



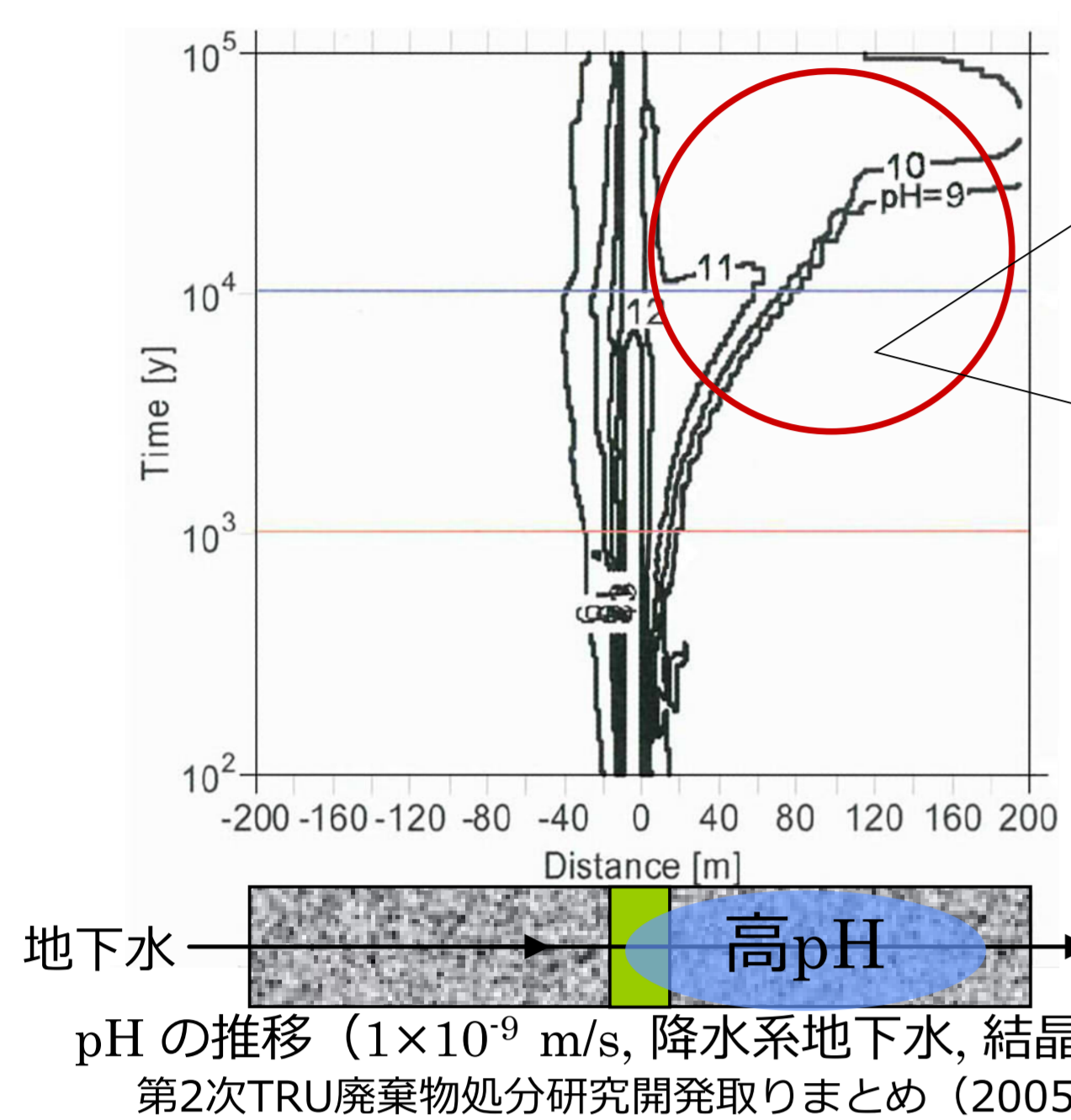
処分場周辺におけるケイ酸析出速度のpH依存性

TOHOKU UNIVERSITY

