

温度勾配下での緩衝材の浸潤時における
間隙水化学に関する研究
- 概要報告書 -

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2002 年 2 月

株式会社コベルコ科研

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

電話：029 - 282 - 1122 (代表)

ファックス：029 - 282 - 7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2002

2002 年 2 月

温度勾配下での緩衝材の浸潤時における間隙水化学に関する研究

- 概要報告書 -

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

原直広 今北毅

要 旨

温度勾配のある不飽和緩衝材に地下水が浸潤した際の緩衝材間隙水水質等が時間空間でどのように変化するかを把握するために、試験装置を考案・設置したのち、浸潤実験を行なった。

試験に必要な装置は、ベントナイトの断熱性、浸潤時の計測センサー（pH、塩分濃度、水分濃度）を考慮して、設計・製作した。試験に用いるベントナイト層を 10cm とし、この両端に 80 と 100 の温度勾配を設定可能とした。また、送水はガス圧によるものとし、1MPa まで加圧可能とした。センサーとして、pH にはガラス電極を、塩分濃度は電導度センサーで代替し、水分濃度は低濃度域で湿度センサーを高濃度域で水分センサーを用いることとした。

設置した装置を用いて、温度勾配下における塩水によるベントナイトの浸潤試験を実施し、浸潤時の塩分濃度の変動を評価した。

センサー出力値は、高温、加圧下の測定データであるため、相対値として評価した。一部のセンサー、水分センサーなどでは温度影響等のため、十分なデータは得られなかった。

本報告書は、株式会社コベルコ科研が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター

処分研究部 処分バリア性能研究グループ

株式会社コベルコ科研

February, 2002

Study for the water penetration chemistry of bentonite
under temperature gradation environment

- outline report -

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

Naohiro Hara and Tsuyoshi Imakita

Abstract

This work have been studied for the water fluctuation in time and space in case of the ground water penetration into the unsaturated bentonite with development of the necessary test equipment.

The test equipment necessary for this test, was designed on consideration of the adiabatic condition, sensors for pH, salt and water measurement. The thickness of the bentonite specimen was set to 10cm and the temperature slope was enable to set between 80 and 100 at the both end of the specimen. The water for penetration was pushed by gas constant pressure up to 1MPa. The glass electrode for pH, electric conductivity for salinity and moisture sensor for lower water content and water sensor for higher were used as the sensors.

The fluctuation of salt and water in the ground water penetration test to bentonite was estimated.

The sensor data were treated as parametric data, because those data could not calibrated in those high temperature and under those high bentonite swollen pressure. For another development should be needed for water sensor.

This work was performed by Kobelco Research Institute, Inc. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: JNC Tokai Works, Waste Management and Fuel Cycle Research

Center, Waste Isolation Research Division, Barrier Performance Group

Kobelco Research Institute, Inc.

目 次

1. はじめに	1
2 試験装置の詳細設計および製作	1
2.1 装置仕様の選定	1
2.2 センサーの校正および調整	7
3 試験手順	7
4. 試験および結果	13
4.1 送水試験 1 回目	13
4.2 送水試験 2 回目	19
4.3 試験結果のまとめと考察	30
5. おわりに	31
6. 参考文献	32

図 目 次

図 2.1	全体配置図.....	3
図 2.2	物性計測用圧密カラム.....	4
図 2.3	フローシート.....	5
図 2.4	装置外観図.....	6
図 3.1(1)	ケイ砂混合ベントナイト充填フロー.....	9
図 3.1(2)	試料取り出しフロー.....	10
図 3.2	分析フロー.....	12
図 4.1 (1)	温度計測用カラム A の温度勾配.....	16
図 4.1 (2)	温度計測用カラム B の温度勾配.....	16
図 4.2 (1)	試料スライス片の含水比測定結果 (カラム A).....	17
図 4.2 (2)	試料スライス片の含水比測定結果 (カラム B).....	17
図 4.3(1)	送水試験(2 回目)の温度測定結果 (カラム B のケース).....	24
図 4.3(2)	送水試験(2 回目)の温度測定結果 (カラム B の温度勾配).....	24
図 4.4	湿度センサー (上段) による測定結果.....	25
図 4.5	土壌水分センサーによる測定結果.....	25
図 4.6	電導度センサーによる測定結果.....	26
図 4.7	pH センサーによる測定結果.....	26
図 4.8	試料の含水比測定結果.....	27
図 4.9(1)	送水試験後の試料中(固相)の Na 分析結果.....	27
図 4.9(2)	送水試験後の試料中(固相)の Ca 分析結果.....	27
図 4.9(3)	送水試験後の試料中(固相)の Cl-分析結果.....	28
図 4.9(4)	送水試験後の試料中(固相)の SO_4^{2-} 分析結果.....	28
図 4.9(5)	送水試験後の試料の浸出 Na 分析結果.....	28
図 4.9(6)	送水試験後の試料の浸出 Ca 分析結果.....	29

表 目 次

表 4.1	試験条件と実施結果.....	14
表 4.2	送水試験（ 1 回目 ）作業結果.....	15
表 4.3	改善方法の一覧.....	18
表 4.4	試験条件および実施結果	19
表 4.5	送水試験（ 2 回目 ）作業結果.....	20

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、緩衝材間隙水の水質は、オーバーパックスの腐食評価および評価対象核種の溶液中濃度の評価等に非常に重要なパラメータである。従来、緩衝材と地下水の反応に関しては、そのほとんどが温度一定条件の下で、バッチ式の実験によるデータ取得と考察が行われてきている。しかしながら、現実の処分システムにおいては、緩衝材は初期には不飽和で外側から地下水が徐々に浸潤するとともに、緩衝材内側の廃棄体には発熱があるため、緩衝材領域には温度勾配があるなど、従来の実験条件とは異なる。したがって、より現実のシステムに近い条件での緩衝材間隙水水質の時間空間的な変化を把握し、腐食評価等に利用することがすることが望ましい。

本研究では、温度勾配のある不飽和緩衝材に地下水が浸潤した際の緩衝材間隙水水質等が時間空間でどのように変化するかを把握するための実験を行ない、実験結果について考察した。

2. 試験装置の詳細設計および製作

2.1 装置仕様の選定

研究の実施にあたり、研究目的を達成することが可能となるよう試験装置を設計し、製作した。試験装置は以下の機能を有することを目的として設計した。

圧縮ベントナイトの両端の温度制御を行い、ベントナイトに温度勾配を与え、片端から溶液を供給できるものとする。高温側の温度は最高温度を 100 とする。

試験中の試料には、温度、及び化学環境（pH、溶質濃度等）を測定するセンサーを挿入し、試験中のこれらの変化を計測し表示できるものとする。

(1) センサー

センサーとしては、pH、塩分（電気導度）、水分濃度を測定できるよう選定した。使用したセンサーは以下のとおりである。

a. 温度センサー

温度センサーには白金熱電対を使用した。

b. 水分センサー

水分センサーは、試験当初は低濃度で、送水が進むと 20% 程度の高濃度となるの

で、高濃度用と低濃度用の 2 水準のセンサーを使用することとした。低濃度用として、ヴァイサラ社製の湿度計を用いた。高濃度用としてサンケイ理化製の土壤水分センサーを用いた。

c. 電導度センサー

塩分濃度そのものを直接センシングすることは困難であるため、電気電導度を測定することで塩分をモニターすることとした。

d. pH センサー

1MPa 程度の圧力下で、かつ 80 程度でも利用できる pH センサーとして、ケミカルプロセス用のインライン型電極を採用することとした。

(2) 試験装置

a. 試験装置概要

圧力系、給水系、センサー系を組み合わせ、調整した試験装置の全体配置図を図 2.1 に示す。

b. 試験カラム

(a) カラム構造

ベントナイトの膨潤圧に耐えられるよう、1 MPa の耐圧構造とし、ベントナイトは 100mm 高さの円柱状の試験体となるよう設計した。カラムはセンサー挿入可能な測定用カラムと温度のみの試験用カラムを設計した。

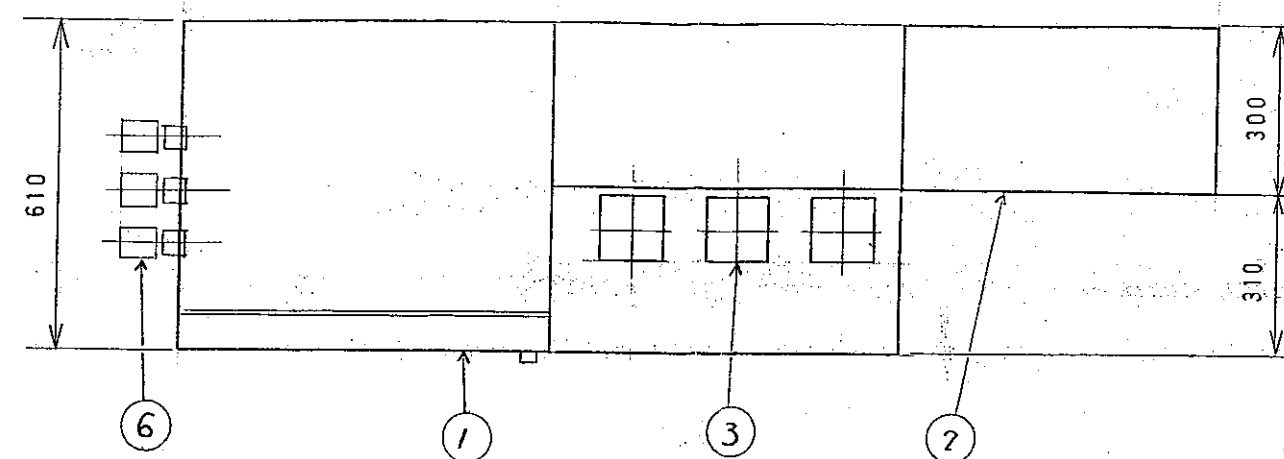
カラム製作は、全測定項目に対応するものを 1 体(以下、物性計測用と称す)、温度のみの測定で、解体分析用を 2 体(以下、温度計測用と称す)とした。物性計測用圧密カラムを図 2.2 に示す。

