

論文 塩化物・炭酸水素イオン共存溶液中におけるセメント硬化体の溶脱挙動

蔵重 勲^{*1}・廣永 道彦^{*2}・庭瀬 一仁^{*3}

要旨：放射性廃棄物処分において、地下処分施設に使用されるセメント系材料の長期耐久性評価が課題となっている。本研究では、地下水含有成分として塩化物イオンおよび炭酸水素イオンに着目し、溶脱に及ぼす影響について実験的に調べた。その結果、浸漬溶液の塩化ナトリウム濃度が高いほどカルシウム等の溶出量が増加し、溶脱が促進されることが分かった。しかしながら、その溶脱促進作用は炭酸水素イオンの共存下では抑制され、炭酸水素イオン濃度が高いほどその効果が大きくなることを明らかにした。

キーワード：放射性廃棄物処分, 溶脱, 地下水, 塩化物イオン, 炭酸水素イオン, 溶解沈殿反応

1. はじめに

使用済核燃料の再処理工程で発生する高レベル放射性廃棄物や原子力発電所等から排出される様々な低レベル放射性廃棄物について、放射能レベルに応じた安全な処分方法が検討されている¹⁾。放射能レベルの高いものについては、地下数十～数百mの深度に処分することが想定されており、処分施設にはセメント系材料が使用される見込みである。中には、放射性核種の漏洩を抑制することを目的としたバリア機能をセメント系材料に期待する場合もあり、長期耐久性評価が課題となっている。従来、地下環境におけるセメント系材料の長期耐久性評価項目として溶脱が取り上げられ、種々の予測手法が提案されてきた^(例えば2)~4)。これらの多くは、純水を用いた溶脱試験の結果に基づいたものである。

一方、実際の地下水には様々な成分が含まれるため、セメント系材料の現実的な耐久性を評価するには、それらが溶脱に及ぼす影響を把握しておくことが重要となる。処分施設が建設される場所や深度によっては、海水の浸入や化石海水を起源とする塩化物イオンを含有した地下水がセメント系材料に作用することが考えられ、その影響の定量評価が課題となる。また他方で

は、浸漬溶液中の炭酸水素イオンの影響により溶脱が抑制されるといった報告もある⁵⁾。

本研究では、地下水成分としてまず塩化物イオンに着目した浸漬試験を行い、その濃度が高いほど溶脱が促進される現象を把握した。この事実は単純に考えると、海水系地下水を対象とした場合、純水を用いた溶脱評価が必ずしも実現象に対して安全側の評価にならないことを示唆するものである。しかし、これに併せて行った地下水中の炭酸水素イオンの共存影響を調べた浸漬試験において、塩化物イオン濃度が高い場合でも、炭酸水素イオン濃度に応じて溶脱が抑制される効果を明らかにした。

2. 実験概要

2.1 供試体条件

表-1に配合条件を示す。本研究では、普通ポルトランドセメントの他に、水和発熱や収縮性状の優位性から処分施設への適用が検討されている低熱ポルトランドセメントも比較対象とし、セメントペースト供試体を作製した。供試体は20x20x80mmの角柱とし、50℃の水中にて91日間養生を行った後、供試体全面にエポキシ樹脂を塗布し、端部から10mmを切断して、

*1 (財)電力中央研究所 地球工学研究所 バックエンド研究センター 博士(工学) (正会員)

*2 (財)電力中央研究所 地球工学研究所 バックエンド研究センター (正会員)

*3 日本原燃(株) 埋設事業部 開発設計部 (正会員)

20x20x70mm の一面暴露供試体とした (図-1)。

2.2 溶液交換型浸漬試験

浸漬試験は図-2 に示すように、4本の供試体を結束し1600mLの溶液に接するようにした(単位暴露面積当たりの作用溶液量:100mL/cm²)。また、1,5,9~52週目までの約4週間ごとに浸漬溶液を交換することで溶脱を促進する方法を採用した。浸漬開始から供試体固相分析のためのサンプル採取までの浸漬試験作業は、CO₂の影響を除外する目的で、N₂雰囲気内に制御したグローブボックス内で行った。

