

## セメント系材料による放射性核種の収着†

野下健司<sup>††</sup>、西 高志<sup>††</sup>、松田将省<sup>†††</sup>

セメント固化体による無機 C-14 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) の収着機構をバッチ法による分配係数測定試験、XPS 分析、ゼータ電位測定により検討した。その結果、C-14 はセメント構成成分である  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaO}$  の反応生成物に静電的に吸着されることを見出した。この反応では、マイナスに帯電した  $\text{SiO}^-$  が  $\text{Ca}^{2+}$  と反応しプラスに帯電した C-14 吸着サイト ( $\text{SiO-Ca}^+$ ) を生成する。以上の機構に基づき、Cs-134, Co-60, Am-241 の収着機構についても検討を行った結果、Cs-134 は陽イオンとしてセメント中の  $\text{SiO}^-$  に静電的に吸着し、Co-60, Am-241 は C-14 と同じくセメント中の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaO}$  の反応生成物に収着することがわかった。

普通ポルトランドセメント (OPC) は  $\text{CaO}$  成分に比べ  $\text{SiO}^-$  生成量が少ない。このため、これらの核種の分配係数を向上するためには、 $\text{SiO}^-$  を生成する高炉スラグを OPC に添加し、 $\text{Ca}^{2+}/\text{SiO}^-$  比を最適化すれば良い。その結果、高炉スラグを 50 wt% 添加することにより、いずれの核種も分配係数が向上することを確認した。

**Keywords:** 放射性核種、セメント、収着、吸着、分配係数、炭素、セシウム、コバルト、アメリカシウム

The sorption mechanism of inorganic C-14 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) was investigated using batch sorption experiments, XPS analyses, and zeta potential measurements. The results suggested that C-14 was adsorbed onto the cement surface by an electrostatic force, due to the reaction between  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}$  contained in the cementitious composition. That is,  $\text{SiO}_2$  was originally negatively charged ( $\text{SiO}^-$ ) in cement, but became positively charged ( $\text{SiO-Ca}^+$ ) through the interaction of  $\text{Ca}^{2+}$ . These positive sites on the  $\text{SiO}_2$  surface adsorbed inorganic C-14. Based on these investigations, the sorption mechanisms of Cs-134, Co-60 and Am-241 were clarified from the view point of electrostatic adsorption. The results suggested Cs was adsorbed by negative sites ( $\text{SiO}^-$ ) in cement, while Co-60 and Am-241 were adsorbed by the reaction product between  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}$  in cement.

Ordinary Portland cement (OPC) did not contain enough  $\text{SiO}^-$  compared with its  $\text{CaO}$  content to produce sufficient numbers of adsorption sites. In order to raise the distribution coefficient ( $K_d$ ) of each radionuclide, blast furnace slag, which produces enough  $\text{SiO}^-$ , was added to optimize the  $\text{Ca}^{2+}/\text{SiO}^-$  ratio in cement. All  $K_d$  values were increased by adding 50 wt% blast furnace slag into OPC.

**Keywords:** radionuclide, cement, sorption, adsorption, distribution coefficient, carbon, cesium, cobalt, americium

## 1. 緒言

セメント系材料は、発電所廃棄物の固型化材や六ヶ所埋設施設の施設充填材等、放射性廃棄物処分に関わる多くの用途で使用されている[1]。この理由の1つに、セメントが持つ放射性核種の隔離性能がある。

セメントは2つの機能により放射性核種を環境から隔離する。1つは物理的なバリアとしての機能であり、廃棄物固化体や処分施設への地下水等の浸入を防止するという効果を持つ。もう1つは化学的なバリアとしての機能である。これは、物理的なバリアの機能が低下した場合においても、セメント成分が放射性核種を化学的に閉じ込め、環境への核種の放出を遅延させる効果を持つ[2,3]。長期的な埋設施設の安全性を確保するためには、この化学的なバリア性能がより重要となる。本研究では、この化学的なバリアの役割を果たす、放射性核種のセメントへの収着機構について検討を行った。

従来、セメントや鉱物への放射性核種の収着は様々な反応により生じることが報告されている[4,7]。代表的な収着反応には、静電的な吸着反応、沈澱生成、結晶構造中への取込みなどがあ

るが、セメント中ではこれらの反応は同時に様々な割合で生じていると推定される。また、収着機構は核種によっても大幅に異なることが知られていたが、各核種の収着機構の詳細説明には到っていなかった[2,3]。

本研究ではまず、C-14の収着機構について詳しく調べた。また、その結果、明らかになったセメントの静電的な吸着性能に着目し、Cs-134, Co-60, Am-241の収着機構を検討した。以上の収着機構に基づき、セメント系材料の組成を最適化することにより、それぞれの核種の分配係数を向上できることを確認した。以下に詳細を報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料の作製

本実験では次の3種類の試料を用いた。

## 2.1.1 セメント固化体

表1に固化体作製条件を示す。固化材には普通ポルトランドセメント(OPC)を用い、模擬廃棄物や骨材、流動化剤等は添加せず、セメントペーストが約200gになるように作製した。その後、ポリスチロール容器内にて室温で28日間密閉養生した。養生終了後は固化体を粉碎(粒径<150 $\mu\text{m}$ )し、分配係数の測定

† Radionuclides Sorption onto the Cementitious Materials, by Kenji Noshita, Takashi Nishi, Masami Matsuda

