

論文 セシウムおよびストロンチウムを含む水和セメント系材料の溶解変質挙動

橋本 勝文*1・横田 弘*2

要旨: 原子力事業により発生する放射性廃棄物のうち、低レベル放射性廃棄物はセメント固化により処理される。本論文では、実際の廃棄物セメント固化処理体を想定した材料ならびに長期にわたる水和履歴を有する材料を用いて、水和セメント系材料の溶解変質挙動を明らかとするとともに、Cs イオンおよび Sr イオンのセメント固化処理体の溶脱特性に関する検討を行った。その結果、水和生成相の違いと Sr イオンおよび Ca イオンの置換による溶解変質抵抗性の向上を確認するとともに、溶解変質抵抗性の低いアルミネート成分の存在を明らかとした。

キーワード: 放射性廃棄物, セメント固化処理, 溶解変質試験, C-S-H, カルシウムアルミネート水和物

1. はじめに

放射性廃棄物の処分に関して、放射性核種や有害金属の閉じ込め性能に優れたセメント固化処理プロセスおよびコンクリートピット処分に基づく管理・安全評価手法が国内外で鋭意検討されている。このとき、我が国では低（英国内では低～中）レベルの放射性廃棄物（廃液あるいはスラッジやスラリー等）については、閉込め性能に優れたセメント固化処理プロセスが検討されている¹⁾。放射性廃棄物のセメント固化処理は、ドラム缶内にセメントによる固化処理を施すことで、比較的簡単な処理装置および方法により放射性核種の化学的および物理的安定性が期待できるとされているものである。固化処理体に含まれる放射性核種の半減期は非常に長く、自然環境中において安全なレベルに達するまでの長期的にわたり処理に用いる材料の安定性が要求される。しかしながら、地下水などによる飽和帯水層に長期に亘り接触する場合、主にセシウムやストロンチウムなどの放射性核種を含むセメント系材料は経年的にイオン移動に伴う水和物の溶解あるいは変質（溶脱現象）を生じ、所定の性質（セメント水和生成相あるいは空隙構造）および物性（拡散係数や力学特性）の発揮が困難となることが予想されるが、上記の現象解明ならびに期待される核種の溶解ならびに材料の変質メカニズムには不明確な点が残されている。

セメント系材料の溶解変質特性の評価方法として、セメント系材料中の固相の溶解速度をある一定の液固比の条件の下で把握することができる溶解法に基づいた水和物の固液平衡モデルが提案されている^{2), 3)}。また、同様の試験方法により主要なセメント水和物のひとつであるカルシウムシリケート水和物（C-S-H）の核種の取着機構を明らかとするとともに⁴⁾、セメント系材料の溶脱による化学的な変質について、C-S-H の Ca/Si 比に基づい

た変質現象を実験的に明らかにされている⁵⁾。ここで、放射性廃棄物処分施設周辺の地下水あるいは海水環境を想定した共存イオンの影響を把握する試みがなされている。以上のように、セメント系材料が地下水などに接触した場合の長期にわたる溶解現象を明らかとするために、水和したセメント系材料に対して接触液量（液固比）を変化させることで溶解速度を制御して化学的な変質を評価できる。

本論文では、放射性核種を想定した元素のうち、セシウム（Cs）およびストロンチウム（Sr）に着目した。普通ポルトランドセメント（以下、OPC）と高炉スラグ微粉末（BFS）を混合した場合のセシウムおよびストロンチウムの挙動については、いくつかの研究事例がある^{6), 7)}が、本論文では実際の廃棄物セメント固化処理体を想定した材料ならびに長期にわたる水和履歴を有する材料を用いて、これらの水和セメント系材料の溶解変質挙動を明らかとするとともに、Cs イオンおよび Sr イオンのセメント固化処理体の溶脱特性に関する検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本論文では英国内で固化処理に使用される普通ポルトランドセメント（OPC、比表面積：3520cm²/g）に対して高炉スラグ微粉末（BFS、比表面積：2860cm²/g）を90%置換した粉体を用意し、水セメント比（W/C）が0.37⁸⁾となるようにイオン交換水を用いてペースト供試体を作製した。OPC および BFS の化学成分を表-1 に示す。また、放射性核種を想定し、粉体全体に含まれる Cs および Sr が、それぞれ単位質量当たり 3wt% となるように、CsNO₃ および Sr(NO₃)₂ を添加混合した試料（以下、CS と表記）および混合しない試料（以下、B と表記）をそ

