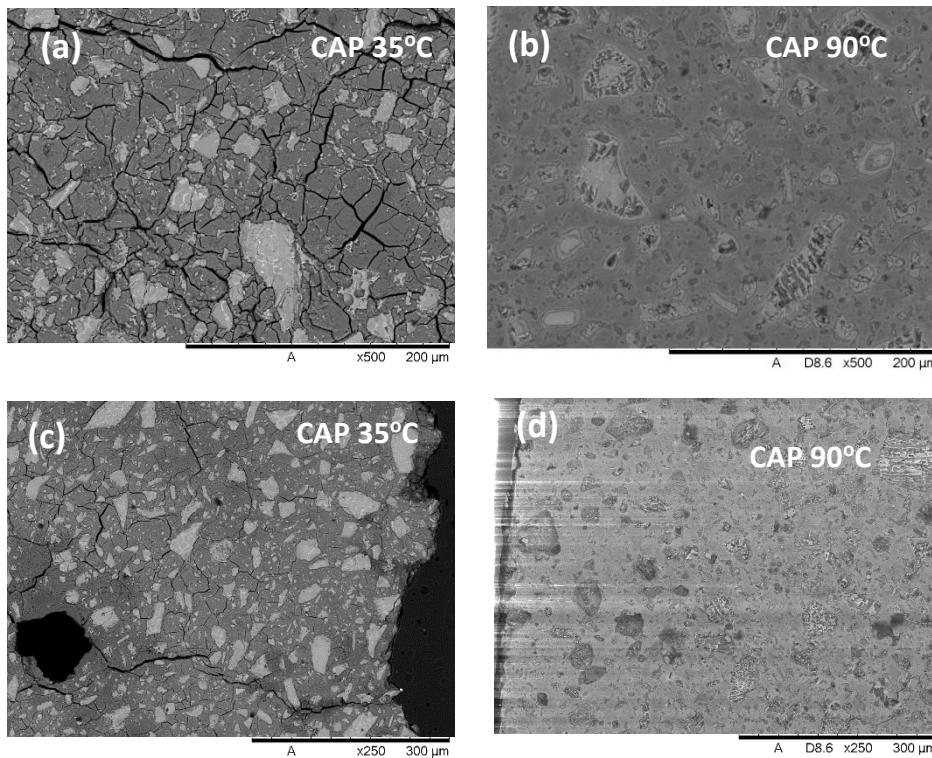


**Fig. 43** BSE images of CAC cements containing the  $\text{CaCO}_3$  after leaching (a) CAC 35°C (inner) (b) CAC 90°C (inner) (magnification x500) (c) CAC 35°C (front) (d) CAC 90°C (front) (magnification x 250)



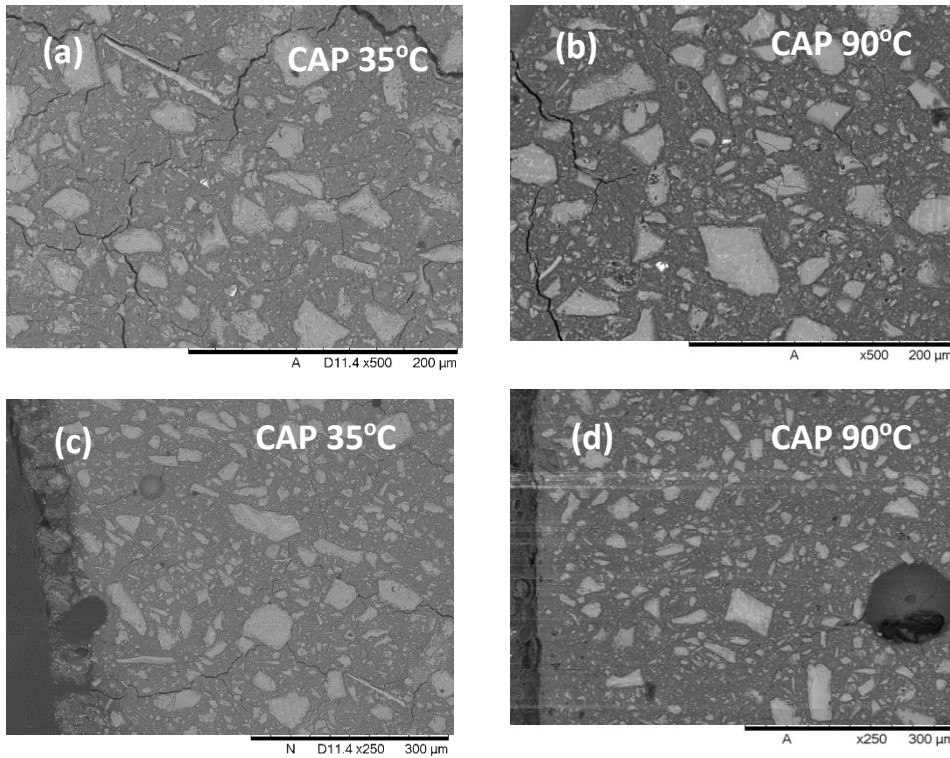
**Fig. 44** BSE images of CAC cements containing the Fe slurry after leaching (a) CAC 35°C (inner) (b) CAC 90°C (inner) (magnification x500) (c) CAC 35°C (front) (d) CAC 90°C (front) (magnification x 250)

Fig. 45 show the CAP samples containing the CE after leaching. The micrographs show similar microstructure than the samples before leaching, however the presence of cracks and porous is more significant after leaching. Samples also show some voids corresponding to clinker phase completely dissolved and particles of clinker partially attacked (this effect can be seen especially in the micrographs corresponding to the front of leaching (See Fig. 45(c) and (d)).