浸漬試験に使用した溶液種類とその組成を表-2に示す。本研究では、純水を基準としてまず塩化物イオン濃度が溶脱に与える影響を調べることを目的に、濃度が異なる2種類の塩化ナトリウム溶液を設定した。溶液Shでは海水と同程度の塩化物イオン濃度を設定し、溶液Smはその1/10の濃度とした。また、塩化物イオン、炭酸水素イオン共存下での溶脱挙動を把握するために、それぞれの濃度を変化させた4種類の塩化ナトリウム・炭酸水素ナトリウム混合溶液を製作し、計7種類の溶液を浸漬試験に用いた。

2.3 測定・分析項目

各種溶液に浸漬した供試体の溶脱挙動を把握するために、溶液交換時にpH変化量を電極法に

より測定した。また、採取した溶液を0.2μm Membrane フィルタによつてろ過後、Ca, Si, Kの濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析によつて測定し、供試体からの溶出量と見なして評価した。さらに、供試体固相の溶脱程度を把握するために電子プローブマイクロアナライザーを用いてCa等の面分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 塩化ナトリウム溶液浸漬における溶脱促進

地下水に高濃度の塩化物イオンが含まれる場合の溶脱挙動を把握することを目的に、濃度の異なる2種類の塩化ナトリウム溶液(Sm,Sh)と純水(P)を用いて浸漬試験を行った。

図-3は、溶液交換までの各浸漬期間における浸漬溶液のpH上昇量をOH⁻の溶出量として換算し、供試体単位暴露面積当たりの溶出量(mg/cm²)として整理したものである。溶液種類の影響を比較すると、供試体種類に係わらず純水浸漬(P)に比べ、塩化ナトリウム溶液(Sm,Sh)浸漬でOH⁻溶出量が多くなった。一方、供試体種類の影響に着目すると、いずれの溶液浸漬においても低熱ポルトランドセメントを使用することでOH⁻の溶出量は低減した。

図-4は、同様にCa²⁺溶出量を比較したもので

表-1 セメントペースト供試体の配合条件

セメント種類	水セメント比	供試体略号
普通ポルトランドセメント	0.35	O
低熱ポルトランドセメント		L

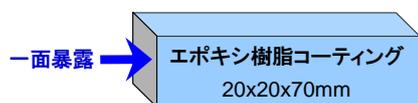


図-1 浸漬試験用供試体の形状寸法



図-2 供試体の溶液浸漬方法

表-2 浸漬溶液の種類と組成

溶液種類	略号	設定濃度 (mg/L)			実測濃度平均値 (mg/L)			実測 pH 平均値
		Na ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	
純水	P	0	0	0	0	0	0	7.0 (理論値)
塩化ナトリウム溶液	Sm	1102	1700	0	1050	1800	0	5.9
	Sh	11024	17000	0	11200	18000	0	5.7
塩化ナトリウム 炭酸水素ナトリウム 混合溶液	SlCm	26	17	40	26	16	39	8.1
	SmCm	1117	1700	40	877	1600	38	8.6
	ShCm	11039	17000	40	8355	15400	36	8.4
	ShCh	11174	17000	400	8455	15750	363	8.6

