

低アルカリ性セメント (HFSC) 硬化体
浸出液の pH 低下挙動に関する研究
- HFSC のポゾラン反応を考慮したモデル化 -
(研究報告)

2005 年 9 月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

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村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122(代表)
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries 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)
2005

低アルカリ性セメント (HFSC)硬化体浸出液の pH 低下挙動に関する研究
- HFSC のポゾラン反応を考慮したモデル化 -

(研究報告)

吉田 泰*, 三原 守弘**

要 旨

セメントやコンクリートとの反応溶液の高アルカリ化を抑制するために、普通ポルトランドセメントにポゾラン材料を添加した低アルカリ性セメントの開発が行われている。低アルカリ性セメントは、ポゾラン材料より溶出する Si により、高アルカリ性を示す普通ポルトランドセメントからの Ca イオンを CSH ゲルの生成反応により消費し、反応溶液の低アルカリ化を達成するものである。

本研究では、低アルカリ性セメントと水との反応により得られる溶液組成を予測するための、解析モデルの作成を行った。解析モデルでは、セメント水和反応生成物の平衡反応と、ポゾラン材料であるシリカフュームの溶解速度式を考慮している。シリカフュームの溶解速度式は、浸漬試験結果をもとに導出した。

低アルカリ性セメントを水に浸漬させた試験結果と、本解析モデルとの比較の結果、pH が 12.5 から 11.5 までの領域においては、計算値は測定値を再現できることがわかった。一方、pH が 11.5 を下回る領域においては、測定値の pH はなだらかに減少するのに対し、計算値の pH が急激に低下した。これは、C/S 比が 1.0 より小さい CSH ゲルの反応に対するモデル化に問題があるためと考えられ、今後、CSH ゲル固溶体の中間 / 端成分の検討や、CSH ゲルの溶解 / 沈殿に関する反応速度について検討が必要であると考えられる。

* 株式会社 NESI

** 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分材料研究グループ

The Study on the pH Behavior of the HFSC Leached Solution
- The development of model considering the pozzolanic reaction -

(Research Document)

YOSHIDA, Yasushi*, MIHARA Morihiro **

Abstract

The development of low alkalinity cement (high fly-ash contained silica-fume cement, HFSC) has been carried out in JNC. Low alkalinity for this cement is achieved by adding pozzolan materials to ordinary portland cement and Ca ion attributed to high alkalinity is consumed by forming CSH gel.

This report shows the calculation model to predict the composition for HFSC reacted solution which considers cement mineral dissolution / precipitation as equilibrium reactions and dissolution for pozzolan material as a kinetic reaction. The dissolution kinetic equation for pozzolan material is also derived from leaching experiment.

This calculation model is applied to the leaching experiment where powdered HFSC was reacted with distilled water. As a result of comparison between calculation and experimental measurement at the early stage for leaching the tendency for pH, pH decrease from 12.5 to 11.5 drastically, could be interpreted by this calculation model, however, after this drastic pH decreasing pH predicted by calculation model also shows drastic decrease whereas pH for experiment decreased mildly around pH 11.5. It could be thought that this difference between experiment and calculation is caused by inappropriate modelling for CSH gel dissolution / precipitation of C/S value lower than 1.0. For this C/S range thermodynamic data for intermediate and end member for solid solution for CSH gel and in addition the reaction kinetic for CSH gel should be examined in detail.

* Nuclear Energy System Inc.

** Material Research Group, Waste Isolation Research Division, Tokai Works

目 次

1. はじめに.....	1
2. SF および FA の溶解度積および溶解速度式の導出	2
2.1 SF および FA の溶解度積と溶解速度式の導出方法	2
2.2 SF および FA の溶解度積導出	3
2.3 SF および FA の溶解速度式導出	5
3. 低アルカリ性セメント-水反応モデルの構築.....	8
3.1 低アルカリ性セメント-水反応モデル.....	8
3.1.1 セメント水和反応生成物の割付計算.....	8
3.1.2 セメント水和反応生成物の熱力学データ.....	9
3.2 低アルカリ性セメント反応モデルの検証（実験値との比較）.....	10
4. おわりに.....	13
5. 参考文献.....	14

表目次

表 2-1 pH 8 調整水に SF を添加した Si 浸出試験の測定値, イオン強度および $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ 活量	3
表 2-2 pH 8 調整水に FA を添加した Si 浸出試験の測定値, イオン強度および $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ 活量	3
表 2-3 pH 11 の条件における SF 溶出試験の測定値と計算値	6
表 2-4 pH 12.5 の条件における SF 溶出試験の測定値と計算値	6
表 2-5 pH 11 の条件における FA 溶出試験の測定値と計算値	6
表 2-6 pH 12.5 の条件における FA 溶出試験の測定値と計算値	6
表 3-1 OPC, SF および FA に含まれる酸化物の割合 (wt%, 大和田, 他, 2000)	9
表 3-2 HFSC 500g の OPC に含まれる酸化物 mol 数	9
表 3-3 HFSC 500g あたりの OPC より生成される水和反応生成物の含有モル数	9
表 3-4 C_3AH_6 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{As}_3\text{H}_{32}$ および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱力学データ	10

図目次

図 2-1 SF 溶解度試験結果と溶解速度式を用いた計算結果との比較	7
図 2-2 FA 溶解度試験結果と溶解速度式を用いた計算結果との比較	7
図 3-1 HFSC 浸漬試験結果と計算モデルの比較	12

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、処分施設の支保工材料として、コンクリートを用いることが検討されている。また、TRU 廃棄物処分施設においては、廃棄体としてセメント固化体が存在すると共に、充填材や構造材料においてもセメントやコンクリートを用いることが検討されている。セメントやコンクリートは周囲岩盤より浸入する地下水と反応し、その pH を 12.5 程度のアルカリ性にすることが知られている (Atkinson, 1987)。