*1 北海道大学大学院 工学研究院助教 博士(工学) (正会員)

*2 北海道大学大学院 工学研究院教授 博士(工学) (正会員)

表-1 OPC および BFS の化学成分

(wt%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Chloride	Insolubles
OPC	64.58	20.96	5.24	2.61	2.09	2.46	0.59	0.28	0.048	0.27
BFS	42.10	34.50	13.74	0.97	7.29	-	0.49	0.22	0.022	-

表-2 溶解変質試験に用いた溶出試験液 (L) の濃度

mg/L	Al	Mg	Na ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺
pH:8.47	0.55	0.19	0.34	14.79	10.09	6.71

れぞれ用意した。このとき、練混ぜ水に溶解した状態で用いて、20℃（相対湿度：95%）の環境中で材齢が 84 日となるまで封緘養生を施した。同じように、OPC を用いて W/C が 0.4 となるようにイオン交換水を用いてペースト供試体 (40×40×160mm) を作製した。このとき、20℃ の水中で材齢が 2 年となるまで養生を施した試料 (以下、N と表記) を用意した。

2.2 溶解変質試験

上記の使用材料および配合により作製した試料 (CS, B および N) を所定の養生終了後にアセトン処理 (十分な量のアセトンに浸して、アスピレータによる真空状態を 1 時間保持し、アセトンを除去した後に 24 時間真空状態にて乾燥) により水和反応を停止させた後に粉砕し、粒径 250μm 以下の粉末試料とした。準備した粉末試料に対して液固比 (粉末試料の質量に対する試料に加える作用水の質量比) を 10, 50, 100, 500, 1000 となるようにイオン交換水 (以下、+D と表記) あるいは表-2 に示すイオン濃度の試験液 (以下、+L と表記) を作用水として加えて、56 日間、20℃にて密封静置した。このように、接触液量を変化させることで、異なる溶解変質 (成分の溶解および溶出量に変化を生じる) 条件を設定した。

表-2 に示す試験液の濃度は、直径 27mm の上記の Cs および Sr を含む配合で作製した円柱供試体 (20℃封緘養生:42 日間) を曝露面を除きエポキシ樹脂により被覆し、イオン交換水に対する曝露面の面積の比 (mm²/g) を 2.4 として実施した浸漬試験開始から 179 日時点で測定した陽イオン濃度⁹⁾である。これは、固化処理体からの溶出し得る種々のイオンの固相の溶解変質に及ぼす影響を評価するために実施した。

溶解変質試験期間中、作用水を加えてから 1, 3, 7, 14, 28 および 56 日目に作用水の pH を測定した。なお、pH を測定した後は、一時的に固相 (粉末試料) と液相 (作用水) の攪拌を行い再び密封静置した。56 日間の試験終了後に作用水をろ過した後に、作用水中の各種イオン濃度をイオンクロマトグラフィにより測定した。

2.3 測定項目

(1) 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折の測定条件は、ステップ幅を 0.02°, ス

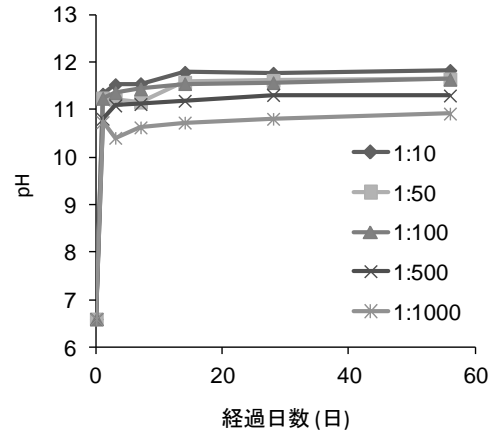


図-1 作用水の pH (CS+D)

