

JAERI-Research

95-019



ガラス固化体の浸出挙動に及ぼす
酸化還元雰囲気の影響
(共同研究)

1995年3月

前田敏克・稻垣八穂広*・馬場恒孝・古屋廣高*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1995

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

ガラス固化体の浸出挙動に及ぼす酸化還元雰囲気の影響

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

前田 敏克・稻垣八穂広*・馬場 恒孝

古屋 廣高*

(1995年2月10日受理)

高レベル放射性廃棄物の処分場である深地層は還元雰囲気であり、ガラス固化体の性能評価のためには雰囲気による影響も考慮せねばならない。本実験では雰囲気調整したグローブボックス内における模擬ガラス固化体の浸出試験を行った。また大気雰囲気においても同様の試験を行い、ガラス固化体の浸出挙動に及ぼす酸化・還元雰囲気の影響について調べた。

ネットワーク構成元素であるSi、B及び可溶性元素のNa、Li、Moについては、還元雰囲気における浸出量が酸化雰囲気の約 $\frac{1}{2}$ となった。

以上の結果をもとにして、マトリクス溶解とガラス中における元素の拡散を考慮した浸出モデルを考案し、実験結果の解析を行った。その結果、酸化・還元雰囲気においては SiO_2 の析出形態に差が生じ、この析出形態の違いにより変質層中の可溶性元素の拡散による浸出量が異なってくることが推察できた。

本報告書は九州大学との共同研究の成果である。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

* 九州大学

Corrosion Behavior of a Simulated High-level Radioactive Waste Glass
under Oxic and Anoxic Conditions

Toshikatsu MAEDA, Yaohiro INAGAKI*, Tsunetaka BANBA and Hirotaka FURUYA*

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 10, 1995)

In a deep geologic repository, atmosphere is reducing (anoxic) due to consumption of oxygen.

In the present study, leach tests were conducted under anoxic conditions with a reference of oxic conditions. The anoxic tests were performed in a glove box filled with Ar + 3%H₂.

The experimental results show that leach rates of Si, B and alkali elements under anoxic conditions are half those of oxic conditions. A geochemical code PHREEQE was used for analyzing the diffusion and dissolution/precipitation reactions. This analysis suggests that quartz precipitates in anoxic conditions, however cristobalite in oxic conditions.

Keywords: Simulated Glass, Oxic/Anoxic Conditions, High-level Waste, Leaching Behavior, Eh, Normalized Mass Loss

These experiments were carried out in cooperation with Kyushu University.

* Kyushu University

目 次

| | |
|--|----|
| 1. 序 論 | 1 |
| 2. 実 験 | 2 |
| 2. 1 模擬ガラス固化体試料 | 2 |
| 2. 2 浸出実験 | 2 |
| 2. 3 浸出液の分析 | 2 |
| 2. 4 浸出量の算出法 | 3 |
| 3. 実験結果 | 3 |
| 3. 1 pHおよびEhの変化 | 3 |
| 3. 2 処理による影響 | 3 |
| 3. 3 元素の容器への付着 | 3 |
| 3. 4 酸化・還元雰囲気における浸出量の比較 | 3 |
| 4. 考 察 | 4 |
| 4. 1 溶液のpH及びEh | 4 |
| 4. 2 浸出実験結果の解析 | 6 |
| 4. 2. 1 浸出モデル | 6 |
| 4. 2. 2 解析結果および酸化・還元雰囲気の浸出に及ぼす影響 | 9 |
| 4. 2. 3 その他の元素に及ぼす酸化・還元雰囲気の影響 | 10 |
| 5. 結 言 | 10 |
| 参考文献 | 11 |

Contents

| | |
|---|----|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Experimental | 2 |
| 2. 1 Simulated Waste Glass | 2 |
| 2. 2 Leach Testing | 2 |
| 2. 3 Analysis of Leachates | 2 |
| 2. 4 Method of Calculation | 3 |
| 3. Results | 3 |
| 3. 1 pH/Eh of Leachates | 3 |
| 3. 2 Effect of Filtration | 3 |
| 3. 3 Effect of Sorption on Vessel | 3 |
| 3. 4 Leaching Rates under Oxic/anoxic Conditions | 3 |
| 4. Discussion | 4 |
| 4. 1 pH/Eh of Solution | 4 |
| 4. 2 Analysis of Experimental Results | 6 |
| 4. 2. 1 Leaching Model | 6 |
| 4. 2. 2 Calculated Results and Effect of Oxidation States on the Leaching | 9 |
| 4. 2. 3 Effect of Oxidation States on the Other Elements | 10 |
| 5. Conclusions | 10 |
| References | 11 |

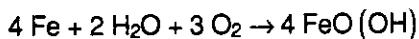
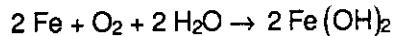
1. 序 論

現在、高レベル放射性廃棄物は物理、化学的に安定で廃棄物の組成にあまり影響されず、製造プロセスも簡単なガラス固化体とした後、ステンレス製のキャニスターに封入し、さらにオーバーパック、緩衝材で防護して地下数百メートルの安定な岩盤に埋設する方法が有望視されている⁽¹⁾。

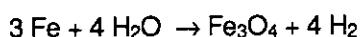
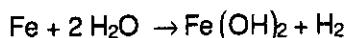
この処分システムで、生物圏に放射性核種が漏洩するシナリオとしては次のものが考えられる。

- (1) 処分の周辺岩盤から地下水が処分場内に流入し、オーバーパック、キャニスターなどの廃棄物パッケージを腐食し、ついにはガラス固化体と地下水が直接接触するようになる。
- (2) 地下水とガラス固化体の接触によりガラスは溶解し、それに伴いガラス中に取り込まれている放射性核種が地下水中に漏出する。
- (3) 核種の一部は地下水で可溶性イオンとして存在し、人工バリア、天然バリア中を様々な化学反応を起こしながら地下水の流れによって非常にゆっくりと移動し、やがて生物圏に到達する。

従って、核種放出の第一の人工バリアとして機能するガラス固化体からの核種の浸出挙動を明らかにすることは重要である。これまで、脱イオン水、地下水及びそれらの中に緩衝材、鉄等が共存するような条件のもとで様々な浸出実験が行われてきた（例えば、参考文献(2)(3)）。しかし、その大部分が酸素存在下、いわゆる酸化雰囲気での実験であった。ところが、実際の深地層における処分場は酸素の存在しない還元雰囲気である。処分の際、混入した酸素は次のようなキャニスターの腐食反応により消費される。



その後、キャニスターの腐食は以下の式で表されるように、水中の溶存酸素や酸化剤として働く水により進行してゆく。



Fe(OH)_2 や Fe_3O_4 等の腐食生成物は酸化還元バッファーとして働き、もし固化体中の酸化還元に敏感な核種が酸化されたとしても、浸出後はキャニスター、オーバーパックから溶け出た Fe^{2+} により還元されるものと予想される。よって、より正確な安全評価のためにはこの還元雰囲気でのデータが必要である。

実験室で溶液を還元雰囲気に維持するためには、キンヒドロン等の還元剤を用いる方法がある⁽⁴⁾⁽⁵⁾が、浸出した元素と反応し錯体を形成するなど、還元作用以外の影響を与えてしまう恐れがある。従って、本研究では水素ガスを混合したArガスによる水の還元を行い⁽⁶⁾、グローブボックス内をこの混合ガスで置換し、還元雰囲気に保持した上で浸出実験を行った。同時に酸化雰囲気である大気中でも浸出実験を行い、両者を比較することにより酸化還元雰囲気がガラスの浸出に及ぼす影響について調べた。

2. 実験

2. 1 模擬ガラス固化体試料

浸出実験に使用した高レベル放射性廃棄物模擬ガラス固化体（R7T7類似組成）の組成をTable.1に示す。これを乳鉢で粉碎し、粒径 $75\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の粉末試料を採取した。これをエタノール中で超音波洗浄し、試料に付着した微細な粉末を取り除いた後、オープン内で乾燥させたものを浸出試料とした。

ガラス試料の表面積は、ステレオロジカル法⁽⁷⁾を用いて測定し、試料の比表面積として $0.0162\text{m}^2/\text{g}$ の値を得た。

2. 2 浸出実験

酸化雰囲気

本実験においては、大気雰囲気を酸化雰囲気として選んだ。用いた脱イオン水のpHおよび酸化還元電位Ehはそれぞれ5.60、+500mVであった。尚、Eh測定にはAg/AgCl電極を用い、測定した電位差を以下に述べる標準水素電極による電位差に換算した。粉末試料0.833gと脱イオン水27.6cm³をFig.1に示すテフロン容器に入れ、電気炉により90°Cに保持し、最大91日間の静的浸出実験(MCC-3)⁽⁸⁾を行った。ガラス試料表面積と浸出液体積との比（SA/V比）は 1080m^{-1} である。浸出期間終了後、浸出液を室温まで冷却した。重量、pH及びEhを測定し、後に示す手順でろ過した後、浸出元素の定量を行った。

還元雰囲気

グローブボックス内で脱イオン水500cm³を白金触媒を用いてアルゴン+3%水素ガスによりバブリングし、Ehの調整を行った。バーリング時間と測定されたEh値との関係をFig.2に示す。なお、この値はバーリング停止後24時間経過した後のものである。図より、約60時間バーリングすることによって安定したEh値が得られることがわかった。

