JNC TJ8400 2000-003

分置

セメント起源微粒子の挙動に関する研究(III)

（核燃料サイクル開発機構　研究委託内容報告書）

2000. 8. 03
サイクル機構大洗工学センター

2000年2月

東京大学 大学院工学系研究科
システム量子工学専攻
田中研究室

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184　茨城県那珂郡東海村大字村松4－49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部　技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

JNC TJ8400 2000-003
2000年2月

セメント起源微粒子の挙動に関する研究（III）

田中 知*

要旨

放射性廃棄物処分システムの性能評価にとって，セメントの溶解に伴い放出されるコロイドの核種移行への影響を解明することが重要であると考えられている。昨年度，OPCや低アルカリセメントペーストを浸漬した溶液中での微粒子の確認およびそのキャラクタリゼーションを行った結果，濃度が低いもののコロイド粒子の放出が見られた。本年度はコロイド粒子放出の再現性を確認するために，昨年度と同様の実験を行った。また，流水とOPCや低アルカリセメントが接触している場合のコロイド粒子の放出挙動を調べた。さらにコロイドが流出した場合の移行バリア材の模擬物質としてアルミナ粉末を用い，そのバリア効果を調べた。

その結果以下の事柄が明らかとなった。

1) セメントペーストを浸漬した溶液中には，シリカコロイドや$CaCO_3$と考えられる粒子の存在が確認できた。しかし，その濃度は5ppm以下であり，非常に低いことがわかった。よって昨年度の結果の再現性が確認できた。

2) セメントペーストに通水するとコロイド粒子が流出することが確認できた。しかしその濃度は低いことがわかった。

3) バリア材料の模擬物質として用いたアルミナ粉末により，アルミナ粉末の粒径が200～150μmの場合にコロイド粒子の移行が一部阻止できることがわかった。

本報告書は，東京大学大学院工学系研究科が核燃料サイクル開発機構の受託により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所　環境保全・研究開発センター
処分研究部　処分バリア性能研究グループ
*：東京大学　大学院工学系研究科　システム量子工学専攻

JNC TJ8400 2000-003
February, 2000

Behavior of Fine Particle Originated from Cement

Satoru Tanaka*

Abstract

For the safety assessment of radioactive waste disposal, it is important to elucidate the effect of colloids on radionuclide migration, which are released with dissolution of cementitious materials composing engineered barrier. In the previous work, we identified and characterized the colloidal particles in the solutions contacting cement hydrates, OPC and low-alkaline cement paste, and observed the release of the colloid particle. In the present work, we performed same experiments as the last year to confirm the reproducibility of the colloid release. We studied the leaching behavior of the colloid when OPC and low-alkaline cement past contact water flow. Furthermore, the effect of an alumina particle was studied, which is used as a barrier material for colloid migration.

The following conclusions were derived:

(1) In the solution contacting cement paste, the small amount of particles, which are considered as $CaCO_3$ or silicate colloids were observed. Thus, the reproducibility of the last work was confirmed.

(2) The leaching of colloid in the solution was confirmed by water flow through the cement paste. The concentration of particle was as low as 10^3~10^5 mL^{-1}.

(3) Al_2O_3 powder, with the diameter of 200~150μm, was found to be effective to some extent as a barrier for a colloid migration from low-alkaline cement paste.

This work was performed by The Graduate School of Engineering, University of Tokyo under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.
The JNC : Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division,
Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
* : Department of Quantum Engineering and Systems Science,
The Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

目次

第１章　緒言　1
　1　序　1
　2　研究の目的　2
　3　研究内容　2
　4　研究スケジュール　3

第２章　セメントペースト浸漬液中の微粒子確認実験　4
　1　序　4
　2　実験　4
　　2-1　試料　4
　　2-2　実験方法　5
　3　実験結果と考察　6
　　3-1　SEM 観察　6
　　3-2　ICP 分析　29
　　3-3　粒度分布測定　29
　4　結論　34

第３章　セメントペーストからの流出微粒子確認実験　35
　1　序　35
　2　実験　35
　　2-1　試料　35
　　2-2　分析方法　36
　　2-3　実験手順　36
　3　結果　36
　　3-1　水溶液試料の視覚的観察　36
　　3-2　浮遊物と沈澱物の SEM 観察　37
　　3-3　分光分析　41
　　3-4　粒度分布測定　41
　　3-5　ICP 分析　47
　　3-6　水溶液試料の SEM 観察　49
　　3-7　コロイド粒子濃度の通水積算量変化　55
　4　考察　58
　5　結論　60

第４章　結論　61

参考文献　62

第１章　緒言

１．序

放射性廃棄物の地層処分においてセメント系材料が人工バリア材として用いられることが考えられてており，長期的なセメントの溶解挙動及びセメントへの核種収着挙動の予測を行うことが，廃棄物処分システムの性能評価にとって非常に重要であると考えられている。

地層中における物質移行には地下水中のコロイドの存在が大きく関与しており，注目する地層中にどのような地下水コロイドが存在するのか（粒子数密度，組成，粒径分布，形状など）を知る必要がある。近年人工バリア材料であるベントナイト，セメントの溶解，流出に伴い放出されるコロイドの存在が指摘され，これらのコロイドのキャラクタリゼーションや核種移行への寄与を解明することが重要であると考えられている。

昨年度はセメント-水系におけるコロイドの存在の有無の確認およびキャラクタリゼーションを目的とし，純薬合成したセメント水和物やセメントペースト試料を純水中に浸漬させ，この浸漬液をレーザー回折型粒度分布計で測定することで溶液中微粒子の粒度分布を得た。また孔径の異なったフィルターでのろ過，各々のろ液の濃度測定を行い，溶液中のコロイドの有無を確認した。さらに使用したフィルター表面をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察することでコロイドのキャラクタリゼーションを行った。その結果以下のことが分かった。

1）純薬合成した水和物の場合，Ca/Si 比が小さな C-S-H や AFt では分散したコロイドが存在する可能性は低いと思われる。一方 Ca/Si 比の高い C-S-H や AFm，C_3AH_6 では接触液中にコロイドが分散して存在していると考えられた。存在するコロイドの種類としては $CaCO_3$，C-S-H やアルミ含有水和物が考えられ，シリカコロイドやアルミナコロイドは存在量が非常に少ないと考えられる。

2）セメントペーストの場合，ほぼ全ての試料で量は少ないながらもコロイドの存在が確認された。また液固比が小さな条件では粒径の小さな微粒子が放出されやすくなることが示唆された。実際に溶液中に分散しうるコロイドとしては $CaCO_3$ および存在量は少ないものの，低アルカリ性セメントで見られたシリカコロイドが考えられた。

2. 研究の目的

セメント-水系におけるコロイドの存在の有無の確認およびキャラクタリゼーションを目的とした。具体的には昨年度と同様に，純薬合成したセメント水和物やセメントペースト試料を純水中に浸漬させ，この浸漬液をレーザー回折型粒度分布計で測定することで溶液中微粒子の粒度分布を得た。また孔径の異なったフィルターでのろ過，各々のろ液の濃度測定を行い，溶液中のコロイドの有無を確認した。さらに使用したフィルター表面をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察することでコロイドのキャラクタリゼーションを行った。以上の実験より昨年度得られた結果の再現性を確認した。

またカラムに充填したOPC（普通ポルトランドセメント）水和物やSF（低アルカリセメント）水和物に純水を流し，流出してきた溶液に対し紫外-可視光の透過実験を行った。流出水中にコロイドが含まれていた場合，コロイドにより透過光は散乱される。この散乱はコロイドの濃度，粒子の形状に依存することが知られている。そこで紫外-可視光の透過量を測定することにより，セメント水和物水和物に溶解液に含まれるコロイドのキャラクタリゼーションに関する情報を得る事が期待される。流出溶液に対しては，孔径の異なったフィルターでのろ過，ろ液の濃度測定を同時に行い，紫外-可視光の透過実験で得られた結果と共に議論した。

3. 研究内容

本研究内容は以下の通りである。

(1) OPC水和物および低アルカリ性セメント水和物を大気中（液固比1000mL/g）窒素雰囲気グローブボックス中（液固比50mL/g，1000mL/g）で浸漬した。3ヶ月後浸漬液のレーザー回折型粒度分布計による粒度分布測定や，孔径の異なったフィルターでのろ過，各々のろ液の濃度測定を行った。また使用したフィルターの表面をSEMを用いて観察することで浸漬液中コロイドのキャラクタリゼーションを行った。

(2) OPC水和物やSF水和物を大気中でアクリル製カラムに充填し，連続的に純水を流して，流出してきた溶液中のコロイド粒子の有無を確認した。また，セメントペーストの下流部にアルミナ粉末を充填して，コロイド粒子の移行バリア材としての性能を調べた。コロイド粒子の確認には，分光分析，濾過膜の観察，ICP分析，粒度分布測を行うことで評価した。

4. 研究スケジュール

本研究は以下のスケジュールにて実施した。

(1) 平成11年11月　～　平成12年2月
セメント水和物の浸漬実験。

(2) 平成11年12月　～　平成12年1月
セメント水和物溶出液の紫外-可視光透過実験。

(3) 平成12年2月
上記の結果をまとめ，報告書を作成。

第２章　セメントペースト浸漬液中の微粒子確認実験

1．序

セメントは $3CaO\cdot SiO_2$，$2CaO\cdot SiO_2$，$3CaO\cdot Al_2O_3$，$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3$，$CaSO_4\cdot 2H_2O$ を主成分としているが，セメントではこれらセメントクリンカー（$CaSO4\cdot 2H_2O$ は除く）に Mg，K，Na 等の不純物を固溶したものであり，セメントの水和・硬化はこの不純成分に大きく影響を受ける。実際のセメント中の C-S-H には Al，Fe，Na，K 等が固溶しており，このような固溶が生じた C-S-H では純粋な C-S-H と溶解度が変化していることが考えられる。

また ettringite は AFt と記述される場合がある。A は Al_2O_3 を F は Fe_2O_3 を意味しており，天然の ettringite 中の Al は幾らかの割合で必ず Fe に置換されているためにこのような記述がある。monosulfate も同様の現象が起きる。このような Fe を構造中に取り込んだ ettringite や monosulfate は Al のみのものに比べ水和速度が遅く，溶解度が小さいと考えられている。

従って実際のセメントペースト中の水和物の溶解挙動さらにはコロイド生成挙動は，純粋な水和物での挙動と異なることが考えられる。このような観点から，昨年度は OPC と低アルカリセメントのペーストを３ヶ月間純水中に浸漬して，その浸漬液中の微粒子確認実験を行った。その結果，窒素雰囲気下にて保持していた試料からは 1μm 以下，大気中にて保持していた試料からは 0.7～200μm の微粒子の存在を確認することができた。本章では，このような微粒子放出が再現性を持って確認できるのかを調べるために，昨年度と同様の実験を行ったのでその結果について報告する。

2．実験

2-1．試料

セメントに接触した地下水の pH は 12.5 程度の高 pH になるため，緩衝材として用いるベントナイトや周辺の岩盤の変質が，セメント系材料を用いる際の問題の一つとなっている。そこで実験に供する試料としては，OPC およびシリカヒューム・フライアッシュを混合することで接触溶液の低アルカリ化をはかった低アルカリ性セメントを使用した。各セメントペーストの調整法を記す。

・OPC ペーストの調整法

OPC を W/C 比 33%で大気中で１ヶ月間水和養生させ，乳鉢で粉砕し篩い分けして粒径 150μm 以下のものを実験に用いた。

・低アルカリ性セメントペーストの調整法

早強セメント（30%），シリカヒューム（20%），フライアッシュ（50%）を配合し

たものをW/C比50%で混練した。この混錬直後のペーストを蓋つきの簡易型枠（今回では広口のポリ容器）に入れ密閉し，24時間回転架台上で容器ごと回転させた（この試料を作製する際の目的として，試料の流動性を保持している期間の，ブリージングを防ぐのと試料の均一性を保つ必要があったため）。その後は容器ごと静置して養生し，混練28日後に簡易型枠よりとりはずした。混練後28日間は20度で保管しており，それ以降は室内中に8ヶ月間放置されていた。これを乳鉢で粉砕し粒径150μm以下のものを実験に用いた。この試料は株式会社オーテックより提供して頂いた。

各セメントペーストの略記方法について述べておく。OPC50，OPC1000はOPCペーストを液固比50mL/g，1000mL/gで，SF50，SF1000は低アルカリ性セメントペーストを液固比50mL/g，1000mL/gで窒素雰囲気のグローブボックス中において純水に3ヶ月間浸漬した試料を表すこととする。大気中で浸漬させた場合は，試料名の前にAirとつけることにする。昨年度の報告書に掲載したデータであるが，表1-1にOPC50，OPC1000，SF50，SF1000，Air OPC50，AirSF50の溶液pHの測定結果を転載しておく。

表1-1　セメント浸漬液のpH測定結果

試料	pH	試料	pH
OPC50	12.81	SF50	11.94
OPC1000	12.18	SF1000	11.46
AirOPC50	12.84	AirSF50	11.82

2-2. 実験方法

OPCペーストおよび，シリカヒューム・フライアッシュを加えることで作成した低アルカリ性セメントペーストをグローブボックス中（液固比50mL/gおよび1000mL/g）と大気中（液固比50mL/gおよび1000mL/g）で3ヶ月間浸漬させた。3ヶ月間浸漬した試料溶液中に放出されたコロイド粒子は底に沈んでいる可能性がある。そこで試料ボトルを振って1日間以上静置した後，微粒子が存在するかを確認するために以下の手順で分析を行なった。

1）試料溶液の濾過を行った。濾過作業はAirOPC, AirSFは大気中で，OPC, SFは窒素雰囲気のグローブボックス中で行った。

(1) 各試料溶液35mLを孔径0.8μmのcellulose nitrateフィルター(アドバンテック)でろ過した。

(2) (1) のろ液のうち20mLを孔径0.1μmのcellulose nitrateフィルター(アドバンテック)でろ過した。

(3) (2) のろ液の 10mL を分画分子量 10000 の限外ろ過フィルター(モルカット II TGC：日本ミリポア株式会社) でろ過した。
2) 1) で使用した限外濾過フィルターはそのまま真空乾燥させ，それ以外のフィルターは濾過後さらに純水を 10ml 流してから真空乾燥させた。これらのフィルターは Pt-Pd を蒸着したのち SEM (JXA-733 日本電子) を用いて表面の観察を行った。
3) ろ液は 1 N の硝酸溶液を加えて ICP 分析を行い，Ca, Si, Al, S 濃度を測定した。
4) 浸漬液 50mL を採取し，レーザー回折型粒度分布計 (SALD-2000J 島津製作所) を用いて，溶液中微粒子の粒度分布を測定した。この装置で測定するには試料が 300ml 必要なので採取した試料は純水で 6 倍に希釈して用いた。

3. 実験結果と考察

3-1. SEM 観察

1) OPC50

0.8μm のフィルター像を Figs.2-1, 2, 3 に示す。フィルター上には針状の物質が散らばっている様子が観察できた。これらは太さも長さもそれぞれ異なっていたが，形状から判断してエトリンガイドと考えられる。それ以外では層状の物質が貼り合わさったようなものも観察でき，炭酸カルシウムか水酸化カルシウムと考えられる。またゲル状のものなど不定形の粒子が観察できた。大きいものでは約 8μm のものがあった。

0.1μm のフィルター像を Figs.2-4, 5, 6 に示す。フィルターの網目に目詰まりするように張り付いているものや，球状の粒子に不定形の固まりが重なり合って着いている様子などが観察できた。球状の粒子は C-S-H と考えられる。

限外濾過のフィルター上にはほとんど何も見あたらず，広範囲を探した結果，Figs. 2-7, 8 に示す粒子を数個確認できた。0.1μm を超える大きさのものがあるが，水圧により変形して 0.1μm のフィルターを通り抜けたと考えられる。

2) OPC1000

0.8μm のフィルター上では Figs.2-9, 10, 11 に示すような粒子が多数観察できた。表面がざらつく感じで球状に近いものは 5μm ぐらいの大きさを有するものがほとんどであった。形状などから判断して C-S-H であると考えられる。平たい粒子は一辺が 30μm もある非常に大きいものあったが，10～15μm のものが多かった。

0.1μm のフィルター上では，アメーバー状にフィルターに張り付いているもの (Fig.2-12) や，角張っている粒子 (Fig.2-13) が観察できた。後者の形状を有するほうが多く，それらは平均的に 0.8～0.5μm の大きさを有していた。これらは C-S-H あるいは $CaCO_3$ であると考えられる。

限外濾過のフィルター上ではほとんど粒子が確認できなかった。広範囲を走査した結果，Fig. 2-14 に示す様な粒子を見つけることができた。中央の固まりは，大きさから考えてゴミもしくは乾燥中に数個の粒子が寄り集まった可能性がある。左にある丸い形

状のものは0.1μmのフィルターを十分通過できる大きさであり，ここに写っているもの以外に走査した範囲内で2個見つけることができた。

3) SF50

Figs.2-15, 16, 17に0.8μmのSEM像を示す。大きく分けて2種類の形状のものが観察できた。一種類は直径が4～2μmでほぼ完全に球状であった。これはシリカヒューム（低アルカリセメントの原材料）であると考えられる。もう一種類は氷砂糖のようなブロック状の固まりであり、これらはお互いにくっつきあったりしている。また球状粒子の表面に張り付いているように見えるものは，シリカヒュームの表面がC-S-H化しているためと考えられる。

0.1μmのフィルターの観察結果をFig.2-18に示す。アメーバー状に張り付いているものは非常に薄く下地のフィルターの網目が透けて見えている。大きさは幅が0.8μm以下であることから最初の濾過の際にろ液中にでてくる可能性が十分にあると考えられる。Fig.2-19には氷飴のようなものが数個集合している様子が確認できた。形状などから炭酸カルシウムではないかと推察される。別の場所でも同様のものを見つけることができており，0.8μmのフィルターを通り抜けた粒子の主なものであると考えられる。

限外濾過のフィルター上では広範囲を走査した結果，Figs.2-20, 21に示すような粒子を数個見つけることができた。0.1μm以上の長さまたは幅を有する粒子もあるが，柔軟性を有する，または厚みが薄くて変形しやすければ，十分0.1μmのを通り抜けることができると考えられ，セメントから放出された可能性が高い。

4) SF1000

0.8μmのフィルター上には球状（Fig.2-22）や表面に破片がついているように見える四角張った粒子（Fig.2-23）が確認できた。前者はシリカヒュームであると考えられる。後者はC-S-Hと考えられるが，前者に比べて後者のような形状を有する粒子のほうが多かった。

0.1μmのフィルター上では，Fig.2-24中央に示すような角のある粒子が多く見受けられた。その左側に移っているアメーバー状のもの，またFig.2-25の様な球状のものも存在はしたが、その数は非常に少なかった。前者はゲル状になったシリカであり，後者はシリカヒュームと推定される。

限外濾過のフィルター上で見つかった粒子の写真をFigs.2-26, 27に示す。焦点が非常にあわせづらかったことから，極薄であると考えられる。また，これらの粒子は広範囲を走査した結果，4個見つけることができた。

窒素雰囲気のグローブボックス内で浸漬実験を行うとOPCペーストからも低アルカリセメントペーストからも粒子の放出が確認できた。エトリンガイドはOPC50の最初の濾過に用いたフィルター上以外には見られなかった。それ以外では特に試料に固有に見られる形状の粒子は存在しなかった。今回確認できた粒子のうち，多く見られるものとして「C-S-H」，「$CaCO_3$」や「層状物質が接触して固まりを形成している粒子」

が挙げられ，稀に見られるものとしては「平たい粒子」，「ゲル化したシリカ」や「シリカヒューム」等であった。1）～4）の試料の限外濾過のフィルター上に，数は少ないが球状に近い粒子が見つかり，コロイド粒子であると考えられる。

5）AirOPC50

0.8μm のフィルター上では多数の粒子が観察できた。Fig.2-28 に示すような C-S-H と考えられる粒子が見られた。これらはお互いに接触してより大きい粒子を形成していた。また Fig. 2-29 中央右の平たい粒子や，Fig.2-30 の中央右上の小さな角張った粒子（$CaCO_3$）の集合している様子などが時々見つかった。

Figs.2-31, 32 は 0.1μm のフィルター上で見つかった粒子の様子である。平たいものが重なり合っている様子や細長くて表面に破片がついているように見える粒子が網目に引っかかっている様子が見られた。

限外濾過したフィルターを SEM 観察すると Fig.2-33 のような 5μm 以上の大きさの粒子が多数見られた。しかしフィルターの孔径から考えて，これらの粒子が濾過液中に存在していたとは考えにくい。このような粒子が多数観察された理由は現在検討中である。これらの大きな粒子が存在しない場所にに視野を移動させて拡大観察すると，Fig.2-34 に示すような粒子が観察できた。これはこれまで限外濾過のフィルター上で見てきた粒子と形状・大きさともよく似ており，0.1μm のフィルターを通り抜けた粒子であると考えられる。

6）AirOPC1000

0.8μm のフィルター上にはほとんど粒子が見あたらなかった。広範囲を走査した結果 2 個の粒子を見つけることができたので Figs.2-35, 36 に示す。形状は違うものの表面に破片がついて見える様子などは似ており，C-S-H と考えられる。

0.1μm のフィルターを観察した結果を Figs.2-37, 38 に示す。細長い粒子や角張っている粒子が存在することがわかった。前者はシリカやアルミナのゲル，後者は $CaCO_3$ であると考えられる。

限外濾過のフィルターでは直径が 0.2μm 以下の球状の粒子を観察することができた（Figs.2-39, 40）。

7）AirSF50

0.8μm のフィルター上には Fig.2-41 に示すような，表面に破片がついているような角張った粒子を多数見つけることができた。時々構成材料のシリカヒュームが観察できた（Fig. 2-42）。

0.1μm のフィルター上で最も多く観察できた粒子は Fig.2-43 の右下に見えるような，角張っている粒子であった。これは $CaCO_3$ であると考えられる。左上に見られる楕円状の粒子は時々見つけることができた。シリカヒューム（Fig.2-44）はほとんど見つけることができなかった。

限外濾過のフィルター上の様子を Fig.2-45 に示す。0.17μm 以下の球状の粒子が多

数あることがわかる。別の視野に移動してもやはり球状粒子を確認できており（Fig.2-46），ろ過液中に存在する粒子はほとんどがこの粒子であると考えられる。

8）AirSF1000

0.8μmのフィルター上を観察したが粒子は非常に少なかった。広範囲を走査した結果，見つけることができた粒子をFigs.2-47, 48に示す。5～10μm程度の大きさを有し表面に破片がついているように見える粒子と，直径が2.6μmの球状の粒子が見つかった。

0.1μmのフィルターのSEM像をFigs.2-49, 50に示す。約0.6μmの角張った粒子や細長い粒子が見られる。前者は$CaCO_3$と考えられ時々見つけることができた。後者はほとんど見つからなかった。

限外濾過のフィルター上の様子をFig.2-51に示す。非常に小さな球状の粒子が多数観察できた。視野を変えても様子はほとんど変わらず，他試料の限外濾過の結果と比較して一番粒子が多く見られた。

大気中で静置した試料の限外濾過のフィルター上には，多数の球形の粒子が観察できた。これらは大きさや形状からろ過液中に入っていたものであり，ろ過の最中や乾燥中にできたものとは考えにくい。このコロイド粒子の見つかる頻度は，窒素雰囲気中で静置した試料よりも大気中の試料のほうが高く，またOPCとSFではSFのほうが高かった。

