

JNC TJ8400 2000-041

ベントナイトのセメント系材料による 変質解析評価

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容概要書)

2000年2月

三菱マテリアル株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section
Technology Management Division
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

2000年2月

ベントナイトのセメント系材料による変質解析評価

室井 正行

要 旨

セメント系材料から発生する高アルカリ空隙水は、緩衝材の膨張能力の喪失、空隙率の増大及び吸着能力の低下をもたらす可能性がある。ここでは、ベントナイトとセメント空隙水の反応のモデル化研究を行った。

ベントナイトとセメント間隙水の反応は、反応一輸送コード PRECIP を用いて計算された。セメント劣化の経時的変化を反映した3種の組成（浸出液1, 2, 3）の空隙水を、一次元で1mのベントナイト（+砂）流路と、25°Cと70°Cで反応させた。主要鉱物の溶解・析出については、速度論的反応機構を考慮した。

浸出液1は最も反応性の高い液（最大のpH, Na, K）で、浸出液3は最も弱い（最低のpH, Na, Ca）。浸出液1を用いたシミュレーションでは、約1000年後にセメントとの接触部から60cmの初期ベントナイト鉱物が完全に消失した。空隙率の最大の増加は浸出液1の場合で（80-90%まで）1-2cm幅の狭いゾーン全体に観測された。

全ての液のシミュレーションでは、セメントとの境界に極近いゾーンで空隙がCSH鉱物によって充填された。ゼオライトやシート状シリケートの析出は境界から離れて生じた。今回の条件では、25°C、70°Cでの差はほとんどなかった。モンモリロナイトの溶解は速度論的パラメータには敏感でないことを示した。

モデル化研究で選択された概念モデルでは、ベントナイトと反応しうるセメント間隙水の総量を無制限と想定したため、保守的（悲観的）評価となっている。また、仮定に以下のような多くの不確かさが存在する。

- ・高pHにおける鉱物の溶解及び成長の動力学的機構
- ・時間と共に増加する鉱物の表面積
- ・高pHにおけるCSH鉱物、ゼオライト及び水性種の熱力学的データ
- ・空隙率の変化と液体の流れ／拡散の間の相互影響

本報告書は、三菱マテリアル株式会社が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

システム解析グループ

*三菱マテリアル株式会社 原燃サイクル事業センター

February 2000

Modelling of the Interaction of Bentonite with Hyperalkaline Fluids

Masayuki Muroi

Abstract

Hyperalkaline pore water of cementitious material used in TRU waste repository would react with bentonite and cause the increased porosity and the loss of the swelling and sorption ability. This work is a modelling study on bentonite-cement pore water.

The possible extent of reaction between bentonite and cement pore water was simulated using the PRECIP reaction-transport code. Three cement pore fluid compositions (leachates 1,2 and 3) were reacted with a 1-D, 1m flowpath of bentonite (+ sand) at 25 and 70°C. Key minerals were allowed to dissolve and precipitate using kinetic reaction mechanism.

Leachate 1 was the most aggressive fluid (highest pH, Na and K), and leachate 3 (lowest pH, Na and Ca) the least aggressive. Simulation with leachate 1 showed total removal of primary bentonite minerals up to 60 cm from the contact with cement after ~1000 years. The maximum porosity increase observed was in leachate 1 (up to 80-90%) over a narrow zone 1-2 cm.

Simulations with all fluids showed total filling of pore with CSH minerals in a zone very close to the interface with the cement, whereas zeolites and sheet silicates formed far away. For a given leachate composition, there was little difference in the profiles at the two temperatures studied. It was suggested that bentonite alteration was not sensitive to the kinetic parameters over the conditions studied.

The conceptual model chosen for the modelling study assumed that there was an unlimited amount of cement pore fluid available for reaction with bentonite so that the results of the simulations represent a conservative (pessimistic) estimate. There were a number of uncertainties associated with the modelling which relate to assumptions concerning: the kinetic mechanisms for dissolution and growth of minerals at elevated pH; evolving surface areas of minerals with time; thermodynamic data for CSH minerals, zeolites and aqueous species at high pH; the synergy between changing porosity and fluid flow/diffusion.