キャンスピードを 2°/min とした。本論文では、主要なセメント水和物である Ca(OH)₂ (Portlandite)、カルシウムシリケート (C-S-H) およびカルシウムアルミネート (C-A-H) 相ならびに CsNO₃ の回折ピークに着目した。

(2) 示差熱分析

昇温速度を 10℃/min とし、窒素雰囲気中で白金セルを用いて室温から 1000℃まで測定を行った。特に、AFm および C-S-H 相からの脱水、ならびに CsNO₃ および Ca(OH)₂ の分解による質量減量に着目した。

(3) 赤外線分光法による水和生成物の構造解析

約 2mg の粉末試料に対し、約 200mg の KBr を加えて載荷重を徐々に増加し試料ホルダー内でプレスすることにより作製した試料の赤外線吸収スペクトルから、溶解試験による水和生成物の変質について解析を行った。特に、870cm⁻¹ における CO₃²⁻ の吸収スペクトル、および 1385cm⁻¹ における NO₃⁻ の吸収スペクトルに着目した。

3. 実験結果

3.1 作用水の pH

図-1 に作用水を加えてから 1, 3, 7, 14, 28 および 56 日目に測定した作用水の pH の一例 (CS+D) を示す。これより、7 日が経過した時点で pH は概ね定常値を示していることがわかる。また、液固比が大きくなるほど、pH は低くなることがわかった。試験期間中の pH の変化に関する上記の結果は、すべての実験水準において同じ現象

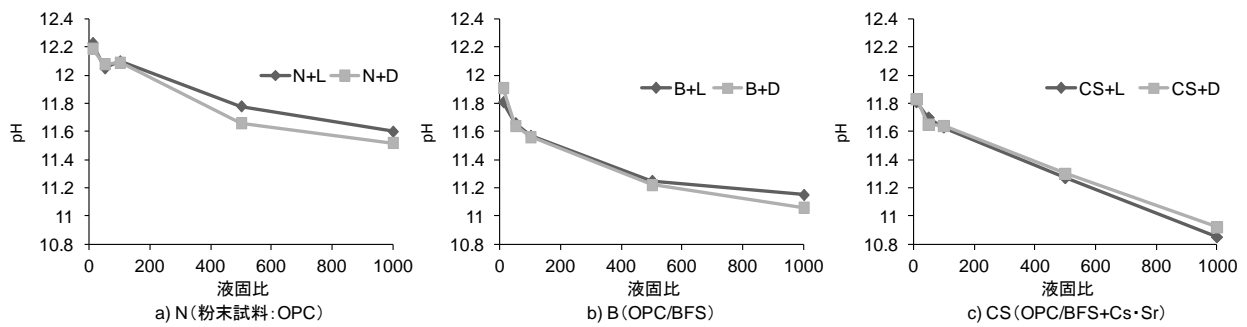


図-2 作用水の pH と液固比の関係 (56 日目)

が認められた。

図-2 に 56 日目に測定した作用水の pH と液固比の関係を示す。これより、液固比の増加により、pH は低下していくことがわかった。粉末試料に N (OPC) を用いた場合、液固比が 10~100 の範囲では pH は 12 以上を示しており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ により溶解特性が支配されている、すなわち、固相に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が残存した状態となっていることがわかる。また、粉末試料に B (OPC/BFS) あるいは CS (OPC/BFS+Cs·Sr) を用いた場合、粉末試料に N を用いた場合と比較して、単位セメント量が少なく、水和物生成量も少なかったことが推察され、これにより pH は低くなったと言える。なお、粉末試料に B を用いた場合と比較して、CS を用いた場合には pH は低くなっているのは、後述する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量の減少と水和生成相の溶解変質抵抗性が向上した結果であると考えられた。