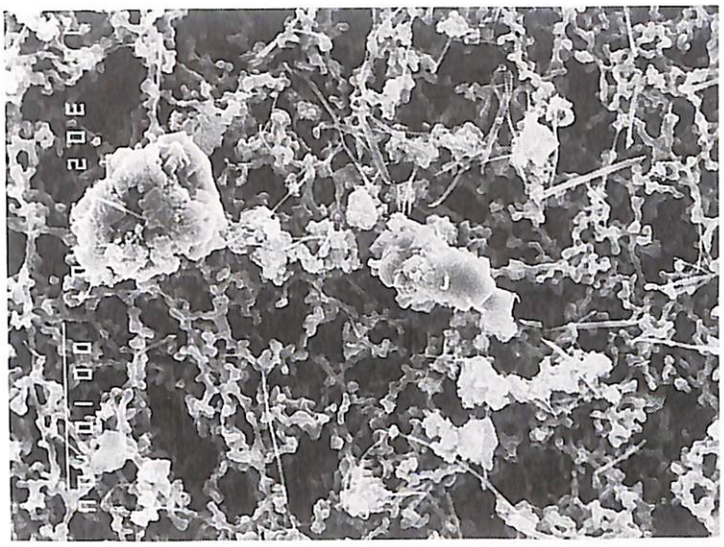


Fig.2-1
OPC50 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10μm

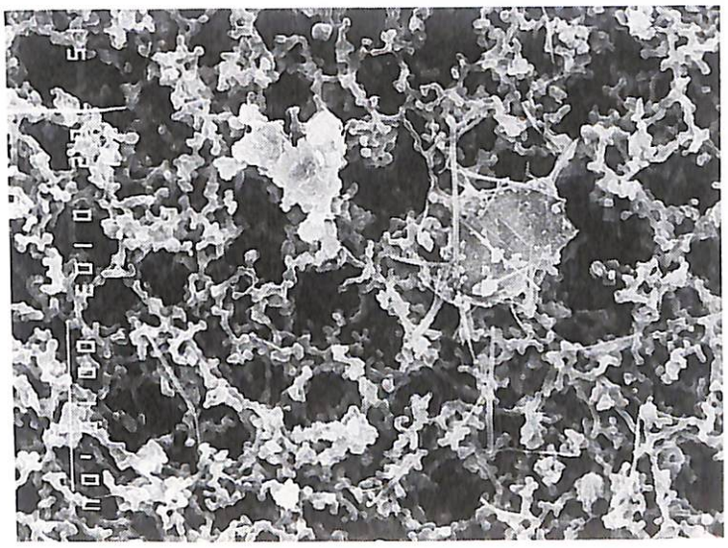


Fig.2-2
OPC50 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10μm

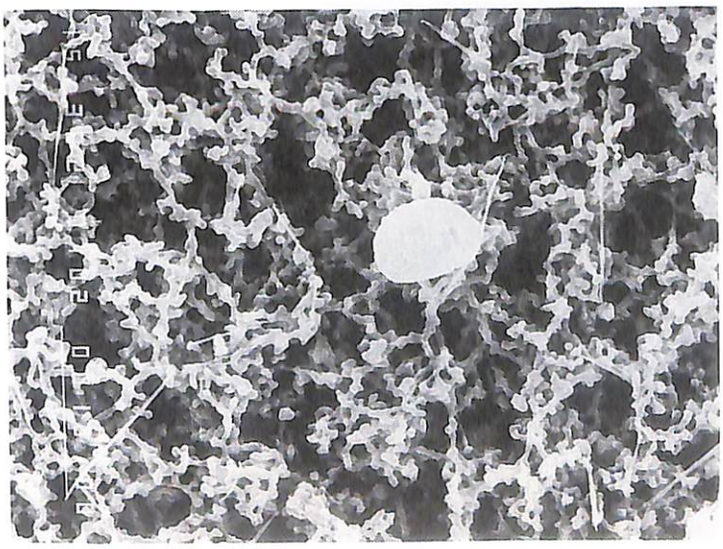


Fig.2-3
OPC50 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10μm

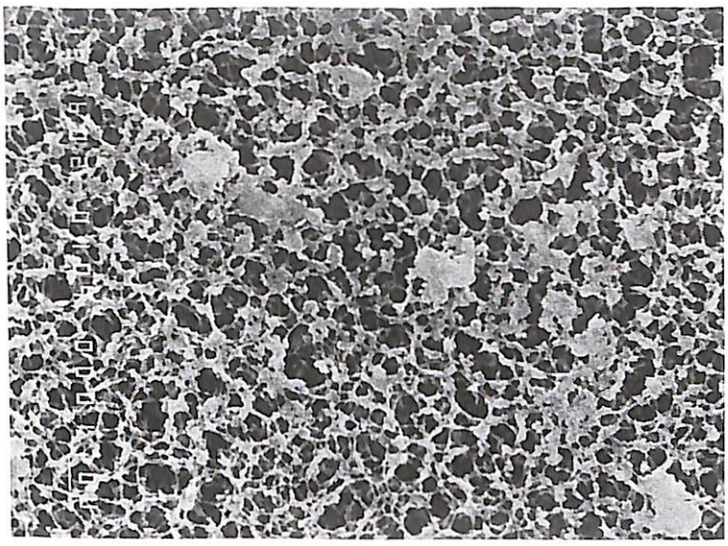


Fig.2-4
OPC50 の濾過膜
(孔径 0.1μm) 上の写真

— 1μm

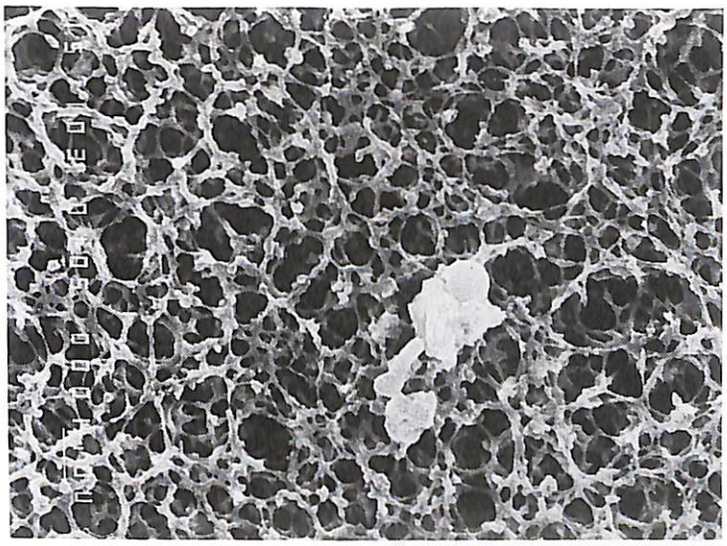


Fig.2-5
OPC50 の濾過膜
(孔径 0.1μm) 上の写真

— 1μm

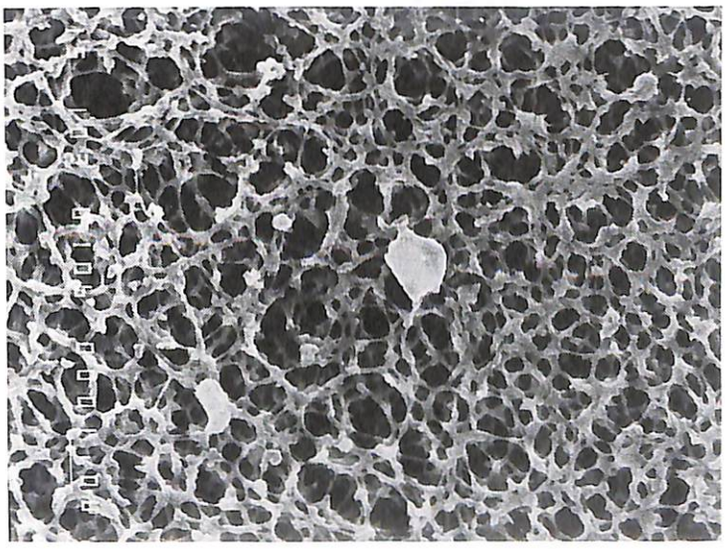


Fig.2-6
OPC50 の濾過膜
(孔径 0.1μm) 上の写真

— 1μm

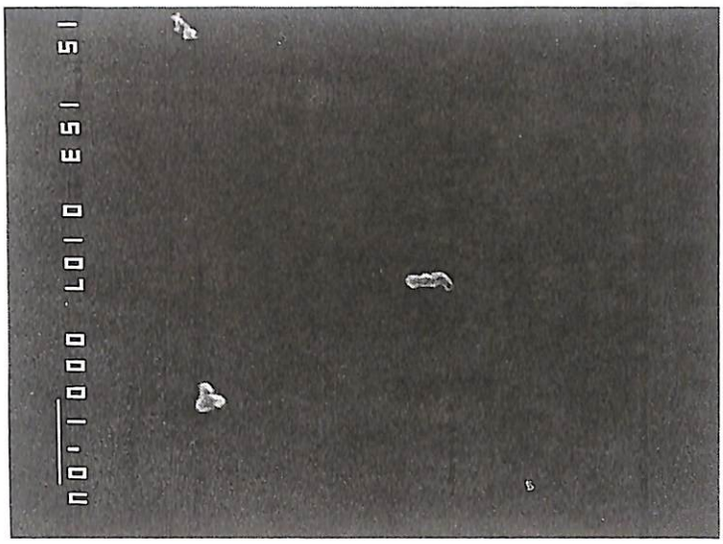


Fig.2-7
OPC50 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

1 um

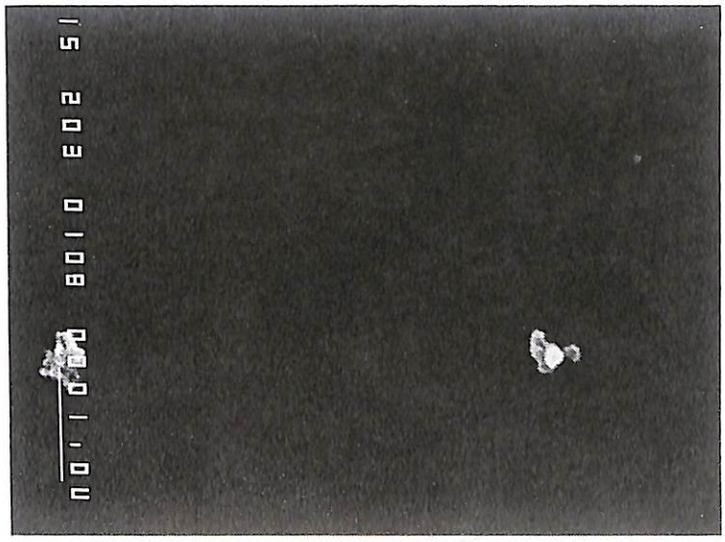


Fig.2-8
OPC50 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

1 um

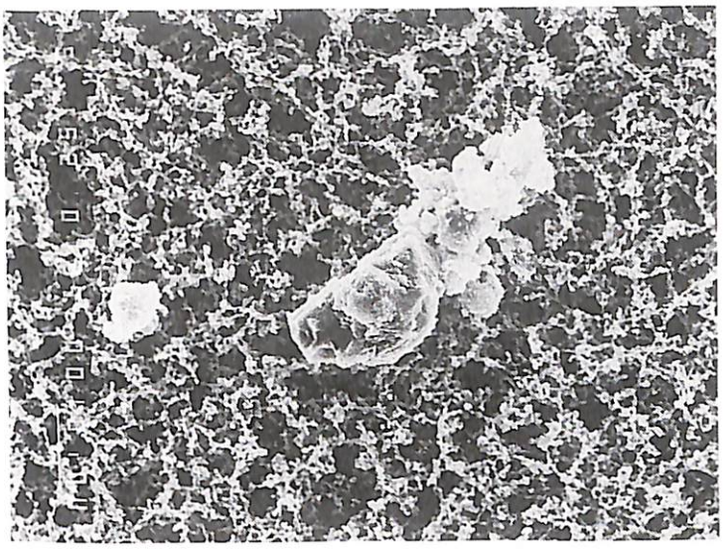


Fig.2-9
OPC1000 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

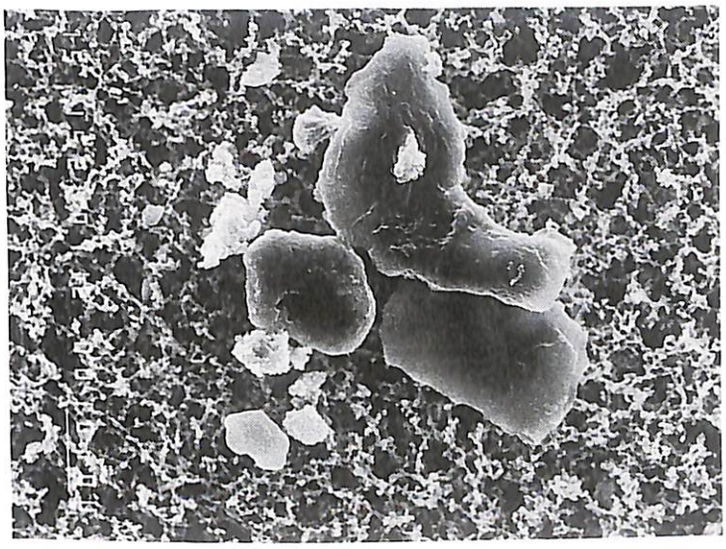


Fig.2-10
OPC1000 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

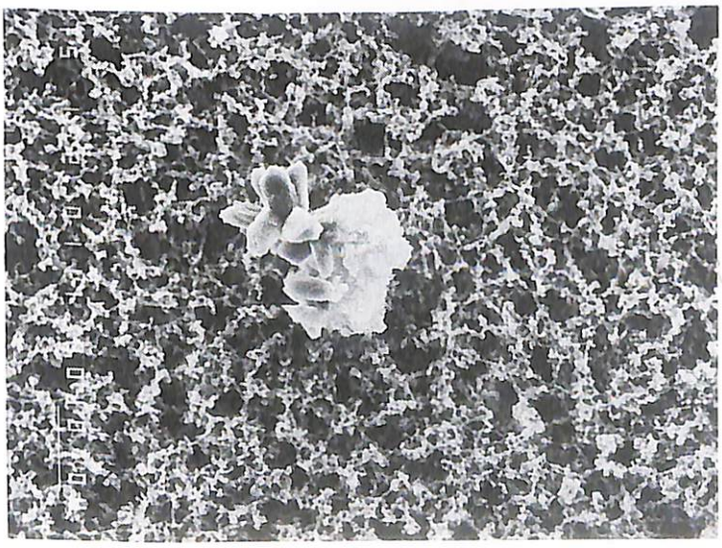


Fig.2-11
OPC1000 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

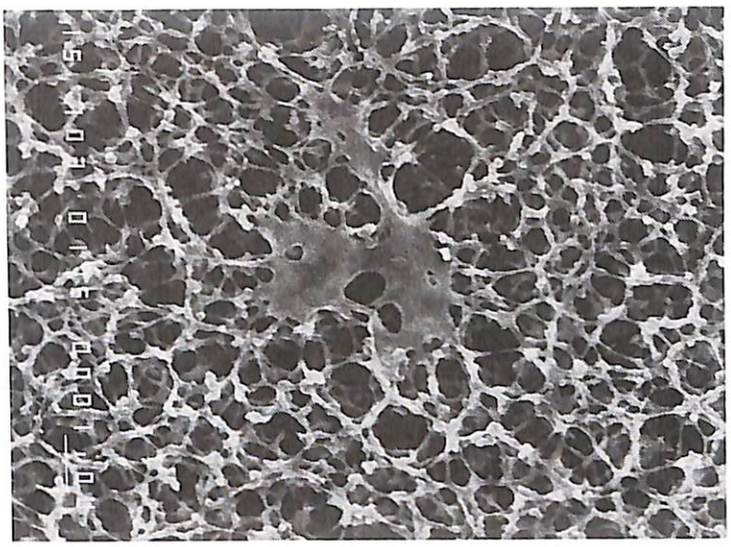


Fig.2-12
OPC1000 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

1 μm

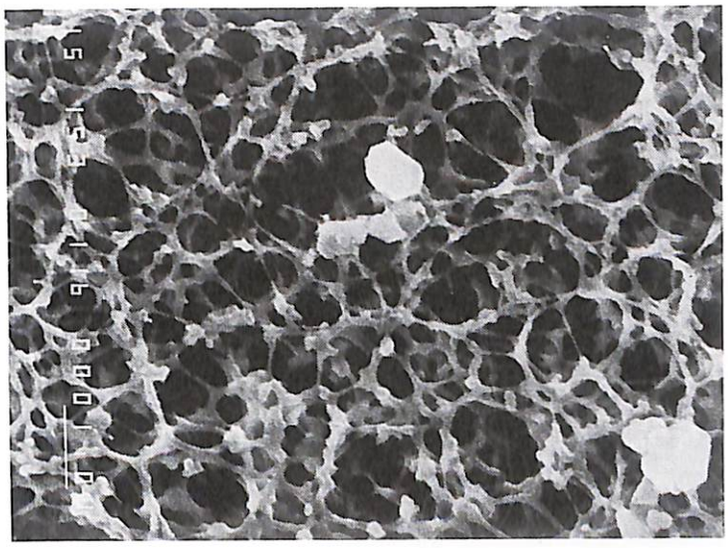


Fig.2-13
OPC1000 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

1 μm

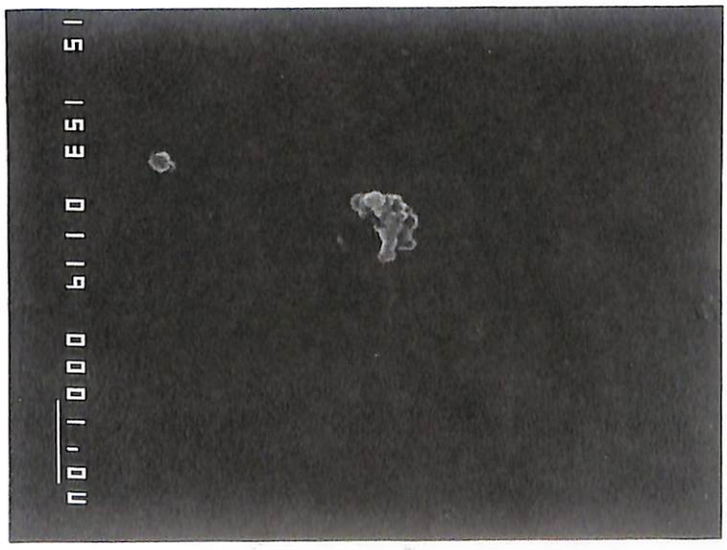


Fig.2-14
OPC1000 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

1 μm

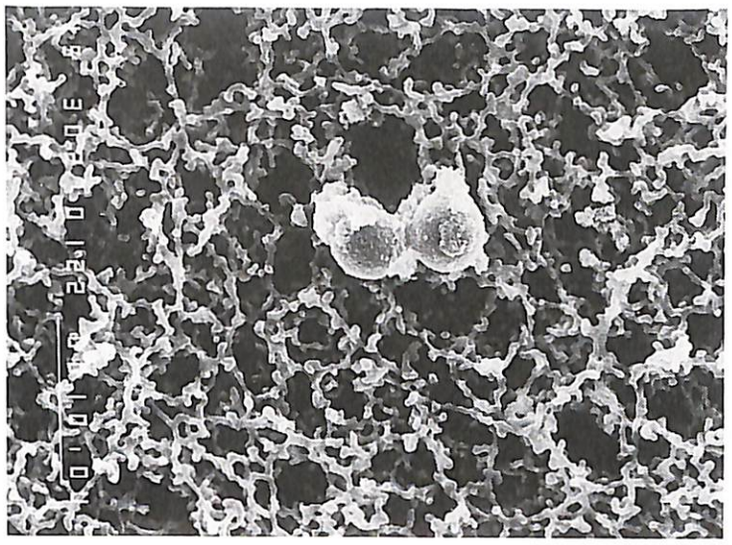


Fig.2-15
SF50 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

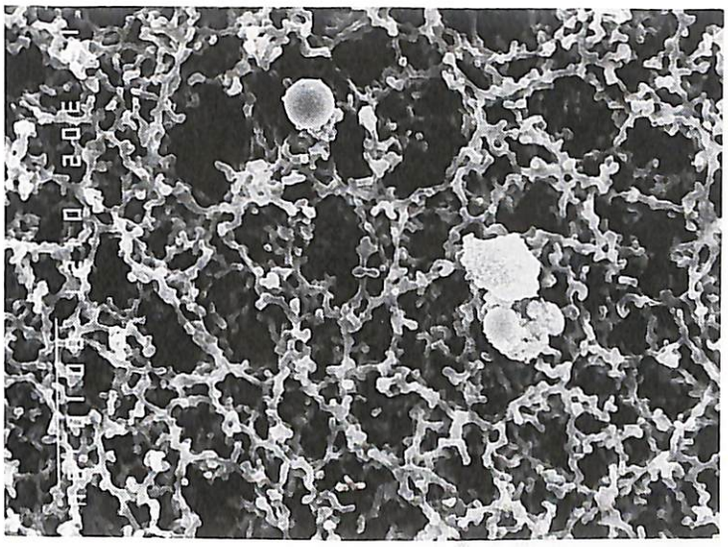


Fig.2-16
SF50 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

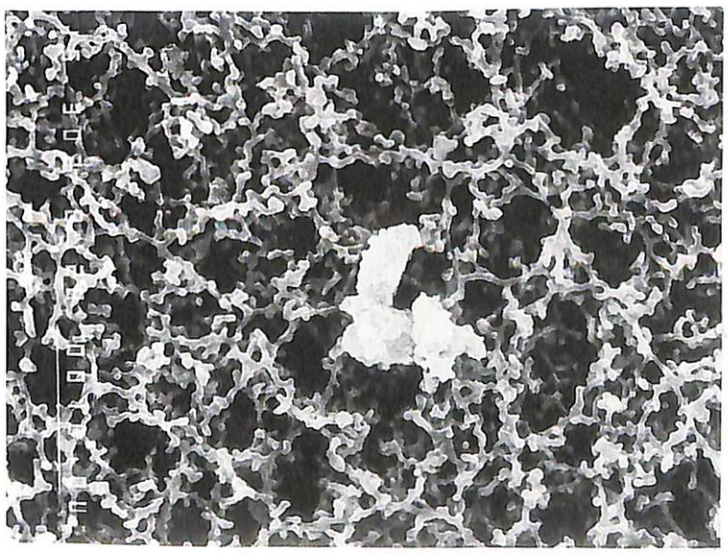


Fig.2-17
SF50 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

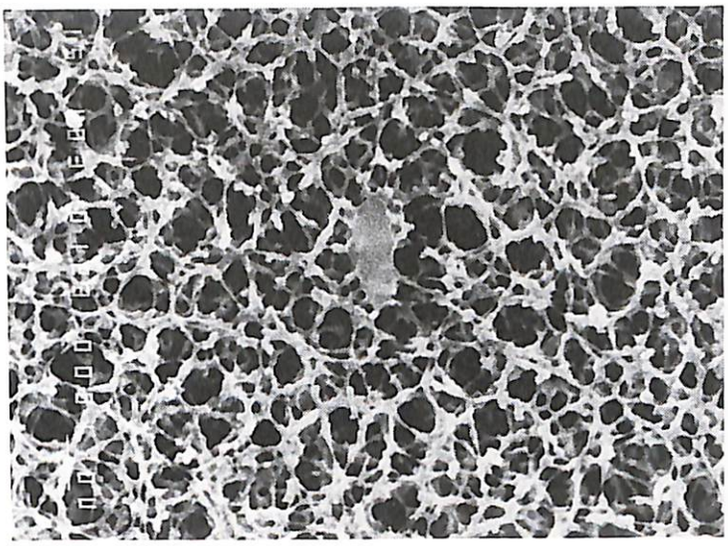


Fig.2-18
SF50 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

— 1 um

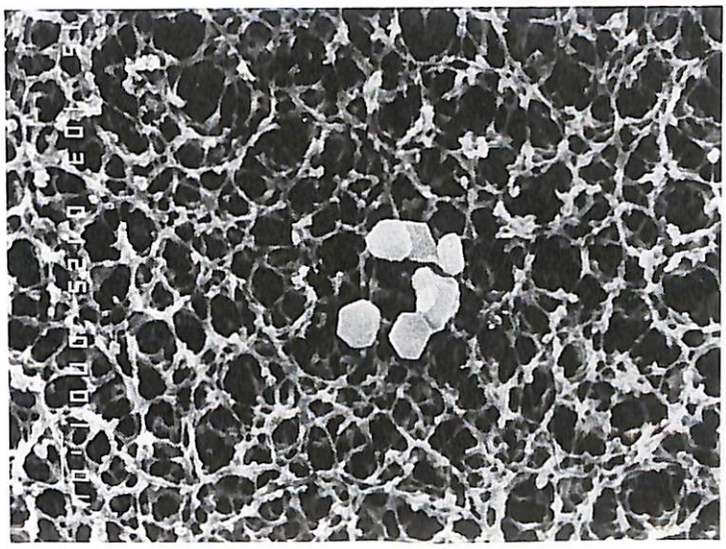


Fig.2-19
SF50 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

— 1 um

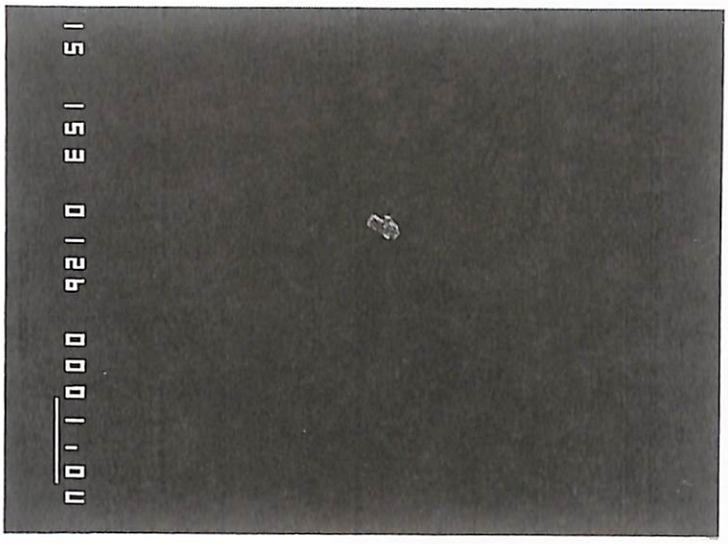


Fig.2-20
SF50 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

1 μm

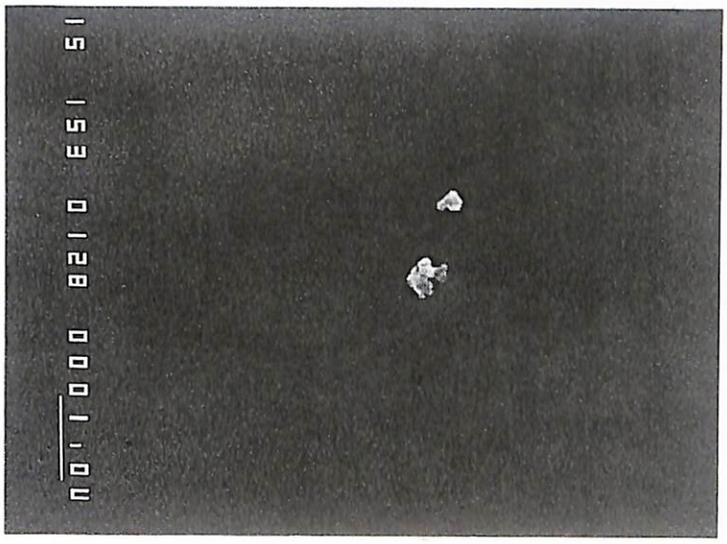


Fig.2-21