ある。 Ca^{2+} 溶出量についても純水より塩化ナトリウム溶液に浸漬した場合で多くなり、低熱ポルトランドセメント供試体で少なくなった。

図-3, 4の結果について、まず供試体の影響について考察する。本論で示す溶出量とは、溶液交換までの一定期間における溶出量、言い換えると溶出速度を表すものである。すなわち、溶液交換までの浸漬期間を十分に長く取れば、いずれの供試体においても浸漬溶液と供試体細孔溶液の間で平衡状態に達し、供試体内部にPortlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 等のセメント水和物が十分に存在する限り、供試体に係わらず同程度の Ca^{2+} や OH^- の溶出量を示すものと考えられる。図-3, 4の純水浸漬試験結果で見られた供試体種類による溶出量の差異は、供試体の空隙率(O:13.8%, L:16.1%, D乾燥後水銀圧入式ポロシメータにて測定)を同等と見なすと、比較的溶解しやすいPortlanditeの含有量(O:18.7mass%, L:11.8mass%, D乾燥後TGにて測定)と関連付けられる。これは、例えば横関らが確認している様に²⁾、Portlandite含有量が少ないほど、溶脱に伴う空隙粗大化の程度が小さく、 Ca^{2+} 等溶出成分の拡散フラックス増大を抑制できることに起因する。塩化ナトリウム溶液浸漬においても、同様の傾向が見られることが明らかとなった。

一方、塩化ナトリウム溶液浸漬における、溶液の Cl^- 濃度と浸漬試験52週後の OH^- 、 Ca^{2+} 累積溶出量との関係を図-5に示す。 OH^- 溶出量については、本実験範囲内で Cl^- 濃度の大小の影響はほとんど見られなかった。これに対し Ca^{2+} 溶出量は Cl^- 濃度が高いほど多くなる傾向を示した。同図では溶出量をモル当量換算して表示しており、純水浸漬においては Ca^{2+} と OH^- がほぼ同程度であることから、化学量論的にPortlanditeの溶脱が支配的であると考えられる。これに対し Cl^- 濃度が高くなるほど、 OH^- と比較し Ca^{2+} の溶出量が多くなることが認められた。塩化ナトリウム溶液浸漬における OH^- や Ca^{2+} の溶出量増大は、イオン強度の増大によってPortlandite等の溶解度が上昇する現象に基づいて説明できると考え

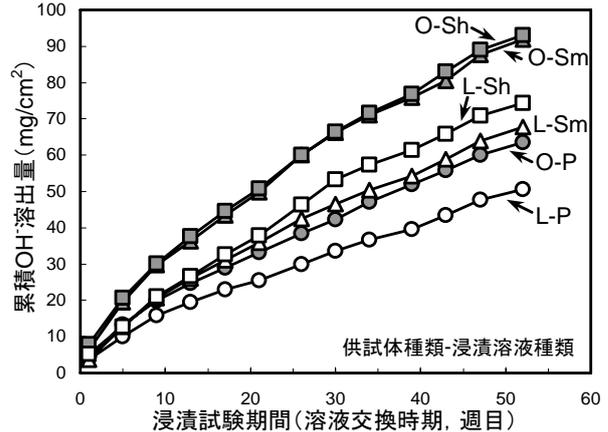


図-3 累積 OH^- 溶出量の推移(P,Sm,Sh溶液浸漬)

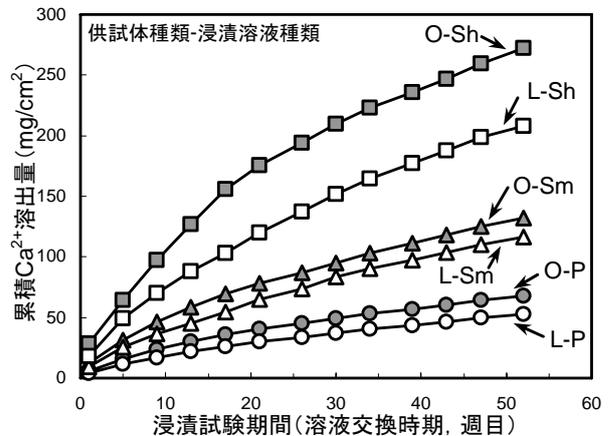


図-4 累積 Ca^{2+} 溶出量の推移(P,Sm,Sh溶液浸漬)

