

廃棄物ガラスと火山ガラスの 溶解挙動比較試験

(大阪工業技術研究所—動力炉・核燃料開発事業団共同研究成果報告書)

1995年10月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 0-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)1995

廃棄物ガラスと火山ガラスの 溶解挙動比較試験

(大阪工業技術研究所—動力炉・核燃料開発事業団共同研究成果報告書)

報告者 三ツ井誠一郎*1 山中裕*2

要 旨

廃棄物ガラスと火山ガラスの化学組成における違いが、それぞれの溶解挙動にどのように影響するのか把握し、性能評価における廃棄物ガラスの長期溶解挙動の予測の妥当性を、火山ガラスのナチュラルアナログ研究によって確認する際に基礎となる知見を得ることを目的として、大阪工業技術研究所—動燃事業団共同研究による、基礎組成ガラスならびに模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスを用いた溶解挙動比較試験を実施した。

大阪工業技術研究所が実施した、基礎組成ガラスの溶解挙動比較試験により、アルミナ／ホウ酸比およびアルカリ／アルカリ土類比が、ガラス構造に影響することがわかった。また、これは廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解挙動の違いの要因であることがわかった。

動燃事業団が実施した、模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスを用いた溶解挙動比較試験により、これらのガラスのSi飽和濃度、溶解速度定数の違いが、化学組成に基づくガラスの水和自由エネルギーの差に起因することがわかった。また、地下水がSiに飽和した条件でのガラスからの可溶性元素の溶出は、いずれのガラスについても、ガラスの水和反応における、元素拡散に律速されることがわかった。

本共同研究により、廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解機構は本質的には同一であることが明らかになった。また、化学組成に起因する差を考慮したナチュラルアナログ研究をおこなうことにより、廃棄物ガラスの長期溶解挙動の予測の妥当性を評価できる可能性が示された。

*1 東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室

*2 大阪工業技術研究所 光機能材料部 ガラス構造研究室

本共同研究における研究担当者

大阪工業技術研究所

首席研究官 若林 肇 (現 山村硝子株式会社)

光機能材料部 ガラス構造研究室

室長 山中 裕

主任研究官 山下 勝

主任研究官 西井 準治

研究員 松岡 純 (現 滋賀県立大学)

研究員 赤井 智子

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

環境技術開発部 地層処分開発室

室長 間野 正 (現 本社 環境技術開発推進本部)

室長代理 石川 博久 (現 地層処分開発室 室長)

主任研究員 油井 三和

副主任研究員 吉川 英樹

副主任研究員 亀井 玄人 (現 東海 技術開発推進部)

研究員 笹本 広

研究員 三ツ井 誠一郎

久保田 満 (検査開発株式会社)

目 次

1. はじめに	1
2. 基礎組成ガラスを用いた溶解挙動比較試験	2
(担当：大阪工業技術研究所)	
2.1 アルミナとホウ酸の置換効果	2
2.2 アルカリとアルカリ土類の置換効果	19
2.3 水和ガラスの溶解挙動試験	29
3. 模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスを用いた溶解挙動比較試験	43
(担当：動力炉・核燃料開発事業団)	
3.1 脱イオン水中における模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの Si飽和濃度の比較	43
3.2 脱イオン水中における模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの 溶解挙動の比較	48
3.3 SiO ₂ (am)飽和液中における模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの 溶解挙動の比較	57
4. 共同研究成果総括	71
5. 謝辞	73
6. 参考文献	74

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物であるガラス固化体（以下、廃棄物ガラス）の、地下水に対する長期溶解挙動の把握は、地層処分システムの性能評価をおこなう上で、重要な課題である。廃棄物ガラスの長期溶解挙動は、室内試験データに基づくモデルにより予測されるが、これを数千年以上のタイムスケールにわたって外挿できるかという疑問が残る。このような長期的予測の妥当性を確認するため、天然環境下で長期的に変質した火山ガラスを対象としたナチュラルアナログ研究がおこなわれている^{1) 2)}。しかし、廃棄物ガラスと火山ガラスでは化学組成が異なるので、火山ガラスのナチュラルアナログ研究によって、長期的予測の妥当性を議論するには、両ガラスの溶解挙動の差を把握するための室内サポート試験が不可欠である³⁾。

本共同研究は、廃棄物ガラスと火山ガラスの化学組成における違いが、それぞれの溶解挙動にどのように影響するのか把握し、性能評価における廃棄物ガラスの長期溶解挙動の予測の妥当性を、火山ガラスのナチュラルアナログ研究によって確認する際に基礎となる知見を得ることを目的として実施した。

大阪工業技術研究所では、廃棄物ガラスと火山ガラスに共通した基本組成を持ち、それぞれのガラスに特有の化学組成で等モル置換した基礎組成ガラスを用いて、化学組成の違いによる溶解挙動への影響を系統的に検討した。また、ガラス表面に形成される水和層の影響を調べるため、水和ガラスを作製し、溶解挙動を検討した。

動力炉・核燃料開発事業団では、天然火山ガラスの化学組成を模擬して作製した合成火山ガラスと、模擬廃棄物ガラスを用いて、それぞれの溶解挙動の違いを検討した。

本報告書は、昭和63年度から平成6年度までの共同研究において得られた成果をまとめたものである。なお、これらの成果の一部は、既にYamanakaら(1991, 1993, 1995)^{4) 5) 6)}、Nishiiら(1995)⁷⁾、笹本ら(1992)⁸⁾が公表している。

2. 基礎組成ガラスを用いた溶解挙動比較試験

本章では、大阪工業技術研究所において実施した、基礎組成ガラスを用いた溶解挙動比較試験の結果について記述する。2.1節では廃棄物ガラスと火山ガラスに含有されるアルミナ/ホウ酸比の違いによる、溶解挙動への影響を検討した。2.2節では廃棄物ガラスと火山ガラスに含有されるアルカリ/アルカリ土類比の違いによる、溶解挙動への影響を検討した。2.3節ではガラスの水和反応によって形成されるガラス水和層の、溶解挙動への影響を検討した。

2.1 アルミナとホウ酸の置換効果

火山ガラスは、廃棄物ガラスに比べ多量のアルミナを含み、ホウ酸をほとんど含有していない。アルミナとホウ酸はともにガラスの網目構造を形成する成分であり、アルミナ/ホウ酸比の違いが溶解挙動に及ぼす影響を明確にすることは、ナチュラルアナログ研究を行う上で重要である。そこで、廃棄物ガラスと火山ガラスに共通した基本組成を持ち、アルミナとホウ酸を順次等モル置換した基礎組成ガラスを作製して、組成の違いによる影響を検討した。

2.1.1 試験方法

ガラス系として、 $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (20-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2$ (mol %) の組成を選択した。表2.1-1にガラス試料の化学組成を示した。ガラスとして200～300gになるように原料を調合して乳鉢で均一に混合し、これを数回に分けて白金ルツボに投入しながら、電気炉で溶融した。すべてのバッチを投入した後、気泡を取り除き均質なガラスとするために1時間清澄した。溶融したガラスをあらかじめ暖めておいた黒鉛製の型に流し出してガラスブロックを作製し、適当な温度に設定した徐冷炉に入れて徐冷した。

溶解挙動比較試験には、ガラスブロックから約 $15 \times 15 \times 1$ mm程度の板状試料を切り出し、800, 1000, 1500番の研磨材を用いて順次研磨し、 CeO_2 で鏡面仕上げした試料を使用した。また、研磨の際に生じた水和層を取り除くために、1.0 wt% HF, 0.25 wt% H_2SO_4 のフツ硫酸で1分間エッチングした。

表 2.1-1 基礎組成ガラスの化学組成 (mol %)

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
A1B-05	55	15	5	15	10
A1B-10	55	10	10	15	10
A1B-15	55	5	15	15	10
A1B-20	55	0	20	15	10

表 2.1-2 模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの化学組成 (wt. %)

No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Li ₂ O	ZnO	F.P.
P0798	46.6	-	5.0	2.0	-	3.0	10.0	-	14.2	3.0	3.0	13.2
SV glass	56.0	1.5	15.5	11.0	4.5	8.5	2.5	0.5	-	-	-	-

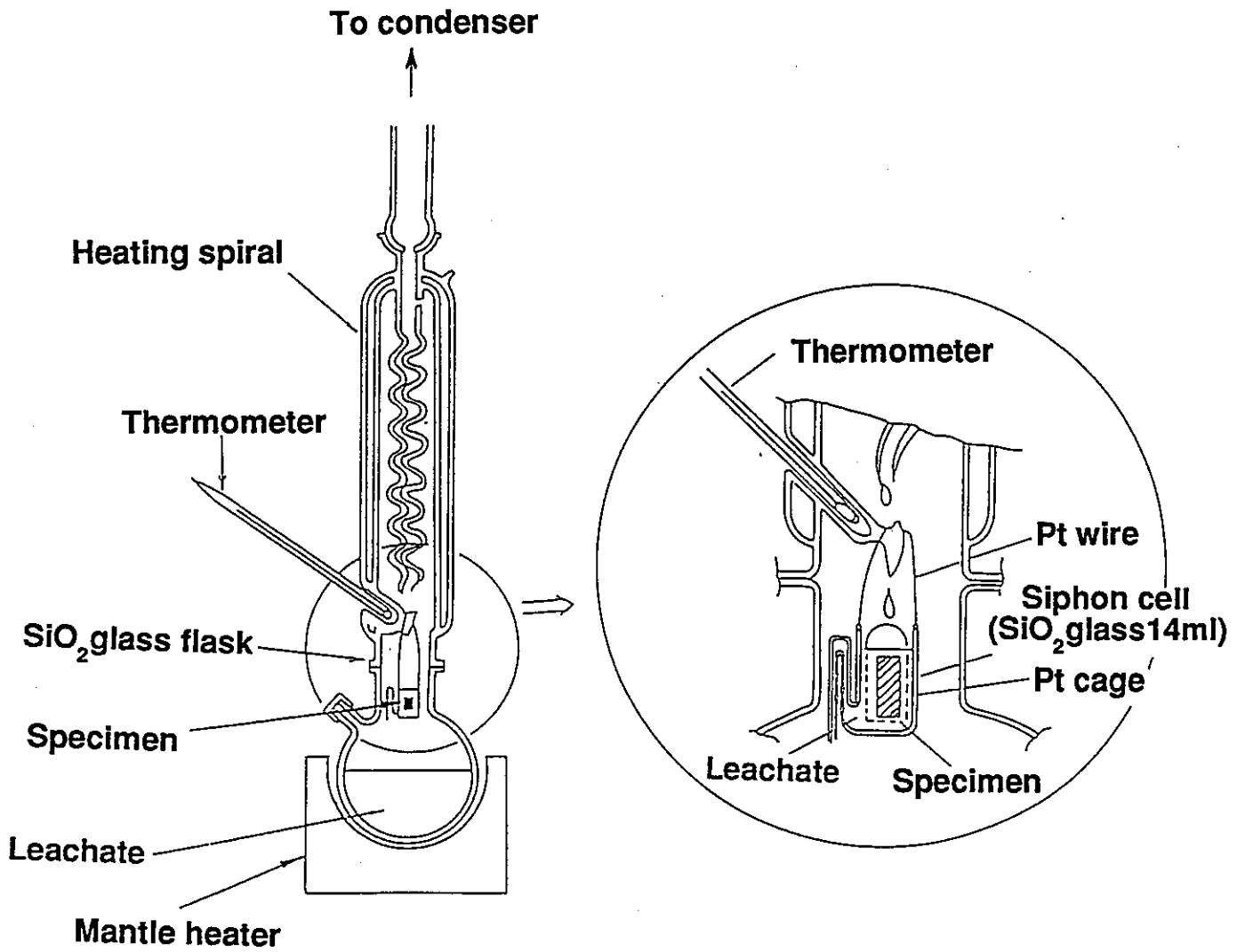


図2.1-1 シリカガラス製ソックスレー型浸出試験装置

ガラスの溶解挙動比較試験には、浸出液が絶えず純水に入れ替わる方式のシリカガラス製ソックスレー型浸出試験装置（図2. 1-1）を使用した。所定の時間処理したガラス試料は、重量減少量を測定するとともに、Arスパッタを併用したE S C A（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）を用いて、表面変質層の深さ方向の元素分布を測定した。スパッタに伴う組成変化に対しては、未処理試料との比をとって補正した⁹⁾。一方、ガラスフラスコ下部に残った浸出液について、I C P発光分光分析を用いて、Si, Al, B, Ca, Naの各元素の定量分析を行った。

また、レーザーラマン分光法によってガラスの構造単位について検討した。さらに、溶解機構の検討の助けとするため、ガラス中のNaイオンの自己拡散係数を、トレーサ一同位元素（²²Na）を用いた拡散試験により測定した。

動力炉・核燃料開発事業団がナチュラルアナログの研究対象としている天然火山ガラス（富士宝永スコリア及び伊豆大島産スコリア）に基づきガラス組成を決定し、熔融法により合成火山ガラスを作製した。模擬廃棄物ガラス（P0798）および合成火山ガラスの化学組成は表2. 1-2に示した。この模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスについても、上述した基礎組成ガラス同様な溶解挙動比較試験、Naイオンの自己拡散係数の測定を行った。

2.1.2 結果と考察

表2. 1-3に、各ガラス組成に対する重量減少量の測定結果、図2. 1-2に、ソックスレー処理時間と重量減少量の対数プロットを示した。各ガラスとも傾き1の直線に乗っていることから、ガラス構造の均一な溶解が示唆される。基礎組成ガラスの耐水性は、アルミナをホウ酸で置換することにより低下し、特に、ホウ酸含有量が15mol %以上で耐水性が大きく変化した。I C P分析によって測定した各元素の浸出量は、図2. 1-3～7に示したように重量減少量と同程度であった。この内、NaとBの浸出量は時間に対して直線的な増加が認められたが、SiとAlの浸出量は時間とともに飽和する傾向が認められた。また、図2. 1-8に示したように、E S C Aによるガラス表面層の分析では、NaとBが表面で減少し、ミクロには選択的溶出が確認された。

ガラス中のNaイオンの自己拡散係数を図2. 1-9に示した。アルミナ／ホウ酸の

表2.1-3 ソックスレー試験による各ガラスの重量減少量 (g/m²)

期間 (日)	A1B-05	A1B-10	A1B-15	A1B-20	P0798	SV glass
1	—	—	10.1	146.0	—	—
3	2.0	3.0	20.0	—	4.4	1.1
7	4.8	9.3	75.9	—	11.2	3.0
14	13.1	15.3	161.9	—	21.6	5.1

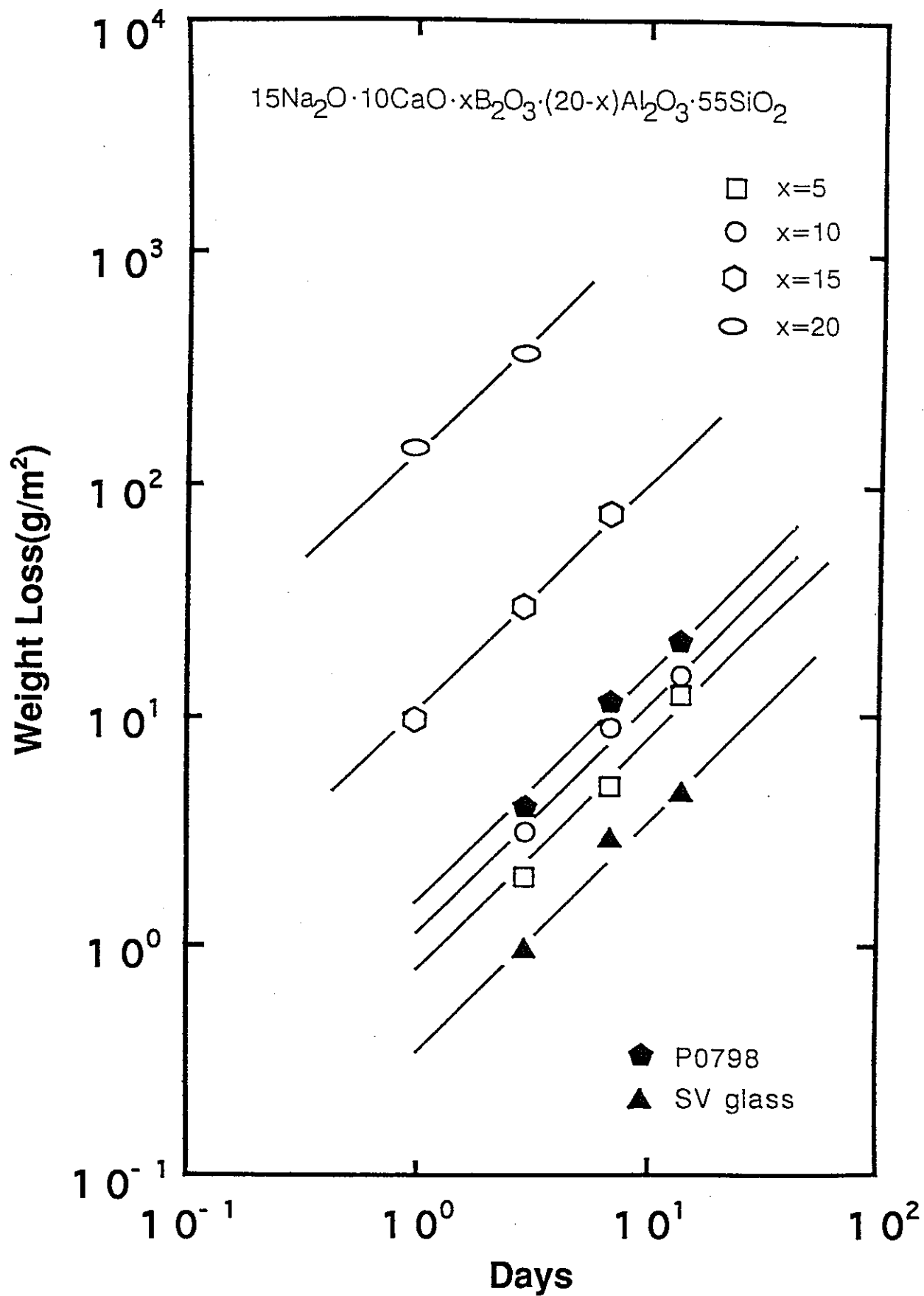


図2.1-2 ソックスレー処理時間と重量減少量の関係
 (P0798は模擬廃棄物ガラス, SV glassは合成火山ガラス)