SF50 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

1 μm

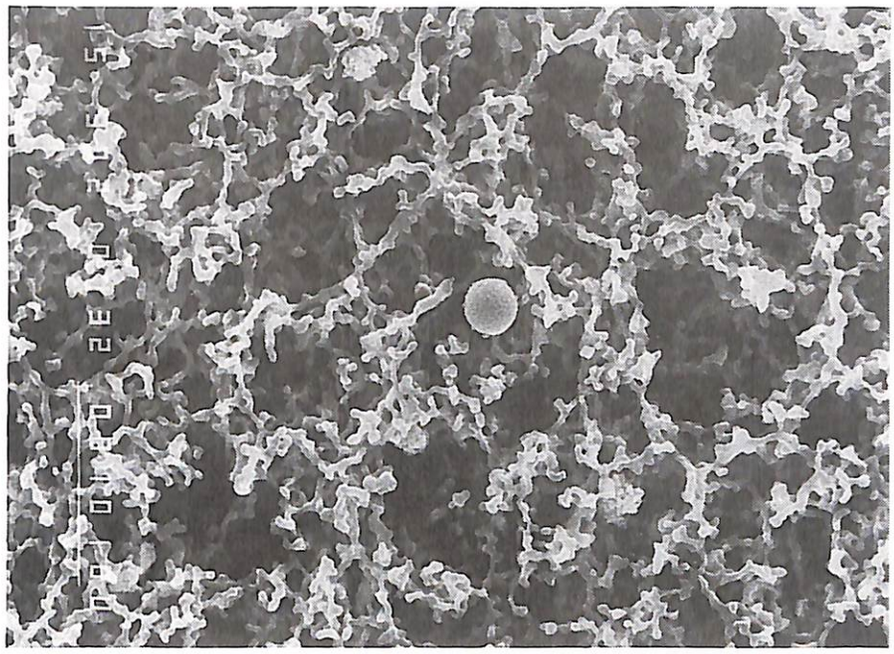


Fig.2-22
SF1000 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

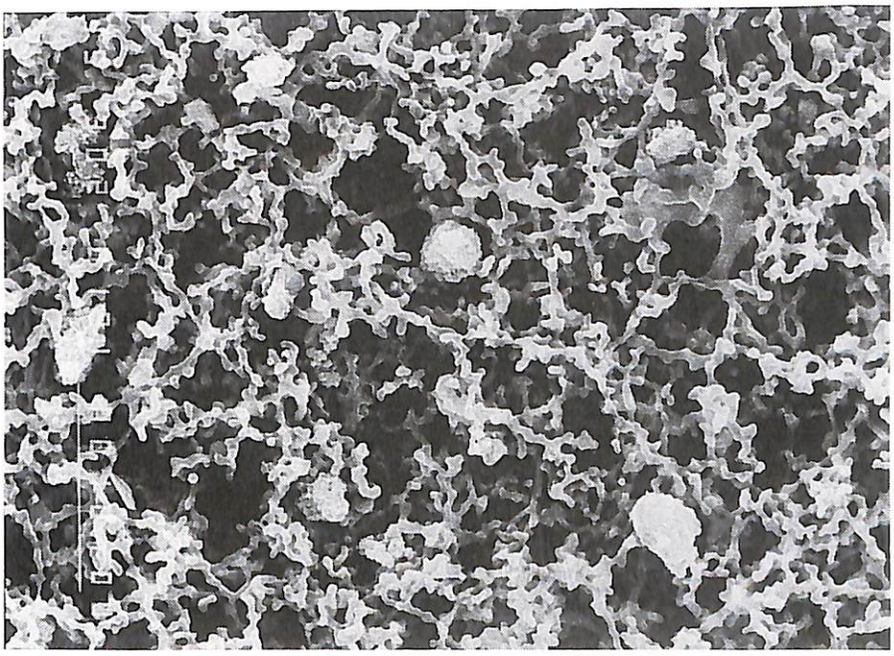


Fig.2-23
SF1000 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

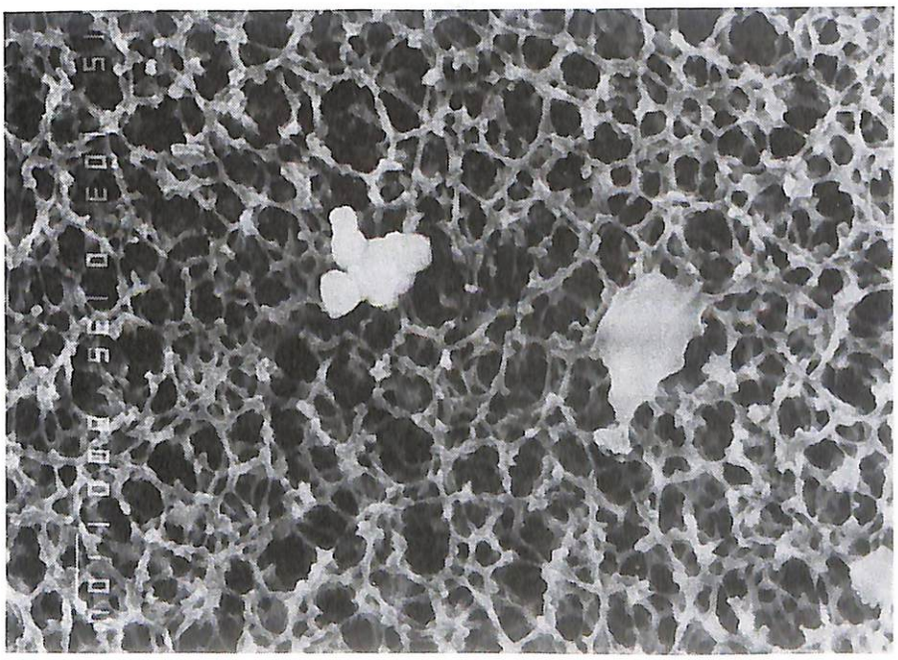


Fig.2-24
SF1000 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

1 μm

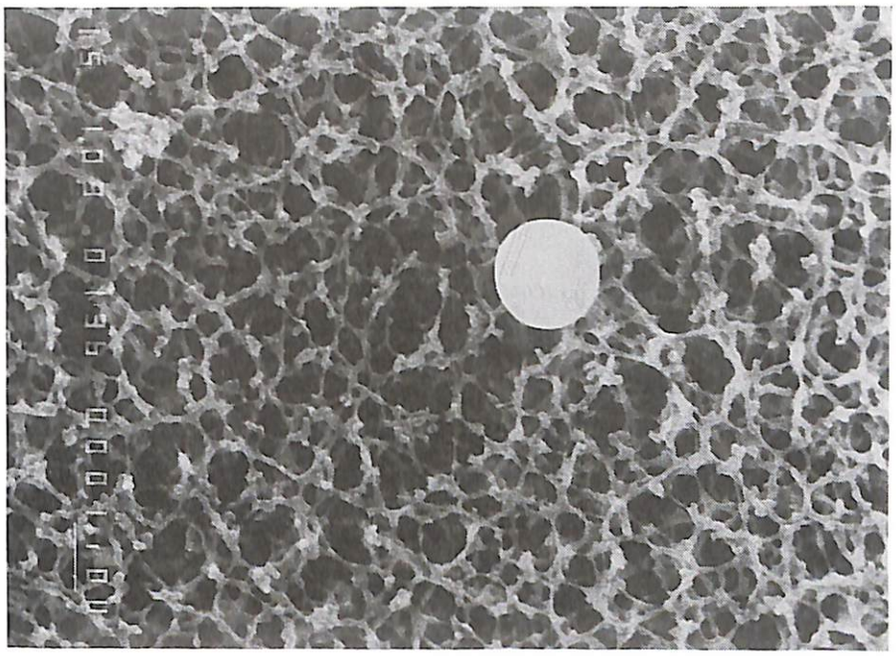


Fig.2-25
SF1000 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

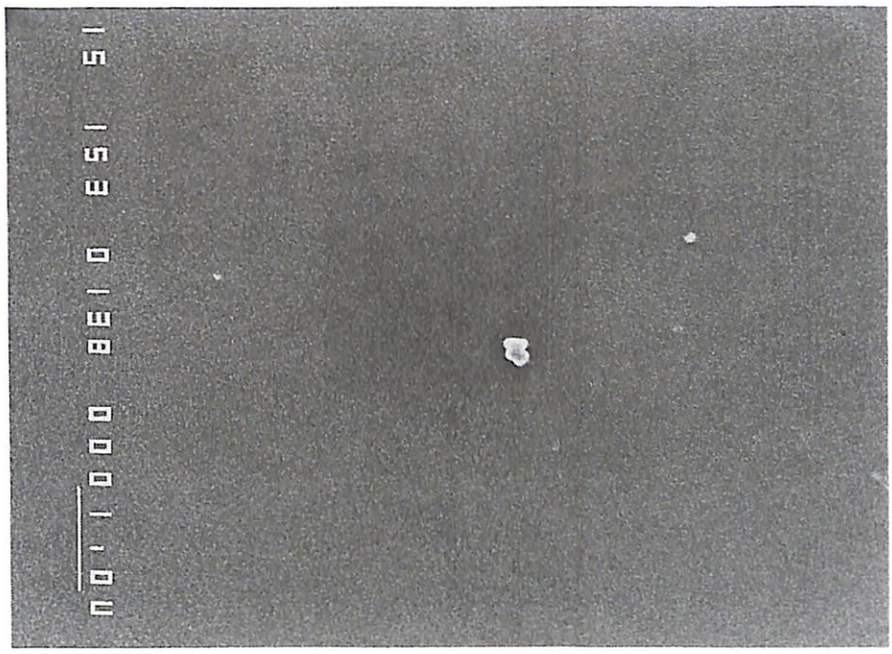


Fig.2-26
SF1000 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

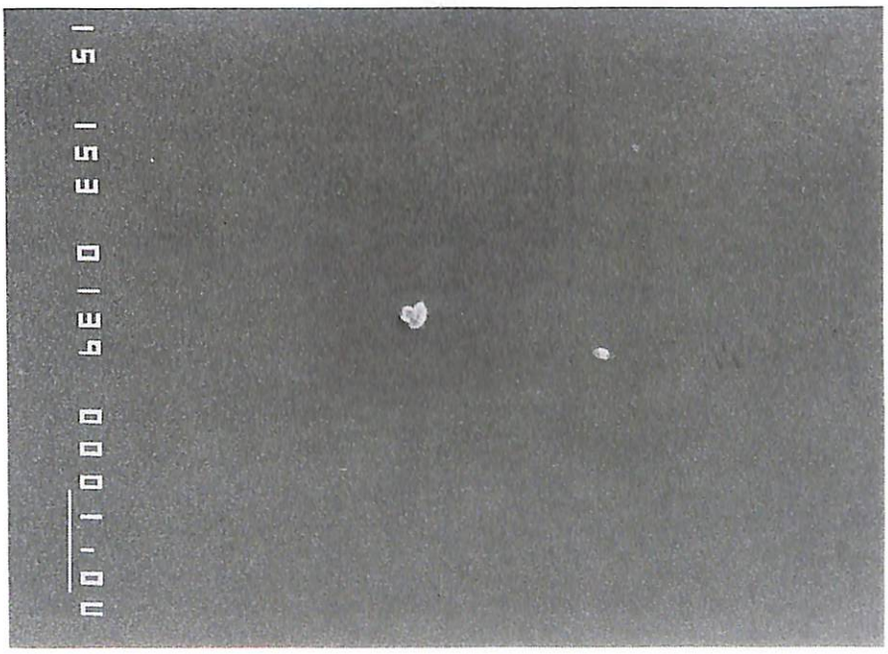


Fig.2-27
SF1000 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

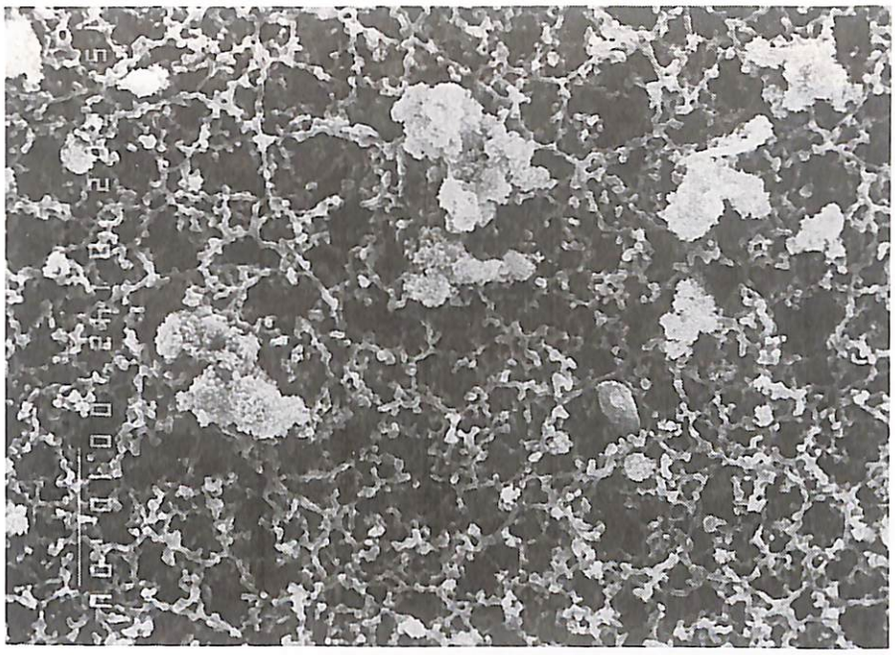


Fig.2-28
AirOPC50 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

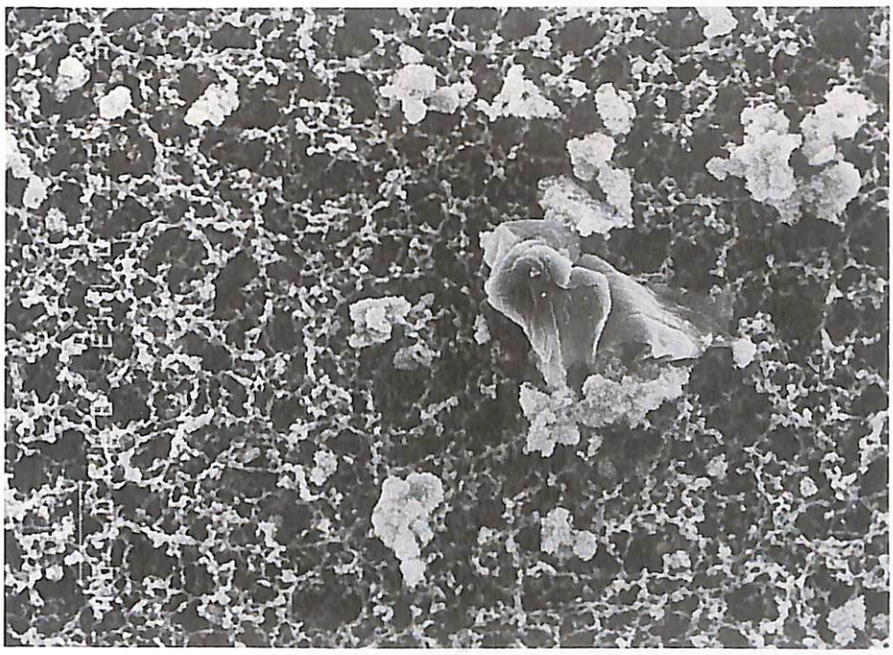


Fig.2-29
AirOPC50 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

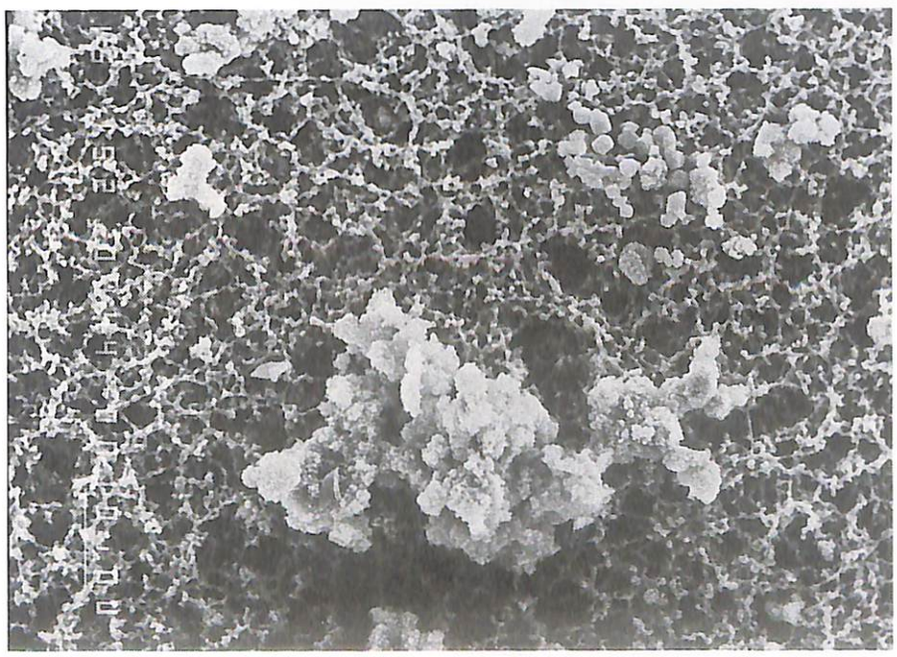


Fig.2-30
AirOPC50 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

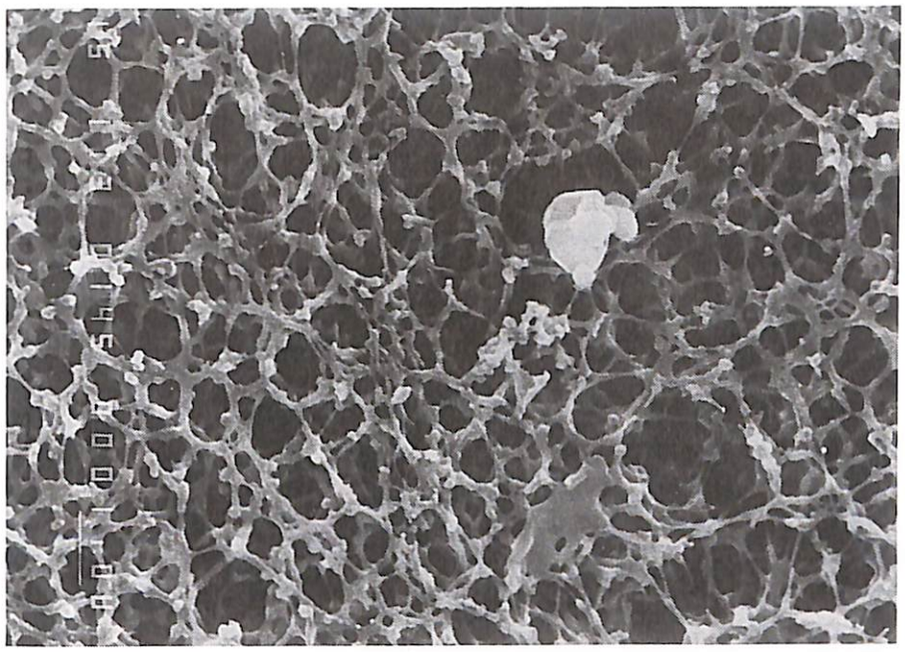


Fig.2-31
AirOPC50 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

1 μm

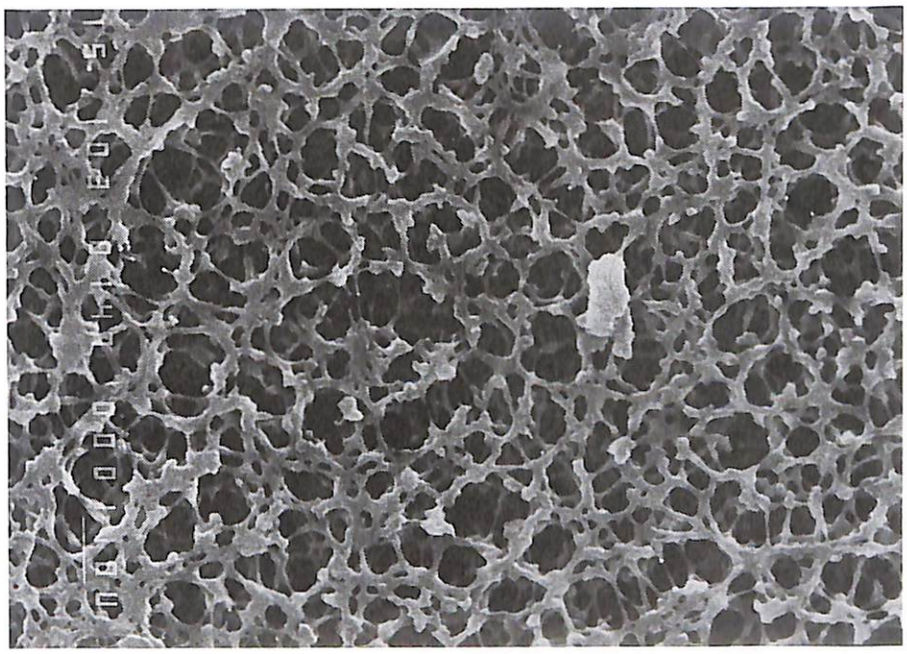


Fig.2-32
AirOPC50 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

1 μm

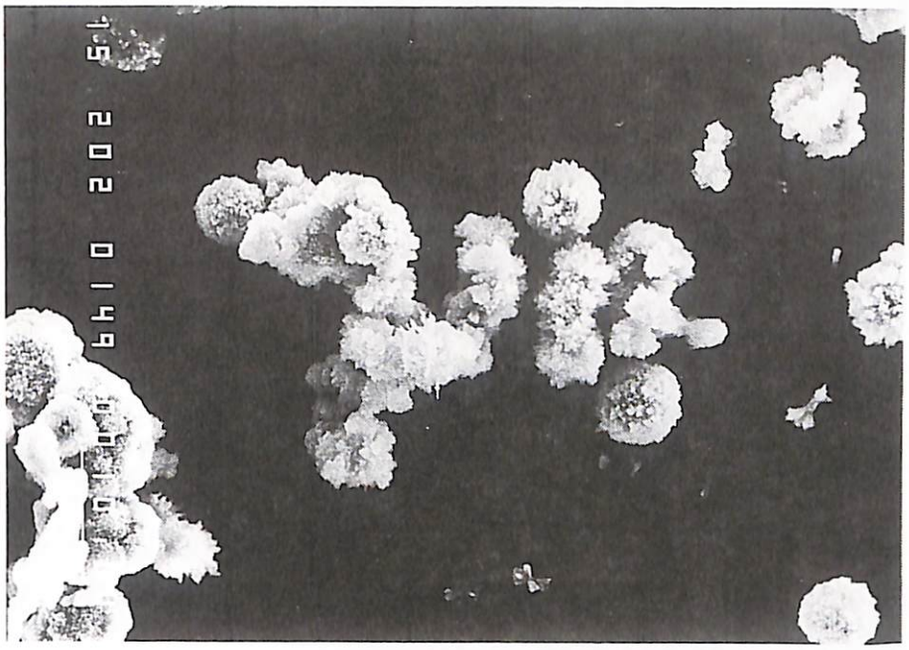


Fig.2-33
AirOPC50 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

10 μm

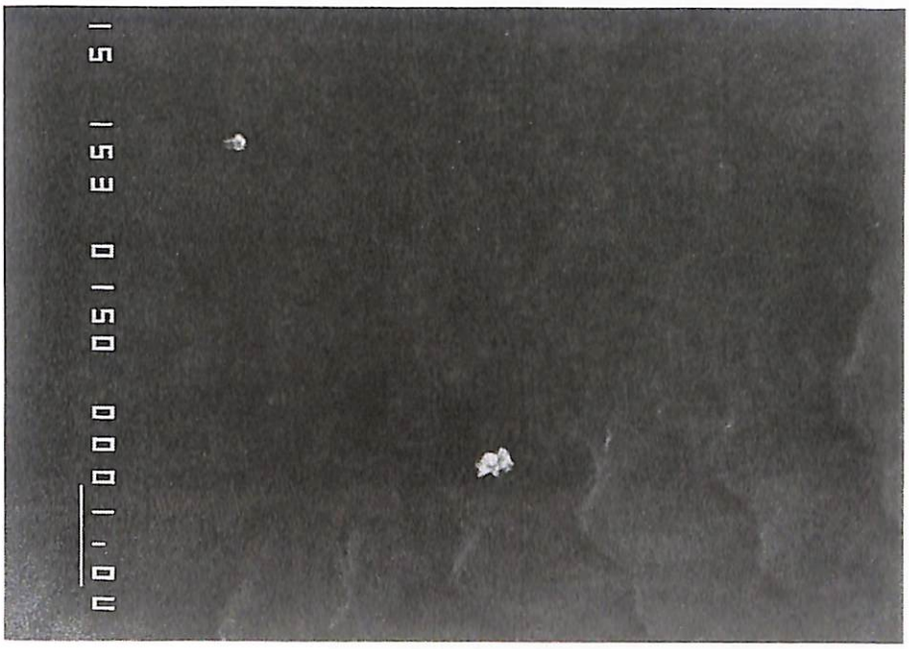


Fig.2-34
AirOPC50 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

1 μm

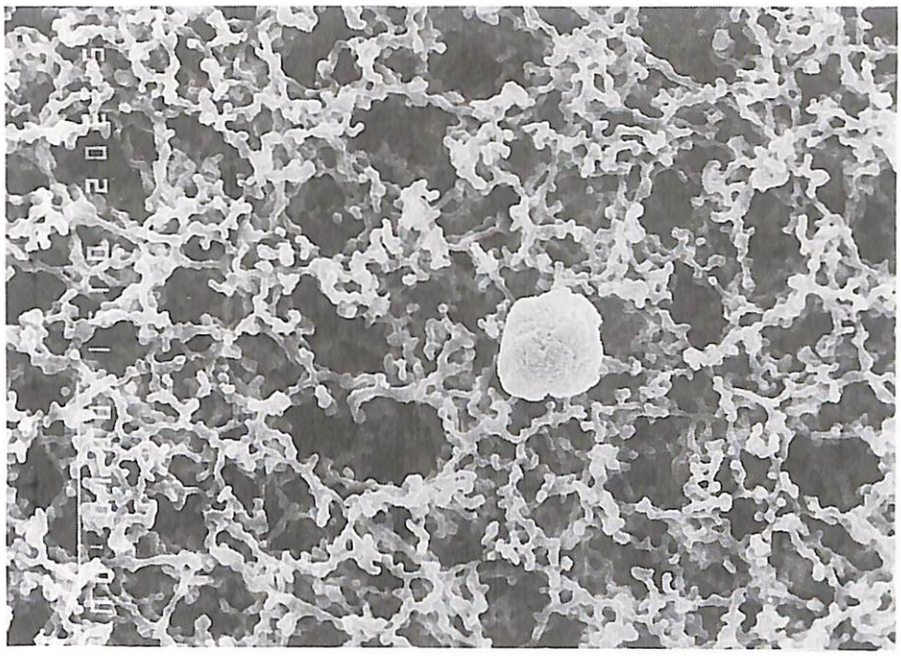


Fig.2-35
AirOPC1000 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10μm

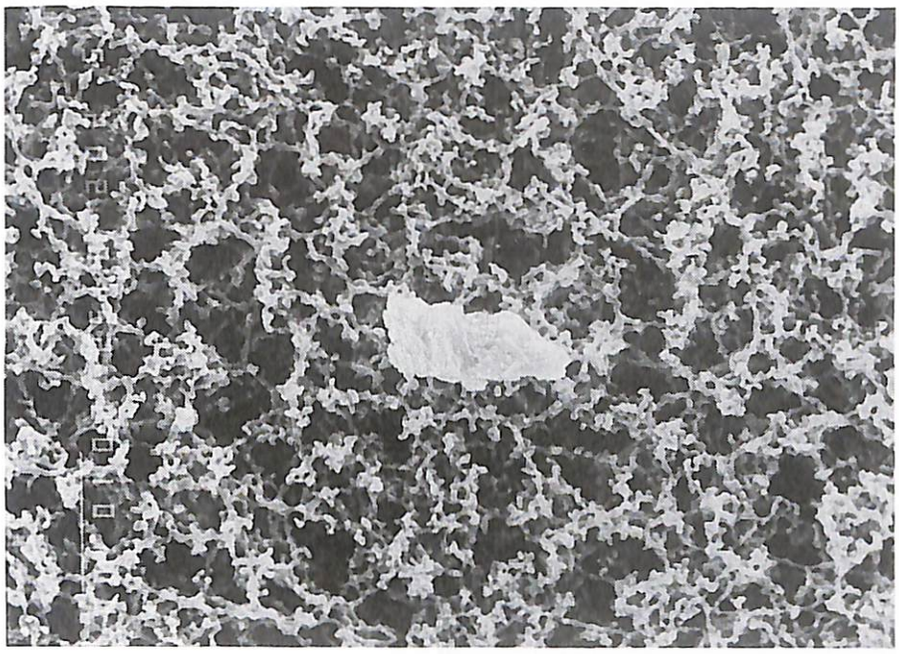


Fig.2-36
AirOPC1000 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10μm

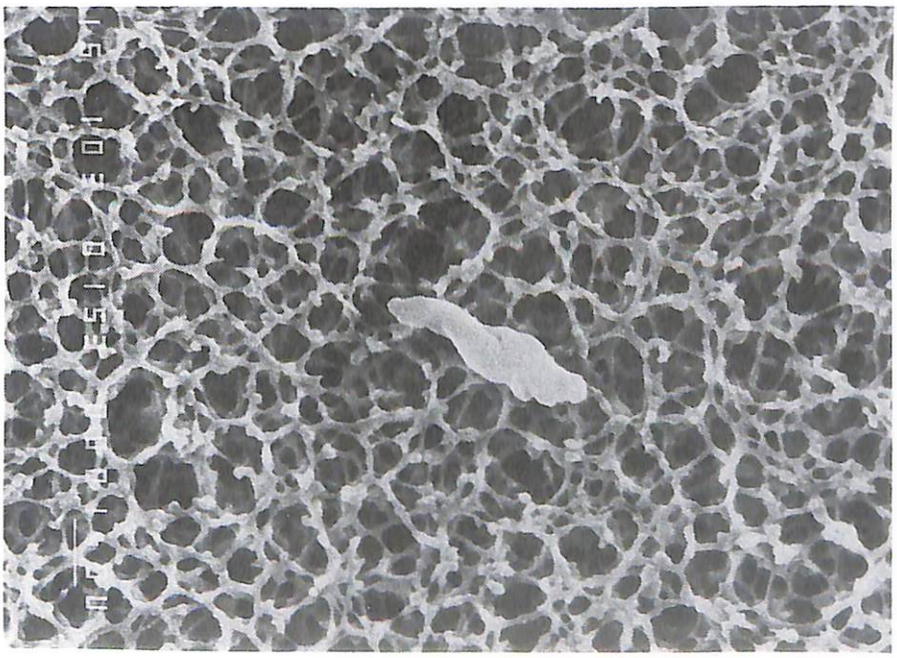


Fig.2-37
AirOPC1000 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

1μm

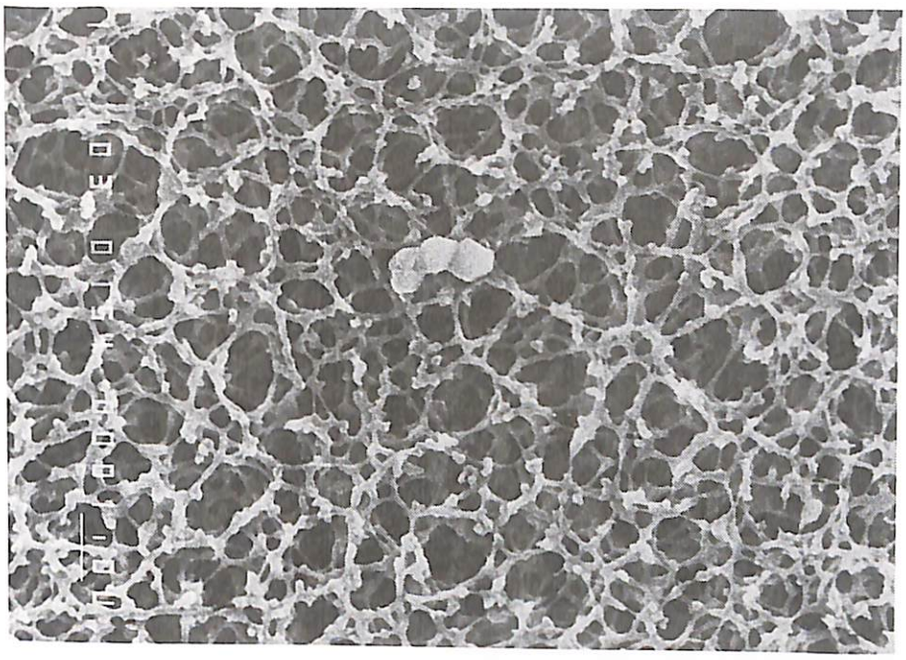


Fig.2-38
AirOPC1000 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

1 μm

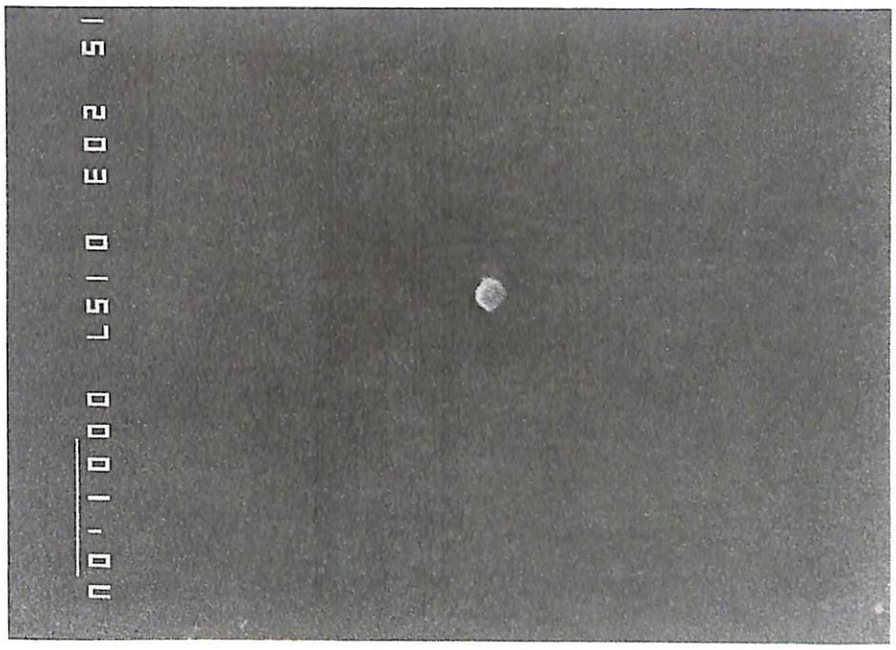


Fig.2-39
AirOPC1000 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

1 μm

Fig.2-40
AirOPC1000 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

1 μm