粉末試料0.833gと上記の方法でEh調整した脱イオン水27.6cm³をテフロン容器に入れ、アルゴン+3%水素に置換したグローブボックス内で電気炉により90°Cに保持し、最大91日間の静的浸出実験を行った。ガラス試料表面積と浸出液体積との比（SA/V比）は 1080m^{-1} である。実験に使用した装置の概略をFig.3に示す。

2. 3 浸出液の分析

酸化雰囲気下及び還元雰囲気下で行った脱イオン水中での浸出実験により得られた浸出液を分画分子数10,000（径約4nm）の限外ろ過フィルターでろ過し、その後、ろ液を1%硝酸溶液に調整して元素濃度測定用試料とした。また、元素の容器への付着の有無を確かめるために、試料と浸出液を取り去った後の容器に1%硝酸を加え、90°Cで24時間保持する洗浄操作を行い、この洗浄液についても浸出液と同様に元素分析した。

浸出液中の元素濃度の定量には、YOKOGAWA製ICP-MS誘導結合プラズマ質量分析装置PMS2000を使用した。定量した元素はSi,B,Li,Mo,Na,Al,Ca,La,Ce,Nd,Feの11種類である。

2. 4 浸出量の算出法

ガラス試料からの浸出量を実験条件やガラス組成の影響を除いて比較するために、i元素の浸出量を次式で表される規格化した元素浸出量(Normalized Elemental Mass Loss; NLi)によって整理した。

$$NL_i = \frac{C_i}{f_i} \times \frac{V}{SA} \quad (1)$$

NLi:i元素の規格化浸出量(g/m²)

C_i:浸出液中のi元素の濃度(g/m³)

f_i:ガラス試料中のi元素の重量分率

V:浸出液体積(m³)

SA:ガラス試料の表面積(m²)

3. 実験結果

3. 1 pHおよびEhの変化

浸出溶液のpH、Eh変化をFig.4、5に示す。pHは酸化・還元雰囲気ともに、初期3日間で急激に上昇し、3日以降は9~9.5ではほぼ一定の値を示した。酸化雰囲気におけるEhは初期値+500mVから3日間で約+350mVまで下降した後、3日以降は+300~+350mVで一定となった。一方、還元雰囲気でのEhは浸出期間中ほとんど変化がなく初期値と同じ約0~+50mVの値を示した。

3. 2 処理による影響

ろ過による浸出液への影響を調べるために、ろ過を行わない浸出液についても元素分析を行い、ろ過前後の元素濃度を比較した。Table.2に結果を示す。両者に差がないことよりこの浸出実験では、直徑が約4nm以上のコロイド生成の可能性は考慮しなくてもよいことがわかった。

3. 3 元素の容器への付着

浸出液中、及び洗浄液中の各元素の濃度をTable.3に示す。これよりSi,B,Li,Mo,Na,Ca,Alの容器への付着量は浸出液中濃度の100分の1程度ではほとんど無視できるのに対し、Feは浸出液中とほぼ同量が、さらにLa,Ce,Nd等希土類元素については浸出液中の約100倍の量が容器の壁に付着していることがわかる。

3. 4 酸化・還元雰囲気における浸出量の比較

各元素についての酸化・還元雰囲気における規格化浸出量をFig.6に示す。酸化雰囲気では、ガラスのネットワーク構成元素であるSiの浸出量は浸出開始より約1ヶ月間増加した後、ほぼ一定の値となった。同じくネットワーク構成元素であるBは実験開始より約1ヶ月間増加し、その後も緩やかに増加している。Na,Li,MoについてはBと同様の傾向を示した。Alは3日目に極大を示し、時間とともに減少する傾向がみられる。La,Ce,Nd,Feの浸出量は他の元素に比べると非常に少ないものであった。

還元雰囲気ではSi,B,Li,Mo,Naの浸出傾向は酸化雰囲気と同様であったが、その浸出量は酸化雰囲気に比べ約1/2となった。他の元素の浸出量は酸化雰囲気とほぼ同じ結果であった。

2. 4 浸出量の算出法

ガラス試料からの浸出量を実験条件やガラス組成の影響を除いて比較するために、i元素の浸出量を次式で表される規格化した元素浸出量(Normalized Elemental Mass Loss; NLi)によって整理した。

$$NL_i = \frac{C_i}{f_i} \times \frac{V}{SA} \quad (1)$$

NLi:i元素の規格化浸出量(g/m²)

C_i:浸出液中のi元素の濃度(g/m³)

f_i:ガラス試料中のi元素の重量分率

V:浸出液体積(m³)

SA:ガラス試料の表面積(m²)

3. 実験結果

3. 1 pHおよびEhの変化

浸出溶液のpH、Eh変化をFig.4、5に示す。pHは酸化・還元雰囲気ともに、初期3日間で急激に上昇し、3日以降は9~9.5ではほぼ一定の値を示した。酸化雰囲気におけるEhは初期値+500mVから3日間で約+350mVまで下降した後、3日以降は+300~+350mVで一定となった。一方、還元雰囲気でのEhは浸出期間中ほとんど変化がなく初期値と同じ約0~+50mVの値を示した。

3. 2 処理による影響

ろ過による浸出液への影響を調べるために、ろ過を行わない浸出液についても元素分析を行い、ろ過前後の元素濃度を比較した。Table.2に結果を示す。両者に差がないことよりこの浸出実験では、直徑が約4nm以上のコロイド生成の可能性は考慮しなくてもよいことがわかった。

3. 3 元素の容器への付着

浸出液中、及び洗浄液中の各元素の濃度をTable.3に示す。これよりSi,B,Li,Mo,Na,Ca,Alの容器への付着量は浸出液中濃度の100分の1程度ではほとんど無視できるのに対し、Feは浸出液中とほぼ同量が、さらにLa,Ce,Nd等希土類元素については浸出液中の約100倍の量が容器の壁に付着していることがわかる。

3. 4 酸化・還元雰囲気における浸出量の比較

各元素についての酸化・還元雰囲気における規格化浸出量をFig.6に示す。酸化雰囲気では、ガラスのネットワーク構成元素であるSiの浸出量は浸出開始より約1ヶ月間増加した後、ほぼ一定の値となった。同じくネットワーク構成元素であるBは実験開始より約1ヶ月間増加し、その後も緩やかに増加している。Na,Li,MoについてはBと同様の傾向を示した。Alは3日目に極大を示し、時間とともに減少する傾向がみられる。La,Ce,Nd,Feの浸出量は他の元素に比べると非常に少ないものであった。

還元雰囲気ではSi,B,Li,Mo,Naの浸出傾向は酸化雰囲気と同様であったが、その浸出量は酸化雰囲気に比べ約1/2となった。他の元素の浸出量は酸化雰囲気とほぼ同じ結果であった。

4. 考 察

4. 1 溶液のpH及びEh

酸化雰囲気

酸化(大気)雰囲気における脱イオン水のpHを支配しているのは大気中のCO₂分圧(P_{CO₂})と考えられる⁽⁹⁾。脱イオン水とCO₂が大気中で平衡にあるとすると、CO₂の溶解反応は次式で表される。



(2)式の平衡定数をK₁、(3)式の平衡定数をK₂、(4)式の平衡定数をK₃とする。K₂ > K₃であるから(4)式の電離によるH⁺は(3)式によるものより非常に少ないと考えられる。よって(2)、(3)により平衡の式を立てると

$$K_1 = \frac{[\text{aH}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}}, \quad K_2 = \frac{[\text{aH}^+][\text{aHCO}_3^-]}{[\text{aH}_2\text{CO}_3]}$$

となる。ここで電荷の保存より、

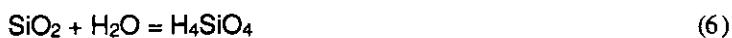
$$\text{aH}^+ = \text{aHCO}_3^- + \text{aOH}^-$$

を考えると、この溶液系でのpHは

$$\text{pH} = -\frac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2 + \log P_{\text{CO}_2}) \quad (5)$$

となる。

浸出液のpHは各雰囲気とともに、浸出初期に9.0付近まで上昇し、それ以後約9.5まで緩やかに上昇し一定となった。これは、浸出初期においてアルカリ金属元素がH₃O⁺、H⁺とイオン交換して浸出するため溶液中のOH⁻が増加するためであると考えられる。SiO₂の溶解反応は次式で与えられ、



pHが8.5を超えると

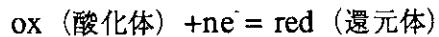


pHが10を超えると



の反応が支配的となり⁽¹⁰⁾、pH8.5付近を境にSiの溶解度が上がることによりpHの上昇は抑制される。

ところで、溶液の酸化性あるいは還元性状態は酸化還元電位Ehで表される。溶液中で次のような平衡状態が成立しているとする。



このときEhは

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\text{a}_{\text{ox}}}{\text{a}_{\text{red}}} \right) \quad (9)$$

というネルンスト・AINシュタインの式で表される⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。ここで、

R: 気体定数8.31 (J/K/mol)

T: 温度(K)