This work was performed by Mitsubishi Materials Corporation under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: System Analysis Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

* Nuclear Fuel Cycle Technology Center, Mitsubishi Materials Corporation

目 次

第 1 章 研究計画	1
1.1 目的	1
1.2 研究内容	1
1.3 研究期間	2
第 2 章 試験研究及び解析のまとめ	3
2.1 試験研究	3
2.2 モデル化研究	3
2.3 考察	4
第 3 章 ベントナイトと高 pH 溶液との相互作用解析	5

第1章 研究計画

1.1 目的

放射性廃棄物処分の安全評価では、廃棄体から浸出した核種の移行挙動は、種々の地下水環境によって支配されることが予想される。TRU 廃棄物の地層処分においては、処分場内に地下水が浸入した将来、廃棄体中に含まれるセメント系材料の成分等が浸出することが考えられる。

昨年度は、セメント系材料の成分浸出によるベントナイトの変質等について、変質評価に必要な速度論的データを取得し、閉鎖系（バッチ系）を想定して変質評価を実施した。

本年度は、セメント系材料の成分の浸出によるベントナイトの変質等について、より現実に近い系でのベントナイトの変質評価を行うために昨年度取得した速度論的データを用いて、化学速度論を考慮したセメント系材料の浸出成分の移行・拡散解析を行い、ベントナイトの変質期間を評価する。

1.2 研究内容

処分施設にセメント系材料及びベントナイトを用いた場合には、セメント／コンクリートの浸出成分影響により、ベントナイトがゼオライトに変質することが考えられる。

昨年度、ゼオライトの溶解・析出反応の化学速度論による検討を実施し、実験的に溶解・析出速度データを取得しました。更に、閉鎖系（バッチ系）において予備的な変質評価を実施した。

本年度は、これまで得られた知見や取得してきた速度論的データ並びにベントナイトにおけるセメント系材料の浸出成分の移行・拡散を考慮したより現実的なモデルを用いてベントナイトの変質期間を解析する。その主な手法、プロセスは次のとおりである。

- 1) ベントナイト中の一次元的経路に沿ったセメント間隙水の仮想的な拡散による単純化された処分場シナリオに、どのように実験データが適用されるかということを表現するため計算を行う。このために、仮想的コンクリート浸出物—モンモリロナイトシステムのための単純な一次元反応／拡散モデルを利用する。
- 2) ゼオライトの溶解・析出データについては、前年度までに JNC 殿が取得されたデータを用いる。
- 3) 想定する処分環境の温度については、ゼオライトの溶解・析出速度データが取得された温度である 25°C 及び 75°C とし、温度のベントナイトの変質期間に与える影

響について考察する。

- 4) モデルでは鉱化作用の関数としてベントナイトの有効拡散係数と間隙率を扱い、所与の反応－拡散システムの“自己調整”挙動を定量的方法でアプローチする。

1.3 研究期間

～平成12年2月18日

第2章 試験研究及び解析のまとめ

セメント及びコンクリートの間隙水は緩衝材と化学的に反応する潜在性を有する。これらの化学反応は、膨張能力の喪失、空隙率の増大及び吸着能力の低下などバリア機能に影響する可能性がある。ここでは、過去に実施された試験研究と今回実施した解析の結果をまとめる。

2.1 試験研究

高アルカリ間隙水条件下でのアナルサイト（ナトリウム・アルミノシリケート）の安定性を調べるための溶解試験及び生成試験が実施された。

溶解試験から、アナルサイトの溶解速度は温度上昇及び同一温度では pH の上昇により増大することがわかった。これに対する例外は、90°Cでの溶解速度は 70°Cで測定された速度とほぼ等しいということである。溶解の絶対速度のレンジは、pH9.5 温度 25°Cでは $10^{-14}\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ であり、pH12 で温度 70 及び 90°Cでは $10^{-11}\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ である。あらゆる温度における溶解速度は pH に依存し、速度は $k(a_{\text{H}^+})^n$ のように表される。ここで k は速度定数、n は 25°Cで-0.3、50°Cで-0.4、70°Cで-0.6、90°Cでは-0.7である。