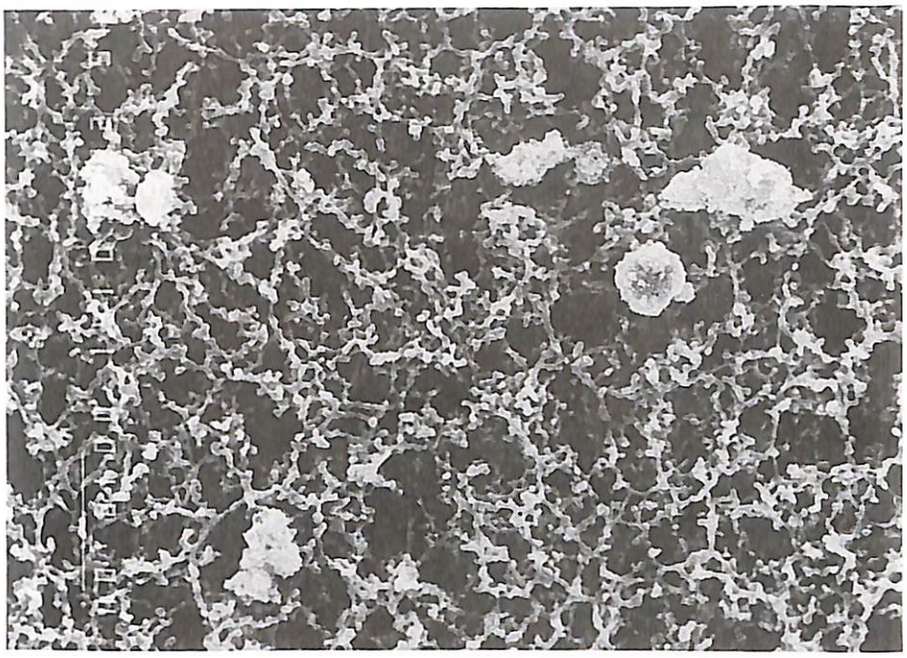


Fig.2-41
AirSF50 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

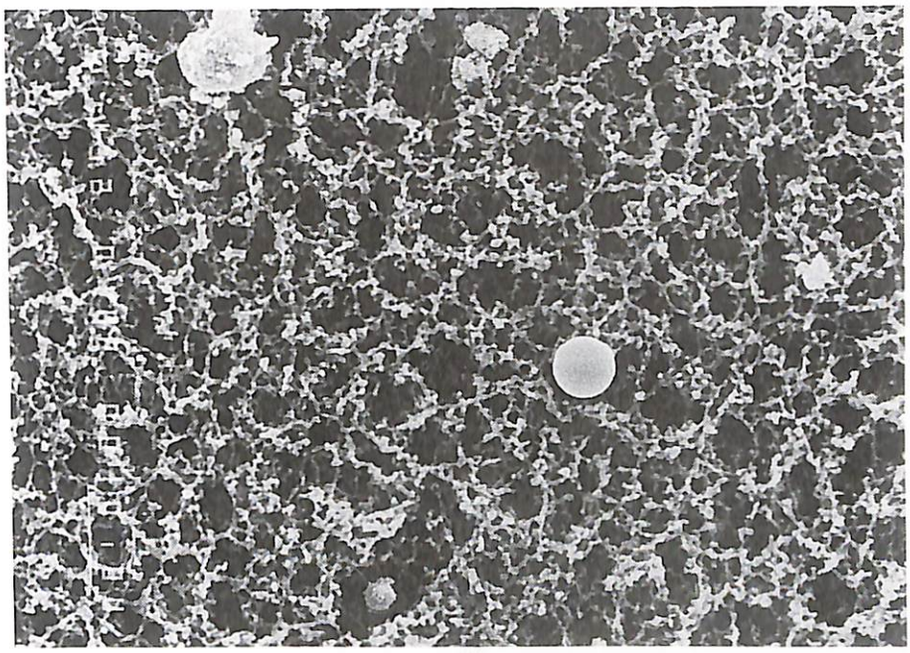


Fig.2-42
AirSF50 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10 μm

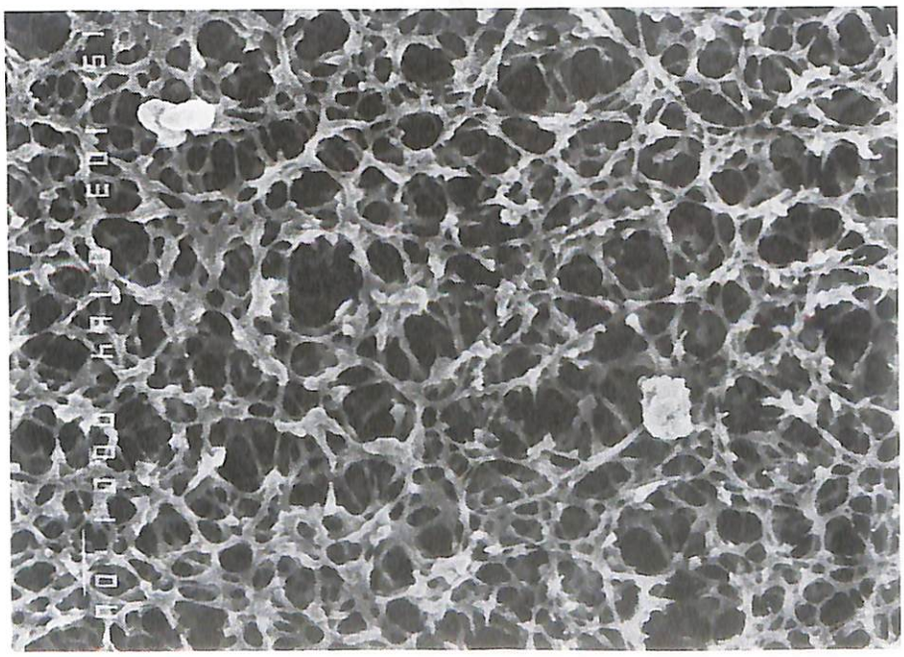


Fig.2-43
AirSF50 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

1 μm

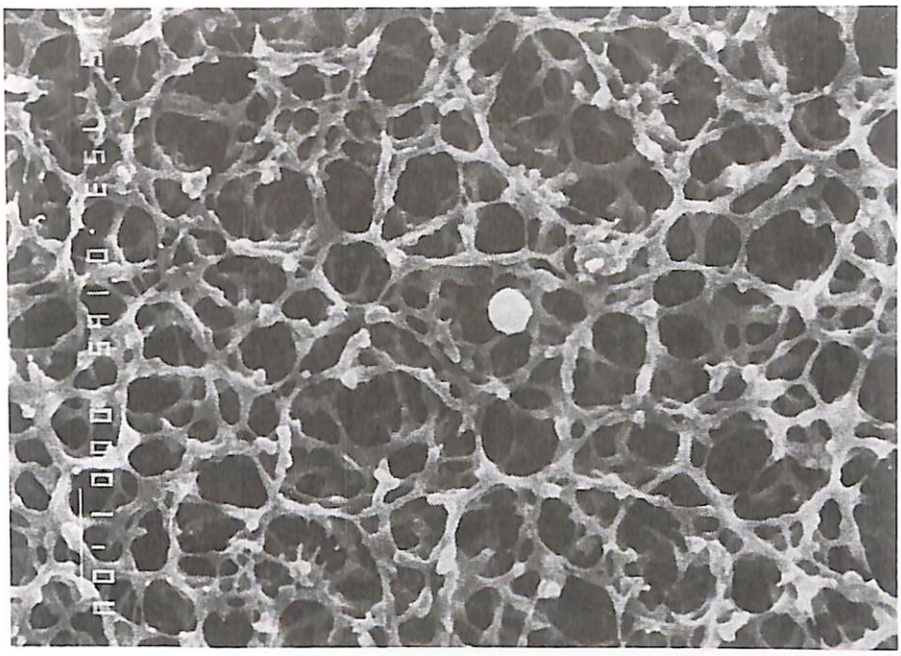


Fig.2-44
AirSF50 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

1 μm

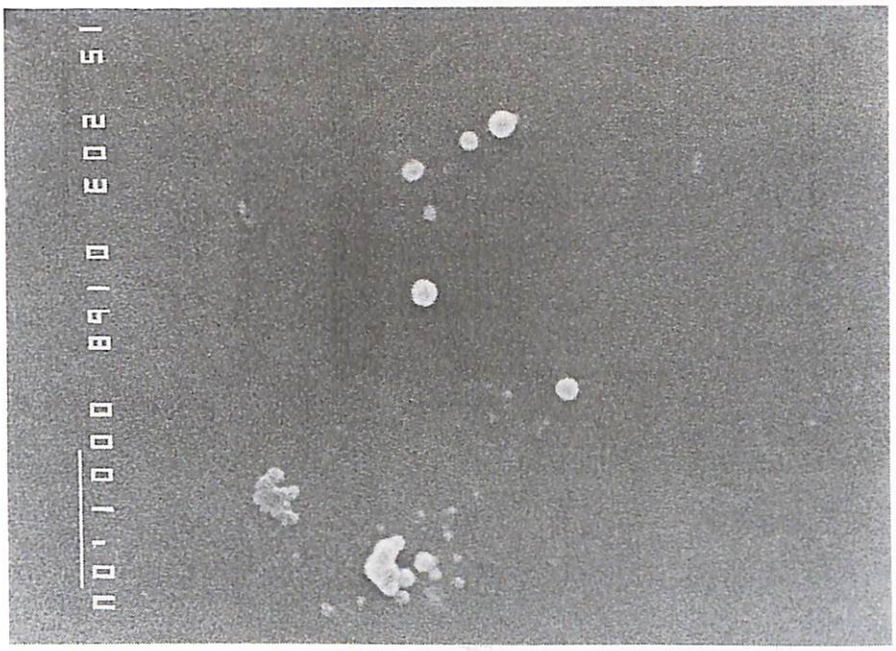


Fig.2-45
AirSF50 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

1 μm

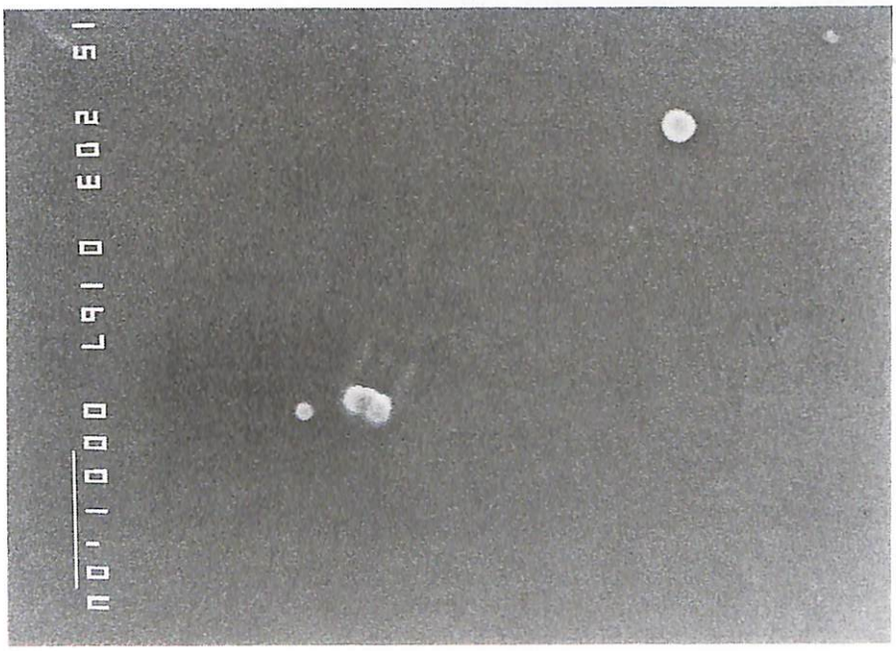


Fig.2-46
AirSF50 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

1 μm

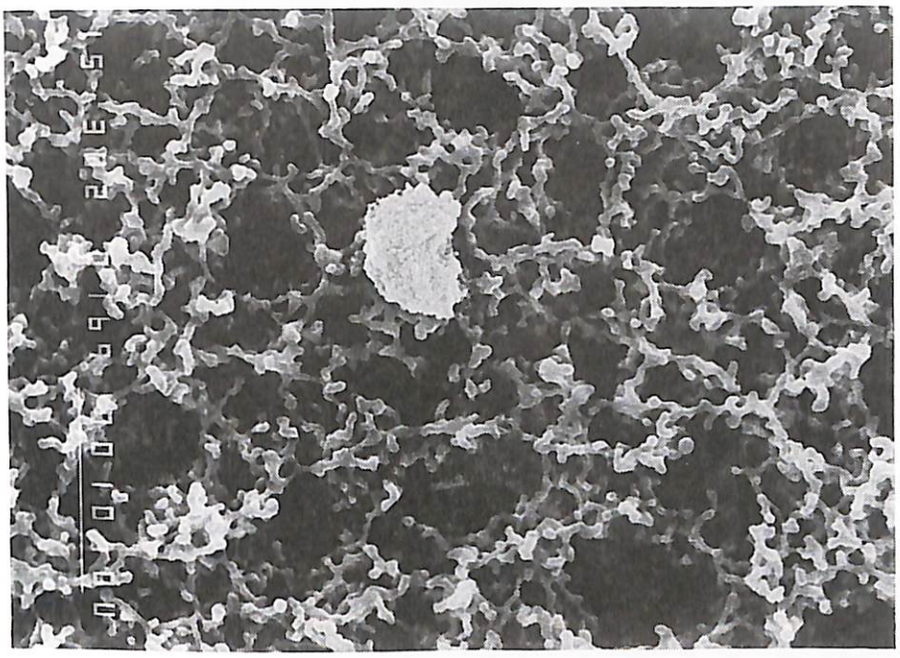


Fig.2-47
AirSF1000 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10μm

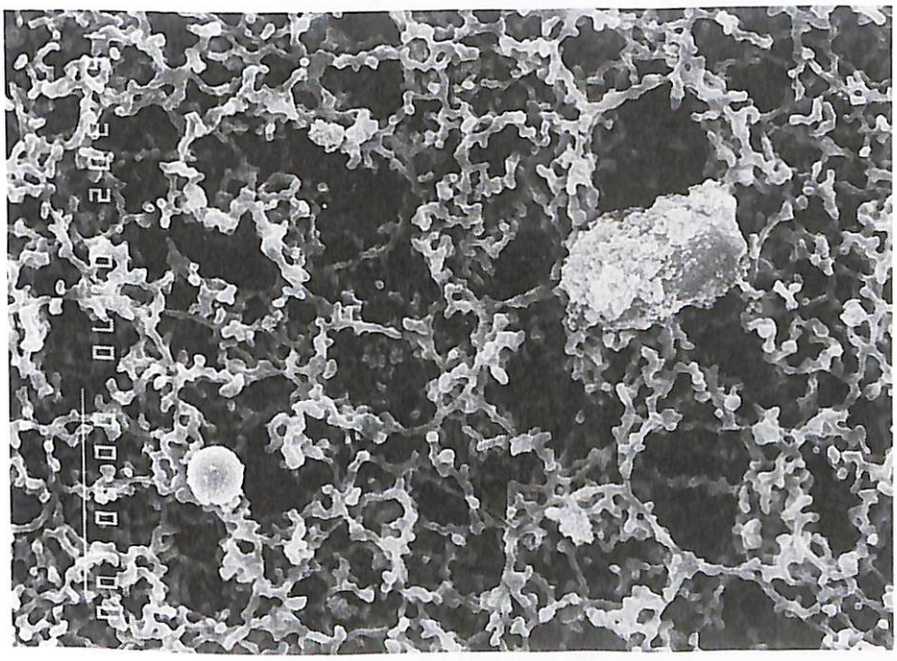


Fig.2-48
AirSF1000 の濾過膜
（孔径 0.8μm）上の写真

10μm

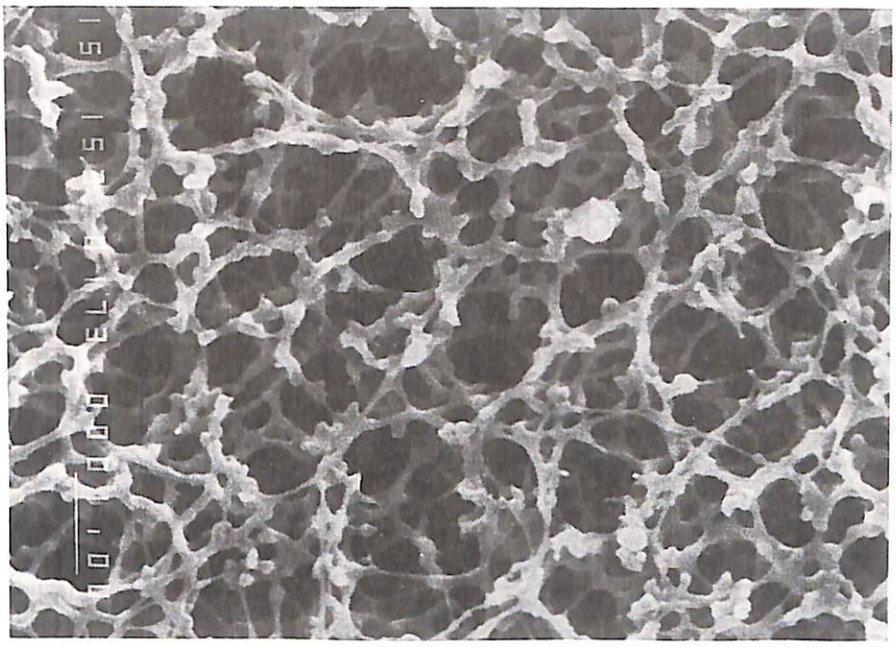


Fig.2-49
AirSF1000 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

1 μm

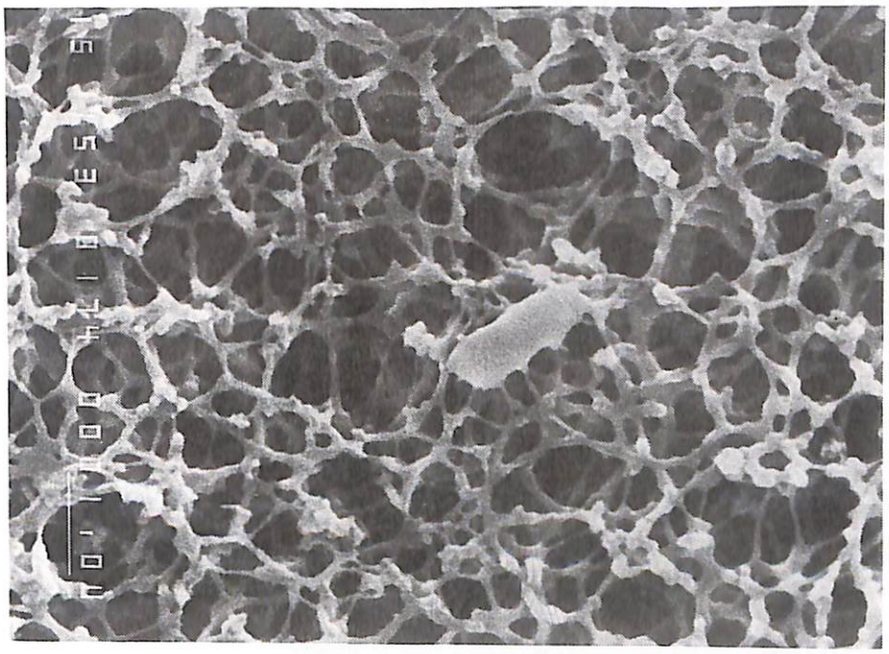


Fig.2-50
AirSF1000 の濾過膜
（孔径 0.1μm）上の写真

1 μm

Fig.2-51
AirSF1000 の濾過膜
（限外濾過）上の写真

1 μm

3-2. ICP分析

孔径0.8μm孔径0.1μmおよび限外ろ過フィルターでのろ液中のAl, Si, S Ca濃度を測定するためにICP分析を行った。Alの濃度変化をFigs.2-52, 53に，Siの濃度変化をFigs.2-54, 55に，Sの濃度変化をFigs.2-56, 57に，Caの濃度変化をFigs.2-58, 59にそれぞれ示す。各図中に0.8μm，0.1μmおよび限外ろ過というコラムの表示があるが，これはそれぞれの孔径を持つフィルターでのろ液の結果であることを示している。

ろ過により濃度が高くなっている場合も見られるが4%以内の増加であり，濾過作業過程での水分蒸発による濃縮と装置の測定誤差が原因であると考えられる。今回の実験では，大気中および窒素雰囲気下でOPC水和物を液固比50mL/gで浸漬した試料において，ろ過後の溶液中元素濃度に差が見られた。AirOPC50ではCa, Al, S，OPC50ではCaでろ過を行うごとに濃度が減少していき，これらの元素を含んだ微粒子が溶液中に存在し，濾過の際にフィルターで保留されたために減少したと考えられる。特にCaの減少量はAirOPCにおいて約60%も減少をしており，大気中の炭酸ガスと反応して$CaCO_3$の微粒子が生成したことが原因と考えられる。また限外濾過のフィルターを観察すると，OPCよりもSFのほうが限外濾過フィルター上に多数の粒子が観察された。Siの濃度変化は全試料において濾過による優位な減少傾向を示してはいないが，SFのほうが高濃度の元素はSiであることから、SF浸漬液の限外濾過フィルター上で見られた粒子はシリカコロイドの可能性がある。

3-3. 粒度分布測定

純水をリファレンスとして粒度分布測定を行った。しかし全ての試料において十分な吸光度が得られず，0.03～700μmの粒径を持つ物質の存在を確認できなかった。このことは溶液中にコロイド粒が存在していても，その濃度は測定限界以下であることを示している。

本装置の測定限界濃度を調べるために，粒径が1μmのAl粉末の粒度分布測定を行った。アルミナ粉末の濃度が100，10，6，5，4，3 ppmになるように，0.2wt%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液で懸濁した。その結果，5ppm以上の場合はどの懸濁液も同じような粒度分布が得られた。4および3ppmの場合は，同じような分布になる場合もあるが，再現性が悪く，粒度分布が得られない場合もあった。したがって本装置における測定限界は4～5ppmであることがわかった。