(b) カラム断熱材

カラムには温度勾配を設けるため、試料の温度制御の精度が試験結果に影響を及ぼすと考えられたため、断熱材を設けた。

c. 装置構成

図 2.3 に、装置全体のフローシートを示す。組み上げた装置全体の外観を図 2.4 に示す。



番号	名称	材質	数	備考
1	恒温槽		1	
2	制御盤		1	
3	水シリンダ	ガラス	3	
4	減圧弁	ALダイキャスト	3	
5	圧力計	SUS304	3	
6	背圧弁	SUS316	3	
7	冷却器	SUS304	3	
8	補集ビン	ガラス	3	

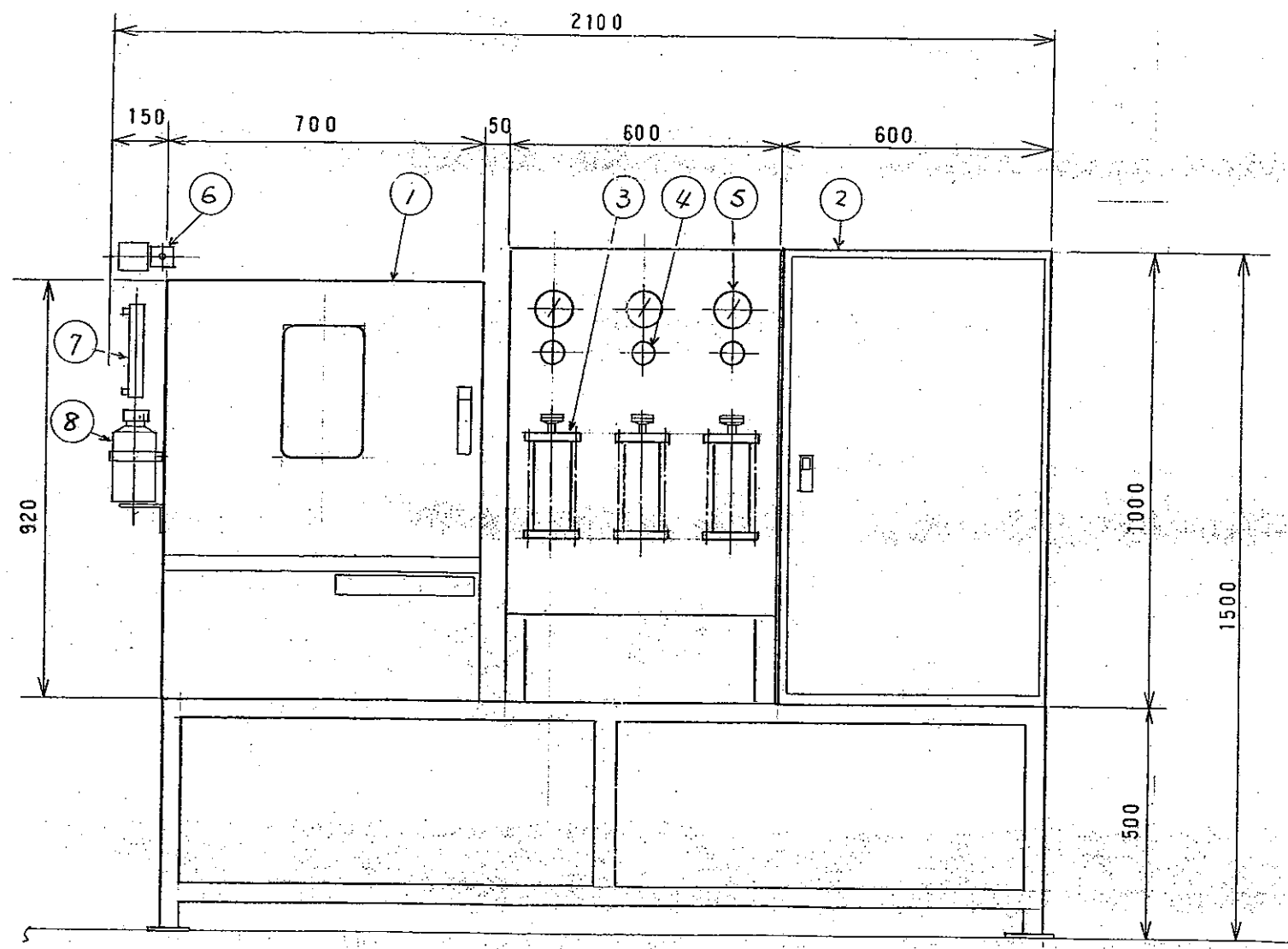
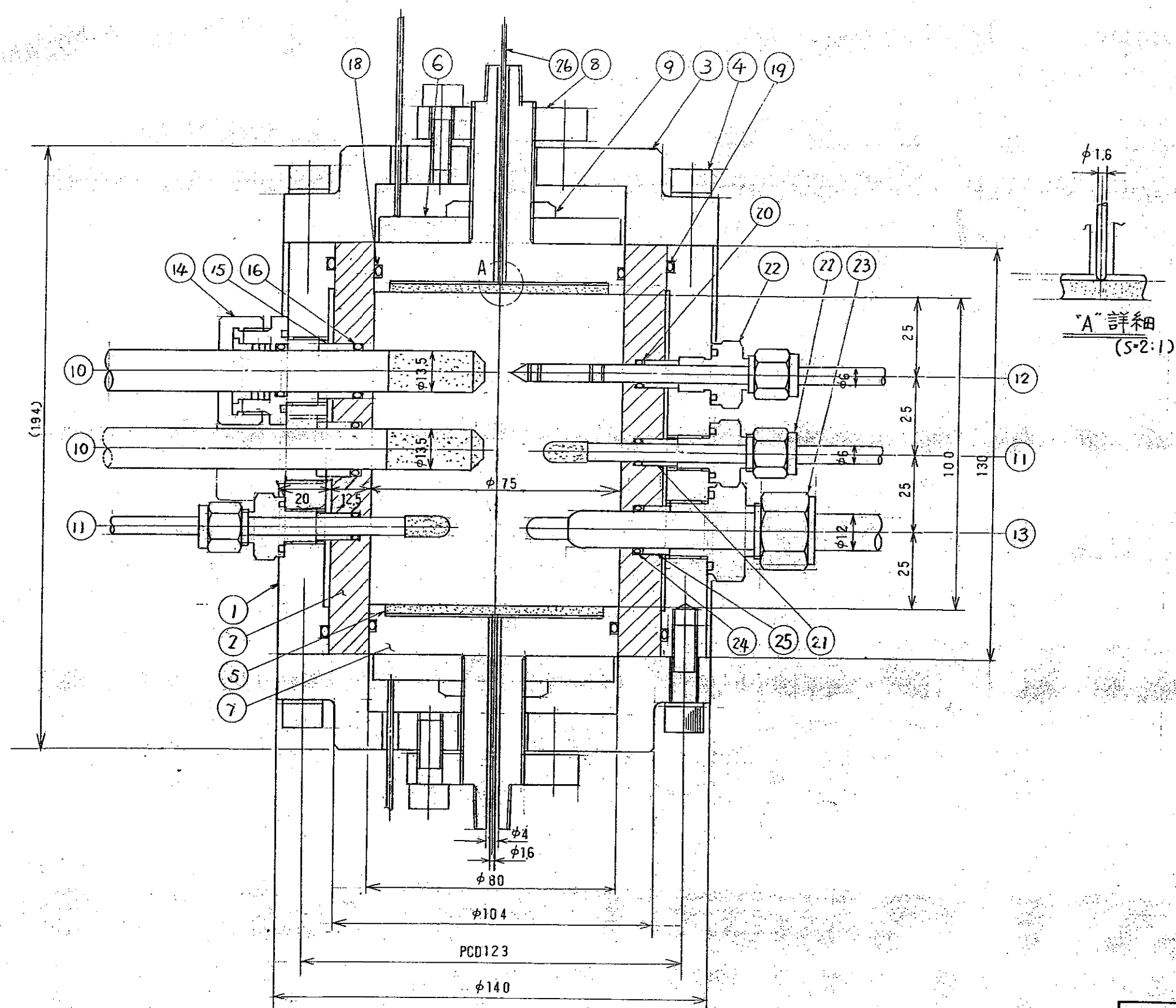


図 2.1 全体配置図

組立図面番号		材質		製作数	
設計		製図		尺度	1:10()
製図		日付		訂正事項	
訂正者		訂正事項		訂正者	
図面番号	10931-2002	全体配置図			



番 号	名 称	材 質	数	備 考
1	本 体 用	SUS-304	1	
2	断熱材用インナ	セラミン72	1	
3	フタ板	SUS-304	2	
4	締付ボルト	SUS-304	12×2=24	M8×30
5	焼結フィルタ	SUS-316	2	φ60: t3, 10 μm
6	ヒータ	SUS-304	2	AC100V×400W
7	フィルタ固定板	SUS-304	2	
8	上記固定リング	SUS-304	2	
9	ヒータ固定ナット	SUS-304	2	M20
10	湿度センサ(ワケラ)		2	HMP234
11	湿度センサ(サンケイ理化)		2	
12	電導度センサ(")		3	
13	PHセンサ(メラ-トルド)		3	
14	湿度センサ用ホルダ	SUS-304	2	
15	Oリング押え	SUS-304	2	
16	Oリング	バイトン	2	P-14
17	フタ板用Oリング	バイトン	2	G-90
18	フィルタ固定用Oリング	バイトン	2	G-70
19	ヒータ用Oリング	バイトン	2	G-105 100
20	湿度センサ電導度センサ用ホルダ	バイトン	5	P-6
21	上記押え	SUS-304	5	
22	上記ホルダ	SUS-316	5	SS-400-10R/BT(7777)
23	PHセンサホルダ	SUS-316	3	SS-810-10R/BT(7777)
24	PHセンサ用Oリング	バイトン	3	P-12
25	Oリング押え	SUS-304	3	
26	熱電対	SUS-316	2	φ1.6×l=250(K)