高アルカリ溶液により、緩衝材としてのベントナイトや周囲岩盤が変質することが知られている (久保, 他, 1998, Savage, et al., 1992)。しかし、ベントナイトおよび周囲岩盤に接触する水の pH が 11 程度以下とすることにより、その変質反応が抑制可能であると示唆される結果が、浸漬試験より得られている (大和田, 他, 2000)。そこで、普通ポルトランドセメント (Ordinary Portland Cement, 以下「OPC」と称する) と比較して浸出液の pH の低い (11 以下) セメント (低アルカリ性セメント) の使用が考えられている。

低アルカリ性セメントは、ポゾラン材料 (水和反応によってカルシウム分と反応し、CSH ゲルを生成する材料) を OPC に添加し、ポルトランドイト ($\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{cr})$) などの、高アルカリ反応に寄与するセメント水和反応生成物の生成量を減少させ、反応溶液の低アルカリ化を達成するものである。ポゾランの材料である、シリカフューム (以下「SF」と称する) またはフライアッシュ (以下「FA」と称する) を OPC に多量に添加したセメントペーストを用いた浸出試験においては、それぞれ、反応溶液の pH を低下させることが可能であると報告されている (三原, 他, 1997, 入矢, 他, 1998)。このため、建設時に使用されると予想される配合で、ポゾラン材料を添加した低アルカリ性セメントについて、その化学的特性を確認する実験が行われている (入矢, 他, 2005)。

性能評価解析においては、低アルカリ性セメントと水の反応により得られる溶液組成が必要である。しかし、セメント-水反応は、複数の反応が寄与し、また、それぞれの反応が反応速度を有しているため、評価を行う時間領域において、溶液組成はそれぞれ変化することが予想される。そのため、実験により確認できない時間スケールにおけるセメント反応溶液組成の予測には、セメント-水反応モデルによる解析により、溶液組成の予測を行う必要がある。

セメント-水反応は、大きく、ポゾラン材料の溶解反応と、セメント水和生成物の溶解沈殿反応により成り立つと考えられる。セメント浸漬試験などでは、比較的初期の段階で、溶液の pH は高アルカリを示し、したがって、高 pH 化に寄与するセメント水和反応生成物の生成は、比較的速い反応速度を有していると予想される。一方、ポゾラン材料の溶解反応は、Si を供給することにより、CSH ゲルの生成を促進させ、ポルトランドイトなどの高アルカリ化に寄与するセメント水和反応生成物の生成を抑制し、溶液の pH を低アルカリに緩衝する傾向があるが、セメント浸漬試験における溶液の pH が長期間で緩やかに低下することから、反応速度は比較的遅いと予想される。このため、解析においては、セメント水和反応生成物の溶解沈殿反応は、瞬時平衡により取り扱うことができるが、ポゾラン材料の溶解反応は、速度反応として取り扱う必要があると考えられる。

ポゾラン材料の溶解反応を計算に考慮するためには、溶解速度式と溶解度が必要である。しかし、ポゾラン材料についてのこれらのデータは得られていなかった。そこで、入矢, 他 (2005) では、ポゾラン材料の高アルカリ溶液中での浸出試験を行い、浸出量の経時変化を測定した。本報告では、

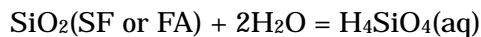
このデータより、ポゾラン材料である SF および FA の溶解度積および溶解速度式の導出を行った。

また、入矢、他 (2005) では、実際の処分場建設での利用を想定し、OPC、SF および FA の混合比を 4:2:4、3:2:5 および 2:2:6 とした低アルカリセメント (Highly Fly-ash contained Silica-fume Cement, 以下「HFSC」と称する) を作成し、その粉末試料との反応水の pH 変化の測定を行っている。本報告では、入矢ほか(2005)と同様の条件に対して、低アルカリ性セメント反応モデルを適用し、現在の計算モデルの検証を行い、問題点を抽出した。

2. SF および FA の溶解度積および溶解速度式の導出

2.1 SF および FA の溶解度積と溶解速度式の導出方法

SF および FA の pH 8 および高アルカリ溶液 (pH 11 および 12.5) における溶出試験がバッチ法により入矢、他 (2005) により行われた。この実験の結果より、SF および FA の溶解度積および溶解速度式を導出した。溶解度積は、pH 8 の溶出実験において定常に達した Si 濃度に対して、



の反応を仮定して、式 に対する溶解度積を求めた。

溶解速度式の導出には、炭酸塩、粘土鉱物および珪酸鉱物などの溶解反応に適用できる Cama, et al. (2000) の式 (式) を用いた。

$$\text{TotalSi} = A \times k \times (a_{\text{H}^+})^n \times (1 - \exp(\alpha \ln(Q/K)))^p)^m$$

式 のパラメータのうち n, p および α については、石英についての溶解速度を求めている Knauss and Wolery (1988) を参考に $n = -0.5$, $p = 1$, $\alpha = 1$ とし、k および m についてフィッティングを行った。

Si の化学種として、 $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$, H_3SiO_4^- , $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$, $\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{3-}$, $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$, $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ および $\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-}$ を考慮した。これらの化学種の熱力学データは Guillaumont et al. (2003) のデータを用いた。活量補正は Specific Ion Interaction Equations (以後「SIT」と称する) により行った。イオン相互作用定数 (ion interaction coefficients) は Guillaumont, et al. (2003) の値を用いた。ここで、 $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ についてはイオン相互定数が示されていないため、 $\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-}$ の値を活量補正計算に用いた。ただし、 $\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-}$ は実験条件において、濃度が低く、支配化学種になることはない。