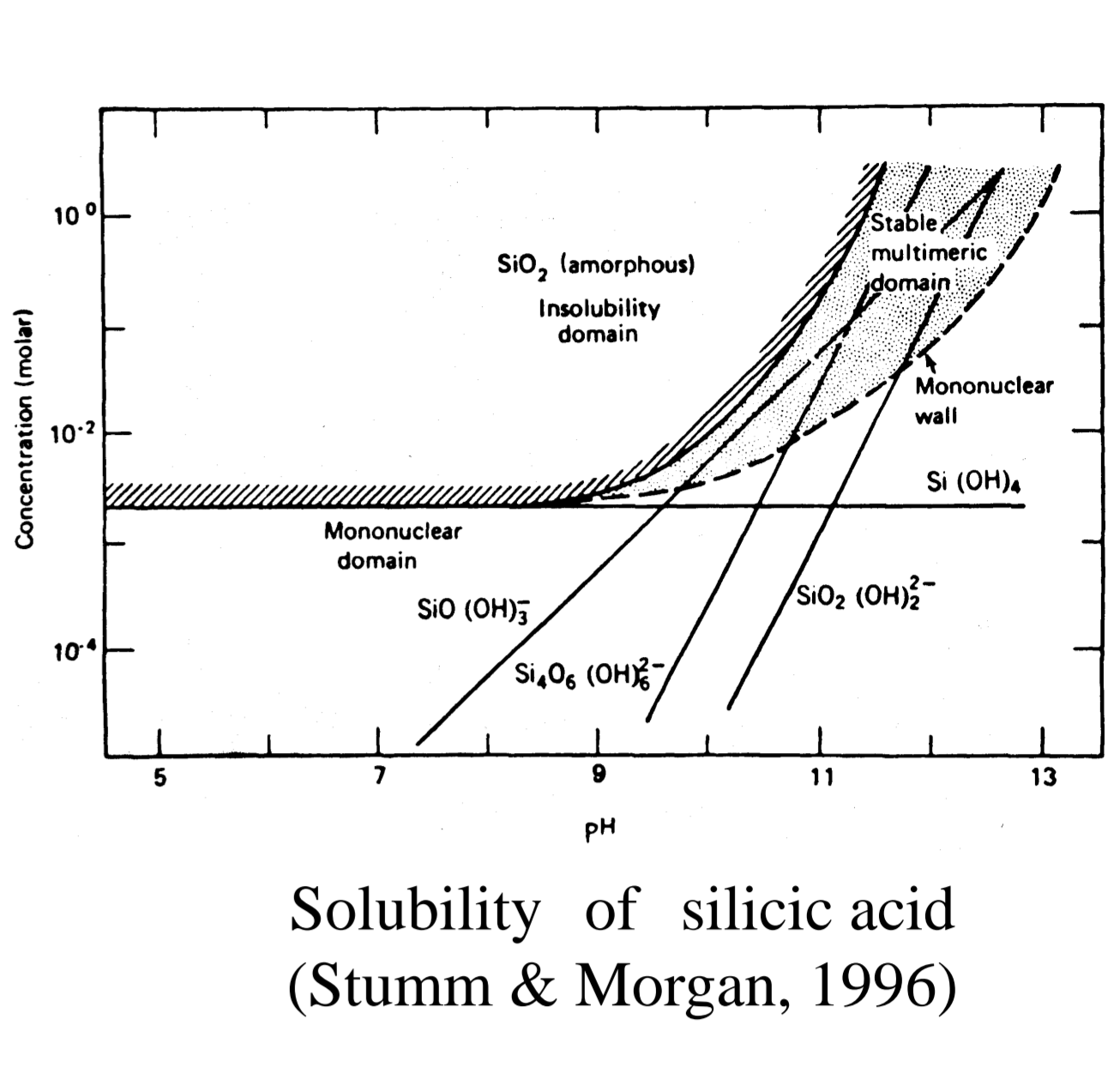
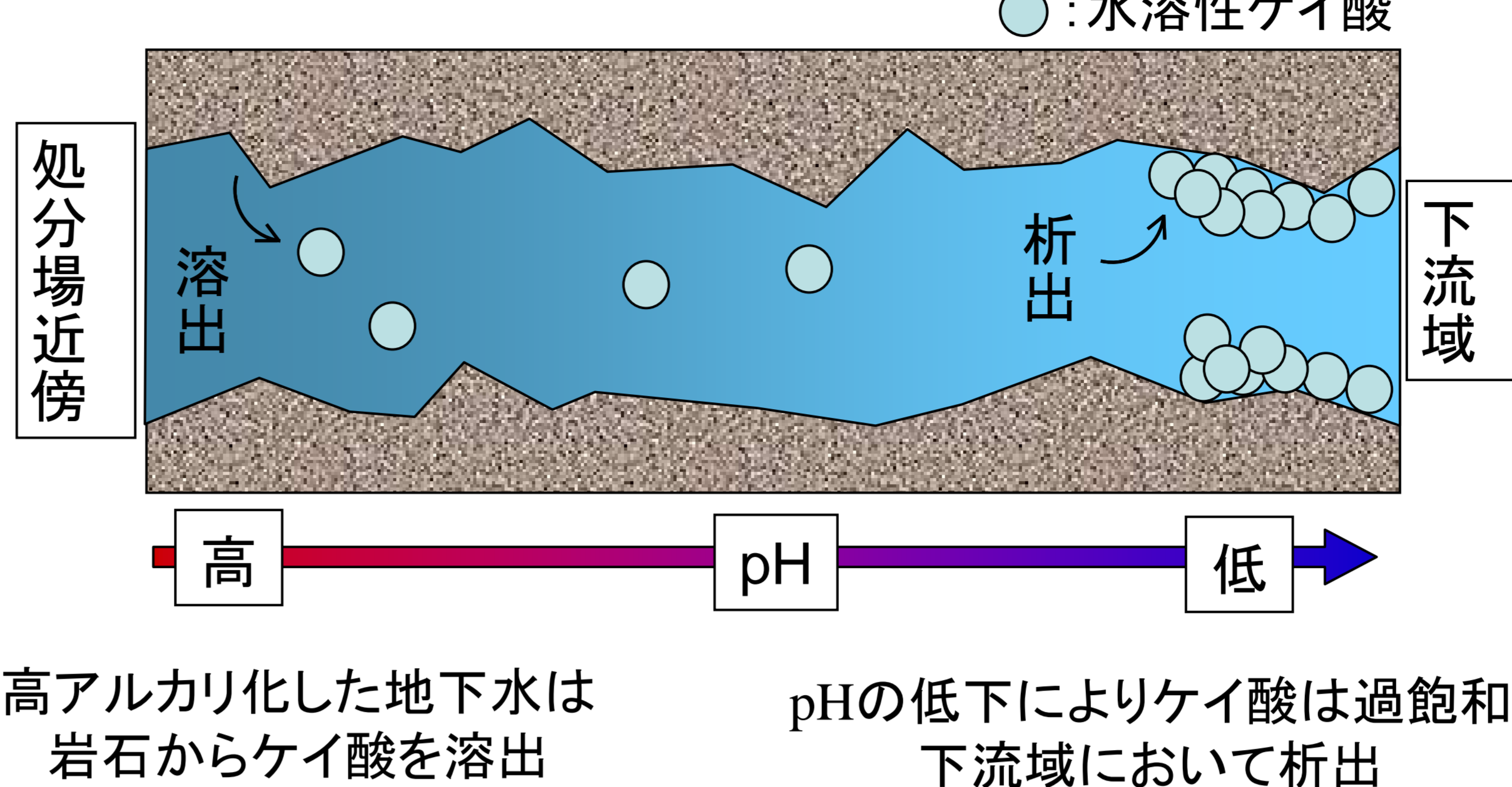
東北大院・工 ○笹川剛 千田太詩 新堀雄一 三村均