設 計 仕 様		
液体名称	水	
設計圧力	3.0	MPa
常用圧力	1.0	MPa
設計温度	120	℃
常用温度	100	℃
耐圧試験圧力	4.5	MPa
気密試験圧力	3.0	MPa
内容積	500ml (ヤシタ)	cc
製作台数	1	台

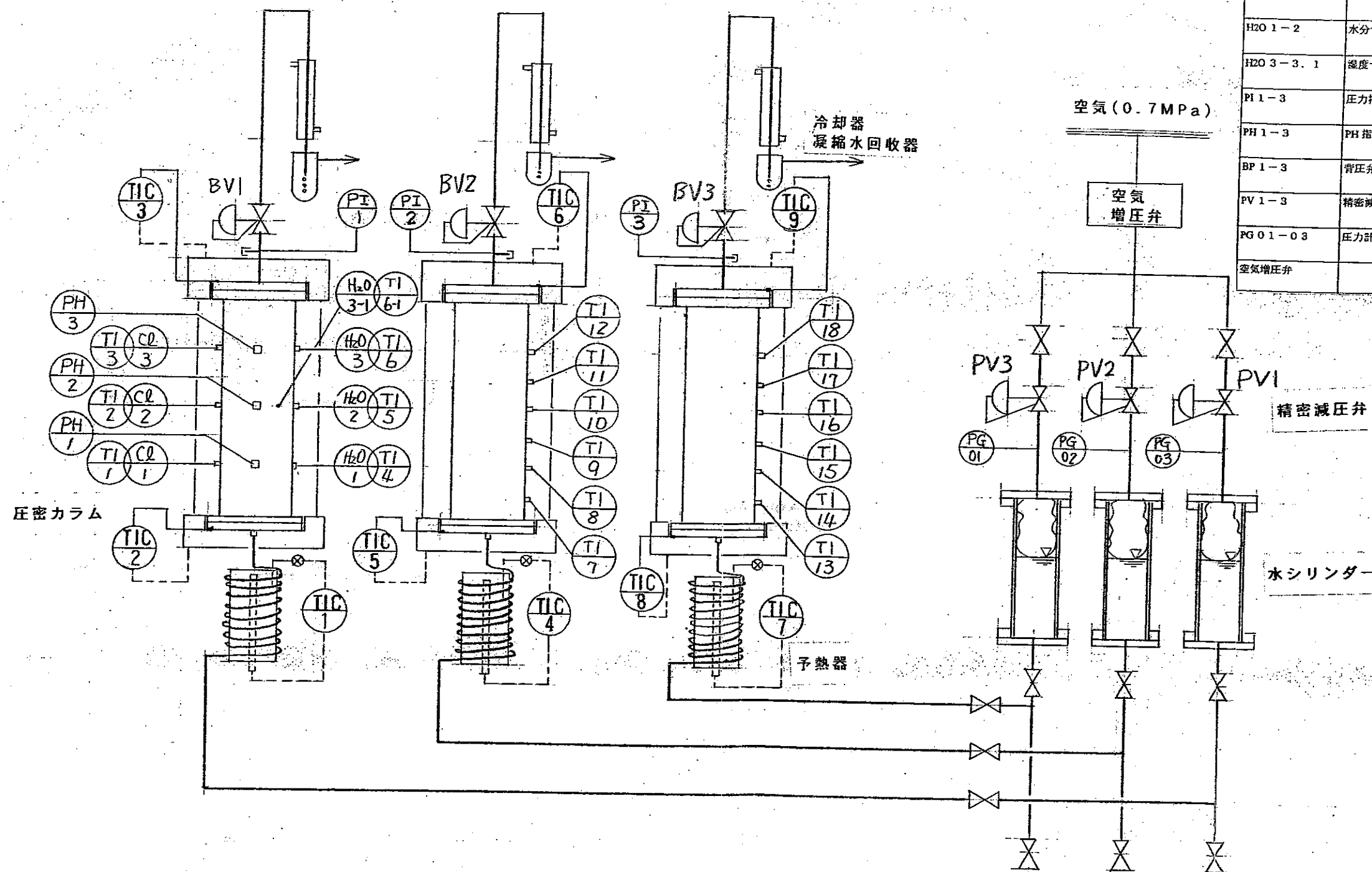
図 2.2 物性計測用圧密カラム

組立図面番号		材 質	製作数
設 計			
製 図			
尺 度	1:1 ()		
日 付	01.11.24		
物性計測用圧密カラム			
図面番号		10931-2003	

第三角法 削り加工寸法の普通許容差は14級(中級)とする。指示なき各様は糸面取のこと。

②	01.12.13	断熱材インナ径80→75
①	01.12.1	断熱材インナ長さ変更

記号 日付 訂正事項 訂正者



タグNO	名称	型式	仕様
TIC 1-9	温度指示調節形	SR 6 2	SSR 駆動 PID 調節形 0-400℃
TI 7-18	温度センサー	(K) 熱電対	φ3.2×250
CI 1-3	導電率計		サンケイ理化
H2O 1-2	水分センサー		サンケイ理化
H2O 3-3.1	湿度センサー	HMP 234	0-100% 0-180℃
PI 1-3	圧力指示計	GC 6 7	0-1.0 MPa
PH 1-3	PH 指示計	PH 2050 InPro 4200	メトラートレド
BP 1-3	背圧弁	BP 3	0-1.7 MPa
PV 1-3	精密減圧弁	モデル10	10272U 0-1.4 MPa
PG 01-03	圧力計	AC 15-131	0-1.5 MPa
空気増圧弁		VBA 1111	0-2.0 MPa

図 2.3 フローシート

2	01.12.1	材質変更	
1	01.10.22	水供給方法変更	
記号	日付	訂正事項	訂正者

設計		処 理	塗装色(マンセル)	温度勾配下での緩衝材の浸潤時における 間隙水化学に関する研究装置
製図				
尺 度	: ()			
日付				フローシート



図 2.4 装置外観図

2.2 センサーの校正及び調整

(1)湿度センサー

湿度センサーは、メーカーより出荷時に校正されているため、校正を実施しなかった。

(2)水分センサー（サンケイ理化）

当初の試験において、センサー内部の脱気水が、試料に染みこむ等して、正確な値が測定できないという問題があった。よって、あらかじめ脱気水を抜いた後、水分センサー 2 本の表示が同じとなるように計測器側面の 0 点調整トリマーで調整した。

(3)電導度センサー

1 回目の浸潤試験では、塩溶液で感度校正したが、冠水による出力電圧の上昇が明確には認められなかった。2 回目の調整には、塩化ナトリウム水溶液を含浸したベントナイトを用いて校正した。

(4)pH センサー

pH センサーは、pH6.86(関東化学 中性リン酸塩 pH 標準液)及び pH4.01(同 フタル酸塩 pH 標準液) の 2 種類の pH 標準液を用いて校正した。自動的に温度補正を行う機能を持つので、pH の校正は室温でのみ行った。

3. 試験手順

(1) ベントナイト充填及び試験体の取り出し手順

ケイ砂混合ベントナイトの充填は図 3.1(1)の手順で行い、試験後の試料の取り出しは図 3.1(2)の手順で実施した。

充填は、加圧成形後の充填密度が $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ (試料乾燥状態にて)、厚みが 10mm となる分量のケイ砂混合ベントナイトを秤取って移し入れ、一軸プレスにて 10mm の厚みとなるように圧密し、ついで圧密した試料の上面を薬匙などで粗くしたのち、次の充填を行い、順次繰り返して 100mm 充填する。

充填後、ドリルにてセンサー埋め込み用の穴を掘削する。次に、穴の中に残った掘削屑を取り除き、各センサーを取り付ける。

(2)送水試験

水シリンダーに送水液を注入し、ゴムブラダを取り付ける。水シリンダーとカラムの間のパイプ内空気を抜いた後、送水パイプをカラムに接続する。

各センサーでの測定を開始した後、送水液予備加熱器と試料加熱用ヒーター及び空気恒温槽を所定の温度となるように設定し、加熱を開始する。試料と空気恒温槽の温度が安定したことを確認した後、送水コックを開けて所定の圧力で送水を行う。試験終了後は、送水コックと減圧弁を閉じ、送水液予備加熱器と試料加熱用ヒーター及び空気恒温槽のスイッチを切る。

試料への送水量は、水シリンダー中に残った送水液を全て抜き出して液量を測定し、水シリンダーへの送水液注入量との差から求める。

(3)カラムの取り出し

送水液入り側パイプと蒸気出側パイプを外し、さらに各センサーとケーブルを繋ぐコネクタを外す。カラムを空気恒温槽から取り出し、カラムから各センサーを抜いた後、センサー挿入口にプラグを取り付ける。

(4)試料のスライス

カラムの送水液入り側を下に向け、試料押し出し用治具に乗せた後、押し子を蒸気出側から挿入し、一軸プレスにて試料を 10mm 押し出して切断する。

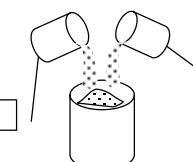


圧密カラム側面のセンサ挿入口にブラインドボルトを取り付ける

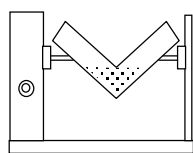
ベントナイト (70%)