3.2 作用水中のイオン濃度

図-3 に 56 日間の試験終了後に測定した Ca, Cs および Sr イオンの濃度を示す。なお、a) は N, B あるいは CS 試料にイオン交換水を作用させた場合、b) は N, B あるいは CS 試料に溶出試験液を作用させた場合の 56 日目の液相中の Ca イオン濃度を示している。また、c) は N 試料にイオン交換水 (D) あるいは溶出試験液 (L) を作用させた場合、d) は CS 試料にイオン交換水あるいは溶出試験液を作用させた場合の 56 日目の液相中の Cs あるいは Sr イオン濃度を示している。これより、N (OPC) および B (OPC/BFS) 試料では、液固比が大きくなるほど Ca イオン濃度は減少したが、CS 試料にイオン交換水を液固比が 500 から 1000 となるように作用させた場合、Ca 濃度の低下が停滞していることがわかった (図中 a) 参照)。また、B 試料では液固比が 10 から 500 の範囲では N 試料よりも Cs および Sr イオンの濃度が低いにもかかわらず、液相量の増加に伴う Cs あるいは Sr イオン濃度の低下が液固比が 500 以上の場合、N 試料と比較して抑えられる結果となった。CS 試料では、作用水の種類に関わらず、液固比の増加に伴う液相中の Cs および Sr イオンの濃度の低下は同様の傾向を示した。

以上の結果について、各試験水準で確認された液固比

の増加に伴うイオン濃度の上昇あるいは濃度低下の抑制は、液相中のイオン濃度 (液固比) 条件あるいは固相 (水和生成相) の物理あるいは化学的な固定化特性により変化すると考えられたため、各試験水準下における水和生成相の変質について分析した結果を以下に示す。

3.3 水和生成相の変質

以下の分析は、56 日間の溶解変質試験終了後、固相試料を十分な量のアセトンに浸して、アスピレータによる真空状態を 1 時間保持した後にアセトンを除去し、24 時間真空乾燥した試料に対して行ったものである。

(1) 示差熱重量分析曲線

図-4 に熱重量分析で得られた減量速度に基づく水和生成相の同定分析結果を示す。なお、図中の凡例は液固比を示している。これより、すべての試験水準において固相の溶解変質により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少あるいは消失が認められた。一方、N 試料にイオン交換水 (D) を作用させた場合、すべての水和生成相が減少したと考えられるが、溶出試験液 (L) を作用させた場合には、C-S-H 相を示すピークが増大していた。

水和生成相の増加に関して、B あるいは CS 試料を用いた場合、AFm 相の分解および C-S-H (あるいはアルミネート系成分) の生成が確認された。これは、未水和セメントの水和によるものと上述した固相 (水和生成相) へのイオンの取着あるいは固定化による二次生成物の析出を示唆しているが、現段階ではこれらの生成および溶解プロセスについては不明確な部分が多く残されている。

B 試料においては、溶解変質前にも C-S-H 相の生成が多く見られ、液固比を 10 あるいは 100 としている範囲では、イオン交換水を作用させた場合 (B+D) には溶出試験液を作用させた場合 (B+L) と比較して溶解試験終了後に C-S-H 相を示すピークが増大していたが、液固比が 1000 になると B+D では C-S-H 相のピークは著しく小さくなっているのに対し、B+L では C-S-H 相のピークは大きく残存している。なお、N 試料を用いた場合にも、作用水の種類と液固比が C-S-H 相の増加と減少に及ぼす影響は同様の傾向が確認された。