アナルサイトの成長速度を測定するための試みも実施されたが、バッチ試験と流動床試験の双方で支配的な沈殿物は Na-Al-Si ゲルであったため、アナルサイトの成長に関する情報を得ることはできなかった。

2.2 モデル化研究

ベントナイトとセメント間隙水の反応の起こりうる範囲が、反応-輸送コード PRECIP を用いて模擬された。セメント劣化の経時的変化を反映した 3 種の組成（浸出液 1, 2, 3）の間隙水が、一次元流路で 1 m のベントナイト（+砂）と、25°Cと 70°Cで反応させた。主要鉱物（Na-モンモリロナイト、アナルサイト、カルセドニー（玉髓）、クオーツ、カルサイト）は、速度論的反応メカニズムによって溶解・析出するものとした。

最も反応性が高い浸出液 1（最大の pH、Na、K）では、約 1000 年後にセメントとの接触部から 60cm までベントナイトの一次鉱物が完全に消失した。空隙率の最大の増加は 1-2cm 幅の狭いゾーンに観測された。全ての液のシミュレーションでは、(1-2cm 以内の) セメントとの境界に極く近傍でトバモライトのような CSH 鉱物の成長により、空隙は完全に充填

された。また、ベントナイトの変質は検討された条件ではモンモリロナイト溶解の速度論パラメータには敏感でないことを示唆している。

モデル化における仮定には、以下のような多くの不確かさが存在する。

- ・高 pH における鉱物の溶解及び成長の速度論的メカニズム
- ・時間と共に変化する鉱物の表面積
- ・高 pH における CSH 鉱物、ゼオライト及び水性種の熱力学的データ
- ・空隙率の変化と液体の流れ／拡散の相互影響。

2.3 考察

ここで示された試験研究及びモデル化研究は、我が国における TRU 廃棄物の地層処分で想定されうる条件の下で、ベントナイトの物理的・化学的性質がかなり変化することがありうることを示唆した。セメント間隙水の高アルカリ条件は、シリケート及びアルミニノシリケート鉱物の加速的な溶解を引き起こし、緩衝材中で最大 60cm のベントナイト鉱物が溶解するかあるいは CSH 鉱物やゼオライトといった二次鉱物に置換されうることになる。しかしながら、100~1000 年のオーダーの時間スケールにわたり、変質はベントナイトの空隙の空間を完全に充填する二次鉱物の成長によって制限される。

モデル化研究のために選ばれた概念モデルはベントナイトと反応しうるセメント間隙水の総量を無制限と想定した。簡単な質量バランス計算から、シミュレーションで観察された変成の総量を生じるために必要なコンクリート／ベントナイトの体積比は 16~33:1 である。この比は我が国における TRU 処分で検討された坑道の大きさより 5~10 倍大きく、ここで実施されたシミュレーションの結果はセメント間隙水によるベントナイト変質については起こりそうな総量の保守的（悲観的）評価となっている。

第3章 ベントナイトと高pH溶液との相互作用解析

セメント及びコンクリートは、低・中レベル放射性廃棄物の地層処分場建設の際に、広範に使用されると考えられる。処分場の閉鎖後には、こういった物質の地下水への飽和が起り、pH10~13.5の高アルカリ空隙水が生じる。セメントの比較的低い溶解度と遅い地下水流速によって、処分場環境では長期に及ぶ高アルカリ条件が形成される。これらの間隙水は他の人工バリア成分（例えばベントナイト）や母岩と化学的に反応する潜在性を有する。ベントナイトの性能に関連して、これらの化学反応は廃棄体容器の劣化後に処分場から放出された放射性核種の移行に対して、物理的・化学的バリアとして機能するその能力に影響するかもしれない。潜在的な劣化反応とは、膨張能力の喪失、空隙率の増大及び吸着能力の低下である。これらの化学反応の影響については、処分場設計の安全性の評価を目的として調査する必要がある。