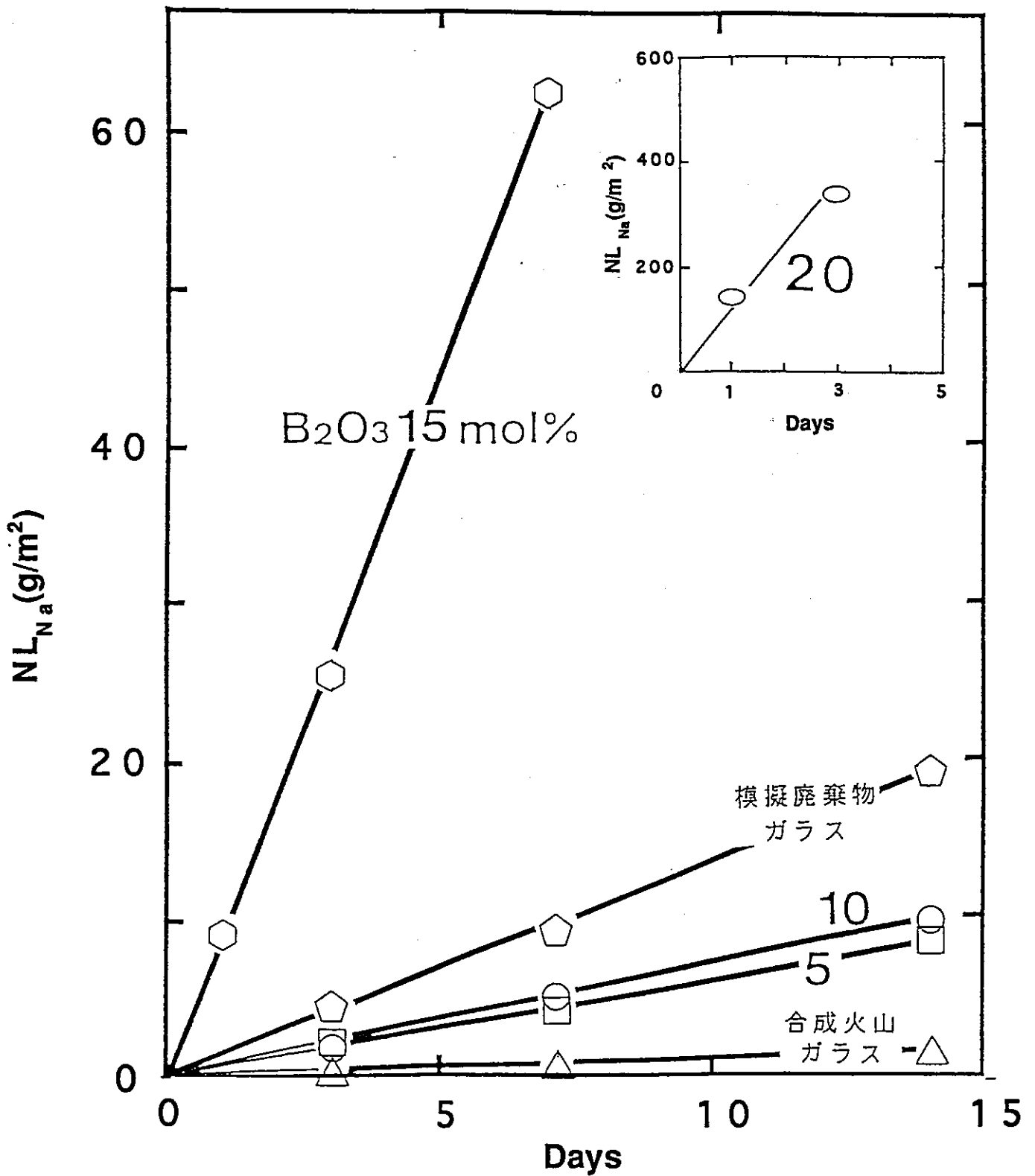


図2.1-3 ソックスレー処理時間とNa₂O規格化浸出量の関係

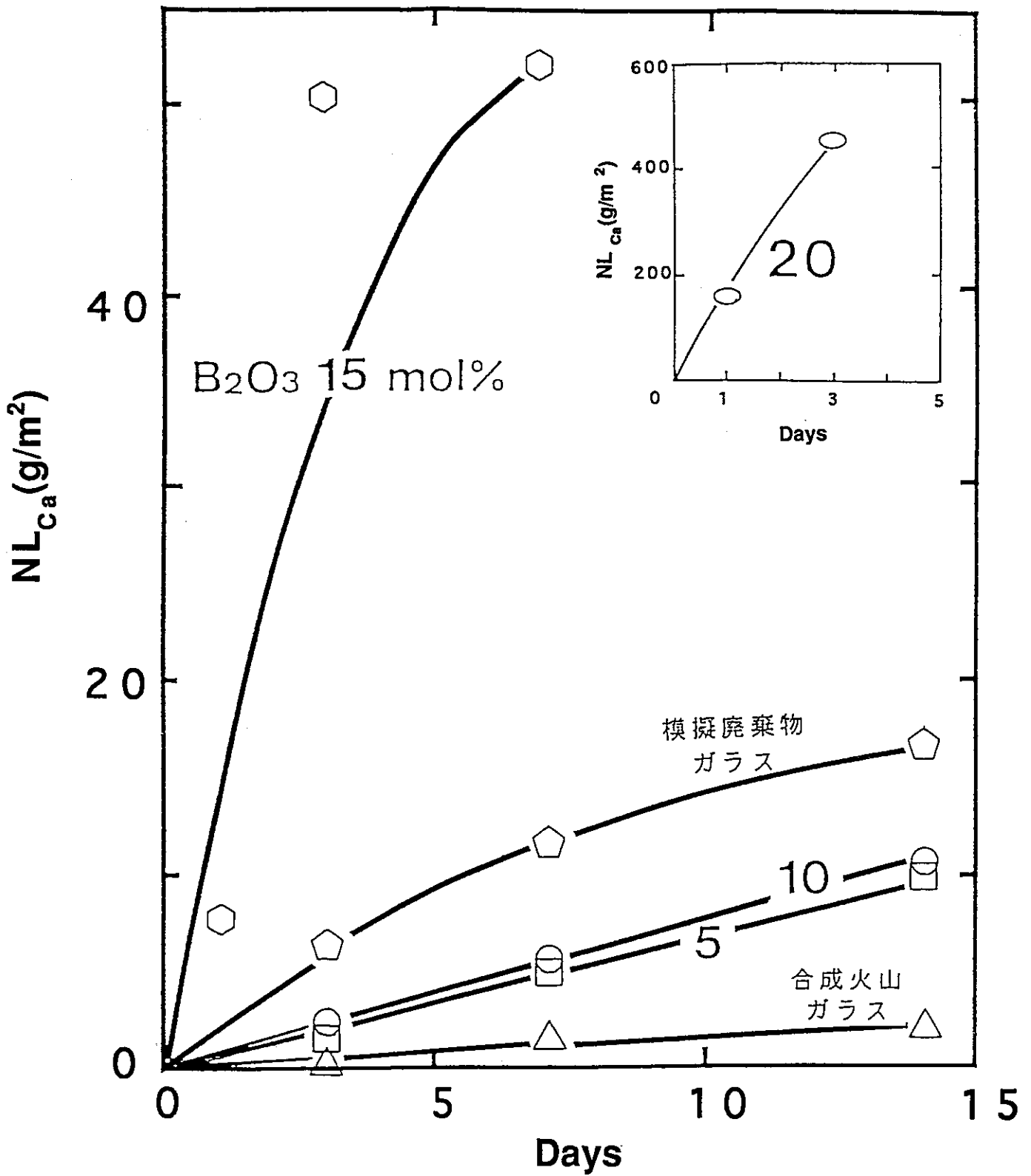


図2.1-4 ソックスレー処理時間とCaO規格化浸出量の関係

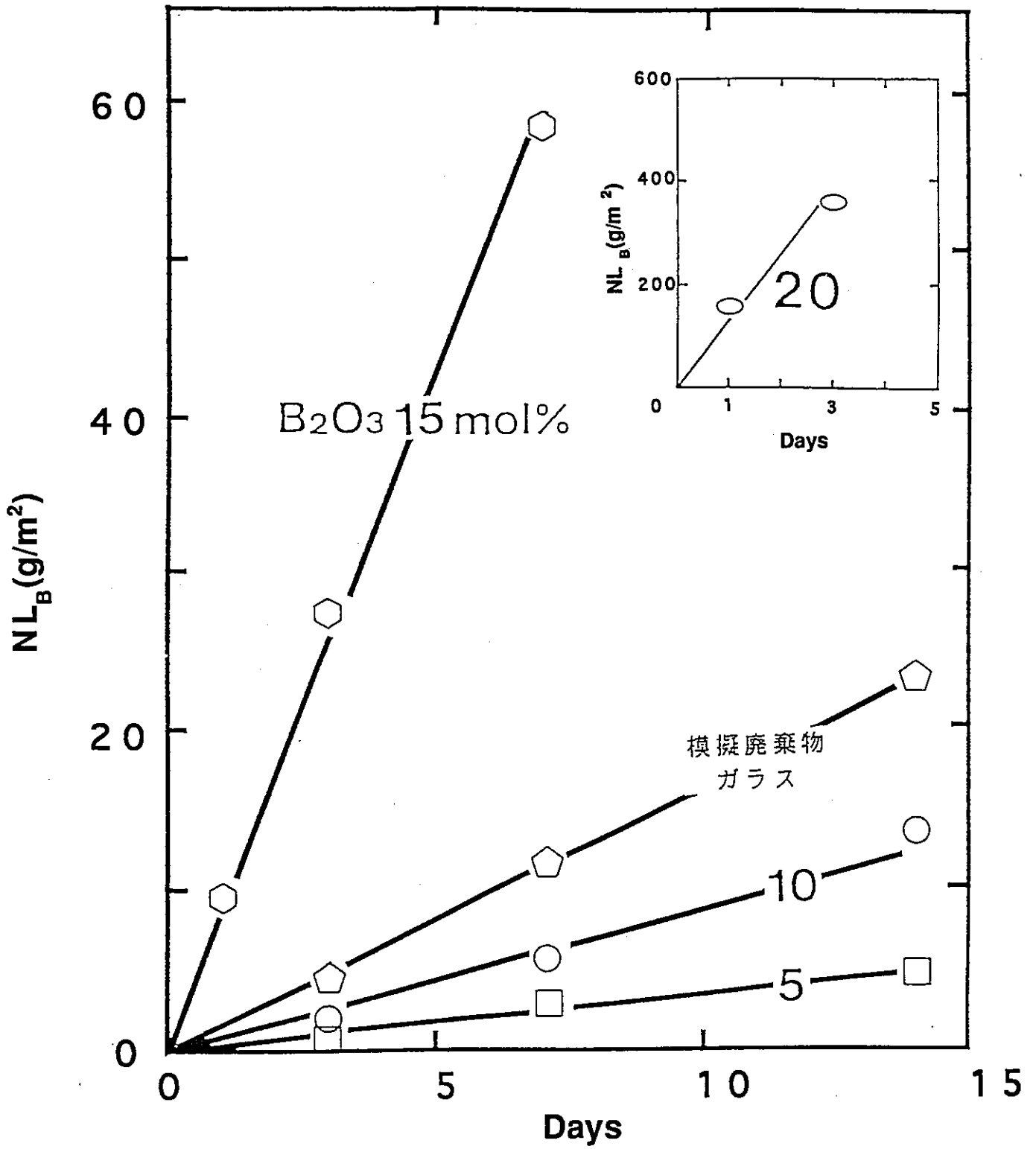


図2.1-5 ソックスレー処理時間と B_2O_3 規格化浸出量の関係

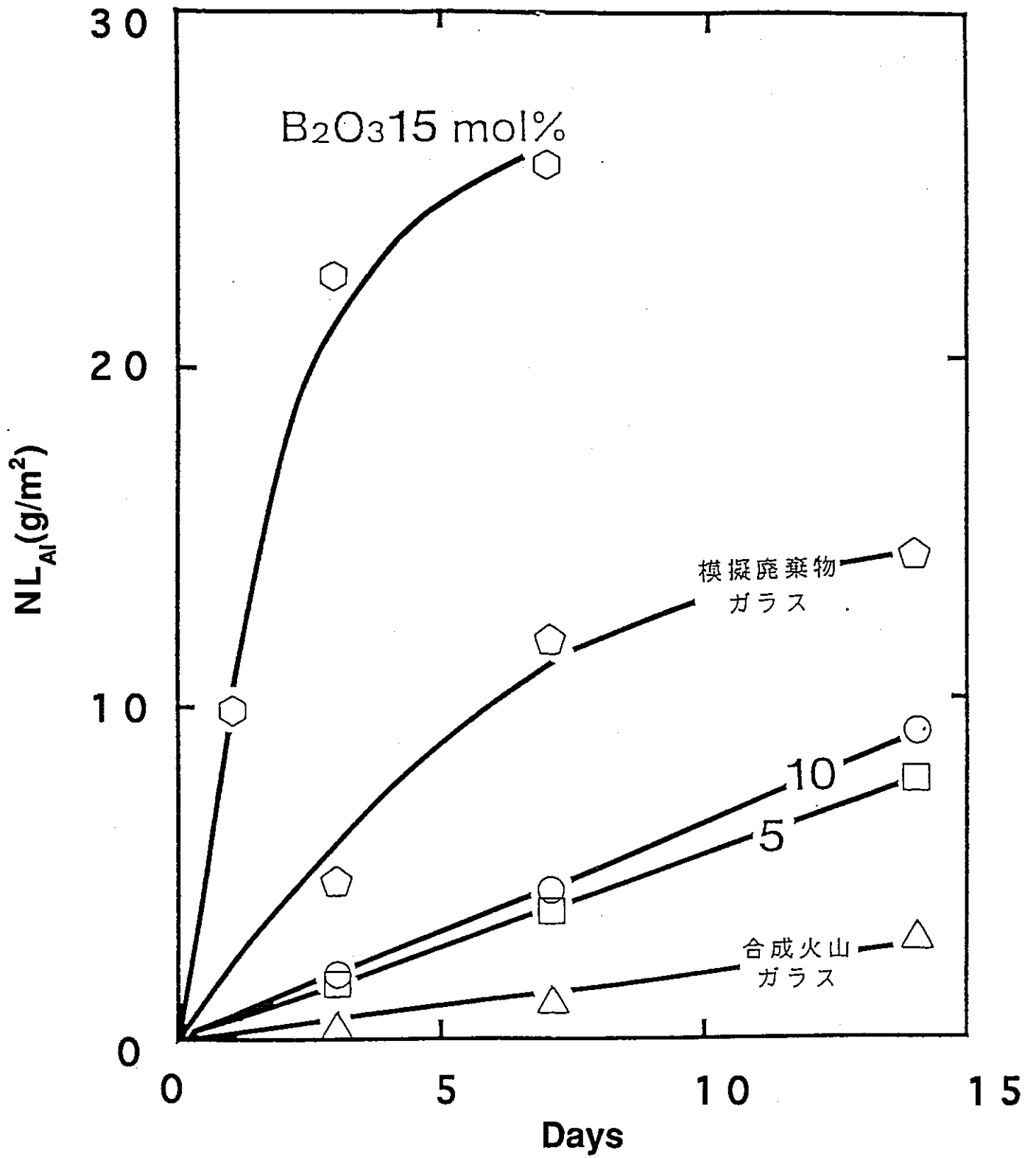


図2.1-6 ソックスレー処理時間と Al_2O_3 規格化浸出量の関係

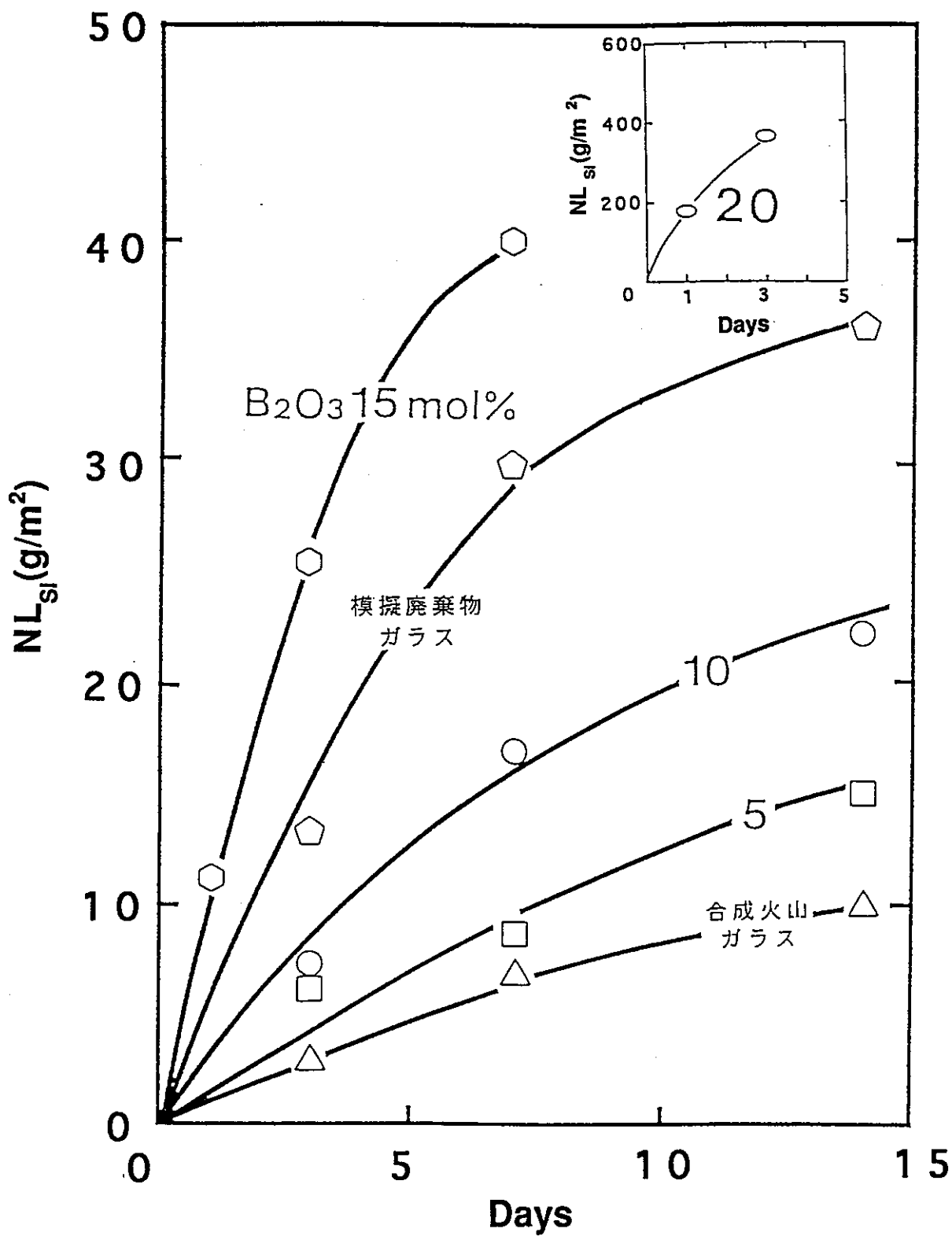


図2.1-7 ソックスレー処理時間とSiO₂規格化浸出量の関係

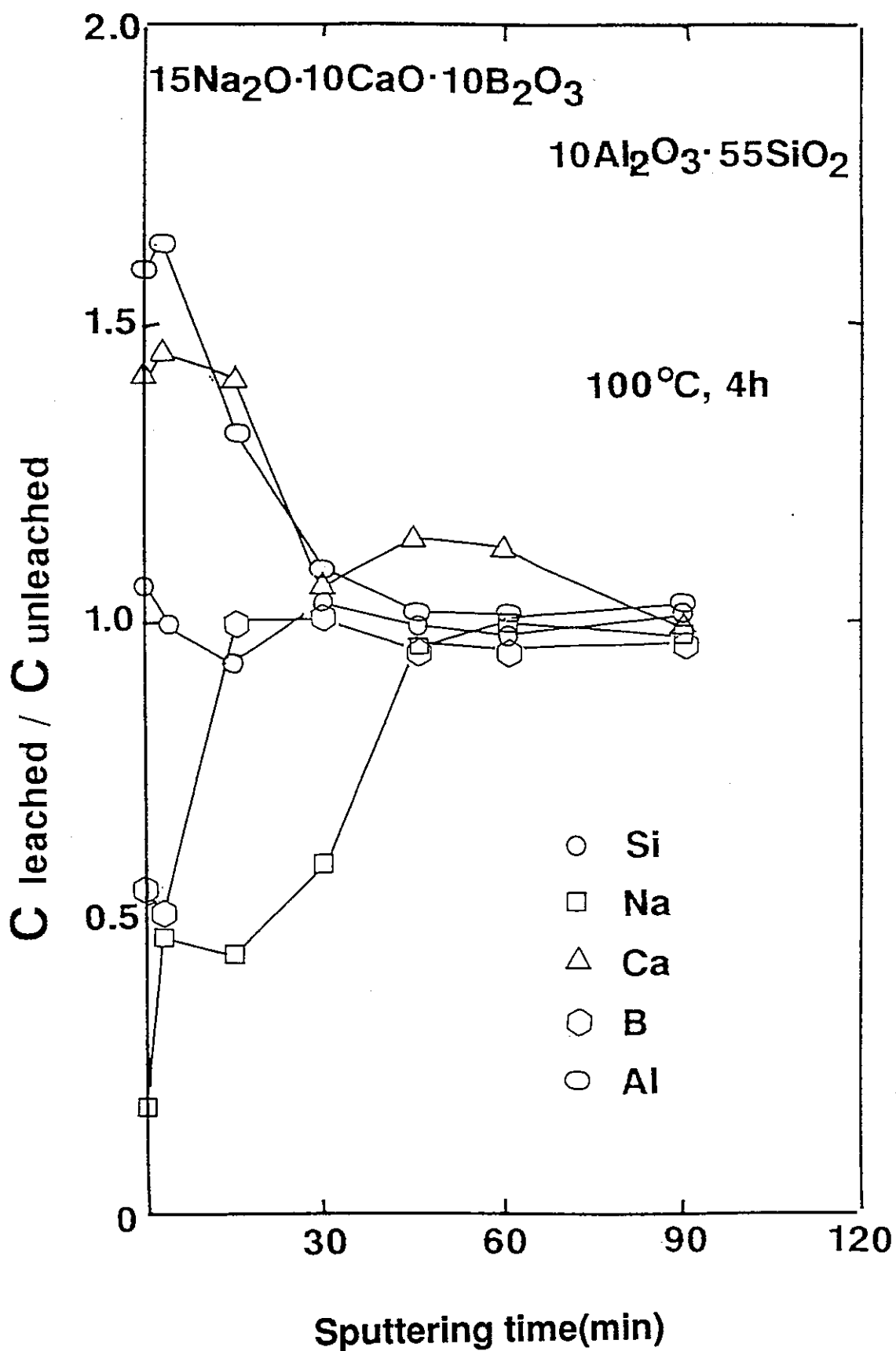


図2.1-8 ソックスレー処理前後におけるガラス表面近傍での元素濃度比
(横軸のスputタ時間はガラス表面からの深さに対応)

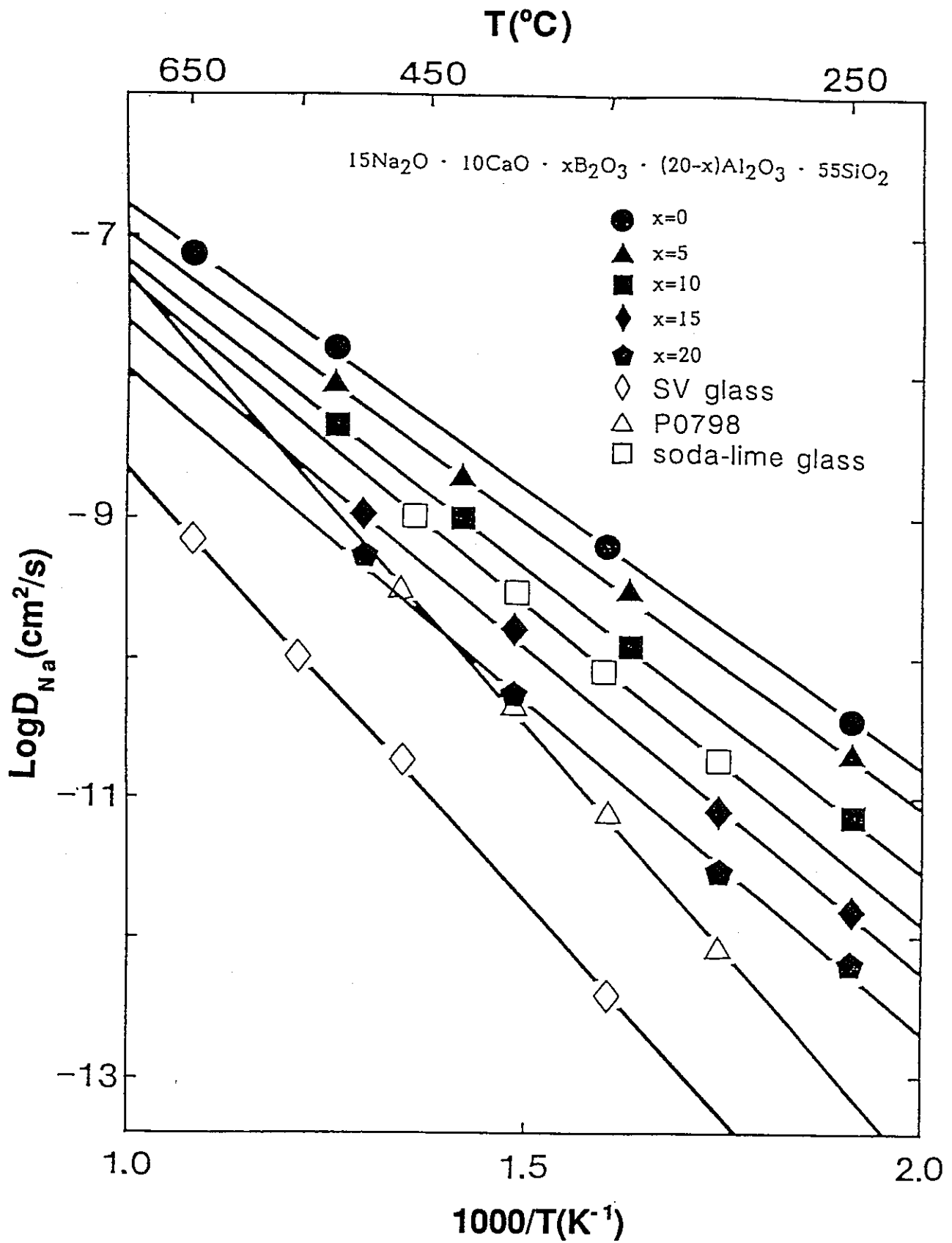


図2.1-9 トレーサー法によるNaイオンの自己拡散係数のアレニウス・プロット

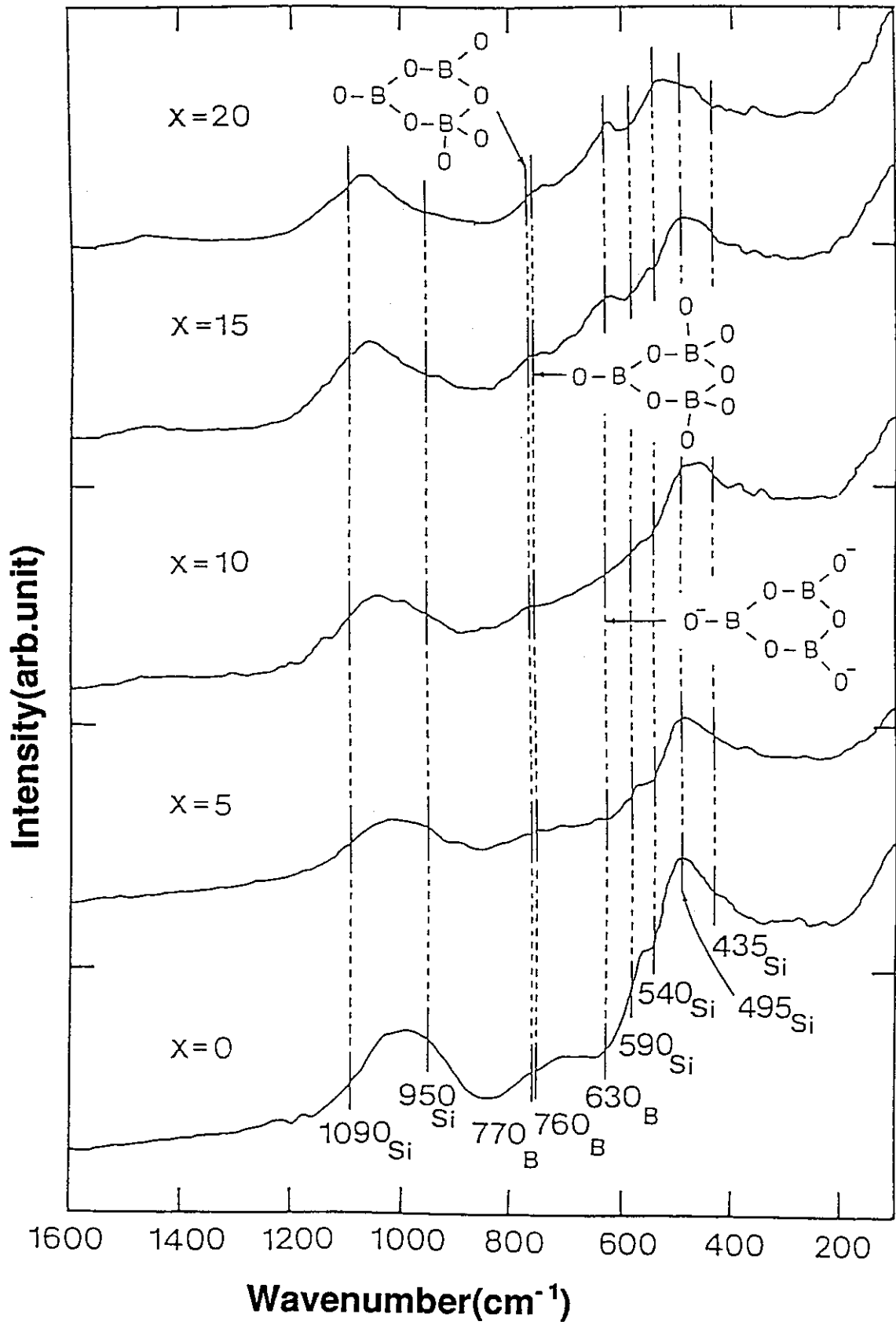


図2.1-10 レーザーラマン散乱のスペクトル

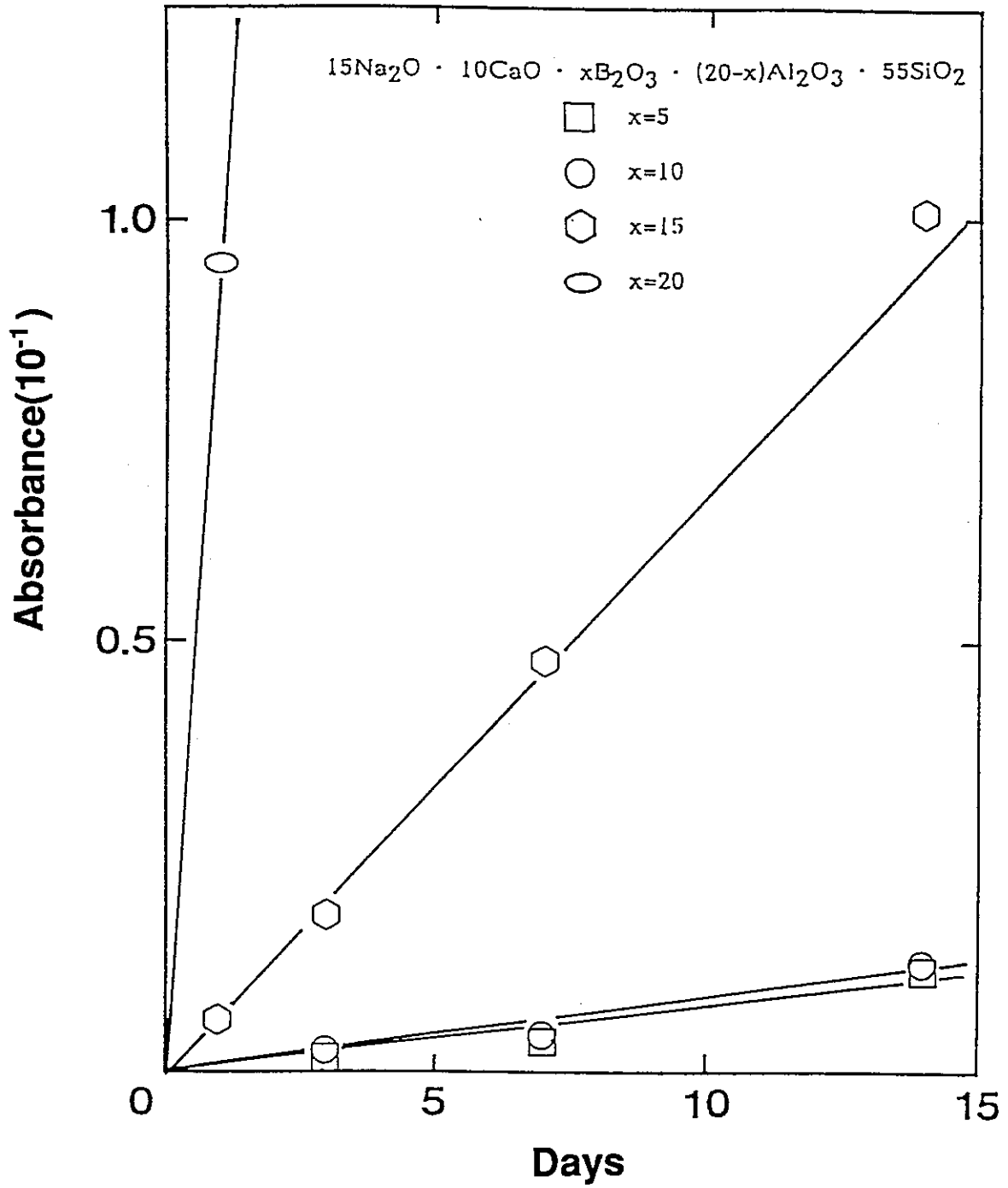


図 2.1-11 試料中に侵入した水による吸光度差のソックスレー処理時間依存性

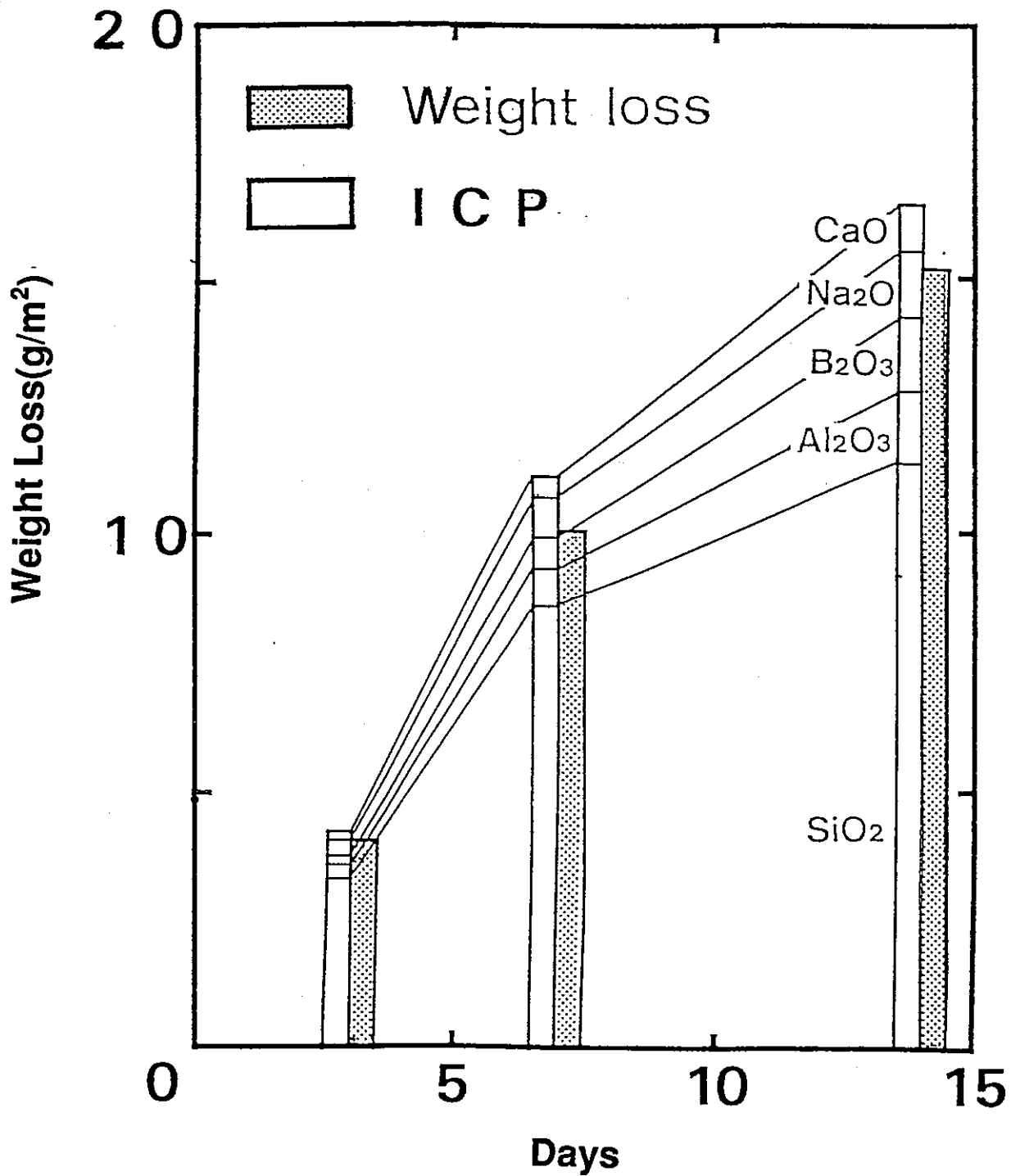


図2.1-12 10mol%B₂O₃ガラスのソックスレー処理における重量減少量と各成分毎の浸出量の和との比較

低下とともにNaイオンの拡散係数は小さくなり、耐水性の低下とアルカリイオンの移動のしやすさとの関係が認められなかった。したがって、耐水性の違いは、アルカリイオンの拡散だけでなく、他の要因があると考え、拡散の活性化エネルギーは、ホウ酸含有量が増えるにつれて増加することから、イオンの移動自体もガラス構造の影響を受けていると考える。

基礎組成ガラスのラマン散乱の結果を図2. 1-10に示した。630cm⁻¹付近のB₂O₃³⁻に帰属されるピークが、ホウ酸含有量10 mol%までは認められず、耐水性の低下した15 mol%以上で観察された。このことから、3配位ホウ素による非架橋酸素の増加、つまりガラス構造の違いが、耐水性の低下に影響していると考え。

試験後ガラスの水分による吸光度の変化を図2. 1-11に示した。ホウ酸含有量が多いほど、試験後に残存する水分量が多くなった。また、ICP分析結果の妥当性の検討として、分析値の合計と重量減少量との比較の例を図2. 1-12に示した。分析値の合計と重量減少量がほぼ一致していることから、分析結果は妥当であると考え。

模擬廃棄物ガラス(P0798)と合成火山ガラスの結果は、表2. 1-3、図2. 1-2~7および図2. 1-9に併せて示した。模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスのNaイオンの拡散係数及びその活性化エネルギーは基礎組成ガラス系とは大きく異なったが、重量減少量及び各元素の浸出量については基礎組成ガラスと同様の傾向を示した。また、模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの重量減少率は、それぞれ1.5g/m²/day、0.4g/m²/dayとなり、4倍程度の差であった。以上のことから、これらのガラスにおいてもガラス構造が溶解挙動に大きな影響を及ぼすと考えられる。

2.1.3 まとめ

廃棄物ガラスと火山ガラスに含有されるアルミナとホウ酸の量比が、それぞれの溶解挙動へ及ぼす影響を検討するため、アルミナをホウ酸で置換した基礎組成ガラスを用いた溶解挙動比較試験を実施した。その結果、基礎組成ガラスではAl₂O₃をB₂O₃で置換することにより耐水性が低下することがわかった。また、ラマン散乱の結果からホウ酸15mol%以上のガラスは、10mol%までのガラスと異なったガラス構造を持つことが確認され、これがガラスの耐水性が著しい低下の要因の一つであると考えた。

一方、ホウ酸の増加に伴い、ナトリウムイオンの自己拡散係数は減少することから、アルカリイオンの移動機構がガラスの耐水性に及ぼす寄与は小さいと考えられる。

模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスを比較すると、 B_2O_3 を含んでいる模擬廃棄物ガラスの溶解速度は、 B_2O_3 を含んでいない合成火山ガラスより4倍程度高い。これは、基礎組成ガラスで示されたガラス構造の違いが関連すると考えられる。

マクロな重量減少の結果からはガラス構造の均一な溶解が示唆されたが、ガラス表面の深さ方向分布からミクロには選択的溶出が認められた。長期の溶解挙動にはこれらの現象が重要な役割を果たすと考えられ、更なる検討が必要である。