F: ファラデー定数(C/mol)

n: 反応種1個当たりに交換される電子数

 a_{ox} 、 a_{red} : 溶液中の酸化体、還元体の活量 E° : 標準酸化還元電位

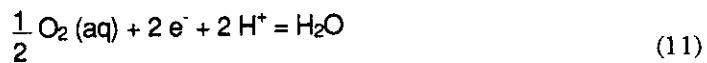
である。

大気と平衡にある脱イオン水のEhを支配しているのはO₂の水への溶解であると考えられる。O₂ガスの溶解反応は次式で表される。



$$K_{\text{O}_2(\text{g})} = \frac{a_{\text{O}_2(\text{aq})}}{P_{\text{O}_2(\text{g})}}$$

このとき溶存酸素の電離反応



$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot a_e^2 \cdot a_{\text{H}^+}^2}$$

より次式が導かれる。

$$\log K_{\text{eq}} = -\frac{1}{2} \log P_{\text{O}_2(\text{aq})} + 2 p_e + 2 \text{pH} \quad (12)$$

ここで、溶液中の電子活量 $p_e = -\log a_e$ 、 $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ である。このとき $\Delta G_{\text{react}}^0 = \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -237.13 \text{ kJ}$ より、

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta G_{\text{react}}^0}{2.303 RT} = \frac{237.13}{5.707} = 41.55 \quad (13)$$

となる。よって p_e は次式となる。

$$p_e = \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2(\text{aq})} - \text{pH} + 20.775 \quad (14)$$

ここで、大気中では $P_{\text{CO}_2} = 0.0003 \text{ atm}$ 、 $P_{\text{O}_2(\text{g})} = 0.21 \text{ atm}$ として、米国地質調査所(U.S. Geological Survey)で開発された地球化学計算コードPHREEQE⁽¹³⁾を用いて大気と平衡にある脱イオン水のpH、Ehを計算した結果、25°CではpH=5.6、Eh=+500mVとなり浸出実験に用いた脱イオン水の測定結果と良く一致した。

還元雰囲気

(Ar+3%H₂)ガスと平衡にある脱イオン水のEhを支配しているのはH₂の水への溶解であると考えられる。H₂ガスの溶解反応は次式で表される。



$$K_{\text{H}_2(\text{g})} = \frac{a_{\text{H}_2(\text{aq})}}{P_{\text{H}_2(\text{g})}} = 10^{-3.15}$$

このとき溶存水素の電離反応



$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{e}^-}}{P_{\text{H}_2(\text{aq})}^{\frac{1}{2}}}$$

より次式が導かれる。

$$\begin{aligned} \log K_{\text{eq}} &= \log a_{\text{H}^+} + \log a_{\text{e}^-} - \frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2(\text{aq})} \\ &= -\text{pH} - \text{pe} - \frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2(\text{aq})} \end{aligned} \quad (17)$$

この反応の $\Delta G_{\text{react}} = 0$ なので、peは次式となる。

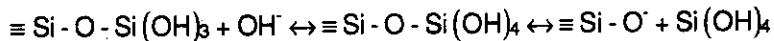
$$\text{pe} = -\frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2(\text{aq})} - \text{pH} \quad (18)$$

還元雰囲気では $P_{\text{H}_2(\text{g})} = 0.03 \text{ atm}$ として、PHREEQEを用いて Ar+3%H₂ガスと平衡にある脱イオン水のpH、Ehを計算した。その結果pH=7.0、Eh=-300mVとなり、pHについては測定結果と良く一致するが、Ehについては測定結果(0mV)よりも低い値であった。この原因としては実験に使用したグローブボックスへの微量な酸素の浸入が考えられる。その度合はグローブボックス等雰囲気制御装置の性能に依存する。金属製のバキュームグローブボックスを用いて同様に行なった還元雰囲気実験では脱イオン水のEh=-300mVを達成している⁽¹⁴⁾。

4. 2 浸出実験結果の解析

4. 2. 1 浸出モデル

ガラスを浸出液に接触させると、まず浸出液中のH⁺、H₃O⁺とのイオン交換反応により表面のアルカリ元素が溶け出る。同時に、以下に示すOHによるガラスのネットワークにおける可逆的な水和反応が生じる。



つまり、水酸化物イオン(OH⁻)が手の空いている酸素や、OH基を持つシリケートのサイト(Si-O⁻、Si-OH)と反応し、配位数5の不安定な中間物質を形成し、これが分解されることによってSi-O-Siの結合が切れる。つまりネットワークの変質が生じる。

また、可逆的にSi-OHグループは互いに反応することによりSi-O-Si結合を再編するが、ナトリウムをはじめとするアルカリ金属元素のイオン交換反応は不可逆反応であるので、これらは一方的に放出される。こうして再編された領域(変質層)はガラスの母層とは異なり、分子水が移動できるほどの空隙をもっている⁽¹⁵⁾。この空隙はガラスの構造中の酸素間の空孔で、その大きさはリング状に互いに連結しているシリケートの4面体の数により決まる。

このように、水の浸透を防ぐ働きをしない変質層ではあるが、これまでに行なわれた様々なアクチニド添加ガラスを用いた実験によると、ガラス中のアクチニド元素はガラスの母層から放出された際、コロイド状になり吸着するか、あるいは変質層の成分として取り込まれていることが観察されており⁽¹⁶⁾、変質層はガラス固化体として最も重要なアクチニド元素の保持機能を持つといわれている。

浸出液中でガラスから溶け出た化学種の加水分解や錯体形成が生じ、それらの溶解度に制御されて表面層に安定な、あるいは準安定な2次相が形成する。

浸出液中のSiが飽和しても、準安定相の交換作用や、可溶性元素であるB、Li等の溶解反応が駆動力となって、ガラスの浸出は長期的に続く。

以上のように複雑なガラスの浸出挙動を解析するために、著者らはDiffusion Combined Modelを提案してきた⁽¹⁷⁾。このモデルにおいては、ガラスの浸出を次のように考える。

(A)可溶性元素(B,Na,Li,Mo)以外のガラス構成元素の初期の浸出は、その組成比に比例して均一(Congruent)に溶解する(マトリクス溶解)。そしてこの溶解は以下に示す SiO_2 の溶解反応に律速される。



(B)可溶性元素(B,Na,Li,Mo)はガラスマトリクスからの表面への拡散により浸出する。

(C)マトリクス溶解が進むと、溶解度の低い元素は順に鉱物として析出する。

また、可溶性元素の拡散は以下の事実に基づく。

(1)可溶性元素の規格化浸出量はSiの規格化浸出量より多いので、可溶性元素にはマトリックス溶解以外にも浸出形態があると考えられる。

(2)ガラス表面に生成する水和したゲル層中には可溶性元素がほとんど存在しない。

(3)浸出初期においてNa、Bの浸出量からCongruent溶解した量を引いた量と、浸出時間の平方根は比例する。

Fig.7にこのモデルの概念図を示す。

このDiffusion Combined Modelモデルは、熱力学的解析(PHREEQEコードによる計算)と反応速度論的解析、及び可溶性元素の拡散量の解析という3つの項から成り立っている⁽¹³⁾⁽¹⁸⁾。熱力学的解析および反応速度論的解析は、Grambowらが提唱したReaction Path Modelを基にしている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。以下では、本モデルの詳細及び、実験結果の解析法を述べる。

熱力学的解析

ガラス固化体試料に含まれる各元素をそれらの組成比で同時に脱イオン水中に溶解させたときに、溶液中に溶解している元素量及び析出物の量を、溶解させる元素量を段階的に増加させながらPHREEQEを用いて熱力学的に計算する。PHREEQEで計算できる量は、

1. 溶液のpH
2. 溶液のEh
3. 各元素の濃度
4. 溶液、沈殿又は他の相に変化する鉱物の量
5. 溶液中の化学種濃度
6. 鉱物に対する溶液の飽和状態

で、計算はすべて平衡状態で行う。このため浸出量の時間依存性は計算できないので、ガラスが均一(congruent)溶解するものと仮定し、時間の代りにガラスの溶解量を反応進行度(Reaction progress)として用いた⁽²¹⁾。ガラスの溶解量は $N\text{Lg} \times (\text{SA}/\text{V})(\text{g}/\text{m}^3)$ で表され、 $N\text{Lg}(\text{g}/\text{m}^2)$ はガラスの規格化浸出量である。鉱物の析出反応の平衡定数Kとそれに対応するイオン活量積IAP(Ion Activity Product)とを比較することにより鉱物析出の有無を調べる。 $IAP > K$ ならばその溶液は過飽和状態にあり、 $IAP < K$ ならば未飽和で完全に溶解している。PHREEQEでは鉱物との平衡関係を $\log(IAP/K)$ で示し、その正負により溶液中の状態を表す。

反応速度論的解析

ガラス表面での溶解反応は(19)式に示されるガラスマトリクスの主構成元素であるSiの溶解反応により律速されているので、これをもとにガラスの浸出量(NLg)と浸出時間との関係を解析した。

ガラスの溶解反応速度 $r_m(g/m^2d)$ は、浸出液中の SiO_2 が飽和に近づくにつれ減少することから、以下の式で表される。

$$r_m = \frac{dNL_g}{dt} = k_+ \left(1 - \frac{a}{a_{sat}} \right) \quad (20)$$

ここで、

NL_g :ガラスの浸出量

k_+ :初期反応速度定数($\text{g}/\text{m}^2\text{d}$)

a :溶液中の H_4SiO_4 の活量(g/m^2)

a_{sat} :平衡状態における H_4SiO_4 の活量(g/m^2)