以上のことからセメント浸漬液中のコロイド粒子の濃度は5ppm以下であるといえる。

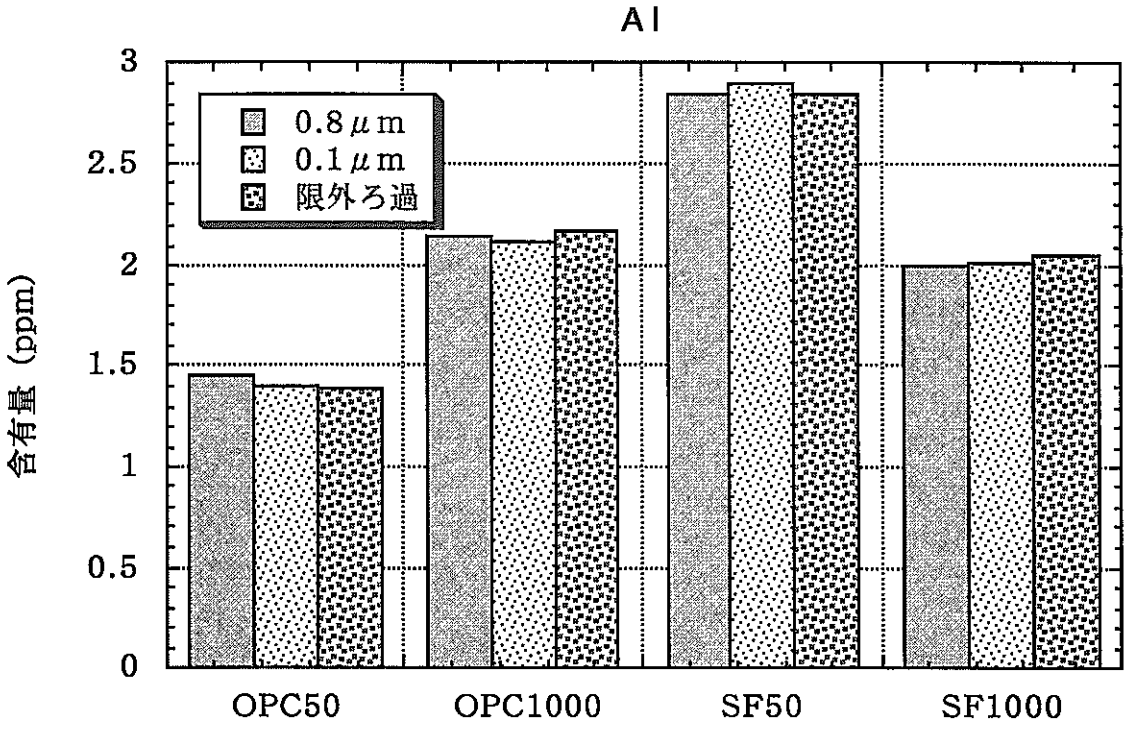


Fig.2-52　濾過によるAl濃度の変化

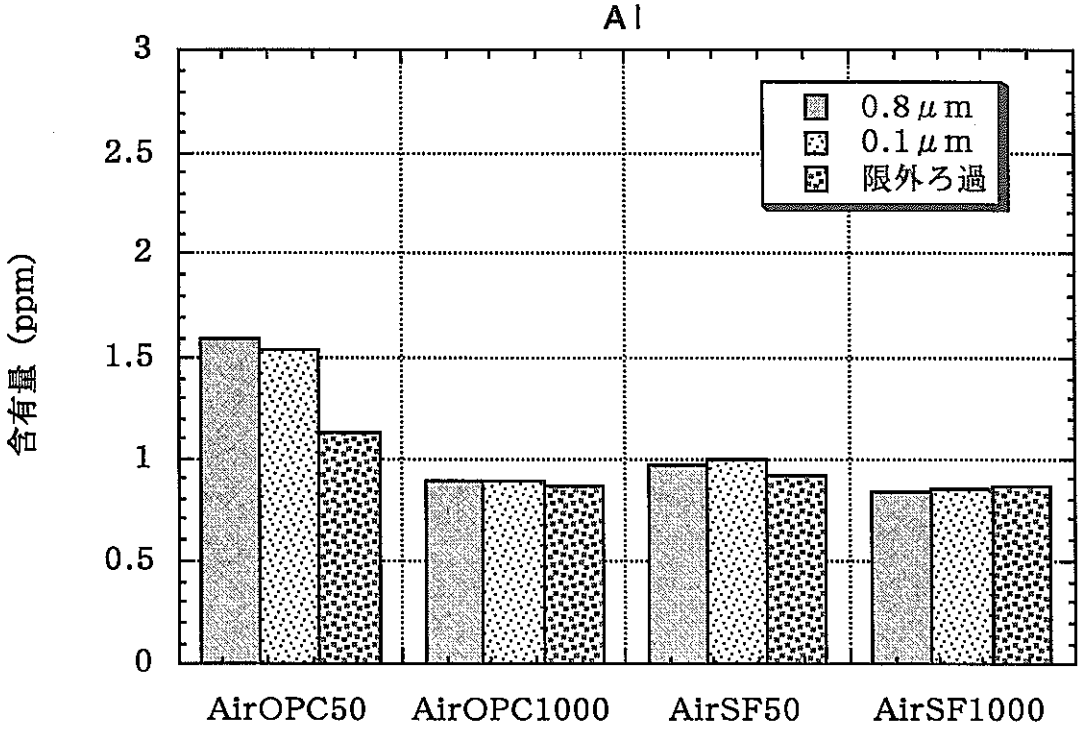


Fig.2-53　濾過によるAl濃度の変化

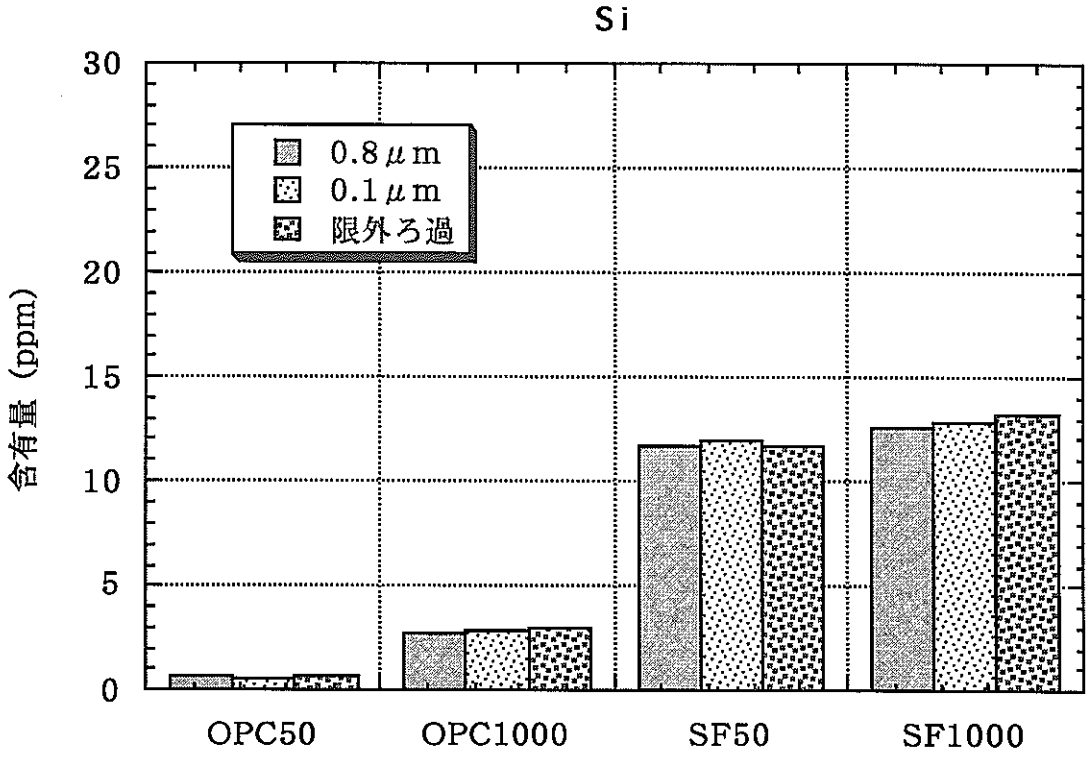


Fig.2-54　濾過による Si 濃度の変化

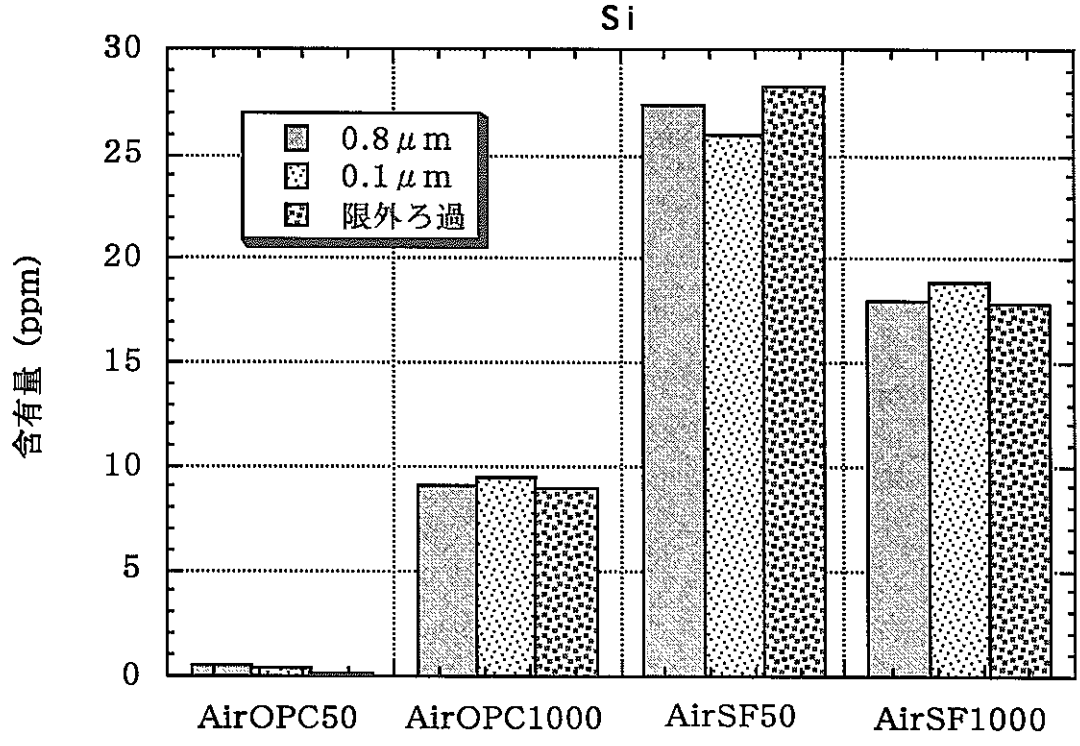


Fig.2-55　濾過による Si 濃度の変化

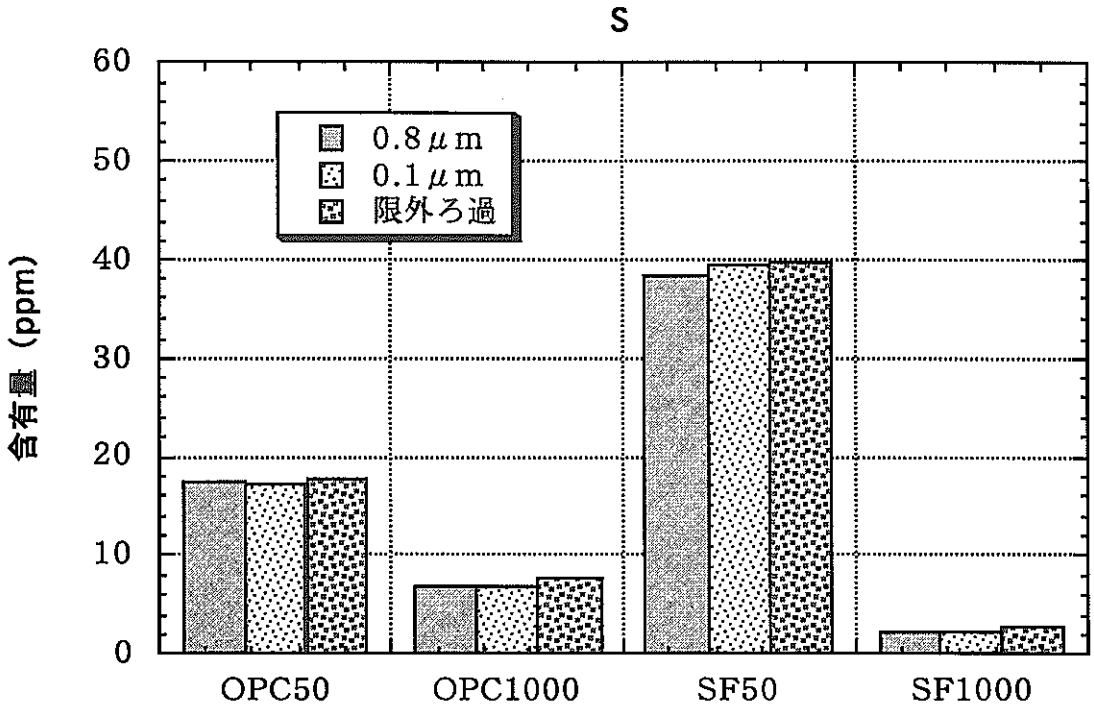


Fig.2-56　濾過によるＳ濃度の変化

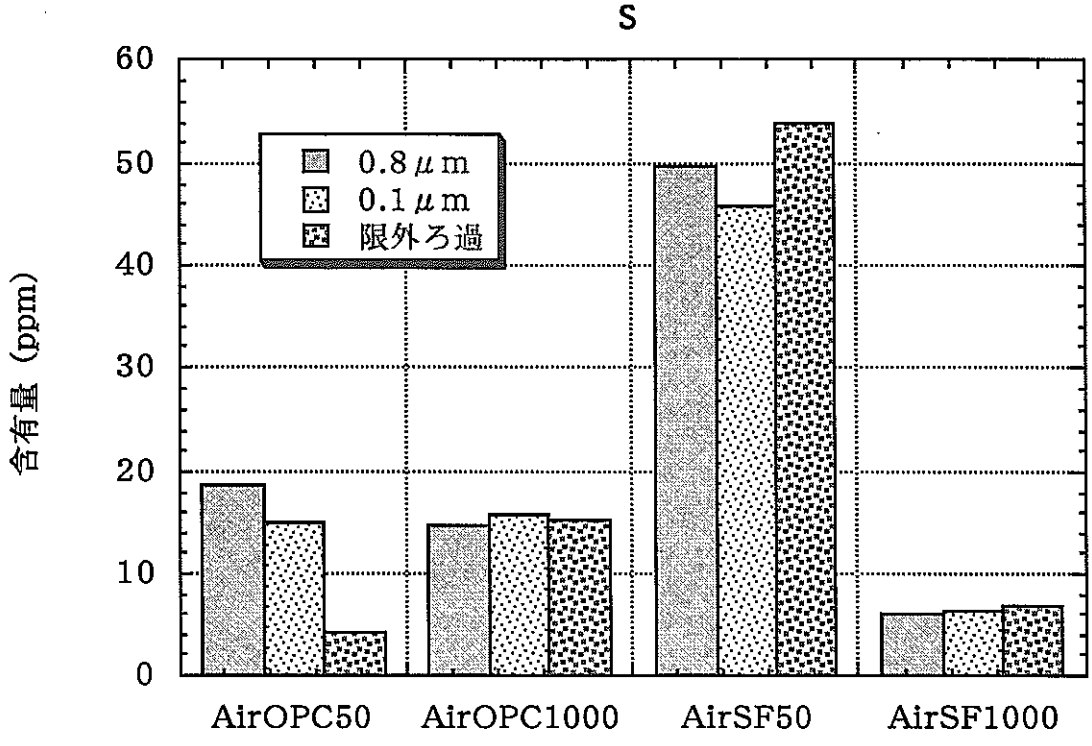


Fig.2-57　濾過によるＳ濃度の変化

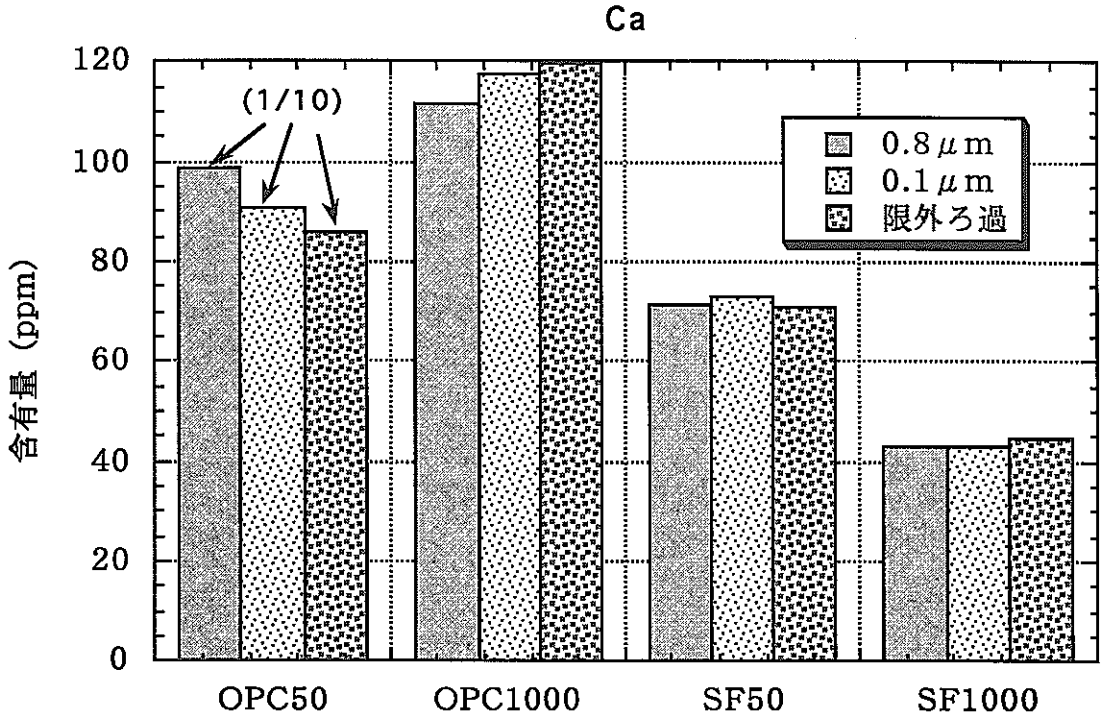


Fig.2-58　濾過による Ca 濃度の変化

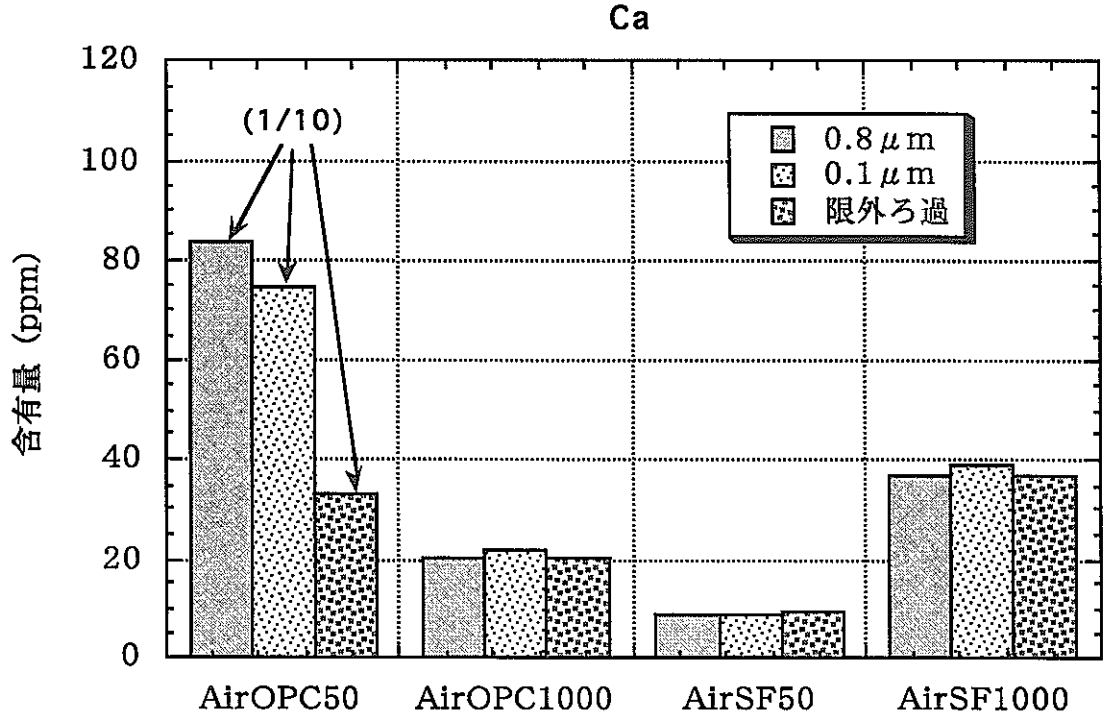


Fig.2-59　濾過による Ca 濃度の変化

4. 結論

セメントペースト試料を純水中に浸漬させ，浸漬液中にコロイドが存在するかの確認及びキャラクタリゼーションを行い，昨年度の実験結果の再現性を調べた。その結果，以下のことが分かった。

1) 浸漬液を孔径の異なったフィルターで濾過し，濾過に使用したフィルター上をSEM観察した結果，$CaCO_3$，シリカヒューム，ゲル化したシリカやC-S-Hと推察できる様々な物体を確認することができた。限外濾過のフィルター上にはコロイド粒子と考えられる0.2μm以下の粒子の存在が確認できた。

2) 浸漬液を孔径の異なったフィルターで濾過し，採取した各々のろ液の濃度測定を行った結果，OPC50及びAirOPC50のCa以外は大きな濃度現象が見られず，昨年度の結果を支持するデータが得られた。

3) 浸漬液中に出現したコロイド粒子は$CaCO_3$やシリカと考えられる。しかしその濃度は5ppm以下であり，非常に低いことが分かった。

第3章　セメントペーストからの流出微粒子確認実験

1．序

前章では純水中に3ヶ月間浸漬した場合についてのコロイドの挙動を調べた。実際の処分環境下ではセメントと地下水が接触している状態が想定される。地下水は常に流れているので，そのような環境により近い条件下でのコロイド放出について調べた。より現実的な条件下にするために，粉砕したセメント試料に純水を常に通水して，セメント中を通過してきた水を試料として採取しコロイド粒子の確認を行った。

また処分環境下においては放射性核種を付着した模擬コロイドの流出と移行は望ましくない現象であり，セメントからコロイド粒子が流出した場合にはその粒子が環境中へ出ていくのを防ぐバリアーが必要である。今回は移行バリアーの模擬物質としてAl_2O_3粉末を用いてその効果も検討した。

試料中のコロイド粒子の存在を確認するために，分光分析，粒度分布測定，SEM観察，ICP分析を行った。コロイド粒子の濃度が比較的低いことが予想されたために，0.1μmのメンブランフィルターで試料のろ過を行い，ろ液やろ過膜も試料と同様に分析を行いコロイド粒子の流出・移行挙動を検討した。

2．実験

2-1．試料

内径が12mmのアクリル製カラムを用意して，下から順にステンレスの焼結フィルター（100メッシュ），濾紙3枚（アドバンテック5B；保留粒子径4μm），Al_2O_3粉末，粉砕したセメントの順番で充填した。なお，Al_2O_3粉末を入れないカラムも準備した。このカラムの上流から純水を約10ml/hの流速で流して，下流で流れ出てきた水を1日に数回水溶液試料として採取した。

OPCと低アルカリセメント(SF)は粉砕した後，振るいを用いて直径が1.18～0.5mmのものを用意した。約$1.13\times10^{-6}m^3$（厚さ1cm）/1カラムを充填した。

Al_2O_3の粉末は高純度化学研究所から購入した。この粉末の純度は99%，不純物として含まれている元素とその割合は，Ca：0.02%，Fe：0.01%，Mg：0.004%，Na：0.3%，Si：0.01%であった。篩い分けして直径が200～150μm（以下（大））と150～106μm（以下（小））の2種類の大きさのものを準備した。これらの粉末は，約$2.26\times10^{-6}m^3$（厚さ2cm）/1カラムを充填した。尚、リファレンスとしてAl_2O_{30}粉末を充填しないカラムも準備した。最終的には

OPCに関する実験・・・OPCのみ，OPC+Al_2O_3（大），OPC+Al_2O_3（小）

SFに関する実験・・・・SFのみ，SF+Al_2O_3（大）

以上，5種類のカラムを比較検討の対象とした。

2-2. 分析方法

(1) 分光分析

UVPC（島津製作所）を用いて光の吸光度を測定した。測定波長の範囲はタングステンランプと重水素ランプを併用して190～800nmで行った。リファレンスとして純水を用いてベースラインを補正しながら，試料の吸収スペクトルを測定した。

(2) 粒度分布測定

レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2000J：島津製作所）で粒度分布を測定した。この装置の検出可能な粒径は0.03～700μmである。

(3) ICP分析

ICPS-1000IV（島津製作所）を用いて水溶液に含まれている元素の定量を試みた。試料は等量の硝酸（1N）を加えて十分混合してから測定を行った。

2-3. 実験手順

1. 充填の終了したカラムをスタンドにセッティングして，下流部からゆっくりと純水を入れていった。
2. セメント部分まで完全に純水に浸ったら純水を入れるのを一時停止して，カラムに軽い振動を与えてセメント粒子間にある気泡を抜いた。
3. その後再び純水を入れていき，カラムの上流部まで達した時点でセメント上部までの純水を捨てた。もう一度2と3の操作を繰り返した。この2回の洗浄操作により捨てた水の量は，アルミナ充填層がない場合で約$1.42\times10^4 mm^3$，アルミナ充填層がある場合で約$1.19\times10^4 mm^3$であった。
4. 純水がカラム上部に達した時点で，配管を組み替えてカラム上部から純水が入るようにした。
5. 約10ml/hの純水が流れるように，配管チューブの途中に取り付けたクランプで水量を調節しながら，カラム下流から流れ出てきた水をプラスチック容器に溜めた。一定時間経過後水溶液試料として容器ごと回収し再び新しい容器を置くという方法で，順次水溶液試料を得た。
6. 回収した水溶液試料は蓋をして1～3日間静置した後分析を行った。

3. 結果

3-1. 水溶液試料の視覚的観察

各カラムから回収した水溶液試料を回収後2～3日間静置してから視覚的に観察した。水溶液試料の表面には灰色の浮遊物が浮かび，底には白い粉状の物質が沈澱していた。その量的変化は後半の試料になるほど減少していった。

セメントの種類の違いという観点で比較をすると，OPCのほうが浮遊物も沈澱物も多量に発生していた。

浮遊物は中心部に寄り集まるようにして，お互いにくっつきあい円形に広がっていた。試料容器に付着せず，チップを差し込むとチップを避けるように離れていくことから撥

水性を有すると考えられる。

沈澱物は視覚的に粒子を個々に確認できることから数十 μm の大きさを有していると考えられる。カラム中の濾紙やステンレスフィルターを通過出来ない大きさであることから，この沈澱物は試料に溶存していた成分が周囲に存在する物質と反応して出来たものであると推察される。

3-2. 浮遊物と沈澱物の SEM 観察

浮遊物と沈澱物をより詳細に調べるために，OPC のみ及び OPC+Al_2O_3（大）のカラムから回収した水溶液試料中に生じていた浮遊物と沈澱物を，それぞれフィルター上に採取して SEM 観察を行った。

OPC のみの場合の水溶液試料から採取した浮遊物（Fig.3-1a）は，立方体状の塊がくっつきあい，さらに立方体の一部分から花弁状に広がって成長している様子が見られる。立方体がくっつきあっている部分（Fig.3-1b）と花弁状だけの部分（Fig.3-1c）も観察面内で多数見つけることが出来た。このことから，花弁状に成長している部分は核となっている立方体の物質から容易にはがれると考えられる。立方体の部分は形状から考えて炭酸カルシウムと推察される。OPC+Al_2O_3（大）の場合の水溶液試料から採取した浮遊物の観察像を Fig.3-2 に示す。ある一点を中心として，そこから角柱状の結晶が四方八方に成長していっている。立方体状の結晶も花弁状の成長も観察することはできず，Fig.3-1 と比較すると形状が異なっていた。

OPC のみの場合の水溶液試料に生じた沈澱物（Figs.3-3a, 3b）はほとんどが立方体状の塊をしており，大きさはおよそ $20\times20\times6\mu m^3$ 程度であった。形状などから考えて，水溶液試料中に溶けていた水酸化カルシウムが空気中の炭酸ガスと反応して $CaCO_3$ を形成したと考えられる。OPC+Al_2O_3（大）の場合の水溶液試料から採取した沈澱物を Fig.3-4, Fig.3-5 に示す。沈澱物は王冠状をしており底面の直径が 30μm，高さが 30μm 程度の大きさのものが最も多く存在していた。

このような浮遊物や沈澱物は明らかにコロイド粒子とは異なる。そのためコロイド粒子の存在を確認するための分光分析や粒度分布測定の際には，浮遊物と沈澱物が存在する水溶液試料の上層部と下層部を分析にかけないように，水溶液試料の中間層を採取して分析に用いた。

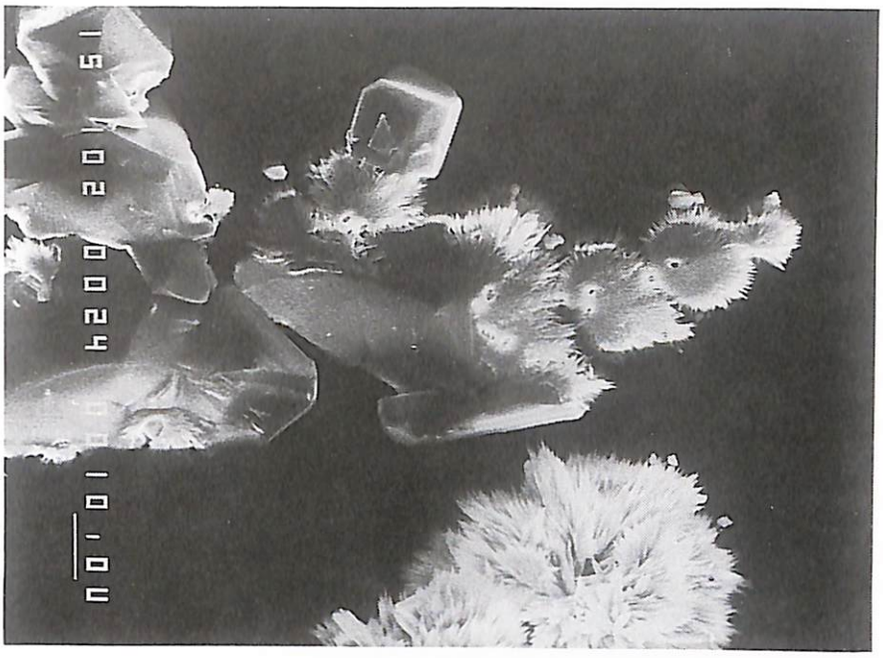


Fig.3-1 (a)
浮遊物の SEM 像
カラム：OPC のみ

10 μm

Fig.3-1 (b)
浮遊物の SEM 像
カラム：OPC のみ

100 μm

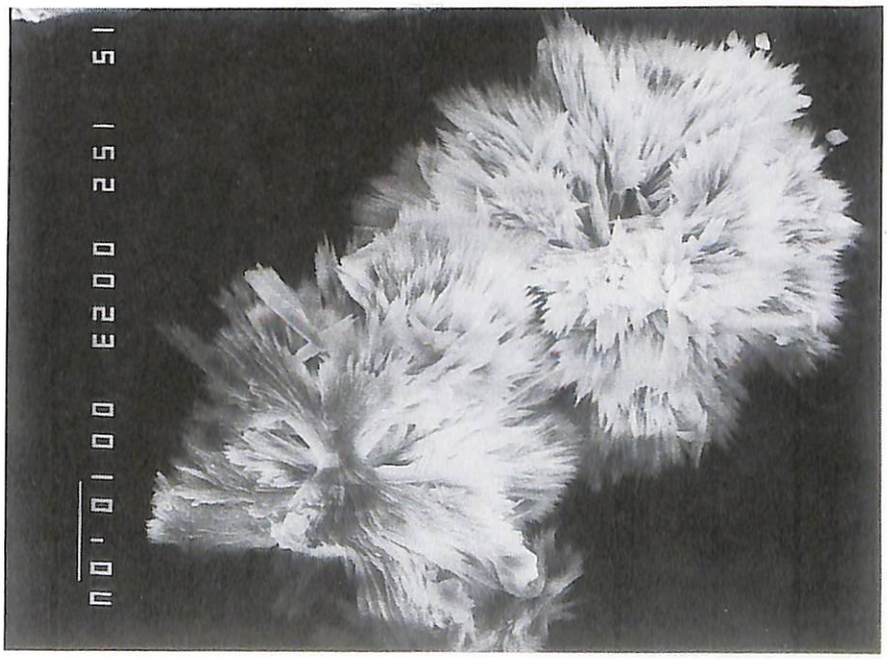


Fig.3-1 (c)
浮遊物の SEM 像
カラム：OPC のみ

10 μm

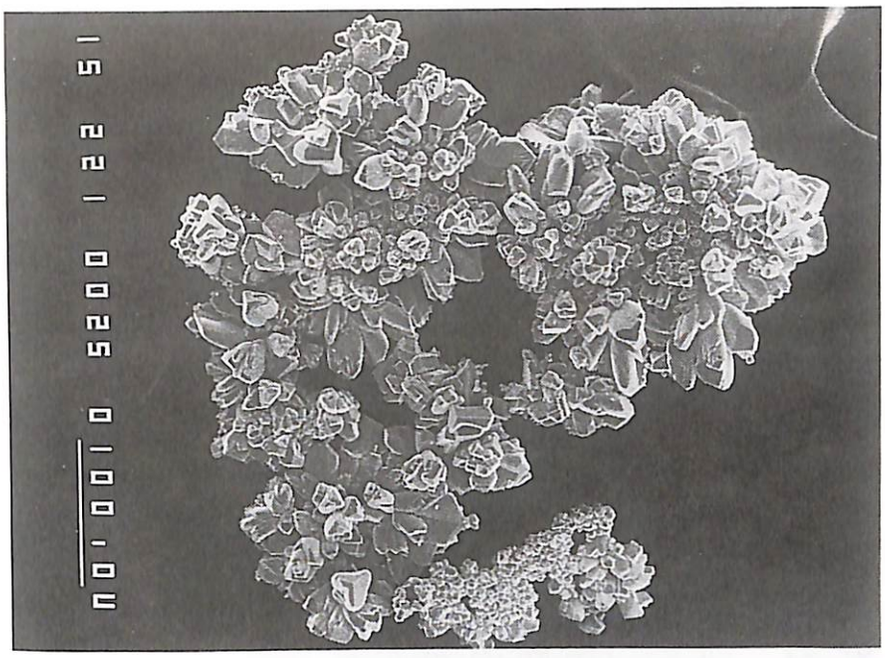


Fig.3-2
浮遊物の SEM 像
カラム：OPC+Al_2O_3
(大)