2.2 アルカリとアルカリ土類の置換効果

火山ガラスは廃棄物ガラスに較べアルカリ成分が少なく、アルカリ土類成分が多い。これらは溶解挙動に直接関係する成分であるため、その影響を明確にすることは、ナチュラルアナログ研究を行う上で重要である。そこで、廃棄物ガラスと火山ガラスに共通した基本組成を持ち、アルカリとアルカリ土類を順次等モル置換した基礎組成ガラスを作製して、アルカリ/アルカリ土類比の違いによる溶解挙動への影響について検討した。

2.2.1 試験方法

ガラス系として、 $yNa_2O \cdot (25-y)CaO \cdot 10B_2O_3 \cdot 10Al_2O_3 \cdot 55SiO_2$ (mol %) の組成を選択した。表2. 2-1にガラス試料の化学組成を示した。

ガラスの溶解挙動比較試験には、浸出液が絶えず新しい純水（蒸留水）に入れ替わる方式のソックスレー型浸出試験装置を使用した。この系では、通常のシリカガラス製のフラスコとは別に、テフロン製の試験装置を試作し、試験装置の影響についても検討した。装置の構造を図2. 2-1に示した。テフロン製のフラスコ内に純水200 mlを入れ、マントルヒーターで加熱する。沸騰して発生した水蒸気は上部冷却管で冷却されて水になり、上昇してくる水蒸気で加熱されながら試料の入っているセルに滴下する。セル内の水温は約100 °Cであった。セルの形状は、落ちてきた水が下から上へ循環するオーバーフロー形式になっている。したがって、試料は常に純水によって侵食され、浸出した成分はフラスコ内に濃縮される。蒸留水の滴下速度が10~15 ml / 10min になるように加熱した。ソックスレー処理装置のタイプの違いによる浸出量の

表 2. 2 - 1 基礎組成ガラスの化学組成 (mol %)

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
NaCa-00	55	10	10	0	25
NaCa-05	55	10	10	5	20
NaCa-10	55	10	10	10	15
NaCa-15	55	10	10	15	10
NaCa-20	55	10	10	20	5
NaCa-25	55	10	10	25	0

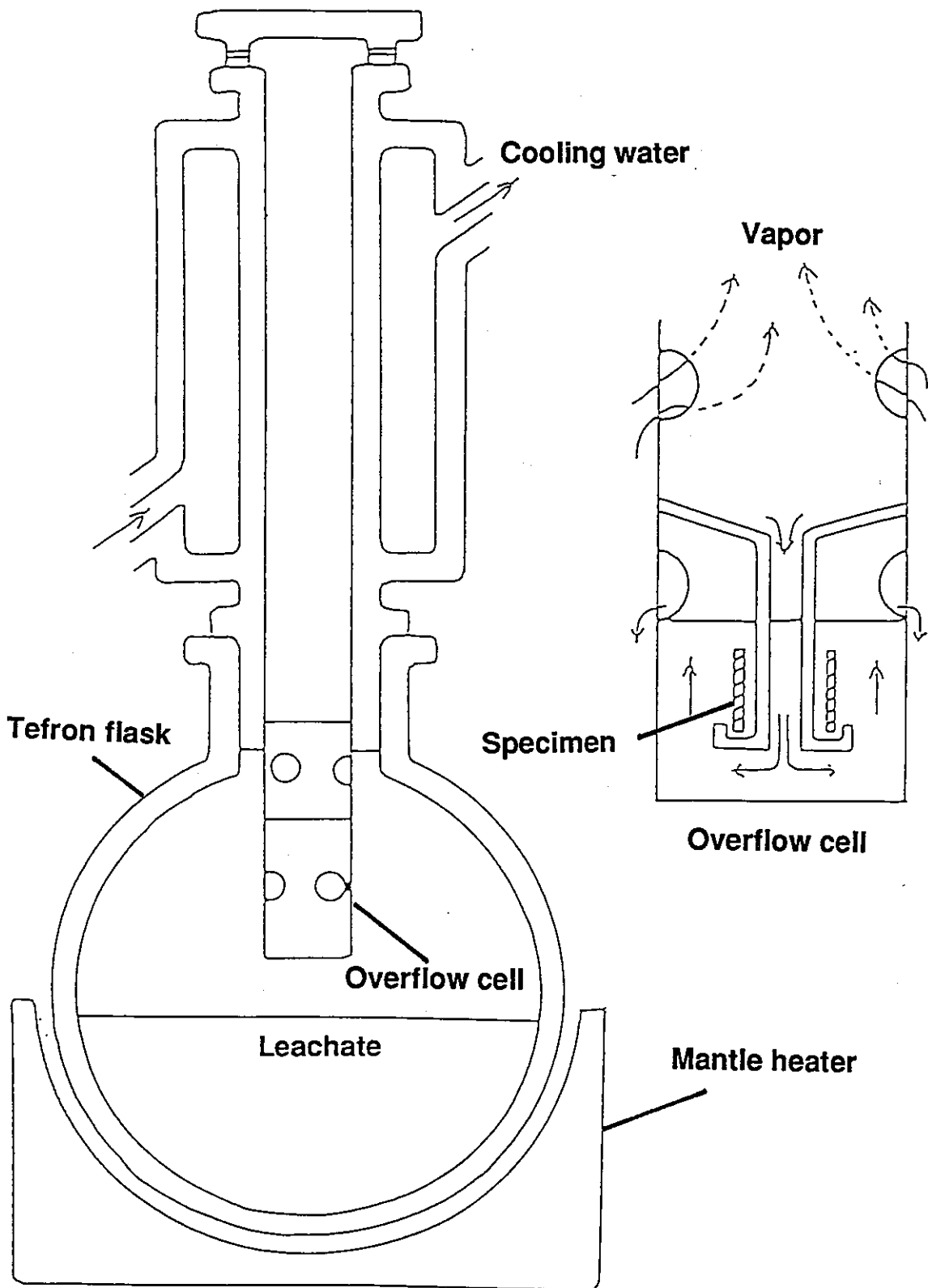


図2.2-1 テフロン製ソックスレー型浸出試験装置

影響を見るために図2. 1-1に示したガラス製ソックスレー装置でも耐水性試験を行った。

分光測定に適した板状試料では試料表面積が少なく、シリカガラス製のソックスレー型浸出試験装置を用いた場合、試験装置からのシリカの浸出が試料からの浸出と同程度になるため、ブランク試験を行って補正してもばらつきが大きくなり、誤差が増大する。試作したテフロン製試験装置では、シリカ成分の分析値のばらつきは改善された。

所定の時間処理したガラス試料は、試験の前後における重量変化を測定し、FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) を用いて表面変質層に残留した水分の測定を行った。一方、浸出液については、ICP発光分光分析により、Si, Al, B, Ca, Naの各元素の定量分析を行った。

2.2.2 結果と考察

テフロン製ソックスレー型浸出試験装置による7日間処理での重量減少量を図2. 2-2に示した。アルカリ含有量が20mol %未満では重量減少量はわずかに増加する傾向が認められる程度であるが、アルカリ土類を含有していないNa₂O25mol %では急激に増加した。各成分についての規格化浸出量を図2. 2-3に示した。Al及びCaについては、ばらつきが多い場合があり、不溶性物質を生成しやすい成分の特徴が認められた。可溶性成分であるNaとBについては、重量減少量とよい一致を示し、ガラス全体の均一な溶解を示唆している。

処理後のガラス試料の表面変質層に残存している水分量をFTIRで測定した結果を、図2. 2-4に示した。水の吸収バンドによる吸光度が、アルカリ含有量の増加とともに、急激に増加した。

表面変質層のもう一つの側面は、表面からのアルカリの選択的溶出である。この表面変質層の厚さも、水和層の厚さに対応していると考えられる。100℃、7日間処理した試料のNa浸出量に対して、ガラス全体あるいはガラス骨格の溶解に相当する重量減少量とSi浸出量との比較から求めたアルカリ溶出層の厚さを、図2. 2-5に示した。アルカリ土類を含まない組成において、この変質層の厚さが急激に増加した。また、ガラスに含まれる水分量につれて水和層の厚さが増大したことから、これらの組

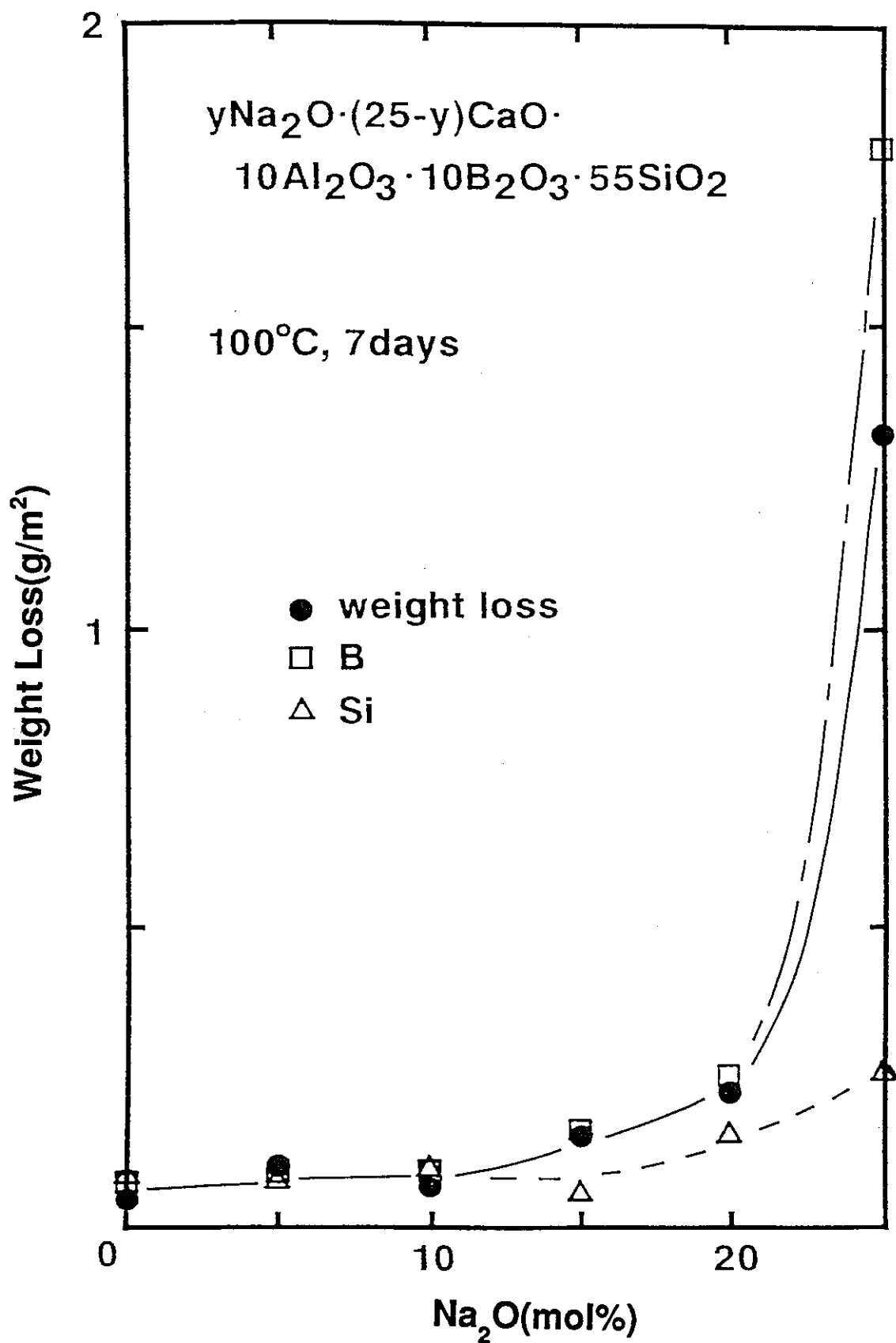


図2.2-2 100°C, 7日間のソックスレー処理における重量減少量及び規格化浸出量のアルカリ含有量依存性

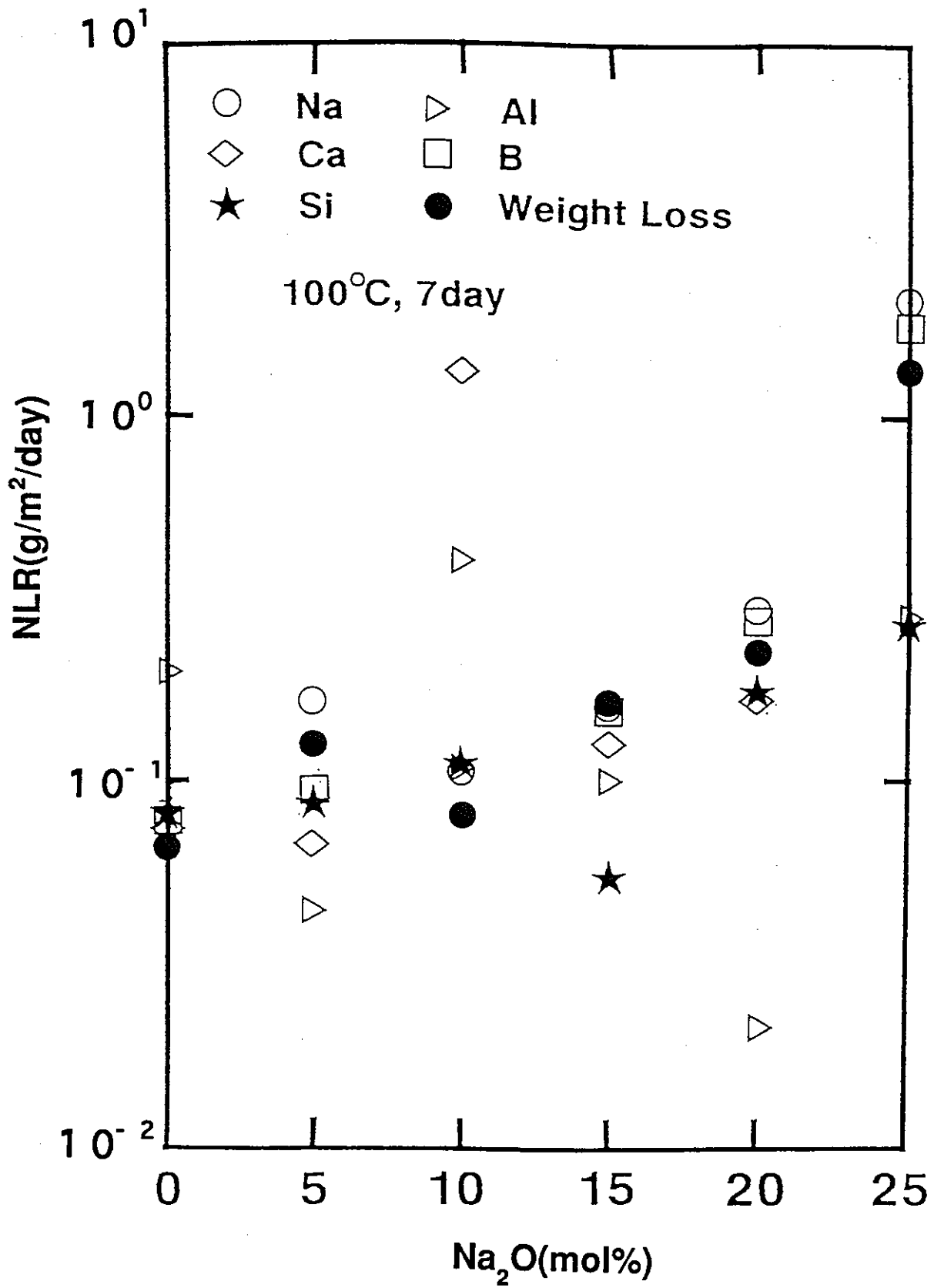


図2.2-3 各成分の規格化浸出率のアルカリ含有量依存性

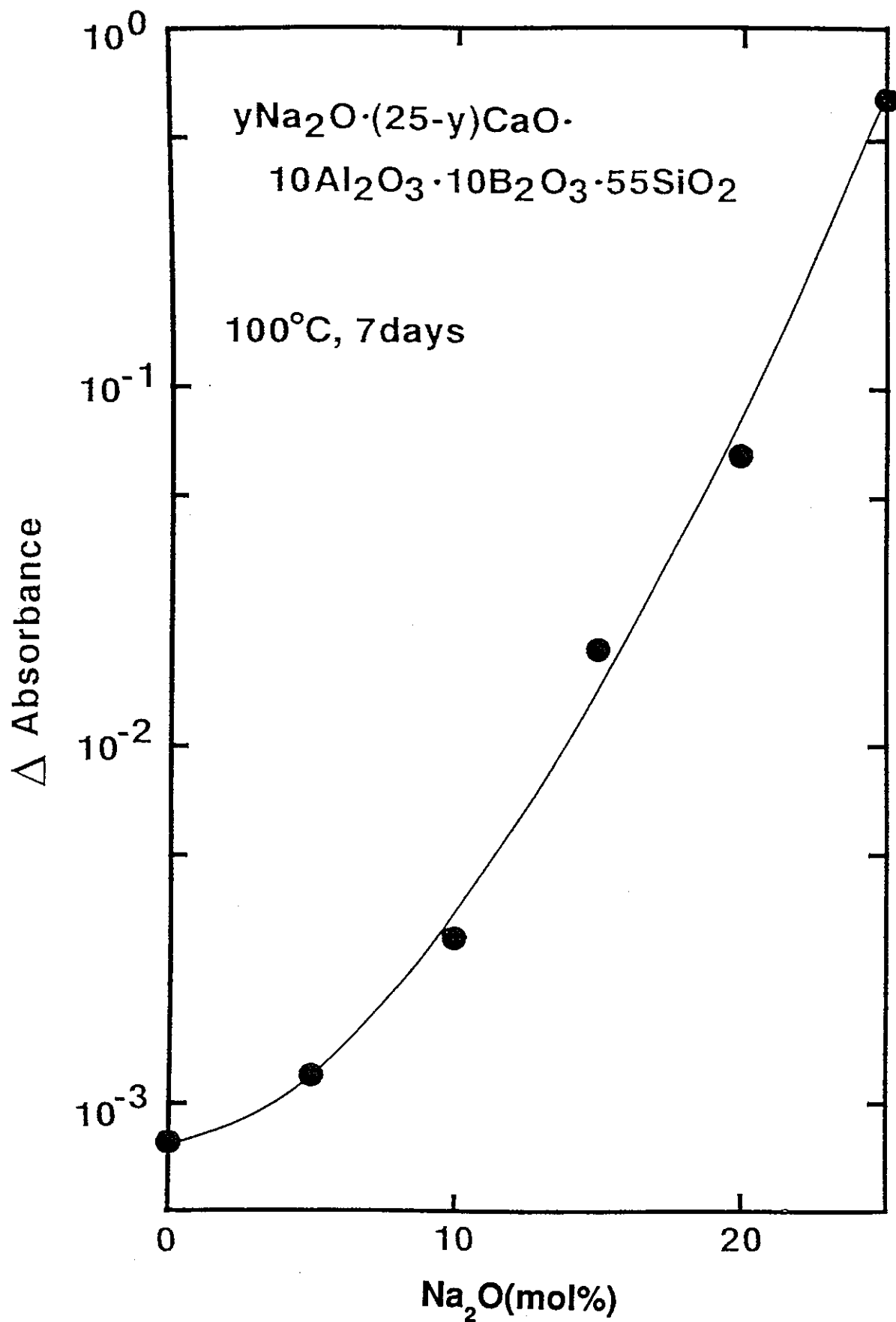


図2.2-4 ソックスレー処理によって侵入した水分による吸光度差の組成依存性

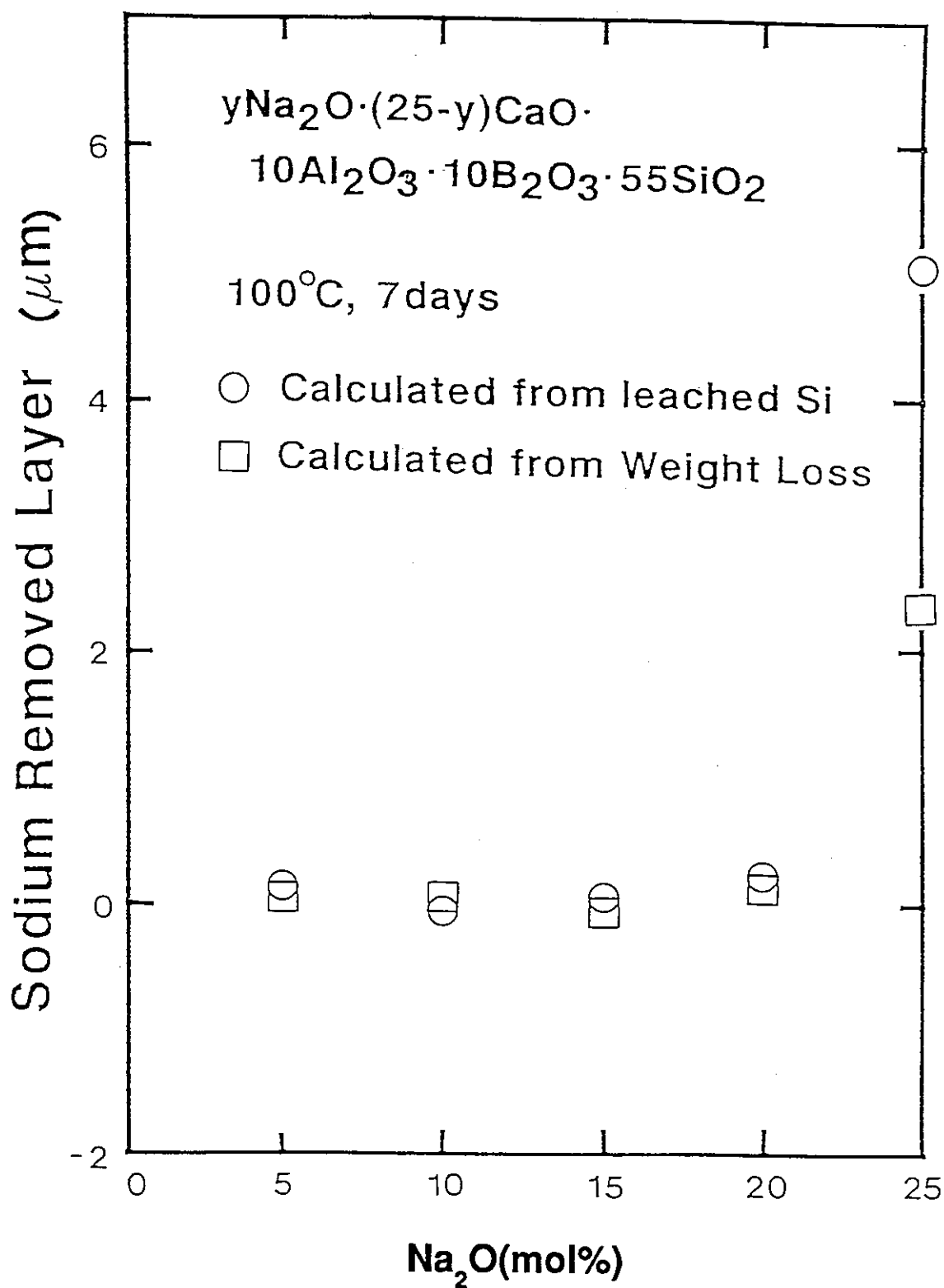


図2.2-5 重量減少量とSi浸出量から計算したNa溶出層厚さの組成依存性

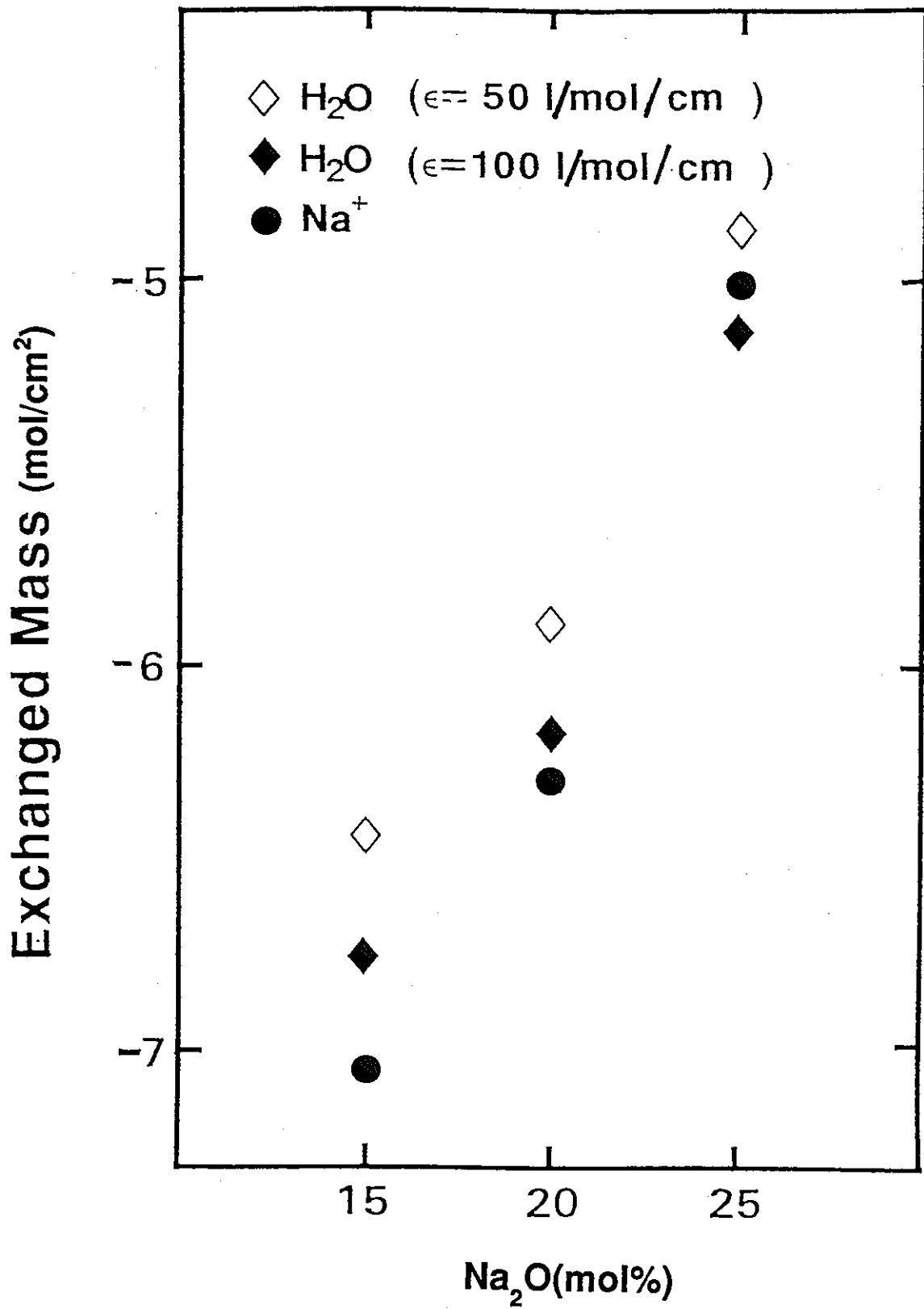


図2.2-6 水和層中に含まれる水分量とガラス表面から選択的に溶出したNa量の比較

成では水和層の水の濃度が極端に大きくなることはないと考えられる。

7日間の試験後の試料中に侵入していた水分量を、モル吸光係数が 50 l/mol/cm または 100 l/mol/cm として求めた値と、試料の均一な溶解に伴う重量減少量に対応するNa量よりも過剰に浸出していたNa量を、図2. 2-6に併せて示した。Na₂O 10mol%以下では、選択的に浸出したNaはほとんど認められなかったが、水和層が厚くなったNa₂O 20 mol %以上のガラスでは、Naの過剰の浸出が確認でき、Na₂O含有量の増加に伴って過剰のNa浸出量も増加した。Na₂O 20mol%までの試料から過剰に浸出したNaモル数は侵入したH₂O モル数の約1/2であり、NaイオンとHイオンの1対1の置換が起こったと考えられる。これに対して、Na₂O 25mol%の試料では、NaとH₂Oのモル数はほぼ同じとなり、NaとHの比は1対2となるので、NaイオンとHイオンのイオン交換だけでなく、Naイオンとヒドロニウムイオン(H₃O⁺)との交換、あるいは分子状の水の直接の侵入が起こっていると考えられる。

Na₂O 20mol%以下のガラスと25mol%では、水和層の厚さおよび残存水分量において大きな差がみられたが、両者のガラスの大きな違いはアルカリ土類の有無であり、少量のアルカリ土類でもNaイオンもしくは水分子等の拡散速度を著しく低下させることが原因であると考えられる。

廃棄物ガラス中のアルカリとアルカリ土類の和に対するアルカリの比率は0.77程度である。この値は、本研究の基礎組成ガラスのNa₂O 20mol%付近に相当し、火山ガラスについては10mol%付近に相当する。廃棄物ガラスの耐水性が火山ガラスよりも低い原因の一つは、アルカリ量の差に起因するガラス構造の違いであると考えられる。両者のガラスの長期溶解挙動を比較するには、アルミナとホウ酸の影響と同様に、アルカリとアルカリ土類が溶解機構に及ぼす影響について十分に考慮する必要がある。

実際に廃棄物ガラスとして地層中に処分され、オーバーパックが破壊された後に地下水の侵食を受けるときは、今回の試験温度100℃よりも低い温度条件下にあると考えられる。ガラス骨格の溶解反応の温度依存性を考慮すると、処分環境における溶解速度は今回の結果より1桁程度低い値と見積もられる。また同時に、水和層の溶解についても温度の低下の影響を受けると見込まれ、水和層の機械的脱落が伴わない限り、全体としての溶解速度は小さくなると予測される。

2.2.3 まとめ

アルカリ土類をアルカリに置換した基礎組成ガラスを作製し、溶解挙動に及ぼす影響について調べ、ガラス構造、水やイオンの移動との関連について検討した。その結果、アルカリ土類を含有しない Na_2O 25mol%のガラスでは、耐水性が急激に低下し、アルカリ土類の存在が溶解挙動に大きな影響を及ぼすことが示唆された。また、マクロな重量減少の結果からはガラス構造の均一な溶解が示唆された。一方、アルカリ土類を含有していないガラスでは、水和層の厚さやガラス表面の深さ方向分布から選択的溶出が起きていると考えられる。長期の溶解挙動にはこれらのアルカリ成分の役割に検討が必要であるとともに、水和層自体の溶解挙動が重要な役割を担っていると考えられる。