1. 背景

地層処分場建設に用いられるセメント系材料により近傍の地下水は高アルカリ化し、岩石からケイ酸を析出させる。また、下流域ではpHの低下によりケイ酸は過飽和状態となり析出する。このケイ酸の析出により、地下水流路の閉塞が誘発される可能性があり、地下水シナリオにおける核種の遅延効果を評価する上で重要な要素の一つになると考えられる。



- セメント系材料により地下水が高アルカリ化 (pH12程度)
- 処分場下流域では周囲の地下水との混合によりアルカリフロントを形成
- pHの変動によりケイ酸が溶解・析出



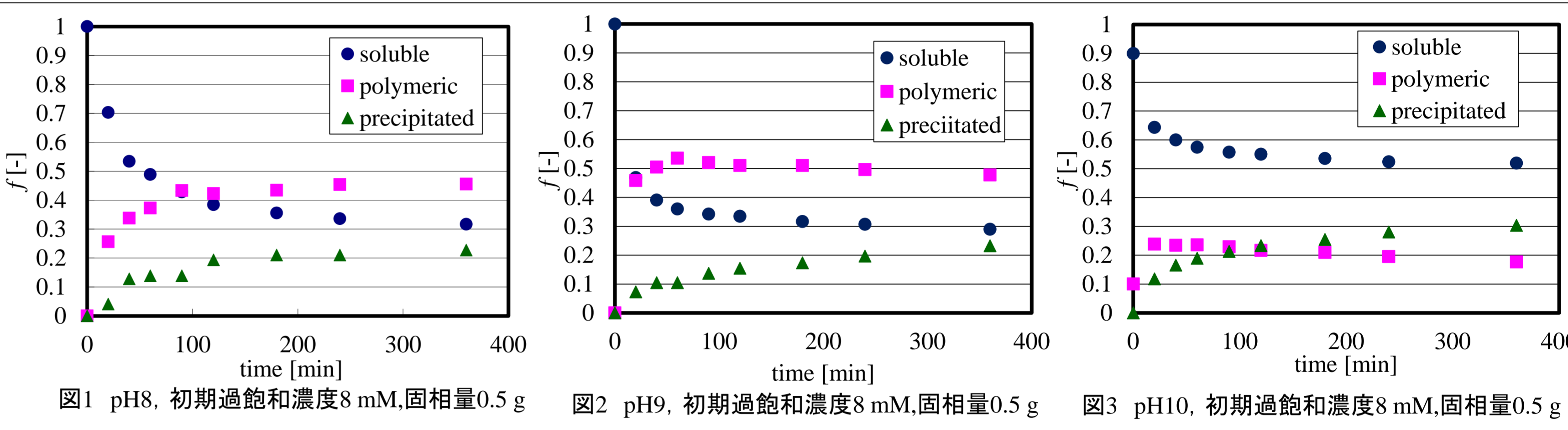
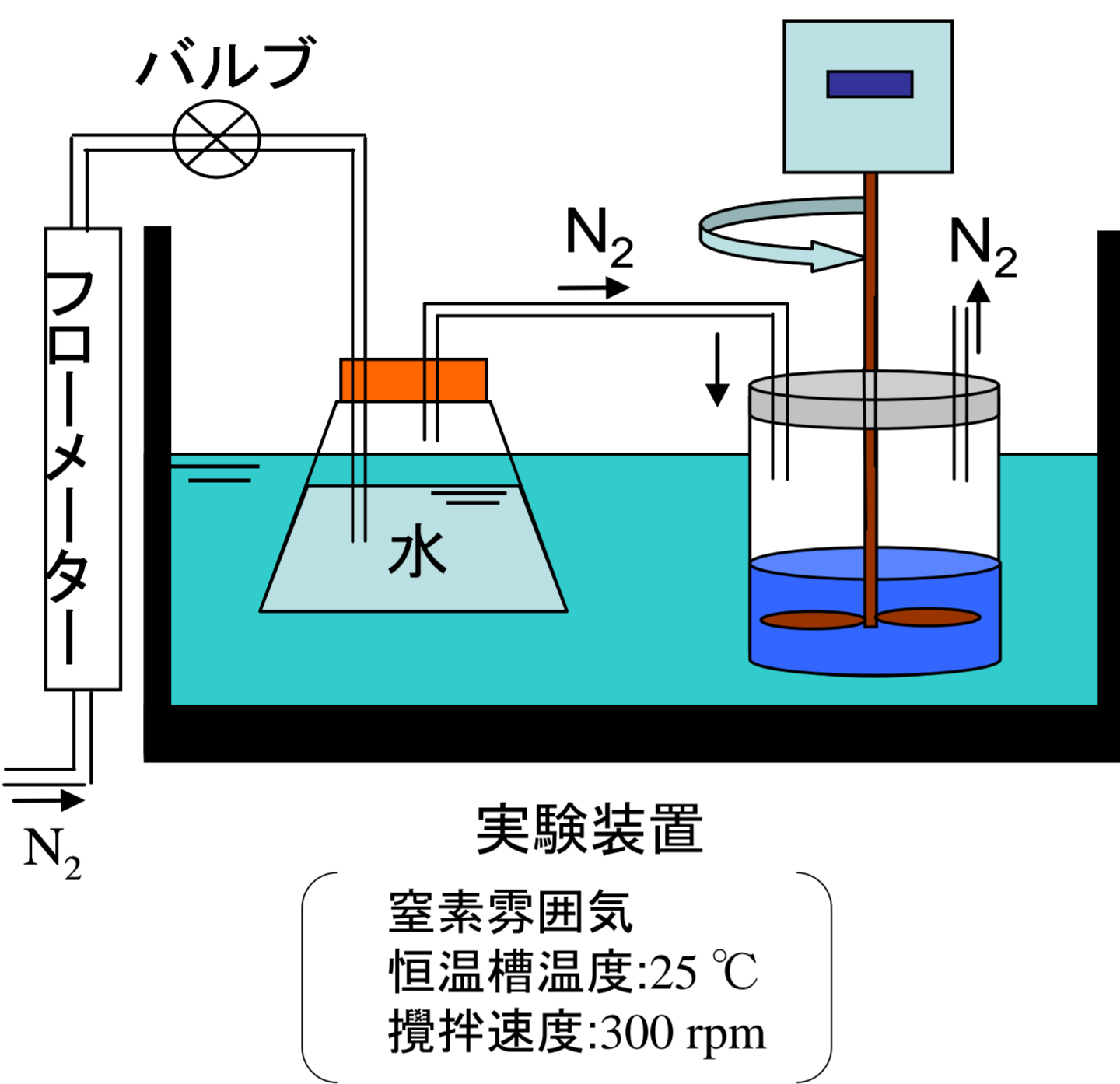
<本研究の目的>

- ケイ酸析出実験により析出速度定数を求め、そのpH依存性を確認する。
- 得られた析出速度定数と1次元移流拡散方程式を用い、析出に伴う流路幅減少および流路閉塞時間を計算評価する。

2. ケイ酸析出実験

固相試料を添加したケイ酸溶液のpHを下げて過飽和状態とし、析出実験を実施。

- <実験の手順>**
- 試験試料の調製 (pH 12~8, 過飽和状態)
 - 固相の添加 (Mallinckrodt Silicic Acid Powder)
 - 攪拌試験開始
 - サンプリング
 - サンプリング試料を濾過 (0.45 μmフィルタ)
 - ICP-AESを用いて濾液中の全ケイ酸を定量
 - モリブデンイエロー法
 - 酸性条件でモリブデン酸アンモニウムを添加
 - 吸光度から濾液中の水溶性ケイ酸を定量
 - 固相表面に析出したケイ酸の量を算出
 - 各パラメータについて見かけの速度定数k'を算出



