

論文の内容の要旨

論文題目 水溶液中イオンのセメント水和物への収着挙動

氏名 岩井田 武志

放射性廃棄物の埋設処分において、セメント系材料は廃棄物の固化材や処分場構造材として用いられる。地下水の流入、廃棄体の溶解に伴い放射性物質が漏えいした場合、核種は移行経路に存在する固相に対し収着・脱離を繰返しながら生物圏に到達するため、その移行は遅延されると考えられている。このような放射性物質の収着挙動や溶解度は、セメントの溶解に支配される溶液の pH やイオン濃度といった地下水の化学条件に大きく影響を受ける。従って長期的なセメントの溶解挙動およびセメント自身への放射性物質収着挙動の予測を行うことが、処分システムの安全評価にとって不可欠である。セメント系材料では、

- ・ セメントは様々な種類のセメント水和物により構成され、処分環境ではセメントが数千～数万年の間地下水に接し溶解する事で、存在する水和物の種類や水和物の化学組成が経時的に変化する。
- ・ セメント水和物は容易にイオン種を構造内に取り込む性質を有しており、この性質は放射性物質の収着機構として大きな役割を果たす。

といった点を考慮する必要がある。またセメントの溶解と言う観点から後者の性質を捉えると、地下水中あるいはセメント原材料中に含まれる Al 等の元素がセメント水和物構造内に取り込まれることで、純粋なセメント水和物と異なった溶解挙動を示す可能性が指摘される。

本研究では、水溶液中イオンのセメント水和物への収着挙動を、イオンのセメント水和物への閉じ込めやそれに伴う固相構造変化の観点から明らかにすることを目的とした。具体的にはセメントの溶解に伴い生成すると考えられるセメント水和物[C-S-H(CaO-SiO₂系水和物)、AFt (ettringite : 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)、AFm (monosulfate : CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·12H₂O)、C₃AH₆ (hydrogarnet : 3CaO·Al₂O₃·6H₂O)]を純葉合成し、それに対する水溶液中イオンの収着実験を逐次脱離実験やイオン収着固相の構造解析と共に行なうことで、収着機構の検討を行なった。収着物質としては放射性廃棄物に含まれるアルカリ金属 Cs、アルカリ土類金属 Sr、陰イオンとして IO₃⁻、およびセメントの溶解に影響を与える Al を対象とした。

アルカリ金属イオンの収着挙動

アルカリ金属である Cs には放射性同位体として ^{135}Cs および ^{137}Cs が存在し、共に安全評価上重要な核種と考えられている。本章では系統的なアルカリ金属イオンの収着実験や収着固相の分析を行なうことで Cs の収着機構の検討を行なった。

実験手順

C-S-H(初期 Ca/Si 比=0.8、 $75\mu\text{m}$ <粒径< $150\mu\text{m}$)を純水および 0.1M NaCl、NaOH、CsCl、CsOH 溶液に液固比 $0.1\text{m}^3/\text{kg}$ で 1 週間浸漬後ろ過した。アセトン洗浄、真空乾燥させたフィルター上の固相を、固相の XRD(X 線回折)、 ^{29}Si NMR(核磁気共鳴吸収)分析を行なった。なお本研究においては試料の炭酸化を防ぐため、試料調製および浸漬実験はすべて窒素雰囲気(N_2 純度>99.99%)のグローブボックス中で行なった。

結果と考察

Fig.1 に純水、Cs 溶液、Na 溶液に浸漬した C-S-H の XRD 分析結果を示した。C-S-H の基本構造は CaO 層とその両側のシリカ鎖が酸素を介した複合層から成り、さらにその層間に Ca、 H_2O が存在している。この複合層に対応する(220)面での反射は、純水および Na 溶液に浸漬した試料に比べ、Cs 溶液に浸漬した試料で強度が小さくなった。従って Cs が収着することにより、C-S-H の層状構造が消失していくことが分かる。 ^{29}Si NMR 分析の結果からは Cs 収着試料でシリカ鎖の切断が生じていた。

すなわち、同じアルカリ金属に属しながら Na と Cs では異なった収着機構を持つこと、Cs は C-S-H の層状構造を消失させながら収着される事が明らかとなった。

アルカリ土類金属イオンの収着挙動

セメント中に含まれる C-S-H や結晶性の $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ 系水和物である AFt、AFm、 C_3AH_6 では Ca が主要な構成元素となっている。 ^{90}Sr として放射性廃棄物に含まれる Sr の収着では、同じアルカリ土類金属である Ca との置換が大きな役割を果たすことが予測される。本章では逐次脱離実験を提案し Sr の C-S-H、AFt、AFm、 C_3AH_6 への収着実験を行なった。