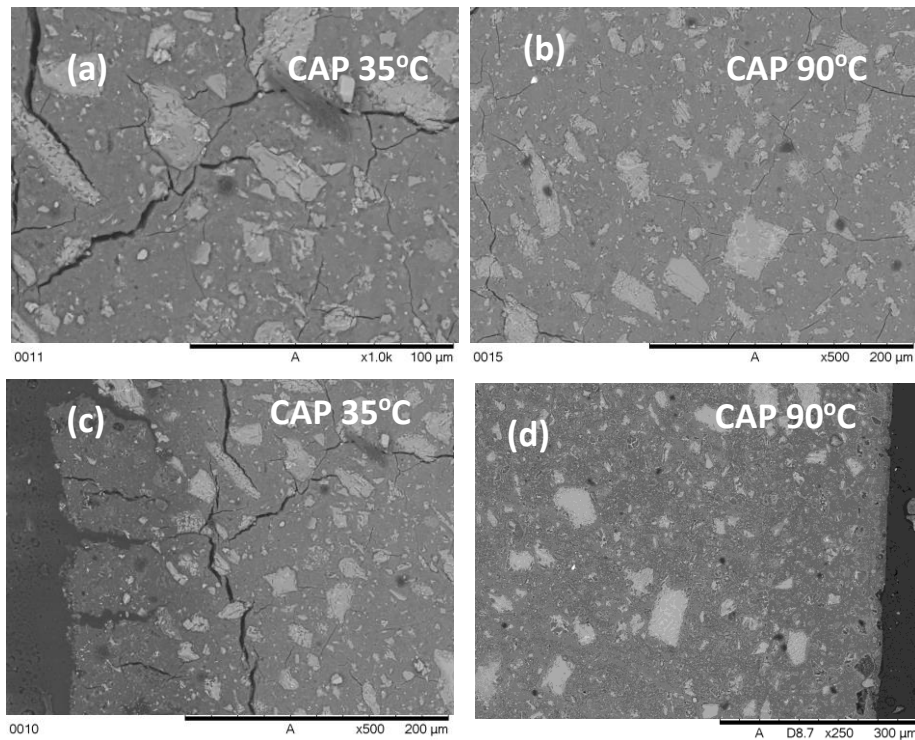


**Fig. 45** BSE images of CAP cements containing the CE after leaching **(a)** CAP 35°C (inner) **(b)** CAP 90°C (inner) (magnification x500) **(c)** CAP 35°C (front) **(d)** CAP 90°C (front) (magnification x 250)

Same behaviour can be observed for samples containing the Fe and the CaCO<sub>3</sub> slurries (See Fig. 46 and 47 respectively).

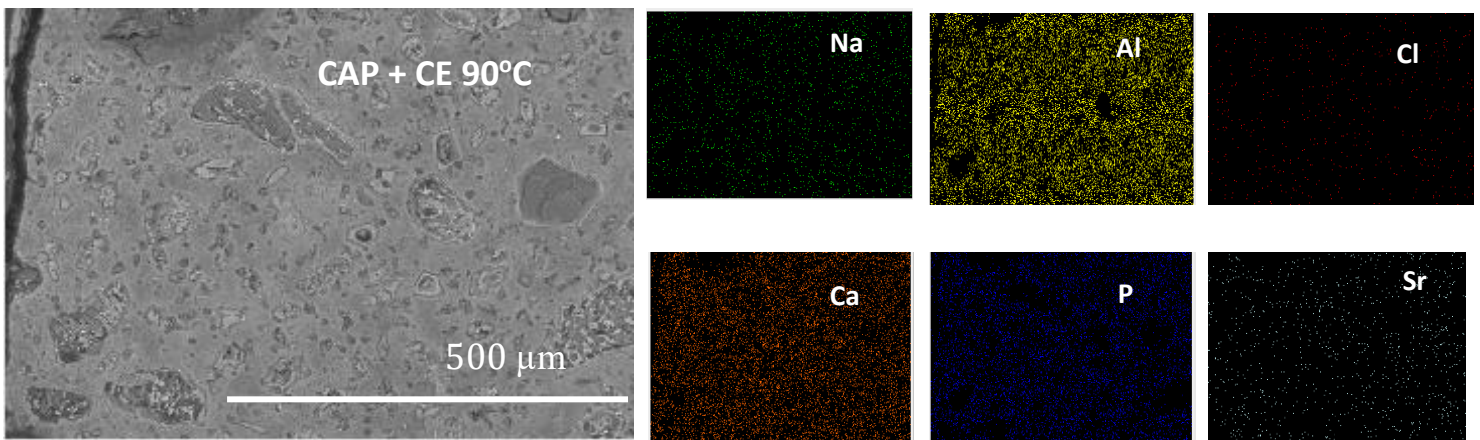


**Fig. 46** BSE images of CAP cements containing the Fe slurry after leaching (a) CAP 35°C (inner) (b) CAP 90°C (inner) (magnification x500) (c) CAP 35°C (front) (d) CAP 90°C (front) (magnification x 250)



**Fig. 47** BSE images of CAP cements containing the CaCO<sub>3</sub> slurry after leaching (a) CAP 35°C (inner) (b) CAP 90°C (inner) (magnification x500) (c) CAP 35°C (front) (d) CAP 90°C (front) (magnification x 250)

Finally Fig. 48 shows as an example, a EDX mapping of the CAP + CE 90°C after leaching. Less Na and Cl can be detected in the CAP samples after leaching, which is in good agreement with the ICP results. Sr appears distributed along the matrix, confirming its immobilization after leaching. Similar results were observed in the rest of the CAP containing wastes systems.



**Fig. 48** EDX elemental maps of Ca, Al, P, Na, Sr and Cl in CAP+ CE slurry 90°C

### 3.4 CONCLUSIONS

- ✓ Strontium can be successfully immobilized in both cementitious systems CAC and CAP cements but in higher degree in CAP cements.
- ✓ CAP cements thermally treated at 90°C, usually present better results in terms of Sr immobilization than same systems cured at lower temperatures. The formation of hydroxylapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$ ) can help to fix this element (Ca can be easily replaced by Sr)
- ✓ The immobilization of Cl was not successful neither in CAC nor in CAP systems, however was slightly better in CAC system, due to the formation of the Friedel's salt.



- ✓ New crystalline phases were detected in CAC systems after the leaching process; stratlingite and metastable carboaluminates, however no significant changes were observed in CAP cements.
- ✓ In general terms, the porosity of the several systems increase after the leaching.