- 時間経過とともに水溶性ケイ酸が減少し、固相への析出が増加する。
- 初期過飽和濃度、固相量(想定流路幅)、pHを変化させてもこの傾向は変わらなかった。

→実験結果をもとに析出速度定数k [m/s]を算出

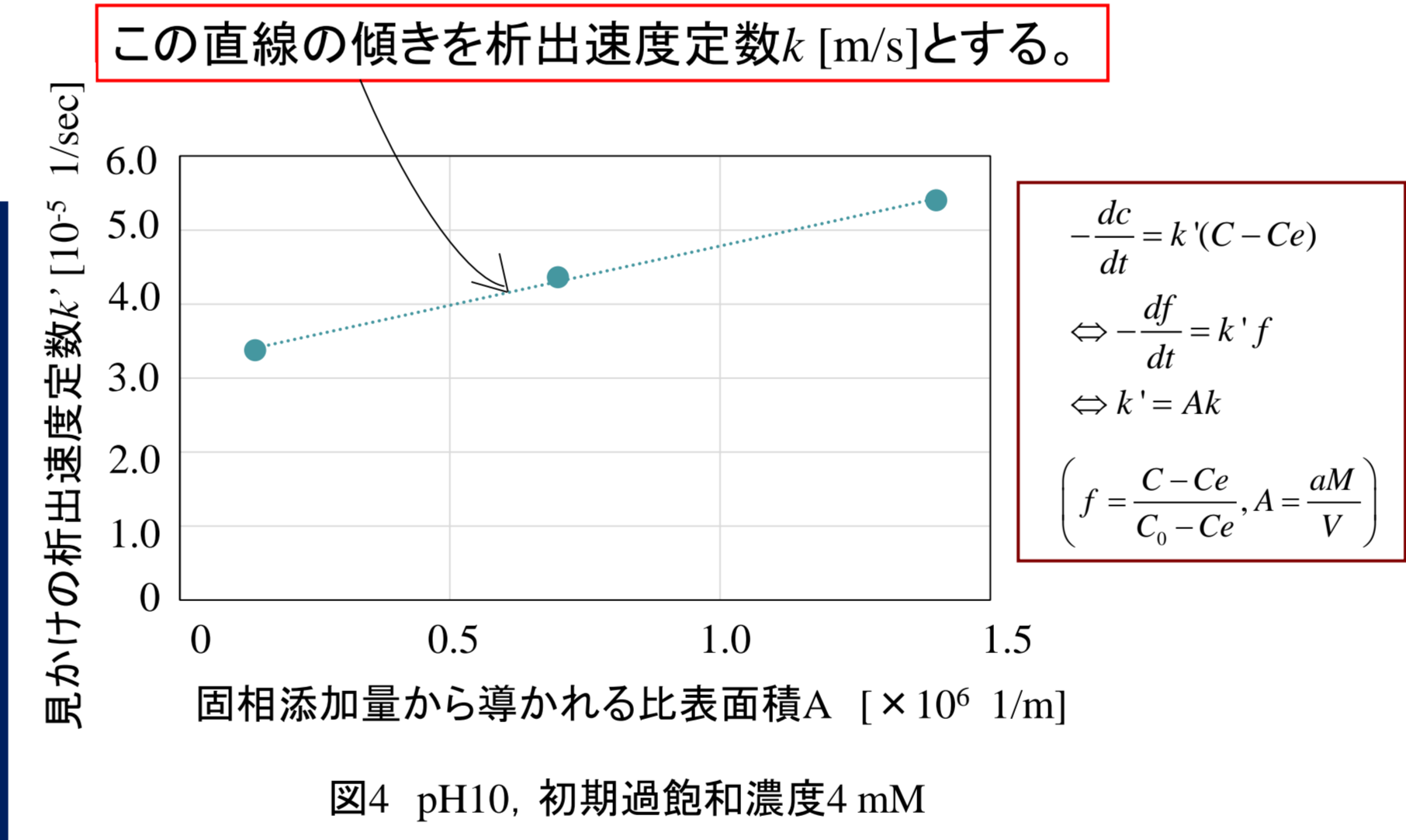


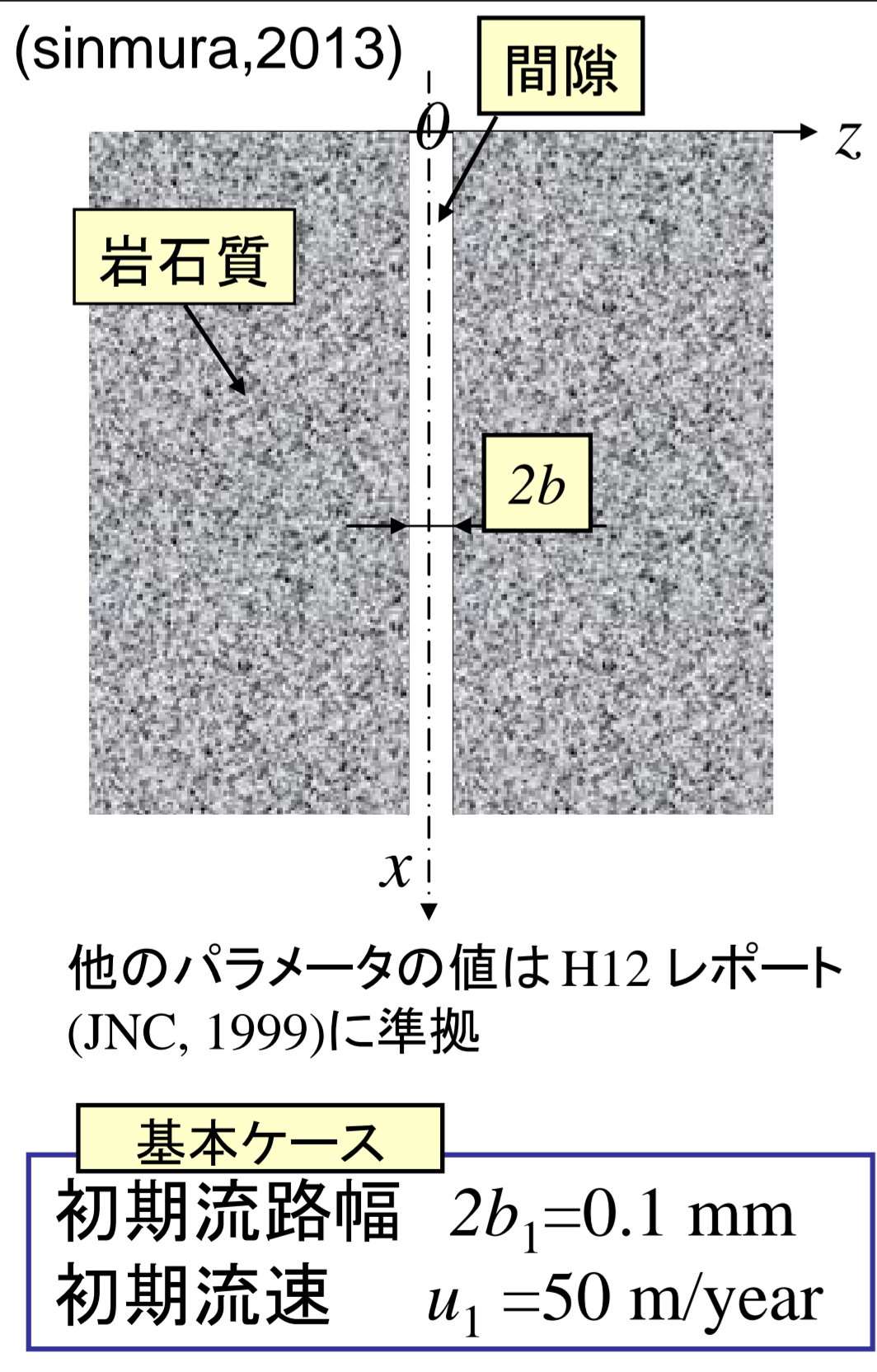
表1 析出速度定数k [m/s]

析出速度定数 k [m/s]	pH		
	8	9	10
2.0	4.25 × 10 ⁻¹¹	6.70 × 10 ⁻¹⁰	8.05 × 10 ⁻¹¹
4.0	1.70 × 10 ⁻¹⁰	3.47 × 10 ⁻¹¹	1.60 × 10 ⁻¹⁰
6.0	4.38 × 10 ⁻¹¹	1.15 × 10 ⁻¹⁰	7.59 × 10 ⁻¹¹
8.0	1.90 × 10 ⁻¹⁰	3.42 × 10 ⁻¹¹	4.29 × 10 ⁻¹¹

- 析出速度定数kは初期過飽和濃度やpHに依存しない傾向
- 析出速度定数kは10⁻¹¹~10⁻¹⁰ m/sの範囲

- 本実験のパラメータ**
- pH8,9,10にそれぞれ固定して攪拌実験を行った。
 - 初期ケイ酸過飽和濃度: 2 mM~8 mM
 - 地下水流路幅: 試料溶液(250 ml)と固相表面積の比として考える。アモルファスシリカ粉末: 0.1 g~1.0 g (BET比表面積: 350 m²/g)
 - * コロイド状ケイ酸 = (ICP測定による全ケイ酸) - (水溶性ケイ酸)
 - * 析出したケイ酸 = (実験開始時のケイ酸濃度) - (ICP測定による全ケイ酸)
 - * 存在分率f: 各ケイ酸濃度を初期ケイ酸濃度で除する。

3. 移流拡散方程式による流路幅変化評価



1次元移流拡散方程式の境界条件

<本研究の境界条件: 圧力勾配一定>
流路幅の減少とともに流量が変化することを考慮。

$$B \frac{\partial C_f}{\partial T} = -BU \frac{\partial C_f}{\partial X} + \frac{BU}{P_{ef}} \frac{\partial^2 C_f}{\partial X^2} - D_a C_f$$

$$\left(T = \frac{t}{t^*}, t^* = \frac{x_1}{u_1}, X = \frac{x}{x_1}, C_f = \frac{c_f - c_{fe}}{c_f^* - c_{fe}} \right)$$

$$B = \frac{b}{b_1}, P_{ef} = \frac{ux_1}{D_f^*}, D_a = \frac{kt_1}{b_1}, \gamma = \frac{c_f^* - c_{fe}}{\rho_M}$$