ケイ砂 (30%)
[3号:5号=1:1]

ベントナイトとケイ砂を所定量秤とる



V型レンダーで攪拌混合する

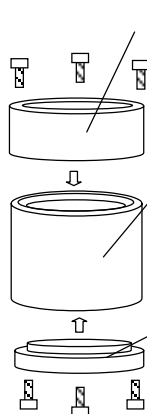


充填補助筒

圧密カラム

ブラインドフランジ

圧密カラムに充填補助筒とブラインドフランジを取り付け、ボルト締めする。

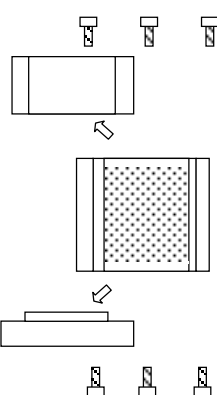


圧密カラムに混合粉末を入れる

加圧成形後の充填密度が
1.6gf/cm²、厚みが10mmに
なる分量を量り取る

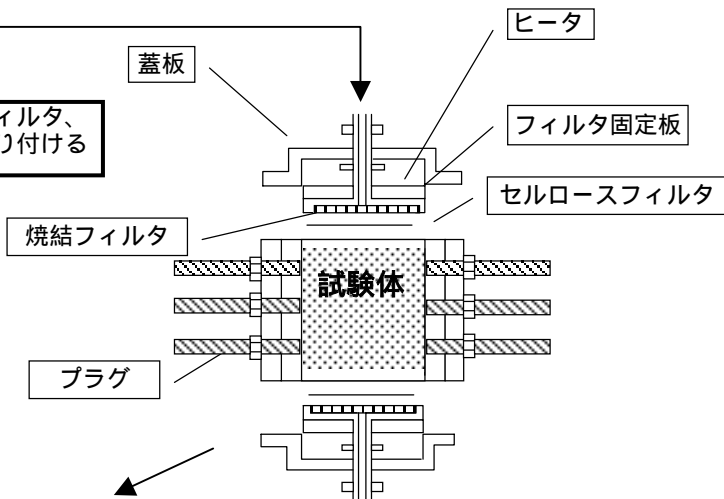


一軸圧縮し粉末を押し固める
充填は、1cm厚さ相当分を充填
→圧縮を繰り返して行う。



ボルトを外し、充填補助筒と
ブラインドフランジを取りはずす

セルロースフィルタ、
蓋板の順に取り付ける



ヒータ

フィルタ固定板

セルロースフィルタ

焼結フィルタ

試験体

プラグ



フィルター固定板用固定ナット

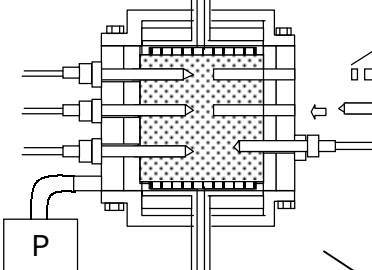
蓋板をボルトで締め、
フィルタ固定板用ナット
をボルト締めする

水準器

プラグを取り外し、センサ
挿入用の穴をあける
水準器を用いて水平を確認
するようにする



温調用熱電対



真空ポンプ

温調用熱電対

Oリング

Oリング押さえ

ホルダ

各種センサにホルダ、
Oリング押さえ、Oリング
を付け、圧密カラムに
取り付ける

真空ポンプを接続し、内側
断熱材と金属ジャケットの間
の空間を真空引きする



水シリンダーからカラム
までの配管のエアを抜く
ナットをゆるめ、緩やかに水
が染み出してきたら締める

図3.1-2(1)

ケイ砂混合ベントナイト充填フロー

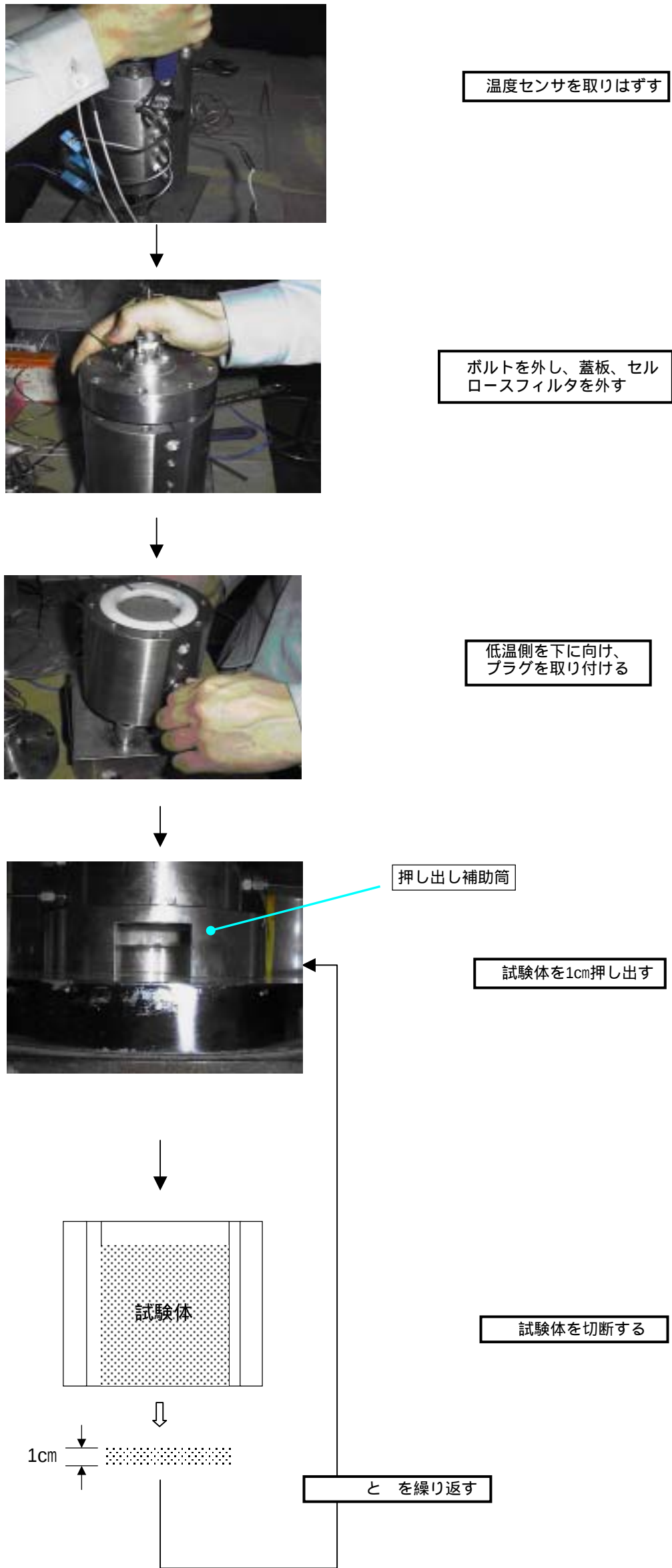


図3.1-2(2) 試料取り出しフロー

(5) 分析

分析は、各試験体を温度勾配方向に 10 等分に分割し、各試料に対し、含水比および Na, Ca, SO_4^{2-} , Cl^- を分析する。分析フローを図 3.2 に示す。

含水率：重量法およびカールフィッシャー滴定法

陽イオン分析(Na, Ca)