†† (株)日立製作所 電力・電機開発本部 〒319-12 茨城県日立市大みか町7-2-1

††† (株)日立製作所 日立工場 〒317 茨城県日立市幸町3-1-1

表1 セメント固化体作成条件

項目	詳細条件
固化材種類	普通ポルトランドセメント
添加水種類	脱イオン水
固化材量	69 wt%
添加水量	31 wt%
養生温度	室温
養生期間	28日

表2 セメント反応生成物作成条件

項目		詳細条件
構成成分	アルカリ成分	CaO, MgO, K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O
	その他成分	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub>
添加水種類		脱イオン水
固液比		1/10 (5g/50mL)
養生温度		室温
浸漬期間		7日

試料とした。

### 2.1.2 セメント反応生成物

セメントはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Na<sub>2</sub>Oなどから構成される。これらの構成成分単独、または2種を混合した成分を用いて各種の反応生成物を作製した。表2に作製条件を示す。単独成分のケースでは、各構成成分(5.00 g)を水中で養生した。また、混合成分のケースでは、構成成分をアルカリ成分とその他の成分に分け、それぞれの2種の成分を合わせて(5.00 g)とし、同じく水中養生を行った。このとき、成分の混合比はそれぞれの成分のOPC中での重量存在比と等しくなるようにした。但し、セメント中の反応を模擬するため、溶液は常にpHが10以上になるように調整した。また、CaO、MgO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oは水酸化物の形態で添加した。SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は反応性を高めるため非晶質形態のものを使用した。養生期間中は1日に1回数分程度の攪拌を行い、養生終了後の反応生成物は乾燥等の処理は行わずに直接溶液中に核種を添加し分配係数を測定した。

### 2.1.3 SiO<sub>2</sub>系反応生成物

セメントの吸着機構を調べるため、SiO<sub>2</sub>に対し、各種の成分を添加し反応生成物を作製した。添加成分及び添加量(モル分率)はそれぞれ、Ca(OH)<sub>2</sub>(15 mol%)、NaOH(30 mol%)、CaCl<sub>2</sub>(15 mol%)、NaOH(30 mol%)+CaCl<sub>2</sub>(15 mol%)、NaOH(30 mol%)+NaCl(30 mol%)とし、Ca<sup>2+</sup>またはOH<sup>-</sup>の量を合わせた。但し、NaOH+CaCl<sub>2</sub>のケースではSiO<sub>2</sub>とOH<sup>-</sup>の反応時間の影響を見るため、まずNaOHを添加し7日間養生した後、CaCl<sub>2</sub>を添加しさらに7日間養生した。その他の作製条件は上記(2)と同じとした。

### 2.2 分配係数の測定

表3に分配係数測定条件を示す。セメント固化体の場合には、粉末試料(5.00 g)に対し脱イオン水(50.0 mL)を添加した。但し、必要に応じてNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を脱イオン水に添加し、溶液中のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度をパラメータとした。また、反応生成物の場合には、養生が終了した溶液をそのまま用いた。その後、速やかに放射性核

種(74 kBq, 0.5 mL)を液相に添加した。浸漬は大気雰囲気、20℃で7日間行い、1日に1回数分程度の攪拌を行った。また、浸漬容器には気密性のあるガラス製バイアル管を用い、浸漬中は容器を密閉し、空気中の炭酸ガスが浸漬液に溶解しないようにした。浸漬終了後は液相の上澄み液を分取し、遠心分離(3000 rpm, 600 sec)を行った。その後、分離した液相の放射能濃度を測定し、以下の式から分配係数を求めた。

$$Kd = C_{sol} / C_{liq} \\ = (C_{ini} - C_{liq}) / (C_{liq} \cdot R)$$

但し、Kd (mL/g)は分配係数、C<sub>sol</sub> (Bq/g)は浸漬終了時の固相中放射能濃度、C<sub>liq</sub> (Bq/mL)は浸漬終了時の液相中放射能濃度、C<sub>ini</sub> (Bq/mL)は浸漬開始時の液相中放射能濃度、R (g/mL)は固液比をそれぞれ示す。なお、放射能濃度の測定には液体シンチレーションカウンターを用いた。

### 2.3 キャラクターゼーション

セメントの吸着機構を検討するため、X線光電子分光分析(XPS)及び電気泳動法によるゼータ電位測定を行った。

#### 2.3.1 X線光電子分光分析(XPS)

SiO<sub>2</sub>には、架橋シリカ(-O-Si-O-, 以下SiO<sup>0</sup>)と非架橋シリカ(-O-Si-O<sup>-</sup>, 以下SiO<sup>-</sup>)の2種類が存在する[8]。特にSiO<sup>-</sup>の割合を定量するために実施した。X線光電子分光装置はクラトス社製XSAM800型(X線源: Mg-Kα, 12 kV, 20 mA, 走査速度

表3 分配係数測定条件

項目	詳細条件
核種種類	C-14 : 74 kBq
添加形態	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
浸漬液中キャリア濃度	~ 4×10 <sup>-8</sup> mol/L
固液比	1/10 (5g/50mL)
浸漬雰囲気	大気雰囲気
浸漬温度	20℃
浸漬期間	7日

20 eV/min)を用い、X線照射時に放出される光電子エネルギースペクトルを測定した。Si-2p軌道のSiO<sup>0</sup>とSiO<sup>-</sup>の束縛エネルギーの違いを利用して定量を行った。但し、束縛エネルギー位置が近接しているため(SiO<sup>0</sup>=103.2 eV, SiO<sup>-</sup>=101.7 eV)、それぞれの位置についてピーク分離を行い定量した。