2.3 水和ガラスの溶解挙動試験

ホウ酸/アルミナ、アルカリ/アルカリ土類比の違いによる溶解挙動への影響について基礎組成ガラスを用いて検討し、重量減少量の測定結果からマクロにはガラス構造の均一な溶解が示唆された。一方、ガラス表面の深さ方向の分析等から、ミクロにはガラス表面においてアルカリ元素、ホウ素の選択的溶出が確認された。これらの元素の選択的溶出層はガラス水和層に対応しており、この水和層がガラスの長期溶解挙動に及ぼす影響を把握することは重要であると考えられる。そこで、オートクレーブによる不飽和水蒸気処理により、基礎組成ガラス表面に人工的に水和層を形成させた水和ガラスを作製し、それによるガラス溶解挙動への影響を検討した。

2.3.1 試験方法

水和ガラス作製の基礎ガラスとして、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系を選択した。ガラス中のホウ酸、アルカリ土類成分の効果を明確にするために B_2O_3 、 CaO を SiO_2 、 Na_2O 等で置換した組成のガラスも使用し、 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ (mol %), $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$ (mol %), $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2$ (mol %) 組成のガラスをそれぞれNAS, NCAS, NCABS と名付けた。白金るつぽを使用して電気炉で熔融し、黒鉛型に流し出してから徐冷したガラスを、板状に切断し光学研磨したものを試料とした。

水和ガラスの作製法として不飽和水蒸気中のオートクレーブ処理を利用した。処理用の装置として、図2. 3-1に示した水熱合成用のオートクレーブ装置を基にして設計した水和ガラス作製装置を用いた。液体状態の水による侵食を防ぐためにガラス試料は白金線で編んだかごに入れて宙に浮かし、中に入れる水の量を調節して処理圧力を設定した。

FTIRを用いて、 3500cm^{-1} 付近のOH伸縮モードの吸光度から水分量を測定した。水和処理前のガラス試料中にも水分が含まれているので、水和処理前後での差スペクトルをとって水和の程度を調べた。また、後述の溶解挙動試験あるいはエッチング実験において、溶解によるガラス試料の厚さの減少に伴って未処理のガラス中に含まれていた水分量が減少することを考慮した補正を行った。

水分の深さ方向の濃度分布を求めるために、オートクレーブ処理後の試料を1.0 wt %HF, 0.25wt %HNO₃でエッチングし、各エッチング毎に吸光度変化を測定した。エッチング深さは、重量減少からの換算と直接の厚さ測定の両方から求め、エッチングした領域に含まれていた水分量は吸光度から濃度に換算した。なお、水酸基のモル吸光係数の値は文献によってばらつきがあるので、概算値として 100 l/mol/cm を採用した。

溶解挙動試験には、テフロン製のソックスレー型浸出試験装置及び静的浸出試験装置を用いた。いずれも、米国のMCCが策定したMCC-5法及びMCC-1法に準拠した測定法となっている。ソックスレー型は、テフロン製のフラスコ内に蒸留水を入れ、マントルヒータで加熱すると、沸騰して発生した水蒸気は上部の冷却管で凝縮して蒸留水となり、水蒸気で加熱されながら試料の入っているセルに落下する。セル形状は、落ちてきた水が下から上へ方向に流れるオーバーフロー形式になっている。したがって、試料は常に蒸留水と接触し、浸出した成分はフラスコ内に濃縮される。静的試験とは、試料を一定量の水に浸漬したまま放置する方法で、両方法とも、セル内の温度は100 °Cで行った。

浸出液の分析には、ICP発光分光分析装置を使用した。試験後、フラスコ内の浸出液と試料及び試験装置の洗浄液を合わせて、液中のB, Si, Ca, Al, Naの各元素を定量分析した。ガラス中の各成分の含有量の違いを規格化するために、ガラスが均一

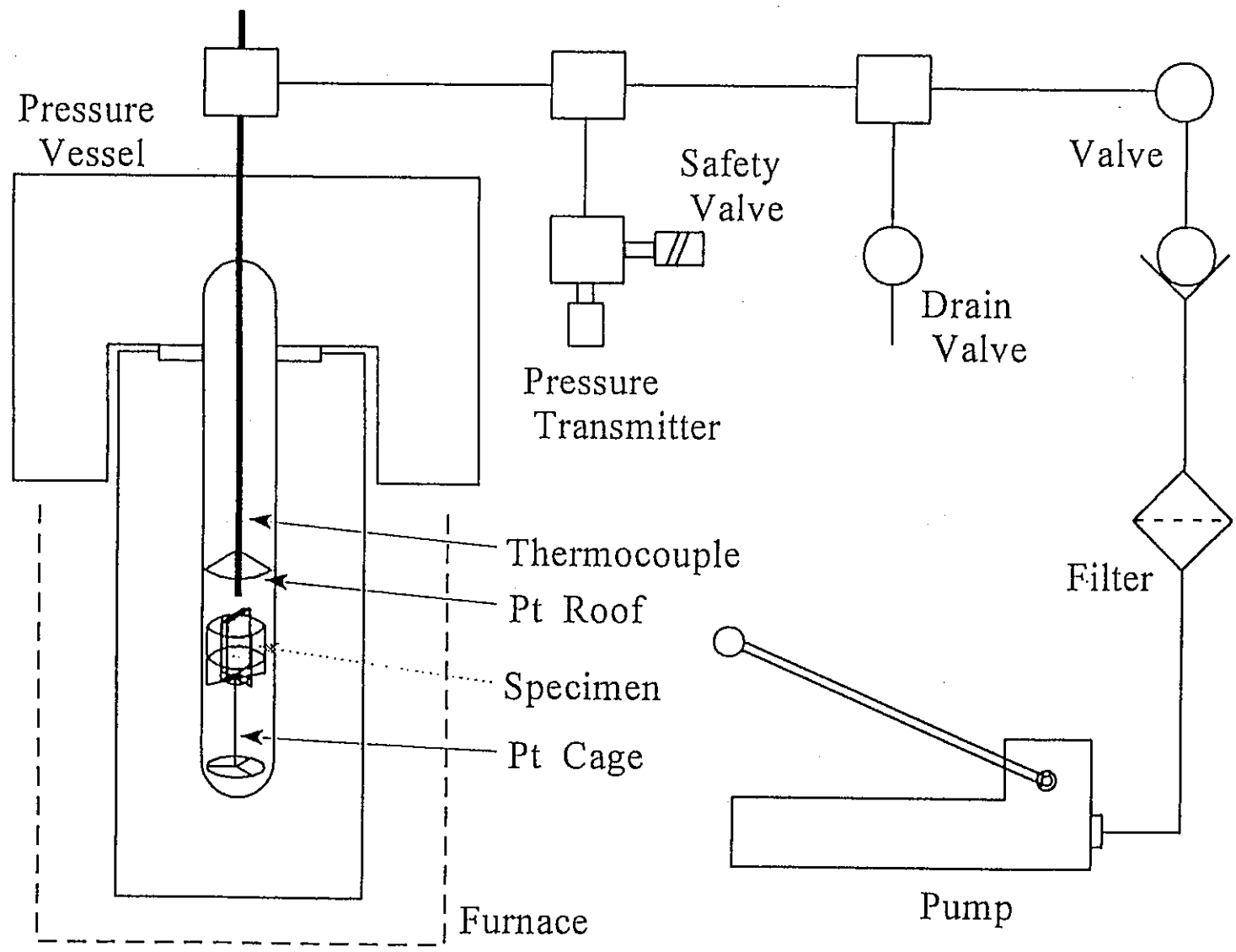


図2.3-1 オートクレーブによる水和ガラス作製装置

に溶けたと仮定した場合のガラス全体の浸出量に相当する規格化浸出量を求めた。試料表面積と処理時間の値から規格化浸出率に換算した。

また、水和ガラスについて示差熱分析 (D T A) 及び熱重量測定 (T G) を行い、水和層の熱的安定性についても調べた。

2.3.2 結果と考察

各試料の400 °C、20kgf/cm²でのオートクレーブ処理による吸光度変化を図2. 3-2に示した。各試料とも処理時間の増加に伴い吸光度も増加したが、組成によって、変化量が異なるだけでなく、波数の異なる位置にピークが現れた。3500cm⁻¹付近のバンド1は架橋酸素によって囲まれている水酸基なのに対し、バンド2やバンド3は非架橋酸素と相互作用している水酸基に対応している¹⁰⁾。つまり、バンド1, 2, 3の順でまわりの酸素との水素結合が強くなっていき、水酸基自体での酸素と水素の結合が相対的に弱くなっていくと考えられる。NAS ガラスでは、特にバンド2及び3の増加量が多く、ガラス骨格の崩壊が起こりやすいことを示している。

エッチングによる吸光度変化の例を、エッチングした厚さとともに図2. 3-3に示した。2通りの方法で求めたエッチング深さはよい一致を示した。これを基に、差分法で求めた深さ方向における吸光係数を図2. 3-4に示した。NAS ガラスは処理時間が短いにもかかわらず水分の浸入深さが深く、CaとBの添加は水和層の生成速度を遅くしている。しかし、最表面における水分濃度にはあまり違いがないので、イオン交換そのものの速度が遅くなったとは言い切れない。NCABS ガラスについて400 °C、200kgf/cm²で2, 9, 18時間処理試料の吸光係数の深さ方向分布を求め、処理時間の平方根と、吸光係数が半分になる厚さとの関係を調べたのが、図2. 3-5である。ガラス骨格が溶解している場合には、直線関係が得られないことが知られているので¹¹⁾、この条件下でのオートクレーブ処理では、ガラス骨格の溶解は起こらずに拡散が律速段階であると考えられる。しかし、処理条件によっては、図2. 3-6のように、吸光係数、すなわち水分濃度が、深さ方向で一定となる領域が観察される場合が見られる。このことは単純な水の拡散だけでは説明できず、ガラス骨格との反応が律速段階になっているか、あるいは水の拡散係数が濃度依存性を持っている可能性が考えられる。

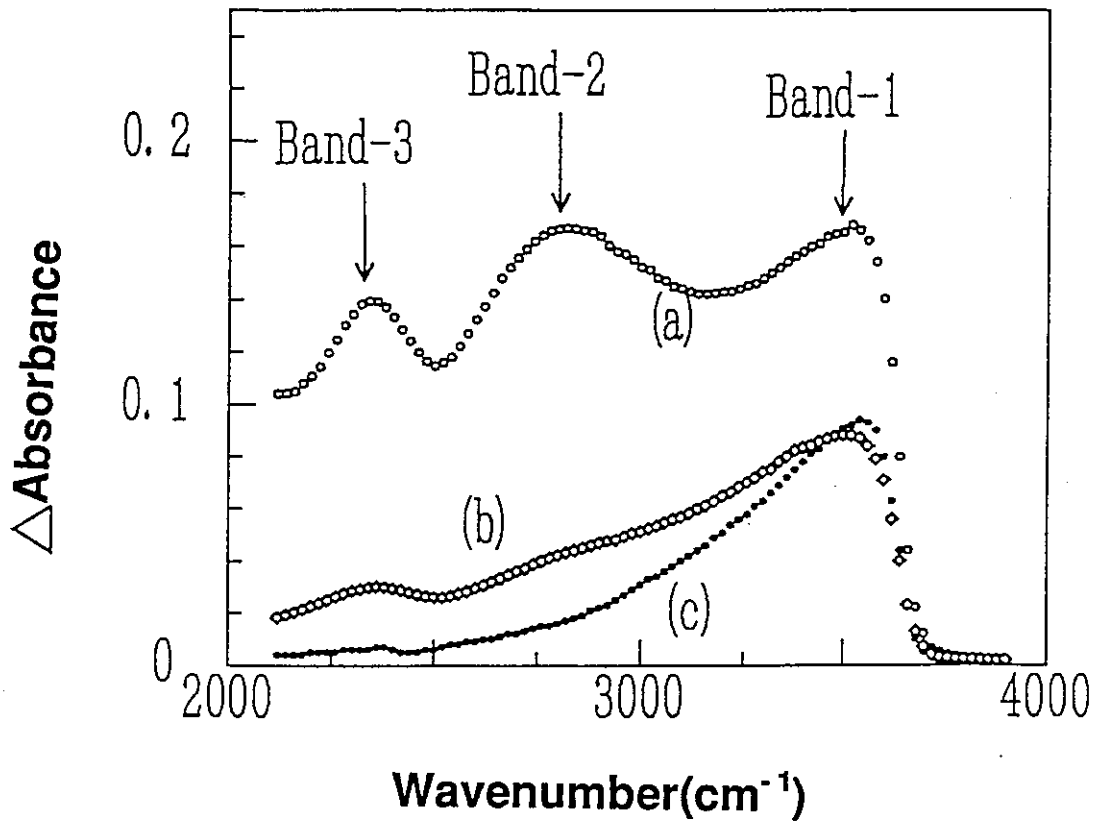


図2.3-2 400°C, 20kgf/cm²でのオートクレーブ処理による吸光度変化
 ((a)NAS, 1時間, (b)NCAS, 4時間, (c)NCABS, 18時間)

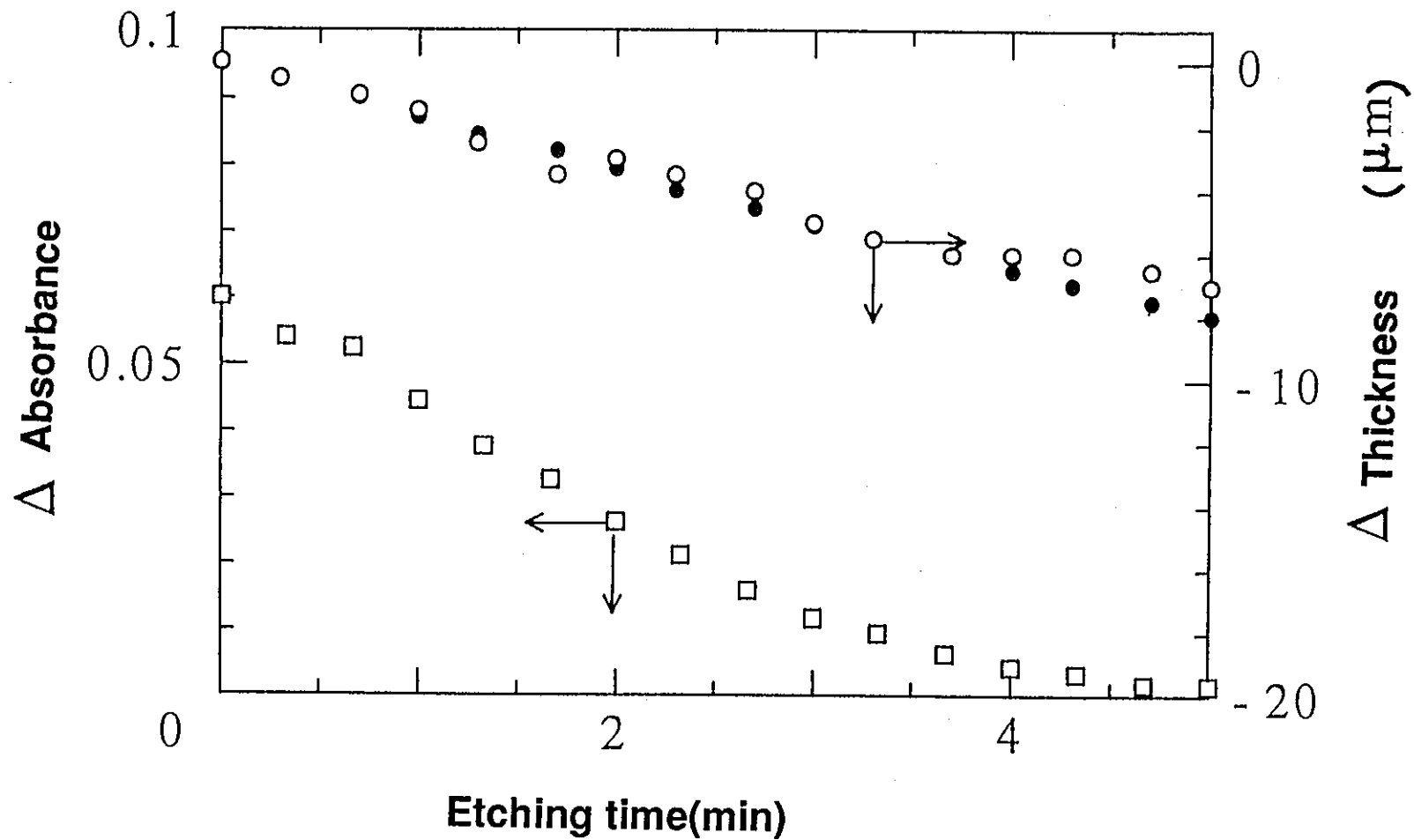


図2.3-3 400°C, 20kgf/cm², 18時間処理したNa-20ガラスのエッチングによる試料厚さの変化と吸光度変化 (白丸は重量減少量からの計算値, 黒丸はマイクロメータによる実測値)

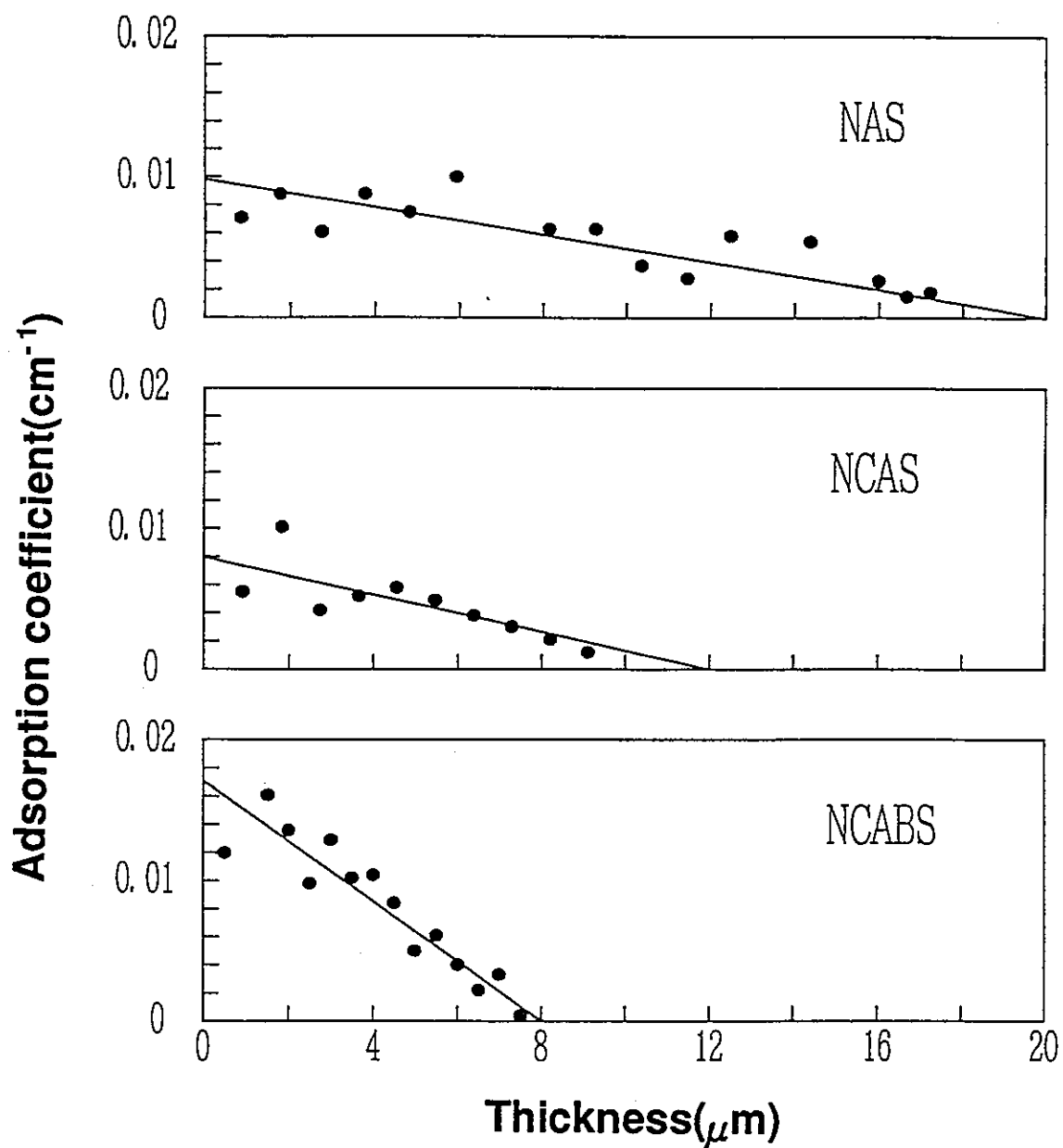


図2.3-4 差分法により求めた各深さにおける吸光係数
(処理条件は図2.3-2と同じ)

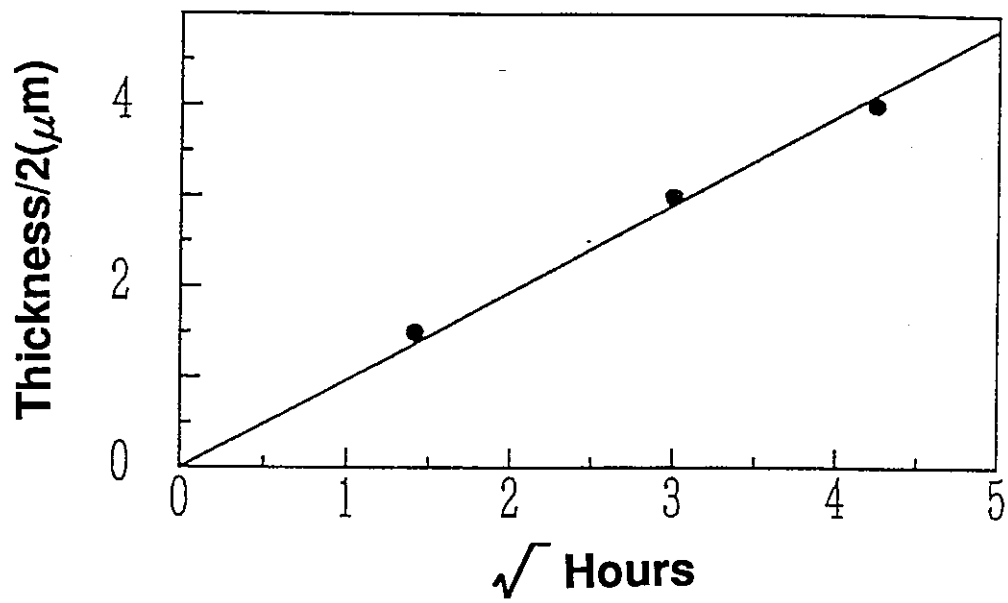


図 2.3 - 5 NCABSガラスにおいて400℃, 200kgf/cm²処理した試料の処理時間の平方根と吸光係数が表面の半分となる深さの関係

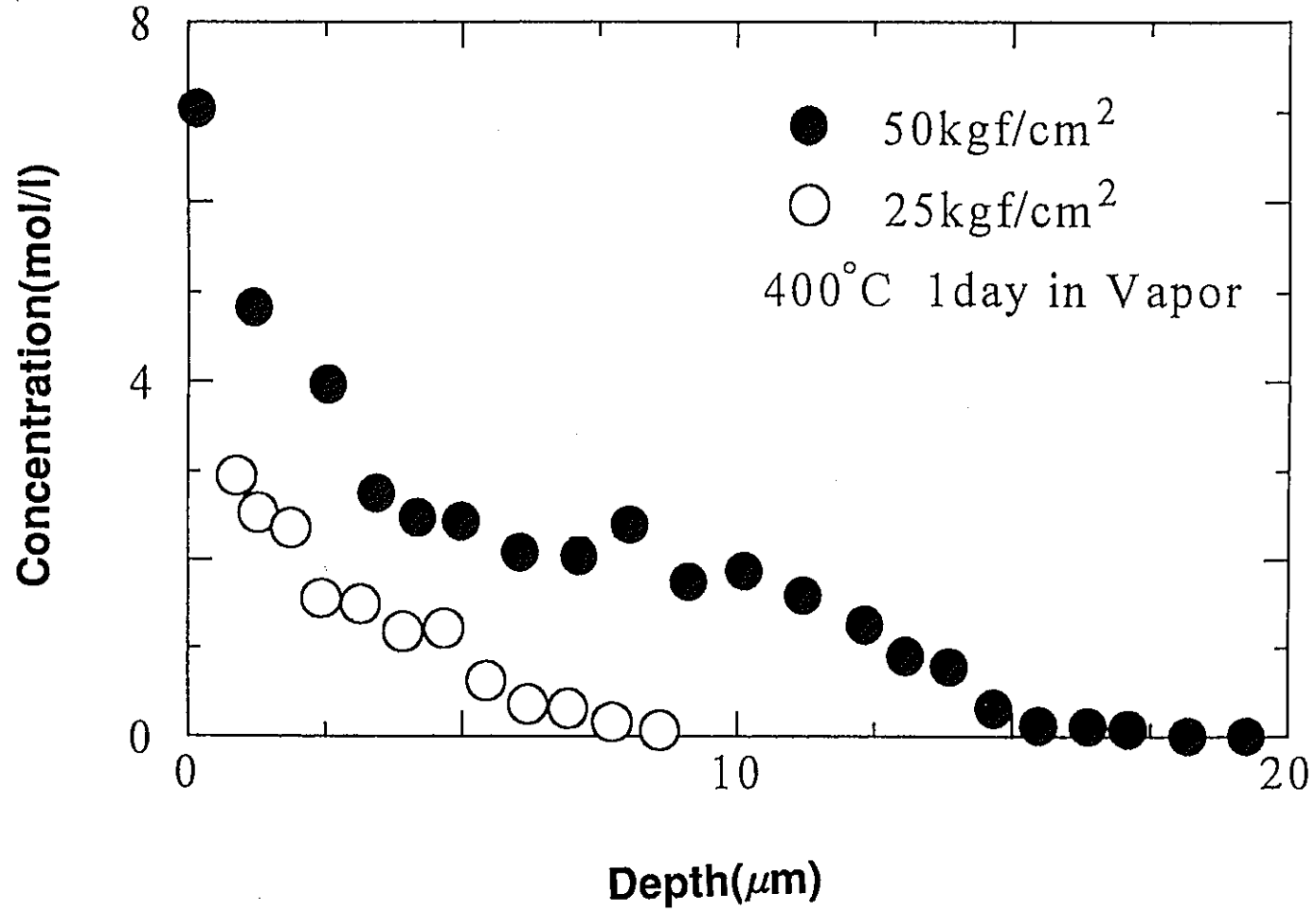


図2.3-6 オートクレーブ処理したNCABSガラスの水分濃度の深さ方向分布

MCC-1法に準拠した浸出試験後の水和ガラスの吸光度の変化を図2.3-7に示した。いずれのガラスも溶解挙動試験の初期においては吸光度が増加し、水分が更に侵入していることが分かる。NASガラスでは150時間以後も吸光度が増加しているのに対し、他の系では数時間ないし数十時間の内に最大値をとり、以後減少した。このとき、ガラス試料自体の重量は減少しており、ガラス骨格の溶解速度が水分の侵入速度を上回ったと考えられる。NASガラスの場合、溶解挙動試験で重量減少がほとんどなく、可溶性イオンと水素イオンとのイオン交換によって生成した水和層が安定であると考えられる。しかし、侵入した水分量が多いので、それに伴う重量増加が溶解による重量減少と釣り合っていて、見かけ上重量変化が観察されなかった可能性もある。いずれの組成においても、溶解挙動試験の結果で増加した吸光度は主としてバンド1であることから、非架橋酸素における修飾イオンと水素イオンのイオン交換が主たる反応であり、架橋酸素の量には変化が少ないことを示唆している。溶解挙動試験による表面の組成変化では、NaとBが減少し、Si、Al、Caに富む層が生成していた。

水和したガラスの吸光度（水和量）と、その試料の溶解挙動試験における重量減少率及び各元素の規格化浸出率の関係を図2.3-8に示した。測定範囲内では、水和量の多いガラス（吸光度の高いガラス）の方が耐水性が向上し各元素とも浸出率が低下した。また、その中でSiの浸出率が相対的に主になっていくことから表面層における元素の濃縮が示唆される。

水和ガラスの熱分析結果を図2.3-9に示した。ガラス転移温度580℃よりわずかに低い560℃付近からはじめて重量減少と熱的变化が認められ、水和層は熱的にも安定性が高いことが確認された。

2.3.3 まとめ

ガラス表面に形成される水和層が、ガラスの溶解挙動へ及ぼす影響を把握するため、不飽和水蒸気処理により、CaおよびBの量が異なる基礎組成ガラスから水和ガラスを作製し、それを用いた溶解挙動試験を実施した。

不飽和水蒸気処理による水和過程は、処理条件やガラス組成によって複雑な挙動を示したが、概ね拡散が律速していると考えられた。また、CaおよびBを添加することによりガラスは安定化し、オートクレーブ処理による水和層の生成は遅くなった。し