100 μm

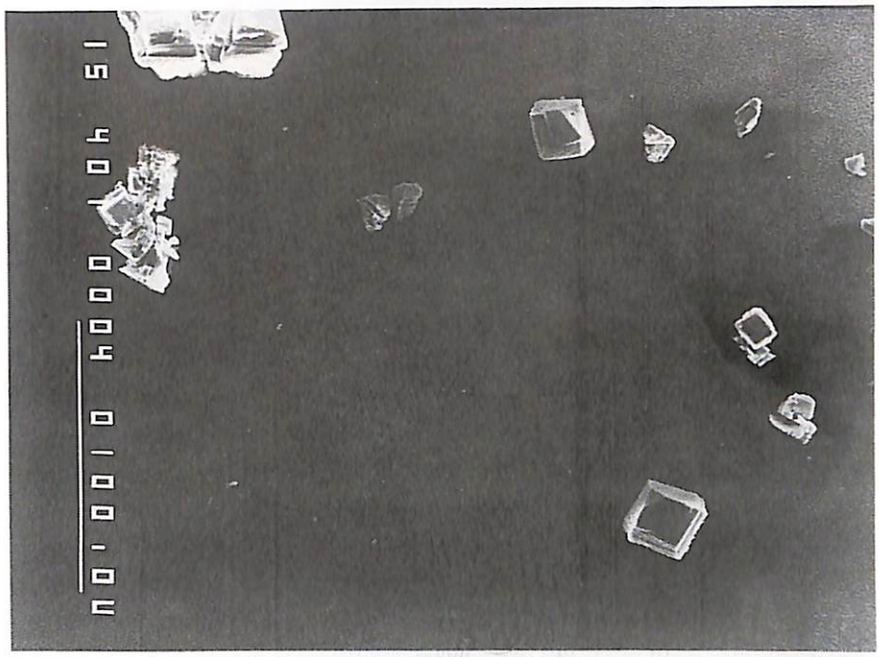


Fig.3-3 (a)
浮遊物の SEM 像
カラム：OPC のみ

100 μm

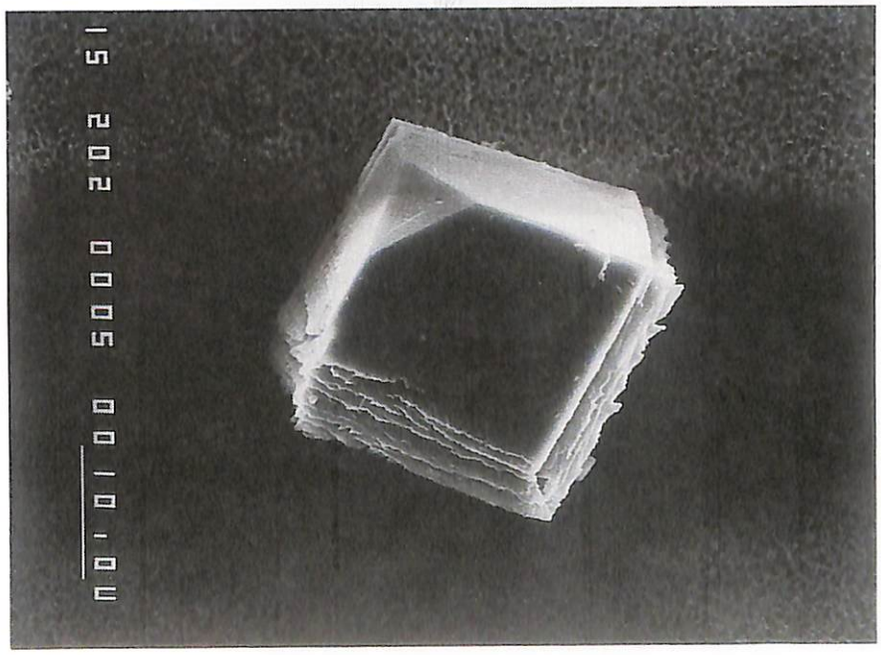


Fig.3-3 (b)
沈澱物の SEM 像
カラム：OPC のみ

10 μm

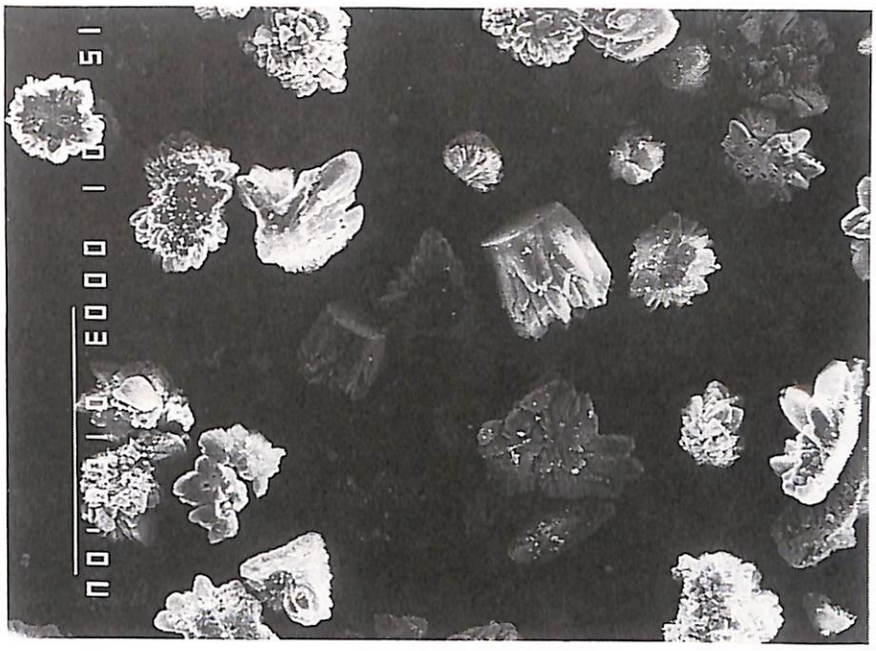


Fig.3-4
沈澱物の SEM 像
カラム：OPC+Al_2O_3
(大)

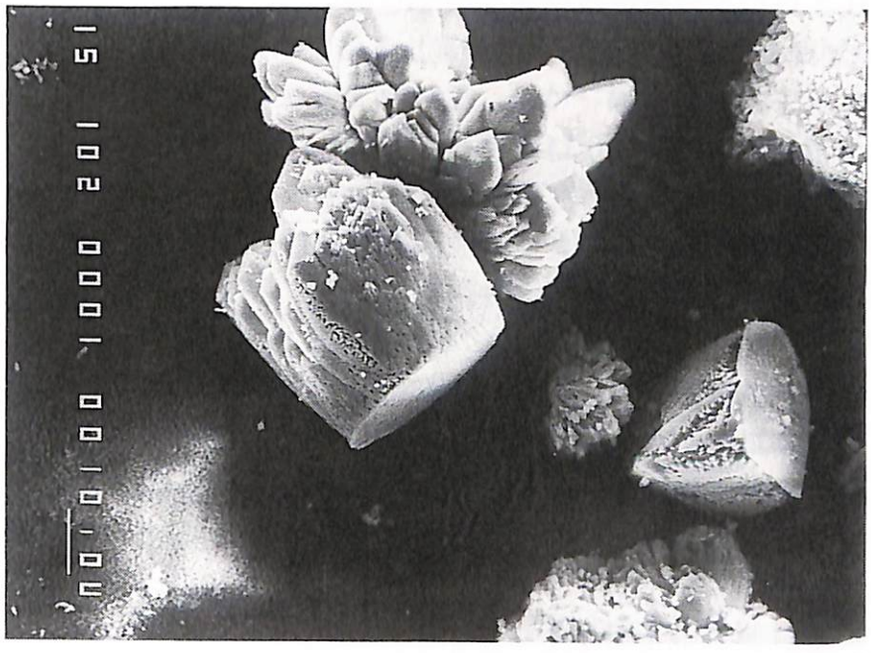


Fig.3-5
沈澱物の SEM 像
カラム：OPC+Al_2O_3
(大)

3-3. 分光分析

水溶液試料中のコロイド粒子の存在を確認するために，190～800nm の波長範囲で吸光度測定を行った。結果として示す吸収スペクトルは純水をリファレンスとしてベースライン補正を行っているが，通水量のバラツキは考慮してないことを断っておく。

実験を開始しておよそ 3 時間後に各カラムから採取した水溶液試料の吸収スペクトルを Fig.3-6 に示す。図より全ての水溶液試料において，350nm，280nm，220nm の付近に吸収ピークが確認できた。実験に用いた Al_2O_3 粉末を純水中に 1 週間以上浸漬してその上澄み液の吸光度を測定した結果（Fig.3-7），上記の 3 つの吸収ピークは確認できなかった。したがってこれらのピークは OPC や SF 由来であることがわかった。

ピークを生じさせる物質の流出挙動を調べるために，OPC のみおよび SF のみの各カラムから一定時間毎に回収した水溶液試料の吸収ピークを測定した。Fig. 3-8 は OPC のみのカラムから，Fig. 3-9 は SF のみのカラムから回収した水溶液試料の吸収ピーク強度変化を示している。測定誤差はベースラインのばらつきから±0.003 であった。誤差を考慮すると，通水時間が長いほど紫外線領域で見られた吸収ピークは減少していき，可視光領域では変化が起きないことがわかった。コロイド粒子が存在している場合は光が散乱される現象が起きると考えられるので，紫外光領域から可視光領域におよぶブロードな吸収が現れると考えられる。しかし観察時間内ではブロードなピークは現れなかった。一般的にコロイド粒子の大きさは 0.01～1μm と言われているが，我々のこれまでの実験ではセメント浸漬液から回収されたコロイド粒子は 0.2μm 以上の大きさを有していた。そこでこれらの経験をふまえて，実験開始初日の水溶液試料を 0.1μm のメンブランフィルターでろ過し，ろ液の吸収スペクトルを測定した。Fig.3-10 に結果を示す。図よりろ液中にも上記の 3 つの吸収ピークが生じる物質が含まれていることがわかった。しかしコロイド粒子はフィルター上に保留されていると考えられる。よってこれらのピークは水溶液中のコロイド粒子に因るものではなく，溶存している成分由来のものである可能性が高いと推察される。尚，500nm 以下に見られるろ過後の吸光度の増加は，フィルターに吸着していたガスや成分がろ液に溶け込んでために起きたと考えられる。

以上のことから分光分析ではコロイド粒子の存在を確認することはできなかった。

3-4. 粒度分布測定

今回の分光分析の結果からは，Al_2O_3 の有無に関わらずコロイド粒子の確認には至らなかった。そこで粒度分布測定装置を用いて試料中のコロイド粒子の存在確認を行った。まず実験開始 3 日目ぐらいまでの水溶液試料をカラムごとに一つにまとめた。それを 3 日間静置した後，シリンジを用いて試料溶液の中間層を採取して粒度分布を測定した。しかし全ての試料（OPC, OPC+Al_2O_3（大），OPC+Al_2O_3（小），SF, SF+Al_2O_3（大））において，濃度が低すぎたために 0.03～700μm の粒径を持つ物質の存在を確認できなかった。このことから水溶液試料中にコロイド粒子が含まれている場合，測定限界 5ppm（p. 29 参照）以下 の濃度で存在していることが予想される。