実験手順

Ca/Si 比 0.8、1.0、1.3、1.5、1.8 の C-S-H および AFt、AFm、 C_3AH_6 を $1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ の Sr 溶液に液固比 $0.1\text{m}^3/\text{kg}$ で浸漬した。20 日後ろ過による固液分離後、Table1 に示す手順で逐次脱離実験を行ない、ろ液および脱離液中の Sr 濃度測定を ICP-OES(誘導結合プラズマ発光分析)により行なった。

結果と考察

逐次脱離実験の結果を Fig.2 に示す。カラムのキャプションに示した数字は、Table1 中の Step で割り振った数字と対応している。事前の検討により、純水や $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液で洗浄した C-S-H では構造に変化が見られず、EDTA 溶液や HNO_3 溶液で洗浄した C-S-H では構造が壊されることが確認されている。従って前者による脱離は C-S-H 表面や層間に収着しているイオンに対応し、後者は層中に取込まれた Sr の脱離に対応すると考えられる。

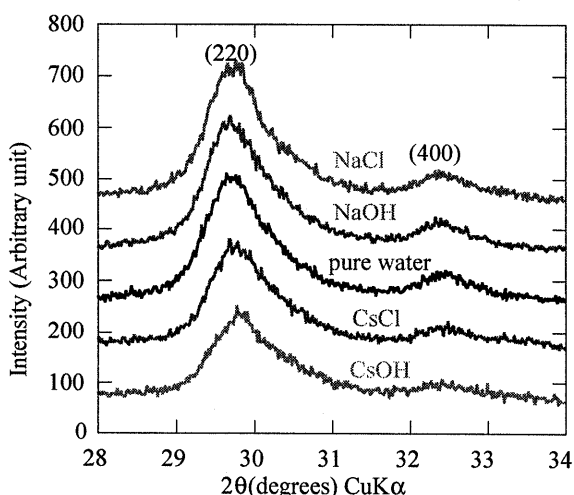


Fig.1 XRD chart of C-S-H contacted with pure water, NaCl, NaOH, CsCl and CsOH solution.

Table 1 Sequential desorption method

Step	Procedure ^(a)
1	Washed with pure water
2	Washed with 0.01 mol/L NH_4 acetate
3	Rinsed with 0.1 mol/L NH_4 acetate
4	Dispersed in 0.1 mol/L NH_4 acetate Shaken for one minute, and filtrated.
5	Washed with 0.05 mol/L EDTA solution
6	Rinsed with 1.0 mol/L nitric acid
7	Residual

(a) In all procedures, the liquid/solid ratio was $0.1\text{ m}^3/\text{kg}$ as in the sorption experiment.

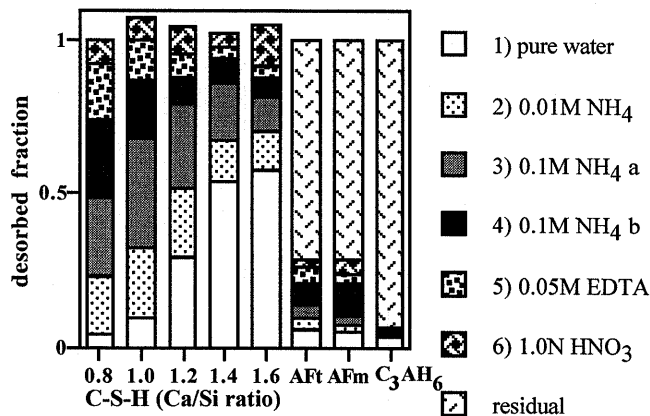


Fig.2 Sequential desorption fraction results of Sr from each cement hydrate phase.

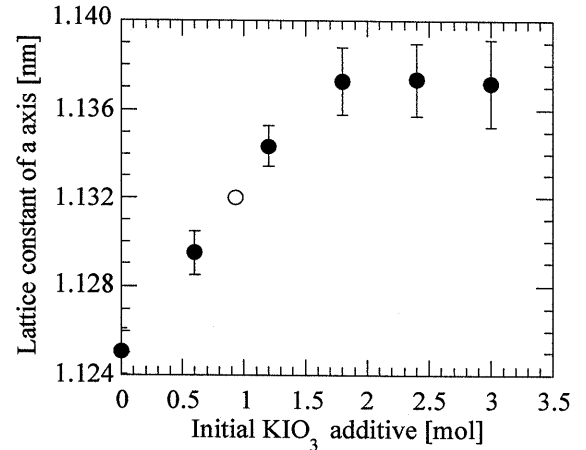


Fig.3 Lattice constant of a axis of synthesized sulfate-iodate AFt (●) and iodate sorbed AFt (○).