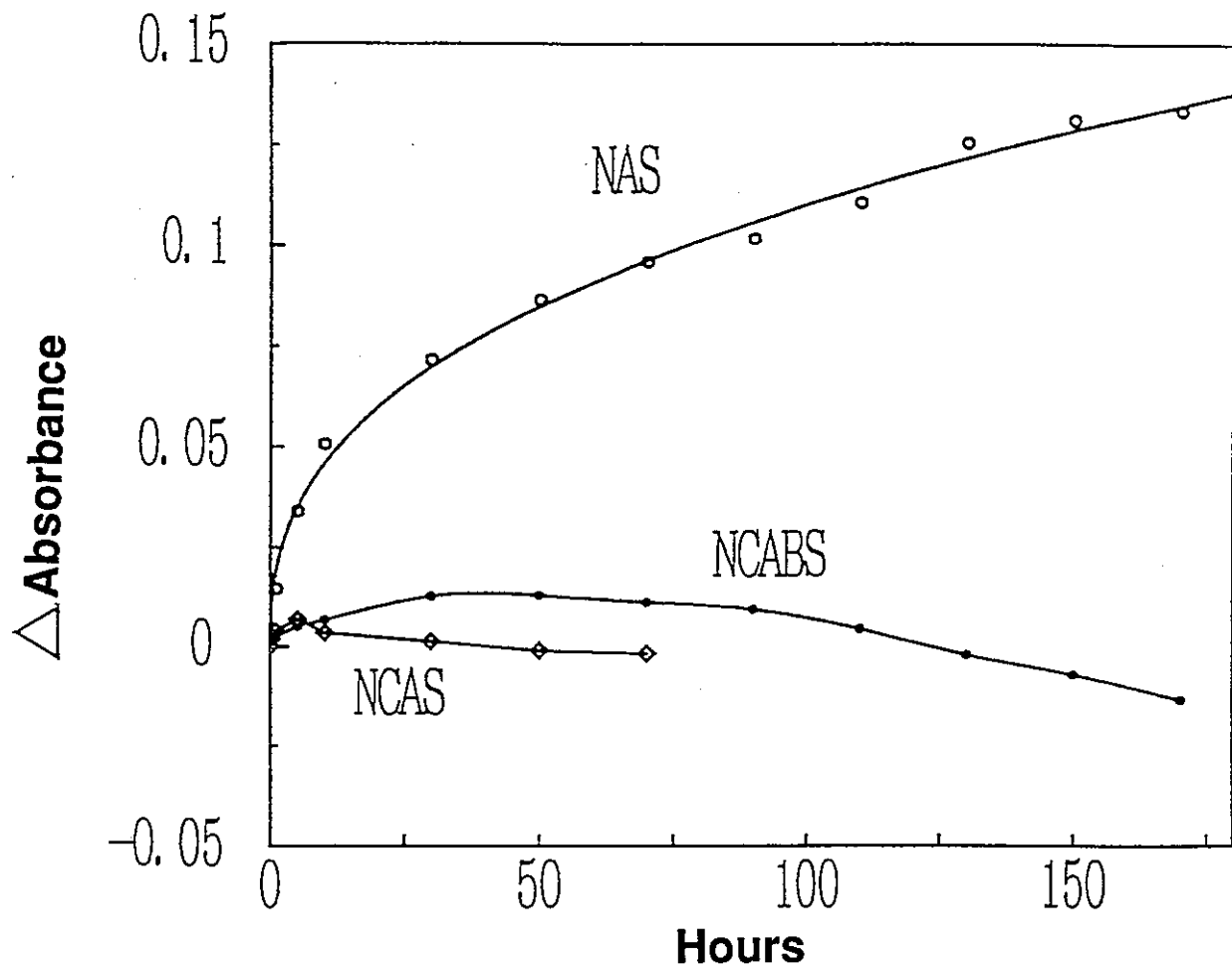


図2.3-7 水和ガラスのMCC-1試験による吸光度変化の様子
(水和条件は図2.3-2と同じ)

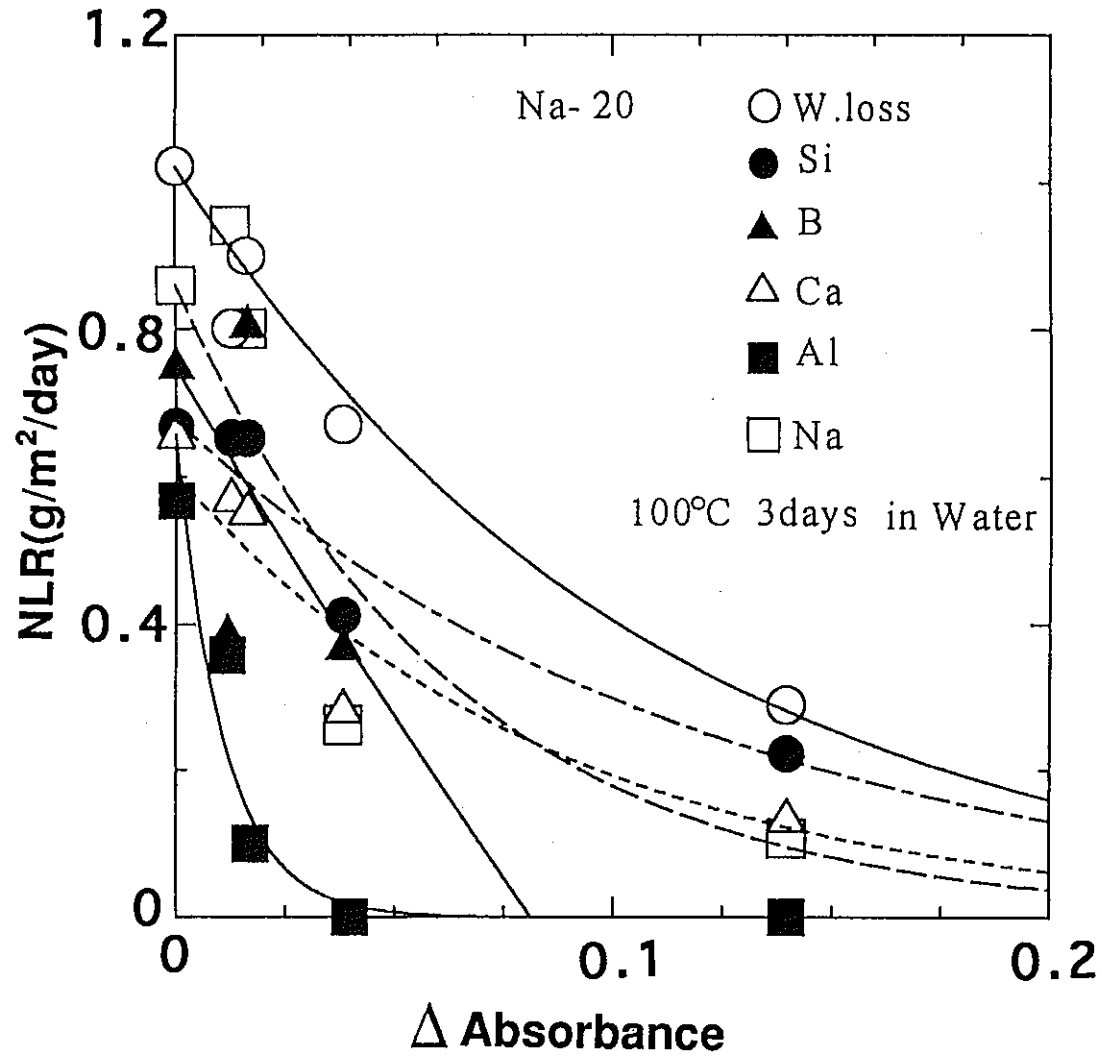


図2.3-8 水和したNa-20ガラスの吸光度変化（水和量に対応）とソックスレー試験における各元素の規格化浸出率の関係

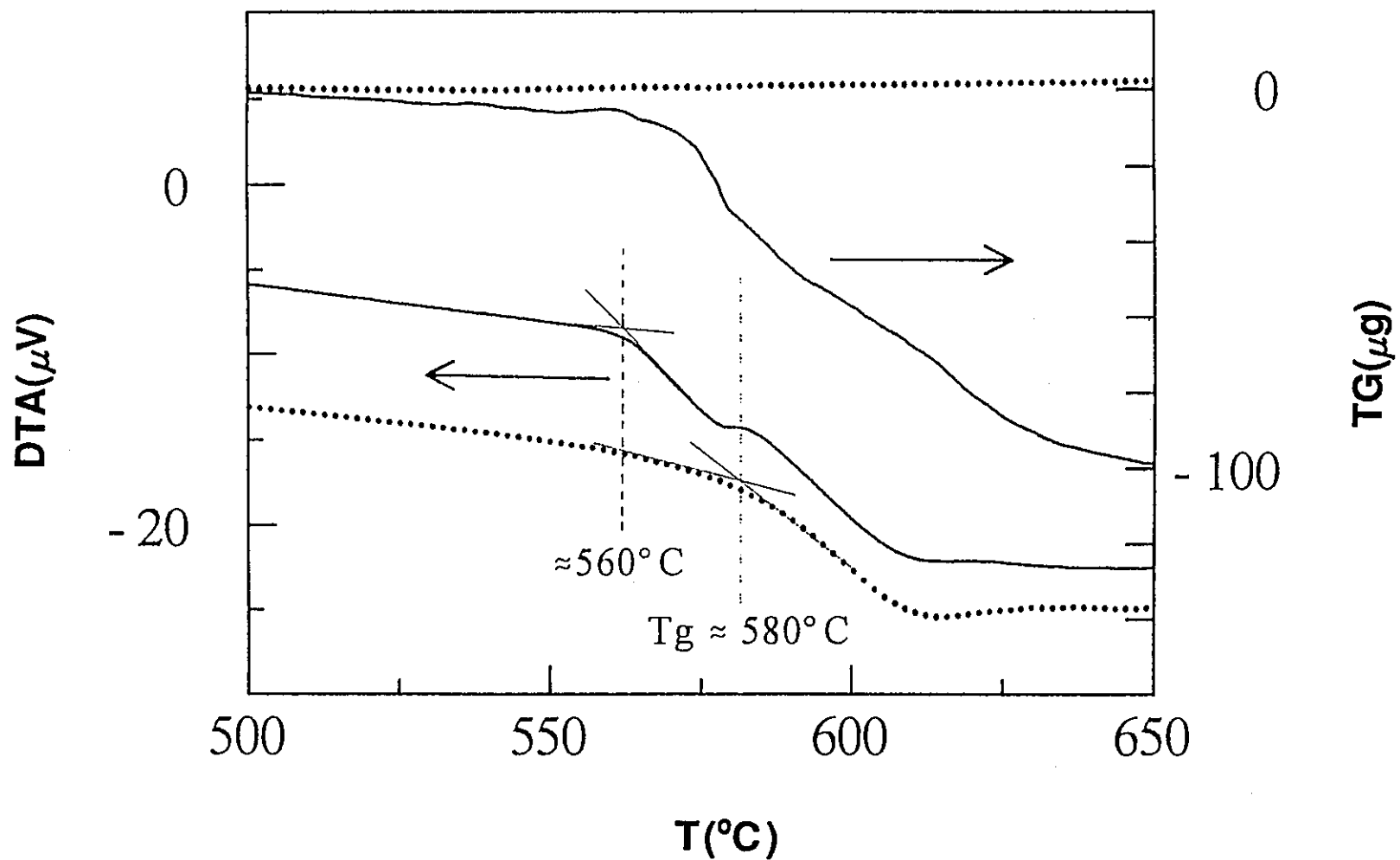


図2.3-9 未処理のNCABSガラス(点線)と 390°C 、 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、5日間の水和処理したガラス(実線)のTG-DTA曲線

かし、表面近傍での水分量や組成の変化は単純組成の場合と同様であった。

溶解挙動試験では、水和量の増加とともに浸出率が減少し、水和層が安定であることが示唆された。また、TG-DTA分析により、水和層が熱的にも安定であることが確認された。

3. 模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスを用いた 溶解挙動比較試験

本章では、動燃事業団において実施した、模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスを用いた溶解挙動比較試験の結果について記述した。3.1節では脱イオン水を用いた粉末試料の浸漬試験により、模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスのそれぞれに固有なSi飽和濃度について比較を行った。3.2節ではMCC-1法に準拠した浸出試験により、ガラスの溶解速度定数を比較し、Si未飽和条件における溶解挙動についても比較を行った。3.3節ではSiO₂溶液を用いたMCC-3法に準拠した浸出試験により、Si飽和条件におけるガラスの溶解挙動を比較した。

3.1 脱イオン水中における模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスのSi飽和濃度の比較

Grambow¹²⁾のガラス溶解に関する一次反応モデルによると、ガラスは液相のSiの濃度が、SiO₂(am)の飽和濃度に達するまで(1)式に示した一次反応により溶解すると考えられている。



しかし、Jantzen¹³⁾は、ガラスには固有の飽和濃度があり、化学組成から計算した水和自由エネルギーとの間に負の相関があることを示した。本節では、廃棄物ガラスと火山ガラスのSi飽和濃度に、どの程度の差があるかについて検討した。

3.1.1 試験方法

(1) 試料

試験には、動燃事業団で作製した模擬廃棄物ガラス(P0798)と、大阪工業技術研究所で作製した合成火山ガラスを試料として用いた。また、表3.1-1に示した天然火山ガラス試料^{14, 15, 16)}についても試験に供して比較した。各ガラス試料の化学組成を表3.1-2に示した。これらのガラス試料をメノウ乳鉢で指頭にざらつきを感じない程度に粉碎し、試験試料とした。

表3.1-1 天然火山ガラス試料

採取地	試料名	No.	埋没深度(m)	変質期間(y)	文献
富士火山	宝永スコリア	HS-4	0.06	280	14
		HS II-4	6.0	280	
神鍋山	神鍋山スコリア	KS-2	10.0	11,000 ~ 15,000	15
高塚山	高塚山スコリア	OH-B	34.0	> 150,000	16

表3.1-2 試験に供したガラスの化学組成 (wt.%)

No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Li ₂ O	ZnO	F.P.
P0798	46.6	-	5.0	2.0	-	3.0	10.0	-	14.2	3.0	3.0	13.2
SV glass	56.0	1.5	15.5	11.0	4.5	8.5	2.5	0.5	-	-	-	-
HS-4	58.9	1.0	15.9	6.9	3.8	6.8	2.6	0.6	-	-	-	-
KS-2	50.9	2.2	16.6	10.3	6.0	8.0	4.3	1.4	-	-	-	-
OH-B	52.3	1.9	12.6	14.8	4.5	8.3	1.7	1.1	-	-	-	-

注) P0798は模擬廃棄物ガラス, SV glassは合成火山ガラスである。HS-2とHS II-4は同じ化学組成である。

表3.1-3 ガラス浸漬液分析結果(ppm)

No.	pH	Na	Cs	K	Al	B	Ca	Fe	Mo	Mg	Si	Ti
P0798	9.11	100	1.8	—	0.6	68	0.4	n. d.	14	—	110	—
SV glass	8.35	3.6	—	0.4	4.1	—	4.0	n. d.	—	0.1	18	n. d.
HS-4	8.20	5.7	—	1.5	3.1	—	2.8	n. d.	—	0.9	19	n. d.
HS II -4	8.45	5.1	—	1.3	2.9	—	2.7	n. d.	—	0.3	21	n. d.
KS-2	8.28	4.6	—	1.6	0.7	—	1.8	n. d.	—	0.2	41	n. d.
OH-B	8.25	2.7	—	1.2	1.3	—	2.5	n. d.	—	0.2	31	n. d.

注) n. d. : 検出下限値以下

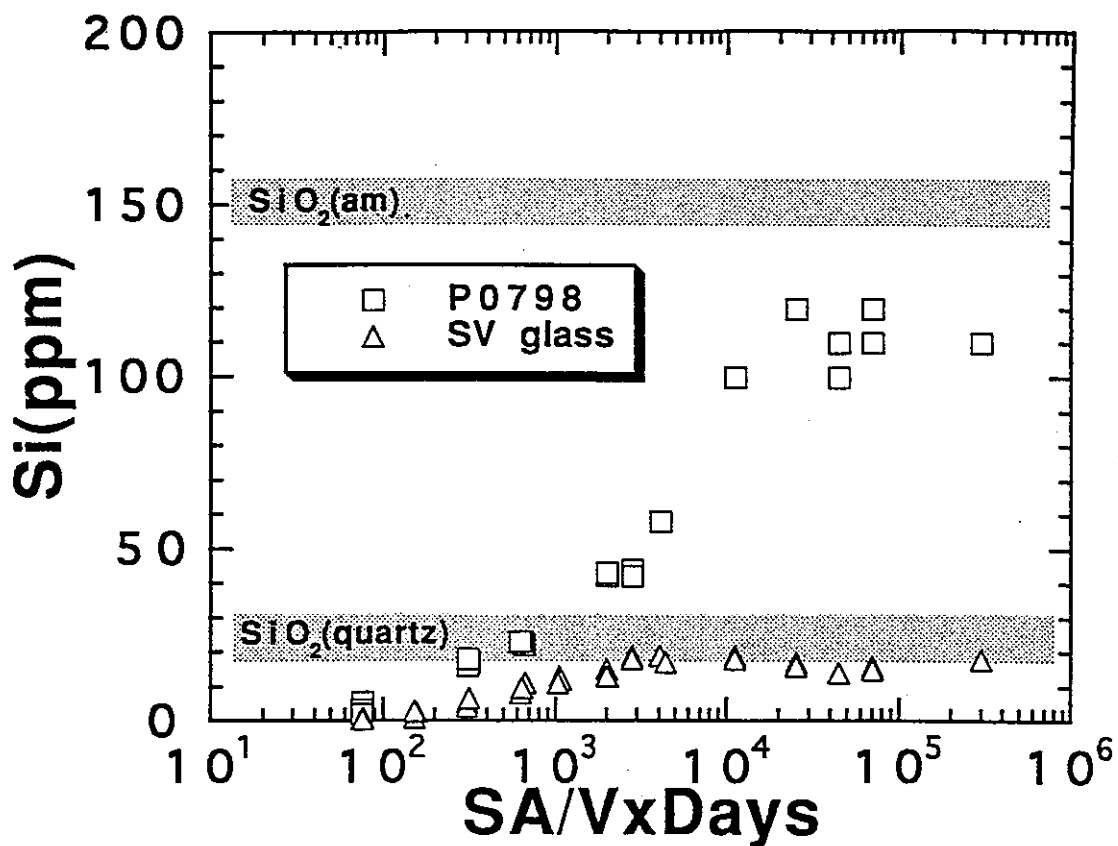


図3.1-1 模擬廃棄物ガラス (P0798) と合成火山ガラス (SV glass) のSi濃度変化と SA/V×時間の関係

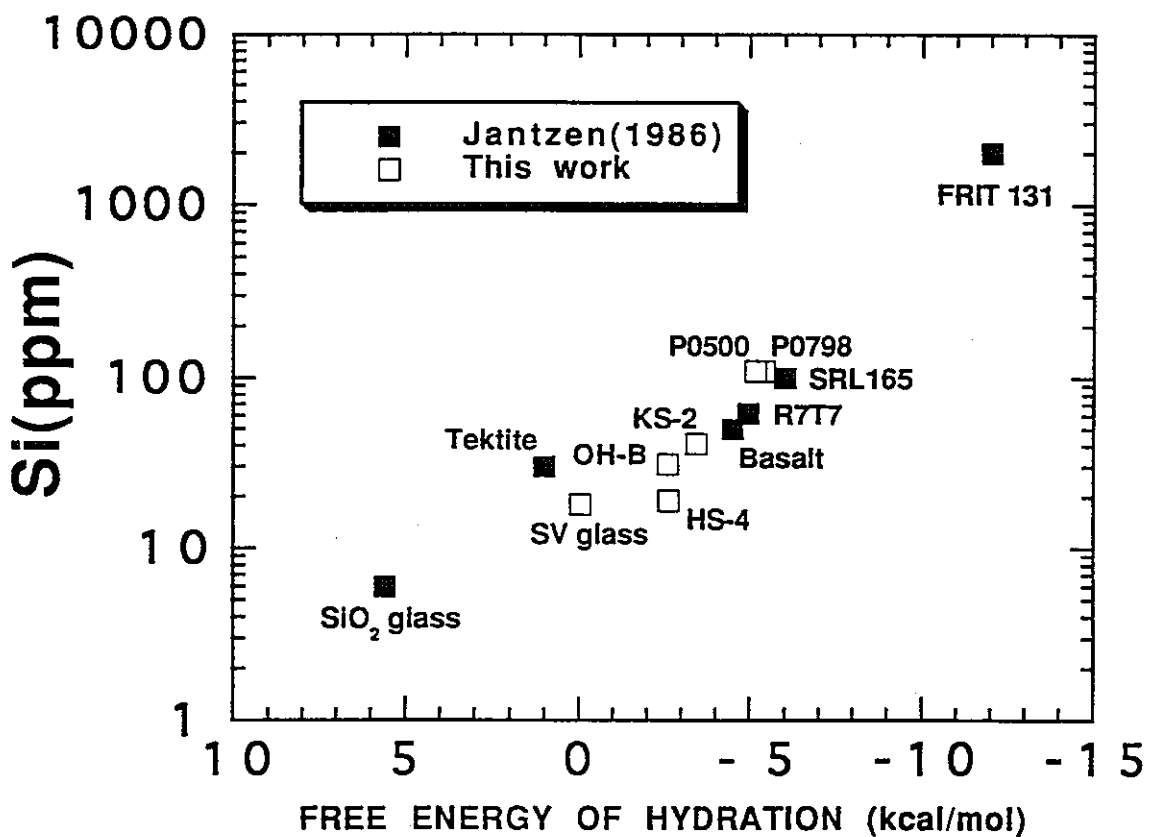


図3.1-2 ガラス水和自由エネルギーとSi飽和濃度の関係

(2) 浸出試験

試験試料 3 g と脱イオン水 250 ml をポリビンに入れ、恒温槽中にて 90°C の条件で 30 日間の浸出試験を行った。浸出試験終了後、試料を恒温槽から取り出し、0.2 μ m のメンブランフィルターで浸出液を濾過し、濾液に濃硝酸を液量の 1 vol. % 加えて分析試料とした。

模擬廃棄物ガラスについては、Na, Cs, Al, B, Ca, Fe, Mo, Si を分析した。合成火山ガラスおよび天然火山ガラスについては、Na, K, Al, Ca, Fe, Mg, Si, Ti を分析した。Na, Cs, K を原子吸光法、その他の元素を ICP 発光分光分析法で分析した。

3.1.2 結果

浸出液の分析結果を表 3. 1-3 に示した。各ガラスの浸出液中の Si 濃度を比較すると、模擬廃棄物ガラス (P0798) が 110 ppm で $\text{SiO}_2(\text{am})$ の Si 飽和濃度 (約 150 ppm: 90 °C)¹⁷⁾ に近い値であるのに対し、合成火山ガラスおよび天然火山ガラスは 20~40 ppm 程度で $\text{SiO}_2(\text{quartz})$ の Si 飽和濃度 (約 25 ppm: 90 °C)¹⁸⁾ に近い値であった。

3.1.3 考察

図 3. 1-1 は、この試験での模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの Si 濃度と、後述する MCC-1 法および MCC-3 法に準拠した浸出試験における Si 濃度をまとめたものがある。なお、本試験の結果については、ガラス試料の平均粒径を 2 μ m と仮定し、 $SA/V=10000$ としてプロットした。この図で、 $SA/V \times \text{時間}$ が 10^4 より大きくなると、両ガラスの Si 濃度はほぼ定常な状態に達している。よって、この試験における定常状態での浸出液の Si 濃度を各ガラスの Si 飽和濃度とする。

Jantzen¹⁹⁾ は種々のガラスの浸出試験を実施し、ガラスの水和自由エネルギーと Si 飽和濃度に相関があることを示した。今回の結果について、Jantzen の方法に従いガラスの化学組成から計算した水和自由エネルギーと Si 飽和濃度の関係を Jantzen のデータと併せて、図 3. 1-2 にプロットした。この図から明らかなように、各ガラスの水和自由エネルギーと、Si 飽和濃度には Jantzen の結果と同様な相関が認められた。よって、廃棄物ガラスと火山ガラスの Si 飽和濃度の違いは、化学組成に基づくガラスの水和自由エネルギーの差に起因するものと考えられる。

3.2 脱イオン水中における模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの溶解挙動の比較

3.1節で述べたように、ガラスの溶解は(1)式に示した一次反応に律速されると考えられており、Grambow¹²⁾が示した一次反応モデルによるとガラスの溶解速度 (J_g) は(2)式のように表される。ここで、ガラスの溶解は、Siの溶解に対してコングルエントな溶解（調和溶解）として進行すると仮定する。

$$J_g = \frac{d C_{Si}}{d t} \times \frac{V}{S A \times f_{Si}} = k_g^+ \times \left(1 - \frac{C_{Si}}{C_{Si}^*} \right) \quad (2)$$

ここで、

- J_g : ガラスの溶解速度 ($g/m^2/day$)
- C_{Si} : 液相のSi濃度 (g/m^3)
- C_{Si}^* : ガラス固有のSi飽和濃度 (g/m^3)
- V : 浸出液の体積 (m^3)
- $S A$: ガラスの表面積 (m^2)
- t : 時間 (day)
- f_{Si} : ガラス中のSiの存在比
- k_g^+ : 溶解速度定数 ($g/m^2/day$)

本節では、この一次反応モデルに基づく、模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの溶解速度定数を求め、Si未飽和条件でのそれぞれの溶解挙動について検討した。

3.2.2 試験方法

(1) 試料

試験には、動燃事業団で作製した模擬廃棄物ガラス (P0798) と、大阪工業技術研究所で作製した合成火山ガラスを試料として用いた。これらのガラス試料を約 $10 \times 10 \times 10$ mmの立方体として切り出し、鏡面研磨仕上げした後、エタノール中にて超音波洗浄し、真空乾燥させたものを試験試料とした。

(2) 浸出試験

MCC-1法に準拠し、試験試料を脱イオン水にて静的浸出試験を行った。試験

試料1個と試験液60mlをテフロン容器に入れ、恒温槽中にて90℃の条件で最長364日間の浸出試験を行った。試験におけるガラス試料表面積(SA)と浸出液体積(V)の比(SA/V)は、約 10m^{-1} であった。試験条件を以下に示した。

試験方法	: 静的浸出試験 (MCC-1法に準拠)
試料	: 模擬廃棄物ガラス (P0798), 合成火山ガラス
試験温度	: 90℃
試験期間	: 7, 14, 28, 56, 91, 182, 364 日
試料形状	: 10×10×10mmの立方体試料
試験回数	: 3
SA/V	: 10m^{-1}
試験溶液	: 脱イオン水

試験終了後、試料を恒温槽から取り出し、浸出液に濃硝酸を液量の1vol.%加えて分析試料とした。また、ガラス試料についてはエタノールで洗浄後、真空乾燥し、重量減少量を測定した。

模擬廃棄物ガラスの浸出液については、Na, Al, B, Ca, Fe, Siを分析した。合成火山ガラスの浸出液については、Na, K, Al, Ca, Fe, Mg, Si, Tiを分析した。Na, Kを原子吸光法、その他の元素をICP発光分光分析法で分析した。

3.2.2 結果

模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの浸出液分析結果を表3.2-1, 2に示した。また、それぞれのガラスの規格化浸出量の経時変化を図3.2-1, 2, 3, 4に示し、pHの経時変化を図3.2-5に示した。なお、図3.2-1, 3にはそれぞれのガラスの重量減少量(WL)についても示した。

(1) 模擬廃棄物ガラス

表3.2-1に示したように、364日後の模擬廃棄物ガラスのSi濃度は約60ppmであり、Si飽和濃度のおよそ1/2である。Na, Bの規格化浸出量は、56日まではSiとほとんど同じ値であるが、182日以降は1.5から2倍程度高い値であった(図3.