上述の C-S-H 相の変質挙動については、Ca イオンと

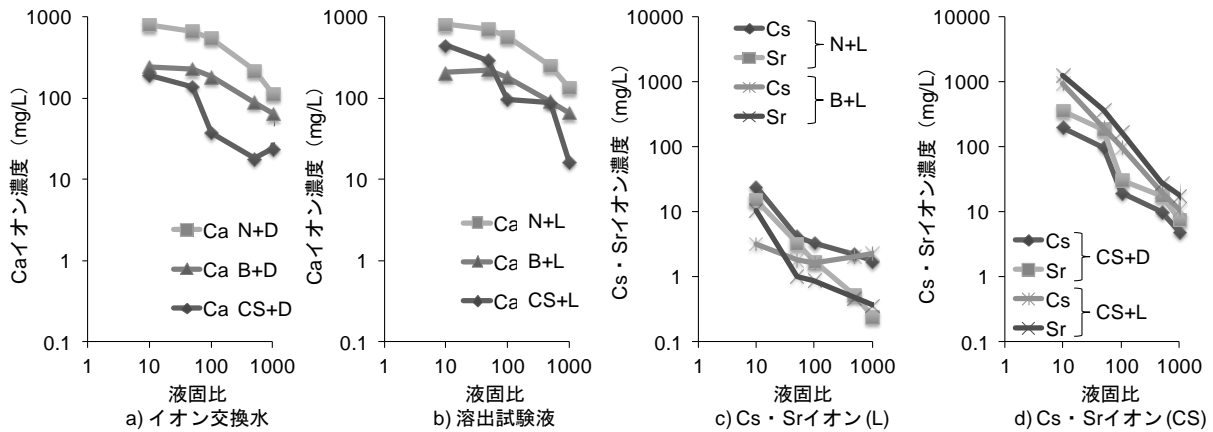


図-3 作用水中のイオン濃度

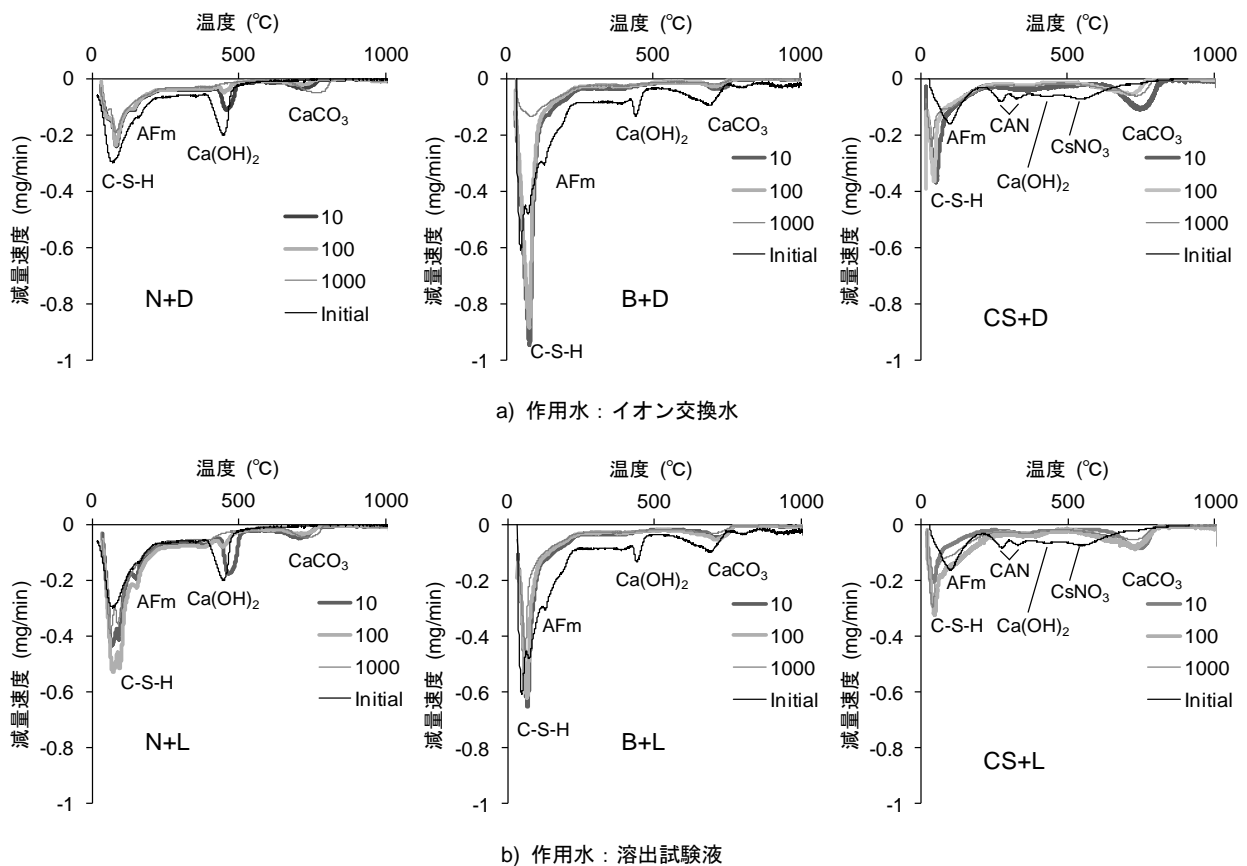


図-4 減量速度に基づく水和生成相の同定

Sr イオンの交換および Sr イオンの固定化 ($\text{Ca-CSH} + \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Sr-CSH} + \text{Ca}^{2+}$)¹⁰⁾による C-S-H 相の安定性が向上していることを示唆している。一方で、溶解変質前に CS 試料に存在したと考えられる CsNO_3 および NO_3 イオンを含むカルシウムアルミネート相 (CAN : $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) は、作用水の種類および液固比に関わらず溶解試験により消失した。

以上のことから、セメント由来のアルミネート成分の生成だけでなく、高炉スラグ微粉末置換による C-S-H 相生成量の増大ならびに C-S-H 相内における Ca イオンと

Sr イオンの置換が水和生成相の溶解変質現象において高い抵抗性を示す要因となっているのに対し、 CsNO_3 および NO_3 イオンを含むカルシウムアルミネート相の溶解抵抗性は低いことがわかった。

(2) X線回折ピーク

図-5に本論文で実施したX線粉末回折による分析結果のうち、N+D、B+L、CS+DおよびCS+LのX線回折ピークを示す。これより、示差熱重量分析曲線で示された結果と同様に、N+DおよびB+Lでは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ およびAFm相のピークが減少しているのに対し、溶解試験終了