C-S-HからのSr脱離実験結果は、高Ca/Si比のC-S-Hでは純水による脱離の割合が多く、一方低Ca/Si比のC-S-Hでは $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液での脱離が70%以上を占めた。すなわちC-S-HへのSrの収着は、主に表面もしくは層間への収着等の幾つかの異なる機構が競合しており、その比率はCa/Si比で異なることが示唆された。またいずれのC-S-HにおいてもEDTA溶液、 HNO_3 溶液での脱離が10~20%見られ、SrがCaO層中に取り込まれる可能性が示された。

AFt、AFmに関しては総脱離割合が30%程度、 C_3AH_6 では総脱離割合10%未満という小さな値となった。これら以外の脱離されないSrは、水和物の結晶構造中に取り込まれたSrに対応していると考えられる。

陰イオンの収着挙動

放射性廃棄物処分においては、人工バリアや天然バリアに対する陰イオンの収着能の低さから、陰イオンの化学形態を取ると考えられる ^{129}I の保持が大きな問題になっている。そこで本章ではセメント水和物の中でも陰イオン交換能を持つAFtに着目し、そこへの IO_3^- の収着機構を明らかにすることを目的とした。

実験手順

試料の合成： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ をpH=13のNaOH溶液100ml中で溶解させAFtを合成した。また出発物質として、異なった量の KIO_3 を添加した試料を5種類合成した。2日後、生成した沈殿物をろ過し、フィルター上の固相を真空乾燥させ粉末試料を得た。

試料のキャラクタリゼーション：得られた試料のXRD測定を行ない、格子定数を決定した。また、粉末試料を1M HNO_3 に溶解させて固相組成の化学分析を行った。

収着実験：純粋なAFtを 10^{-2}mol/L の KIO_3 溶液に液固比 $0.1\text{m}^3/\text{kg}$ で浸漬させ、21日後ろ過した。真空乾燥させたフィルター上の固相をXRD分析し格子定数を測定した。

結果と考察

XRDの分析結果、出発物質に KIO_3 を添加した試料では(合成されるAFt 1molに対しての) IO_3^- の初期添加量が1.2molまでは、 IO_3^- の添加量が増えるに従いa軸が伸び(Fig.3、黒丸)、c軸が縮むことが明らかとなった。これらはAFt中に IO_3^- が固溶していくことに起因すると考えられる。a軸、c軸ともに添加 IO_3^- が1.2mol付近で伸縮が止まっており、固溶限の存在が明らかとなった。生成したAFt 1molあたりの陰イオン総電荷量を検討した結果、固溶限が存在する IO_3^- 初期添加量が1.2mol付近までは-6で変化がなかった(Fig.4)。すなわち、 IO_3^- イオンが SO_4^{2-} イオンと置換しながら固溶していることが明らかとなった。

IO_3^- イオンを収着させた純粋なAFt試料でのa軸の格子定数(Fig.3、白丸)は、出発物質に KIO_3 を添加して合成した試料での格子定数と IO_3^- モル量との直線関係に良い一致を見せ、純粋なAFtに対する IO_3^- の収着機構は、 KIO_3 を添加して合成した試料と同じく置換固溶であることが示唆された。

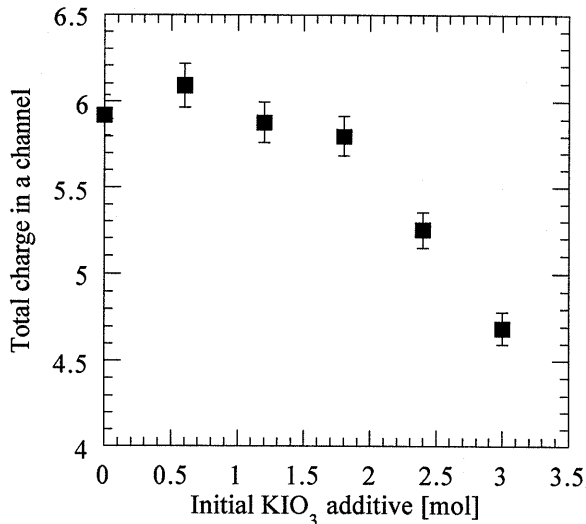


Fig.4 Total charge of anions in a channel of sulfate-iodate AFt.