Na：酸抽出 - ろ過分離 - 原子吸光分析法

Ca：溶融 - 溶液化 - ICP 発光分析法

陰イオン (SO_4^{2-} , Cl^-): 温湯抽出 - イオンクロマトグラフ法

浸出陽イオン (Na, Ca): SFSA 改良法 - 原子吸光分析法

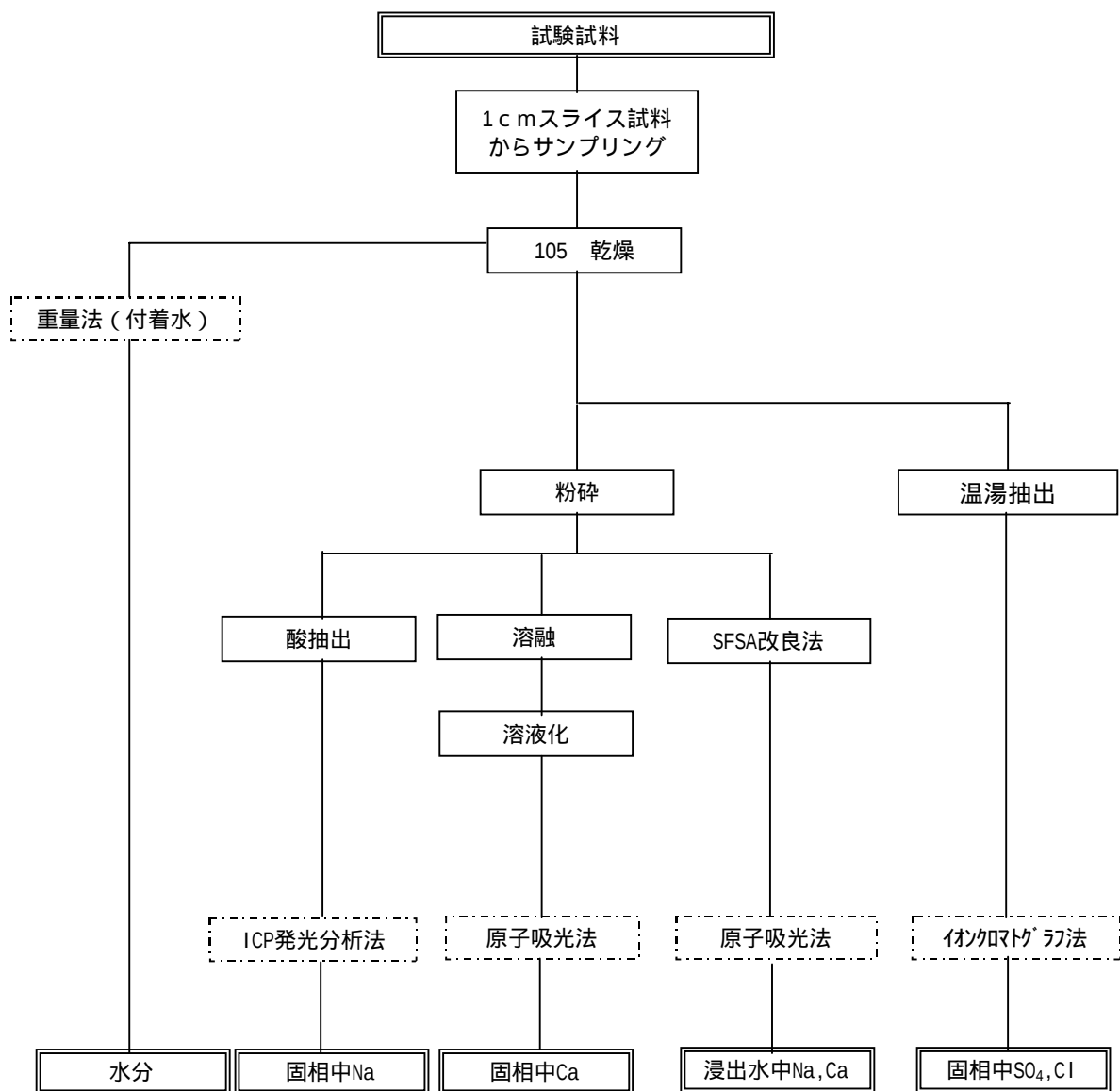


図 3.2 分析フロー

4. 試験および結果

4.1 送水試験 1 回目

(1) 送水試験

(a) 試験

表 4.1 に送水試験 1 回目の条件を試験結果とあわせて示す。また、送水試験作業結果を時系列的に表した結果を表 4.2 に示す。

試験開始から 19 時間後、試料の温度が平衡状態となったため、送水を開始した。試験開始から 41 時間後（送水開始から 22 時間後）、物性計測カラムの下段の pH センサーが抜けて破損、補修して再開直後、中段の pH センサーが抜けて破損した。ブラインドボルトで補修して送水を再開した。

試験開始から 262 時間後、出口圧表示計に繋がるパイプ（テフロン）内に水分の侵入が確認されたため、温度計測カラム A を取り出して試料の浸潤状況（含水率）を確認し、送水を終了した。

送水試験開始時および停止時の試料の温度勾配調査結果を図 4.1 に示す。加熱開始後、恒温槽 75 に対して、カラム内温度は、カラムボトム 80 からカラムトップ 100 にかけてゆるやかに上昇していた。ボトムからトップの間で、80 を下回る温度域は観察されなかった。

(b) 試料のスライス片採取

10mm 押し出してカッターナイフで切断する操作を繰り返し、1 体の温度計測カラムから 10 枚のスライス片を得た。

(2) 試験結果

(a) 物性測定結果

湿度は、試験（加熱）開始直後に、試料から発生した水蒸気によるものと考えられる湿度上昇が上段の湿度センサーで観察されている。次いで、送水開始直後（試験開始から 19 時間後）に、中段のセンサーで湿度上昇が観察された。120 時間以降は、中段と上段の両センサーにおいて測定不能となっているが、両センサーともに、灰色の液の付着が確認されたことから、プローブヘッド内に侵入した水分により、センサーの素線の短絡が起こったと考えられる。

水分は、試験（加熱）開始直後に電圧が上昇し、送水前に低下している。土壌水分計は、水分の吸引圧を圧力媒体（脱気水）を介して圧力センサーで感知

する仕組みであることから、加熱されたセンサー本体が膨張して圧力が上昇したと推測される。試験開始から 40 時間後（下段）および 68 時間後（中段）には電圧の上昇が観察されており、送水液の冠水が生じていると推定された。

電導度は、感度を送水液で調整したため、試料中の電導度の変化としては、明瞭ではなかった。

pH も、送水開始直後（試験開始から 19 時間後）に、冠水によるものと思われる僅かな変化が認められた。96 時間以降は pH1～2 となっているが、試験終了後液絡部付近で電極内部の固体電解質が収縮してできた隙間が認められたことなどから、正確に測定できていないと考えられる。

(b) 含水比測定結果

採取した試料は直ちに重量を測定し、105℃で恒量となるまで乾燥して、含水比を算出した。

含水比測定結果を図 4.2 に示す。カラム A と B の試料の含水比は、共に送水液入り側から 7cm（スライス片 No.7）付近までは低下傾向が見られた。

表 4.1 試験条件と実施結果

	温度計測用カラム A	温度計測用カラム B	物性計測用カラム
サンプル圧密度	1.6g/cm ³ (Dry)		
送水液	模擬海水 (3.5%NaCl 水溶液)		
送水圧	0.8MPa		
背圧	大気圧		
送水時間	190 時間	214 時間	214 時間
送水液量	- 注 1	340	- 注 2
空気恒温槽 設定温度	75		

注 1 カラム A 取り出し後、カラム B の送水用コックを開ける際に、誤ってカラム A の送水用コックを開け、シリコンダー中に残っていた NaCl 水溶液を流出させたため、送水液量を測定できなかった。

注 2 送水を開始してから 22 時間後、pH センサが抜けて送水液が漏れていたため、送水液量を確認できなかった。

表 4.2 送水試験（１回目）作業結果

試験開始からの経過時間(h)	温度計測カラム A	温度計測カラム B	物性計測カラム	その他
0	試料加熱用ヒータ 送水液入側 80 設定 送水液出側 100 設定	試料加熱用ヒータ 送水液入側 80 設定 送水液出側 100 設定	試料加熱用ヒータ 送水液入側 80 設定 送水液出側 100 設定	・ 空気恒温槽 75 設定 ・ 送水液予備加熱器 80 設定 ・ テーカによる計測データ取得開始
19	加圧送水開始 0.8MPa に設定	加圧送水開始 0.8MPa に設定	加圧送水開始 0.8MPa に設定	
41			pH センサが抜けたため送水と試料加熱用ヒータ停止	
67	物性計測カラムとの総送水時間を合わせるため、加圧送水停止	物性計測カラムとの総送水時間を合わせるため、加圧送水停止		データ保存のため、データによる計測データ取得停止
72			・ pH センサ挿入口に「ライン」ホルタを取り付けた。 ・ 試料加熱用ヒータ 送水液入側 80 設定 送水液出側 100 設定	
94			物性計測用カラム中の試料の温度が平衡状態になったため（盤面の pH・温度表示部にて確認）加圧送水開始 0.8MPa に設定	データによる計測データ取得開始
120	送水開始	送水開始		
262	・ 蒸気出口圧表示計に繋がる「ポンプ」内に、水分の侵入が確認されたため加圧送水停止 ・ 試料加熱用ヒータ ・ カラムを取り出す			
286		・ 温度計測カラム A 中の試料が全体的に浸潤していることが確認されたため、加圧送水停止 ・ 試料加熱用ヒータ ・ カラムを取り出す	・ 温度計測カラム A 中の試料が全体的に浸潤していることが確認されたため、加圧送水停止 ・ 試料加熱用ヒータ ・ カラムを取り出す	・ データによる計測データ取得停止 ・ 空気恒温槽停止 ・ 送水液予備加熱器停止