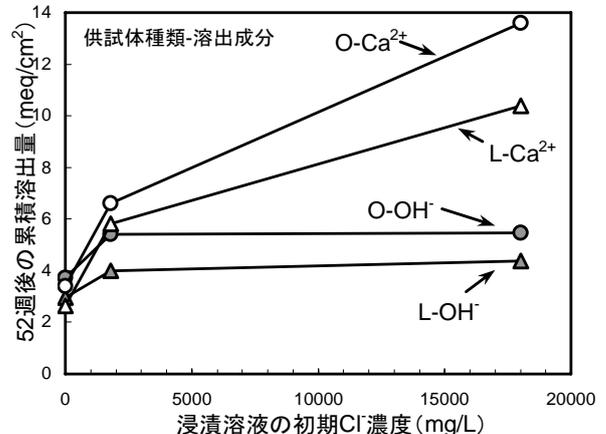


図-5 浸漬溶液 Cl^- 濃度と OH^- 、 Ca^{2+} 溶出量の関係

られる。しかし、 NaCl 濃度が高くなるほど Ca^{2+} 溶出量が増大することについては、Portlanditeの溶解反応の他に、例えば浸漬溶液に含まれるナトリウムイオンとカルシウムシリケート水和物中のカルシウムの間での交換反応などが関与しているものと推察される。この点の解明については今後の検討課題である。

これら Ca^{2+} や OH^- 以外の溶出成分として図-6に Si 溶出量を、図-7に K^+ 溶出量の測定結果を

示すが、いずれも NaCl 濃度が高いほど増加する傾向が認められた。Si 溶出量は供試体表面近傍のカルシウムシリケート水和物の溶脱に依存し、表面近傍の pH が比較的低くなる低熱ポルトランドセメント供試体 (図-3 参照) でより多くなったものと考えられる。また、 K^+ の溶出については塩化ナトリウム溶液浸漬で増大し、この点についても溶解度の上昇や交換反応の影響によるものと推察される。

以上、浸漬溶液の分析結果に基づいて溶脱挙動の比較を行ったが、これに対して供試体内部の溶脱程度を確認するために、元素分布の分析を行った。図-8に Ca, K, Cl の分析結果について示す。浸漬溶液の NaCl 濃度が高いほど、Ca の溶脱がより深部まで進展していることが分か

る (図中▼参照)。また、K は浸漬溶液の NaCl 濃度が高い条件で、供試体深部まで濃度低下が及んでおり、図-7 で示したとおり K 含有量の多くが溶出し、次第に溶出量が減少する傾向と一致した。

3.2 塩化物・炭酸水素イオン共存下の溶脱挙動

3.1 では、地下水に含有する塩化物イオンが溶脱に及ぼす影響を把握するために、塩化ナトリウム(NaCl)溶液を用いた浸漬試験を行い、NaCl 濃度が高いほど溶脱が促進されることを明らかにした。一方、実際の海水系地下水や海水には、塩化物イオンのほかにも様々なイオンが共存している。中でも、炭酸水素イオン(HCO_3^-)は、セメント硬化体の細孔溶液ほどの高い pH 条件下で容易に Ca^{2+} と反応して、炭酸カルシウム

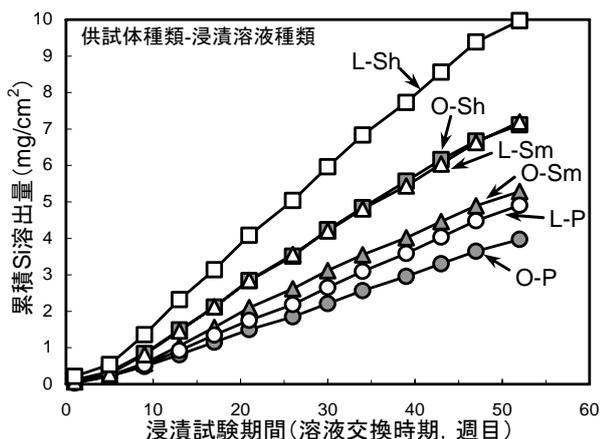


図-6 累積 Si 溶出量の推移 (P, Sm, Sh 溶液浸漬)