である。これらの式を解くことにより、 a の時間依存が求められ、次のようになる。

$$a = a_{sat} \left\{ 1 - \exp \left(\frac{-t \cdot k_+}{a_{sat}} \right) \right\} \quad (21)$$

実験結果より、酸化雰囲気での $k_+ = 0.05 \text{gm}^{-2}\text{day}^{-1}$ 、 $a_{sat} = 65 \text{g}/\text{m}^3$ 、還元雰囲気での $k_+ = 0.05 \text{gm}^{-2}\text{day}^{-1}$ 、 $a_{sat} = 30 \text{g}/\text{m}^3$ を用いると、酸化雰囲気では、

$$a = 65 \left\{ 1 - \exp (-7.7 \times 10^{-4} t) \right\}$$

還元雰囲気では、

$$a = 30 \left\{ 1 - \exp (-1.7 \times 10^{-3} t) \right\}$$

となる。

可溶性元素の拡散量の解析

ガラスと水が接触するとガラス表面から内部へ向かいゲル状変質層が成長し、ゲル状変質層中の可溶性元素が表面へ拡散し放出される。同時にゲル層表面も溶解するが、この溶解はゲル層の成長速度に比べ十分に遅く、その成長速度に影響を与えないものとした。つまりcongruent溶解と拡散による浸出量を加えたものを可溶性元素の総浸出量とした。

ここではガラス粉末を球体として近似することにより、各元素の拡散を求め⁽²²⁾。拡散係数を一定とすると、球座標におけるFickの第2法則は以下の通りである。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (22)$$

ここでCは拡散層中の元素濃度、rは球の中心からの半径方向の距離、Dは拡散係数である。 $u = Cr$ とおくと、次のように表される。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (23)$$

反応境界面が移動しないと仮定すると、

境界条件 $t > 0 \quad u = 0 \quad r = 0, \quad t > 0 \quad u = 0 \quad r = a$

初期条件 $t = 0 \quad u = a \times C_0 \quad 0 < r < a$

である。これを解くと次のようになる。

$$C_{(r,t)} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{a} \exp \left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{a^2} \right) \quad (24)$$

よって、時間tにおける拡散による浸出量は以下のように表される。

$$NL_i(\text{dif}) = M_i \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{a^2} \right) \right\} \quad (25)$$

ここで M_i はガラス試料に含まれるi元素の全量に対応する浸出量である。したがって、可溶性元素の浸出量を次の式により計算した。

$$\begin{aligned} NL_i(\text{tot}) &= NL_i(\text{cong}) + NL_i(\text{dif}) \\ &= a_{\text{sat},i} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{t \cdot k_s}{a_{\text{sat}}} \right) \right\} + M_i \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{a^2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (26)$$

ここで、

$NL_i(\text{tot})$: 元素iの総浸出量

$NL_i(\text{dif})$: 拡散による浸出量

$NL_i(\text{cong})$: ガラスからのcongruent溶解による浸出量

である。

例えば、酸化雰囲気における浸出期間30日のBの浸出量は、以下のようにして求められる。

$$\begin{aligned} NL_B(\text{tot}) &= NL_B(\text{cong}) + NL_B(\text{dif}) \\ &= a_{\text{sat},B} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{t \cdot k_s}{a_{\text{sat}}} \right) \right\} + M_B \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{a^2} \right) \right\} \\ &= 13.3 \times \left\{ 1 - \exp \left(-7.7 \times 10^{-4} \times 30 \right) \right\} + 1.3 \times 10^3 \times \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{(2.5 \times 10^{-20})^2 \pi^2 \times 30}{(6.7 \times 10^{-5})^2} \right) \right\} \\ &= 24 \text{ (g / m}^3) \end{aligned}$$

4. 2. 2 解析結果および酸化・還元雰囲気の浸出に及ぼす影響

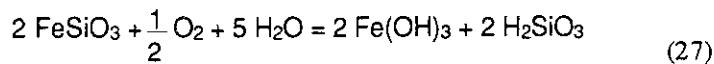
熱力学計算を行う上で、シリカの析出鉱物としてアモルファス SiO_2 を採用したところ、各元素の浸出量の計算結果は、本実験結果とは一致しなかった。そこで、シリカの溶解析出反応及び可溶性元素の拡散係数をパラメータとして、酸化・還元雰囲気における浸出結果を解析した。様々なシリカの析出鉱物を考慮して計算を行った結果、酸化雰囲気ではクリストバライト、還元雰囲気ではクオーツで、実験結果とよい一致を見せた(Fig. 8)。可溶性元素の拡散係数については、還元雰囲気での値が酸化雰囲気の1/2となった。これより、酸化・還元雰囲気においてはシリカの析出形態が異なり、その違いが変質層中の可溶性元素の拡散速度に影響を与えているものと考えられる。

また、ガラスの変質層の主成分の1つであるFeについても、酸化・還元雰囲気において、その析出物が異なるものと予想される。酸化雰囲気においてはガラスに含まれる Fe_2O_3 や FeO の酸化溶解により析出物 Fe(OH)_3 を形成する⁽²³⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。酸化雰囲気ではガラスの表面電荷は負であり、表面層はこれら正に帯電した金属酸化物の化学吸着や再析出により生じる⁽²⁶⁾(アルミニウム Al(OH)_3 についても同様)。

還元雰囲気では溶液中に溶けた FeO により形成される Fe(OH)_2 が安定である⁽²⁷⁾。しかし、シリカが共存する場合は、鉄シリケート化学種 (FeSiO_3) を形成することも考えられる⁽²⁸⁾。

つまり、酸化雰囲気ではFeは負に帯電したガラス表面に Fe(OH)_3 として化学吸着しているのに対し還元雰囲気では FeSiO_3 の成分として表面層中に構造的に組み込まれていると考えられる。しかも、酸

素のない環境下では以下に示す FeSiO_3 の溶解が生じないため、この鉱物は安定である⁽²⁹⁾。

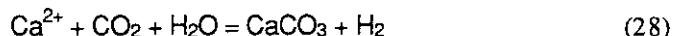


この還元雰囲気特有の鉄シリケート析出物も、変質層中の可溶性元素の拡散速度に影響を与える原因の1つと考えられる。

解析条件及び解析に用いた熱力学データをTable.4に示す。ガラスマトリックスの初期浸出速度定数 k_+ 、平衡活性量 a_{sat} は実験値より求めた。

4. 2. 3 その他の元素に及ぼす酸化・還元雰囲気の影響

Ca の浸出量は還元雰囲気中の方が酸化雰囲気中よりもわずかに多くなった。これは、 CO_2 が除去された還元雰囲気実験では、以下に示す反応によるカルサイトの析出が生じないためであると考えられる。

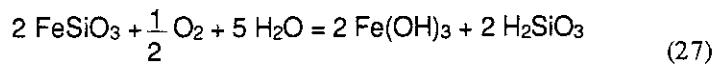


この様に、雰囲気の違いにより各元素の溶解／析出反応が変化し、ガラス固化体の浸出挙動も異なることが予想される。処分環境下でのガラス固化体の浸出挙動評価には、処分環境を正確に把握し、その環境での各元素の溶解／析出反応を評価することが重要となると考えられる。

5. 結 言

1. 酸化還元雰囲気はガラス固化体の浸出挙動に影響を及ぼし、還元雰囲気における Si や B 、 Na 等主要元素の浸出量は酸化雰囲気中での約1/2となった。
2. 解析結果より酸化・還元雰囲気においては SiO_2 の析出形態に差が生じ、この析出形態の違いにより B 、 Na 等可溶性元素の拡散による浸出量も異なってくるものと推察できた。
3. 還元雰囲気での浸出挙動の詳細な解析には各元素の溶解析出反応の検討及び、各元素の正確な熱力学データの収集、またX線回折法、電子線回折法等を用いた表面層構成鉱物相の同定が必要である。

素のない環境下では以下に示す FeSiO_3 の溶解が生じないため、この鉱物は安定である⁽²⁹⁾。

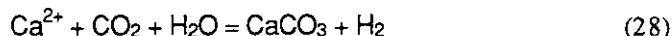


この還元雰囲気特有の鉄シリケート析出物も、変質層中の可溶性元素の拡散速度に影響を与える原因の1つと考えられる。

解析条件及び解析に用いた熱力学データをTable.4に示す。ガラスマトリックスの初期浸出速度定数 k_+ 、平衡活量 a_{sat} は実験値より求めた。

4. 2. 3 その他の元素に及ぼす酸化・還元雰囲気の影響

Ca の浸出量は還元雰囲気中の方が酸化雰囲気中よりもわずかに多くなった。これは、 CO_2 が除去された還元雰囲気実験では、以下に示す反応によるカルサイトの析出が生じないためであると考えられる。



この様に、雰囲気の違いにより各元素の溶解／析出反応が変化し、ガラス固化体の浸出挙動も異なることが予想される。処分環境下でのガラス固化体の浸出挙動評価には、処分環境を正確に把握し、その環境での各元素の溶解／析出反応を評価することが重要となると考えられる。

5. 結 言

1. 酸化還元雰囲気はガラス固化体の浸出挙動に影響を及ぼし、還元雰囲気における Si や B 、 Na 等主要元素の浸出量は酸化雰囲気中での約1/2となった。
2. 解析結果より酸化・還元雰囲気においては SiO_2 の析出形態に差が生じ、この析出形態の違いにより B 、 Na 等可溶性元素の拡散による浸出量も異なってくるものと推察できた。
3. 還元雰囲気での浸出挙動の詳細な解析には各元素の溶解析出反応の検討及び、各元素の正確な熱力学データの収集、またX線回折法、電子線回折法等を用いた表面層構成鉱物相の同定が必要である。