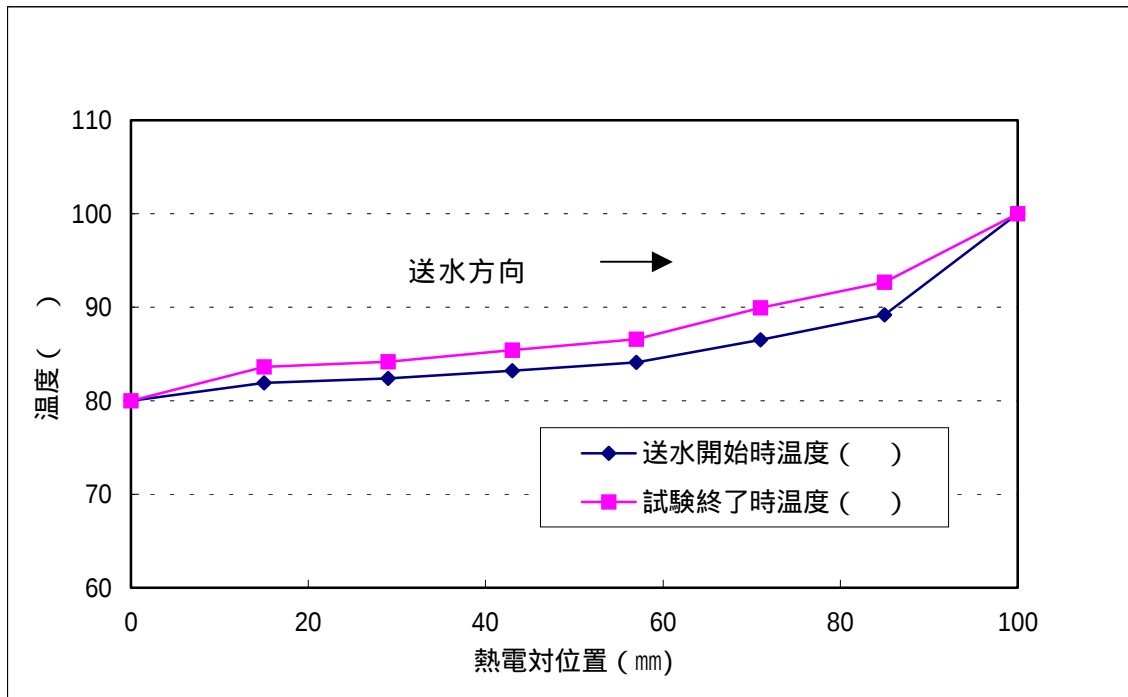


図 4.1(1) 温度測定用カラム A の温度勾配

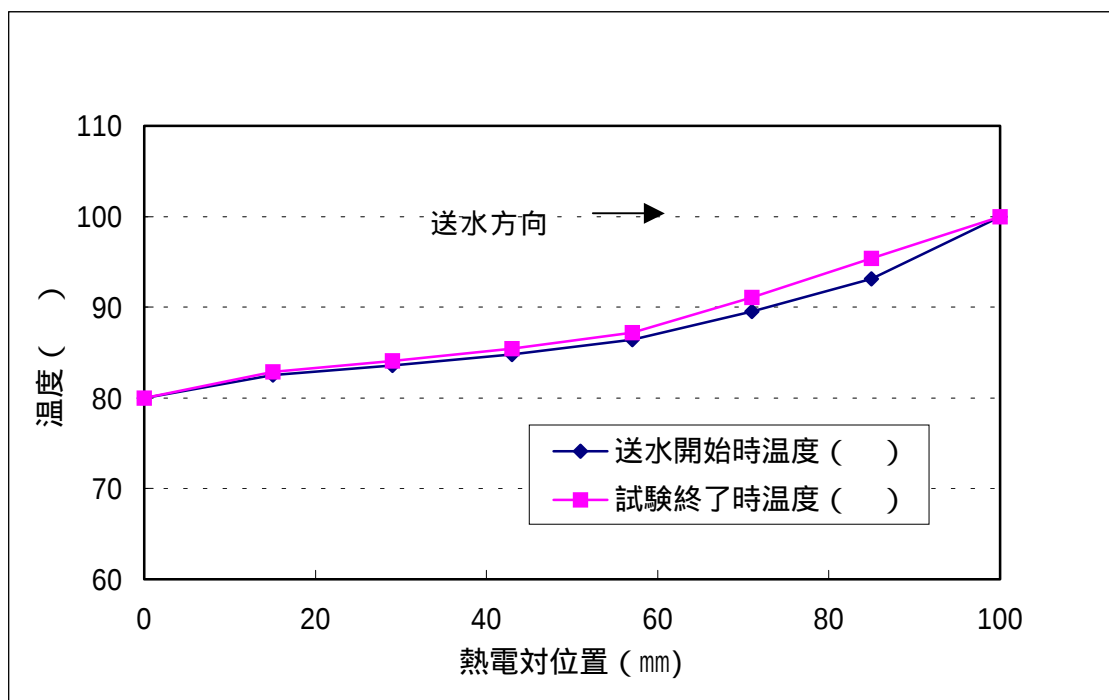


図 4.1(2) 温度測定用カラム B の温度勾配

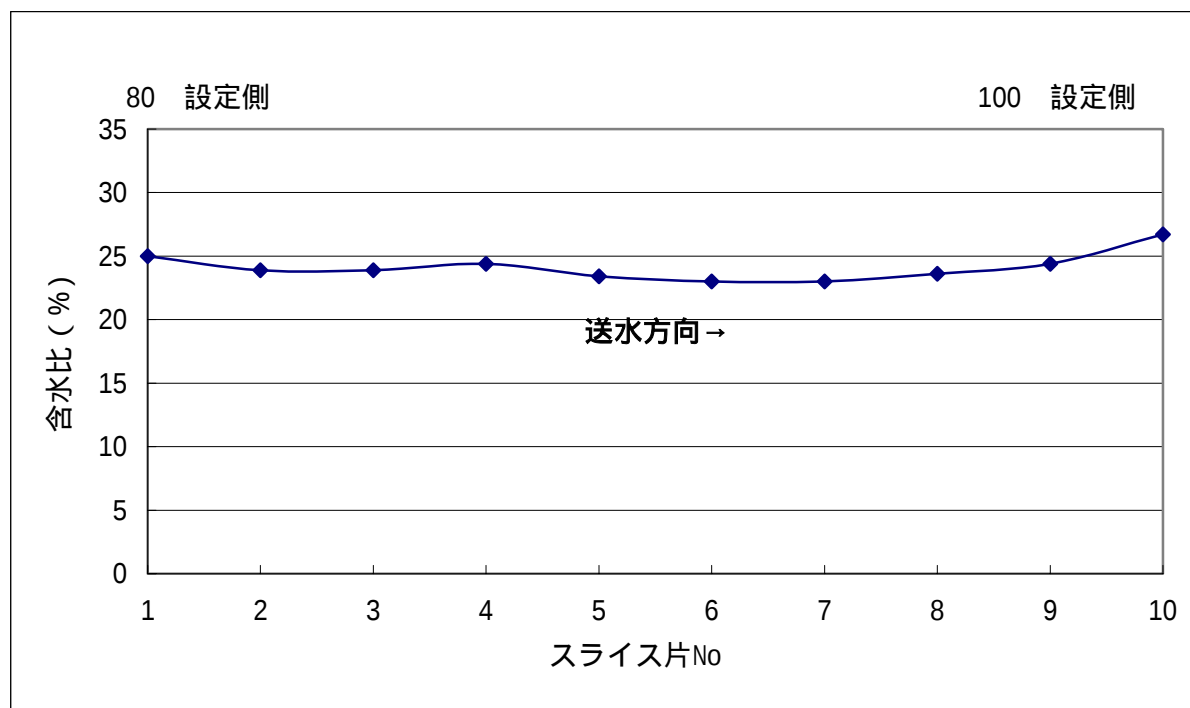


図 4.2(1) 試料スライス片の含水比測定結果 (カラム A)

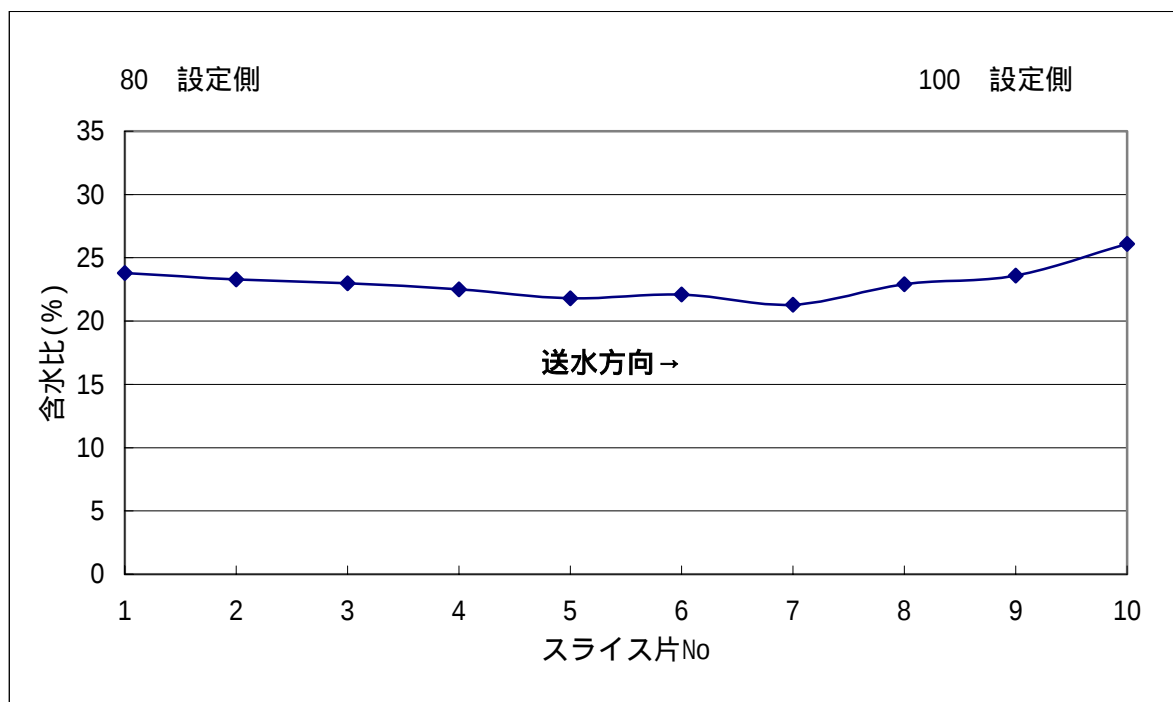


図 4.2(2) 試料スライス片の含水比測定結果 (カラム B)

(c) 第 1 回試験の結果から抽出された課題

pH センサーは、一定圧力以上では、pH 電極がカラムから抜ける、あるいは pH 電極の先端が割れやすいなどの課題が明確になった。そのほか、水分センサー等の課題を表 4.3 に示す。これらの課題を、表に示す改善策を対応して第 2 回試験を実施した。