表3.2-1 MCC-1試験による浸出液分析結果 (ppm) : 模擬廃棄物ガラス (P0798)

No.	期間 (日)	Na	Cs	Al	B	Ca	Fe	Mo	Si	pH
PDW- 7-1	7	1.5	—	0.5	1.0	0.6	<0.3	—	5.5	8.38
2	7	0.9	—	0.3	0.6	0.3	<0.3	—	3.2	7.26
3	7	1.9	—	<0.2	1.3	0.6	<0.3	—	2.0	6.46
PDW- 28-1	28	5.7	—	1.3	3.7	1.8	<0.3	—	17.0	9.02
2	28	5.4	—	1.2	3.6	1.8	<0.3	—	16.0	9.01
3	28	5.5	—	1.5	3.7	1.9	<0.3	—	18.0	9.02
PDW- 56-1	56	7.6	—	1.2	<0.2	2.1	<0.3	—	22.0	8.95
2	56	7.5	—	1.2	<0.2	2.2	<0.3	—	23.0	9.03
3	56	7.4	—	1.2	<0.2	2.1	<0.3	—	23.0	8.08
PDW-182-1	182	17.0	—	0.6	13.0	2.5	<0.3	—	42.0	9.14
2	182	41.0	—	0.7	13.0	2.6	<0.3	—	43.0	9.17
3	182	16.0	—	0.7	12.0	2.4	<0.3	—	43.0	9.20
PDW-364-1	364	35.0	—	0.7	17.0	2.1	<0.3	—	58.0	9.20
2	364	16.0	—	<0.2	6.3	3.3	<0.3	—	13.0	6.63
3	364	11.0	—	0.3	3.9	1.9	<0.3	—	12.0	6.61

表3.2-2 MCC-1試験による浸出液分析結果 (ppm) : 合成火山ガラス

No.	期間 (日)	Na	K	Al	Ca	Fe	Mg	Ti	Si	pH
VDW- 7-1	7	<0.1	<0.3	0.5	<0.2	<0.3	<0.1	<0.2	1.0	5.23
2	7	<0.1	<0.3	0.3	<0.2	<0.3	<0.1	<0.2	0.5	5.42
3	7	<0.1	<0.3	0.2	<0.2	<0.3	<0.1	<0.2	0.5	6.44
VDW- 14-1	14	0.1	<0.3	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1	<0.2	0.9	6.04
2	14	0.2	<0.3	0.6	0.6	<0.3	0.2	<0.2	2.5	7.26
3	14	0.2	<0.3	0.6	0.7	<0.3	0.3	<0.2	2.8	7.58
VDW- 28-1	28	0.9	<0.3	1.5	1.3	<0.3	0.5	<0.2	5.3	7.80
2	28	0.5	<0.3	0.6	0.9	<0.3	0.4	<0.2	4.2	7.34
3	28	0.6	<0.3	2.2	1.6	<0.3	0.6	<0.2	6.6	8.04
VDW- 56-1	56	0.8	<0.3	3.8	2.7	<0.3	1.1	<0.2	11.0	8.25
2	56	0.6	<0.3	2.2	2.0	<0.3	0.8	<0.2	8.2	8.07
3	56	0.8	<0.3	2.5	2.4	<0.3	1.0	<0.2	9.7	8.96
VDW- 91-1	91	1.2	<0.3	1.8	3.4	<0.3	1.5	<0.2	13.0	7.65
2	91	1.1	<0.3	4.5	3.0	<0.3	1.3	<0.2	12.0	8.25
3	91	0.9	<0.3	1.7	2.9	<0.3	1.3	<0.2	11.0	7.75
VDW-182-1	182	1.3	<0.3	1.8	3.9	<0.3	1.8	<0.2	15.0	7.67
2	182	1.2	<0.3	4.2	3.3	<0.3	1.2	<0.2	13.0	8.26
3	182	1.3	<0.3	3.7	3.2	<0.3	1.6	<0.2	13.0	8.16
VDW-364-1	364	13.0	1.2	0.9	5.7	<0.3	2.5	<0.2	26.0	6.32
2	364	12.0	1.4	2.5	3.7	<0.3	1.7	<0.2	19.0	7.48
3	364	12.0	1.2	3.5	3.2	<0.3	1.4	<0.2	17.0	7.86

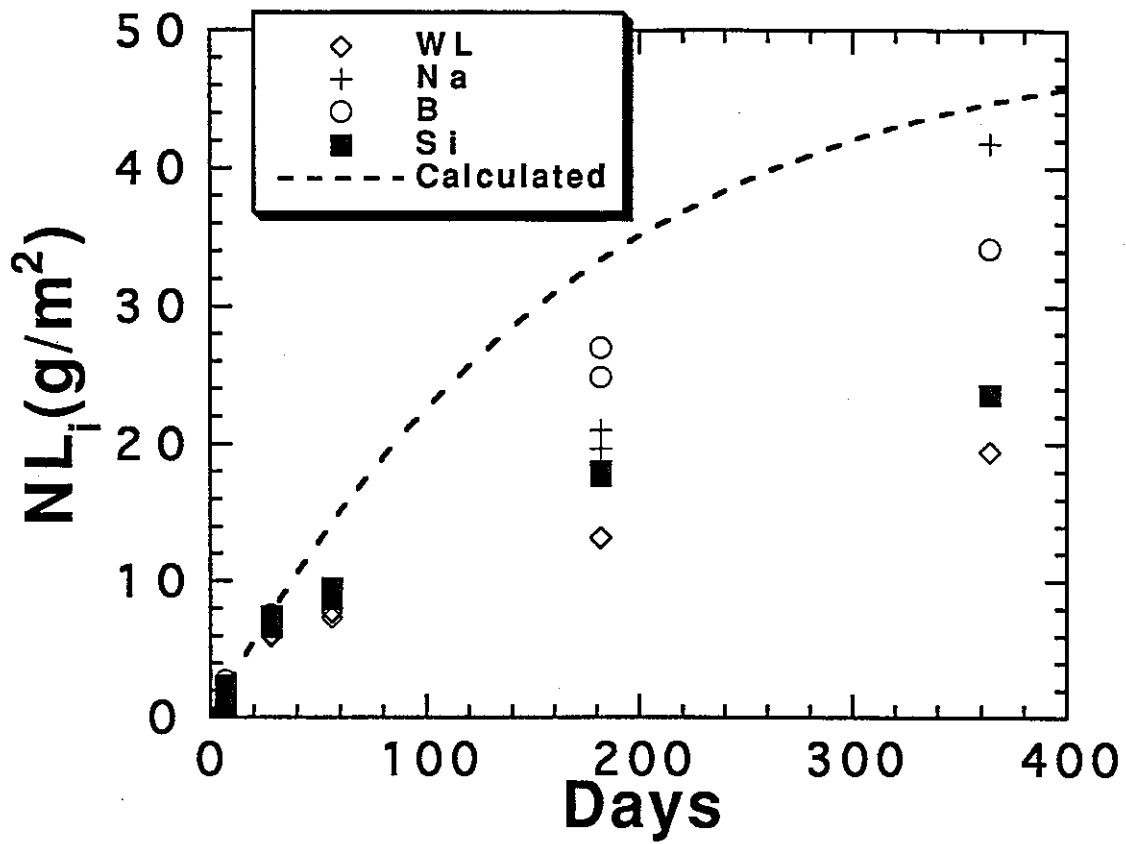


図3.2-1 脱イオン水中における模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化(1)
(破線は一次反応モデルによる計算結果)

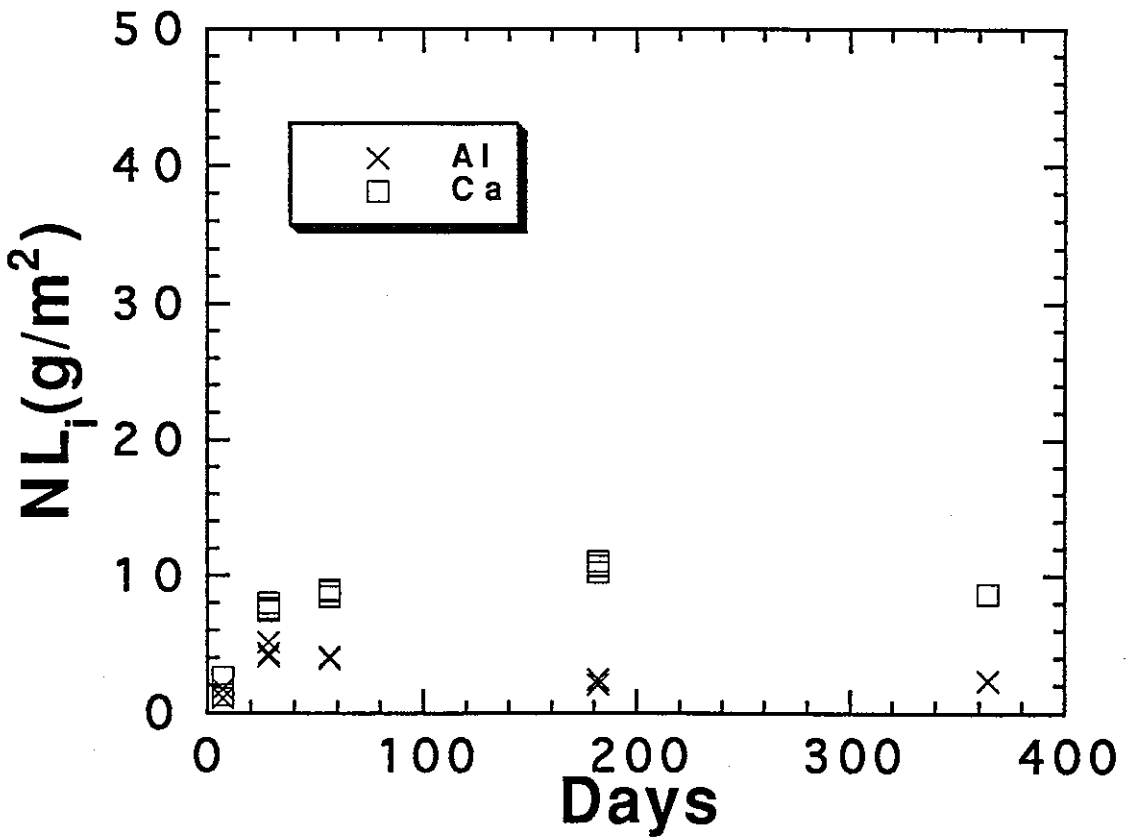


図3.2-2 脱イオン水中における模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化(2)

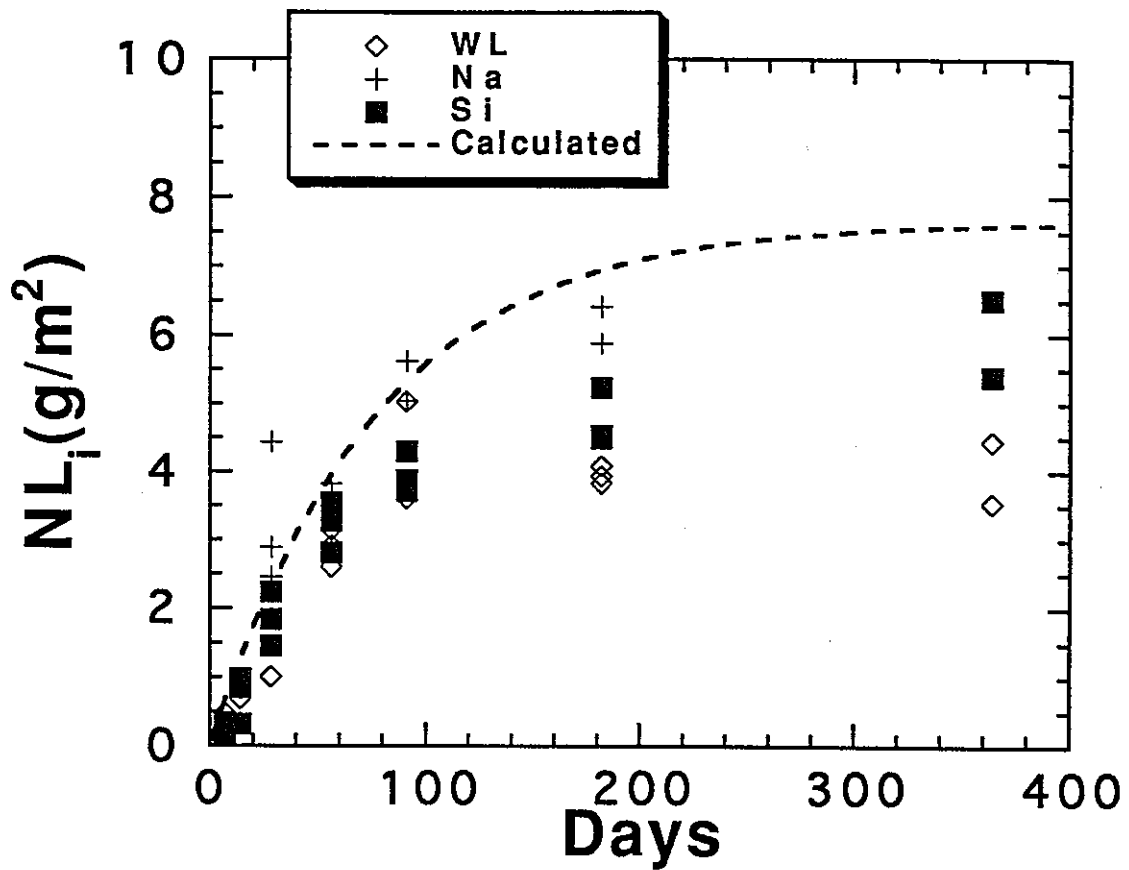


図3.2-3 脱イオン水中における合成火山ガラスの規格化浸出量の経時変化(1)
(破線は一次反応モデルによる計算結果)

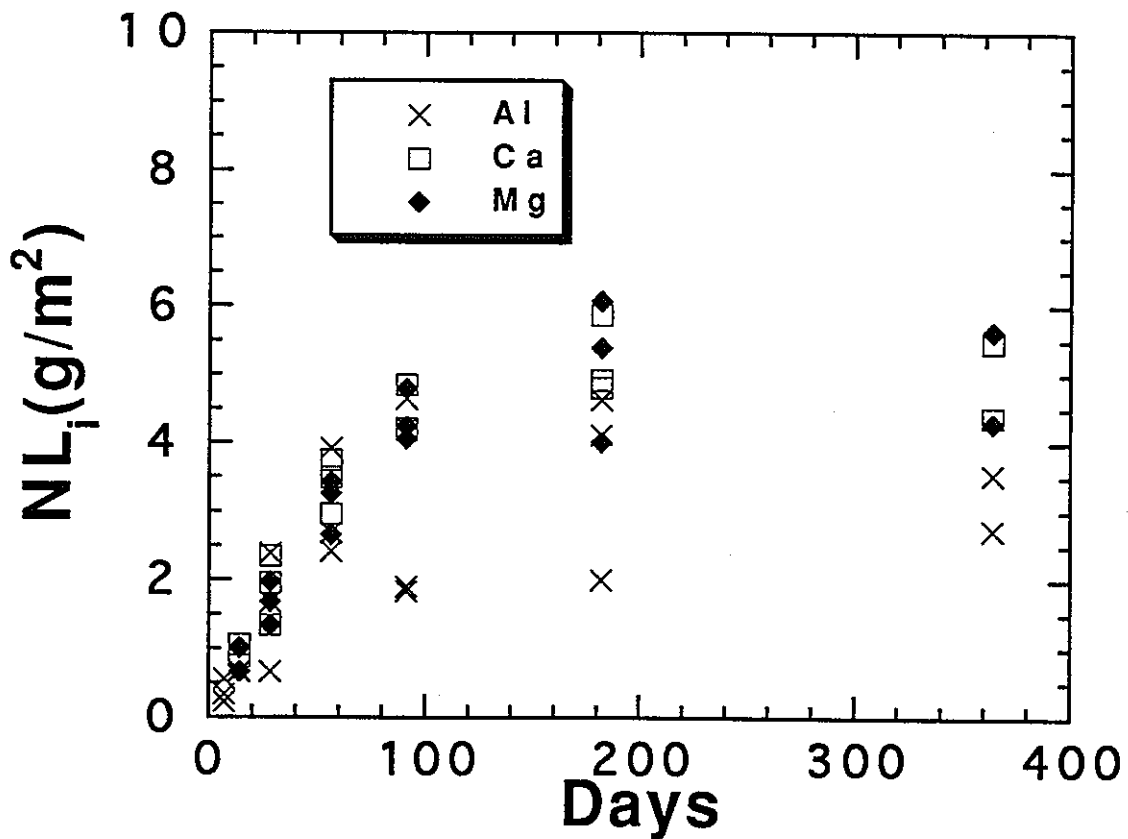


図3.2-4 脱イオン水中における合成火山ガラスの規格化浸出量の経時変化(2)

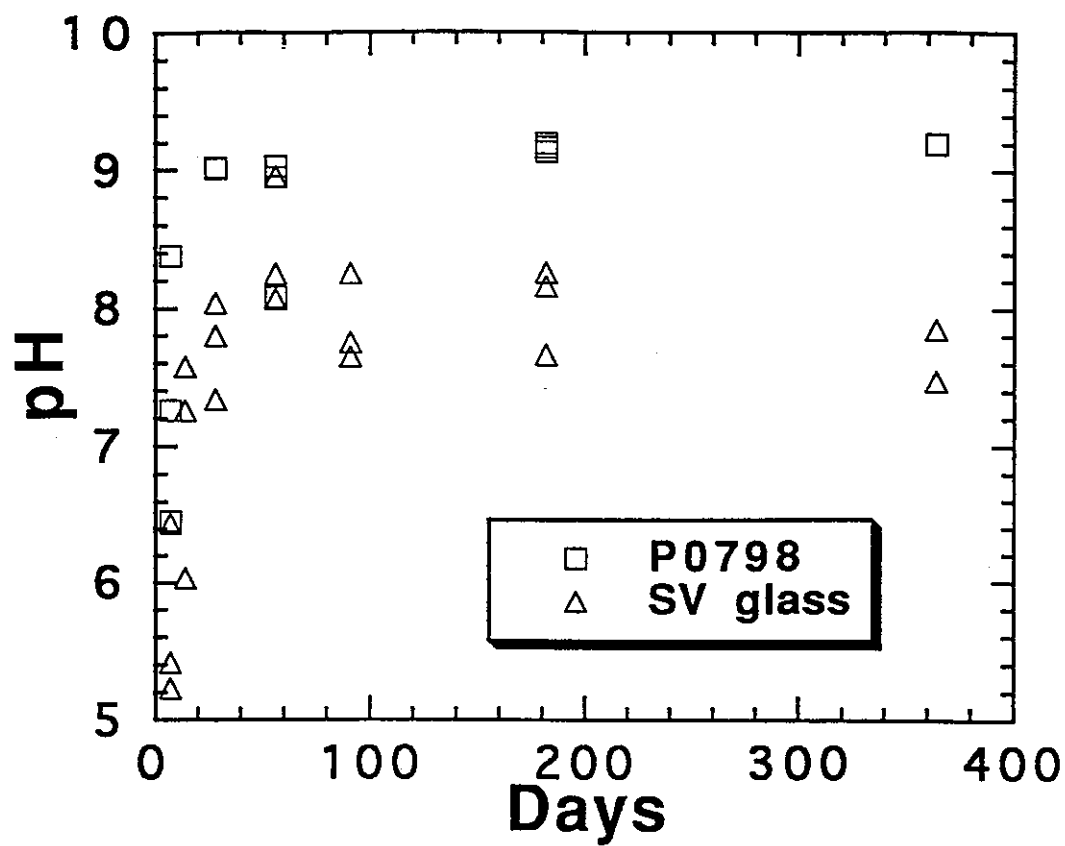


図3.2-5 模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスのpHの経時変化

2-1). 一方, Al, Caの規格化浸出量はSiの1/2 から1/10以下程度であった(図3. 2-2). また, 図3. 2-1に示したように, 重量減少量はSiよりやや低い値であった. pHは28日までに9に達し, それ以降は大きな変化が認められなかった(図3. 2-5).

(2) 合成火山ガラス

表3. 2-2に示したように, 364日後の合成ガラスのSi濃度は約20ppmであり, ほぼSi飽和濃度に達した. Naの規格化浸出量は, 56日からSiよりやや高い値であった(図3. 2-3). 一方, Al, Ca, Mgの規格化浸出量ならびに重量減少量はSiよりやや低い値を示した(図3. 2-4). また, 各元素の規格化浸出量は, 模擬廃棄物ガラスの1/3程度であった. 図3. 2-5に示したように, pHは56日までに8に達し, それ以降はやや低くなる傾向が認められた.

3.2.3 考察

一次反応モデルに基づく, ガラスの溶解速度定数(k_g^+)は, (2)式を積分した反応速度式(3)を用いて規格化浸出量をプロットし(図3. 2-6), その直線の傾きとして算出することができる.

$$\frac{V \times C_{Si}^*}{SA \times f_{Si}} \times \ln \frac{C_{Si}^*}{C_{Si}^* - C_{Si}} = k_g^+ \times t \quad (3)$$

ここで,

C_{Si} : 液相のSi濃度 (g/m^3)

C_{Si}^* : ガラス固有のSi飽和濃度 (g/m^3)

V : 浸出液の体積 (m^3)

SA : ガラスの表面積 (m^2)

t : 時間 (day)

f_{Si} : ガラス中のSiの存在比

k_g^+ : 溶解速度定数 ($g/m^2/day$)

図3. 2-6より最小二乗法によって求めた直線の傾きから, 模擬廃棄物ガラスおよ

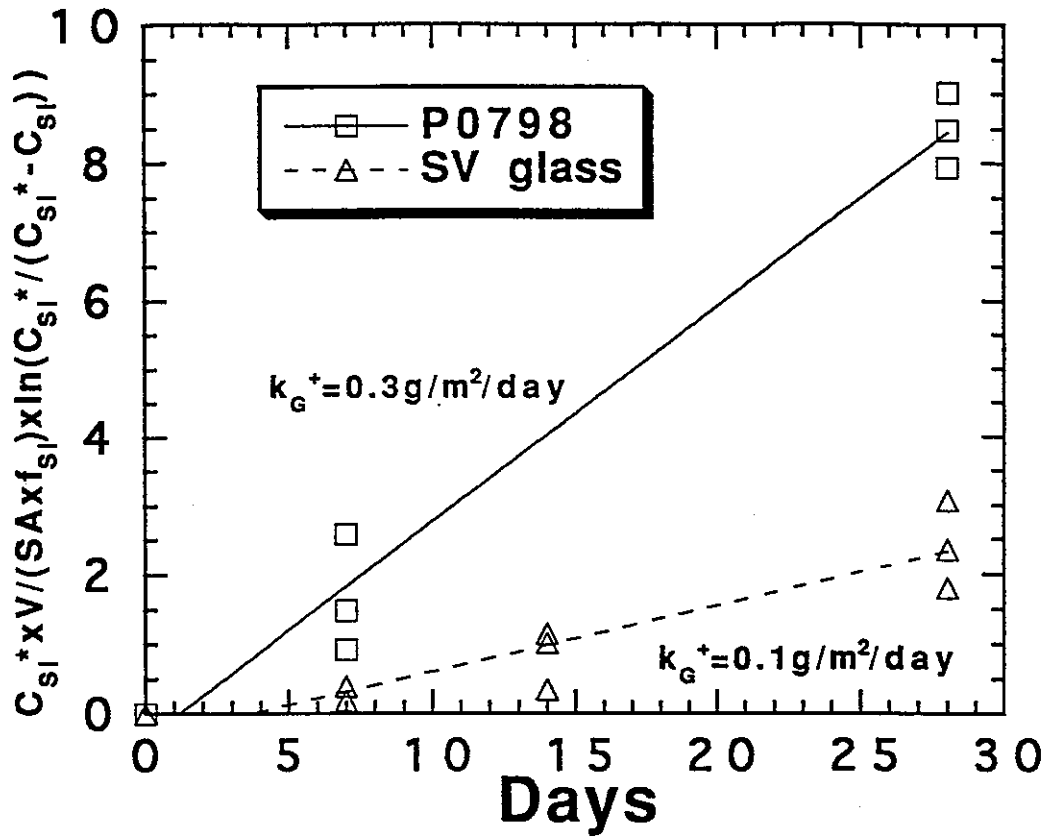


図3.2-6 積分型一次反応式によって示したガラス溶解量の経時変化

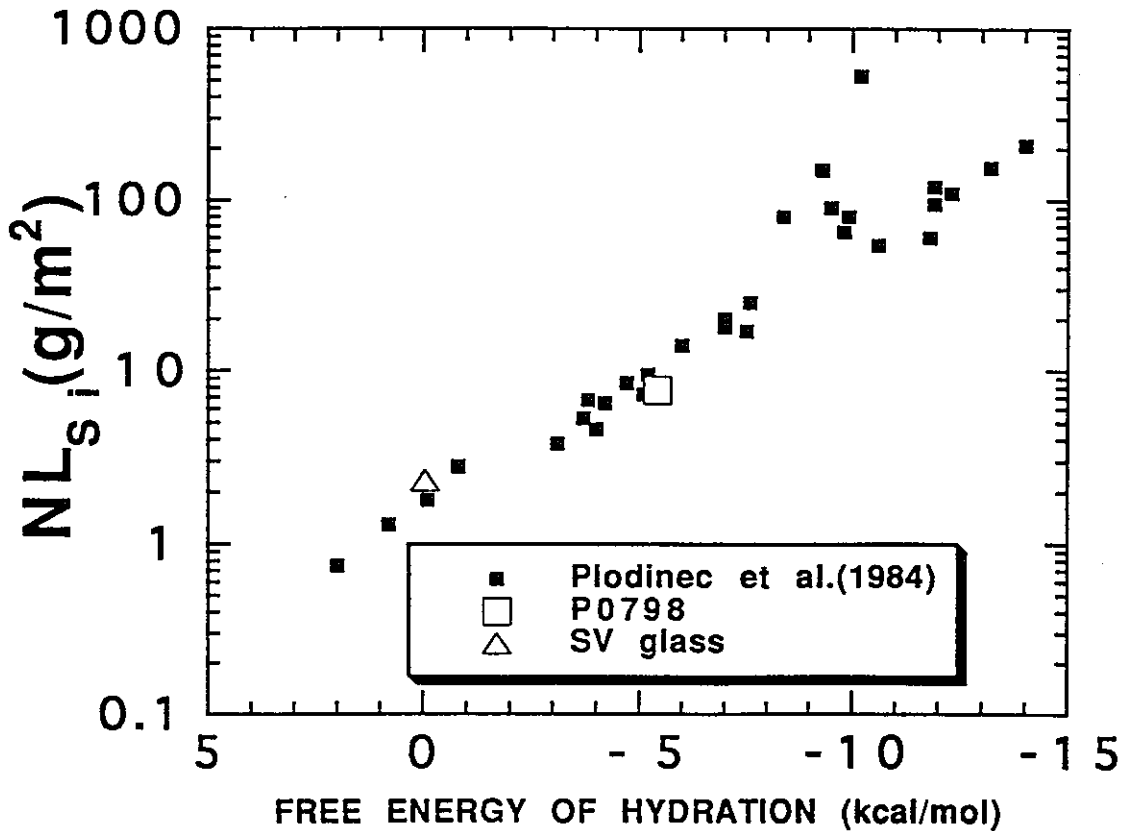


図3.2-7 ガラス水和自由エネルギーとSiの規格化浸出量の関係
(模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの規格化浸出量は、一次反応モデルによって計算した値である。)

び合成火山ガラスの溶解速度定数は、それぞれ $0.3\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 、 $0.1\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ となった。これらの値は、2.1節のソックスレー試験で示された重量減少率（それぞれ、 $1.5\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 、 $0.4\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）の1/5程度である。また、模擬廃棄物ガラスについては油井ら¹⁰⁾が示した溶解速度定数($0.5\sim 0.6\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)よりやや低い値である。このようなガラスの溶解速度の差について、Plodinecらは 90°C 、28日間のMCC-1浸出試験における種々のガラスの規格化浸出量が、水和自由エネルギーと相関することから、化学組成に起因すると考えた²⁰⁾。図3.2-7には、Plodinecらのデータと併せて、3.1節で求めた両ガラスのSi飽和濃度と、上記の溶解速度定数を用いて、一次反応モデルにより計算した28日後の規格化浸出量をプロットした。この図で明らかなように、いずれのガラスについてもPlodinecらの傾向と一致した。よって、廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解速度定数の違いについても、化学組成に基づくガラスの水和自由エネルギーの差に起因するものと考ええる。

図3.2-1および図3.2-3の破線は、それぞれのガラスの規格化浸出量の経時変化を、一次反応モデルに基づく積分型反応速度式(3)を用いて計算した結果である。なお、ガラスの飽和濃度(C_{Si}^*)、溶解速度定数(k_{d}^+)については、それぞれ3.1節および本節で得られた値を計算に使用した。計算結果と試験結果を比較すると、模擬廃棄物ガラスについては、Siの規格化浸出量が計算結果の約1/2であり、Na、Bといった可溶性元素が計算結果に比較的近い。合成火山ガラスのSiの規格化浸出量は、計算結果よりやや低い傾向であった。このような試験結果と計算結果の差については、後述するようにガラス試料表面に粘土鉱物から成る変質層が認められることから、これらの鉱物の生成による浸出液からのSiの消費や、ガラス変質層の保護効果が影響している可能性がある²¹⁾。よって、厳密には変質層の影響を評価する必要があるが、両ガラスの溶解反応はともに(1)式で示した一次反応が律速していると考ええる。

また、合成火山ガラスは、試験結果と一次反応モデルによる計算結果のいずれについても、模擬廃棄物ガラスに較べて早期に飽和の傾向を示しており、これは溶解速度定数の差に較べて、Si飽和濃度の差が大きいことが要因であると考ええる。

3.2.4 まとめ

Si未飽和条件での、廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解挙動を比較するため、模擬廃

棄物ガラス (P0798) ならびに合成火山ガラスを用いたMCC-1法に準拠した浸出試験を実施した。その結果、模擬廃棄物ガラスの溶解速度定数は、合成火山ガラスの3倍程度であることがわかった。この溶解速度定数の違いは、化学組成に基づくガラスの水和自由エネルギーの差で説明できた。また、Si未飽和条件での両ガラスの溶解反応は、 SiO_2 溶解の一次反応で概ね説明できることがわかった。

3.3 $\text{SiO}_2(\text{am})$ 飽和液中における模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの溶解挙動の比較

3.2節では、浸出液がガラス固有のSi飽和濃度に達していない条件での廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解挙動を比較したが、Si飽和条件におけるガラスの溶解挙動はよくわかっていない。Grambow¹²⁾やOhe²²⁾は、地下水がSi成分に飽和した条件での、ガラスからのNa, Bなどの可溶性元素の溶出は、熱力学的に不安定な固相であるガラスが、より安定な固相へ変化する反応が律速していると考え、その溶解速度を残存溶解速度(K_r)とした。しかし、Si飽和条件での可溶性元素濃度の経時変化が、時間の平方根に比例することから、この条件下での可溶性元素の溶出が、拡散に律速されている可能性が示されている^{23, 24, 25)}。また、Siに飽和した溶液中で浸出したガラスの表面分析でも、ガラス表面におけるNa, Hの拡散プロファイルが得られている²⁶⁾。これらを考慮すると、Si飽和条件における可溶性元素の溶出は、可溶性元素と水素イオン (H^+ もしくは H_3O^+) との相互拡散、いわゆる水和反応が律速している可能性が考えられる。

本節では、このようなSi飽和条件における模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの溶解挙動について検討した。なおこの試験では、初期のガラス骨格の溶解の影響を除去するため、脱イオン水だけでなく、 $\text{SiO}_2(\text{am})$ 飽和溶液を調整して試験溶液として用いた。

3.3.1 試験方法

(1) 試料

試験には、動燃事業団で作製した模擬廃棄物ガラス (P0798) と、大阪工業技術研究所で作製した合成火山ガラスを試料として用いた。これらのガラス試料をステンレス製の乳鉢およびメノウ乳鉢で粉碎し、ステンレス製のふるいによって75から105 μm の粉末試料とした。この粉末試料をエタノール中にて超音波洗浄し、真空乾燥させたものを試験試料とした。なお、これらのガラス粒子の平均粒径は、走査

型電子顕微鏡を用いて観察した結果、約100 μm であった。

(2) 浸出試験

MCC-3法に準拠し、試験試料を脱イオン水および $\text{SiO}_2(\text{am})$ 飽和溶液（以下 SiO_2 溶液とする。）を用いて、浸出試験を行った。なお、90°Cにおけるこの溶液のSiの濃度は約150ppmであり、これはFournier & Rowe¹⁷⁾が $\text{SiO}_2(\text{am})$ の飽和濃度として報告している値に一致している。試験試料1gと試験液30mlをテフロン容器に入れ、恒温槽中にて90°Cの条件で最長100日間の浸出試験を行った。試験におけるガラス試料表面積(SA)と浸出液体積(V)の比(SA/V)は、約700 m^{-1} であった。試験条件を以下に示した。