参考文献

- (1) D.G.ブルッキンス著：石橋 健彦 訳：放射線廃棄物処分の基礎，(1987 現代工学社、東京)
p139.
- (2) Advocat,T.,et al : Mat.Res.Soc.Symp.Proc vol.212,(1991) p57
- (3) Werme,Lars. : J.Mat.Res.vol.5,(1990) p1130
- (4) Rai,D.,et al : Nucl.Tech.vol.58,(1982) p69
- (5) Bidoglio,G.and Plano,A.D. : Nucl.Tech.vol.74,(1986) p307
- (6) Bidoglio,G.,et al : Mat.Res.Soc.Symp.Proc vol.112,(1988) p621
- (7) Grambow,B., et al : JSS-Project Phase V SKB,(1988)
- (8) Mendel,J.E. : Nuclear and Chemical Waste Management 3,(1982) p117
- (9) Drever,J.I. : "The Geochemistry of Natural Waters".Chap 4,(1988) p48 New Jersey
- (10) Drever,J.I. : "The Geochemistry of Natural Waters".Chap 2,(1988) p15 New Jersey
- (11) Freeborn,W.P.,White,W.B. : Mat.Res.Soc.Symp.Proc vol.26,(1984) p719
- (12) Drever,J.I. : "The Geochemistry of Natural Waters".Chap 13,(1988) p281 New Jersey
- (13) Parkhurst,D.L.,et al : U.S.Geological Survey Water-Resources Investigations,(1981) p80
- (14) 坂井章浩：九州大学工学部応用原子核工学科卒業論文 平成6年度
- (15) McVay,G.L. : PNL-Sa-10474,(1982) Pacific Northwest Laboratory
- (16) Bunker,B.C.,et al : Mat.Res.Soc.Symp.Proc vol.32,(1984) p41
- (17) Inagaki,Y., et al : J.Nucl.Mat 208,(1994) p29
- (18) Barrer,R.M. : Academic Press London,(1978)
- (19) Grambow,B. : Mat.Res.Soc.Symp.Proc vol.44,(1985) p99
- (20) Grambow,B., et al : Advances in Ceramics vol.20,(1986) p456
- (21) 園田 健一：九州大学工学部応用原子核工学科卒業論文 平成3年度
- (22) Crank,J. : "Mathematics of Diffusion" Oxford Science Publications
- (23) Jantzen,C.M.and Plodinec,M.J. : J.Non-Cryst.Solids,67,(1984) p207
- (24) Wicks,G.C.,et al : J.Non-Cryst.Solids,49,(1982) p413
- (25) Buckwalter,C.Q.and Pederson,L.R. : J.Am.Ceram.Soc.,65,(1982) p431
- (26) Garrels,I.M.and Christ,C.L. : "Solutions Minerals and Equilibria", (1965) p435 New York
- (27) Jantzen,C.M. : J.Am.Ceram.Soc.,75,(1992) p2433
- (28) Klein,C.and Bricker,O.P. : Econ.Geol.,73,(1977) p1457
- (29) Jantzen,C.M. : Mat.Res.Soc.Symp.Proc vol.50,(1985) p219

Table 1 Chemical composition of simulated waste glass

| Glass additives | (wt%) | Waste | (wt%) |
|--------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 45.15 | TeO ₂ | 0.23 |
| B ₂ O ₃ | 13.90 | Cs ₂ O | 0.98 |
| Li ₂ O | 2.00 | BaO | 0.62 |
| Na ₂ O | 9.79 | La ₂ O ₃ | 0.50 |
| Al ₂ O ₃ | 4.89 | CeO ₂ | 1.91 |
| CaO | 4.00 | Pr ₆ O ₁₁ | 0.49 |
| ZnO | 2.47 | Nd ₂ O ₃ | 1.65 |
| | | Sm ₂ O ₃ | 0.32 |
| Waste | | Eu ₂ O ₃ | 0.06 |
| Rb ₂ O | 0.12 | Gd ₂ O ₃ | 0.04 |
| SrO | 0.34 | SeO ₂ | 0.02 |
| Y ₂ O ₃ | 0.20 | RuO ₂ | 0.80 |
| ZrO ₂ | 2.64 | Fe ₂ O ₃ | 2.90 |
| MoO ₃ | 1.73 | NiO | 0.40 |
| MnO ₂ | 0.26 | Cr ₂ O ₃ | 0.50 |
| Ag ₂ O | 0.03 | P ₂ O ₅ | 0.30 |
| CdO | 0.03 | Ru | 0.12 |
| SnO ₂ | 0.02 | Rh | 0.15 |
| Sb ₂ O ₃ | 0.01 | Pd | 0.43 |
| | | Total | 100 |

Table 2 Solution concentrations before and after filtrations

| Duration | Filtration | Si (ppm) | B (ppm) | Li (ppm) | Mo (ppm) | Na (ppm) | Ca (ppm) | Al (ppm) | La (ppm) | Ce (ppm) | Nd (ppm) | Fe (ppm) | |
|------------------|------------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|
| 3day | × | 21.21 | 6.394 | 1.927 | 2.018 | 11.74 | 2.029 | 0.879 | 1.18e-3 | 1.52e-3 | 1.53e-3 | 4.45e-2 | |
| | O | 21.18 | 5.923 | 1.516 | 2.089 | 11.50 | 1.761 | 0.809 | 2.21e-4 | 2.70e-4 | 3.10e-4 | 8.24e-3 | |
| 7day | × | 27.35 | 9.697 | 2.867 | 2.963 | 15.85 | 2.503 | 0.632 | 1.14e-3 | 2.76e-3 | 2.40e-3 | 6.01e-2 | |
| | O | 28.02 | 8.813 | 2.178 | 3.111 | 15.09 | 1.908 | 0.528 | 2.40e-4 | 1.56e-3 | 1.17e-3 | 1.65e-2 | |
| 14day | × | 41.71 | 18.39 | 4.886 | 5.643 | 30.87 | 2.413 | 0.331 | 1.13e-3 | 1.45e-3 | 1.45e-3 | 4.66e-2 | |
| | O | 43.20 | 17.04 | 4.107 | 6.034 | 29.87 | 2.115 | 0.320 | 2.25e-4 | 2.83e-4 | 2.72e-4 | 9.64e-3 | |
| 28day | × | 58.03 | 33.19 | 8.568 | 10.01 | 57.98 | 2.709 | 0.211 | 1.29e-3 | 2.00e-3 | 1.90e-3 | 4.67e-2 | |
| | O | 61.47 | 31.13 | 7.100 | 10.51 | 56.08 | 2.219 | 0.221 | 3.61e-4 | 8.44e-4 | 7.12e-4 | 6.00e-3 | |
| 56day | × | 64.97 | 37.94 | 9.550 | 11.17 | 62.85 | 2.998 | 0.215 | 1.16e-3 | 1.69e-3 | 1.59e-3 | 5.08e-2 | |
| | O | 65.72 | 42.51 | 9.243 | 10.81 | 61.38 | 2.455 | 0.325 | 2.84e-4 | 5.82e-4 | 4.90e-4 | 4.18e-2 | |
| 91day | × | 66.31 | 38.67 | 9.723 | 11.06 | 65.66 | 2.515 | 0.173 | 1.31e-3 | 2.84e-3 | 2.02e-3 | 4.09e-2 | |
| | O | 64.55 | 43.53 | 9.615 | 10.93 | 64.94 | 2.374 | 0.312 | 3.64e-4 | 1.62e-3 | 8.51e-4 | 4.88e-2 | |
| Anoxic condition | Oxic condition | × | 16.71 | 5.229 | 1.696 | 1.602 | 11.99 | 2.786 | 0.625 | 5.06e-3 | 2.21e-2 | 1.30e-2 | 7.11e-2 |
| | | O | 17.75 | 5.382 | 1.355 | 1.693 | 11.85 | 2.226 | 0.570 | 1.32e-3 | 3.80e-3 | 3.31e-3 | 1.45e-2 |
| | | × | 19.30 | 7.395 | 2.369 | 2.162 | 15.03 | 3.353 | 0.415 | 1.21e-3 | 1.67e-3 | 1.66e-3 | 5.11e-2 |
| | | O | 22.00 | 7.876 | 1.891 | 2.288 | 14.92 | 2.755 | 0.387 | 2.82e-4 | 4.51e-4 | 4.83e-4 | 1.06e-2 |
| | | × | 24.35 | 10.57 | 3.259 | 2.939 | 21.68 | 3.629 | 0.333 | 1.12e-3 | 1.43e-3 | 1.43e-3 | 6.12e-2 |
| | | O | 26.17 | 10.28 | 2.623 | 3.114 | 21.64 | 3.060 | 0.293 | 2.23e-4 | 2.60e-4 | 2.50e-4 | 1.14e-2 |
| | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | Anoxic condition | × | 28.56 | 12.26 | 3.058 | 3.268 | 24.17 | 3.089 | 0.332 | 2.27e-4 | 2.50e-4 | 2.54e-4 | 9.15e-3 |
| | | O | 28.94 | 13.67 | 4.034 | 3.493 | 26.35 | 3.346 | 0.182 | 1.15e-3 | 1.50e-3 | 1.50e-3 | 5.04e-2 |
| | | × | 28.46 | 15.29 | 3.723 | 2.872 | 25.51 | 2.819 | 0.299 | 2.60e-4 | 3.90e-4 | 4.20e-4 | 9.65e-2 |
| | | O | 31.91 | 15.84 | 4.632 | 3.972 | 31.25 | 3.550 | 0.232 | 1.25e-3 | 1.74e-3 | 1.75e-3 | 5.35e-2 |
| | | × | 30.59 | 16.97 | 4.186 | 3.308 | 29.47 | 2.663 | 0.286 | 3.52e-4 | 6.30e-4 | 6.40e-4 | 6.89e-2 |