表 4.3 改善方法の一覧

	問題点	改善方法
湿度センサー	送水液が侵入してセンサーに付着し、測定不能となる。	送水圧を 0.1MPa に下げ、送水液の侵入を抑える。 送水液が到達しにくいと考えられる上段にのみセンサーを取り付ける。
水分センサー	予備加熱の際に、圧力媒体（脱気水）が試料に染みこみ、気泡が入るため正確な値を測定できない。	圧力媒体（脱気水）を抜く。 センサーは送水の有無の判断にのみ使用する。
	加圧送水すると、送水液がプローブ内に侵入し、正確な値を測定できない。	送水圧を 0.1MPa に下げ、送水液の侵入を抑える。
	プローブ固定の際、ポラスカップが折れやすい。	挿入口を大きくする。 ポラスカップの長さを短くし (10mm → 5mm)、固定時のポラスカップと導管継ぎ目への負荷を減らす。
電導度センサー	プローブ先端が熱により変形しやすい。	< 耐熱性の樹脂を使用する。 >
	電極が錆びる。	< Pt などの錆びにくい材質を使用する。 >
	電極と絶縁層の隙間から送水液が侵入し、送水液がカラムの外に漏れる。	送水圧を 0.1MPa に下げ、送水液の侵入を抑える。
	センサーの感度が低く、冠水時の出力電圧の上昇が分かり難い。	試料に送水液を混和させて作成した標準列で校正する。
pH センサー	0.8MPa の送水圧では電極が抜ける。	送水圧を 0.1MPa に下げる。
	電極を固定する際に割れやすい。	送水圧を 0.1MPa に下げ、固定ナットの締め付けを抑える。
	電極の先端が割れやすい。	電極の挿入口を大きくする。
	pH 電極を水平方向に取り付けると、ガラス感応膜内部に空気が溜まり、正確な測定が出来なくなる。	< pH 電極を傾けて（先端部を斜め下方向に向けて）取り付け。 >
装置全体	ロケーション的に短絡しやすい状態であるため、透水速度が速い。	送水圧を 0.1MPa に下げ、送水液の侵入を抑える。 センサーの本数を減らす。
	0.8MPa では透水速度が速いため、送水液が蒸気とならずに排気用パイプに流れ込む。	送水圧を 0.1MPa に下げ、送水液の侵入を抑える。
試験方法	予備加熱の際に試料が収縮し、送水開始直後に、送水液が試料と断熱材との隙間を通った可能性がある。	水頭圧で予備送水する。

注) < > で示す改善方法は、本研究では実施せず今後の検討課題とした。

4.2 送水試験 2 回目

(1) 送水試験

送水試験 2 回目では、水頭圧による送水操作(並行して加熱)を終えた後、加圧送水操作を行った。試験条件と実施結果を表 4.4 に示す。本試験では、透水速度を遅くして温度勾配方向での塩分等の濃度分布を顕著にすることを主な目的として、送水圧を 0.1MPa とした。

送水試験作業の時系列を表 4.5 に示す。試験(加熱)開始から 9 時間後、試料の温度は平衡状態となったが、1 回目の試験時に比べて 1 ~ 2 低い値を示した。そこで、試料の温度分布を前回と同等にするために、空気恒温槽の設定温度を 2 上げ、77 に設定した。

試験開始から 577 時間後、温度計測カラム B の凝縮水回収容器に液が溜まり始めたため、カラム B を取り出した。カラム B の試料の浸潤状況を確認するために含水比を測定した結果、試料全体がほぼ飽和状態となっていたため、温度計測カラム A と物性計測カラムを取り出した(試験開始から 625 時間後)。

表 4.4 試験条件および実施結果

	温度測定カラム A	温度測定カラム B	物性測定カラム
ペントナイト圧密度	1.6g/cm ³ (Dry)		
送水液	模擬海水 (3.5%NaCl 水溶液)		
送水圧	0.1MPa		
背圧	大気圧		
カラムトップ温度	100		
カラムボトム温度	80		
送水液予備加熱器温度	80		
送水時間	625 時間	577 時間	625 時間
送水液量	133ml	142ml	285ml
排水液量	38ml	50ml	112ml 注 1
空気恒温槽設定温度	77		

注 1 真空断熱層用のコックから送水液が漏れていた。空気恒温槽の床に固着していた塩の重量から算出したおよその送水液量。

表 4.5 送水試験（2 回目）作業結果

試験開始からの経過時間(h)	温度計測カム A	温度計測カム B	物性計測カム	その他
0	・ 試料加熱用ヒータの送水液入側 80 設定 ・ 送水液出側 100 設定 ・ 水頭圧による送水開始	・ 試料加熱用ヒータの送水液入側 80 設定 ・ 送水液出側 100 設定 ・ 水頭圧による送水開始	・ 試料加熱用ヒータの送水液入側 80 設定 ・ 送水液出側 100 設定 ・ 水頭圧による送水開始	・ 空気恒温槽の 75 設定 ・ 送水液予備加熱器の 80 設定 ・ データロガーによる計測データ取得開始
9				送水試験（1 回目）と比較して、試料の温度が全体的に 2 程低かったため、空気恒温槽の設定温度を 77 に変更
25	温度計測カム B と比較して、100 設定側の試料の温度が低かったため、保温材（セラミックファイバテープ）を巻いた			
28	水頭圧による送水停止	水頭圧による送水停止	水頭圧による送水停止	分液ロートを外し、加圧送水準備を実施
29	加圧送水開始 0.1MPa に設定	加圧送水開始 0.1MPa に設定	加圧送水開始 0.1MPa に設定	
221				データ保存のため、データロガーによる計測データ取得を一時停止（約 40 分間）
364				データ保存のため、データロガーによる計測データ取得を一時停止（約 40 分間）
531				データ保存のため、データロガーによる計測データ取得停止（約 40 分間）
577		・ 凝縮水回収容器に液が溜まり始めたため、加圧送水停止 ・ 試料加熱用ヒータのカムを取り出す		
625	・ 温度計測カム B 中の試料が、全体的に浸潤していることが確認されたため、加圧送水停止 ・ 試料加熱用ヒータのカムを取り出す		・ 温度計測カム B 中の試料が、全体的に浸潤していることが確認されたため、加圧送水停止 ・ 試料加熱用ヒータのカムを取り出す	・ データロガーによる計測データ取得停止 ・ 空気恒温槽停止 ・ 送水液予備加熱器停止

(2) 結果

a. 物性測定結果

送水試験期間中の温度測定結果を図 4.3 に示す。

恒温槽 77 に対して、カラム内温度は、カラムボトム 80 からカラムトップ 100 にかけてゆるやかに上昇していた。

物性測定結果を図 4.4～7 に示す。

湿度は、カラムの加熱直後に湿度上昇が観察され、送水前（試験開始から約 20 時間後）に異常データを示しだしている。これは、センサーヘッドに水分が付着した場合に得られるデータと考えられ、試料の加熱により発生した水蒸気の影響と推測される。

水分は、加熱開始直後に、下段センサーで出力値（電圧）の上昇が観察された。これは、下段センサーの取り付け位置と、水頭圧で浸潤・飽和したと考えられる試料の高さが一致することから、間隙水が水蒸気となって圧力が上昇したものと考えられる。下段と上段のセンサーで、180 時間から 360 時間の間に見られる出力値の上昇は、温度測定結果で見られた温度上昇の時期と重なることから、空気恒温槽内温度の上昇による圧力上昇と考えられる。また、試験開始から 120 時間以降、時間の経過とともに、膨潤による水蒸気圧上昇と推定される緩やかな出力値の上昇が認められる。

電導度は、送水開始後、比較的短時間のうちに下段と中段のセンサーで出力値の上昇が認められた。約 100 時間後に上段のセンサーの出力値上昇が認められた。試験開始から約 200 時間後、中段のセンサーでは、浸潤によるものと推定される出力値の上昇が見られる。また、試験開始から約 420 時間以降出力値が下がっているが、センサー電極の錆発生による劣化に起因するのではないかと考えられる。電導度を測定することにより試料中の塩濃度の分布検出を目的としたが、電極表面に発生した錆等の影響により、正確な値を求めることができなかった。しかし、湿潤による電導度の変化は顕著であるため、湿潤した時期についての推定は可能と考えられた。

pH は、送水開始後、下段と中段の pH 値が同等となり、試験終了まで 7.5 ± 0.5 の範囲にあり、顕著な変化は認められなかった。

b. 含水比測定結果

試験後の、試料の含水比測定結果を図 4.8 に示す。

試料の含水比は、送水液入り側（80 設定側）から送水液出側（100 設定側）にかけて低下すると推測された。しかし、温度計測カラム A の試料では、送水液入り側から 7cm（スライス片 No.7）付近にかけて含水比の低下が認められたものの、送水液出側付近では高くなっていた。カラムから背圧調整バルブにかけて配管内に水が溜まっていたことから、試料から発生した蒸気の凝縮水がカラム内に流れ込んだために、送水液出側付近の含水比が高くなった可能性がある。

温度計測カラム B の試料は、カラム A の試料に比べて含水比が全体的に低く、温度勾配方向での含水比の分布もほとんど差が認められなかった。カラム B では、十分に冷却しない状態でスライス片を採取していることから、試料からの水分の蒸発が影響していると考えられる。

カラム A と B の試料は、共に径方向での含水比の分布に顕著な差が認められなかったことから、送水液が試料と断熱材の隙間を移動するような特異な状況は無かったと考えられる。

c. 成分分析結果

分析結果を図 4.9 に示す。

固相中の Na,Ca および浸出 Na,Ca は、温度勾配方向に対して差は認められなかったが、固相中の Cl^- と SO_4^{2-} については、僅かに、高温側に行くほど濃度が高くなる傾向が見られた。

クニゲル V 1 の陽イオン交換容量は、およそ $60\text{meq}/100\text{g}$ であるが、本測定結果によれば、浸出 Na で $43 \sim 53\text{meq}/100\text{g}$ 、浸出 Ca で $7 \sim 8\text{meq}/100\text{g}$ であり、 $30\text{wt}\%$ ケイ砂混合ベントナイトに対しては、大きい値を示している。砂にイオン交換容量がないとすれば、 $60 \times 0.7 = 42\text{meq}/100\text{g}$ のイオン交換容量となり、得られた分析値は 120%程度のイオン交換容量を示している。想定される陽イオン交換容量より若干大きく、本測定結果は交換サイト以外のイオンの溶出が寄与しているものと推定される。