### 2.3.2 ゼータ電位測定

SiO<sub>2</sub>粒子のゼータ電位を電気泳動法により測定した。ゼータ電位は平板セル(容積約10 mL,電極間距離80 mm)にSiO<sub>2</sub>粒子(約0.01 g)と試験溶液(10 mL)を添加し、セルの両端に電圧を印加したときの粒子の移動速度(易動度)を求め、以下の式より算出した。

$$U = v/E$$

$$\zeta \text{ (mV)} = 4\pi\eta U/\epsilon$$

但し、 $U$ は易動度(cm<sup>2</sup>sec<sup>-1</sup>V<sup>-1</sup>)、 $v$ は粒子移動速度(cm/sec)、 $E$ は印加電場(V/cm)、 $\zeta$ はゼータ電位(mV)、 $\eta$ は粘度(ポアズ)、 $\epsilon$ は誘電率(F/m)をそれぞれ示す。

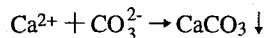
## 3. 結果と考察

### 3.1 収着反応の同定

無機C-14は炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)として存在し、セメントへの収着反応は、Ca<sup>2+</sup>との沈澱生成とセメント成分への静電的な収着反応に大別できる[4]。それぞれの反応について、溶液中のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度が分配係数に与える影響を予測し、実験結果と比較した。これにより、セメント中での支配的な収着反応を同定した。以下にそれぞれの収着モデルの計算結果を示す。

#### 3.1.1 沈澱生成が支配的な収着モデル

Ca<sup>2+</sup>とC-14(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)の沈澱生成は以下の反応式及び溶解度積( $K_{sp}$ (mol<sup>2</sup>·L<sup>-2</sup>))で表される[9]。



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 5 \times 10^{-9} \text{ (mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}\text{)}$$

このとき、溶液中のCa<sup>2+</sup>濃度はセメント主成分であるCa(OH)<sub>2</sub>の飽和溶解度(0.025 mol/L)により決まると仮定した[10]。この場合、溶液中のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>飽和溶解度も一意的に求まり、分配係数( $K_d$ (mL/g))は以下のように計算される。

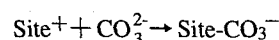
$$K_d = (([\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ini}}/K_{sp})^{-1})/R$$

但し、 $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}}$ (mol/L)はCa(OH)<sub>2</sub>の飽和溶解度を、 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ini}}$ (mol/L)は浸漬開始時のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度をそれぞれ示す。

したがって、沈澱生成が支配的な収着反応であれば、分配係数は浸漬開始時のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度の増加とともに増加する。

#### 3.1.2 静電的な収着反応が支配的な収着モデル

セメント中の静電的な収着反応は以下の式で表される。



但し、Site<sup>+</sup>はセメント中のプラスの帯電サイトを示す。このとき、上記の収着反応が可逆的であり、飽和収着量が存在すると仮定した。この場合、Langmuir型の収着式が適用でき、収着反応は以下の式で表すことができる[11]。

$$q = (q_{\text{max}} \times K \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}) / (1 + K \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}})$$

但し、 $q$ (mol/kg)はCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>収着量、 $q_{\text{max}}$ (mol/kg)はCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>飽和収着量、 $K$ (-)は収着平衡定数、 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$ (mol/L)は収着平衡時のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度をそれぞれ示す。この式より分配係数は以下のように計算される。

$$K_d = q/[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$$

$$= (q_{\text{max}} \times K) / (1 + K \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}})$$

したがって、静電的な収着が支配的な収着反応であれば、分配係数は収着平衡時のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度の増加とともに減少する。

### 3.1.3 実験結果

図1には各収着モデルの計算結果を実験値と比較して示す。横軸には浸漬液中のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度を、縦軸には分配係数をプロットした。その結果、収着反応モデルは $q_{\text{max}}$ と $K$ をフィッティングすることで、実験値とほぼ一致することがわかった( $q_{\text{max}} = 3.06$ (mol/kg),  $K = 627$ (-))。一方、沈澱生成モデルは実験値と逆の傾向を示すことがわかった。

以上の結果から、セメントによるC-14収着反応は静電的な収着反応が支配的であることがわかった。次に、セメント成分中のC-14収着成分の同定を行った。

### 3.2 収着成分

セメントの原料成分は、CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など複数の構成成分が3CaO·SiO<sub>2</sub>(エーライト)、2CaO·SiO<sub>2</sub>(ビーライト)、2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(アルミネート相)などの固溶体を形成し存在する。セメントの硬化反応ではこれらの固溶体が水と反応し、過渡的な反応生成物を作り、相互作用しながら複雑な化合物を形成する[12]。

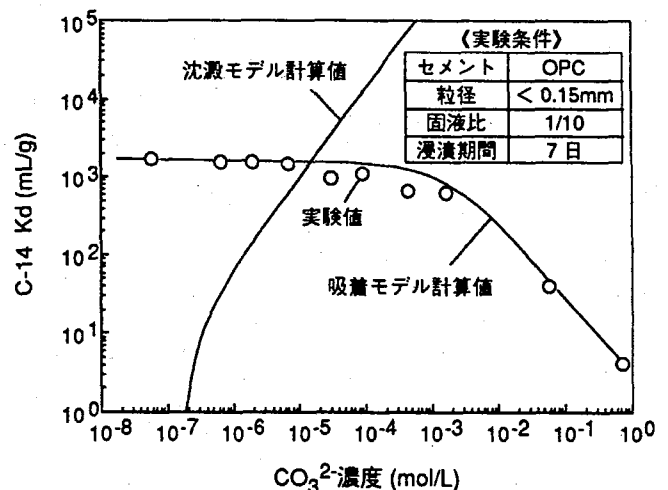


図1 各収着モデルの計算結果と実験値の比較

表4 OPC構成成分[13]と各単独成分のC-14分配係数

構成成分		割合(wt%)	Kd (mL/g)
アルカリ成分	CaO	63.8	200
	K <sub>2</sub> O	0.5	—
	Na <sub>2</sub> O	0.4	—
	MgO	1.6	30
その他成分	SiO <sub>2</sub>	23.7	< 1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	< 1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	< 1
	SO <sub>3</sub>	2.0	—