- 他のパラメータの値はH12レポート (JNC, 1999)に準拠
- 基本ケース**
- 初期流路幅 $2b_1 = 0.1$ mm
初期流速 $u_1 = 50$ m/year
- u : 流速 (m/s), x_1 : 代表距離 (=100 m)
 D_f : 拡散係数 (m²/s)
 b : 流路幅 (m), b_1 : 初期流路幅 (m)
 k : 析出速度定数 (m/s),
 k_p : 浸透率 (m/s), k_{p0} : 初期浸透率 (m/s)
 c_f : ケイ酸濃度 (mol/m³), c_f^* : 流入ケイ酸濃度 (mol/m³)
 c_{fe} : ケイ酸の飽和濃度 (mol/m³)
 ρ_M : ケイ酸密度 (mol/m³)

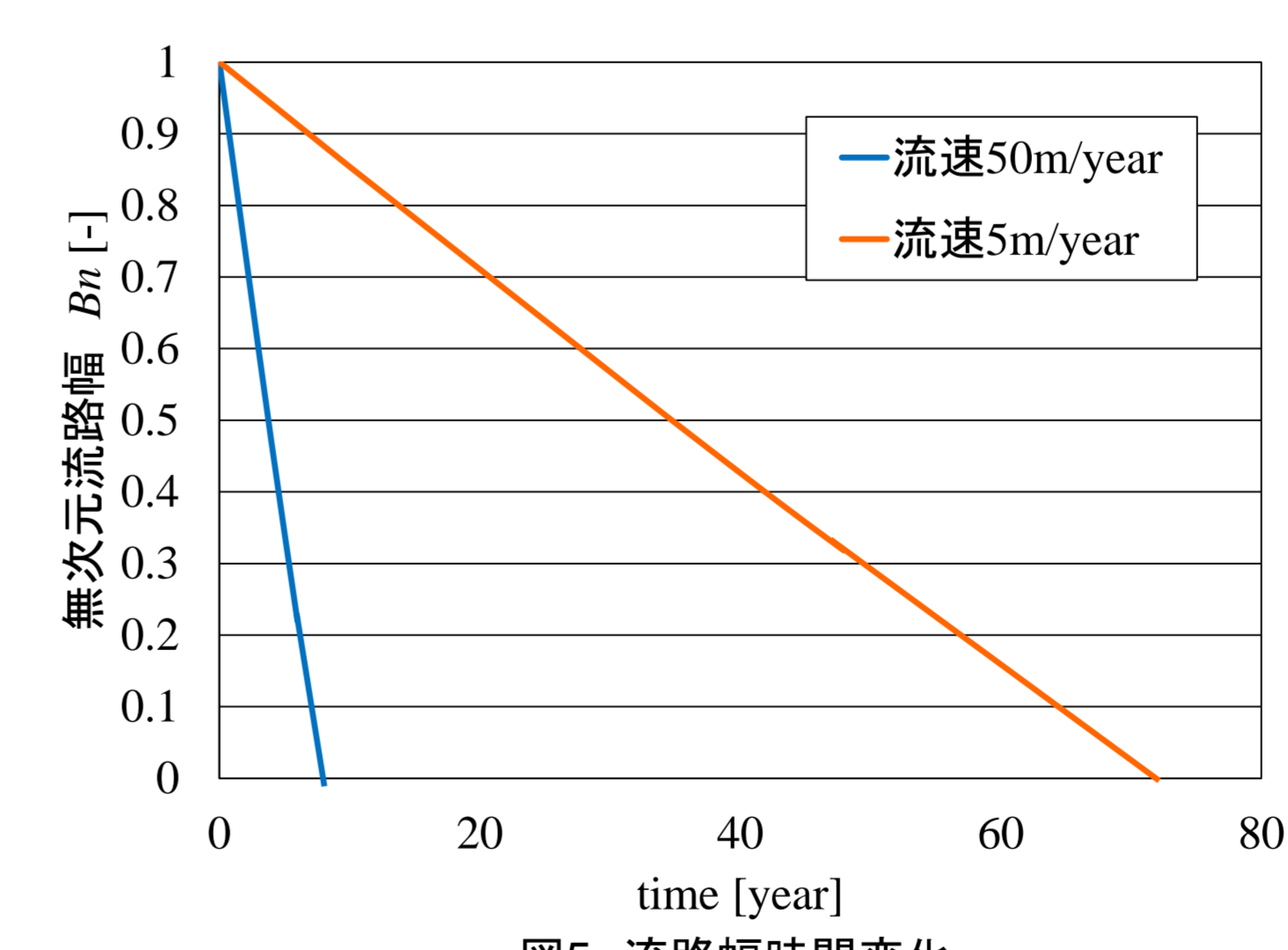


図5 流路幅時間変化 (k = 1.90 × 10⁻¹⁰, 初期過飽和濃度0.1 mM)

表2 流路閉塞時間(初期過飽和濃度0.1 mM)

流路閉塞時間 [year]	初期流速 [m/year]	
	50	5
k = 1.90 × 10 ⁻¹⁰	7.64	69.72
k = 1.60 × 10 ⁻¹¹	46.24	226.59

