

ナトリウムを含有した硫酸塩鉱物(U-phase)の合成とセメント固化体での生成

大脇英司*1, Elakneswaran Yogarajah*2, 梶尾知広*2, 井尻裕二*1, 名和豊春*2

*1: 大成建設(株), *2: 北海道大学

1. はじめに 低レベル放射性廃棄物であるセメント固化体は硫酸ナトリウムを含むことがある¹⁾。高濃度の場合には一部が硫酸ナトリウムとして析出し、無水塩→10水塩による膨張の影響が懸念される²⁾。また、ナトリウム含有硫酸塩: U-phase ($4\text{CaO} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)が生成し、接水等によりナトリウムが溶出するとエトリンガイト(Ett)に転化して体積変化を生じる³⁾。このような固化体の長期挙動の理解にはU-phaseの考慮が重要であるが、明らかでない点も多い。U-phaseを合成し、固化体での生成について検討したので報告する。

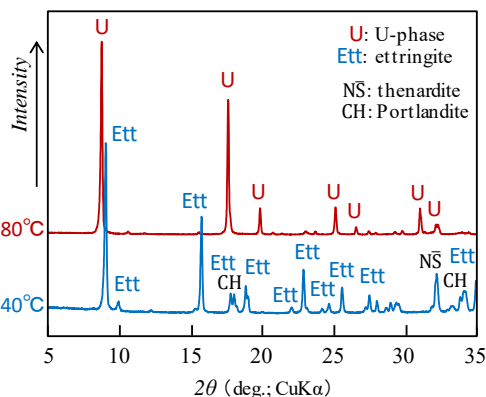


図1 合成したU-phaseの粉末X線回折図形

2. U-phaseの合成 U-phaseの化学組成にあわせ、構成成分を含む水溶液を化学量論比で混合し、所定の温度で熟成した。析出物の粉末X線回折図形を図1に示す。熟成温度20~40°CではEttが生成したが、50~80°CではU-phaseが合成できた。

3. セメント固化体でのU-phaseの生成 WPC(白色ポルトランドセメント)またはWPCと高炉スラグ微粉末(BFS)の混合物と、50°Cの25%硫酸ナトリウム溶液を練り混ぜて模擬セメント固化体とした。溶液/粉体比は0.6とした。練混ぜ後は50°Cで封緘養生した。WPC:BFS=30:70の固化体の生成相を図2、図3に示す。生成相の定量はXRD/Rietveld法を基本とし、U-phaseは、合成が可能になったため、検量線法によった。硫酸塩鉱物として、まずEttとthenarditeが生成し、thenarditeは次第にU-phaseに“変化”した。材齢14日では硫酸塩鉱物は、概ねEttとU-phaseで構成されることが明らかになった。

4. おわりに セメント固化体の長期挙動の理解に重要なU-phaseの合成が可能になり、基礎情報の取得や分析に必要な標準試料が得られるようになった。合成したU-phaseの共存相がわずかであり、単一相とみなせることから、現在、液相を分析して溶解平衡定数や ΔH^0 と ΔS^0 等の化学熱力学定数の推定を進めている。これらを用いて地球化学的な解析を行い、生成相の変化について実験結果を定量的に確認、精査し、U-phaseの化学熱力学的な基礎情報についても明らかにしたいと考えている。

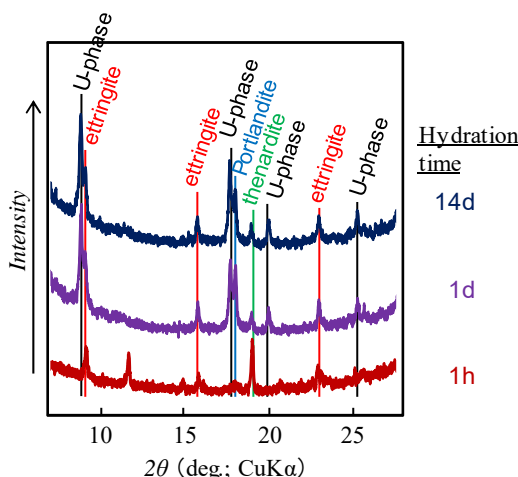


図2 セメント固化体の粉末X線回折図形

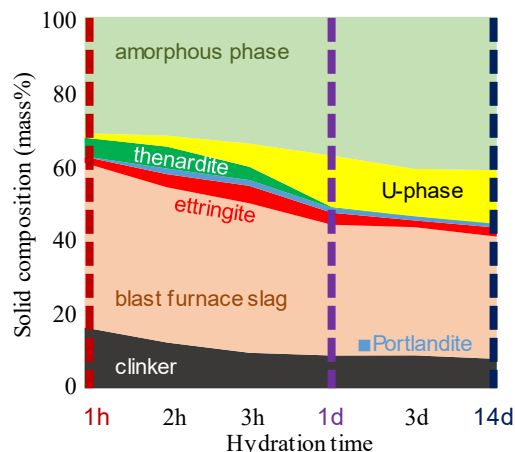


図3 セメント固化体の生成相の変化

参考文献 1) 例えば、日揮・日本化薬、公開特許公報、特開平 10-90490、1998。 2) 大脇英司ほか、土木学会第 67 回年次学術講演会講演概要集、CS13-029、pp.57-58、2012。 3) P.Lovera et al, Cem. Concr. Res., 27[10], pp. 1523-32, 1997。