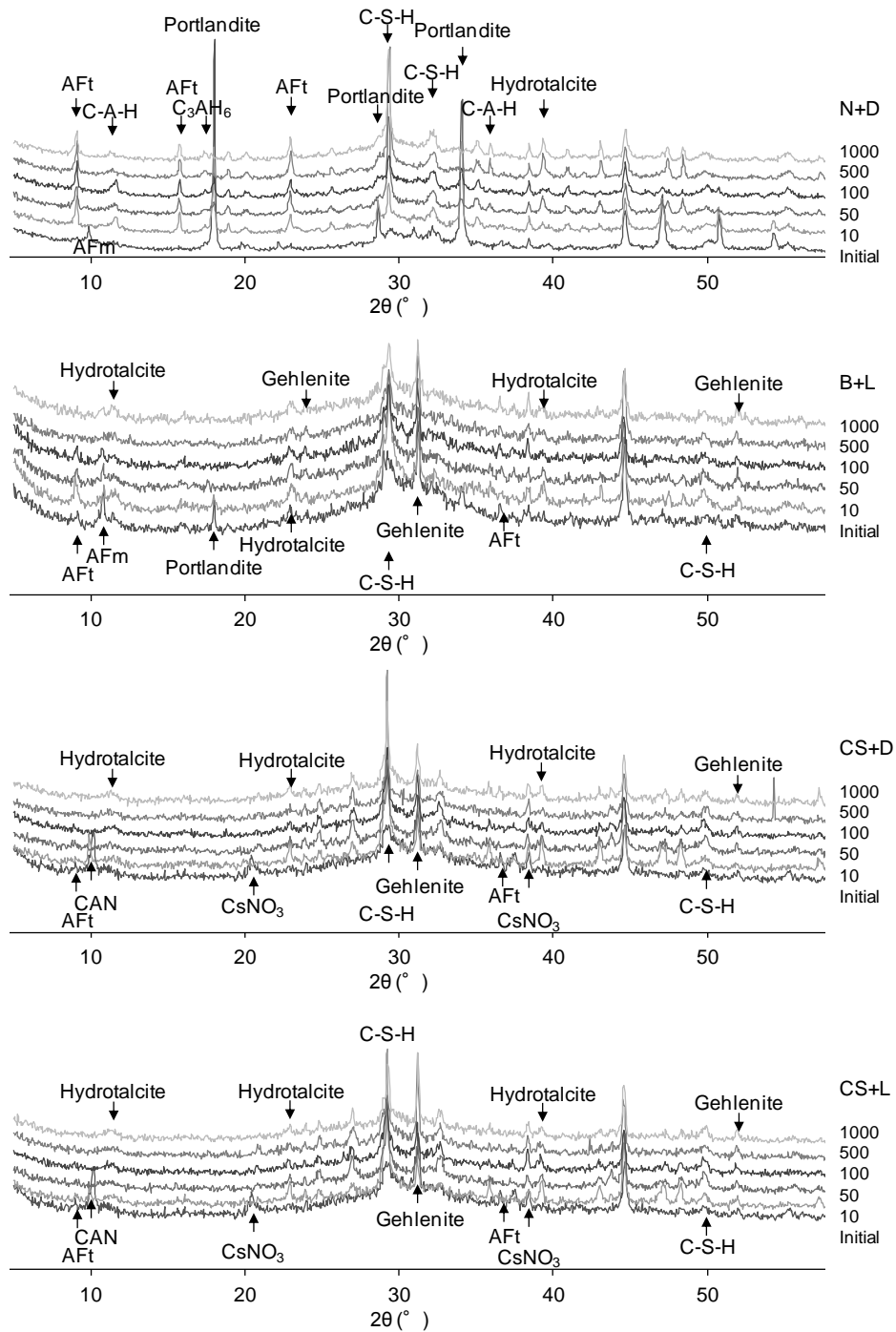


図-5 X線回折ピーク

後にエトリンガイトを含むアルミネート系成分 (C-A-H 等) のピークが確認された。B 試料 (B+L) では液固比の増加 (500 以上) により上記のピークは確認されなくなっていたが、N 試料 (N+D) を用いた場合には液固比が増加してもそのピークが顕著に見られた。

上記の結果に関して、出発材料として使用している固相に含まれるセメント量が多い N (OPC) 試料の場合、上述の未水和セメントの水和および二次生成物の析出現象が観察されやすかったものと考えられる。上述の熱分析結果では 100°C 前後に分解する C-S-H 相は減少する傾

向が認められたが、図-5 からは 20=29.2° 付近の結晶性の高い C-S-H の明瞭なピークが確認される。一方で、CsNO₃ および CAN は溶解変質により容易に分解し、ピークが消失している。

X 線回折ピークの結果から読み取ることのできるこれらの結果は、溶解変質試験中の水和の進行と高炉スラグ微粉末置換によるアルミネート成分の生成ならびに結晶性の高い C-S-H 生成量の増大および Sr イオンの固定化による C-S-H 相の溶解変質抵抗性向上の可能性を示しているものの、セメント水和生成相に Cs イオンが取り込

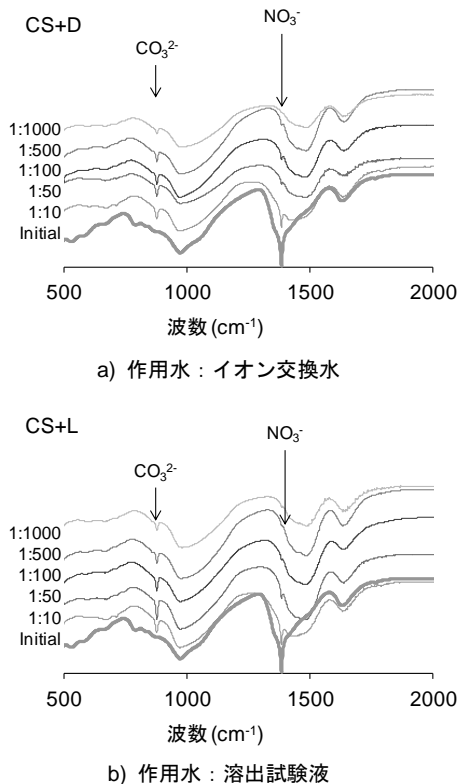


図-6 溶解変質後の赤外線吸収スペクトル
(CS 試料：OPC/BFS+Cs・Sr)