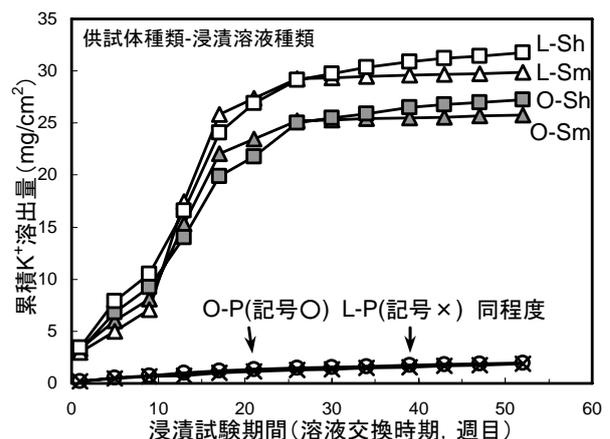


図-7 累積 K^+ 溶出量の推移 (P, Sm, Sh 溶液浸漬)

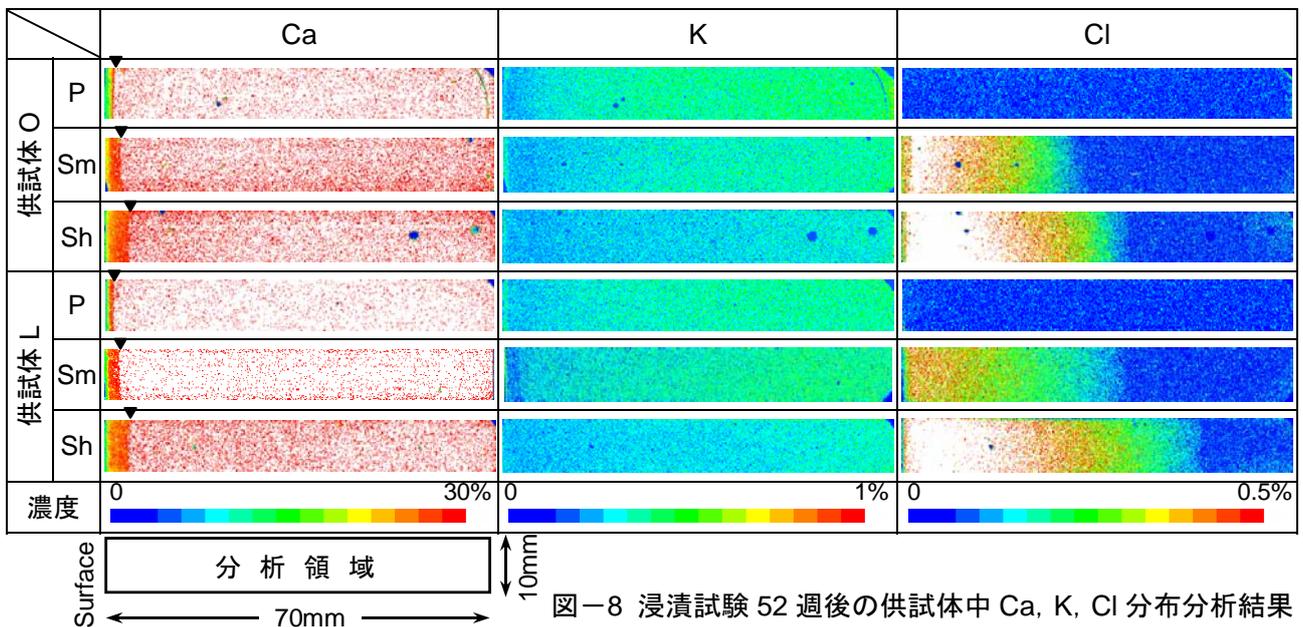


図-8 浸漬試験 52 週後の供試体中 Ca, K, Cl 分布分析結果

(Calcite:CaCO₃)の沈殿を生じ、結果的に溶脱が抑制されることが、炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃)溶液への浸漬試験において確認されている⁵⁾。したがって、NaCl溶液浸漬における溶脱促進と炭酸水素イオンの溶脱抑制効果の大小関係を理解しておくことが重要となる。ここでは、Cl⁻+HCO₃⁻共存溶液への浸漬試験の結果を示し溶脱の促進および抑制の大小関係について考察した。