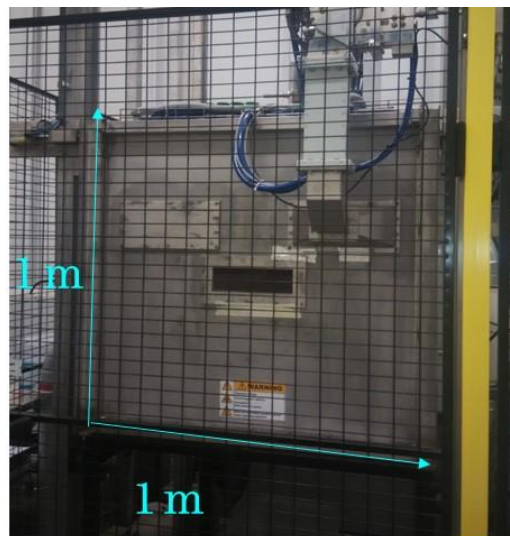
### 3.5 REFERENCES

1. M. A. Chavda, H. Kinoshita, J. L. Provis, Phosphate modification of calcium aluminate cement to enhance stability for immobilization of metallic wastes, *Adv. Appl. Ceram.*, 113 (8) (2014) 453-459
2. P.D. Swift, H. Kinoshita, N.C. Collier, C.A. Utton, Phosphate modified calcium aluminate cement for radioactive waste encapsulation, *Adv. Appl. Ceram.* 112 (2013) 1–8.
3. T. Sugama, M. Allan and J. M. Hill, Calcium phosphate cements prepared by acid–base reaction, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (8) (1992) 2076–2087.
4. M. A. Chavda, S. A. Bernal , D. C. Apperley , H. Kinoshita , J. L. Provis, Identification of the hydrate gel phases present in phosphate-modified calcium aluminate binders, *Cem. Concr. Res.* 70 (2015) 21–28
5. I. Garcia-Lodeiro, Keita Irisawa, Feiyang Jin, Yoshihiro Meguro, Hajime Kinoshita, Alternative cementation technique with reduced water content using calcium aluminate cement with/without phosphate, *Cem. Concr. Res.* (Submitted) 2018
6. TEPCO. Contaminated water treatment <http://www.tepco.jp/en/decomision/planaction/alps/index-e.hym1> (accessed 24 October 2017)
7. I. Garcia-Lodeiro, Keita Irisawa, Rodolph Lebon, Dominic Mahoney ,Boyu Zhang, Yoshihiro Megur, Hajime Kinoshita, Immobilization of Secondary aqueous radioactive

- waste in phosphate cements. Part I. Development of cementitious products (Paper in Preparation )
8. ANSI ANS 16.1.2003 Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a short-term test procedure.
  9. Z. Hua, L. Shanggeng, Study of simulated HLW-glass leaching behaviour under low oxygen repository condition, in Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 932 (2006) Materials Research Society
  10. G.Renaudin, A. Mesbah , C. Cau-dit-Coumes C, F. Frizon, F. Leroux F. Chloride and carbonate immobilisation by monosulfoaluminate: study of the solid solutions in the  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  AFm systems, In Proceedings of ICCO 2011 Spain
  11. I. Cacciotti, Cationic and anionic substitutions in hydroxyapatite in Handbook of Bioceramics and Biocomposites 1 January 2016, Pages 145-211
  12. S.M. Bushnell-Watson, J.H. Sharp, The application of thermal analysis to the hydration and conversion reactions of calcium aluminate cements, Mater. Constr. 42 (1992) 13–32.

#### 4. REDUCTION IN THE WATER CONTENT IN CAP CEMENTS USING MICROWAVE TECHNOLOGY

During this industrial trial an industrial microwave was used to minimize the water content in CAP cements. A picture of this microwave, which has 1 ton of capacity is shown in Fig. 49. Using the microwave in replacement of the traditional curing process (7 days for 90°C) would allow to reduce the water in less time.



**Fig. 49** Industrial microwave (chamber with 1m<sup>3</sup> of capacity)

The plan of work included:

- Identify the best conditions of curing for CAP cements using this technology
- Optimize the temperatures and times of curing
- Test different dosification from low scale (50 ml capacity containers) to high scale (1.4 l capacity containers)

## 4.1 EXPERIMENTAL

The results corresponding to CAP pastes (low capacity containers) are shown in Tables 5 and 6. In both tables appear the relevant information about the dosification, thermal treatment and the water loss (%). In less than 1 minute and working at 70°C we achieved a water loss of around 50%, however as consequence of the rapid evaporation the systems shows several cracks (see Fig. 50). When we reduce the power and playing with time and temperature (See as an example CAP5 in Table 6) can reduce up to 79% of the water generating compact cementitious systems (See Fig. 50(a))

**Table 5.** Water loss (%) in CAP cements (low scale) (100 % power)

	CAC (g)	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> (g)	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (g)	Water (g)	T 1 (°C)	Time (min)	Initial Weight (g)	Final Weight (g)	Loss (%)
CAP 1 (a)	100	40	5	35	80	10	73	69	28.18
CAP1 (b)	100	40	5	35	80	10	83	77	37,,19
CAP2 (a)	100	40	5	35	70	1	83	75	49.59
CAP2 (b)	100	40	5	35	70	1	80	73	45.01
CAP3	100	40	5	35	50	0.16	79	79	--

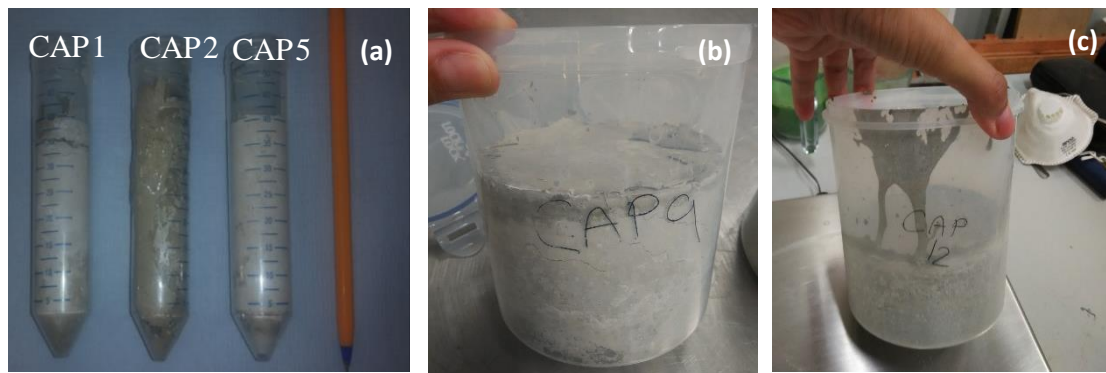
**Table 6.** Water loss (%) in CAP cements (low scale) (working with pulse system)