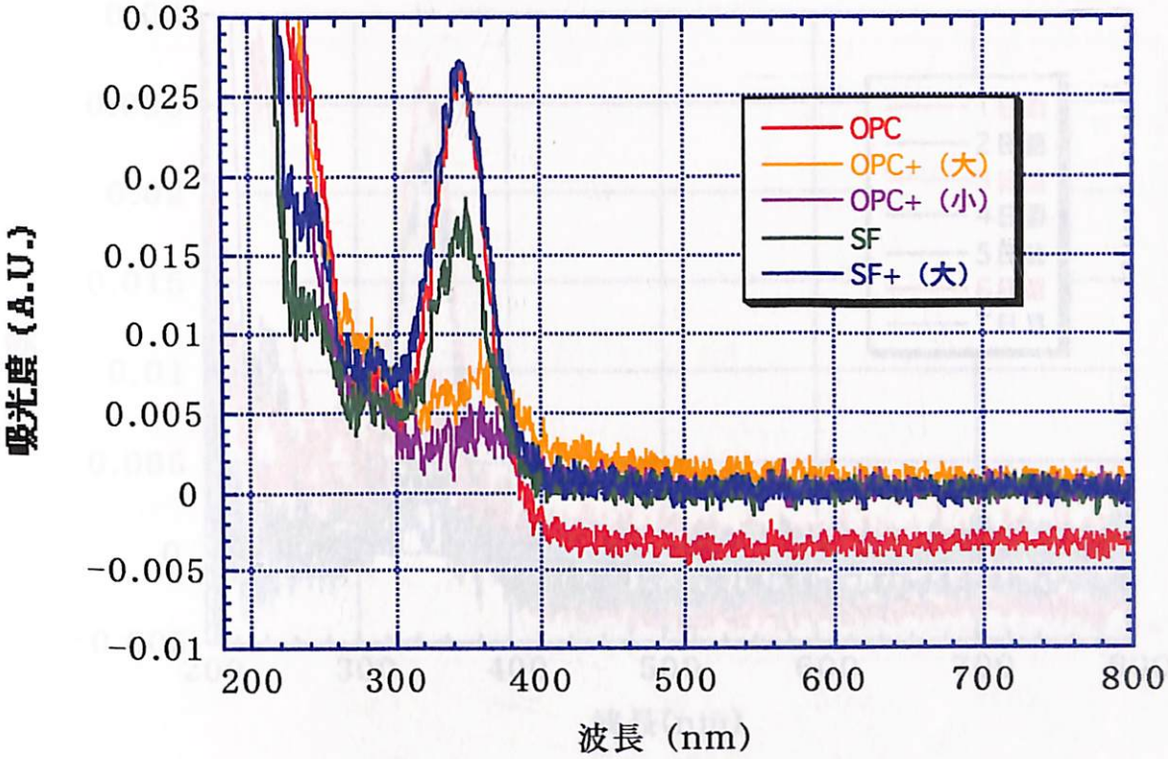


Fig.3-6　各カラムから採取した水溶液試料の吸収スペクトル

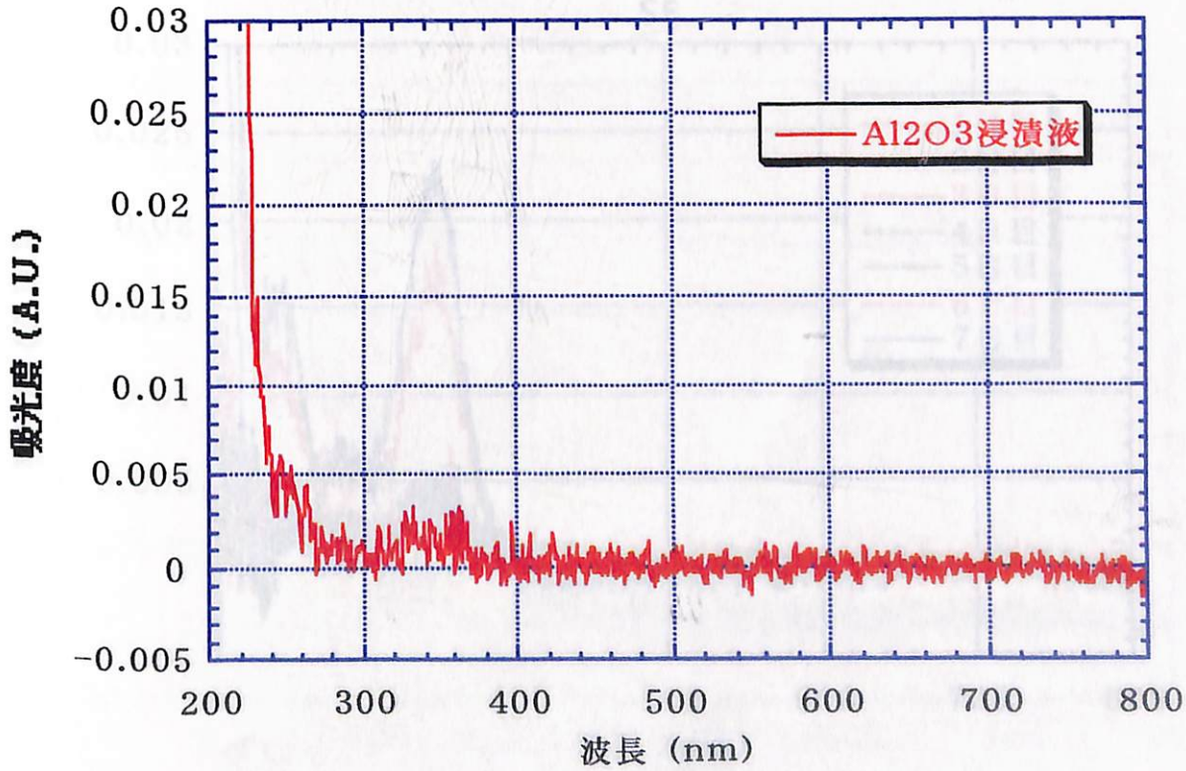


Fig.3-7　Al_2O_3 浸漬液の吸収スペクトル

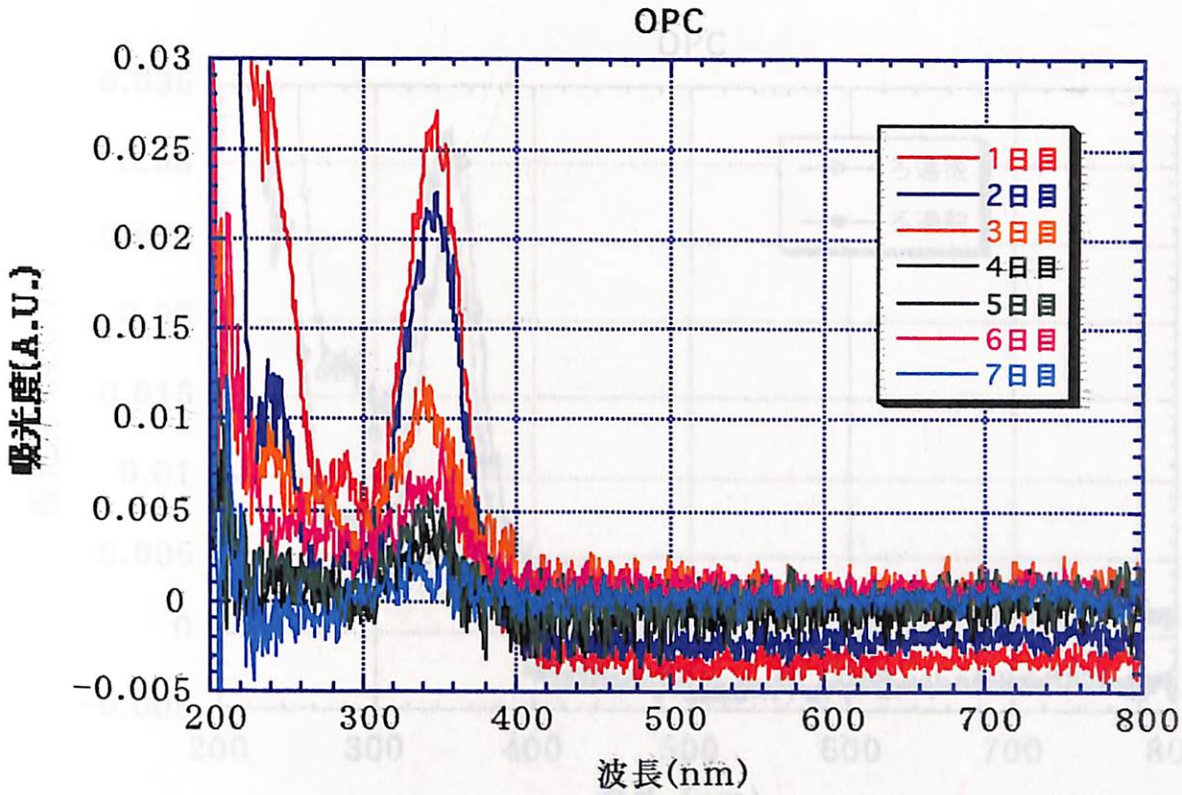


Fig.3-8　OPC のみのカラムから採取した水溶液試料の吸収スペクトル経時変化

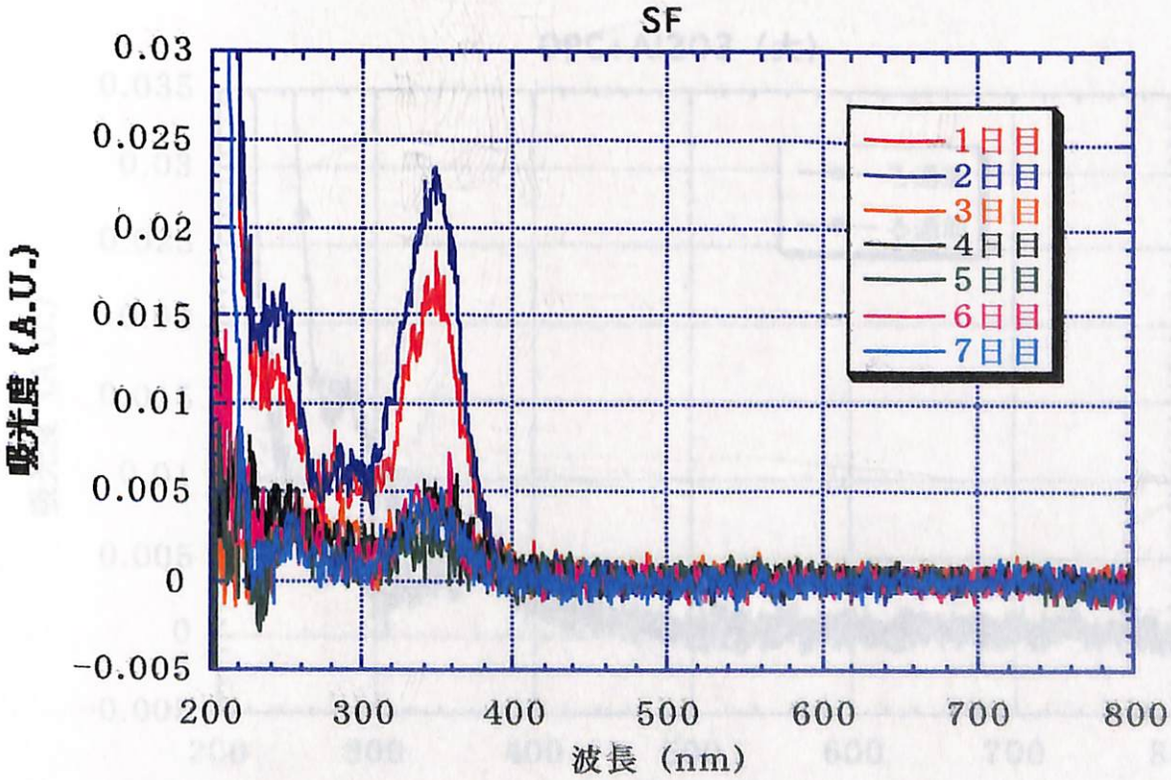


Fig.3-9　SF のみのカラムから採取した水溶液試料の吸収スペクトル経時変化

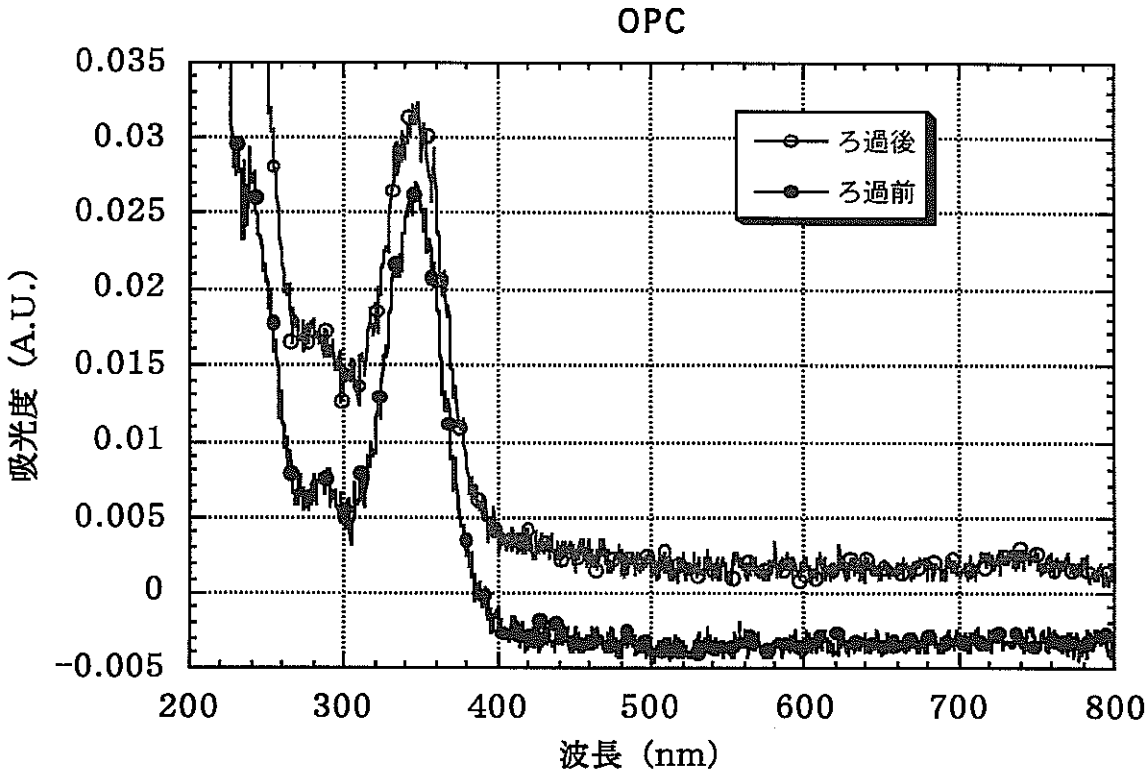


Fig.3-10a　OPC のみのろ過前・後の吸収スペクトル

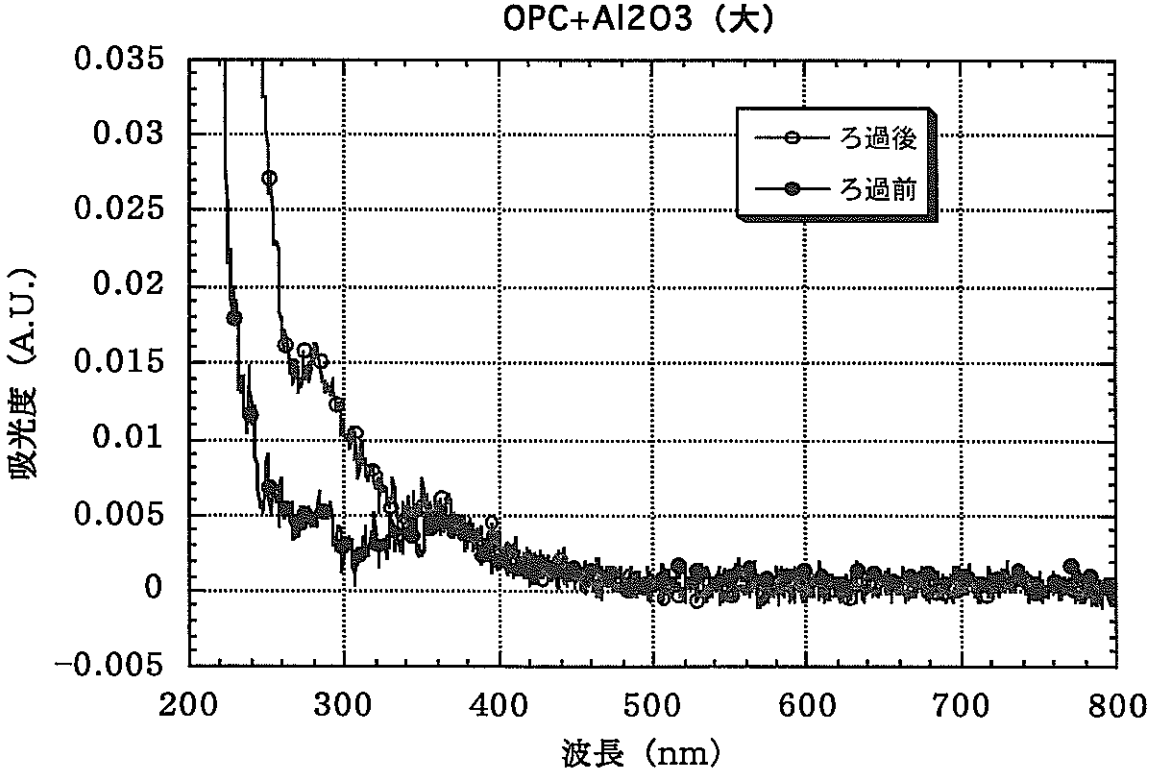


Fig.3-10b　OPC+Al_2O_3（大）のろ過前・後の吸収スペクトル

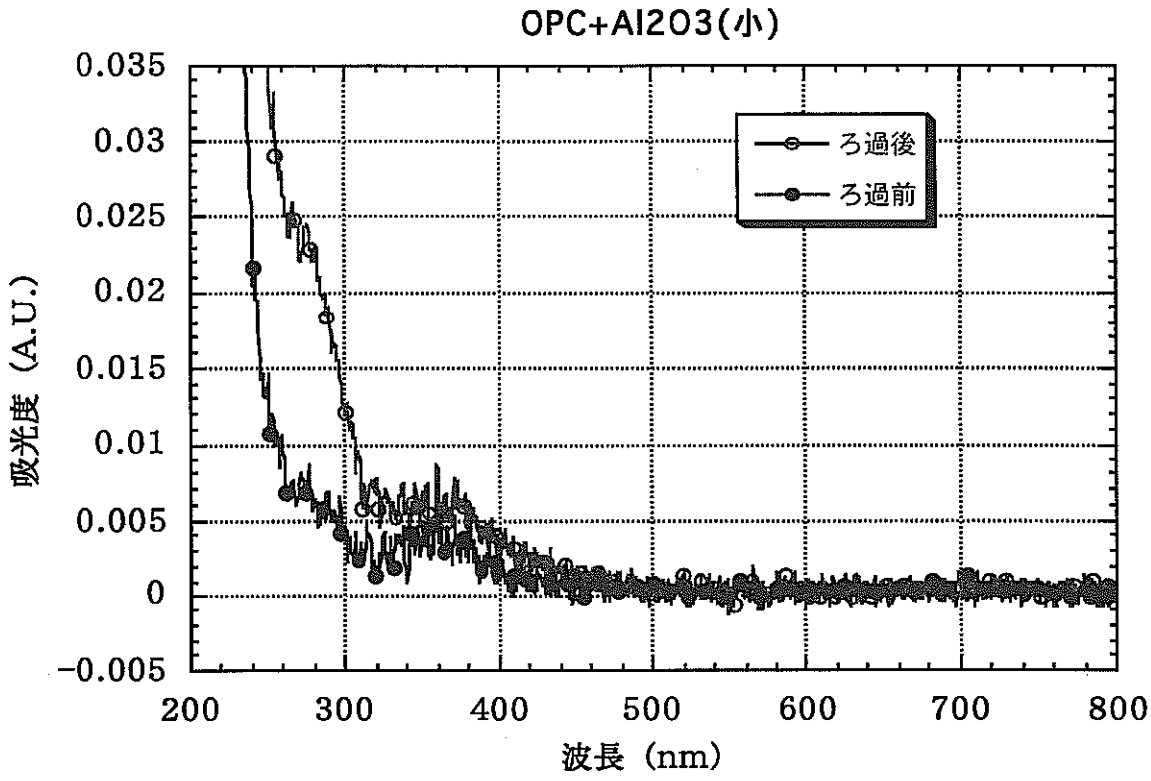


Fig.3-10c　OPC+Al_2O_3（小）のろ過前・後の吸収スペクトル

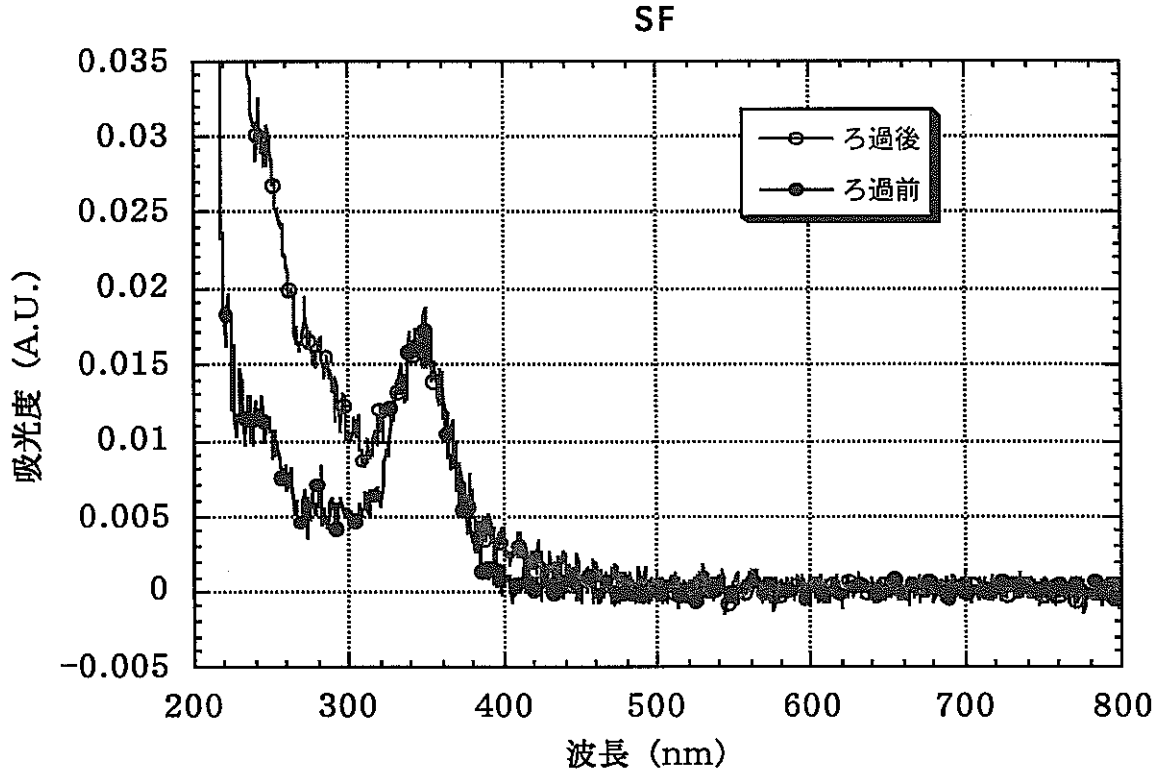


Fig.3-10d　SF のろ過前・後の吸収スペクトル

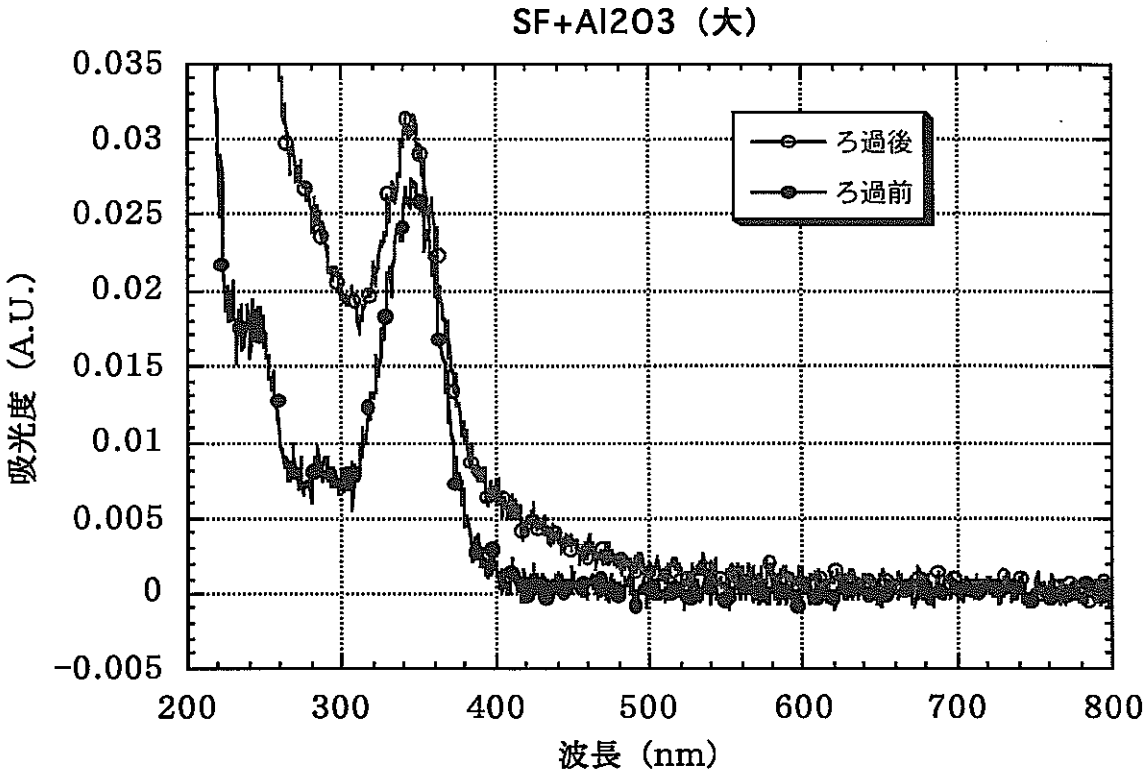


Fig.3-10e　SF+Al_2O_3（大）のろ過前・後の吸収スペクトル

3-5. ICP分析

視覚的観察により流路内の Al_2O_3 粉末の有無やセメントの種類によって浮遊物と沈澱物の量や形状に違いがあることがわかった。また分光分析により3つの吸収ピークが確認できるが，それらは水溶液試料中に溶存している成分が原因と考えられるた。そこでそれぞれのカラムから回収した水溶液試料に含まれるSi, S, Al, Caの濃度をICP分析により比較した。濃度の計算は，各イオンを既知量含む標準試料の発光強度から元素ごとに検量線を作成し，それに水溶液試料から得られた発光強度をフィッティングして求めた。Si, S, Alの濃度比較をFig.3-11aに示す。Siについては，OPCの入っているカラムからはほぼ0ppmであるという結果になった。しかしSiが0ppmの標準試料から得られた発光強度スペクトルと水溶液試料の発光強度スペクトルを比較すると1/30～1/20の強度が測定されていた（Fig.3-12）。したがってOPCが充填されているカラムから回収した水溶液試料中にSiが0でないことはわかった。一方，SFの入っているカラムからは約2ppm検出できた。SとAlに関しては，カラム充填物の違いによる明確な違いは見られなかった。Caの濃度比較をFig.3-11bに示す。全てのカラムにおいて一番高濃度に存在していた。またOPCのほうがSFよりもCa濃度が高かった。これらの結果は3ヶ月間OPC及びSFを浸漬した溶液の元素濃度の傾向と一致した。

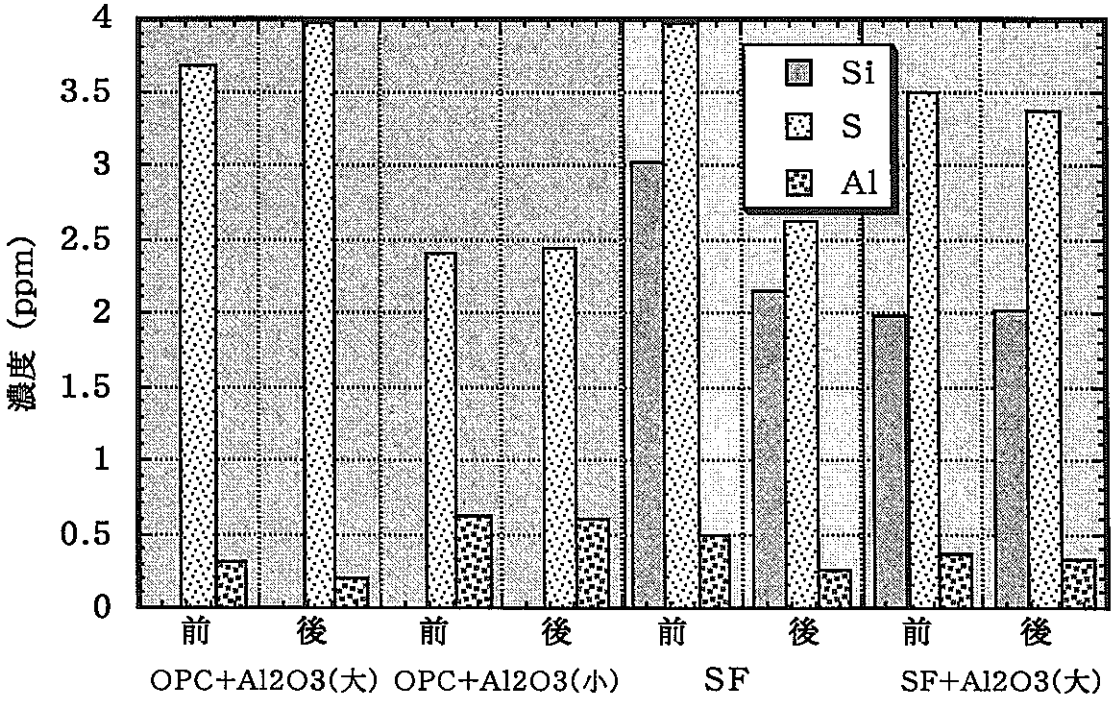


Fig.3-11a　ろ過前・後における各試料中のSi, S, Al濃度の比較

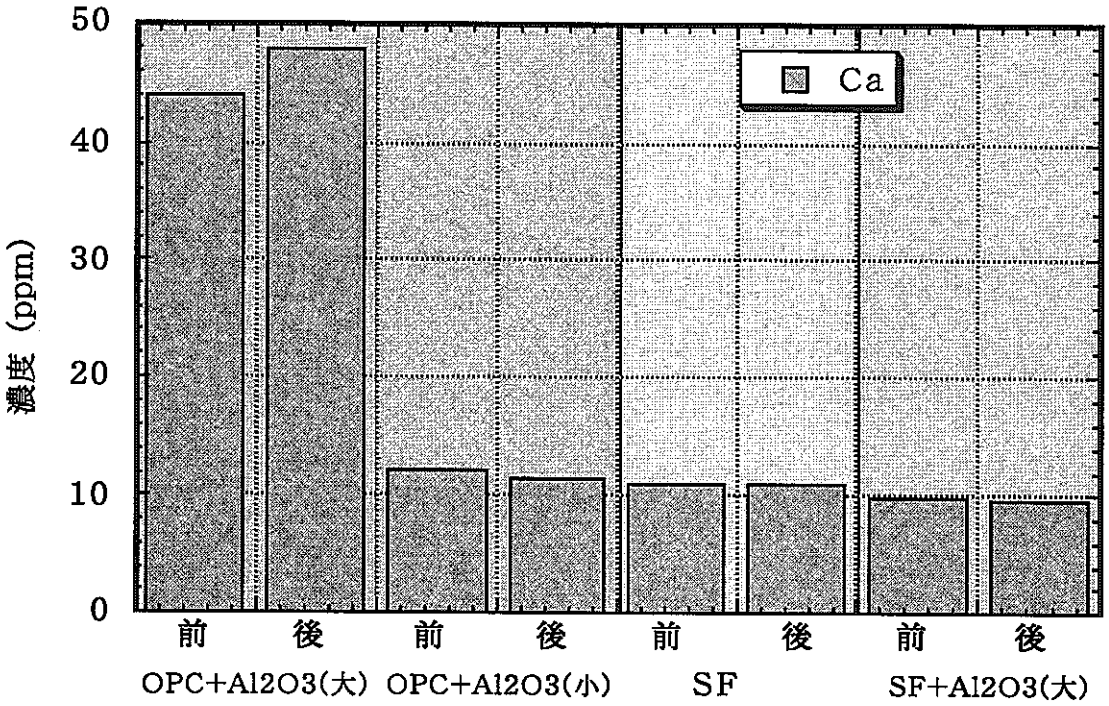


Fig.3-11b　ろ過前・後における各試料中の Ca 濃度の比較

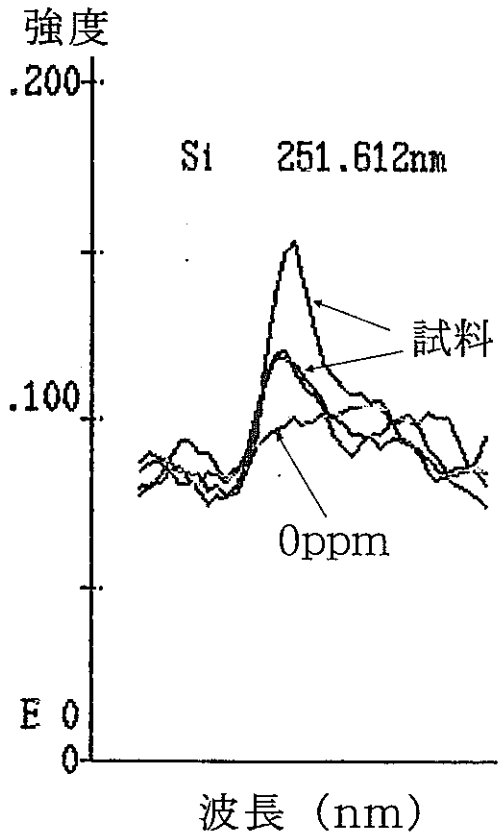


Fig.3-12　Si の発光強度スペクトル（試料は OPC）

3-6. 水溶液試料のSEM観察

分光分析や粒度分布測定ではコロイドの検出が出来なかったので，ろ過する際に使用した0.1μmのメンブランフィルターのSEM観察を行った。またろ過した液をメンブランフィルターに滴下して，ろ液のSEM観察も行った。

OPC+Al_2O_3（大）およびOPC+Al_2O_3（小）のろ液のSEM像をFig.3-13およびFig.3-14に示す。どちらのフィルター上にも一辺が5μmぐらいの立方体状の結晶が多数観察される領域が頻繁に存在した。結晶の形状からこれらは$CaCO_3$と考えられる。大きさ的にはメンブランフィルターを通過出来ないことは明らかなので，ろ液中に溶存していたカルシウムと空気中の炭酸ガスの反応により生成したと推察される。

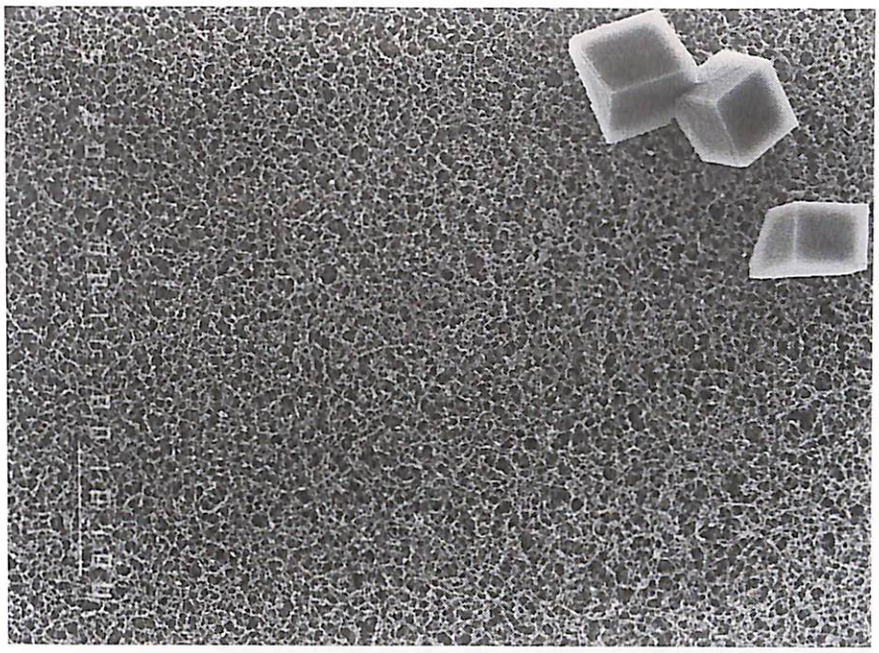
Fig. 15(a)および15(b)にOPC+Al_2O_3（大）の濾過に使用したフィルター（0.1μm）のSEM像を示す。立方体状のもの（一辺が5μm以下）と丸くてフィルターに貼付いている様なもの（直径が5μm以下）が観察できた。Fig.3-13の結果から試料中にカルシウムが溶存していると考えられるので，立方体状のものはろ過中にフィルターに付着した溶存カルシウムが乾燥中に大気中の炭酸ガスと接触して生成した$CaCO_3$であると考えられる。後者の丸いものはコロイド粒子の可能性がある。

Fig.3-16(a)およびFig.3-16(b)にOPC+Al_2O_3（小）の濾過に使用したフィルター（0.1μm）のSEM像を示す。丸くてフィルター上に貼付いているものが多数観察でき，これらはコロイド粒子と考えられる。平均的な直径は5μmであった。

SFのみおよびSF+Al_2O_3（大）のろ液のSEM像をFig.3-17およびFig.3-18に示す。SFのみの場合はかなり広範囲にわたって走査した結果，立方体状のものを2個見つけることができた。そのうちの1個が写真に写っている。形状と大きさから考えてろ過中，もしくはろ過後に生成した$CaCO_3$と考えられる。SF+Al_2O_3（大）のろ液では，かなり広範囲にわたって走査した結果，Fig.3-18に撮影されたような物が数個見つけることができた。4～6μmの大きさを有しており，形状的にはコロイド粒子のように見える。しかし数μmオーダーであればろ過膜上に保留されるはずなので，これらは乾燥中に混入もしくはろ液を滴下したフィルター上についていたゴミのようなものであると考えられる。OPCセメントの入ったカラムから回収した試料のろ液には$CaCO_3$がと考えられる立方体状のものが数多く観察されたが，SFの入ったカラムから採取した試料のろ液にはほとんど見ることが出来なかった。

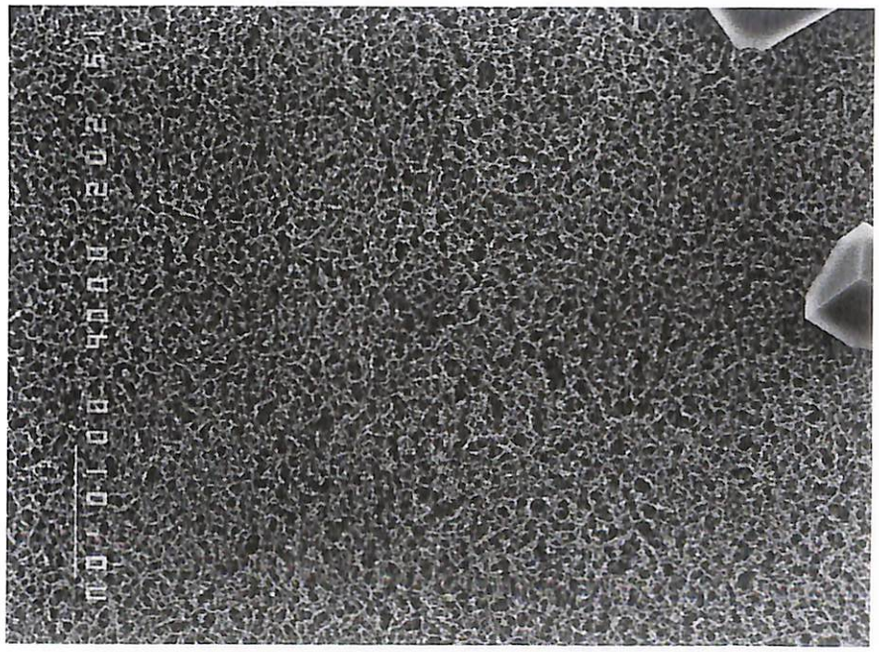
Fig.3-19にSFのみの濾過に使用したフィルター（0.1μm）のSEM像を示す。楕円形もしくは円形と四角形のものが観察できた。四角形のものはこれまで何度も見てきた$CaCO_3$と考えられる。楕円形の物質はコロイド粒子の可能性がある。

Figs.3-20(a), 20(b)にSF+Al_2O_3（大）の濾過に使用したフィルター（0.1μm）のSEM像を示す。およそ5×5mm^2の範囲を走査したが，見つけることが出来たのはFig.3-20の2つの粒子だけであった。大きさは数μmであり，コロイド粒子と考えられる。