図-9, 10 は、HCO₃⁻濃度の設定値が 40mg/L で Cl⁻濃度の異なる SlCm, SmCm, ShCm 溶液への浸漬試験における累積 OH⁻溶出量の推移を供試体種類ごとにそれぞれ示したものである。また、図-11, 12 は同様に Ca²⁺溶出量の推移を比較したものである。これらの結果を見るといずれの供試体種類においても、溶液中に 40mg/L 程度の炭酸水素イオンが含まれることにより、OH⁻および Ca²⁺の溶出量は純水に浸漬した場合を下回り、その溶出低減効果は Cl⁻濃度が低いほど大きくなることが分かった。

また、炭酸水素イオンを含む溶液への浸漬試験では、OH⁻および Ca²⁺の溶出量が徐々に少なくなり累積量の推移が横ばいとなる結果を得た。したがって、試験期間をより長期化するほど、純水浸漬および塩化ナトリウム溶液浸漬における累積溶出量との差異は大きくなる。これは、塩化物イオンを含む地下水がセメント系材料に作用する場合においても、炭酸水素イオンの抑制効果をも考慮して溶脱を評価することにより、設計の合理化や耐久性の説明性向上につながる可能性があることを示している。ここで、地下水に含まれるその他の成分の影響を把握、評価していくことも今後重要となる。

3.3 炭酸水素イオンの共存による溶脱抑制効果

図-13 は、Cl⁻+HCO₃⁻共存溶液の HCO₃⁻濃度が OH⁻の溶出抑制効果に及ぼす影響をまとめたものである。ここでは、Cl⁻+HCO₃⁻共存溶液の Cl⁻濃度設定値が 17000mg/L の浸漬溶液で比較した。OH⁻の溶出は、HCO₃⁻濃度の設定値が 400mg/L の ShCh 溶液浸漬で大幅に抑制されることが明らかとなった。図-14 に示す Ca²⁺溶出量の推移も同

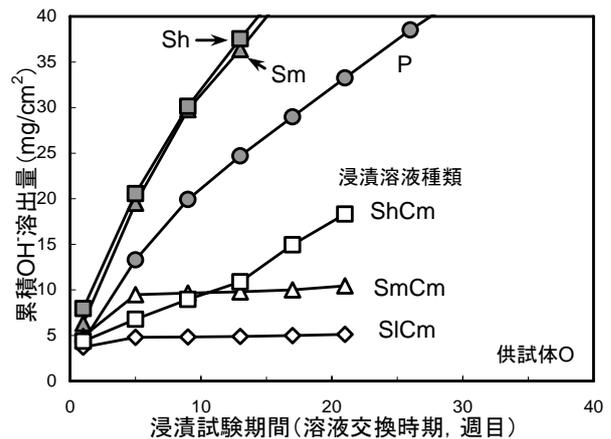


図-9 Cl⁻+HCO₃⁻共存下の OH⁻溶出量(供試体 O)

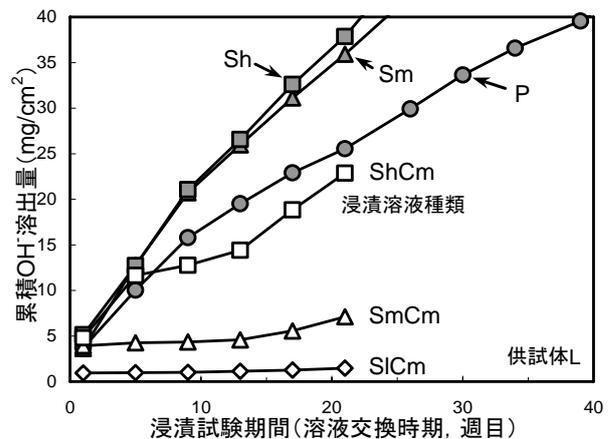


図-10 Cl⁻+HCO₃⁻共存下の OH⁻溶出量(供試体 L)