	Pulse	T1 (°C)	Time (min)	Initial Weight (g)	Final Weight (g)	Loss (%)
CAP 4	1s (Relax 10s)	30	5	79	79	--
	2s (Relax 10s)	40-45	5	79	78	6.50
	5s (Relax 10s)	80	10	79	69	65.14
CAP 5	5s (Relax 10s)	80	5	71	60	79.71
	5s (Relax 10s)	91	10			

Larger samples (~2 kilos of material, containers of 1.4 l of capacity) were also analysed (see as an example Table 7). Different times and temperatures were tested. However the highest

water loss content was not enough (around 30% on weight) and the sample showed several cracks (see Fig. 50(b)).

Mortars of CAP were also tested (see Table 8), the systems after more than 10 hours of treatment did not show important cracks (See Fig. 50(c)), and however the water loss was 20% which means that the thermal treatment was not effective.



**Fig. 50** Aspect of the CAP cements after the microwave thermal treatment (a) Low scale samples (CAP1, CAP2 and CAP5) (b) Large scale samples (CAP 9) (c) Large scale (CAP 10)

**Table 7.** Water loss (%) in CAP cement pastes (large scale)

CAP 9	CEMENT	PHOSPHATE (g)		WATER
	CAC (g)	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	(g)
	1000	400	25	350
STEPS				
Temperature	68°C			
Time	9.30h			
Loss	30%			
CAP 10	CEMENT	PHOSPHATE (g)		WATER
	CAC (g)	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	(g)
	1000	400	50	350
STEPS				
Temperature	68oC			
Time	5+10 hours			
Loss	NO DATA BIG CRACK!→T in sample 80°C			

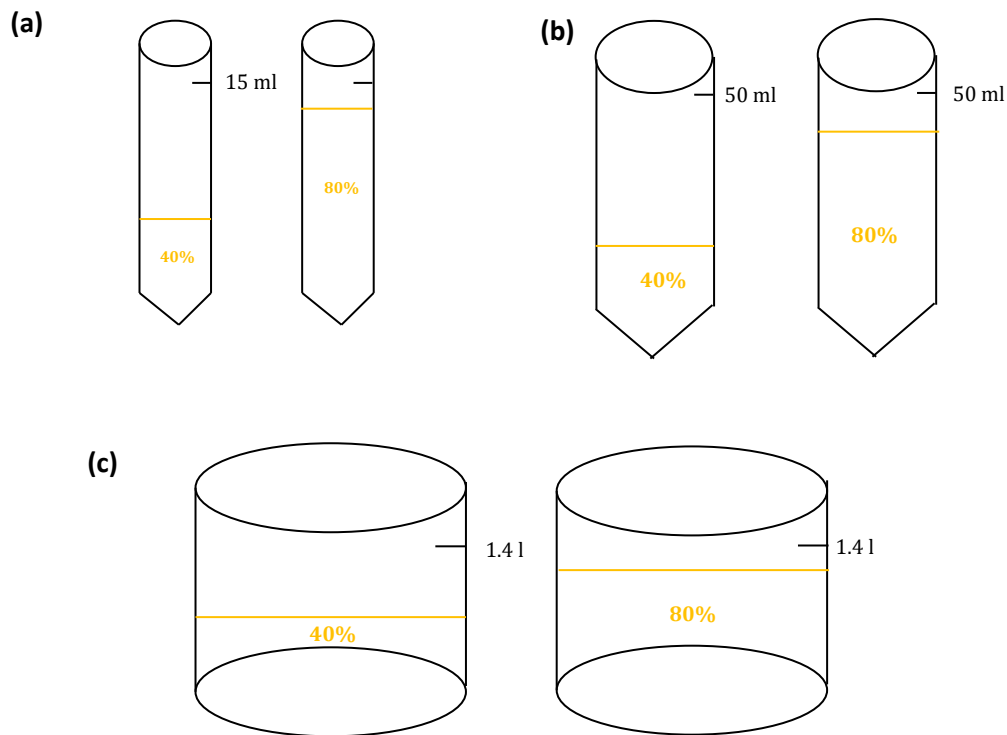
**Table 8.** Water loss (%) in CAP cement mortar

CAP 12	CEMENT	PHOSPHATE (g)		SAND	WATER
	CAC (g)	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	(g)
	500	200	25	250	175
<b>STEPS</b>					
Temperature	40°C <b>(40°C)</b>		50°C <b>(63°C 20 min)</b>	68°C	
Time	30 min		1 h	9.30h	
Loss	<b>0.5 %</b>		<b>3.5 %</b>	<b>20 %</b>	

According to these results we can conclude that despite the high potential of this particular thermal treatment is very difficult to control de water loss using microwave technology. Furthers investigation will be necessary to optimize this procedure.