Table 3 Concentrations of leachates and cleaning solutions

| Dura -tion | Solution | S i (p p m) | B (p p m) | L i (p p m) | M o (p p m) | N a (p p m) | C a (p p m) | A l (p p m) | L a (p p m) | C e (p p m) | N d (p p m) | F e (p p m) | |
|------------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| 3day | leachate | 21.18 | 5.923 | 1.516 | 2.089 | 11.50 | 1.761 | 0.809 | 2.21e-4 | 2.70e-4 | 3.10e-4 | 8.24e-3 | |
| | cleaning sol | 2.59e-1 | 5.04e-2 | 8.18e-3 | 1.36e-2 | 8.26e-2 | 4.64e-2 | 3.55e-2 | 8.16e-3 | 1.93e-2 | 1.95e-2 | 3.96e-2 | |
| 7day | leachate | 28.02 | 8.813 | 2.178 | 3.111 | 15.09 | 1.908 | 0.528 | 2.40e-4 | 1.56e-3 | 1.17e-3 | 1.65e-2 | |
| | cleaning sol | 1.21e-1 | 2.54e-2 | 2.37e-3 | 4.30e-3 | 4.08e-2 | 3.22e-2 | 2.05e-2 | 4.74e-3 | 1.08e-2 | 1.10e-2 | 2.81e-2 | |
| 14day | leachate | 43.20 | 17.04 | 4.107 | 6.034 | 29.87 | 2.115 | 0.320 | 2.25e-4 | 2.83e-4 | 2.72e-4 | 9.64e-3 | |
| | cleaning sol | 1.55e-1 | 4.69e-2 | 7.08e-3 | 1.10e-2 | 8.20e-2 | 5.64e-2 | 3.34e-2 | 7.28e-3 | 1.76e-2 | 1.72e-2 | 3.91e-2 | |
| 28day | leachate | 61.47 | 31.13 | 7.100 | 10.51 | 56.08 | 2.219 | 0.221 | 3.61e-4 | 8.44e-4 | 7.12e-4 | 6.00e-3 | |
| | cleaning sol | 9.34e-2 | 2.18e-2 | 1.99e-3 | 4.57e-3 | 4.21e-2 | 3.25e-2 | 2.09e-2 | 4.11e-3 | 9.11e-3 | 9.46e-3 | 2.78e-2 | |
| 56day | leachate | 65.72 | 42.51 | 9.243 | 10.81 | 61.38 | 2.455 | 0.325 | 2.84e-4 | 5.82e-4 | 4.90e-4 | 4.18e-2 | |
| | cleaning sol | 7.45e-2 | 1.40e-2 | 3.10e-4 | 2.34e-3 | 5.16e-2 | 2.44e-2 | 1.66e-2 | 3.82e-3 | 8.06e-3 | 8.69e-3 | 2.84e-2 | |
| 91day | leachate | 64.55 | 43.53 | 9.615 | 10.93 | 64.94 | 2.374 | 0.312 | 3.64e-4 | 1.62e-3 | 8.51e-4 | 4.88e-2 | |
| | cleaning sol | 1.34e-1 | 4.19e-2 | 6.82e-3 | 9.30e-3 | 6.59e-2 | 3.13e-2 | 2.54e-2 | 5.79e-3 | 1.30e-2 | 1.33e-2 | 3.88e-2 | |
| Anoxic condition | Oxic condition | 17.75 | 5.382 | 1.355 | 1.693 | 11.85 | 2.226 | 0.570 | 1.32e-3 | 3.80e-3 | 3.31e-3 | 1.45e-2 | |
| | 3day | leachate | 2.02e-1 | 3.84e-2 | 4.95e-3 | 8.24e-3 | 5.72e-2 | 4.87e-2 | 2.61e-2 | 5.14e-3 | 1.25e-2 | 1.22e-2 | 2.67e-2 |
| | 7day | leachate | 22.00 | 7.876 | 1.891 | 2.288 | 14.92 | 2.755 | 0.387 | 2.82e-4 | 4.51e-4 | 4.83e-4 | 1.06e-2 |
| | cleaning sol | 5.85e-1 | 5.62e-2 | 8.45e-3 | 1.29e-2 | 8.16e-2 | 5.27e-2 | 3.80e-2 | 7.61e-3 | 1.88e-2 | 1.84e-2 | 3.98e-2 | |
| | 14day | leachate | 26.17 | 10.28 | 2.623 | 3.114 | 21.64 | 3.060 | 0.293 | 2.23e-4 | 2.60e-4 | 2.50e-4 | 1.14e-2 |
| | cleaning sol | 3.42e-1 | 6.42e-2 | 1.15e-2 | 1.72e-2 | 1.07e-1 | 6.56e-2 | 3.95e-2 | 8.45e-3 | 2.07e-2 | 2.01e-2 | 4.20e-2 | |
| | 28day | leachate | 28.56 | 12.26 | 3.058 | 3.268 | 24.17 | 3.089 | 0.332 | 2.27e-4 | 2.50e-4 | 2.54e-4 | 9.15e-3 |
| | cleaning sol | 4.97e-1 | 7.69e-2 | 1.33e-2 | 2.12e-2 | 1.25e-1 | 7.81e-2 | 5.82e-2 | 1.13e-2 | 2.78e-2 | 2.70e-2 | 4.93e-2 | |
| | 56day | leachate | 28.46 | 15.29 | 3.723 | 2.872 | 25.51 | 2.819 | 0.299 | 2.60e-4 | 3.90e-4 | 4.20e-4 | 9.65e-2 |
| | cleaning sol | 1.240 | 2.84e-2 | 5.37e-2 | 7.73e-2 | 3.77e-1 | 2.03e-1 | 1.80e-1 | 3.52e-2 | 8.65e-2 | 8.51e-2 | 1.55e-1 | |
| | 91day | leachate | 30.59 | 16.97 | 4.186 | 3.308 | 29.47 | 2.663 | 0.286 | 3.52e-4 | 6.30e-4 | 6.40e-4 | 6.89e-2 |
| | cleaning sol | 1.352 | 2.96e-1 | 6.52e-2 | 8.15e-2 | 3.84e-1 | 2.07e-1 | 1.84e-1 | 3.51e-2 | 8.70e-2 | 8.55e-2 | 1.55e-1 | |

Table 4 Values of constants and thermodynamic data used for the calculation

| | Oxic condition | Anoxic condition |
|--------------------------------------|--|---|
| Rate constant k+ | 0.05(gm ⁻² day ⁻¹) | 0.05(gm ⁻² day ⁻¹) |
| Diffusion coefficient D (B,Li,Mo,Na) | 2.5×10^{-20} (m ⁻² s ⁻¹) | 5.0×10^{-21} (m ⁻² s ⁻¹) |
| Thermodynamic reactions of minerals | $\text{SiO}_2(\text{Christ}) = 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{SiO}_4$ $\log K = -3.58 \quad dH_r = 5.50 \text{ (kcal/mol)}$ $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K = -8.48 \quad dH_r = -2.297$ $\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\log K = 7.55 \quad dH_r = -22.8$ $\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\log K = 3.79 \quad dH_r = -19.55$ $\text{Nd(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Nd}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\log K = 21.2 \quad dH_r = -33.80$ | $\text{SiO}_2(\text{Quartz}) = 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{SiO}_4$ $\log K = -4.01 \quad dH_r = 4.44 \text{ (kcal/mol)}$ $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K = -8.48 \quad dH_r = -2.297$ $\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\log K = -7.55 \quad dH_r = -22.8$ $\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\log K = 3.79 \quad dH_r = -19.55$ $\text{Nd(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Nd}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\log K = 21.2 \quad dH_r = -33.80$ |