2.2 SF および FA の溶解度積導出

入矢, 他 (2005)では, SF および FA のポゾラン材料を用いた pH 8 での浸出試験を行っている。実験条件は,

- NaCl 濃度を 0.1 mol/kgw とし, pH を NaOH で 8 に調整した溶液に SF を添加し, Si 濃度変化を測定
- NaCl 濃度を 0.1 mol/kgw とし, pH を HCl で 8 に調整した溶液に FA を添加し, Si 濃度変化を測定

となる。入矢, 他 (2005)の測定結果および, データ処理を行った値を表 2-1 および表 2-2 に示す。実験結果より, 溶液中の $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ の活量が求めれば, 式 を用いて, SF および FA の平衡定数が求まる。実験条件では, 若干量の H_3SiO_3 が存在すると考えられるため, この化学種の分配を Guillaumont, et al. (2003)の熱力学データを用いて求めると共に, 溶液のイオン強度を考慮し $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ の活量を求めた。

表 2-1 より, SF は 1 日で Si 濃度がほぼ定常に達していると予想されるので, 平衡定数は 1 日目から 49 日目までの $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ の活量を平均した値より

$$\log K_{\text{SF}} = -2.77$$

とした。FA については, 表 2-2 より, 21 日目以降で定常に達していると考えられ, 21 日目から 91 日目までの活量の平均値より,

$$\log K_{\text{FA}} = -4.01$$

とした。

表 2-1. pH 8 調整水に SF を添加した Si 浸出試験の測定値, イオン強度および $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ 活量

浸漬期間 (日)	pH の測定値	全 Si 濃度の測定値 mol/kgw	イオン強度	$\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ 活量, mol/kgw
1	7.9	1.8E-03	1.017E-01	1.771E-03
2	7.93	1.8E-03	1.026E-01	1.769E-03
7	7.93	1.8E-03	1.029E-01	1.769E-03
14	7.92	1.7E-03	1.030E-01	1.672E-03
21	8	1.8E-03	1.031E-01	1.764E-03
28	8.01	1.7E-03	1.032E-01	1.665E-03
35	7.97	1.7E-03	1.032E-01	1.668E-03
42	7.91	1.7E-03	1.032E-01	1.672E-03
49	7.92	1.6E-03	1.032E-01	1.573E-03

表 2-2. pH 8 調整水に FA を添加した Si 浸出試験の測定値, イオン強度および $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ 活量

浸漬期間 (日)	pH の測定値	全 Si 濃度の測定値 mol/kgw	イオン強度	$\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ 活量, mol/kgw
1	7.98	6.8E-05	1.092E-01	6.667E-05
2	7.98	5.3E-05	1.107E-01	5.198E-05
7	8.02	3.9E-05	1.127E-01	3.818E-05
14	7.94	9.3E-05	1.142E-01	9.136E-05

21	7.9	1.0E-04	1.152E-01	9.839E-05
28	8.06	1.0E-04	1.158E-01	9.769E-05
35	7.96	1.0E-04	1.162E-01	9.815E-05
42	7.99	1.0E-04	1.165E-01	9.803E-05
49	8.07	1.0E-04	1.167E-01	9.763E-05
56	8.01	1.0E-04	1.170E-01	9.793E-05
63	8.06	1.0E-04	1.170E-01	9.769E-05
70	8.03	1.0E-04	1.173E-01	9.784E-05
77	8.05	1.0E-04	1.174E-01	9.774E-05
84	8.01	1.0E-04	1.176E-01	9.793E-05
91	8.09	1.0E-04	1.176E-01	9.752E-05

2.3 SF および FA の溶解速度式導出

入矢, 他(2005)では, SF および FA のポゾラン材料を用いた pH 11 および 12.5 での浸出試験を行っている。試験条件は,

- SF を用いた試験においては, NaOH により pH を 11 および 12.5 に調整した溶液で Si 濃度変化を測定
- FA を用いた試験においては, NaCl 濃度を 0.1 mol/kgw とし, pH を NaOH で 11 および 12.5 に調整した溶液で Si 濃度変化を測定

の条件で行っている。試験により得られた Si 濃度, pH および元素濃度の時間変化より式 (2.1) の k および m を最小二乗法により求めた。SF 浸出試験における測定値およびデータ処理を行った値を表 2-3 および 2-4 に, FA については表 2-5 および 2-6 に示す。

SF の溶解速度式のパラメータ k および m は, 表 2-3 および 2-4 の値より,

$$k = 6.25E-17 \text{ (logk} = -16.204)$$

$$m = 4.31$$

となった。同様に FA の溶解速度式のパラメータ k および m は表 2-5 および 2-6 より,

$$k = 5.52e-17 \text{ (logk} = -17.258)$$

$$m = 10.01$$

となる。なお, 1) 溶液中に添加された SF および FA の 200g 試料のうち, 反応に寄与する $\text{SiO}_2(\text{s})$ の表面積は, 入矢, 他 (2005)により測定された比表面積 (SF が $174900 \text{ cm}^2/\text{g}$, FA が $5560 \text{ cm}^2/\text{g}$) と $\text{SiO}_2(\text{s})$ 含有率 (SF が 93.1%, FA が 64.9%) により, 3257 m^2 および 72 m^2 となる。また, SF と FA の溶解度積は 2.2 で導出した値を用いている。また, 入矢, 他 (2005)では, FA の浸出試験において pH 11 の条件で 2 回試験が行われているが, 1 回目の試験において, FA に対して未飽和な pH 条件であるにも関わらず, Si 濃度が初期に減少しており, $\text{SiO}_2(\text{s})$ の浸出挙動と異なる傾向を示しているため, パラメータ導出の計算には考慮しなかった。