\* 一部分は易溶性のため、Kd値測定せず

表5 OPC構成成分の混合成分のC-14分配係数

項目		Kd (mL/g)			
混合成分		その他成分			
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
アルカリ成分	CaO	7600	180	200	190
	K <sub>2</sub> O	< 1	< 1	< 1	20
	Na <sub>2</sub> O	< 1	< 1	< 1	20
	SO <sub>3</sub>	< 1	< 1	< 1	10

ここでは、セメント固化体中のC-14吸着成分を同定するため、セメント原料成分を構成成分にまで分解し、より単純な系においてC-14吸着成分を調べた。

3.2.1 セメント構成成分の分配係数

表4にはOPC構成成分の割合とそれぞれの単独成分の分配係数を測定した結果を示す[13]。また、表5には混合成分の分配係数を測定した結果を示す。その結果、いずれの単独成分もセメント固化体の分配係数 2000 (mL/g) に比べて低く、C-14吸着成分でないことがわかった。一方、混合成分ではCaOとSiO<sub>2</sub>を混合したケースで、分配係数が7600 (mL/g) と他のケースに比べ著しく高くなることを見出した。

このとき、CaOとSiO<sub>2</sub>の反応生成物は、一般にCaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oゲル(C-S-Hゲル)やポゾラン生成物と呼ばれる結晶構造を持たない不定形ゲルであり、セメントの主要な反応生成物の1つであることが知られている[13-15]。この反応生成物がセメント中のC-14吸着成分であることを確認するため、この生成物をさらに詳細に調べた。

3.2.2 CaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物の分配係数

図2にはCaOとSiO<sub>2</sub>の混合比をパラメータにした場合のCaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物の分配係数を示す。CaOとSiO<sub>2</sub>の混合比の全般にわたり、表4、5に示した他のケースの分配係数よりも高い値を示すことがわかった。また、特にCaOのモル分率が10 mol%の近傍で分配係数が最大値をとることもわかった。

図3にはCaOモル分率が15 mol%のCaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物について、溶液中のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度をパラメータに分配係数を測定した結果を示す。その結果、分配係数は図1で示した静電的な吸着反応と同様の挙動を示し、セメント固化体の吸着挙動と一致することを確認した。

以上の結果から、セメント中のC-14吸着成分はCaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物であると判断し、次にC-14の吸着機構を検討した。

3.3 吸着機構

SiO<sub>2</sub>は難溶性であるのに対し、CaOは加水分解しCa<sup>2+</sup>とOH<sup>-</sup>のイオン形態で存在する。したがって、CaOとSiO<sub>2</sub>の反応は、Ca<sup>2+</sup>とSiO<sub>2</sub>の反応、OH<sup>-</sup>とSiO<sub>2</sub>の反応の2つに大別できる。ここでは、それぞれのイオンの役割に着目し、SiO<sub>2</sub>系反応生成物の吸着機構を検討した。

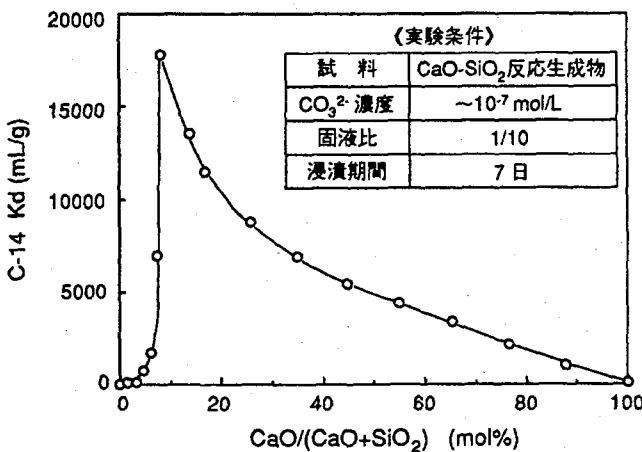


図2 CaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物のC-14分配係数

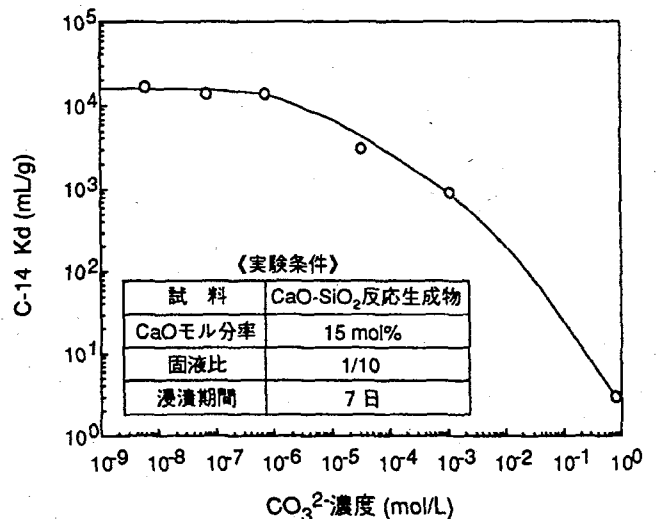


図3 CaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物のC-14吸着挙動

表6 C-14分配係数に及ぼすCa<sup>2+</sup>、OH<sup>-</sup>の役割

主材	添加剤	Kd (mL/g)
SiO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	9800
	CaCl <sub>2</sub>	50
	NaOH	< 1
	NaOH + CaCl <sub>2</sub>	32000