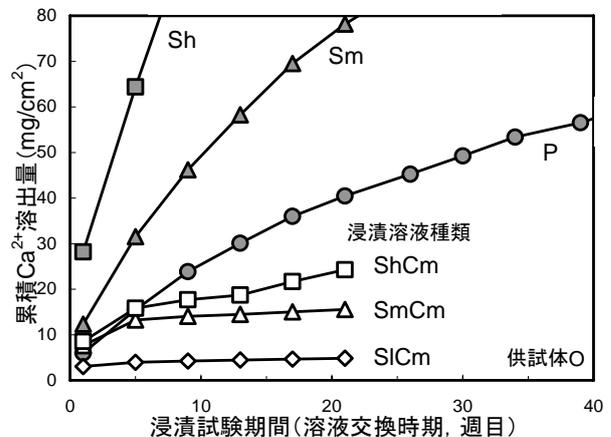


図-11 Cl⁻+HCO₃⁻共存下の Ca²⁺溶出量(供試体 O)

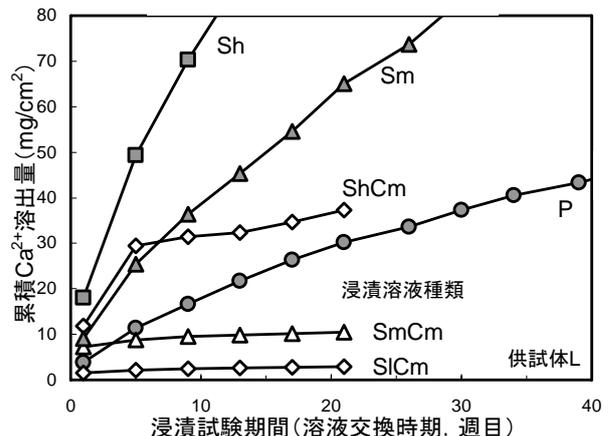


図-12 Cl⁻+HCO₃⁻共存下の Ca²⁺溶出量(供試体 L)

様の傾向を示した。浸漬溶液の HCO_3^- 濃度が高いほど、反応によって供試体表層に生じる Calcite の沈殿量が多くなり、供試体内部からの成分溶出を抑制するものと理解できる。以上、 $\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-$ 共存溶液浸漬におけるセメント系材料の溶脱挙動を、図-9~12のような Cl^- 濃度の影響、ならびに図-13, 14のような HCO_3^- 濃度の影響として整理した結果、溶脱の進展は両イオン濃度の大小関係に依存することが分かった。

図-15は、浸漬溶液の無機炭素濃度を TOC 分析装置によって測定し、 HCO_3^- 濃度に換算してその変化を比較したものである。実験結果のばらつきにより初期濃度平均値を上回るものも見られるが、Calcite の沈殿生成に伴う浸漬溶液中の HCO_3^- 消費量は浸漬試験初期に多く、試験の経過とともに少なくなる傾向を示した。炭酸水素イオンによる溶脱抑制効果は、浸漬初期における供試体表層での Calcite 沈殿反応、およびそれに伴う表層の緻密化によって得られ、溶液中 HCO_3^- の消費量もこれに対応したものと考えられる。

4. まとめ

本研究では、塩化ナトリウム溶液浸漬における溶脱の促進現象、ならびに炭酸水素イオンの共存による溶脱抑制効果を明らかにした。今後は、諸現象の詳細なメカニズムの解明を図るとともに、各種イオンの影響を考慮可能な溶脱評価手法の確立を目指す。

