

温度・pH を制御したフロースルー溶解試験による花崗岩溶解特性の検討

愛媛大学 学生会員 ○橋本克樹

愛媛大学 正会員 安原英明

愛媛大学 正会員 木下尚樹

1. はじめに

放射線廃棄物の地層処分において、廃棄体からの発熱や地下水の高アルカリ化により周辺岩盤の溶解・沈殿作用が促進され、岩盤の力学・水理学的特性に大きな影響を及ぼすと考えられる．そこで本研究では、花崗岩粉末試料を用いて、様々な温度・pH 条件下でフロースルー溶解試験を実施し、花崗岩の溶解機構について検討を行った．

2. フロースルー溶解試験

本研究では図 1 に示す装置を用いて、フロースルー溶解試験を行った．実験条件として流量 0.1mL/s，粉末試料 300mg で、境界条件として、反応溶液を pH6 の超純水，pH9 及び pH13 の NaOH 水溶液の 3 種類について、それぞれ温度条件 30℃，50℃，70℃ の計 9 回実験を行った．そして Output 溶液を定期的に採液し、それについて ICP 発光分光分析を行うことにより、花崗岩主構成鉱物における溶出濃度を測定した．

溶出濃度結果の一例 (pH6，温度 70℃ 条件の溶出濃度) を図 2 に示す．この結果より、Si の溶出濃度が他の元素を比較して 1 オーダー以上高いことを確認した．また他の元素の溶出濃度も 100 時間程度で安定していることから、溶出濃度の定常状態を 100 時間以降の平均とした．

3. 温度・pH に依存する溶解速度定数式の導出

まずフロースルー溶解試験で得た溶出濃度を用いて、溶解速度定数を算出する．溶解速度定数は以下の式で算出される．

$$Rate_i[\text{mol/m}^2/\text{s}] = \frac{C_i \times q}{v_i \times A_{BET} \times w} \quad (1)$$

ここで C_i : アウトプット溶液中の元素 i の平均濃度 [mol/m^3]， q : 流量 [m^3/s]， v_i : 化学量論係数 [-]， A_{BET} : 花崗岩粉末の比表面積 [m^2/g]， w : 花崗岩粉末試料の質量 [g] である．この式より算出した結果、温度・pH が上昇すると溶解速度定数も上昇するという依存関係を確認できた．

次に温度・pH に依存した溶解速度定数式を導出する．温度・pH に依存した溶解速度定数式は以下の式で表される¹⁾．

$$Rate_i[\text{mol/m}^2/\text{s}] = A_i^{\text{neutral}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{app,i}^{\text{neutral}}}{RT}\right) + A_i^{\text{base}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{app,i}^{\text{base}}}{RT}\right) \cdot a_{H^+}^{n_i^{\text{base}}} \quad (2)$$

ここで a_{H^+} : 水素イオンの活量， A_i^{neutral} : 元素 i の中性の頻度因子， $E_{app,i}^{\text{neutral}}$: 元素 i の中性の活性化エネルギー， A_i^{base} : 元素 i のアルカリ性の頻度因子， $E_{app,i}^{\text{base}}$: 元素 i のアルカリ性の活性化エネルギー， n_i^{base} : 元素 i のアルカリ性の水素イオン活量の係数である．また A_i^{neutral} (元素 i の中性の頻度因子)， $E_{app,i}^{\text{neutral}}$ (元素 i の中性の活性化エネルギー)， A_i^{base} (元素 i のアルカリ性の頻度因子)， $E_{app,i}^{\text{base}}$ (元素 i のアルカリ性の活性化エネルギー)， n_i^{base} (元素 i のアルカリ性の水素イオン活量の係数) は未知の値であり、これらの値は算出した溶解速度定数と温度・pH との関係から回帰分析により導出した．導出した係数を式(2)に代入することで温度・pH に依存する溶解速度定数式を導いた．

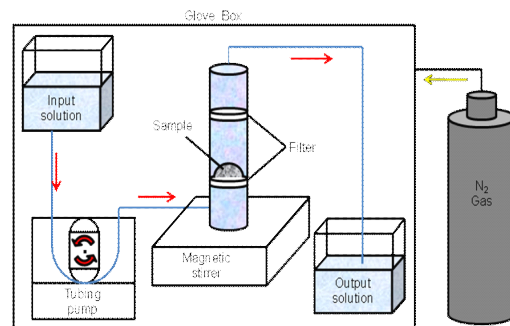


図 1. フロースルー溶解試験模式

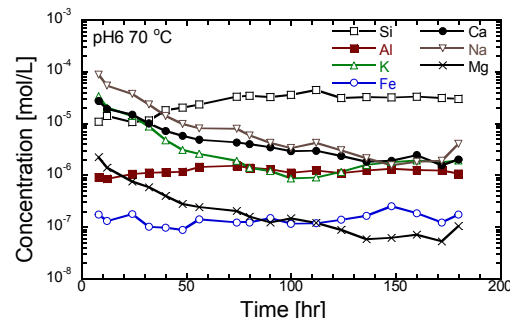


図 2. 溶出濃度結果

4. 花崗岩の溶解速度定数式の導出

本章では花崗岩自体の溶解機構に着目するため、式(2)を花崗岩の見かけの溶解速度定数式に拡張する。本研究では蛍光 X 線分析で測定した花崗岩の主構成元素重量割合から、物質質量割合を算出し、花崗岩の化学組成を $\text{Si}_{0.51}\text{Al}_{0.027}\text{K}_{0.019}\text{Fe}_{0.0092}\text{Ca}_{0.032}\text{Na}_{0.013}\text{Mg}_{0.0063}\text{O}_{0.38}$ と定義した。これら元素の中でも溶出濃度、含有率ともに高い Si の溶解速度定数式、物質質量割合を用いて花崗岩の溶解速度定数式を次式のように定義した。