表7 SiO<sub>2</sub>とCaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物のゼータ電位

試料	ゼータ電位 (mV)
SiO <sub>2</sub>	-110
CaO-SiO <sub>2</sub> 反応生成物 (15mol%CaO)	+70

### 3.3.1 Ca<sup>2+</sup>、OH<sup>-</sup>の役割

表6には、SiO<sub>2</sub>に対しそれぞれCa(OH)<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、NaOH、NaOH+CaCl<sub>2</sub>を添加し、作製した反応生成物の分配係数を示す(反応生成物の作製方法の詳細は2.1(3)を参照)。このとき、NaOH+CaCl<sub>2</sub>の添加時にはSiO<sub>2</sub>とOH<sup>-</sup>の反応時間の影響を見るため、まずNaOHと7日間反応させた後、CaCl<sub>2</sub>を添加した。この結果、吸着性能を持つためにはCa<sup>2+</sup>及びOH<sup>-</sup>のいずれもが必須であることがわかった。また、分配係数が最も高くなるのは、OH<sup>-</sup>との反応時間を長くしたNaOH+CaCl<sub>2</sub>のケースであることがわかった。

このとき、OH<sup>-</sup>とSiO<sub>2</sub>の反応では、OH<sup>-</sup>がSiO<sub>2</sub>の架橋構造(-O-Si-O-)nの一部を切断し、マイナスに帯電したSiO<sup>-</sup>を生成することがわかっていて[8, 16]。そこで、SiO<sub>2</sub>(5.00 g)をセメント溶液のpH=12.5に相当するNaOH溶液(0.03 mol/L)中で20℃で7日間、養生したときのSiO<sup>-</sup>生成量を測定した。

図4にOH<sup>-</sup>反応前後でのSiO<sup>-</sup>生成割合をXPS分析により求めた結果を示す。その結果、SiO<sub>2</sub>はOH<sup>-</sup>との反応前後で、約10%のSiO<sup>-</sup>を生成することを確認した。この結果は、図2においてCaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物の分配係数が最大値をとるCaOモル分率と同様の値となる。

したがって、SiO<sub>2</sub>とOH<sup>-</sup>の反応によりSiO<sup>-</sup>が生成し、その後、Ca<sup>2+</sup>との反応が起こると考えた。また、このSiO<sup>-</sup>とCa<sup>2+</sup>の反応では余剰のプラスの電荷が生成する。このプラス電荷を持つサイトが陰イオンであるC-14を吸着すると考えた。

### 3.3.2 プラス電荷の生成

プラス電荷の生成を確認するため、上記のSiO<sub>2</sub>粒子(pH=12.5、NaOH溶液中)及びCaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物(pH=12.5、CaOモル分率15 mol%)の粒子のゼータ電位を電気泳動法により測定した。表7に測定結果を示す。その結果、ゼータ電位はCa<sup>2+</sup>共存時にはマイナスからプラスに反転していることを確認した。

また、基礎的な検討として、NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>を用いてpHを7から13まで調整した水溶液中でのSiO<sub>2</sub>のゼータ電位もあわせて測定した。但し、この場合は養生は行わず、SiO<sub>2</sub>添加10分後に測定を行った。図5に測定結果を示す。その結果、NaOH溶液ではゼータ電位は常にマイナスであるのに対し、Ca(OH)<sub>2</sub>溶液ではゼータ電位がpH=11近傍でプラスに反転することを確認した。

さらに、電荷が吸着性能に及ぼす影響を確認するため、同じCaO-SiO<sub>2</sub>化合物ではあるものの、電気的に中性であるケイ酸カルシウム(CaSiO<sub>3</sub>)の分配係数をpH=12.5のNaOH溶液中で求めた。その結果、分配係数は、1(mL/g)以下であり、CaO-SiO<sub>2</sub>化合物でもプラス電荷を持たない場合にはC-14を吸着しないことを確認した。これはCaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物が静電的にC-14を吸着していることを示唆する。

以上の結果から、先ほどのCaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物のC-14吸着サイト生成モデル、それによるC-14吸着機構は妥当であると考える。この吸着機構を模式的にまとめた結果を図6に示す。