まれにくいことや、CANのような生成相が形成されたとしても、溶解変質を生じやすい状態として存在していることを示している。

(3) 赤外線吸収スペクトル

図-6にCS+DおよびCS+Lの溶解変質前後の赤外線吸収スペクトルを示す。これより、いずれの場合においても溶解変質試験後には CO_3^{2-} の吸収スペクトルが検出された。これは、図-4あるいは図-5でも確認できるように CaCO_3 あるいは $\text{Hidrotalcite (Mg}_3[\text{Al}(\text{OH})_8](\text{CO}_3)_{0.5})$ が固相中に生成しているためであり、溶出試験終了後の分析試料と空気中の二酸化炭素との接触によるものと考えられた。一方、溶解変質前に明瞭に認められた NO_3^- の吸収スペクトルは、液固比が大きくなるにつれて小さくなっていくことがわかった。このことから、本論文で使用した CsNO_3 あるいは CsNO_3 と $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の添加混合により生成したと考えられる上述のCANが溶解変質に伴い分解・消失していることが理解できる。

4. まとめ

CsイオンおよびSrイオンを含む放射性セメント固化処理体の溶出特性を把握するため、セメントおよび高炉スラグ微粉末で構成される水和セメント系材料の溶解変質挙動を評価した。その結果、水和生成相におけるアル

ミネート相の生成およびC-S-Hの生成とCaイオンとSrイオンの置換による溶解変質抵抗性向上の可能性が示された。一方で、Csイオンが水和生成相に固定化されにくく、容易に分解するアルミネート成分の存在を明らかにした。

参考文献

- 1) 横山速一, 塚本政樹, 藤田智成, 杉谷大輔: 原子燃料サイクルバックエンドの確立に向けて (TRU 廃棄処分), 電中研レビュー (第3章), No.40, pp.42-47, 2000
- 2) 横関康祐, 渡邊賢三, 古澤靖彦, 大門正機, 大即信明, 久田真: カルシウムイオンの溶出に伴うコンクリートの変質に関する実態調査と解析的評価, 土木学会論文集, No. 697/V-54, pp. 51-64, 2002
- 3) M. Buil, E. Revertegat and J. Oliver: A Model of the Attack of Pure Water or Under Saturated Line Solution on Cement, ASTM STP 1123, pp. 227-241, 1992
- 4) 杉山大輔: 海水系地下水におけるセシウム, ストロロンチウムのカルシウムシリケート水和物への収着-収着競合反応の観察とモデル解析-, 電力中央研究所報告 (L05003), 2006
- 5) 杉山大輔, 藤田智成: 海水系地下水におけるカルシウムシリケート水和物の化学的変質-ナトリウムの祝着機構とカルシウム溶脱への影響-, 電力中央研究所報告 (L03056), 2004
- 6) C. E. McCulloch, M. J. Angus, R. W. Crawford, A. A. Rahman and F. P. Glasser: Cements in Radioactive Waste Disposal: Some Mineralogical Considerations, *Mineralogical Magazine*, Vol.49, No.351, pp.211-221, 1985
- 7) C. E. McCulloch, A. A. Rahman, M. J. Angus, F. P. Glasser, R. W. Crawford: Immobilization of Cesium in Cement Containing Reactive Silica and Pozzolans, *Advances in Ceramics*, Vol. 8, pp.413-428, 1984
- 8) M. I. Ojovan, W. E. Lee: An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation, Elsevier, Oxford, 2005
- 9) 高炉スラグ微粉末を用いたセメント系放射性廃棄物固化体の溶出特性, 橋本勝文, 横田弘, Wail Gashier, Hajime Kinoshita, Russell Hand, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.13, pp.15-20, 2013
- 10) Roger D. Spence: *Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms*, Lewis Publishers, Tennessee, 1993