$$\text{Rate}[\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}] = \left[A_{\text{Si}}^{\text{neutral}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{app, Si}}^{\text{neutral}}}{RT}\right) + A_{\text{Si}}^{\text{base}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{app, Si}}^{\text{base}}}{RT}\right) \cdot a_{\text{H}^+}^{n_{\text{Si}}^{\text{base}}} \right] \times \frac{100}{51.4} \quad (3)$$

また各元素の溶出濃度を算出する際には、花崗岩の溶解速度定数に算出したい物質質量割合を乗ずることにより算出した。

次に、式(3)から得た溶解速度定数を式(1)に代入し溶出濃度を算出したものと、実際にフロースルー溶解試験で測定した溶出濃度とを比較することで、花崗岩の溶解速度定数の妥当性の検討を行った。図 3 は結果の一例である。これよりどの元素も 1 オーダー以内収まっており、式(3)は妥当であることを確認した。

5. 透水試験の再現解析

本章では式(3)を用いて、過去に実施された花崗岩不連続面の透水試験²⁾における間隙水中の鉱物溶出濃度の再現解析を行う。なお溶出濃度を算出する際には次式を用いた。

$$C_i = \frac{\text{Rate}_i \times w \times l \times fr \times 2}{q} \quad (4)$$

ここで w : 透水方向に直行する不連続面幅[m], l : 透水方向に平行な不連続面長さ[m], fr : ラフネスファクター[-]である。ラフネスファクターとは、表面粗さ係数のことで比表面積、密度、粒径から算出される。溶出濃度経時変化の実験値及び解析値の一例 (Si) を図 4 に、Si の全実験における溶出濃度の実験値と解析値をプロットした図を図 5 に示す。図 4 より溶出濃度を定性的に再現できたことを確認できる。また図 4 及び図 5 両方の図から定量的にも概ね再現できていることが確認できる。しかし全体的に実験値を過小評価する結果となった。

6. まとめ

フロースルー溶解試験により溶解速度定数を算出し、そこから花崗岩の温度・pH に依存する溶解速度定数式を導出した。また溶解速度定数式を用いて透水試験の再現解析を行った。結果、過小評価する結果となった。これは透水試験では不連続面内接触部及び自由表面での溶解現象による溶出濃度が計測されるが、本研究では自由表面のみの溶解現象を考慮しているためと考えられる。そこで不連続面内接触部の溶解も考慮した予測式を導出することが望まれる。

参考文献

- 1) 橋本克樹, 安原英明: フロースルー溶解試験による花崗岩溶解機構の検討, 愛媛大学工学部環境建設工学部卒業論文, 2011.
- 2) 川下慧, 安原英明, 木下尚樹: Pitzer 式を組み込んだ力学-化学連成数値モデルによる花崗岩不連続面の透水・溶解機構の検討, 愛媛大学大学院理工学研究科生産環境工学専攻修士論文, 2011.

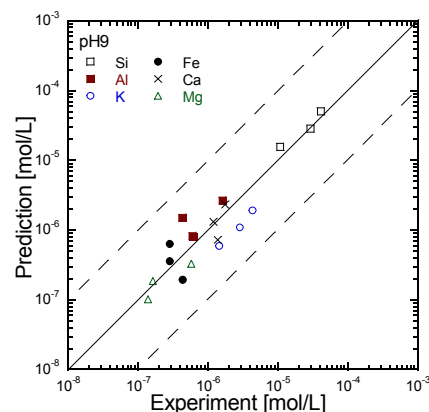


図 3. 溶出濃度の実験

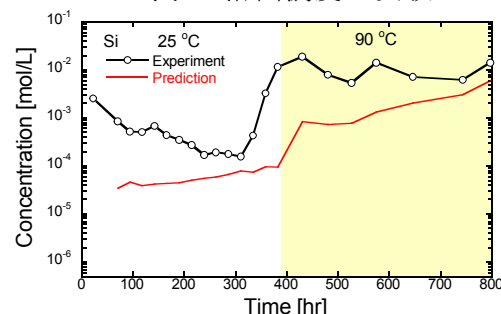


図 4. 溶出濃度 Si における経時予測

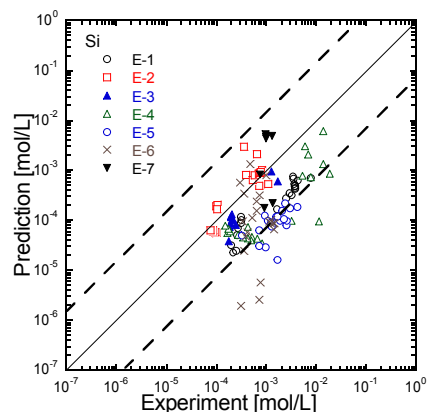


図 5. 溶出濃度の実験値と解析値