### 3.4 分配係数の向上

OPCはSiO<sub>2</sub>成分(23.7 wt%)に対し、CaO成分(63.8 wt%)を

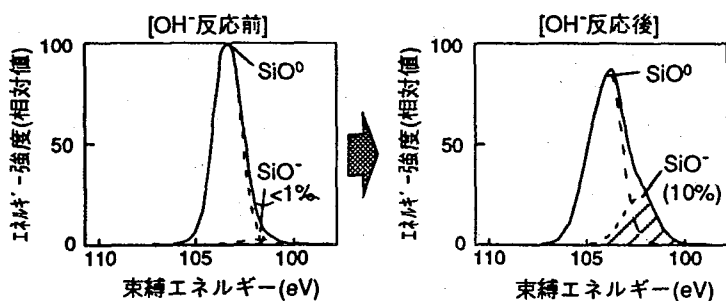


図4 SiO<sub>2</sub>とOH<sup>-</sup>の反応によるSiO<sup>-</sup>生成

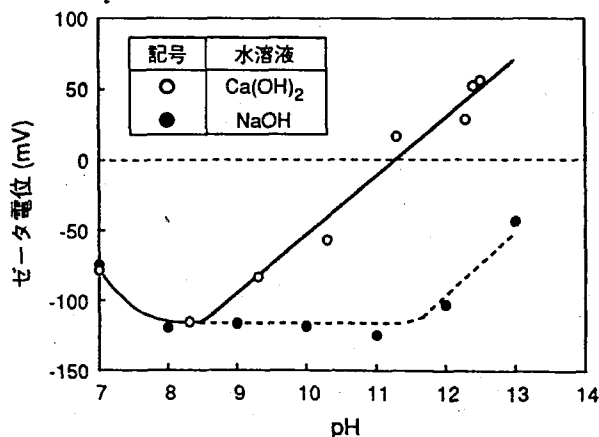


図5 各pH溶液中におけるSiO<sub>2</sub>粒子のゼータ電位

表8 高炉スラグとSiO<sub>2</sub>のSiO<sup>-</sup>生成割合

試料	SiO <sup>-</sup> 生成割合 (%)
高炉スラグ	90
SiO <sub>2</sub>	10

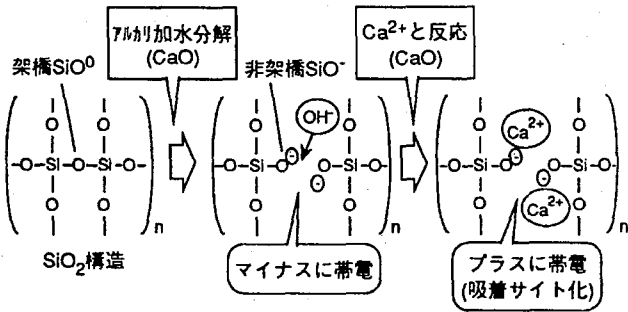


図6 CaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物によるC-14吸着機構

含む。このため、SiO<sub>2</sub>とCaOのモル比は0.35:1となる。分配係数を向上するためには、吸着サイトとなるセメント中のSiO<sup>-</sup>生成量を増加し、かつSiO<sup>-</sup>/Ca<sup>2+</sup>のモル比を最適化すればよい。ここでは、セメント組成の最適化による分配係数の向上効果について調べた。

3.4.1 高炉スラグ添加によるSiO<sup>-</sup>生成量の増加

OPCはSiO<sub>2</sub>成分に対し、CaO成分を過剰に含む。したがって、OPCにSiO<sub>2</sub>材を添加し、SiO<sup>-</sup>生成量を増加すれば分配係数は向上する。

このとき、SiO<sup>-</sup>を生成しやすい材料には、高炉スラグがある。高炉スラグはSiO<sub>2</sub>主成分(33 wt%)の非晶質材であるが、CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgOなどの原子価数の異なる不純物を多量に含むため、電荷バランスが崩れやすく架橋構造が切断されやすい[17]。

表8には高炉スラグと純粋なSiO<sub>2</sub>のSiO<sup>-</sup>の生成割合をXPSにより求めた結果を示す。試料はそれぞれ、NaOH溶液(pH=12.5)中で20℃、7日間養生したものを用いた。その結果、高炉スラグ中のSiO<sub>2</sub>は純粋な非晶質SiO<sub>2</sub>に比べて約9倍のSiO<sup>-</sup>を生成することがわかった。したがって、高炉スラグはSiO<sub>2</sub>成分を

33 wt%含むため、非晶質SiO<sub>2</sub>に比べて約3倍量のSiO<sup>-</sup>を生成することになる。

図7にはCaO/高炉スラグ比をパラメータにした反応生成物の分配係数を示す。なお、横軸は作製時に添加したCaOモル数と高炉スラグに含まれるSiO<sub>2</sub>モル数のモル分率で規格化している。その結果、SiO<sub>2</sub>とCaOのモル比が約1:1のとき分配係数は最大値を示し、その値は約50000 (mL/g)となることがわかった。また、図2の結果と比較することにより、SiO<sub>2</sub>添加材としては、非晶質SiO<sub>2</sub>単独に比べて高炉スラグが優れていることがわかった。

3.4.2 分配係数向上効果

図8にはOPCと高炉スラグの混合セメントで作製した固化体の分配係数を示す。高炉スラグの添加により、セメント固化体の分配係数は向上し、高炉スラグ添加割合50 wt%のとき、最大値19000 (mL/g)をとることがわかった。すなわち、OPC固化体の分配係数2000 (mL/g)に比べ、分配係数を約1桁向上できることを確認した。なお、このときのOPC中のCaOモル数と高炉スラグ中のSiO<sub>2</sub>モル数の比は約2となるが、これはOPC中のCa<sup>2+</sup>がSiO<sup>-</sup>との反応以外にも、セメントの硬化反応などで消費されるためと推定される。

3.5 他核種への応用

以上のC-14吸着機構から、セメントにはSiO<sup>-</sup>に起因する静電的な吸着性能が存在することがわかった。ここでは、Cs、Co、Amの吸着機構をSiO<sub>2</sub>系反応生成物を用いて調べ、それぞれの