SF および FA の試験結果より得られた溶解速度式を用いて, 浸出試験における Si 溶出量を計算し, 測定値と比較した結果を図 2-1 および図 2-2 に示す。図 2-1 および図 2-2 より, 反応初期において, 計算値が測定値を下回り, 特に FA において, その傾向が強い。これは, SiO_2 固相における Si 溶出量が, 溶液中 Si 濃度の低い反応初期ほど, 多くなる傾向となるのに対して, 式 (2.1) を用いた計算においては, 反応初期における溶液中 Si 濃度が, 試験開始 1 日目の値を用いており, より Si 溶出速度が速くなる反応初期の時間帯の Si 濃度変化を考慮できていないためである。したがって, 反応開始 3 日程度における試験の測定値の傾向をより正しく再現するには, その時間領域における Si 濃度変化を取得する必要がある。しかし, 解析においては, 数日より遅い領域における Si 濃度変化を予測する必要がある。その時間領域においては, 計算値は, 測定値と整合した値を示している。また, pH の違いによる, Si 浸出傾向も再現できていると考えられる。よって, SF および FA については, 妥当な溶解速度式を導出できたと考えられ, これらの式を用い, 以下の低アルカリ性セメント-水反応モデル解析を行うこととする。

表 2-3. pH 11 の条件における SF 溶出試験の測定値と計算値

Days	pH	全 Si 濃度 mol/kgw	イオン強度	H ₄ SiO ₄ (aq)活量 mol/kgw
1	10.98	4.300E-03	1.197E-02	2.281E-04
2	11.02	7.800E-03	1.656E-02	3.524E-04
7	10.99	1.100E-02	2.009E-02	4.960E-04
14	10.97	1.600E-02	2.535E-02	6.793E-04

表 2-4. pH 12.5 の条件における SF 溶出試験の測定値と計算値

Days	pH	全 Si 濃度 mol/kgw	イオン強度	H ₄ SiO ₄ (aq)活量 mol/kgw
1	12.50	3.000E-02	9.783E-02	2.267E-05
2	12.51	8.200E-02	2.082E-01	3.324E-05
7	12.46	1.700E-01	4.168E-01	3.199E-05
14	12.48	3.900E-01	9.139E-01	3.105E-05

表 2-5. pH 11 の条件における FA 溶出試験の測定値と計算値

Days	pH	全 Si 濃度 mol/kgw	イオン強度	H ₄ SiO ₄ (aq)活量 mol/kgw
1	11.00	3.90E-05	1.023E-01	1.809E-06
2	10.97	4.30E-05	1.025E-01	2.131E-06
7	11.01	6.10E-05	1.028E-01	2.765E-06
14	11.02	1.07E-04	1.033E-01	4.735E-06
21	11.01	1.50E-04	1.038E-01	6.630E-06

表 2-6. pH 12.5 の条件における FA 溶出試験の測定値と計算値

Days	pH	全 Si 濃度 mol/kgw	イオン強度	H ₄ SiO ₄ (aq)活量 mol/kgw
1	12.46	1.300E-04	1.392E-01	1.626E-07
2	12.50	2.900E-04	1.437E-01	3.211E-07
7	12.47	6.400E-04	1.426E-01	7.711E-07
14	12.51	9.300E-04	1.473E-01	9.903E-07
21	12.49	1.200E-03	1.476E-01	1.274E-06