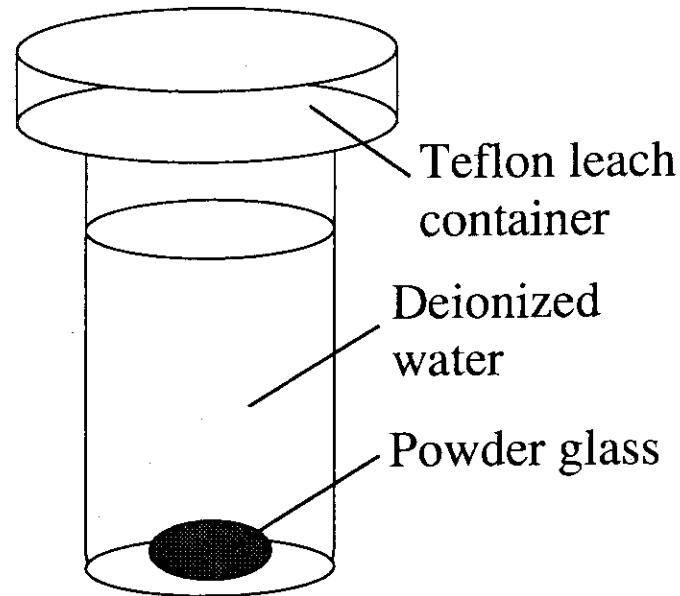


Fig.1 A teflon leach container used for the experiment

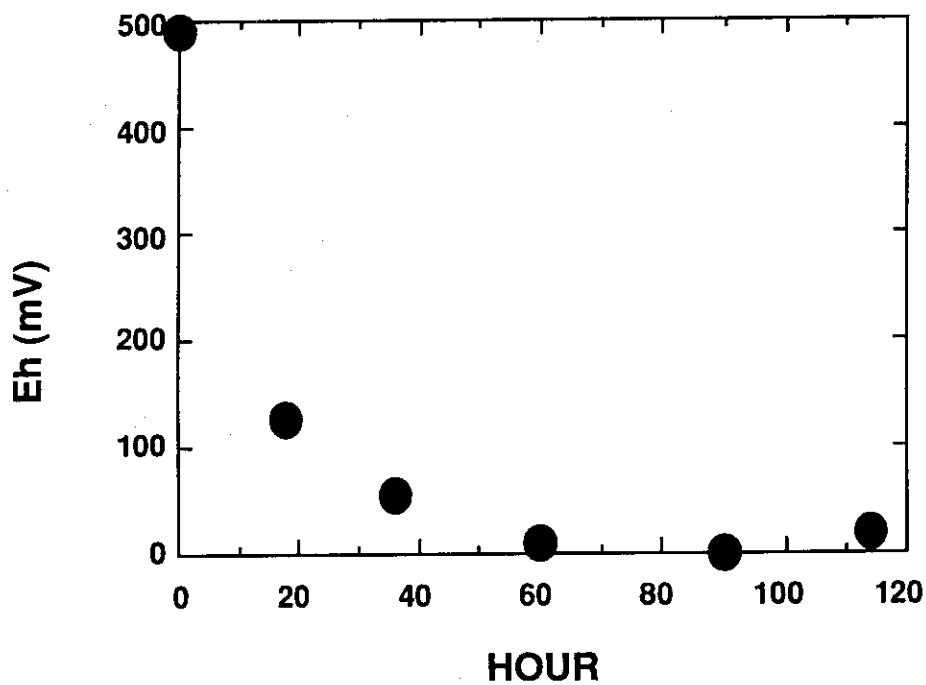


Fig.2 Eh values of deionized water as a function of bubbling time of Ar - 3%H₂ gas