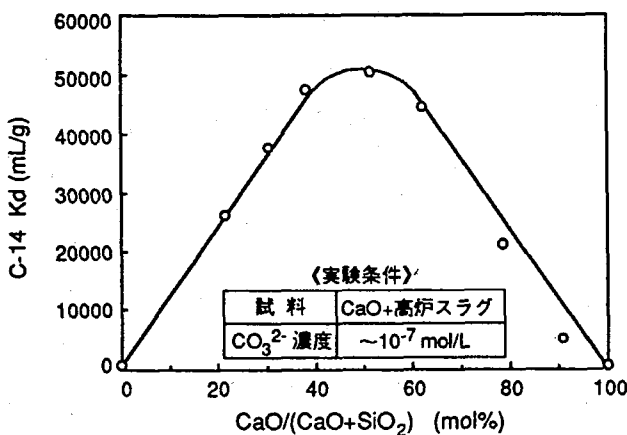


図7 CaO-高炉スラグ反応生成物のC-14分配係数

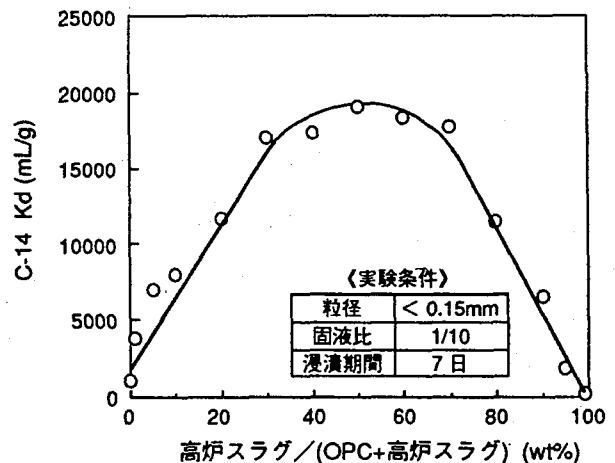


図8 高炉スラグ添加によるセメント固化体のC-14分配係数の向上

表9 各種反応生成物によるCs-134、Co-60、Am-241の分配係数

主材	添加剤	Kd (mL/g)			
		C-14	Cs-134	Co-60	Am-241
SiO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	9800	50	1700	18000
	NaOH	< 1	0.8	1.1	4.2
	NaOH + CaCl <sub>2</sub>	32000	1	12000	50000
	NaOH + NaCl	< 1	0.7	1.1	12

核種の分配係数向上策を検討した。

### 3.5.1 収着機構の検討

表9にはSiO<sub>2</sub>に対し、それぞれCa(OH)<sub>2</sub>、NaOH、NaOH+CaCl<sub>2</sub>、NaOH+NaClを添加し、反応生成物の分配係数を測定した結果を示す(反応生成物の作製方法の詳細は2.1(3)を参照)。この結果をそれぞれの核種について考察した。

#### Cs-134 :

Csはセメント溶液中(pH=12.5, Eh=160 mV ; 実測値)ではCs<sup>+</sup>の陽イオンとして存在する[18]。このため、セメント成分中のSiO<sub>2</sub>に静電的に吸着することが報告されている[16]。表9の結果から、Csの分配係数はCa(OH)<sub>2</sub>を添加したケースで最も高くなり、その他のNa<sup>+</sup>が共存する系では低い値をとることがわかった。これはSiO<sub>2</sub>への各種陽イオンの吸着が競争反応であることを示す。この結果から、Cs<sup>+</sup>はCa<sup>2+</sup>に比べると吸着されやすく、Na<sup>+</sup>に比べると吸着されにくいことがわかった。また、セメントの分配係数を向上するためには吸着サイトであるSiO<sub>2</sub>の生成量を増加すれば良く、高炉スラグ等のSiO<sub>2</sub>材の添加が有効であることがわかった。

#### Co-60, Am-241 :

Co, Amはそれぞれ遷移金属核種、TRU核種であり、プールベ線図からは、セメント溶液中ではいずれも水酸化物(Co(OH)<sub>2</sub>, Am(OH)<sub>3</sub>)の沈澱を生成すると考えられる[18]。しかし、これらの核種はコロイドや炭酸錯体などを形成するため、セメント溶液中での実態的な化学形態はわかっていない[19,20]。

表9の実験結果から、Co, AmはCa<sup>2+</sup>が共存しないケースでは低い分配係数しか得られず、また、Ca<sup>2+</sup>が共存するケースでは、OH<sup>-</sup>との反応時間を長くしたケース(NaOH+CaCl<sub>2</sub>添加時)が分配係数が高くなることがわかった。この結果はC-14の場合と同じ傾向を示しており、Co, AmがC-14と同様にCaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物に収着されていることを示す。したがって、セメントの分配係数を向上するためには、SiO<sub>2</sub>の生成量を増加すれば良

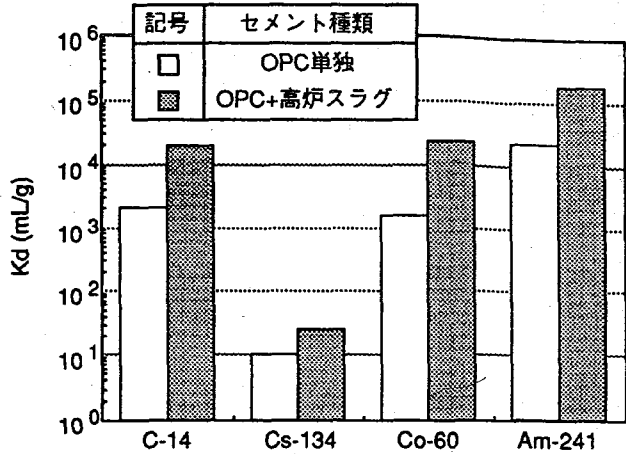


図9 高炉スラグ50wt%添加時と未添加時のセメント固化体の分配係数の比較

く、先ほどのCsの場合と同じく、高炉スラグ等のSiO<sub>2</sub>材の添加が有効であることがわかった。

以上の結果から、Cs-134、Co-60、Am-241の分配係数を向上するためには、OPCに対し高炉スラグを添加することが有効であることがわかった。

### 3.5.2 分配係数の向上効果

OPC単独セメントと、OPCと高炉スラグの混合セメントを用いて固化体を作製し、C-14、Cs-134、Co-60、Am-241の分配係数を測定した。このとき、混合セメント中の高炉スラグ割合は50 wt%とした。