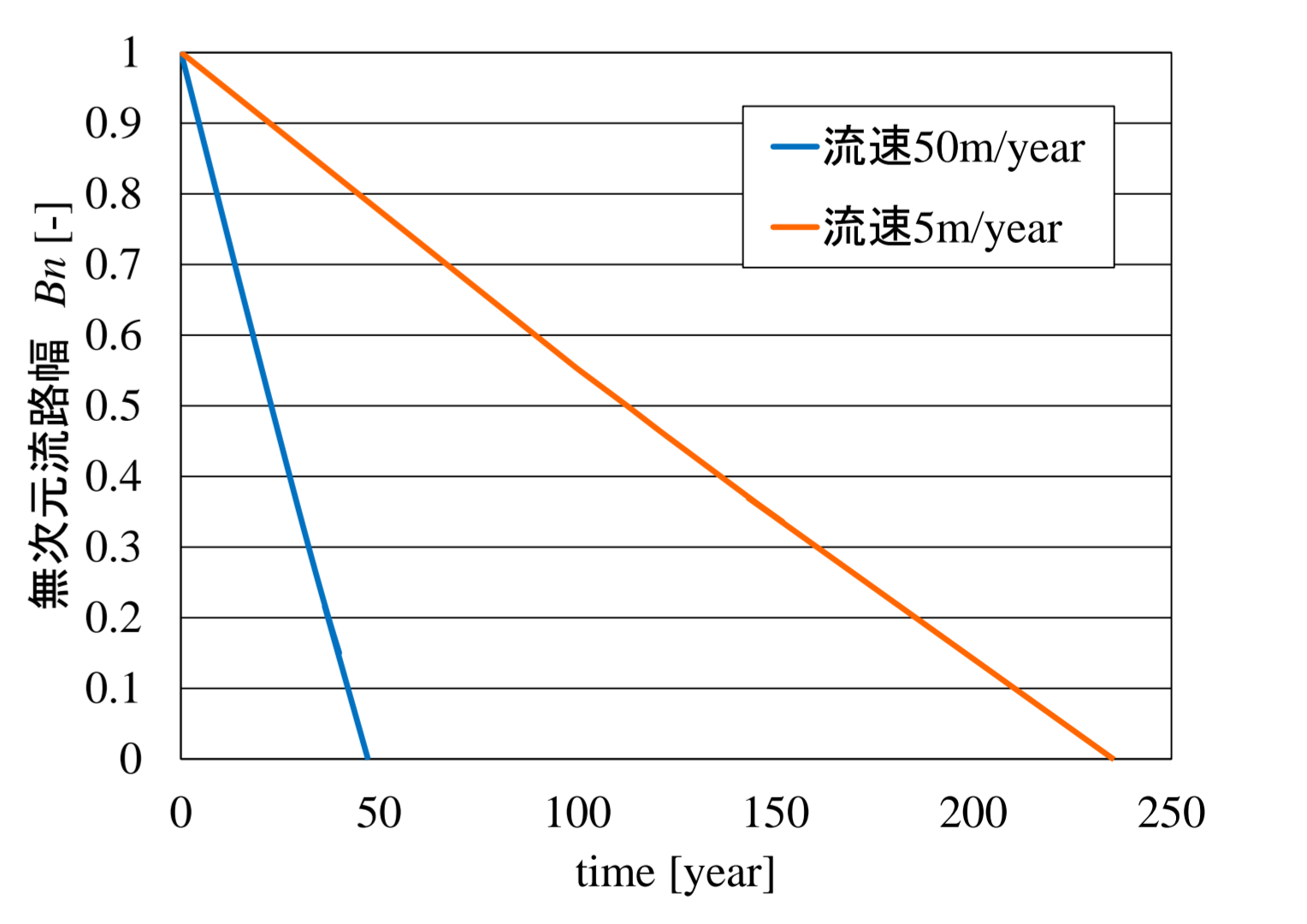


図6 流路幅時間変化 (k = 1.60 × 10⁻¹¹, 初期過飽和濃度0.1 mM)

表3 流路閉塞時間(初期過飽和濃度0.01 mM)

流路閉塞時間 [year]	初期流速 [m/year]	
	50	5
k = 1.90 × 10 ⁻¹⁰	76	712.36
k = 1.60 × 10 ⁻¹¹	476.19	2486.4

計算結果から、地下水流路が閉塞するまでの時間は初期過飽和濃度、析出速度定数k、流速に大きく影響することが分かった。

4. 結論

- 析出速度定数kはpH8~10の間ではpHに依存しない。
→ これは処分場周辺のようなpHが次第に減少する系におけるケイ酸の析出挙動を、簡便に整理し得ることを意味する。
- 圧力勾配を一定とした流動系における流路幅変化の挙動は、初期過飽和濃度、析出速度定数および初期の流速に大きく影響し、流路閉塞時間は、初期流速が大きいほど流動系へのケイ酸の供給量が多くなり、結果的に短い傾向にある。