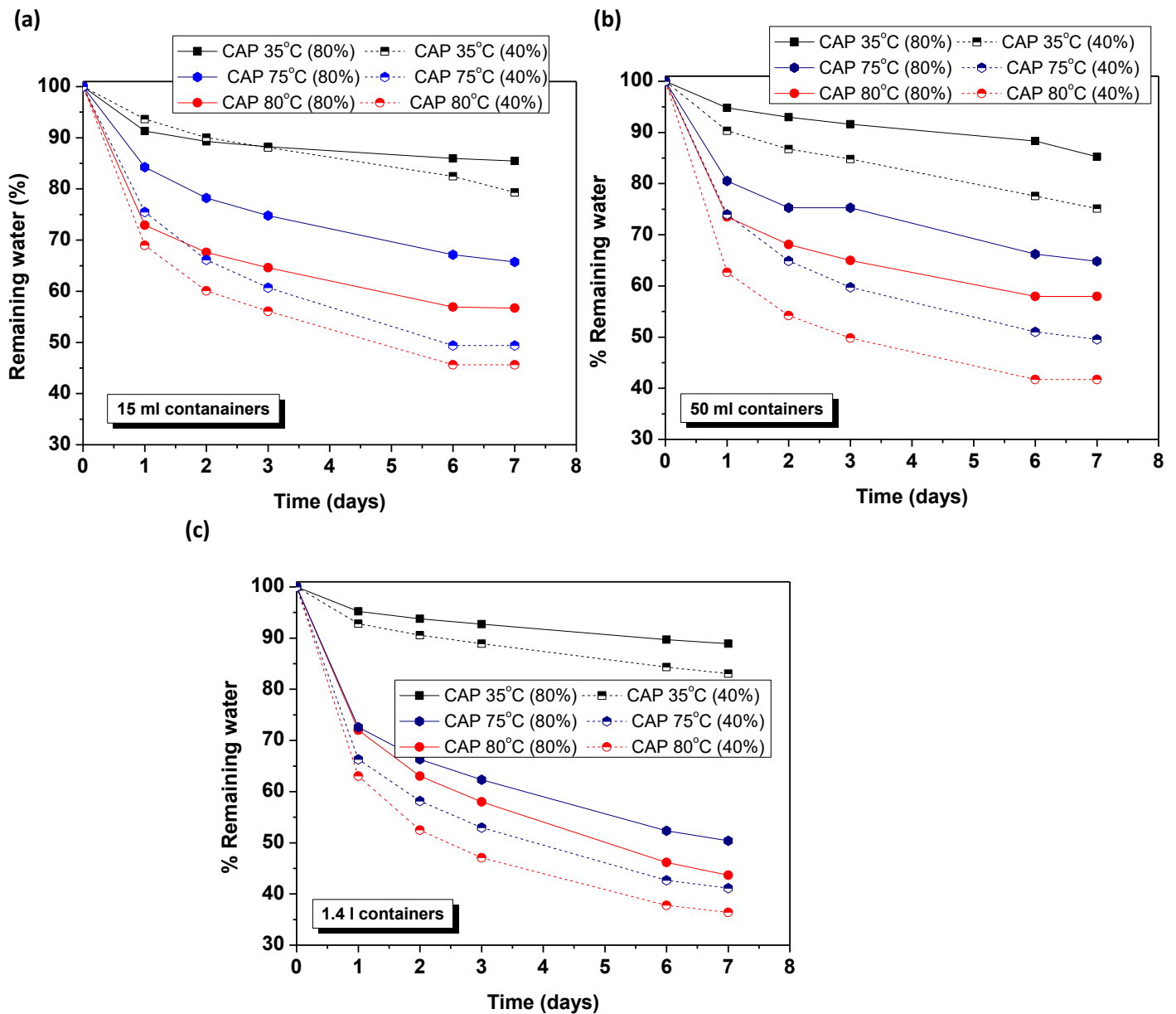
## 5. DIMENSIONAL EFFECT ON WATER REDUCTION OF PHOSPHATE MODIFIED CAC PASTES (CAP CEMENTS)

The dimensional effect on water reduction of CAP cements was also tested. For that we prepared several samples in containers with different capacity (15 ml, 50 ml and 1.4 l), which were filled up to two different levels (40% of capacity and 80% of capacity) (See Fig. 51). Samples were prepared using the reagents in the same proportions than in previous sections (water/cement ratio of 0.35;  $(\text{NaPO}_3)_n$ /cement ratio of 0.4, and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ /Cement ratio of 0.05).



**Fig. 51** Size of the containers used for CAP systems (a) Containers of 15 ml (b) Containers of 50 ml (c) Containers of 1.4 l

All cementitious systems (see Table 9) were cured for 1 week at three different temperatures, 35, 75 and 80°C to allow the evaporation of water. During this time the water loss was monitored. The results obtained appear in Fig. 52.



**Fig. 52** Remaining water vs time is the different CAP cements (a) Container of 15 ml capacity (b) Containers of 50 ml capacity (c) Containers of 1.4 l capacity

For all samples we observe the same tendency, the remaining water reduces with the increasing of the thermal treatment (see Fig. 51). We also observe that containers filled up to 40% of capacity apparently lose more water than same containers filled up to 80 % of capacity.



However we have to take into account that this % is normalized with respect to the initial water content in each system. When we compare the grams of water lost for same type of container and different volume of sample the results are different (see Table 9).

**Table 9.** Water loss (in grams) for the different CAP samples after 7 days of thermal treatment

15 ml containers	CAC 35°C (80%)	CAC 35 °C (40%)	CAC 75 °C (80%)	CAC 75 °C (40%)	CAC 80 °C (80%)	CAC 80 °C (40%)
Total initial weigh(g)	24.77	12.83	24.42	13.17	25.83	16.62
Initial Water Content(g)	4.85	2.51	4.96	2.57	5.04	3.25
Water loss after 7 days	0.69	0.52	1.70	1.30	2.19	1.77
50 ml containers	CAC 35°C (80%)	CAC 35 °C (40%)	CAC 75 °C (80%)	CAC 75 °C (40%)	CAC 80 °C (80%)	CAC 80 °C (40%)
Total initial weigh(g)	81.98	41.94	83.76	45.95	80.83	43.19
Initial Water Content(g)	15.95	8.16	16.26	8.92	15.73	8.40
Water loss after 7 days	2.35	2.03	5.72	4.80	6.62	4.90
50 ml containers	CAC 35°C (80%)	CAC 35 °C (40%)	CAC 75 °C (80%)	CAC 75 °C (40%)	CAC 80 °C (80%)	CAC 80 °C (40%)
Total initial weigh(g)	1440.74	901.21	1441.29	902.63	1442.69	902.04
Water Content(g)	280.09	175.5	273.61	172.08	275.98	170.86
Water loss after 7 days	30.4	28.8	135.70	101.3	155	108.7

Samples with highest initial amount of water lose more water, especially with the increasing of the thermal treatment (See Table 9). This effect is not so significant for samples cured at 35°C.