図9にはOPC単独固化体と高炉スラグ添加固化体の各核種の分配係数を比較して示す。その結果、高炉スラグを50 wt%添加することにより、いずれの核種についても分配係数が向上することを確認した。

## 4. 結言

セメント固化体による無機C-14(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)の収着機構をバッチ法による分配係数測定試験、XPS分析、ゼータ電位測定により検討した。また、この結果に基づき、Cs-134、Co-60、Am-241の収着機構についても検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) セメントによるC-14の収着はLangmuir型吸着式に従う。これは陰イオンであるC-14が静電的な力により吸着されることを示す。
- (2) セメント構成成分であるCaOとSiO<sub>2</sub>の反応生成物は高いC-14吸着性能を持つ。この反応ではまず、SiO<sub>2</sub>の架橋構造がOH<sup>-</sup>により切断され、マイナスに帯電したSiO<sup>-</sup>が生成する。その後、SiO<sup>-</sup>がCa<sup>2+</sup>と反応することによりプラスに帯電したC-14吸着サイトを生成する。
- (3) 普通ポルトランドセメントではCaO成分に比べ、SiO<sup>-</sup>生成量が少ない。このため、SiO<sup>-</sup>を生成する高炉スラグを50 wt%添

- 加し、セメント中のCa<sup>2+</sup>/SiO<sup>-</sup>比を最適化することにより、C-14の分配係数は2000(mL/g)から19000(mL/g)に向上した。
- (4) Cs-134は陽イオンであり、セメント中のSiO<sup>-</sup>に静電的に吸着する。
- (5) Co-60、Am-241は、C-14と同じくセメント中のCaO-SiO<sub>2</sub>反応生成物に吸着する。
- (6) 以上の結果、いずれの核種についても高炉スラグを50 wt% 添加することにより、分配係数が向上することを確認した。

## 参考文献

- [1] 下田秀雄 他：六ヶ所低レベル放射性廃棄物貯蔵センターの概要と安全確保. 日本原子力学会誌, **33**, 1049-1056 (1991).
- [2] Glasser, F. P. et al.: Progress in the immobilization of radioactive wastes in cement. *Chemistry of Cements for Nuclear Applications* (European Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 27) (Barret, P. and Glasser, F.P. ed.), Strasbourg, France, November 5-7, 1991, pp. 201-216 (1992).
- [3] Holland, T. R. et al.: Radionuclide getters in cement. *ibid.*, pp. 247-258 (1991).
- [4] Banaba, T. et al.: Leaching behavior of carbon-14 contained in Portland cement. *ibid.*, pp.247-258 (1991).
- [5] 菅野卓治：地層中の移行に関連するテクネチウムの溶液化学 日本原子力学会誌, **30**, 313-318 (1988).
- [6] Atkins, M., Glasser, F. P.: Encapsulation of radioiodine in cementitious waste form. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 176) (Oversby, V. M. and Brown, P. W. ed.), Boston, U.S.A., November 27-30, 1989, pp. 15-22 (1990).
- [7] Baston, G.M.N. et al.: Sorption of plutonium and americium on repository, backfill and geological materials relevant to the JNFL low-level radioactive waste repository at Rokkasho-mura. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 353) (Murakami, T. and Ewing, R. C. ed.), Part 2, Kyoto, Japan, October 23-27, 1994, pp. 957-964 (1995).
- [8] 作花済夫：ガラス非晶質の科学, 内田老鶴圃, 東京, pp. 175-181 (1983).
- [9] Charlot, G.: L'analyse Qualitative et Les Reactions en Solution (Masson et Cie., Paris) (1969).
- [10] 日本化学会編：化学便覧(改訂3版)基礎編II, 丸善, 東京, pp. II-167 (1984).
- [11] 化研リサーチセンター：新しい高性能吸着剤, 経営開発センター出版部, 東京, pp.1-48 (1976).
- [12] 大門正機編訳：JME材料科学—セメントの科学, 内田老鶴圃, 東京, pp. 43-94 (1989).
- [13] 荒井康夫：セメントの材料化学(改訂2版), 大日本図書, 東京, p4, pp. 119-160 (1990).
- [14] Glasser, F. P. et al.: The chemical environment in cements. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 44) (Jantzen, C. M. et al. ed.), Boston, U.S.A., November 26-29, 1984, pp. 849-858 (1984).
- [15] Atkins, M. et al.: Assessment of the performance of cement-based composite material for radioactive waste immobilization. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 176) (Oversby, V. M. and Brown, P. W. ed.), Boston, U.S.A., November 27-30, 1989, pp. 117-127 (1990).
- [16] Nishi, T. et al.: Reduction of cesium leachability from cementitious resin forms using natural acid clay and zeolite. *Chemistry of Cements for Nuclear Applications* (European Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 27) (Barret, P. and Glasser, F. P. ed.), Strasbourg, France, November 5-7, 1991, pp.387-392 (1992).
- [17] 笠井芳夫, 小林正凡：セメント・コンクリート用混和材料(改訂版), 技術書院, 東京, pp.19-73 (1993).
- [18] Pourbaix, M.: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press Ltd., Oxford, p.130, p.325, p.210 (1966).
- [19] 菅野卓治：深地層中の放射性核種移行におけるコロイドの挙動 日本原子力学会誌, **36**, 279-284 (1994).
- [20] Ewart, F. T. et al.: The solubility of actinides in the near field. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 50) (Werme, L. O. ed.), Stockholm, Sweden, September 9-11, 1985, pp. 701-708 (1986).