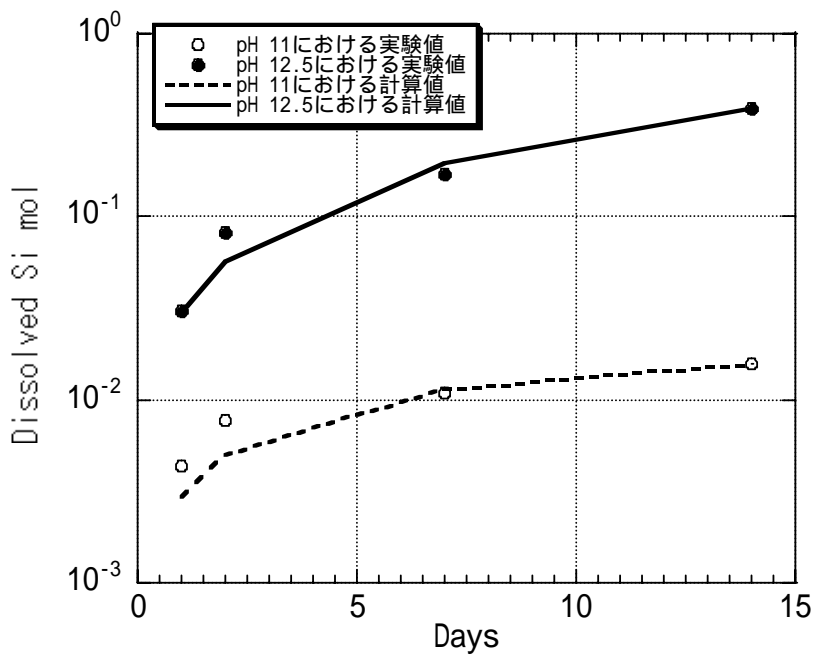


図 2-1. SF 溶解度試験結果と溶解速度式を用いた計算結果との比較

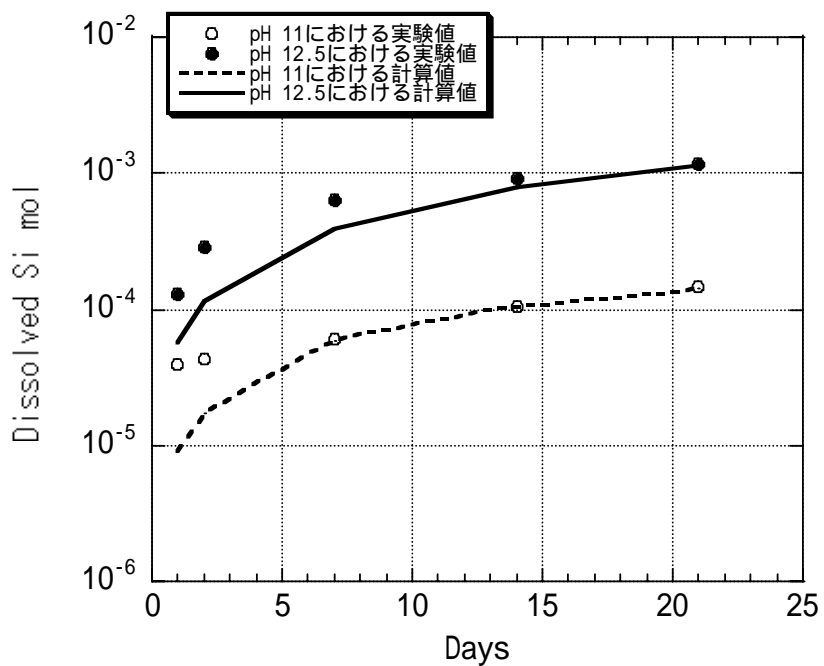


図 2-2. FA 溶解度試験結果と溶解速度式を用いた計算結果との比較

3. 低アルカリ性セメント-水反応モデルの構築

低アルカリ性セメントと水の反応により得られる溶液組成を求めるために、低アルカリ性セメント-水反応解析モデルの構築を行った。この解析モデルは、ポゾラン材料を OPC に添加した低アルカリ性セメントが水と反応すると、OPC に含まれる酸化物より生成されるポルトランダイト ($\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{cr})$) などの高アルカリ化に寄与するセメント水和反応生成物が、ポゾラン材料から供給される Si により、CSH ゲルに変化し、反応溶液の低アルカリ化を達成するとし、セメント水和反応生成物の溶解 / 沈殿反応を平衡反応とし、ポゾラン材料からの Si 供給を溶解速度反応とし、反応溶液の液性を計算するものである。

本モデルは、OPC, SF および FA の混合比率の異なる HFSC226, HFSC325 および HFSC424 に適用可能である。入矢, 他 (2005) では、この混合比率の異なる HFSC 粉末と水との反応における反応溶液の pH 変化の測定を行っている。本解析では、入矢ほか(2005)の実験と同一の条件により、低アルカリ性セメント-水反応モデルを用いた計算を行い、解析結果と実験結果と比較することにより、計算モデルの適用性の確認や、問題点の抽出を行った。

以下に計算モデルの詳細と、実験値との比較結果について示す。

3.1 低アルカリ性セメント-水反応モデル

3.1.1 セメント水和反応生成物の割付計算

低アルカリ性セメント-水反応モデルでは、OPC に含まれる酸化物より、セメント水和反応生成物が生成されるとしている。計算モデルでは、このセメント水和反応生成物の平衡反応が反応初期に開始されるとしており、したがって、初期に存在するセメント水和反応生成物の存在量を求める必要がある。セメント水和反応生成物は Börjesson(1997)で一般的であるとされている C_3AH_6 ($(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, ハイドロガーネット), C_3FH_6 ($(\text{CaO})_3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, アイアンハイドロガーネット), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (ブルーサイト), $\text{C}_6\text{As}_3\text{H}_{32}$ ($(\text{CaO})_6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{32}$, エトリンサイト), KOH, NaOH, CSH ゲルおよび $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ポルトランダイト) が生成するとし、これらのセメント水和反応生成物の初期量を、OPC に含まれる酸化物が全量セメント水和反応生成物になったと仮定した割付計算により算出する。

入矢, 他(2005)では、OPC:SF:FA が 2:2:6, 3:2:5 および 4:2:4 の組成に対して、それぞれ粉体試料と蒸留水の固液比を 0.5 g/ml とし浸漬実験を行っている。1 の溶液中に 500g の HFSC 粉体試料を浸漬した場合には、HFSC226, HFSC325 および HFSC424 に含まれる OPC, SF および FA は、HFSC226 に対して 100g, 100g および 300g, HFSC325 に対して 150g, 100g および 250g, HFSC424 に対して 200g, 100g および 200g となる。OPC に含まれる酸化物の割合は、大和田, 他 (2000)より表 3-1 のようになり、HFSC 中の OPC 量と表 3-1 の酸化物存在割合より、各 HFSC に対する酸化物存在量は表 3-2 のように計算される。表 3-2 の酸化物が全て水和反応に消費されるとし、S を $\text{C}_6\text{As}_3\text{H}_{32}$, Fe を C_3FH_6 , Al を C_3AH_6 , Si を CSH(1.8)ゲルに割り付け、残りの Ca を $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{cr})$ に割り付けた。割付け結果を表 3-3 に示す。この表 3-3 の各水和反応生成物

mol 数を，初期量として計算に用いた．

表 3-1. OPC, SF および FA に含まれる酸化物の割合 (wt%, 大和田, 他, 2000)

	OPC	OPC 補正
SiO ₂	21.4	21.79
Al ₂ O ₃	5.2	5.295
Fe ₂ O ₃	3.2	3.259
CaO	64.8	65.99
MgO	0.9	0.9165
Na ₂ O	0.3	0.3055
K ₂ O	0.3	0.3055
SO ₃	2.1	2.138
合計	98.2	100

表 3-2. HFSC 500g の OPC に含まれる酸化物 mol 数

	HFSC226	HFSC325	HFSC424	全量 OPC
SiO ₂	3.627E-01	5.440E-01	7.254E-01	1.813E+00
Al ₂ O ₃	5.193E-02	7.790E-02	1.039E-01	2.597E-01
Fe ₂ O ₃	2.041E-02	3.061E-02	4.081E-02	1.020E-01
CaO	1.177E+00	1.765E+00	2.353E+00	5.884E+00
MgO	2.274E-02	3.411E-02	4.548E-02	1.137E-01
Na ₂ O	4.929E-03	7.394E-03	9.858E-03	1.336E-01
K ₂ O	3.243E-03	4.865E-03	6.486E-03	2.465E-02
SO ₃	2.671E-02	4.007E-02	5.342E-02	1.622E-02