試験方法	: 静的浸出試験 (MCC-3法に準拠)
試料	: 模擬廃棄物ガラス (P0798), 合成火山ガラス
試験温度	: 90°C
試験期間	: 4, 16, 36, 64, 100 日
試料形状	: 粉末試料 (75~105 μm)
試験回数	: 2
SA/V	: 700 m^{-1}
試験溶液	: 脱イオン水, SiO_2 溶液

試験終了後、試料を恒温槽から取り出し、0.2 μm のメンブランフィルターで浸出液を濾過し、濾液に濃硝酸を液量の1 vol.%加え、分析試料とした。また、ガラス試料についてはエタノールで洗浄し、真空乾燥した。

模擬廃棄物ガラスの浸出液については、Na, Cs, Al, B, Ca, Fe, Mo, Siを分析した。合成火山ガラスの浸出液については、Na, K, Al, Ca, Fe, Mg, Si, Tiを分析した。Na, Cs, Kを原子吸光法、その他の元素をICP発光分光分析法で分析した。

3.3.2 結果

模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの浸出液分析結果を表3.3-1, 2に示

した。また、それぞれのガラスの規格化浸出量の経時変化を浸出液ごとに図3. 3-1, 2, 3, 4に示し、pHの経時変化を図3. 3-5に示した。

(1) 模擬廃棄物ガラス

脱イオン水を用いた試験でのSi濃度は、36日で模擬廃棄物ガラス(P0798)の飽和濃度に達した(表3. 3-1)。図3. 3-1に示したように、Na, B, MoはSi濃度が飽和した後も増加し、それぞれの規格化浸出量は、Siの2から3倍程度高い値で、選択的溶出(Selective leaching)の傾向であった。一方、Cs, Al, Caの規格化浸出量はSiの1/2から1/10以下程度であった。

図3. 3-2に示したように、SiO₂溶液を用いた試験での模擬廃棄物ガラスのNa, Bの規格化浸出量は、Si飽和条件であるにもかかわらず増加した。また、脱イオン水を用いた試験と異なり、Moの規格化浸出量はSiに較べて低い値であった(図3. 3-5)。

脱イオン水を用いた試験でのpHはSiO₂溶液と較べてやや高い値であったが、16日以降は脱イオン水、SiO₂溶液とも大きな変化はなく、9から9.5の範囲であった。

(2) 合成火山ガラス

脱イオン水を用いた試験でのSi濃度は、4日で合成火山ガラスの飽和濃度に達した(表3. 3-2)。図3. 3-3に示したように、模擬廃棄物ガラスの結果と同様に、脱イオン水を用いた試験中での合成火山ガラスのNaの規格化浸出量は、Siの2倍程度高い値で、選択的溶出(Selective leaching)の傾向を示した。一方、Al, Ca, Mgの規格化浸出量はSiとほぼ同程度の値で、調和溶解(Congruent dissolution)の傾向であった。また、各元素の規格化浸出量は、模擬廃棄物ガラスの1/10程度であった。

SiO₂溶液を用いた試験での合成火山ガラスのNaの規格化浸出量は、Siの飽和条件であるにもかかわらず増加した(図3. 3-4)。これは、模擬廃棄物ガラスの結果と同じ傾向である。また、脱イオン水を用いた試験と同様に、各元素の規格化浸出量は、模擬廃棄物ガラスの1/10程度であった。脱イオン水を用いた試験でのpHはほぼ1桁のばらつきがあった。また、SiO₂溶液の結果と較べて、0.5から1程度高い値であった。脱イオン水、SiO₂溶液のpHはともに16日で最も大きな値を示し、36

表3.3-1 MCC-3試験による浸出液分析結果 (ppm) : 模擬廃棄物ガラス (P0798)

No.	期間 (日)	Na	Cs	Al	B	Ca	Fe	Mo	Si	pH
PDH- 4-1	4	26	1.5	1.7	17	0.7	<0.3	3.8	44	9.31
2	4	25	1.5	1.8	16	0.9	<0.3	3.5	42	9.37
PDH- 16-1	16	80	1.8	0.6	52	0.5	<0.3	12	100	9.56
2	16	82	1.8	0.6	53	0.5	<0.3	12	100	9.59
PDH- 36-1	36	93	1.8	0.5	70	0.7	<0.3	12	120	9.57
2	36	96	1.5	0.5	72	0.6	<0.3	12	120	9.54
PDH- 64-1	64	100	0.96	0.4	65	0.5	<0.3	12	110	9.56
2	64	98	1.0	0.5	64	0.5	<0.3	12	100	9.59
PDH-100-1	100	100	1.2	0.6	69	0.5	<0.3	13	110	9.57
2	100	110	1.2	0.5	71	0.6	<0.3	14	120	9.54
PSH- 4-1	4	17	0.30	<0.2	11	0.3	<0.3	0.7	—	8.88
2	4	17	0.29	<0.2	11	0.3	<0.3	0.6	—	8.86
PSH- 16-1	16	37	0.23	<0.2	24	0.2	<0.3	0.8	—	9.22
2	16	37	0.19	<0.2	24	0.3	<0.3	0.8	—	9.19
PSH- 36-1	36	56	0.29	0.2	42	0.3	<0.3	0.8	—	9.36
2	36	58	0.32	<0.2	43	0.3	<0.3	0.8	—	9.30
PSH- 64-1	64	69	0.24	0.2	45	<0.2	<0.3	0.6	—	9.40
2	64	71	0.25	<0.2	45	<0.2	<0.3	0.6	—	9.43
PSH-100-1	100	81	0.28	0.3	58	0.2	<0.3	0.8	—	9.56
2	100	79	0.32	0.3	55	0.2	<0.3	0.8	—	9.54

表3.3-2 MCC-3試験による浸出液分析結果 (ppm) : 合成火山ガラス

No.	期間 (日)	Na	K	Al	Ca	Fe	Mg	Ti	Si	pH
VDH- 4-1	4	1.7	1.3	6.0	4.0	<0.3	2.0	<0.2	19	8.74
2	4	1.4	1.3	5.0	3.8	<0.3	1.9	<0.2	18	8.04
VDH- 16-1	16	2.0	0.7	5.1	4.0	<0.3	1.4	<0.2	19	8.87
2	16	2.0	0.8	5.1	3.9	<0.3	2.0	<0.2	18	8.09
VDH- 36-1	36	2.9	1.0	3.6	3.5	<0.3	0.2	<0.2	17	8.64
2	36	2.2	1.0	4.3	3.6	<0.3	1.7	<0.2	16	8.34
VDH- 64-1	64	2.4	0.3	3.5	3.2	<0.3	1.4	<0.2	14	8.07
2	64	2.4	0.3	3.6	3.3	<0.3	1.4	<0.2	14	8.12
VDH-100-1	100	2.7	0.4	3.8	4.0	<0.3	1.6	<0.2	16	7.97
2	100	2.7	0.5	4.1	3.9	<0.3	1.7	<0.2	15	8.09
VSH- 4-1	4	0.7	1.4	0.3	0.5	<0.3	0.3	<0.2	—	7.75
2	4	0.7	0.3	0.3	0.6	<0.3	0.3	<0.2	—	7.53
VSH- 16-1	16	0.9	0.5	0.3	0.5	<0.3	0.3	<0.2	—	7.88
2	16	0.9	0.4	0.3	0.6	<0.3	0.3	<0.2	—	7.73
VSH 36-1	36	1.1	8.0	<0.2	0.4	<0.3	0.3	<0.2	—	7.75
2	36	1.1	8.0	<0.2	0.5	<0.3	0.3	<0.2	—	7.78
VSH- 64-1	64	1.2	<0.3	<0.2	0.5	<0.3	0.2	<0.2	—	7.79
2	64	1.2	<0.3	<0.2	0.5	<0.3	0.2	<0.2	—	7.42
VSH 100-1	100	1.4	0.3	0.2	0.6	<0.3	0.3	<0.2	—	7.26
2	100	1.4	<0.3	0.2	0.6	<0.3	0.3	<0.2	—	7.14

VDH : 脱イオン水, VSH : SiO₂溶液

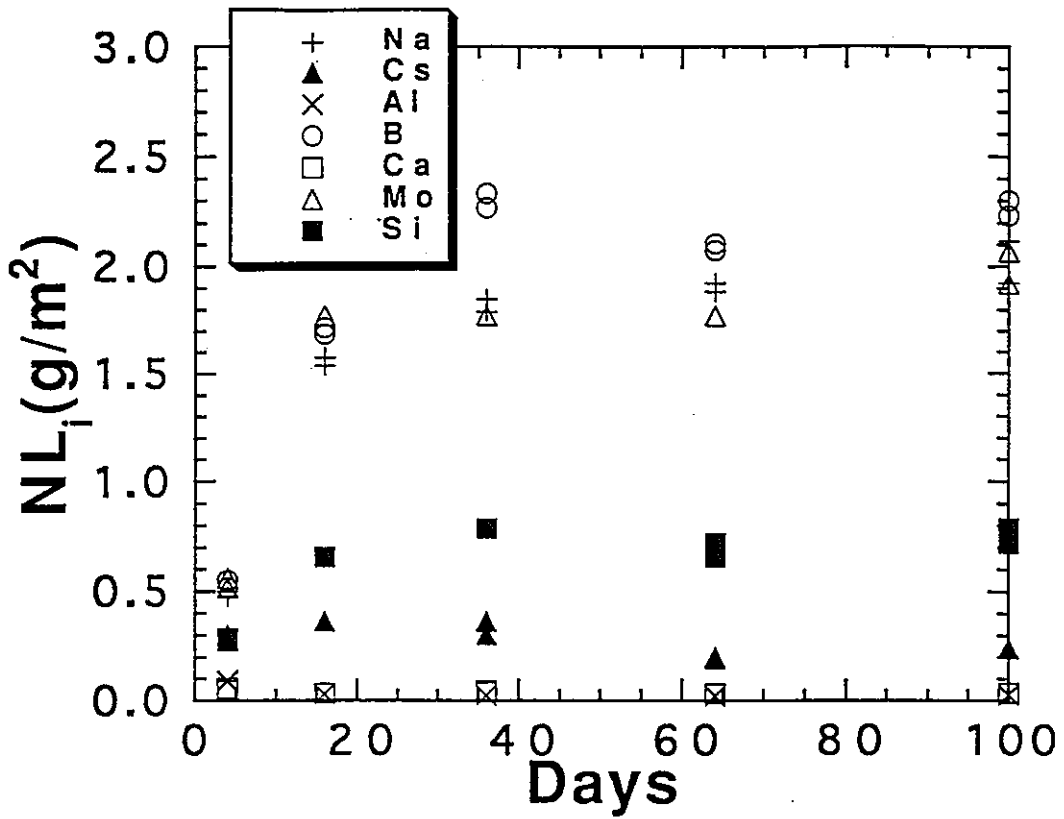


図3.3-1 脱イオン水中における模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化

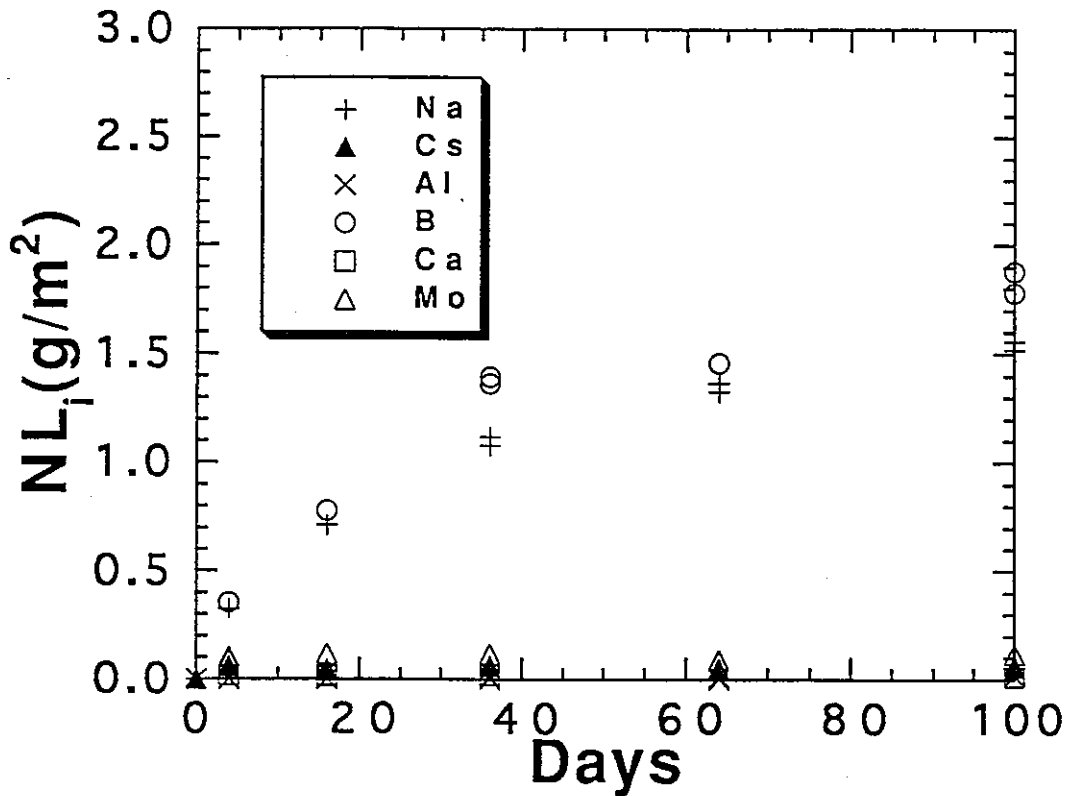


図3.3-2 SiO₂溶液中における模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化

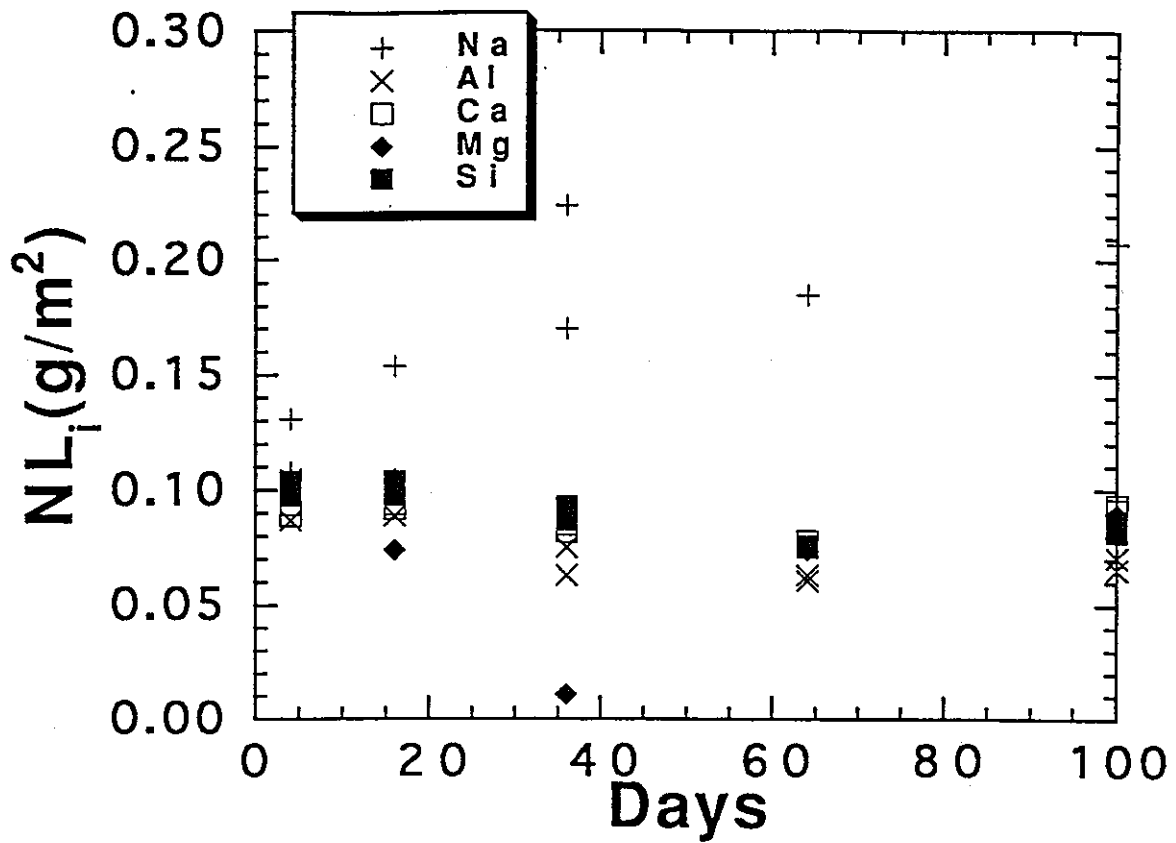


図3.3-3 脱イオン水中における合成火山ガラスの規格化浸出量の経時変化

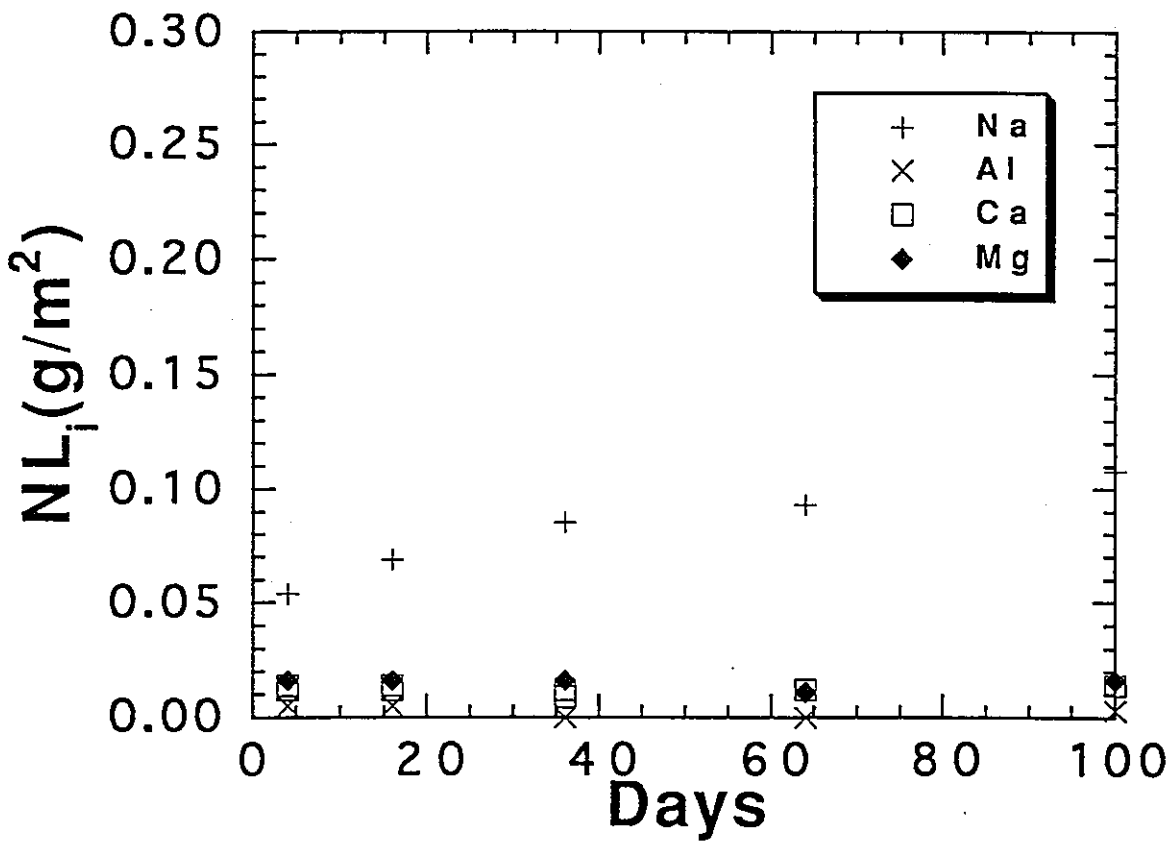


図3.3-4 SiO₂溶液中における合成火山ガラスの規格化浸出量の経時変化

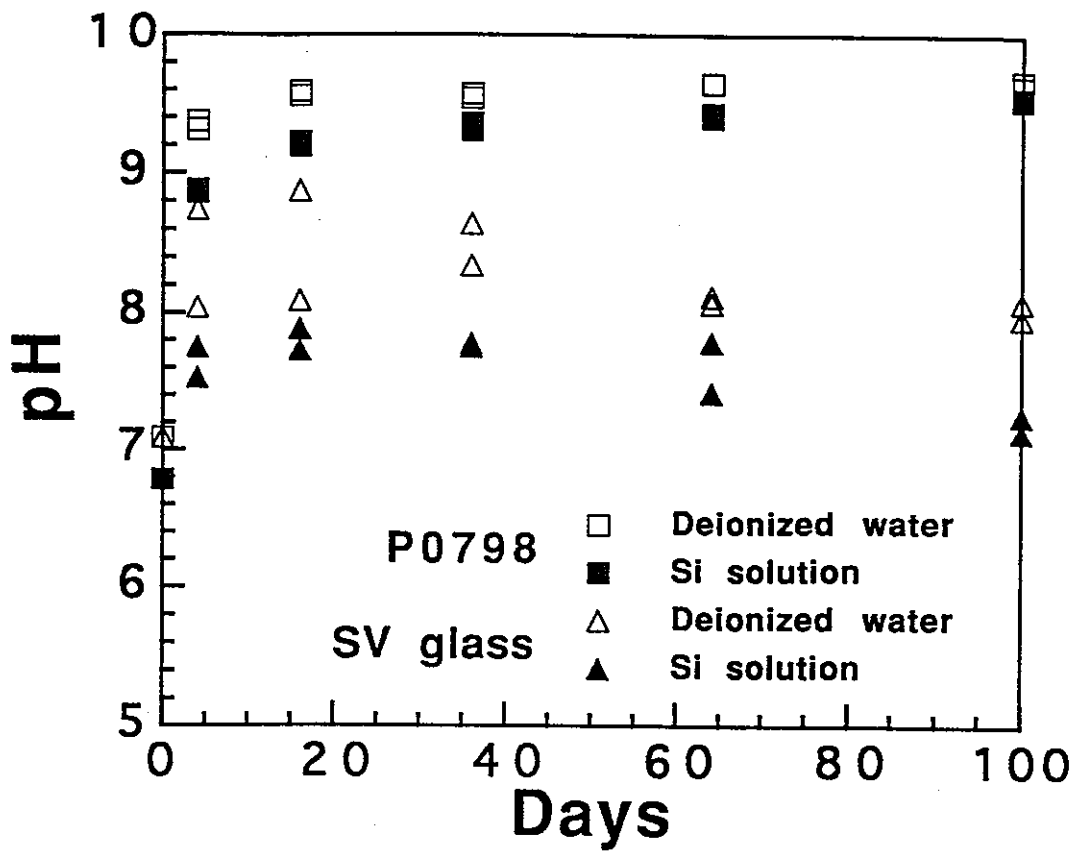


図3.3-5 模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスのpHの経時変化

日以降は低くなる傾向が認められた(図3. 3-5)。

3.3.3 考察

まず、ガラスの骨格を構成する元素であるSiの溶解挙動について、一次反応モデルで検討した。図3. 3-6は、脱イオン水中でのMCC-1法に準拠した浸出試験(SA/V= 10m⁻¹)およびMCC-3法に準拠した浸出試験(SA/V= 700m⁻¹)における、模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスのSi濃度の分析結果と、それぞれについての一次反応モデルに基づく積分型反応速度式(3)を用いた計算結果を比較したものである。なお、ガラスの飽和濃度、溶解速度定数については、それぞれ3.1節および3.2節で得られた値を計算に使用した。模擬廃棄物ガラスは、SA/V×時間が10³から10⁴の区間で計算結果の方が高めになっており、珪酸塩鉱物の形成や表面層も保護効果の影響の可能性がある。一方、合成火山ガラスは計算結果と概ね一致した。

次に、可溶性元素の溶出挙動について検討した。上述したように、いずれのガラスについても、Siが飽和した条件で、Na, B, Moなどの可溶性元素が溶出が認められた。模擬廃棄物ガラスを用いて同様な試験をおこなったInagakiら²⁵⁾は、Naなどの可溶性元素の規格化浸出量からSiの規格化浸出量を差し引いた値が、時間の平方根に比例することから、これらの元素の選択的溶出には、水和反応における元素の拡散が影響していると考えた(図3. 3-7)。そこで彼らは、ガラス骨格の溶解による調和溶解と水和反応における元素の拡散を結合した”Diffusion-combined Model”を提案し、可溶性元素の選択的溶出挙動を説明した(図3. 3-8)。

模擬廃棄物ガラスについて、時間の平方根に対する脱イオン水中での可溶性元素の規格化浸出量から、Siの規格化浸出量を差し引いた値(本研究ではd値とする。)と、SiO₂溶液中での可溶性元素の規格化浸出量を図3. 3-9, 10, 11に示した。合成火山ガラスについても同様な方法で、図3. 3-12に示した。これらの図で、脱イオン水を用いた試験でのNa, Bのd値と、SiO₂溶液を用いた試験での各元素の規格化浸出量はほぼ一致した。また、Inagakiらの結果と同様に、可溶性元素の増加が時間の平方根に対してほぼ比例していることから、可溶性元素の選択的溶出は拡散が律速していると考えられる。図に示した破線で可溶性元素の溶出挙動を代表させ、Inagakiらの方法に従って算出した拡散係数を以下に示した。なお、ガラス粒子は半径50μmの

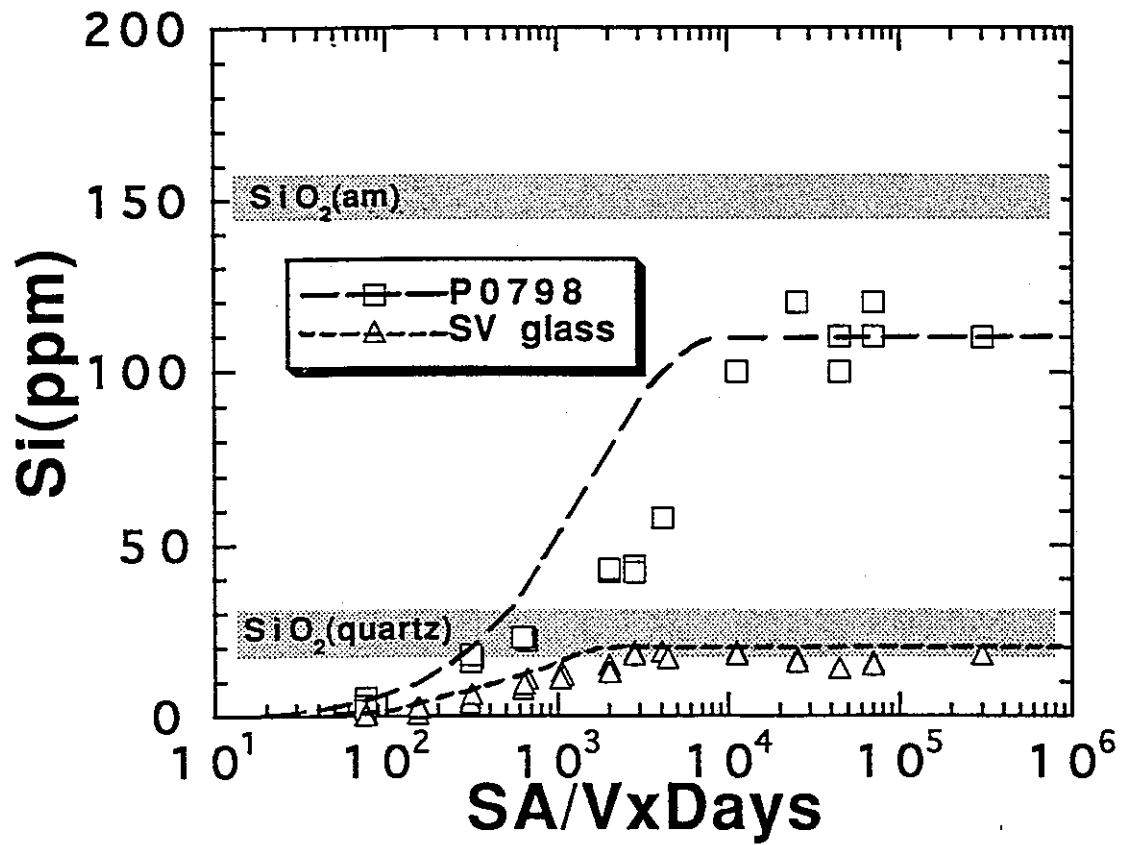


図3.3-6 模擬廃棄物ガラス (P0798) と合成火山ガラス (SV glass) のSi濃度変化と SA/V×時間の関係 (破線は一次反応モデルによる計算結果)