ここに示された研究は、ベントナイトとセメント空隙水の反応のモデル化研究であり、我が国におけるTRU放射性廃棄物処分に特別に関係するものである。この研究は、ここで報告されたモデル化研究のために定量的データを得るよう設計されたアナルサイトの溶解・成長のラボ実験研究に従うものである。

ベントナイトとセメント間隙水の反応の起りうる範囲が、PRECIPの反応-輸送コードを用いて模擬された。セメント劣化の経時的变化を反映した3種の組成（浸出液1, 2, 3）の空隙水を、一次元で1mのベントナイト（+砂）流路と、25°Cと70°Cで反応させた。

一次鉱物（Na-モンモリロナイト、アナルサイト、カルセドニー（玉髓）、クオーツ、カルサイト）は、速度論的（時間依存の）反応メカニズムを用いて溶解・析出した。シミュレーションは最大3200年にわたって実施された。

浸出液1は最も反応性の高い液（最大のpH_{Na,K}）で、浸出液3は最も弱い（最低のpH_{Na,Ca}）。浸出液1を用いたシミュレーションでは、約1000年後にセメントとの接触部から60cmの初期ベントナイト鉱物が完全に除去された。空隙率の最大の増加は浸出液1の場合で（80~90%まで）1~2cm幅の狭いゾーン全体に観測された。

全ての液のシミュレーションでは、(1~2cm以内の)セメントとの境界に極近いゾーンで空隙率の完全な充填を示した。これは浸出液1では1000年後、浸出液2では100年後、浸出液3では3000年後に生じた。空隙率の閉塞は主にトバモライトのようなCSH鉱物の成長による。所与のセメント浸出成分に対して、検討された2つの温度ではプロファイルにはほとんど差がなかった。クオーツはおそらく最大の影響を受け、その溶解フロントは70°Cで

は 25°C でのおよそ 2 倍に拡大した。鉱物の安定性の点では、リューサイトは高い温度では、マスコバイト（イライト）と比較して安定化するようである。全てのシミュレーションは複雑な溶解・成長フロントを示し、異なる鉱物ではこれらのプロセスがそれぞれの速度で進行した。CSH 鉱物はセメントーベントナイト境界の最近傍に形成されたが、ゼオライトやシート状シリケートははるかに離れて形成された。主要なベントナイト鉱物（アナルサイト、玉髓、カルサイト及びモンモリロナイト）の成長は特定の状況で観察された。モンモリロナイトの溶解の異なる速度論メカニズムを用いて得られたプロファイルにはほとんど差が無く、ベントナイトの変成は検討された条件ではこのパラメータには敏感でないことを示唆している。

モデル化研究で選択された概念モデルでは、ベントナイトと反応しうるセメント間隙水の総量を無制限と想定した。単純なマス・バランス計算より、コンクリート／ベントナイトの体積比は、シミュレーションで観察された変成の総量を生じるためには 16~33:1 である必要がある。この比は我が国における TRU 処分について検討された坑道の大きさよりもおよそ 5~10 倍大きく、ここで実施されたシミュレーションの結果はセメント間隙水によるベントナイト変成の起りそうな総量の保守的（悲観的）評価となっている。

関係する仮定に関連したモデル化に伴う、以下のような多くの不確かさが存在する；

- ・高 pH における鉱物の溶解及び成長の速度論メカニズム
- ・時間と共に増加する鉱物の表面積
- ・高 pH における CSH 鉱物、ゼオライト及び水性種の熱力学的データ
- ・空隙率の変化と液体の流れ／拡散の間の相互影響

ここで示されたモデル化研究は、我が国における TRU 廃棄物の地層処分に相応しい条件の下でベントナイトの物理的・化学的性質の改変についてかなりの展望があることを示唆した。セメント間隙水の高 pH 条件は、シリケート及びアルミノシリケート鉱物の溶解の加速を引き起こし、ベントナイト鉱物の 60% も溶解するかあるいは CSH 鉱物やゼオライトといった二次鉱物に置換されうことになる。しかしながら、100~1000 年のオーダーの時間スケールにわたり、変質はベントナイトの空隙の空間を完全に充填する二次鉱物の成長によって制限されるであろう。