表 3-3. HFSC 500g あたりの OPC より生成される水和反応生成物の含有モル数

	HFSC226	HFSC325	HFSC424	全量 OPC
C ₃ AH ₆	4.303E-02	6.455E-02	8.606E-02	2.152E-01
C ₃ FH ₆	2.041E-02	3.061E-02	4.081E-02	1.020E-01
MH	2.274E-02	3.411E-02	4.548E-02	1.137E-01
C ₆ As ₃ H ₃₂	8.903E-03	1.336E-02	1.781E-02	4.452E-02
KOH	6.486E-03	9.730E-03	1.297E-02	3.243E-02
NaOH	9.858E-03	1.479E-02	1.972E-02	4.929E-02
CSH(1.8)	6.529E-01	9.793E-01	1.306E+00	3.264E+00
Ca(OH) ₂	2.801E-01	4.202E-01	5.603E-01	1.401E+00

3.1.2 セメント水和反応生成物の熱力学データ

セメント水和反応生成物は C₃AH₆, C₃FH₆, Mg(OH)₂, C₆As₃H₃₂, KOH, NaOH, CSH ゲルおよび Ca(OH)₂ を仮定している．このうち，C₃FH₆ は Fe を含む固相であり，セメント-水反応で，顕著な Fe の溶出は確認されないことから，C₃FH₆ は化学的に不活性な鉱物とし，計算には考慮していない．KOH および NaOH は可溶性の塩とし，溶液と接触後に全溶解するとした．セメント水和反応生成物-水反応の平衡計算には C₃AH₆, Mg(OH)₂, C₆As₃H₃₂, CSH ゲルおよび Ca(OH)₂ の平衡反応を考慮した．平衡反応を考慮したセメント水和反応生成物の熱力学

データを示す。

(1) C_3AH_6 , $Mg(OH)_2$, $C_6As_3H_{32}$ および $Ca(OH)_2$ の熱力学データについて

C_3AH_6 , $Mg(OH)_2$, $C_6As_3H_{32}$ および $Ca(OH)_2$ の熱力学データは表 3-4 のデータを用いた。解析で用いた計算コードでは鉱物の解離反応において $Al(OH)_4^-$ および OH^- を Al^{3+} および H^+ に書き換える必要がある。この $Al(OH)_4^- \rightarrow Al^{3+}$ の変換には Arthur, et al. (1999) のデータを用い、 $OH^- \rightarrow H^+$ の変換には Guillaumont, et al. (2003) のデータを用いた。平衡反応式および $\log K$ を以下に示す。

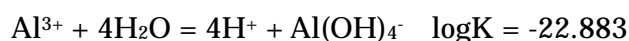


表 3-4 C_3AH_6 , $Mg(OH)_2$, $C_6As_3H_{32}$ および $Ca(OH)_2$ の熱力学データ

Reaction	logK	Reference
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O(C_3AH_6) = 3Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 4OH^-$ (計算に用いた解離反応式および logK)	-23.13	Savage, et al. (2000)
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O(C_3AH_6) = 3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 12H_2O - 12H^+$	78.64	
$Mg(OH)_2(\text{brucite}) + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O$ (計算に用いた解離反応式および logK)	16.298	Arthur, et al. (1999)
$Mg(OH)_2(\text{brucite}) + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O$	16.298	
$Ca_6Al_2O_6(SO_4)_3 \cdot 32H_2O(\text{ettringite}) = 6Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 3SO_4^{2-} + 4OH^- + 26H_2O$ (計算に用いた解離反応式および logK)	-43.94	Savage, et al. (2000)
$Ca_6Al_2O_6(SO_4)_3 \cdot 32H_2O(\text{ettringite}) = 6Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 38H_2O + 3SO_4^{2-} - 12H^+$	57.83	
$Ca(OH)_2(\text{portlandite}) = Ca^{2+} + 2OH^-$ (計算に用いた解離反応式および logK)	-5.19	Savage, et al. (2000)
$Ca(OH)_2(\text{portlandite}) = Ca^{2+} + 2H_2O - 2H^+$	22.812	

< CSH ゲル >

CSH ゲルは非調和溶解により、時間とともに固相中の Ca/Si 比 (以後「C/S 比」とする) が変化する。そのため、CSH ゲルの溶解沈殿挙動を計算するには、CSH ゲルの各 C/S 比に対する反応式および $\log K$ を設定する必要がある。本解析では、C/S 比に対応した CSH ゲルの反応式および平衡定数を Atkinson のモデル (Atkinson, et al., 1987) により導出した鈴木, 他 (2003) の値を用いた。

3.2 低アルカリ性セメント反応モデルの検証 (実験値との比較)

入矢, 他 (2005) では、HFSC226, HFSC325 および HFSC424 の粉末試料を固液比 0.5 g/ml で蒸留水に浸漬させた試験を行い、反応溶液の pH の経時変化を測定している。N₂ ガスでパージすることにより、低 CO₂(g) 雰囲気となっており、また、溶液は常に攪拌されており、粉末試料が一様に溶液と接する条件となっている。試験期間 476 日で、浸漬開始後 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70, 84, 91, 182, 365 および 476 日で pH 測定が行われている。同様の条件において、低アルカリ性セメント-水反応モデルを用いて計算を行った。計算には、表 3-3 で導出したセメント水と反応生成物と SF が初期に存在する固相とし、セメント水と反応生成物の溶解 / 沈殿反応を平衡反応により計算し、SF の溶解は 2.3 で導出した溶解速度式を用いた。SF の初期存在量は入

矢, 他 (2005)によって測定された SF 中 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 存在率 93.1wt%より, 500 g HFSC 中で 1.55 mol となり, 反応に寄与する表面積は, 比表面積 (17.49 m^2/g , 入矢ほか, 2005) \times $\text{SiO}_2(\text{s})$ 含有率 \times 100g (500g HFSC 中の SF 重量)より, 1628 m^2 とした. FA については, 比表面積が小さく, Si の溶出速度が遅いと予想されたため計算には考慮しなかった. 計算には, 地球化学計算コード PHREEQC (Parkhurst, 1995)を用い. 熱力学データベースは Yui, et al. (1999)を用いた. 試験の測定結果と計算モデルの計算結果の比較を図 3-1 に示す.