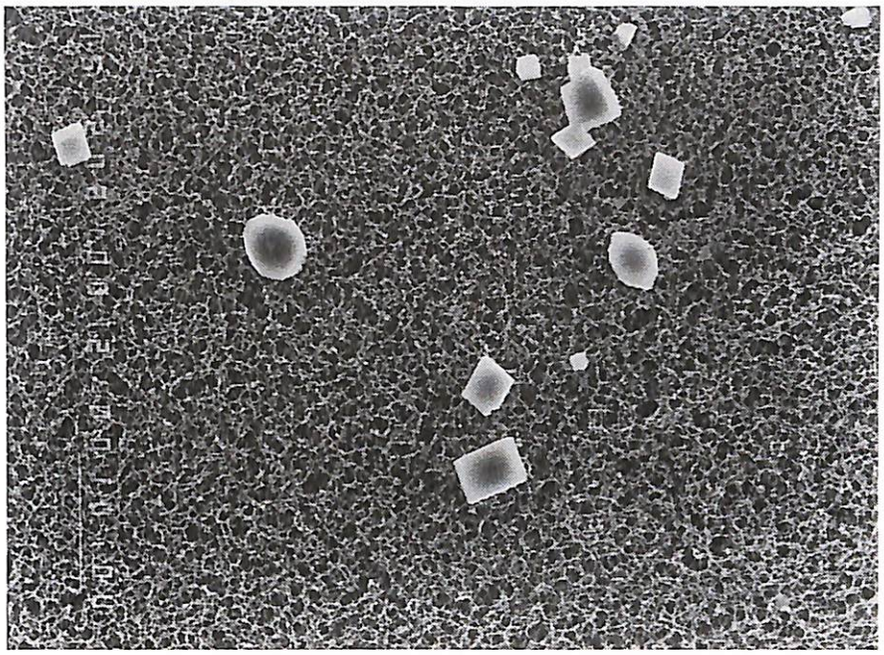
10 μm

Fig.3-13　ろ液の SEM 像　　（カラム：OPC+Al_2O_3(大)）



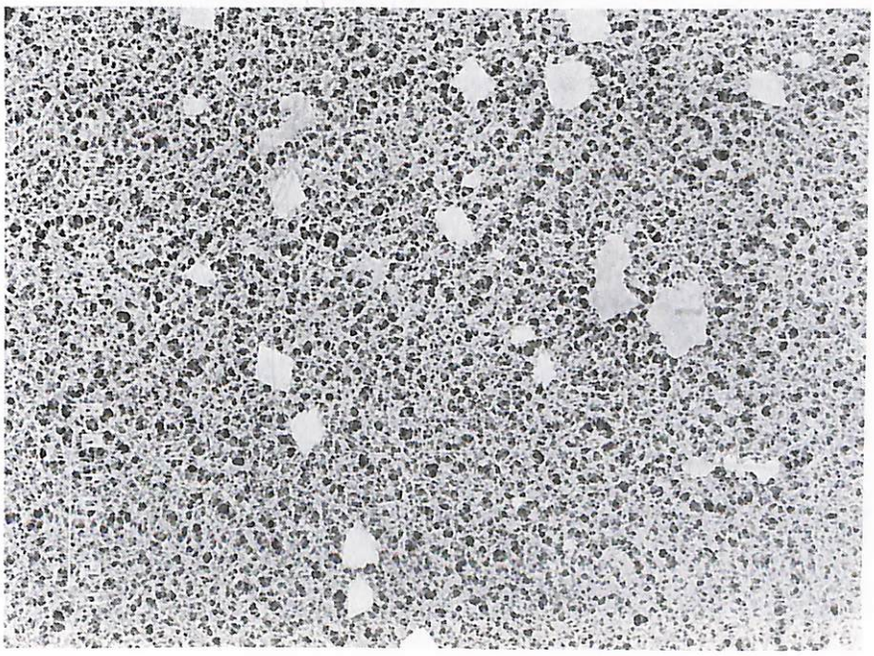
10 μm

Fig.3-14　ろ液の SEM 像　（カラム：OPC+Al_2O_3(小)）



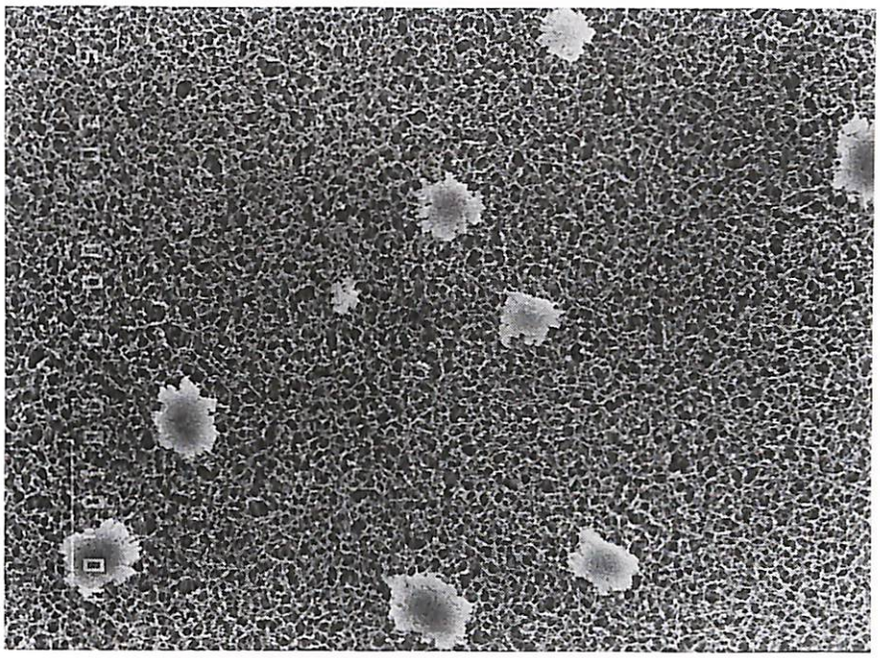
10 μm

Fig.3-15 (a)　濾過膜の SEM 像　（カラム：OPC+Al_2O_3(大)）



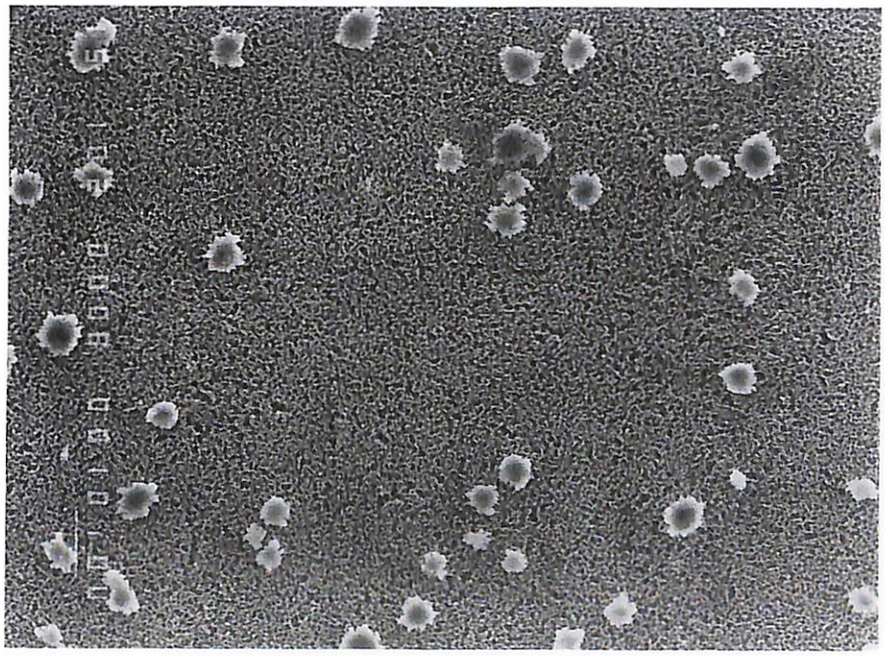
10 μm

Fig.3-15 (b)　濾過膜の SEM 像　（カラム：OPC+Al_2O_3(大)）



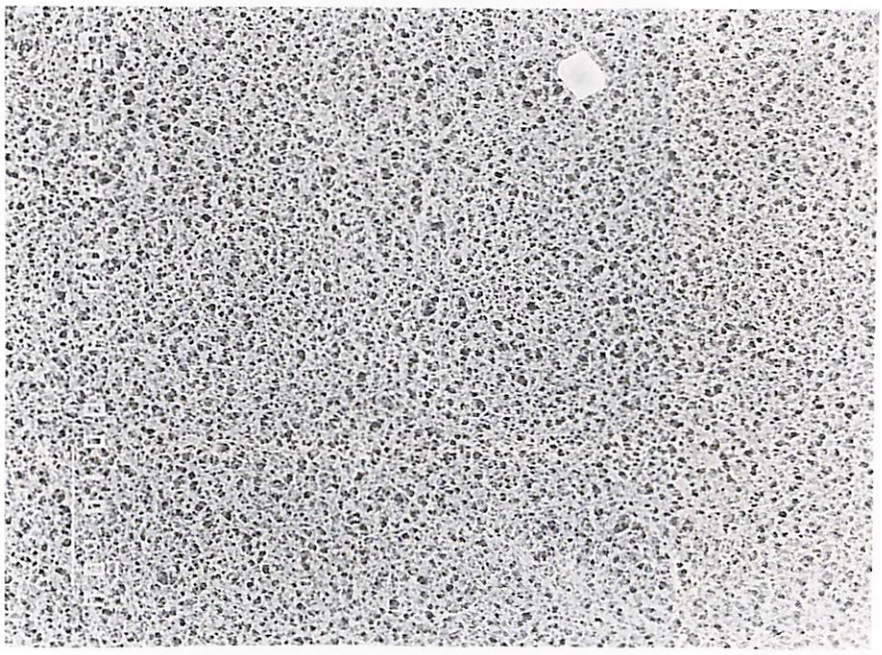
10 μm

Fig.3-16 (a)　濾過膜の SEM 像　（カラム：OPC+Al_2O_3(小)）



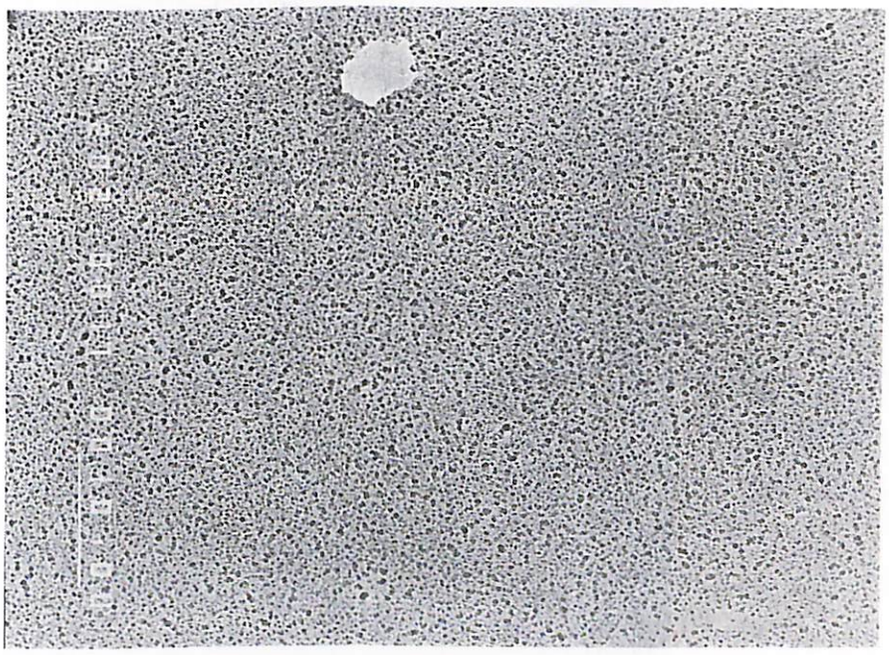
10 μm

Fig.3-16 (b)　濾過膜の SEM 像　（カラム：OPC+Al_2O_3(小)）



10 μm

Fig.3-17　ろ液の SEM 像　（カラム：SF のみ）



10 μm

Fig.3-18　ろ液の SEM 像　（カラム：SF+Al_2O_3(大)）

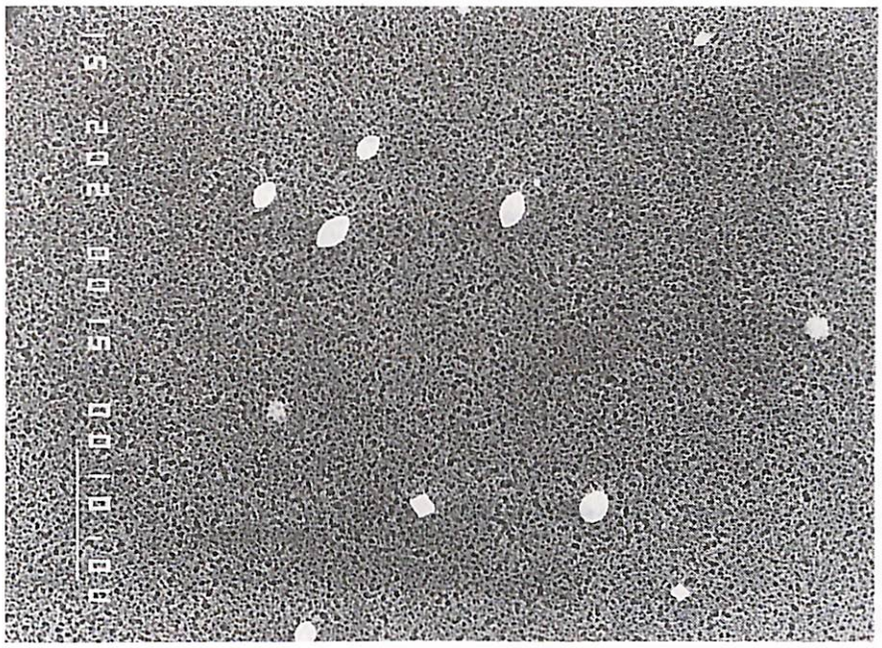


Fig.3-19
濾過膜の SEM 像
（カラム：SF のみ）

10 μm

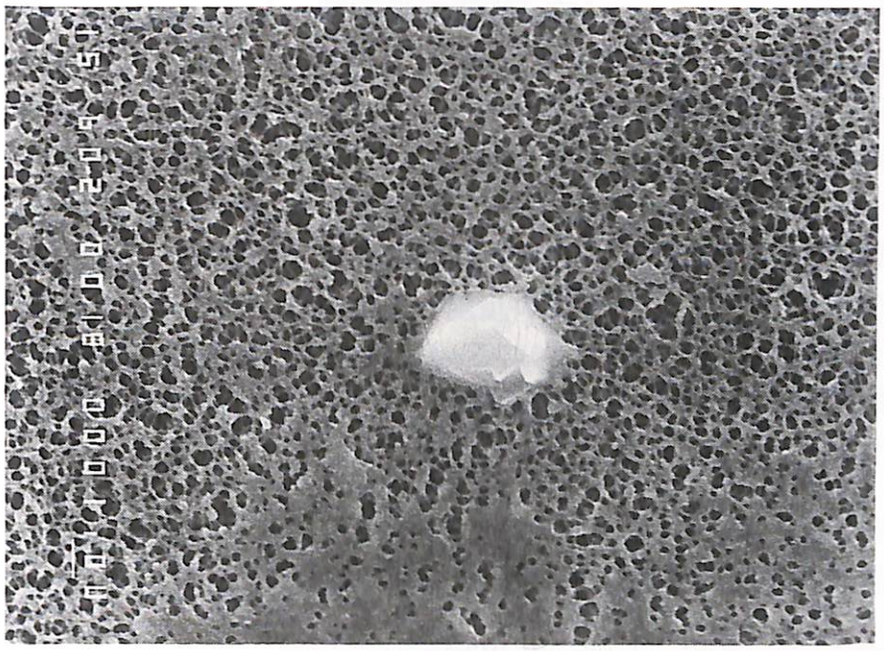


Fig.3-20 (a)
濾過膜の SEM 像
（カラム：SF+Al_2O_3(大)）

1 μm

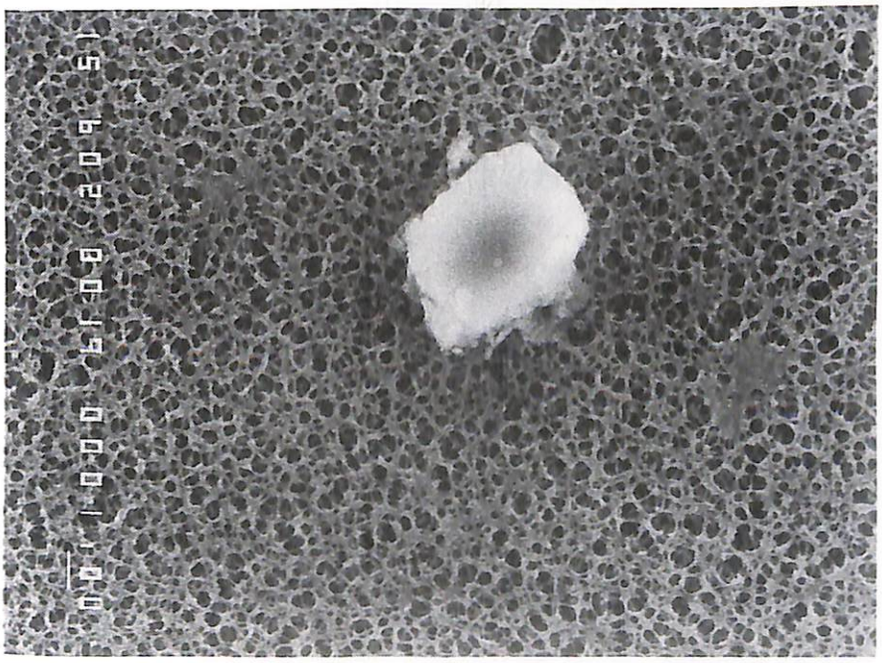


Fig.3-20 (b)
濾過膜の SEM 像
（カラム：SF+Al_2O_3(大)）

1 μm

3-7. コロイド粒子濃度の通水積算量変化

水溶液試料を濾過した濾過膜上をSEM観察したところ，コロイド粒子が存在していることが確認できた（3-6. 参照）。そこで，OPC，OPC+Al_2O_3（大），SF，SF+Al_2O_3（大）の4種類の試料について通水積算量変化に伴うコロイド粒子濃度変化を求めることにした。

実験手順はp. 36で述べている通りであるが，再度簡単に記す。まず，粉砕したセメントやAl_2O_3粉末を充填したカラムに，下流側から純水を入れて2回洗浄作業を行った。洗浄後，純水がカラム上流まで到達したら配管をつなぎ変えて上流から純水を通水出来るようにした。配管を開けて通水を開始した時点で実験を開始（通水積算量0）とし，これ以降カラム下流から出てきた水溶液試料を適宜採取して約24時間静置後，中間層5mlを0.1μmフィルターで濾過した。濾過膜は乾燥後SEM観察を行い，1枚のフィルターにつき4～8ヶ所写真に撮影した。

コロイド粒子の濃度は以下のように求めた。各写真に写っているフィルターの面積とその上に付着しているコロイド粒子の数を数えた。ただし立方体状の$CaCO_3$と考えられる粒子は乾燥中に試料に溶解していたカルシウムと二酸化炭素が反応して出来た可能性があるので計数の際に除外した。それをフィルターごとに合計して，観察面積（Sμm^2）とコロイド粒子の数（N個）を求めた。また濾紙の有効面積を測定したところ$3.8\times10^8 \mu m^2$であった。濾過の際5mlの水溶液試料を使用したので，フィルター上に水溶液試料中に含まれているコロイド粒子が平均的に付着していると仮定すれば，水溶液試料中のコロイド粒子の濃度N_0（個/ml）は次式で求まる。

$$N_0 = N \times \frac{3.8\times10^8}{S} \times \frac{1}{5} \quad [個/ml]$$

Fig. 3-21（(a) OPC (b) OPC+Al_2O_3（大） (c) SF (d) SF+Al_2O_3（大））に結果を示す。尚，実験開始前の洗浄に使用した純水の量は（a）と（c）で約$1.42\times10^4 mm^3$，（b）と（d）で約$1.19\times10^4 mm^3$であった。

図より，全ての試料において実験中常に，約10^4～10^5個/mlのコロイド粒子が放出していたことが分かった。

さらに低アルカリセメントの場合，アルミナ充填層が存在することでコロイド粒子の移行が抑制された。また通水積算量が増えるほど，各試料のコロイド粒子濃度は減少傾向を示した。

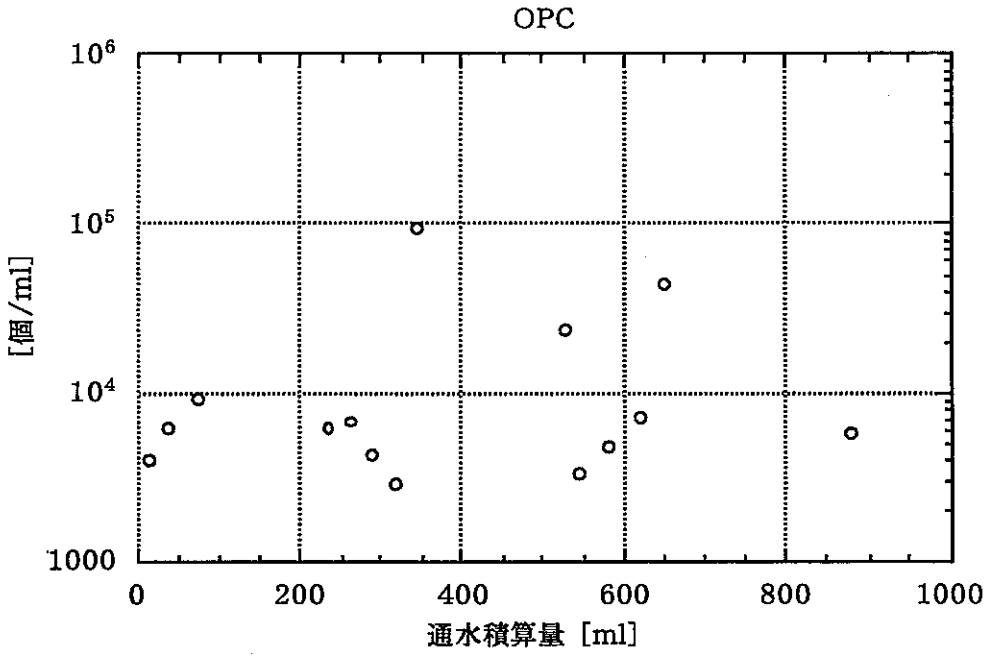


Fig. 3-21 (a)　OPC カラムから流出したコロイド濃度
(洗浄水量：約 $1.42\times10^4 mm^3$)

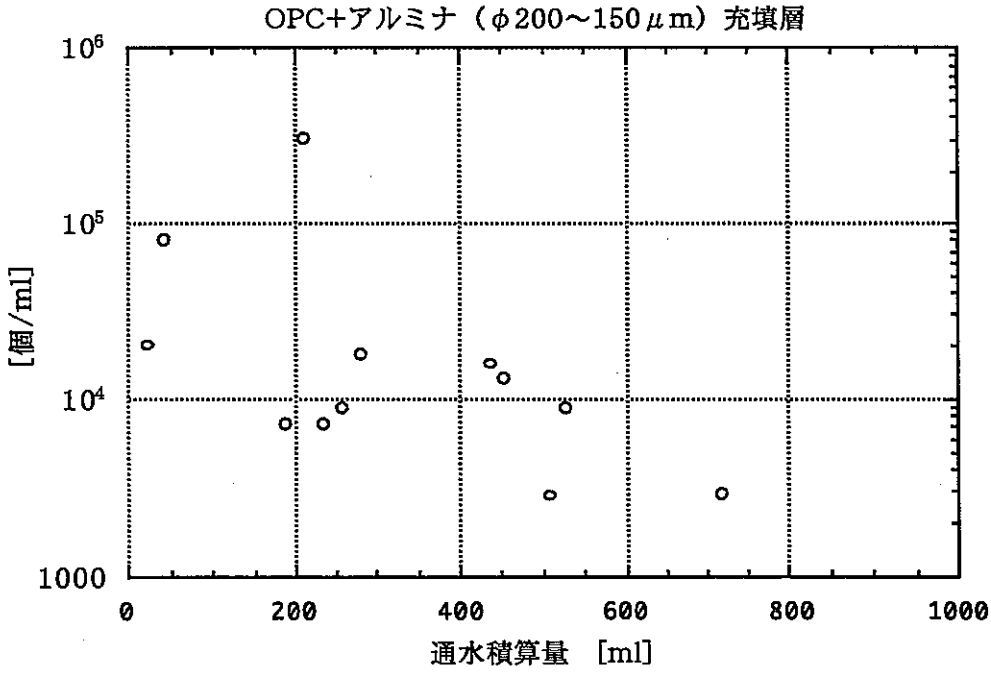


Fig. 3-21 (b)　OPC+Al_2O_3（大）カラムから流出したコロイド濃度
(洗浄水量：約 $1.19\times10^4 mm^3$)

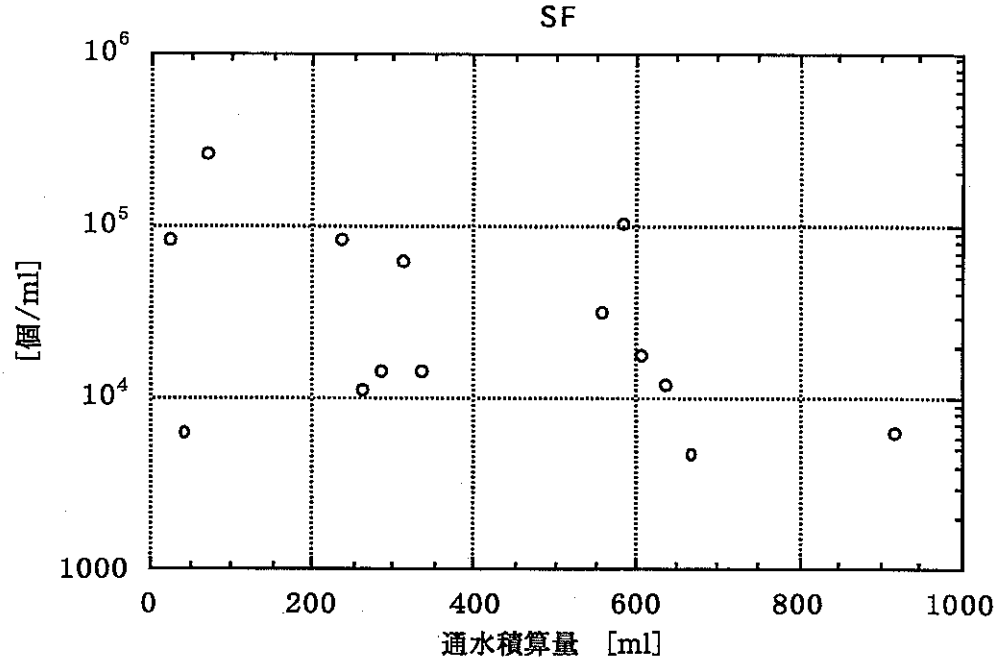


Fig. 3-21 (c)　SF カラムから流出したコロイド濃度
(洗浄水量：約 $1.42\times10^4 mm^3$)

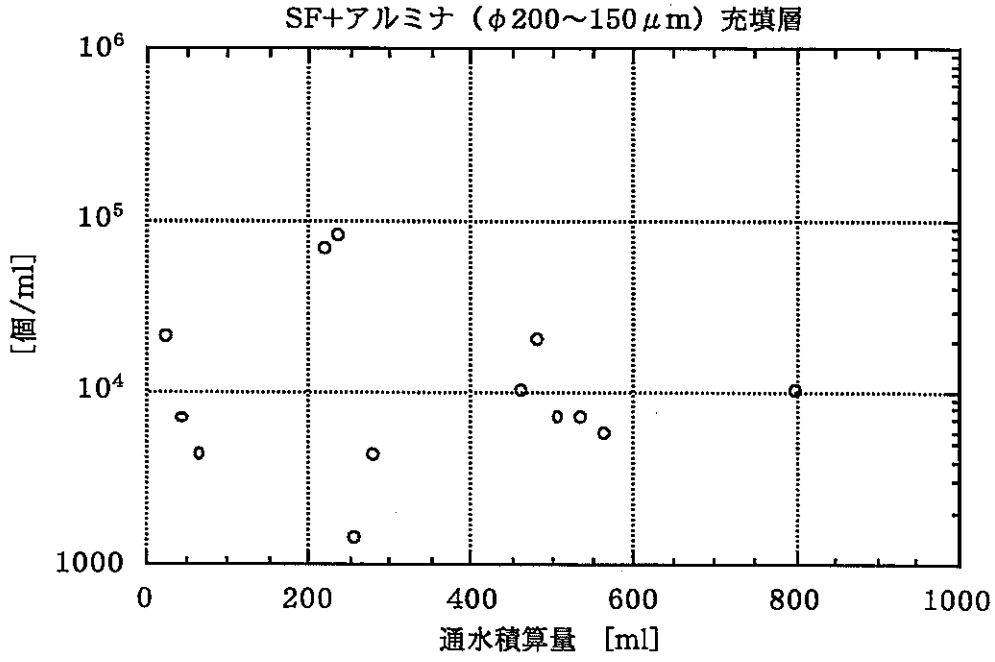


Fig. 3-21 (d)　SF+Al_2O_3（大）カラムから流出したコロイド濃度
(洗浄水量：約 $1.19\times10^4 mm^3$)

4. 考察

流出したコロイド粒子の確認ということで，数種類の分析方法を用いて検出を試みた。

OPC の入ったカラムから回収した水溶液試料中には，浮遊物と沈澱物が大量に存在していた。浮遊物を SEM で観察すると核となる立方体上の部分と核から花弁状に成長している部分を観察することが出来た。また沈澱物も立方体状のものがほとんどでその形状などから $CaCO_3$ が主体であると考えられた。これらの浮遊物や沈殿物は大きさは試料採集後に生成しており，このような物体を形成する成分は試料中に溶存していたとはずである。さらに OPC+Al_2O_3（大）のカラムから回収した浮遊物や沈澱物のを観察すると OPC みの場合と比べて形状が異なっていた。これは Al_2O_3 が流路内に存在することで，セメントから溶解した成分のどれかがが Al_2O_3 に吸着してその濃度が減少するためではないかと考えられる。

SF の入ったカラムから回収した水溶液試料中には浮遊物や沈澱物が少ないことから，核となる成分の Ca 濃度が小さいと考えられる。水溶液試料のろ過膜やろ液の SEM 観察からも，Ca によると考えられる立方体状の物質は OPC の入ったカラムから回収した水溶液試料中の方が明らかに多かった。この点からも OPC のほうが SF よりも Ca 濃度が大きいことが示唆されている。そして ICP 分析（Fig.3-11b）によりこれらの推察を支持する結果が得られた。

分光分析を行うと紫外線領域に 3 つの吸収ピークが確認できた（Fig.3-6）。これらがセメント由来のピークであることを，Al_2O_3 浸漬液の分光分析（Fig.3-7）と比較することにより確認できた。しかし，コロイド粒子が十分保留されると考えられる 0.1μm フィルターで試料をろ過したろ液からもこれらのピークが確認できた（Fig.3-10）。したがって，コロイド粒子ではなく溶存している成分，例えばイオン等，に起因する吸収ピークではないと考えられる。レーザー回折式粒度分測定では，十分な吸光度が得られず粒子を検出できなかった。そのためコロイド粒子は存在しない，もしくは測定限界 5ppm 以下であると考えられた。濃度が低すぎてコロイド粒子の検出ができなかった。

しかし，SEM を用いて各試料をろ過したフィルターを観察すると約 5μm の大きさを有するコロイド粒子が観察できた。そこで SEM 観察を用いて通水積算量とコロイド粒子濃度の変化について調べた。観察面積やろ過した液量等を考慮して試料中のコロイド粒子の濃度を算出したところ，実験中はほぼ 10^3～10^5 個/ml のコロイド粒子が流出・移行しているという結果が得られた。低アルカリセメント試料において，アルミナ充填層が無い場合は 10^4～10^5 個/ml が観察されたのに対して，アルミナ充填層がある場合は 10^3～10^4 個/ml であった。従って低アルカリセメントから流出したコロイド粒子に対して，アルミナ充填層による一部移行阻止の効果が観察できた。OPC は優位な差となって現れなかった。一般的に地下水中には 10^5～10^{14} 個/ml のコロイド粒子が含まれていると言われており [1]、本実験で得られた値はほとんどの観察時点でその値を下回っていることが分かり，セメントから流出・移行するコロイド粒子の数は少ないと言える。

今回用いたアルミナはコロイド粒子に比べて 30～50 倍も粒径が大きいものであり，

より粒径の小さなアルミナ粉末を用いれば，バリア効果が顕著に現れてくる可能性がある。

より精度よくコロイド濃度を求めるために考慮しなくてはならない点として以下のようなことが挙げられる。現在の実験システムにおいてはクランプで通水量の調整を行っているが，これが非常に不安定でありしばしば変化してしまう。そのため全てのカラムにおいて常に等量の通水を出来るようにすることで，パラメータの少ないデータが得られ考察しやすくなると推察できる。またSEM写真を用いてコロイドの計数を行っているが，フィルターの有効面積$3.8\times10^{8}\mu m^{2}$に対して，観察面積はおよそ5.0×10^{4}～$2.0\times10^{5}\mu m^{2}$であり非常に狭いエリアの観測で平均化していることも誤差を生む要因と考えられる。

5. 結論

セメントペーストから流出したコロイド粒子の移行挙動について，移行バリア材の模擬物質に粒径の異なる2種類のアルミナ粉末を用いて実験を行った。その結果以下の事柄が分かった。

1）回収した水溶液試料中には，沈澱物や浮遊物が出現した。これらは$CaCO_3$を主成分とすると考えられる。

2）水溶液試料の分光分析では3つの吸収ピークが現れた。それらはセメント由来ではあるが，コロイド粒子によるものではないことが分かった。

3）粒度分布測定により，コロイド粒子濃度が5ppm以下であることがわかった。

4）SEM観察により，純水が流れている状態の中に置かれているセメントペースト（OPCおよび低アルカリセメント）から10^3～10^5個/mlのコロイド粒子の放出・移行が確認できた。一般的な地下水中のコロイド濃度は10^5～10^{14}個/mlであり，セメントペーストから流出・移行するコロイド粒子の濃度は低いことが分かった。

5）200～150μmのアルミナ粉末充填層により低アルカリセメントから流出したコロイド粒子の移行が一部阻止された。

第４章　結論

昨年度行われたOPCや低アルカリセメントを浸漬した溶液中での微粒子放出の再現性の確認実験を行った。さらにそれぞれのセメントペーストが流水に接触している場合のコロイド粒子の流出および移行挙動について実験を行った。その結果，以下のことが明らかとなった。

1）浸漬液を孔径の異なったフィルターで濾過し，濾過に使用したフィルター上をSEM観察した結果，$CaCO_3$，シリカヒューム，ゲル化したシリカやC-S-Hと推察できる様々な物体を確認することが出来た。限外濾過のフィルター上にはコロイド粒子と考えられる0.2μm以下の粒子の存在が多数確認できた。これらの粒子は$CaCO_3$コロイドやシリカコロイドであると考えられる。したがって昨年度の結果を支持する結果が得られ，再現性を確認できた。

2）SEM観察により，純水が流れている状態の中に置かれているセメントペースト（OPCおよび低アルカリセメント）からコロイド粒子の流出・移行が確認できた。その濃度は10^3～10^5個/mlであり，ほとんどの観察時点において，一般的な地下水中のコロイド粒子濃度（10^5～10^{14}個/ml）よりも低い値となった。

3）粒径200～150μmのアルミナ充填層は，低アルカリセメントペーストから流出したコロイド粒子に対してある程度の移行バリア効果を示した。

参考文献

[1] J.I.Kim, Actinide Colloid Generation in Groundwater, Radiochimica Acta, Vol.52/53, pp.71-81 (1991).