



福島原子力事故関連情報アーカイブ

Fukushima Nuclear Accident Archive

| | |
|-------------------|--|
| Title | 珪酸 Ca 水和物のアルカリイオン交換反応の MD 計算による評価の試み |
| Alternative_Title | An attempt to evaluate the alkali ion exchange reaction of Ca silicate hydrate by MD calculation |
| Author(s) | 山田 一夫(国立環境研究所), Eduardo, Duque-Redondoa(バスク州立大学), Manzano, Hegoi(バスク州立大学), 市川 恒樹(国立環境研究所) Yamada, Kazuo(National Inst. for Environmental Studies); Eduardo, Duque-Redondoa(Univ. of the Basque Country); Manzano, Hegoi(Univ. of the Basque Country); Ichikawa, Tsuneki(National Inst. for Environmental Studies) |
| Citation | 第 9 回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.18 The 9th Workshop of Remediation of Radioactive Contamination in Environment |
| Subject | セッション 5 : 廃炉・最終処分 |
| Text Version | Publisher |
| URL | https://f-archive.jaea.go.jp/dspace/handle/faa/208720 |
| Right | © 2020 Author |
| Notes | 禁無断転載 All rights reserved. 「第 9 回環境放射能除染研究発表会要旨集」のデータであり、発表内容に変更がある場合があります。 学会は発表の機会を提供しているもので、内容に含まれる技術や研究の成果について保証しているものではないことをお断りいたします。 |



珪酸 Ca 水和物のアルカリイオン交換反応の MD 計算による評価の試み

○山田一夫¹⁾、Duque-Redondo Eduardo²⁾、Hegoi Manzano²⁾、市川恒樹^{1,3)}
 1)(国研)国立環境研究所、2)バスク州立大学、3)北海道大学

1. はじめに

放射能汚染した廃棄物の処分施設には鉄筋コンクリートが用いられ、コンクリートには封じ込め性能が求められる。コンクリートは骨材をセメントペーストにより結合したものであり、主な物質移動はセメントペーストを介して行われる。セメントペースト中の物質移動計算は、近年では、Reaction Transfer モデルと呼ばれる、固液間の熱力学的相平衡を考慮した多元素移動モデルで記述されるようになってきている。このモデルを Cs に拡張するには、セメント水和物と Cs の相互作用のモデル化が必要である。セメント水和物のうち、Cs と相互作用するのは (アルミン酸) 珪酸 Ca 水和物 (C(-A)-S-H) であるが、ポルトランドセメントでは Ca が過剰であり、C(-A)-S-H のアニオンサイトは Ca ですべて占められ、Cs は吸着できない。しかし、ポゾラン材料の多量添加、Ca の溶脱、炭酸化による炭酸 Ca の生成などにより、C(-A)-S-H の Ca/(Si+Al)比が低下した場合、層状化合物である C(-A)-S-H 表面のアニオンサイトがアルカリイオンに対してもカチオン交換性を示すようになる。セメント中には Cs と競合する Na や K も含有されており、Cs 吸着はこれらのアルカリ金属との競合反応となる。本発表では、異なる組成の C(-A)-S-H への Na⁺に対する Cs⁺のイオン選択係数を分子動力学 (MD) 計算により求めた結果を示す。

2. 計算条件

C(-A)-S-H の詳細モデルは文献¹⁾にある。ここでは、C(-A)-S-H の層間を 1nm とし、水分子で充てんした。C-S-H では Ca/Si=0.83~2.0、C-A-S-H では Ca/(Si+Al)=0.83~1.3、Al/Si=0.15、アルカリ/C-A-S-H=0.03、0.3、Na/Cs=1.0 (すべてモル比) の条件で、溶存イオンの競争的イオン交換を MD 計算により再現した。

3. 計算結果

計算結果のスナップショットと考慮したイオンの相対的存在位置を図 1 に示す。水中でアルカリ金属イオンは水和しているが、吸着状態では部分的に脱水する。この際、イオン半径の小さい Na⁺はよりアニオンサイトに近づくことができ、静電的に安定となる。よって、図 1 の計算結果からは、Na⁺のほうが Cs⁺よりも吸着力が高くなる。しかし、実験²⁾によると Cs⁺のほうが吸着しやすい。これは水溶液中で Na⁺が Cs⁺よりも安定なためである。Cs⁺の Na⁺に対するイオン選択係数 $K_{Cs/Na}$ は、それぞれ Cs⁺と Na⁺に関して、G1、G2 を吸着状態での自由エネルギー、G3、G4 を水中での水和状態での自由エネルギーとすると、式(1)で記述できる。

$$K_{Cs/Na} = e^{-\frac{G1-G2}{RT}} \cdot e^{-\frac{G3-G4}{RT}} \quad (1)$$

MD 計算により、G1~G4 を求め、 $K_{Cs/Na}$ を求め、C(-A)-S-H の Ca/(Si+Al)比に対してプロットした(図 2)。Ca/(Si+Al)が増加するに従い、Cs⁺のイオン選択係数は低下する結果となった。Ca/(Si+Al)が低下すると、アルカリ金属イオンの分配比が増加することは容易に想像できるが、Na⁺に対する Cs⁺のイオン選択性も増加する結果となり、その原因は明確ではない。C-S-H へ Al が複合する効果については、MD 計算の結果から Si の増加と同程度と考えられ、実験結果とも整合する。

Cs⁺のイオン選択係数はカチオン吸着サイトの密度が低いほど高くなる。これは吸着サイトの負電荷が孤立化するため吸着サイト・カチオン間のクーロン引力が増大しカチオンの脱水数が増加する結果、カチオ脱水エネルギーの大きい Na⁺が吸着しにくくなるためである。

参考文献：(1) E. Duque-Redondo, *et al.*: Cs-137 immobilization in C-S-H gel nanopores, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 20, pp.9289-9297 (2018). (2) K. Haga, *et al.*: Quantification of interaction between alkali metal ions and C(-A)-S-H/cement paste for a wide range of ion concentrations, 15th ICCI, 339 (2019).

謝辞：本研究の一部は JSPS 科研費 JP17H03292 の助成により実施した。

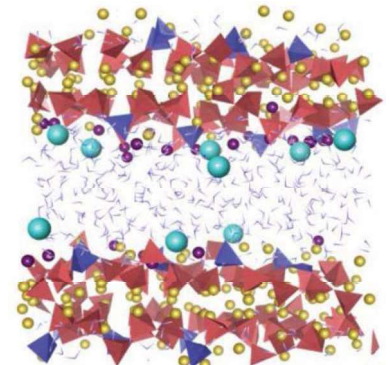


図 1 層間 1nm の C-A-S-H への Na⁺と Cs⁺の相互作用 (MD 計算)
 水色 : Cs⁺、紫 : Na⁺、黄 : Ca、赤 : シリカ、青 : アルミナ(IV)

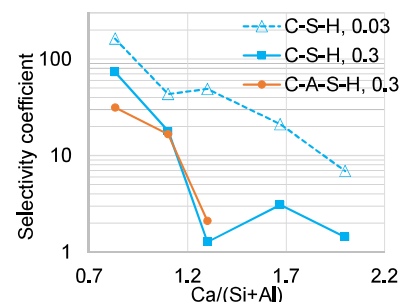


図 2 C(-A)-S-H の Ca/(Si+Al)比と Na⁺に対する Cs⁺の選択係数