図 3-1 より, 試験による測定値をプロットで, 解析による計算値を直線および破線で示している. OPC の浸漬試験により得られた pH は反応初期より 12.7 から 12.8 となり, 計算結果も同様の値となる. OPC-水反応解析では, セメント水和反応生成物の溶解 / 沈殿反応を平衡反応により計算を行っていることから, 高アルカリ反応に寄与するセメント水和反応生成物の反応は速く, 瞬時平衡により取り扱うことができることが示される.

HFSC の浸漬試験により得られた pH の測定値は, HFSC226 で 80 日, HFSC325 で 150 日, HFSC424 で 200 日程度までは, pH が 12.5 から 11.5 程度まで急激に減少するが, それ以降の時間帯においては, なだらかに減少する傾向を示す. 一方, 試験と同様の条件で計算を行った解析値 (実線) は, 100 から 250 日程度の急激な pH 低下は再現できているものの, それ以降も pH は急激に低下し, 最終的には, pH が 10.3 から 10.4 で一定となる. CSH ゲルがセメント-水反応に寄与しないとした設定の計算結果 (破線) では, HFSC226, HFSC325 および HFSC424 がともに, pH が 11.8 から 11.9 程度で定常となり, このことより, pH 低下の主要因は CSH ゲルの溶解 / 沈殿反応であることが示される. したがって, 200 日以降において, 低アルカリ性セメント-水反応モデルが試験の測定値を再現できないのは, この領域における CSH ゲル溶解 / 沈殿反応の寄与を正しく模擬できていないためであると考えられる. CSH ゲルの溶解 / 沈殿反応を考慮したモデルでの解析では, 100 から 250 日以降の pH 低下の前に, HFSC226 で 32 日間, HFSC325 で 62 日間, HFSC424 で 122 日間の, pH がそれぞれ, 11.3, 11.5 および 11.6 で定常になる領域が見られる. この領域においては, いずれの HFSC においても, C/S 比が 1.1 から 1.0 の CSH ゲルが支配的となる. この定常な領域では, SF からの Si の供給により, 次第に C/S 比は 1.1 から 1.0 に遷移してゆき, C/S 比が 1.0 より小さくなると, 解析上, pH の急激な減少が始まる. したがって, 低アルカリ性セメント-水反応モデルにおいては, この C/S 比が 1.0 より小さい CSH ゲルの取り扱いについて, 検討を行う必要があると考えられる. 計算モデルにおける CSH ゲルの溶解/沈殿反応には, Atkinson, et al. (1987)の固溶体式を用いており, C/S 比が 0.833 において, 中間成分としてトバモライト(tobermorite), C/S 比の低い側の端成分として $\text{SiO}_2(\text{am})$ を仮定している. これらの, 中間 / 端成分の設定により, C/S 比の変化に伴う, CSH ゲルのギブスの自由エネルギーは変化する. よって, これらの中間 / 端成分が妥当であるかの確認が必要であると考えられる. また, C/S 比が 1.8 から 1.1 の反応速度が速い領域においては, 平衡反応が仮定できたが, 低アルカリ環境では, 反応に寄与するアルカリイオン濃度の減少や pH の低下により, CSH ゲル溶解 / 沈殿反応の反応速度が低下する可能性が考えられる. この場合, セメント内における CSH ゲルの C/S 比の不均一化が生じる可能性も予想され, pH 低下の反応は緩衝される傾向になることが考えられる.

よって, 低アルカリ性セメント-水反応モデルについては, 高 C/S 比領域における, セメント反応水の pH の傾向性は模擬できるものの, 低 C/S 比の領域においては, 測定値に比べて低

い pH を示す傾向にあり，今後，C/S 比が 1.0 より小さい領域における，中間 / 端成分の仮定や，CSH ゲルの溶解 / 沈殿反応の反応速度の低下について，検討が必要であると考えられる。