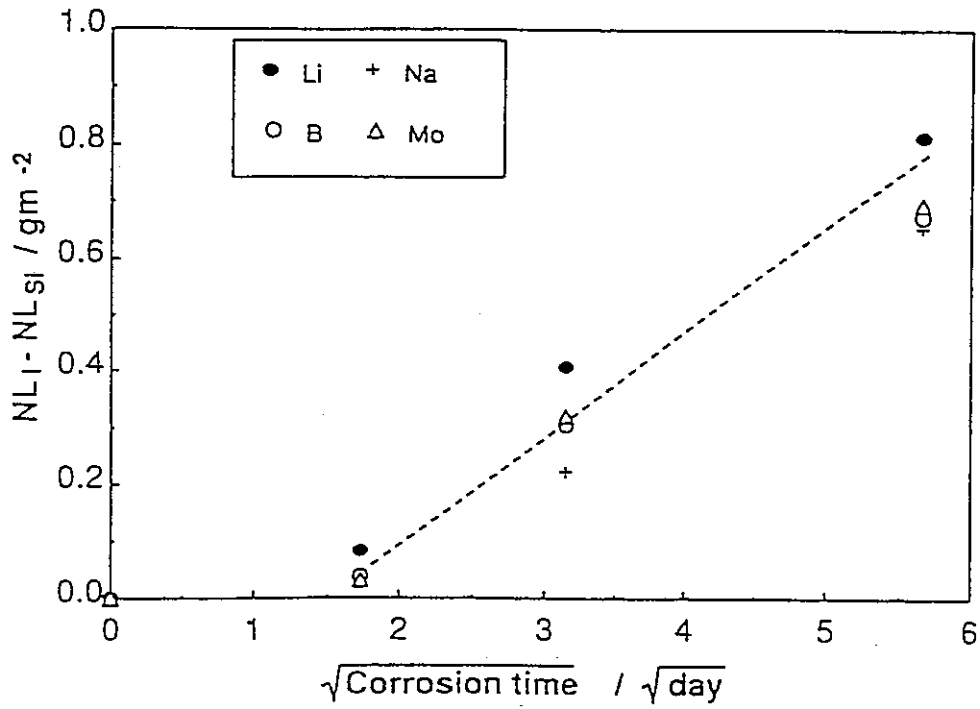


図3.3-7 可溶性元素とSiの規格化浸出量の差の経時変化： $\sqrt{\text{時間}}$
(Inagaki ほか, 1994)

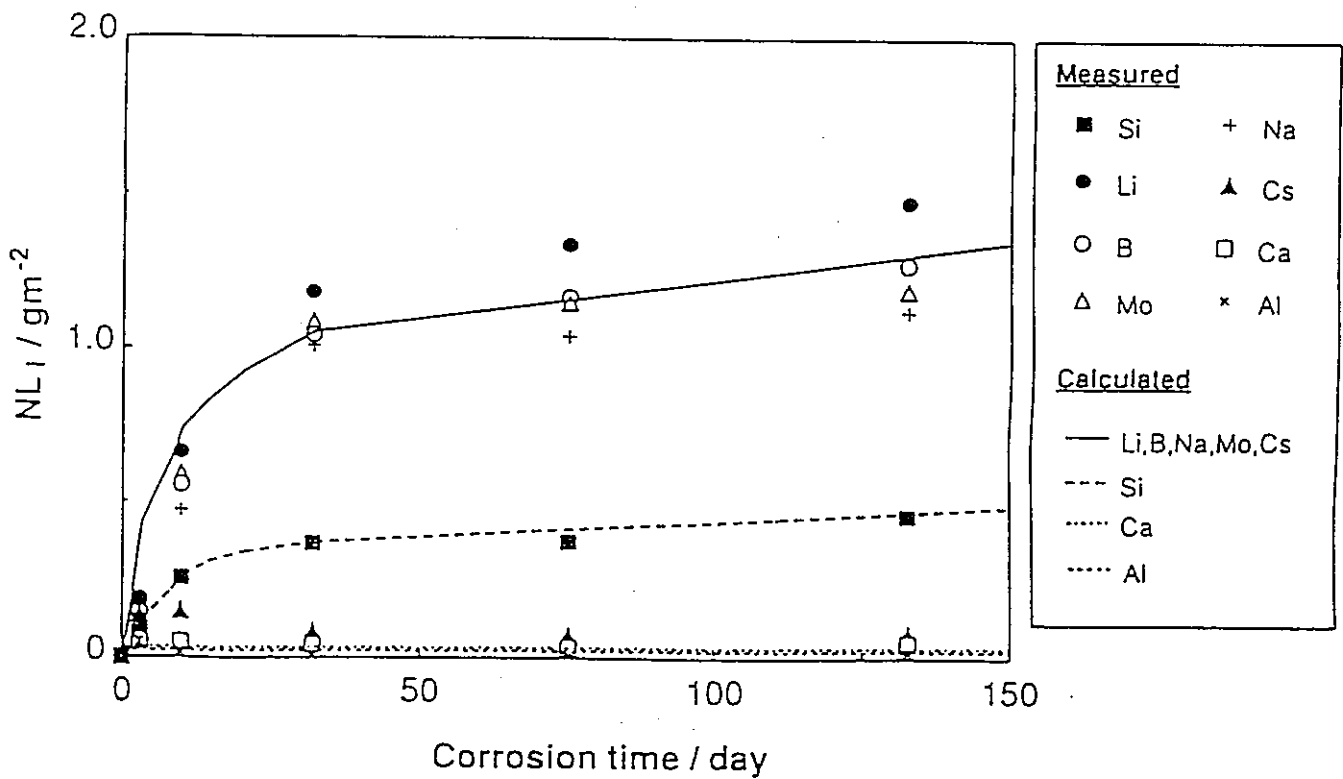


図3.3-8 脱イオン水中における模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化と
"Diffusion-combined"モデルの比較 (Inagaki ほか, 1994)

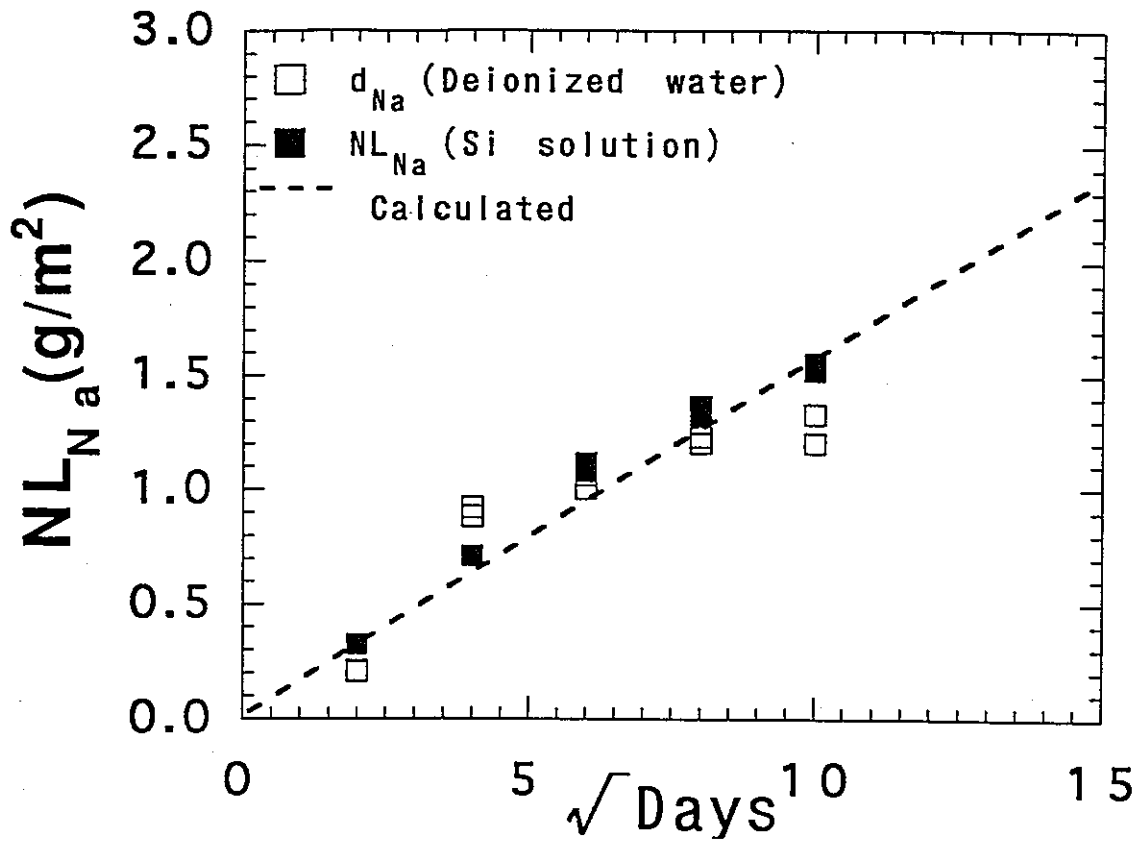


図3.3-9 模擬廃棄物ガラスの d_{Na} 値 (脱イオン水) と NL_{Na} 値 (SiO_2 溶液) の比較

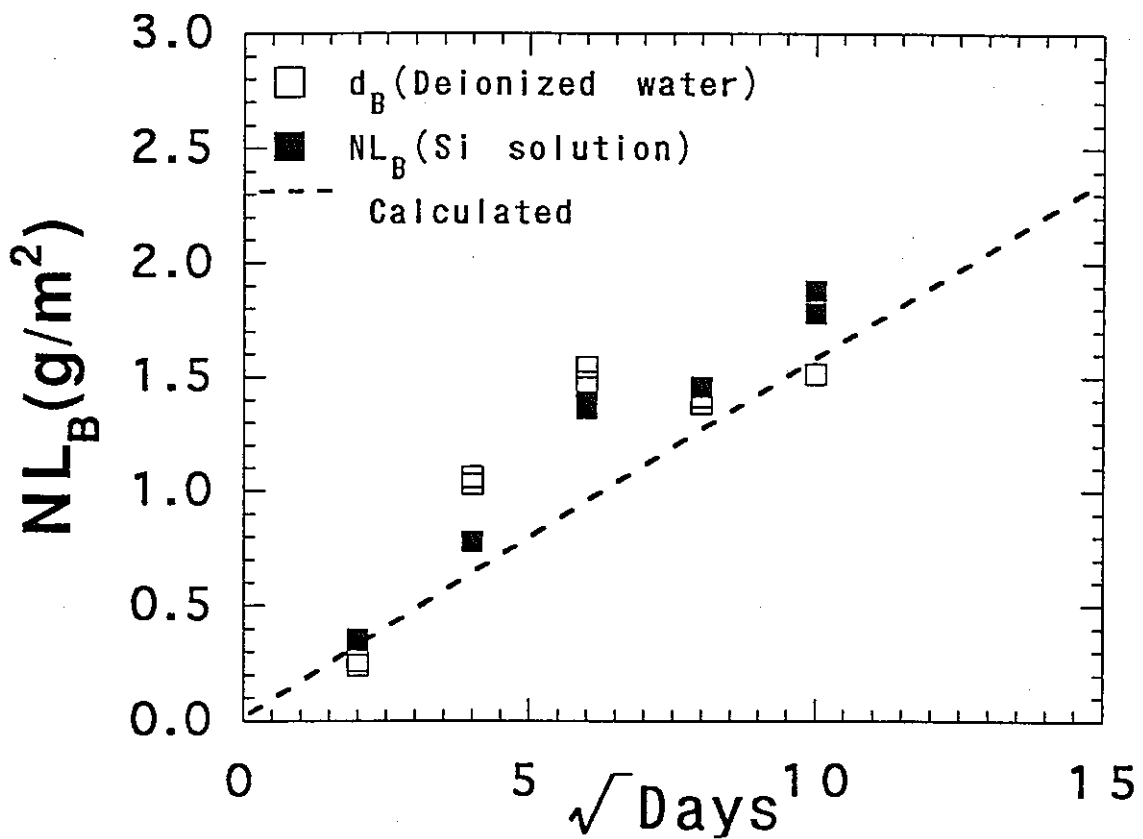


図3.3-10 模擬廃棄物ガラスの d_B 値 (脱イオン水) と NL_B 値 (SiO_2 溶液) の比較

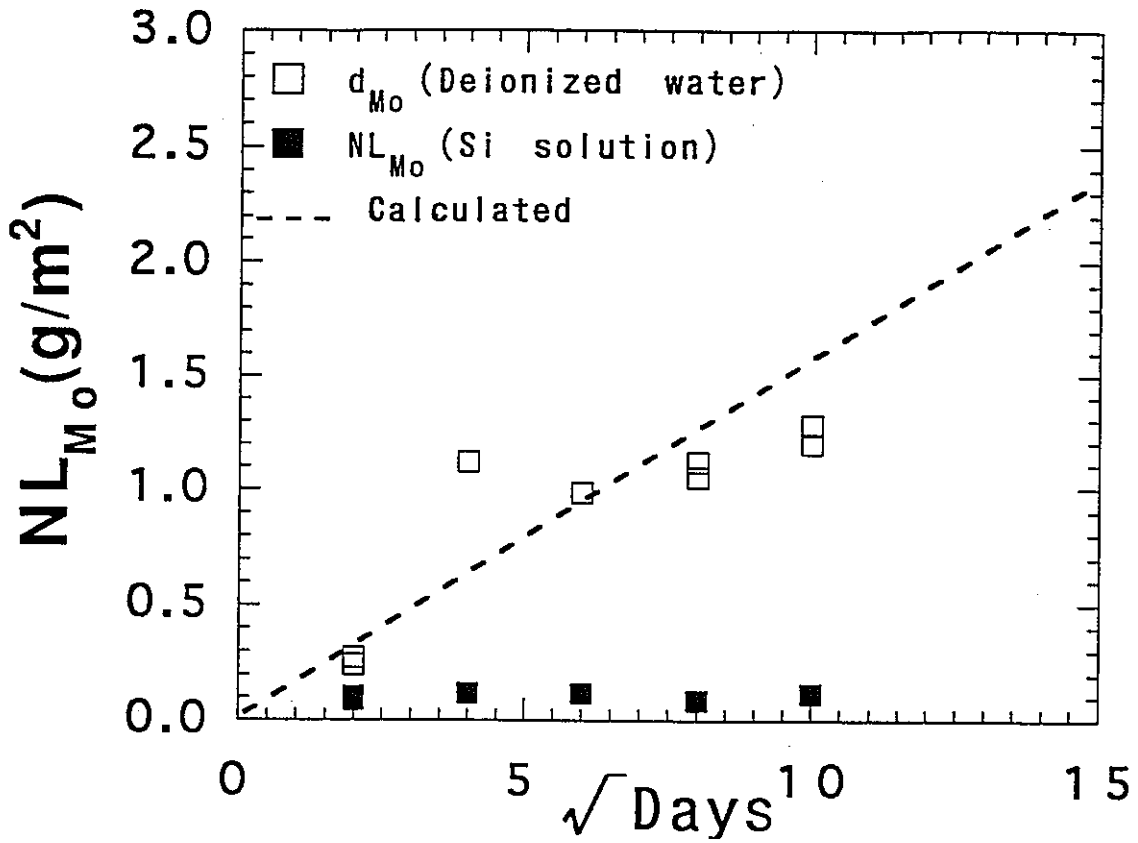


図3.3-11 模擬廃棄物ガラスの d_{Mo} 値 (脱イオン水) と NL_{Mo} 値 (SiO_2 溶液) の比較

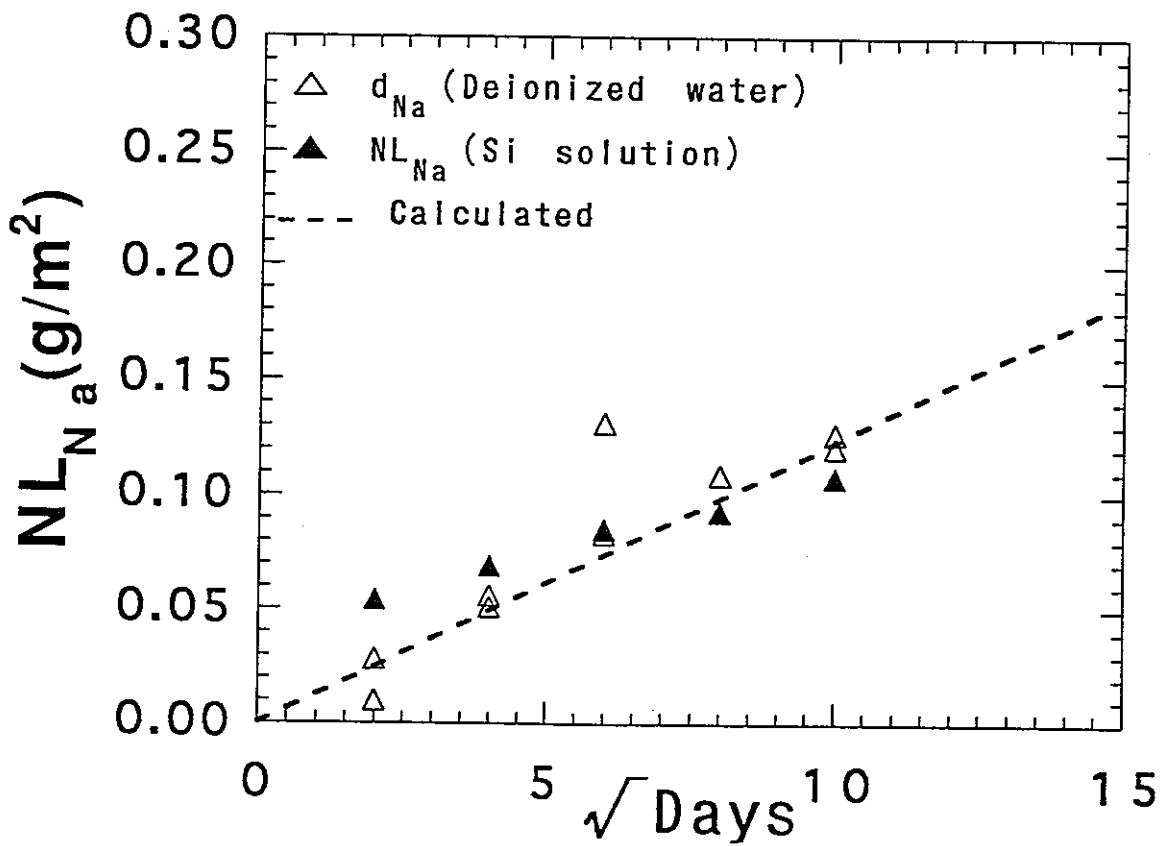


図3.3-12 合成火山ガラスの d_{Na} 値 (脱イオン水) と NL_{Na} 値 (SiO_2 溶液) の比較

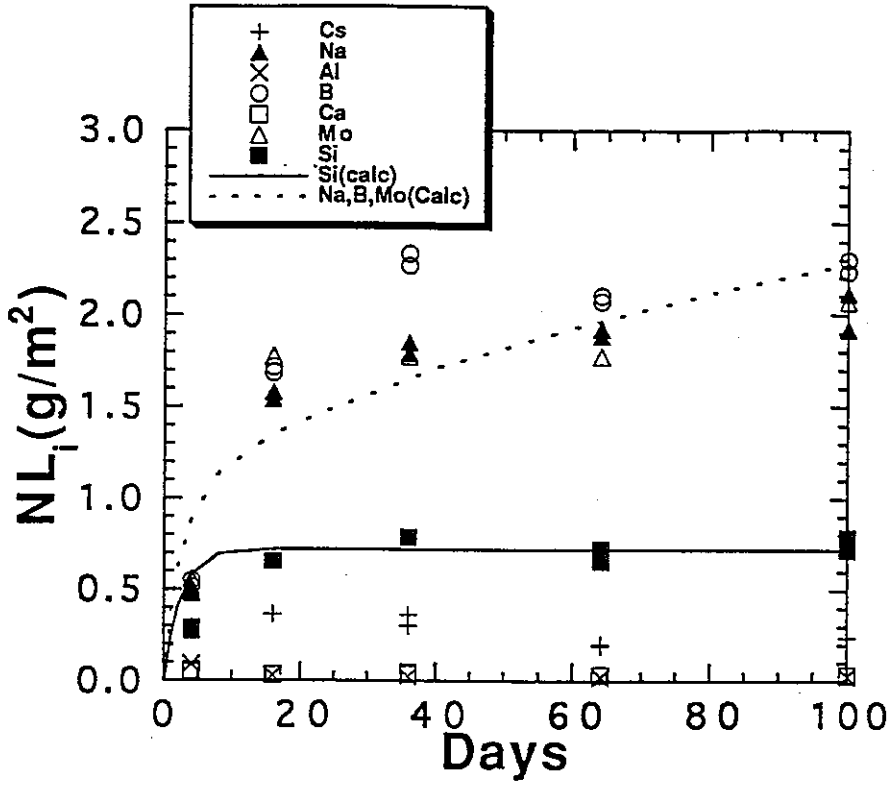


図3.3-13 脱イオン水中における模擬廃棄物ガラスの規格化浸出量の経時変化と "diffusion-combined"モデルの比較 (凡例は図3.3-1と同じ.)

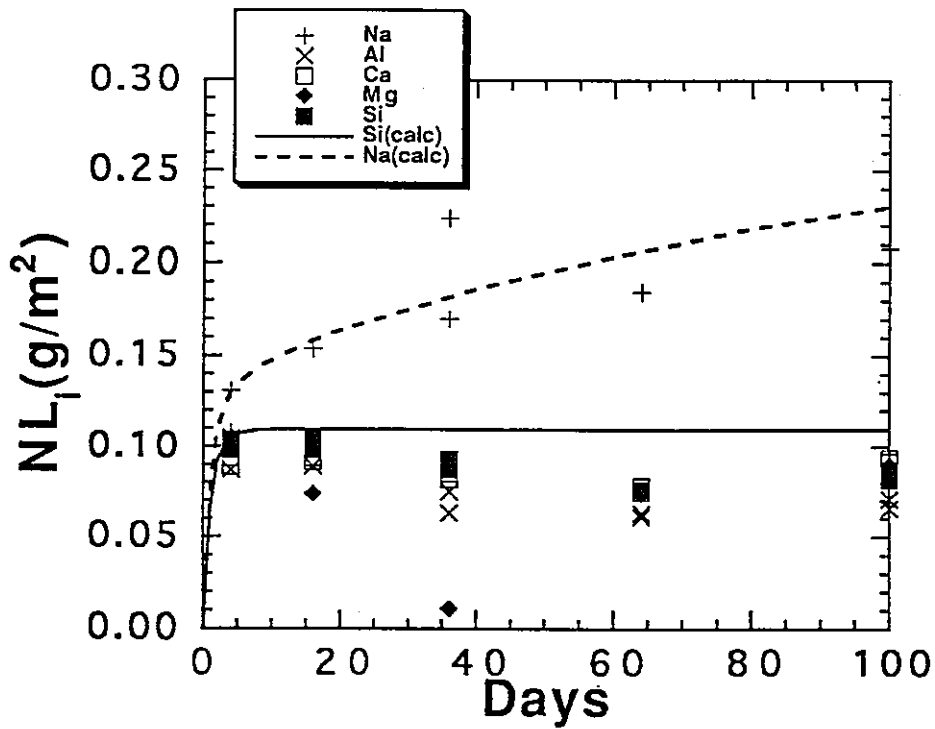


図3.3-14 脱イオン水中における合成火山ガラスの規格化浸出量の経時変化と "diffusion-combined"モデルの比較 (凡例は図3.3-3と同じ.)

球体と仮定した。

$$\text{模擬廃棄物ガラス} \quad D_i = 2.5 \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{s}$$

$$\text{合成火山ガラス} \quad D_i = 1.5 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{s}$$

模擬廃棄物ガラスの拡散係数は、Inagaki ら²⁵⁾ の結果 ($D_i = 5.2 \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{s}$) と比較してやや小さな値となった。また、模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスの拡散係数を較べると、合成火山ガラスの方が二桁低い値である。寺井²⁷⁾ は、化学組成の異なるガラスが、それぞれ異なるNaおよび水の拡散係数を持つことを示しており、これを考慮すると、両ガラスの拡散係数の差についても化学組成と関係している可能性がある。

脱イオン水を用いた試験における、各元素の規格化浸出量について、実測値とInagaki らが提案した” Diffusion-combined Model” による計算結果を、図 3. 3-13, 14で比較した。これらの図で、両ガラスの可溶性元素の規格化浸出量は、共に計算結果に一致した。以上のことから、Si飽和条件における可溶性元素の溶出は、いずれのガラスについても水和反応における元素拡散が律速していると考ええる。

3.3.4 まとめ

Si飽和条件における廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解挙動を比較するため、模擬廃棄物ガラス (P0798) および合成火山ガラスについて、脱イオン水ならびにSiO₂溶液を用いたMCC-3法に準拠した浸出試験を実施した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) いずれのガラスについても、可溶性元素の選択的溶出が観察された。
- (2) 脱イオン水を用いた試験での、可溶性元素のd値（可溶性元素の規格化浸出量からSiの規格化浸出量を差し引いた値。）と、SiO₂溶液中での可溶性元素の規格化浸出量はほぼ一致し、いずれも時間の平方根に比例した。
- (3) いずれのガラスについても、Si飽和条件における可溶性元素の溶出は、ガラスの水和反応における元素拡散で説明できた。

4. 共同研究成果総括

性能評価における廃棄物ガラスの長期溶解挙動の予測の妥当性を、火山ガラスのナチュラルアナログ研究によって確認する際に基礎となる知見を得るため、基礎組成ガラスならびに模擬廃棄物ガラスと合成火山ガラスを用いた溶解挙動比較試験を実施した。以下に本共同研究で得られた成果をまとめた。

(1) 基礎組成ガラスを用いた溶解挙動比較試験（大阪工業技術研究所実施）

- ① アルミナ／ホウ酸比および、アルカリ／アルカリ土類比をパラメータとした、基礎組成ガラスのソックスレー浸出試験により、これらの元素比に起因するガラス構造の違いが、溶解挙動へ及ぼす影響を把握することができた。また、廃棄物ガラスと火山ガラスについてもソックスレー浸出試験を実施した結果、それぞれの重量減少率は $1.5\text{g/m}^2/\text{day}$ 、 $0.4\text{g/m}^2/\text{day}$ であった。
- ② ガラスの水和反応によって表面に形成される水和層が、ガラスの溶解挙動へ及ぼす影響を調べた結果、耐水性が増加する傾向が認められた。

(2) 模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスを用いた溶解挙動比較試験（動燃事業団実施）

- ① 模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスのSi飽和濃度はそれぞれ約110ppm、約20ppmであった。この差は、化学組成に基づくガラスの水和自由エネルギーで説明できた。
- ② MCC-1法に準拠した浸出試験により求めた溶解速度定数は、模擬廃棄物ガラスが $0.3\text{g/m}^2/\text{day}$ 、合成火山ガラスが $0.1\text{g/m}^2/\text{day}$ であった。この差についても、化学組成に基づくガラスの水和自由エネルギーで説明できた。また、Si未飽和条件下での両ガラスの溶解反応は、ともに SiO_2 溶解の一次反応で概ね説明できた。
- ③ 脱イオン水および SiO_2 溶液を用いたMCC-3法に準拠した浸出試験で、両ガラスとも可溶性元素の選択的溶出が認められた。また、浸出液中の可溶性元素の濃度変化から算出したガラス内の可溶性元素の拡散係数は、模擬廃棄物ガラスが $2.5 \times 10^{-20}\text{m}^2/\text{s}$ 、合成火山ガラスが $1.5 \times 10^{-22}\text{m}^2/\text{s}$ であった。この差についても、化学組成と関係している可能性が高い。また、Si飽和条件下では両ガラスとも可溶性元素の選択的溶出が認められ、これについてはガラスの水和反応における元素拡散で説明できた。

本共同研究により、廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解機構は本質的には同一であり、化学組成に起因する差を考慮したナチュラルアナログ研究により、廃棄物ガラスの長期溶解挙動の予測の妥当性を評価することが可能であることが明らかになった。

5. 謝 辞

本共同研究を実施するにあたり、大阪工業技術研究所における実験においては、近畿大学理工学部原子炉工学科 辻 良夫 研究室の皆様のご協力をいただきました。また、動燃事業団における実験においては、再処理技術開発部アクチニドプロセス・分析開発室の皆様のご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

6. 参 考 文 献

- 1) Ewing, R. C. et al. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 84, 67 (1987)
- 2) 湯佐泰久ほか : 日本原子力学会誌, 33, 890 (1991)
- 3) Yusa, Y. et al. : CEC Nuclear Science and Technology Report EUR 13014, 215 (1991)
- 4) Yamanaka, H. et al. : Proc. 3rd Int. Conf. on Nuc. Fuel Repro. and Waste Man. , 2, 1017 (1991)
- 5) Yamanaka, H. et al. : Bul. Osaka Nat. Res. Inst., 44, 53 (1993)
- 6) Yamanaka, H. et al. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , 353, 95 (1995)
- 7) Nishii, J. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , 353, 47 (1995)
- 8) 笹本 広ほか : 日本原子力学会, 1992年秋の大会, F27 , (1992)
- 9) Yamanaka, H. et al. : J. Non-Cryst. Solids, 116, 286 (1990)
- 10) Bartholomew, R. F. : Treatise on Materials Science and Technology, 22, 75 (1982)
- 11) Lanford, W. A. et al. : J. Non-Cryst. Solids, 33, 249 (1979)
- 12) Grambow, B. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 44, 15 (1985)
- 13) Jantzen, C. : Advances in Ceramics, 20, 703 (1986)
- 14) 町田洋, 新井房夫 : " 火山灰アトラス" , p.276, 東京大学出版会, (1992)
- 15) 古山勝彦ほか : 地球科学, 47, 377, (1993)
- 16) 小山真人ほか : 火山, 40, 191, (1995)
- 17) Fournier, R. and Rowe, J. : American Mineralogist , 62, 1052 (1977)
- 18) Iler, R. : " The Chemistry of Silica " , p.866, Wiley-Interscience , New York, (1979)
- 19) 油井三和ほか : 動燃事業団技術資料, PNC TN8410 92-161. (1992)
- 20) Plodinec, M. et al. : Advances in Ceramics, 8, 491 (1984)
- 21) 石黒勝彦 : 動燃事業団技術資料, PNC TN4410 90-006. (1990)
- 22) Ohe, T. et al. : Waste Management, 11, 191 (1991)

- 23) Lemmens, K. and Van Isegem, P. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 257, 49 (1992)
- 24) Grambow, B. et al. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 257, 143 (1992)
- 25) Inagaki, Y. et al. : Journal of Nuclear Materials, 208, 27 (1994)
- 26) Dran, J. et al. : Physics and Chemistry of Glasses, 29, 248 (1988)
- 27) 寺井良平 : New Glass Technology, 4, 21, (1985)