参考文献

- 1) 原子力白書, 原子力委員会, 2006
- 2) 横関康祐: コンクリートからの成分溶出を対象とした千年レベルの長期耐久性設計に関する研究, 東京工業大学学位論文, 2004
- 3) 半井健一郎ほか: セメント系多孔体の水和組織形成とイオン平衡を考慮した強相関カルシウム溶脱連成解析, 土木学会論文集, No.802/V-69, pp.79-96, 2005.11
- 4) D. Sugiyama and T. Fujita: A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium

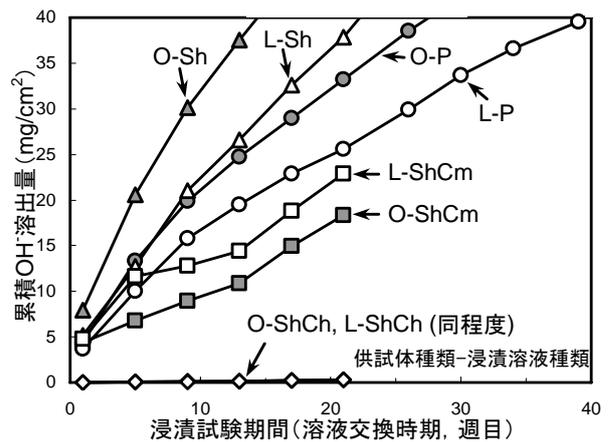


図-13 $\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-$ 共存溶液浸漬における OH^- 溶出量に対する HCO_3^- 濃度の影響

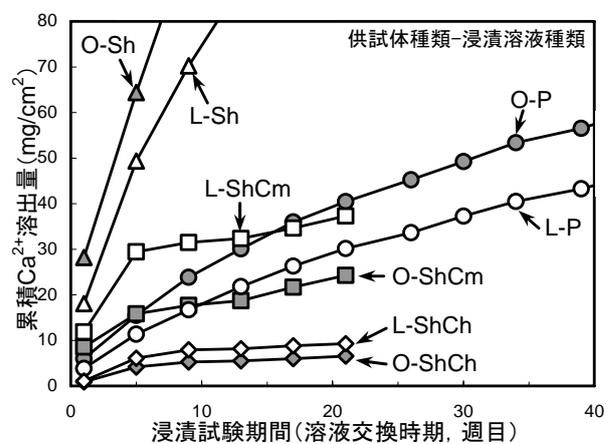


図-14 $\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-$ 共存溶液浸漬における Ca^{2+} 溶出量に対する HCO_3^- 濃度の影響

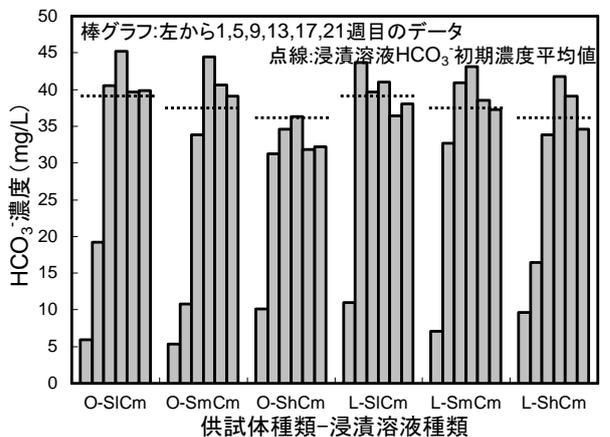


図-15 $\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-$ 共存溶液浸漬における炭酸水素イオンの消費量推移

silicate hydrates, Cement and Concrete Research, Vol.36, No.2, pp.227-237, 2006

- 5) 蔵重勲ほか: 地下水含有成分がセメント硬化体の溶脱に及ぼす影響(4) - 重炭酸イオンによる溶脱抑制現象のメカニズム -, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.61, CS05-042, pp.289-290, 2006