## **6. DEVELOPMENT OF MAGNESIUM PHOSPHATE CEMENTS FOR NUCLEAR WASTE IMMOBILIZATION**

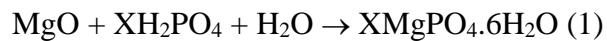
### *Abstract*

Magnesium phosphate cements (MPCs) is an important engineering material that have been extensively used as fast setting repair cements in civil engineering. MPCs are formed through an exothermic acid-base reaction between MgO and a soluble phosphate source (commonly  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  or  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) forming a crystalline magnesium phosphate salt (struvite or K-struvite respectively). The present study investigates the effect of using different sodium phosphate sources ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and/or  $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ ) and reduction of water contents in the system by curing at an elevated temperature. The reduction of water content can be highly beneficial for encapsulation of radioactive wastes, since it would minimise the risk of hydrogen gas generation from the radiolysis of water by the radioactive waste components. Our preliminary investigation revealed that the use of these phosphates all resulted in the generation of amorphous products, and curing at  $80^\circ\text{C}$  also led to a successful reduction of the water contents by  $>50\%$  in all systems investigated. However, the type of phosphates used appears to have a significant impact on the stability of the products in water, and the mixed use of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$  indicated the best outcome.

### **6.1 INTRODUCTION**

Magnesium phosphate cements (MPCs), a type of chemically bonded ceramic, are produced through acid-base reaction between phosphate and dead burnt magnesia [1-2]. Due to the high strength at early stage and the fire-resistant properties, the MPCs have a wide range of applications in the rehabilitation of civil structures, and in the stabilisation of toxic wastes [3].

Due to its low pH value and its low porosity is also a good candidate to immobilise nuclear wastes, especially for the treatment of reactive metals unsuitable for the high pH environment of the conventional Portland cements. MPCs also set and hardened via acid-base reaction, between the MgO used as a base and the phosphates used as an acid. Because of this different mechanism of reaction, it would be possible to generate cementitious products with a reduced water content, which can be beneficial to avoid hydrogen gas generation associated with the radiolysis of water by radioactive waste components. Solidification mechanism for the MPCs has been investigated for many years and can be generalised by the following equation:



where X is commonly  $\text{NH}_4^+$  or  $\text{K}^+$ , forming a crystalline struvite ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) when  $\text{NH}_4\text{PO}_4$  is used and K-struvite ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) with  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

MPCs were also reported to have disadvantage of water instability, highly exothermic reaction and very short setting time which was difficult to control [3]. The present study investigates the effect of using different sodium phosphate sources ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and/or  $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ ) and reduction of water contents in the system by curing at an elevated temperature. As previously mentioned, reduction of water content can be beneficial to minimise the risk of hydrogen gas generation from the radiolysis of water by radioactive waste components. Use of these phosphates is also interesting because they would not cause the generation of  $\text{NH}_3$  gas as in the case of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  [1], or excessive heat as in the case of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  [2].

## 6.2. EXPERIMENTAL

The MPC pastes were prepared as a mixture of different powders: magnesium oxide (MgO) (Dead Burnt MgO, Richard Baker Harrison Ltd, > 89% purity), sodium monophosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99% Alfa Aesar) and/or sodium polyphosphate ( $(\text{NaPO}_3)_n$  99.5%, Aeros Organics) and distilled water in the proportions shown in Table 10. All formulations were calculated based on a 3.7:1 Mg/P molar ratio with a water/solid ratio of 0.25.

**Table 10.** Samples formulation

Name	MgO (g)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (g)	$\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ (g)	Water (g)
MP1	100	78.1	--	41.61
MP2	100	--	66.60	41.61
MP3	100	9.5	59.26	41.61

The mixed solid reagents were placed into a beaker, then the water was added, followed immediately by mixing by hand for 1-2 minutes until a viscous paste formed. After mixing, the different pastes were poured into two different sample tubes, followed by the use of a vibrator for 20-30 seconds in order to remove air bubbles.

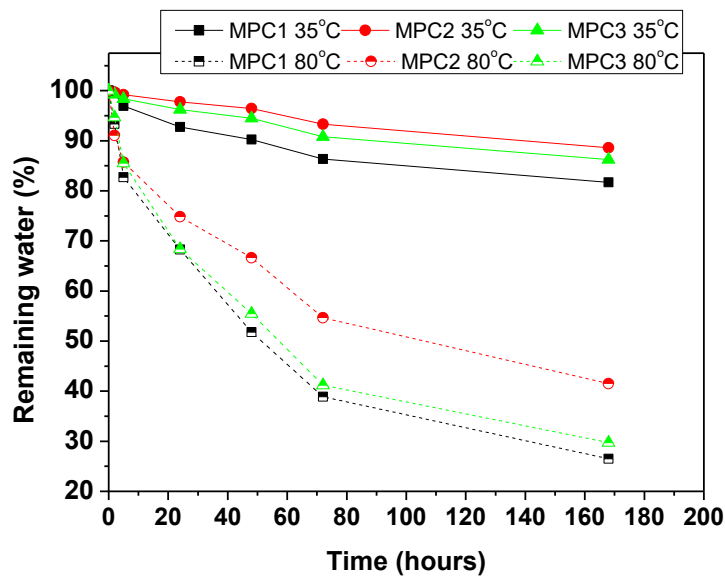
Pastes were cured at two different temperatures (35 and 80°C) in open systems (to reduce water content) for 7 days. During this period, the weight loss of samples was recorded to monitor the water content. After the curing process, selected samples were characterised by XRD, SEM, TG/DTG and FTIR.

In order to test the stability of these materials in water, a solubility test was carried out for all samples. A disk of each sample was immersed in distilled water (Water/sample ratio of 3 (weight in g)) and were kept in a chamber at 20°C for 1 week.

## 6.3. RESULTS AND DISCUSSION

### 6.3.1 Reduction of water

Figure 53 shows the water content of the samples calculated from the weight loss during 7 days. As expected, in the three systems studied, the water content remaining decreased with the increasing in the curing temperature. Samples cured at 35°C lost between 12-19% of water, while in samples cured at 80°C this value was in the range of 59-73%.



