

論文の内容の要旨

論文題目 Dissolution Modeling of C-S-H gel
(和訳 C-S-H ゲルの溶解モデル化)

氏 名 ラーマン モハマド マジブル

普通ポルトランドセメント (OPC) は、低レベル放射性廃棄物ならびに TRU 廃棄物処分システムでの使用が計画されている。セメントが水と化学反応を起こすと、処分場環境は高 pH 条件が期待されることになるが、この高 pH 条件はアクチニドなどの放射性核種の閉じ込め性向上や低溶解性につながる。様々な放射性核種に対するセメントの高い吸着性は、核種の環境中への放出を遅延・低減させることになる。C-S-H ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) ゲルは、OPC の主要な水和生成物である。また OPC の水和初期においては、C-S-H はエトリンガイト ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$; AFt) と共存することになる。これらの相と地下水との相互作用が、処分場環境中での核種の長期的な化学挙動を決定する。放射性廃棄物処分の長期安全評価を実施するにあたっては、これらの相の長期的溶解現象を解明する必要がある。

C-S-H ゲルシステムを対象とした実験は多く行われてきている。それらの実験結果より、C-S-H ゲルの溶解が、Ca/Si (C/S) 比に強く依存することが知られている。しかし、そこでの実験結果は、実験時間が短いこともあり、放射性廃棄物処分の長期的安全評価には直接は適用できない。さらに、実験結果は研究者間で必ずしも整合したものともなっていない。一方、C-S-H ゲルの長期的な化学挙動に関しての明確な予測は、これらの実験では行われていない。このような理由から、放射性廃棄物処分の安全評価のために、C-S-H ゲルの溶解挙動予測は不可欠である。

C-S-H ゲルの溶解のモデル化に関しては、いくつかの溶解モデルが提唱されてきている。しかしこれらのモデルには、いくつかの欠点がある。例えば、モデルによる計算結果がある C/S 比において実験結果と一致していないことや、C-S-H ゲルの溶解を予測するためのモデル化の中で、C-S-H ゲルの化学的および構造的長が無視されていることなどが挙げられる。したがって、放射性廃棄物処分の現実的な長期的安全評価を行うためには、既存のモデルとは異なった新しい C-S-H ゲルの溶解モデルが必要となる。

C-S-H ゲルの溶解モデル作成にあたっては、Margules タイプの固溶体を仮定した。本モデルでは、C-S-H ゲルは 2 種類の固溶体の非理想的混合系と見なした。C-S-H ゲルの溶解を予測するために、NMR や XRD で確認された C-S-H ゲルの化学的および構造的長を考慮した。本研究で作成したモデルにより、C-S-H ゲルシステムの溶解データが再現性良く再現された。本研究のモデルにより計算された全 Ca 濃度、全 Si 濃度、pH 値は、実験結果と良く一致した。したがって、本モデルは、放射性廃棄物処分の安全評価のための有効なツールと考えることができる。

熱力学的データが不足しているため、本モデルは 25°C のみに適用できる。25°C 以外の温度条件での溶解予測が求められるならば、さらに多くの実験が必要である。しかし、15°C から 35°C の温度範囲においては、モデルの支配方程式の温度依存の幅は見かけの溶解度積の不確実性の幅よりも小さい。温度が $25 \pm 10^\circ\text{C}$ の範囲で変化したとしても、結果には有意な差異は現れないことが予想される。この温度範囲以外での実験データや熱力学データが整備されたならば、本モデルはセメントを使用するほかの全ての環境問題にも適用することができる。

放射性廃棄物処分の長期的安全評価の信頼性を向上させるために、AFt と共存する C-S-H ゲルの溶解挙動を理解する必要がある。C/S > 1 では、C-S-H ゲルの溶解は AFt の存在の影響を受ける。C-S-H ゲルと AFt の相互作用はマイナーな安定相を生成させ、これらの相が放射性廃棄物処分の長期的安全評価に影響を与える。

AFt と共存する C-S-H ゲルの溶解について、C/S > 1 において実験的に測定を行った。AFt の調和溶解を仮定し、本研究で作成した $1 < C/S < 1.5$ における C-S-H ゲル溶解モデルと組み合わせ、C-S-H ゲルと AFt 間の相互作用は起こらないものとして、AFt と共存する C-S-H ゲルの溶解を計算した。計算結果と実験結果には差異があり、C-S-H ゲル固相と AFt 固相中の相互作用の存在が示唆された。C/S = 1.2 ならびに C/S = 1.4 付近における差異の主な理由として、C-S-H 構造内の Si 四面体と $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ や SO_4^{2-} との交換反応が考えられる。 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の方が SO_4^{2-} よりも優先的に Si 四面体と交換することが観測され

た。C/S=1 付近では、AFt と共存する C-S-H ゲルの複雑な溶解現象が検討され、C/S=1 付近における AFt と共存する C-S-H ゲルの溶解現象を予測するためには、さらなる研究が必要であることが示唆された。

実験結果と、AFt と共存する C/S>1 の C-S-H ゲルに対して行ったモデル計算結果の差異を明らかにするために、C-S-H ゲル固相と AFt 固相中での Si 四面体と $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ や SO_4^{2-} との交換反応について、MO 計算により検討を行なった。 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ については、C-S-H ゲル構造内のペア型ならびにブリッジング型 Si 四面体との交換が観測された。そして、ブリッジング位置の Si 四面体と $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ との交換が起こりやすいこともわかった。Si 四面体と SO_4^{2-} との交換については、C-S-H ゲルの構造に制限があることがわかった。交換反応にともなう格子パラメータの変化を検討した。交換サイトにおけるネットの電荷と交換イオンの大きさが、交換反応による安定構造への変化を可能とする格子の不完全性を誘起するのかもしれない。これらの結果は、AFt と共存する C-S-H ゲルシステムの実験結果とほぼ完全に一致する。本研究で行った MO 計算は、固相中での相互作用を考慮することで、さらなる研究へと展開させるいくつかのアイデアを提示する。