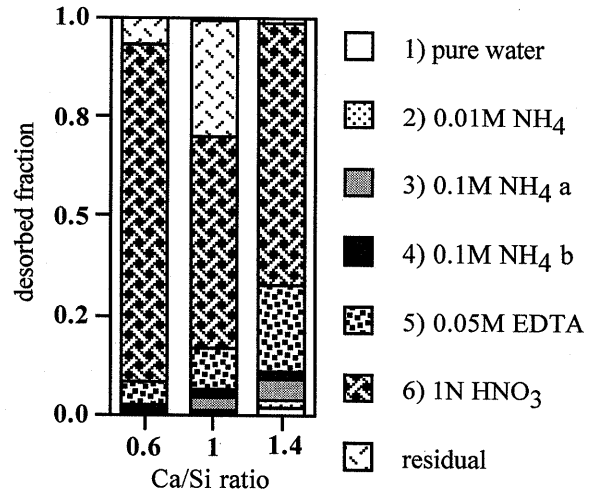


Fig.5 Sequential desorption of Al from C-S-H.

Alの収着挙動

現在セメントの溶解は C-S-H の溶解現象としてモデル化されている。本章では $Al-SO_4^{2-}$ が、セメントの溶解挙動に与える影響を調べるため、 $Al-SO_4^{2-}$ 溶液中と純水中における C-S-H の溶解挙動の比較および逐次脱離実験による Al の C-S-H 構造への収着メカニズムの検討を行なった。

実験手順

Al- SO_4^{2-} 溶液浸漬実験: Ca/Si 比が 0.6, 0.8, 1.0, 1.3, 1.5, 1.8 である C-S-H を、液固比 $0.1m^3/kg$ で $Al-SO_4^{2-}$ 溶液 (S1: Al [$3 \times 10^{-4} mol/L$], SO_4^{2-} [$4.5 \times 10^{-4} mol/L$]) および純水(S2)に浸漬した。一週間後ろ過により固液分離を行ない、固相は真空乾燥させ XRD による分析および、ICP-OES により液相中の Ca, Si, Al, S 濃度測定を行なった。

Al 逐次脱離実験: Ca/Si 比 0.6, 1.0, 1.5 の C-S-H を、液固比 $0.1m^3/kg$ で $Al-SO_4^{2-}$ 溶液に浸漬した。1 週間後ろ過により固液分離を行ない、Sr の際と同様の手順で逐次脱離実験を行なった。

結果と考察

XRD 分析結果、S1 に浸漬させた試料と S2 に浸漬させた試料の両方で、C-S-H の存在のみが確認された。また Al 濃度は ICP の測定限界($10^{-6} mol/L$)近くにまで減少し、S 濃度は初期濃度とほぼ同じ値である事より Al が C-S-H に収着されたことが明らかとなった。一方 pH や Ca, Si 濃度の測定結果、S1 と S2 で相違が見られた。Al- SO_4^{2-} 溶液では Ca 濃度が増加しており、その増加量は Ca/Si 比に依存し異なり Si 濃度は Al- SO_4^{2-} 溶液で減少する結果が得られた。

Al- SO_4^{2-} 溶液に浸漬した C-S-H の逐次脱離実験の結果を Fig.5 に示す。低 Ca/Si 比試料では Al のほとんどが HNO_3 溶液により脱離されている。一方 Ca/Si 比が大きくなるに従い EDTA 溶液での脱離が増加した。Al が C-S-H 構造中に存在する場合シリカ鎖中の Si と置換する場合と CaO 層もしくは層間 Ca と置換する、二通りの形態が報告されている。Ca/Si 比により EDTA 溶液、 HNO_3 溶液での脱離比率が異なるのは、このような Al の存在形態の違いを反映しているものと考えられる。

以上の研究を通じ、水溶液中イオンのセメント水和物への収着挙動を、逐次脱離実験やイオン収着固相の構造解析を行ない検討した。その結果、

- ・ Cs の C-S-H への収着では、C-S-H 表面への静電吸着以外に層状構造の消失を伴う反応が存在した。
- ・ Sr の C-S-H への収着は幾つかの反応が競合しており、その割合は Ca/Si 比に依存した。Sr の結晶性水和物への収着は結晶構造中 Ca との置換固溶である事が示された。
- ・ IO_3^- の AFt への収着は、AFt 構造中の SO_4^{2-} との置換固溶であった。
- ・ Al は C-S-H に収着されることで、C-S-H の溶解度を変化させた。収着機構としては C-S-H 構造中の Ca や Si との置換固溶が考えられるが、Ca/Si 比に依存してその存在形態は異なる事がわかった。

このように水溶液中イオンのセメント水和物への収着は、セメント水和物構成元素・イオンとの置換固溶や、水和物構造の消失を伴う収着反応を含む事が明らかとなった。