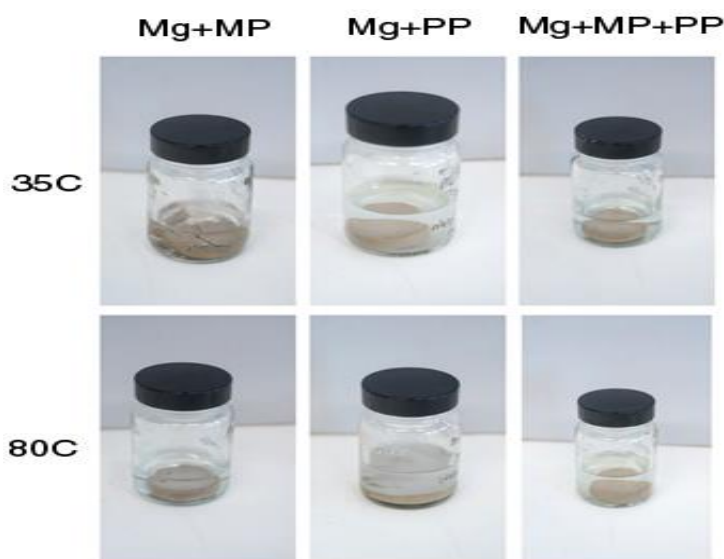
**Fig. 53** Reduction of water contents in the different formulations during 7 days of curing

As we can see in Fig. 52, the water content can be reduced more in the samples prepared exclusively with  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (MPC1 systems) compared with the system containing solely  $(\text{NaPO}_3)_n$ . However sample prepared with a mixture of both phosphates has shown a similar trend to the former.

### 6.3.2 Water stability

Samples produced in the different conditions indicated different responses when immersed in water for 1 week as shown in Fig. 54.

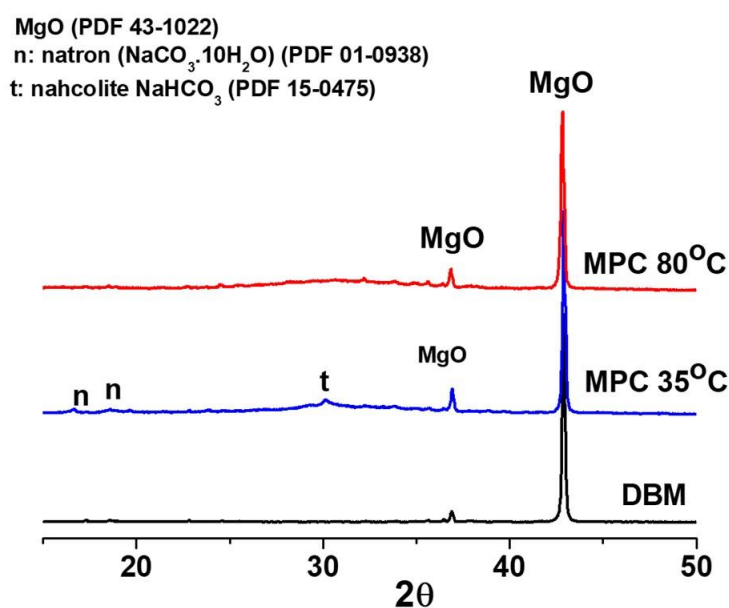
MPC1 samples (prepared with  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) show a total dissolution when cured at  $35^\circ\text{C}$  and a partial dissolution when cured at  $80^\circ\text{C}$ . This behaviour could be explained by *i*) a limited reaction between the phosphate and MgO to produce the binding phase and/or *ii*) the main binding phase formed (a Na-Mg phosphate salt) is soluble in water. Formulations prepared with  $(\text{NaPO}_3)_n$  (MPC2) show also a partial dissolution, but in less degree than MPC1 systems. However, the samples prepared with a mixture of both types of phosphates (MPC3 system), show no or very little dissolution, indicating the formation of a water-resistant product. These systems were selected for further characterisation.



**Fig. 54** Samples after 7 days of water immersion (a) MPC1  $35^\circ\text{C}$  (b) MPC1  $80^\circ\text{C}$  (c) MPC2  $35^\circ\text{C}$  (d) MPC2  $80^\circ\text{C}$  (e) MPC3  $35^\circ\text{C}$  (f) MPC3  $80^\circ\text{C}$

### 6.3.3 Characterisation of the reaction products

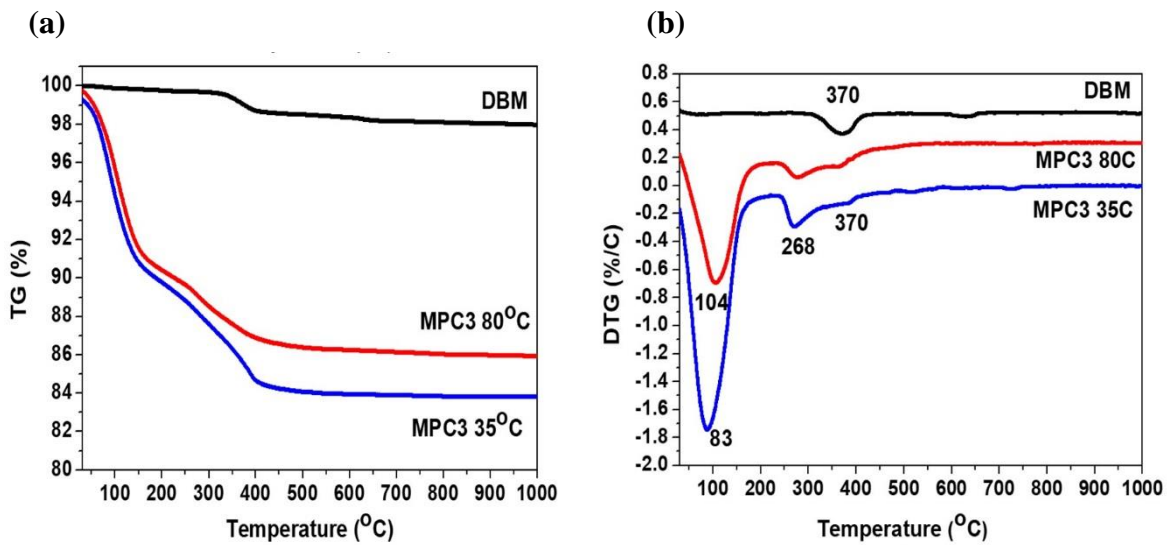
Figure 55 shows the X-ray diffractograms of MPC 3 systems cured at 35 and 80°C for 7 days. The strong peaks associated with unreacted crystalline MgO are observable. We can also identify small peaks which were assigned to different types of sodium carbonates i.e., natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) and nahcolite ( $\text{NaHCO}_3$ ).