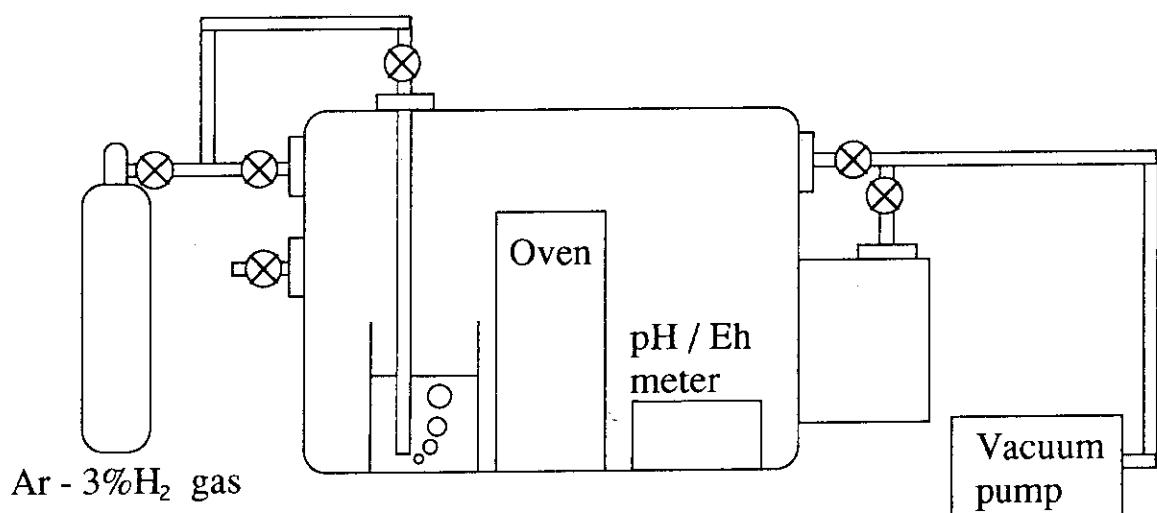


Fig. 3 Outline of the apparatus for the leaching experiment

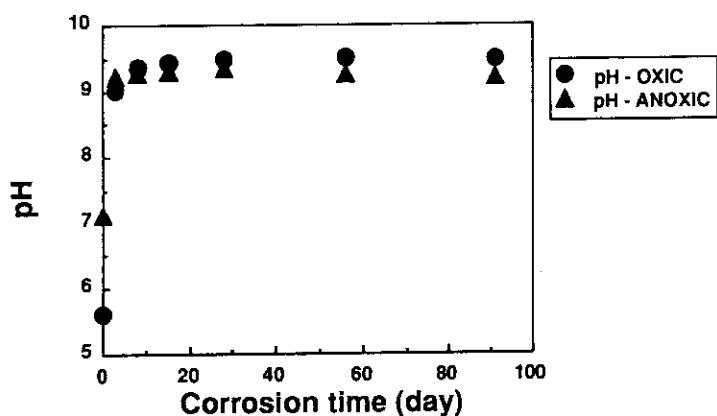


Fig. 4 pH values of leachates
as a function of corrosion time

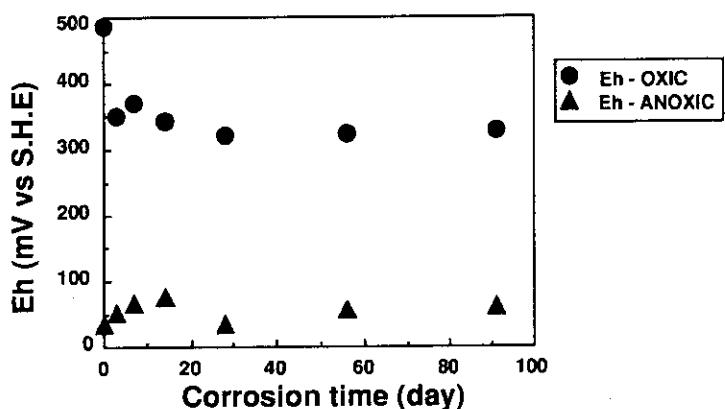


Fig. 5 Eh values of leachates
as a function of corrosion time

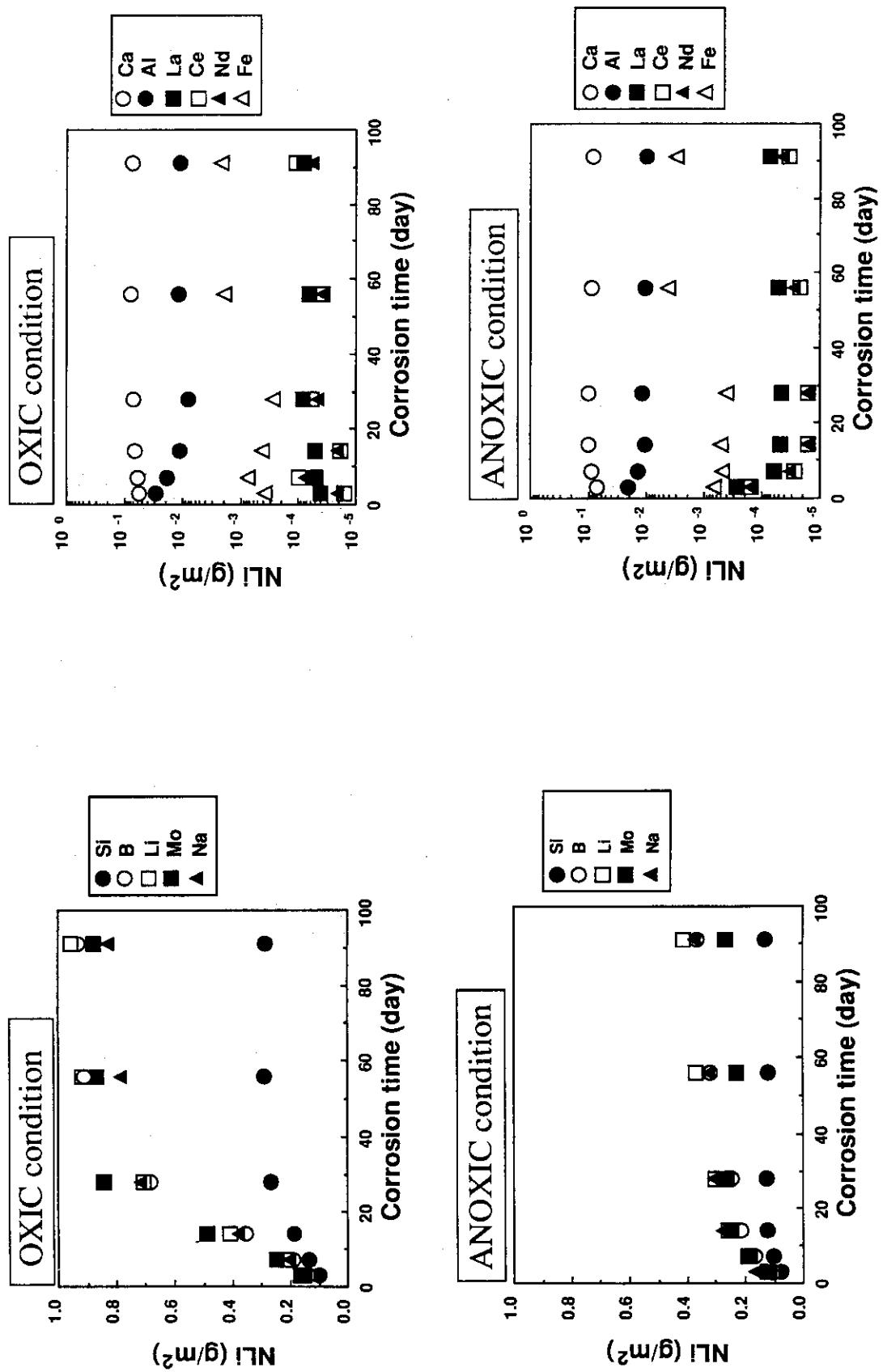


Fig. 6 Normalized elemental mass losses (NLI) of selected elements as a function of corrosion time

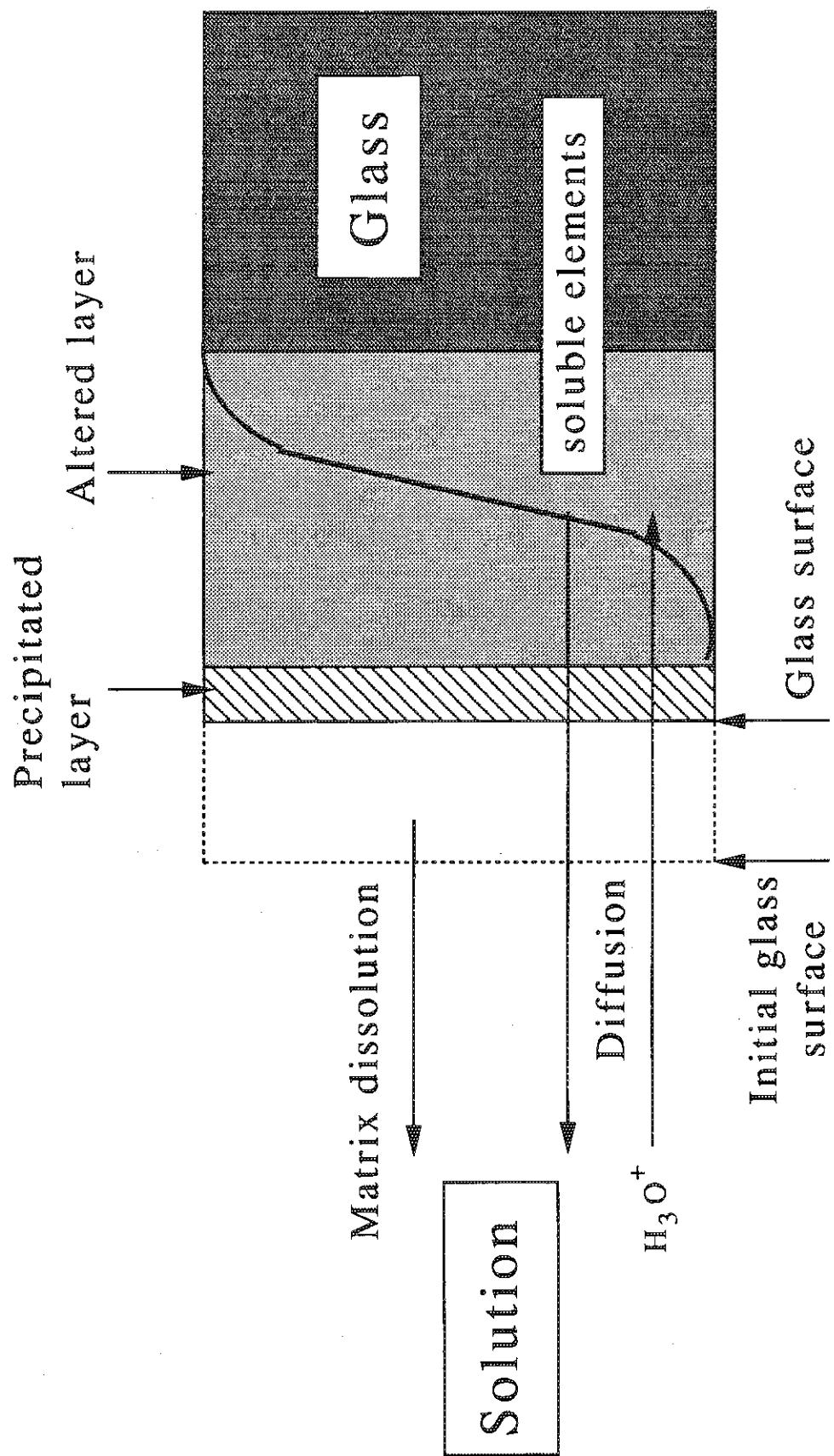


Fig. 7 Schematic representation of the diffusion combined model for the waste glass leaching

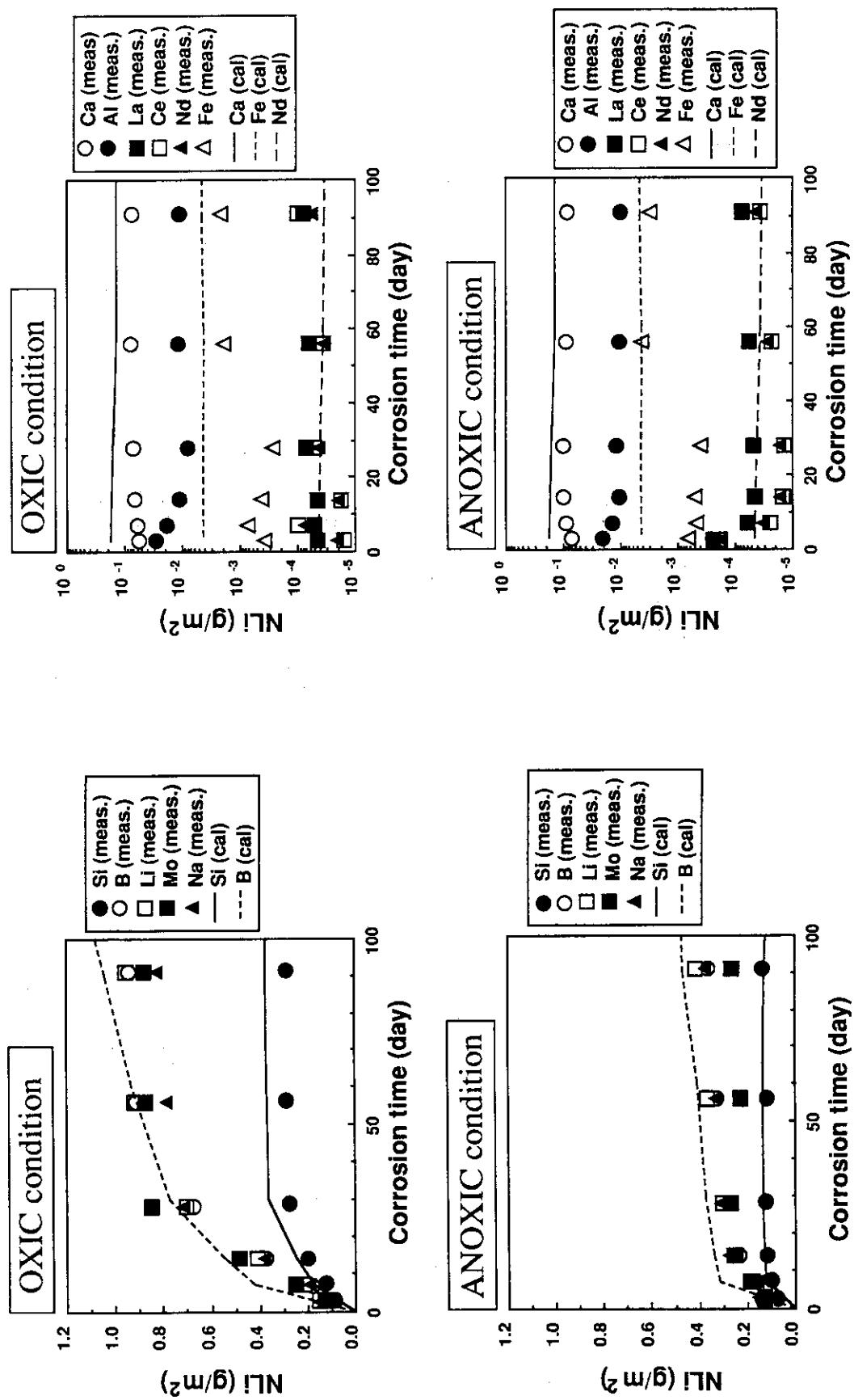


Fig. 8 Comparison between experimental and theoretical results of normalized elemental mass losses