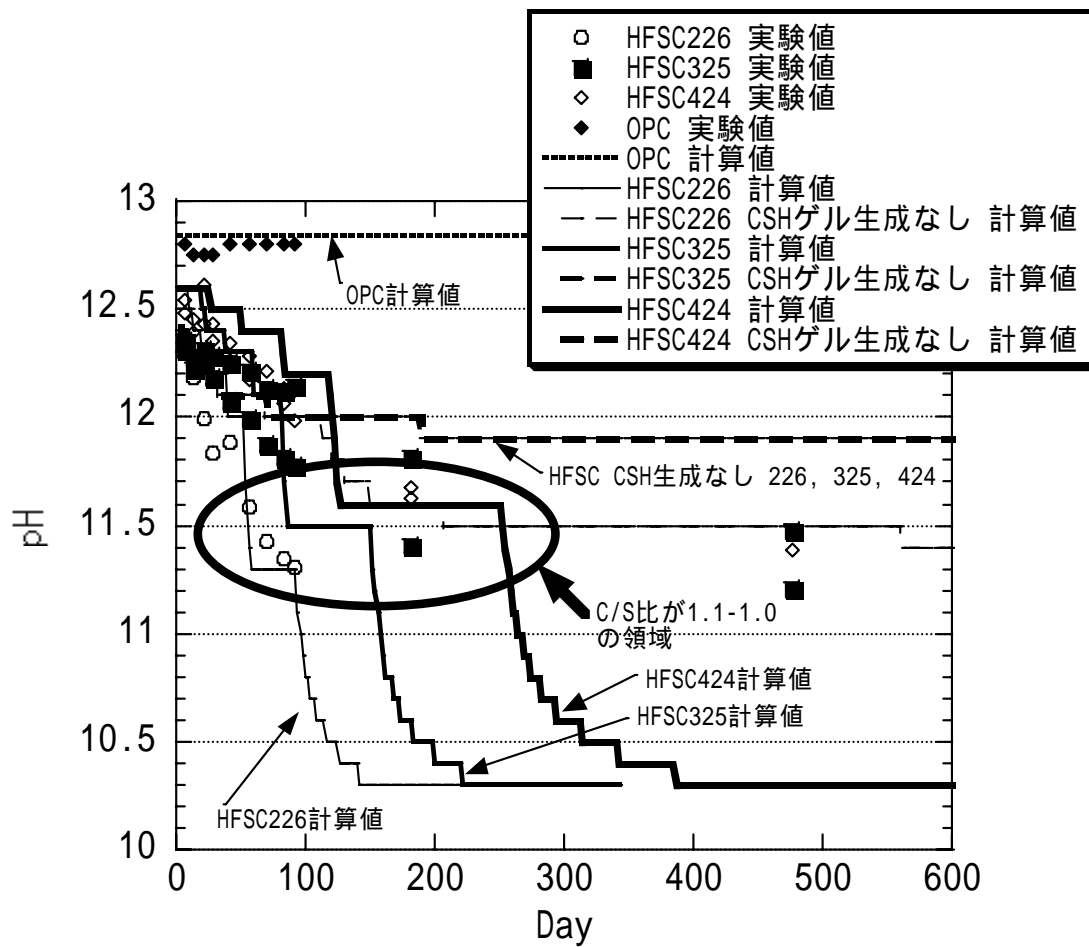


図 3-1. HFSC 浸漬試験結果と計算モデルの比較

4. おわりに

低アルカリ性セメントと水の反応により得られる溶液組成を予測するため、セメント水和反応生成物の溶解 / 沈殿反応を平衡反応で、ポゾラン材料である SF の溶解反応を溶解速度式で考慮した計算モデルを作成した。

モデル作成にあたっては、SF の溶解度積と溶解速度式が必要であったため、入矢、他(2005)の SF 浸出試験結果より SF の溶解度積および溶解速度式の導出を行った。

HFSC 浸漬試験の測定値と、計算モデルによる解析値の比較の結果、pH 12.5 から 11.5 までの領域においては、測定値の傾向を再現できたが、その後、試験結果において、pH は穏やかに減少しているのに対して、解析値では、pH は急激に減少する傾向が見られる。これは、C/S 比が 1.0 より小さい CSH ゲルの反応の寄与を正しく模擬できていないためであると考えられた。今後、CSH ゲルの固溶体式の中間 / 端成分の再評価や、低アルカリ環境での CSH ゲルの溶解 / 沈殿反応速度の検討などが必要であると考えられる。

5. 参考文献

- Atkinson, A., et al. : "Aqueous chemistry and thermodynamic modeling of CaO-SiO₂-H₂O gels", United Kingdom Atomic Energy Authority HARWELL Approved for publication, AERER 12548 (1987).
- Arthur, R.C., et al. : "Development of Thermodynamic Databases for Geochemical Calculations", JNC TN8400 99-079 (1999).
- Börjesson, S. : "Computer modeling of the interaction between water and complex solid phases", department of nuclear chemistry, Chalmers univ. Sweden (1997).
- Cama, J., et al. : "Smectite dissolution kinetics at 80 °C and pH 8.8", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.64, No.15, p.2701-2717 (2000).
- Guillaumont, R., et al. : Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, OECD Nuclear Energy Agency, Elsevier (2003).
- 入矢 桂史郎, 他 : "ポゾラン材料を高含有したセメント系材料の検討", 日本原子力学会「1998年春の年会」, L2, p.586 (1998).
- 入矢 桂史郎, 他 : "幌延新地層研究センターにおけるコンクリート材料の施工性に関する研究(V)", JNC TJ5400 2004-003 (2005).
- Knauss, K.G. and Wolery, T.J. : "The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70 °C", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.52, p.43-53 (1988).
- 久保 弘, 他 : "ベントナイト系材料のコンクリート間隙水による長期変質の基礎研究", 地盤工学会誌, vol.46, No.10, p.31 (1998).
- 三原 守弘, 他 : "シリカフェームを混合したセメントペーストの浸出試験とモデル化", 放射性廃棄物研究, vol.3, No. 2, p.71 (1997).
- 大和田 仁, 他 : "アルカリ溶液中での花崗岩の変質挙動", JNC TN8400 2000-027 (2000).
- Parkhurst, D.L. : " PHREEQC - User's Guide to PHREEQC - A Computer Program for Speciation, Reaction - Path, Advective - Transport, and Inverse Geochemical Calculations ", U.S. Geological Survey, Water - Resources Investigations Report p.95-4227 (1995).
- Savage, D., et al. : "Rate and Mechanism of the Reaction of Silicate with Cement Pore Fluids", *Appl. Clay Sci.*, vol.7, p.33-45 (1992).
- Savage, D., et al. : "Models of Cement-Water Interaction and a Compilation of Associated Thermodynamic Data", JNC TN8400 2000-004 (2000).
- 鈴木 英明, 他 : "熱-水-応力連成試験設備(COUPLE)における熱-水-応力-化学連成試験(I)", JNC TN8400 2003-033 (2003).
- Yui, M., et al. : "JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High - level Radioactive Waste Disposal System", JNC TN8400 99-070 (1999).