**Fig. 55** X-ray diffractograms of the dead Burn MgO (DBM) and the systems MPC3 cured at 35 and 80°C for 7 days (MgO (PDF 43-1022) t: nahcolite  $\text{NaHCO}_3$  (PDF 15-0475), n: natron  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (01-0938))

There was no signals that can be associated with the formation of a crystalline  $\text{NaMgPO}_4$  salts, which was a clear indication that the binding phase formed had amorphous nature. In fact, we could see a hump located at around 25-35  $2\theta$ , which normally is the indication of an amorphous phase.

Figures 56 (a) and (b) show respectively the TG and DTG curves of the MPC3 systems. The TG and DTG results corresponding to the DBM are also shown for comparison.



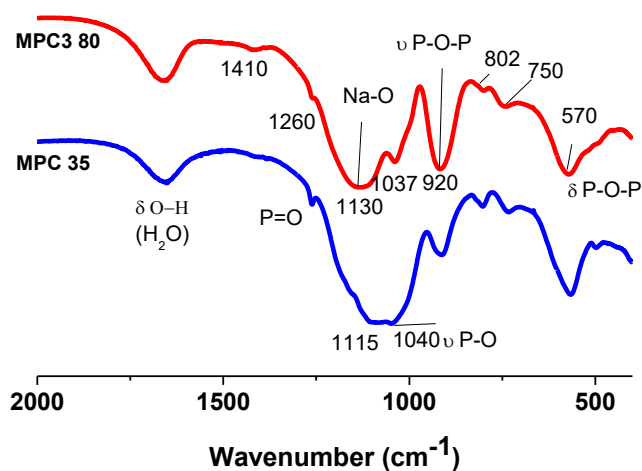
**Fig. 56** TG and DTG curves of MPC3 systems and DBM

DBM has a small weight loss in TG. The DTG curve of the DBM shows two events located around 370 and 630°C, which can be assigned to the de-hydroxylation of brucite  $Mg(OH)_2$  and the decarbonation of  $MgCO_3$ .  $MgO$  can easily react with moisture and  $CO_2$  in air to produce brucite and carbonates during the storage.

The TG and DTG curves of the MPC3 systems show only a small sign of DBM, indicating that effectively the  $MgO$  is reacting with the phosphates. MPC3 cured at 35°C had a larger weight loss in TG reflecting a slightly larger water content remaining in the system. MPC3 showed similar results both cured at 35 and 80°C. DTG curves showed three main events, one peak located around 100°C, another peak located at 270°C and a small peak at 370°C. The first peak around 100°C is usually assigned with the loss of free water for cement systems, but this one, together with the second one could be associated with dehydration of amorphous phases previously detected in similar phosphate modified systems. This required further analyses. The last peak at 370°C must be associated with the presence of a small amount of brucite [4].

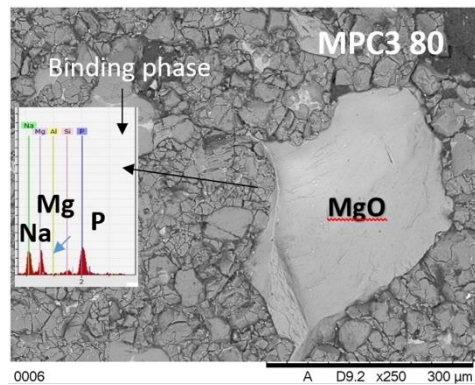


Figure 57 shows the FTIR spectra of MPC3 cured at 35 and 80°C. Both spectra have a strong peak located at 1130–1030  $\text{cm}^{-1}$ , which is usually associated with the asymmetrical stretching vibrations of P-O bonds in orthophosphates groups ( $\text{PO}_4$ ). A weak peak at 1260  $\text{cm}^{-1}$  associated with P=O bonds in raw materials ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $(\text{NaPO}_3)_n$ ) was also observed, indicating that not all phosphates reacted [5]. The band located at 1640  $\text{cm}^{-1}$ , is assigned to the deformation vibrations of water in the amorphous phosphate phase formed.



**Fig. 57** FTIR spectra of MPC3 cured at 35 and 80°C

Finally, the microstructure of the samples was analysed by BSEM/EDX. Fig. 58 shows, as an example, the microstructure of the MPC3 cured at 80°C, where we could distinguish the presence of unreacted MgO surrounded by the binding phase. An EDX analysis of this phase showed a presence of Na, Mg and P, suggesting the precipitation of a sodium magnesium phosphate phase which is amorphous.



**Fig. 58.** BSE image corresponding to the MPC3 cured at 80°C

## 6.4 CONCLUSIONS

- Water resistant MPCs cements can be produced using a mixture of both  $(\text{NaPO}_3)_n$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  as source of phosphates.
- With the thermal treatment at 80°C we can reduce the water content up to 70 %, generating a compact material.
- The main cementitious product generated by the use of sodium phosphates has amorphous nature.
- The results suggest that this gel is an amorphous hydrated sodium magnesium orthophosphate salt.

## 6.5 REFERENCES

- [1] S.A. Walling, J.L Provis. , Magnesium-based cements. A Journey of 150 years, and Cements for the Future? *Chemical Reviews* 116 (2016) 4170–4202
- [2] Gemma Mestres, Maria-Pau Ginebra, Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties, *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 1853–1861

[3] Xuan Lu, Bing Chen, Experimental study of magnesium phosphate cements modified by metakaolin, *Construction and Building Materials* 123 (2016) 719–726

[4]Mária Földvári, Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, Geological Institute of Hungary (Magyar Állami Földtani Intézet), 2011

[5] D.E.C Coybridge, E.J. Lowe, The Infra-red Spectra of Some Inorganic Phosphorus Compounds *J. Chem. Soc.* (1954) 493-502