塩素イオンが海水由来として推定される濃度の半分程度であるのは、用いた分析法(温水 - 超音波抽出)では、抽出されにくい塩素イオンが存在している可能性があると考えられる。

d. 試験後の各センサーの状況

pH センサー

下段電極の固定(O リングによる固定)位置付近にヒビが認められた。また、中段のセンサーでは、ガラス電極内に充填してある塩化カリウム水溶液を含ませたポリマーが乾燥し収縮していた。

電導度センサー

3 本ともに固定(O リングによる固定)位置付近に凹みが確認された。また、電極に錆が発生していた(電極は SUS 製)。

湿度センサー

プローブヘッド内部に、クニゲルを含んだ送水液と考えられる灰色の液が侵入していた。

水分センサー

下段 , 中段ともに、送水液の侵入が確認されたが、送水試験(1 回目)で見られたような、センサー本体の継ぎ目(ネジ式)部分からの送水液の漏れは認められなかった。

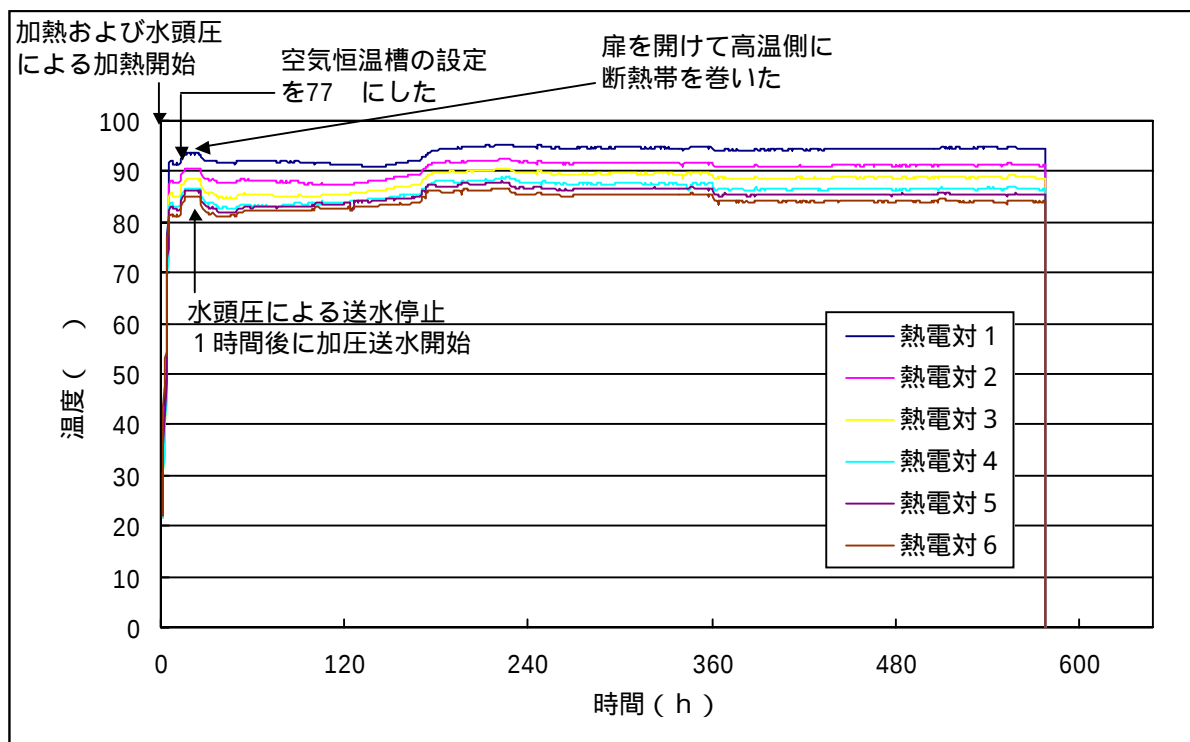


図 4.3(1) 送水試験(2回目)の温度測定結果 (カラム B のケース)

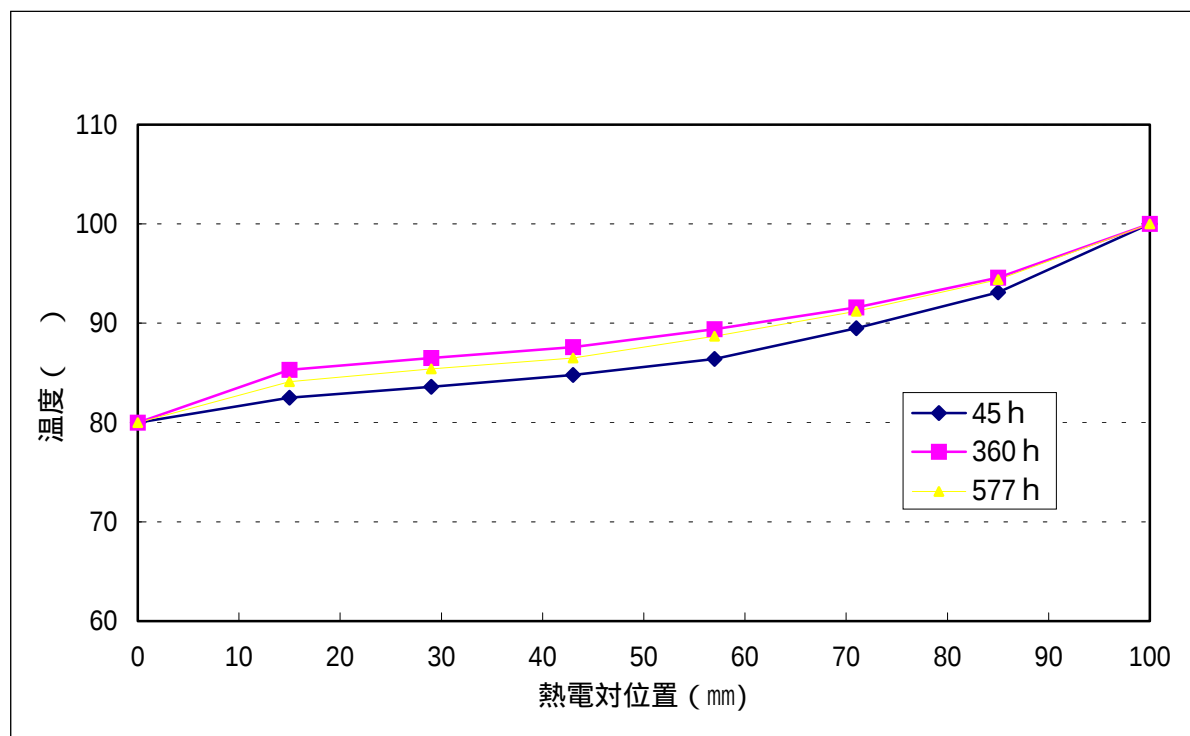


図 4.3(2) 送水試験(2回目)の温度測定結果 (カラム B の温度勾配)

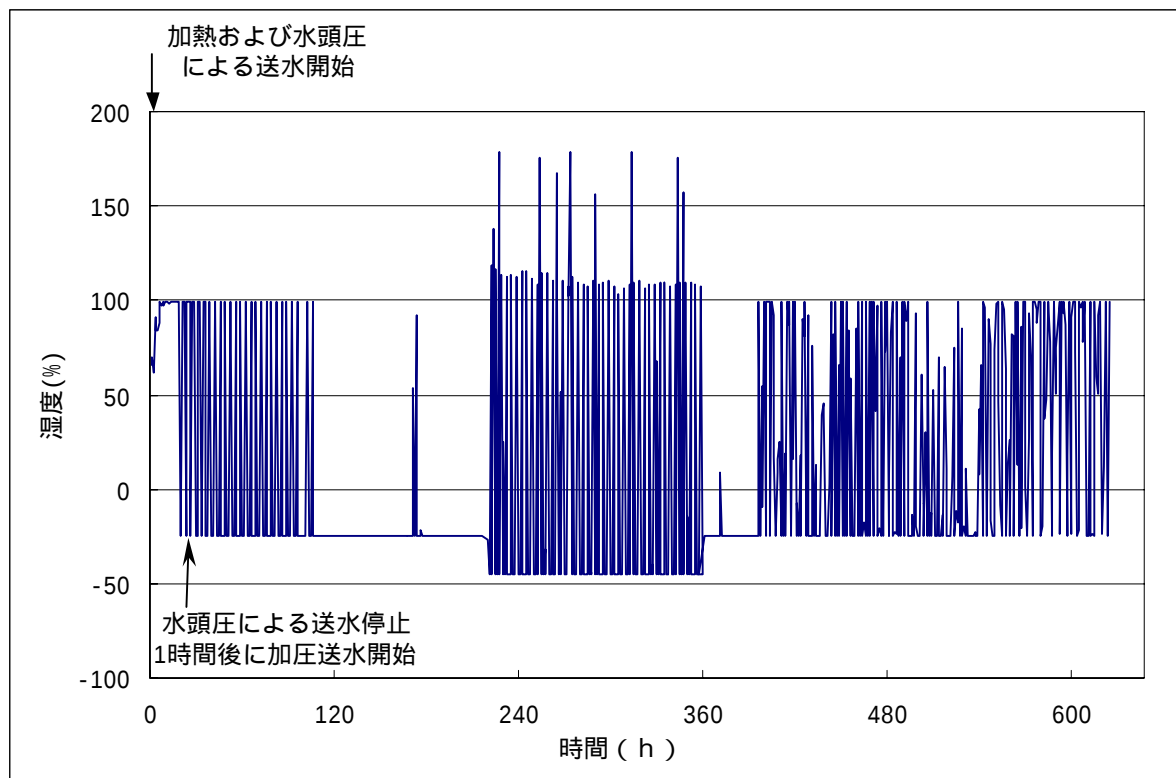


図 4.4 湿度センサー（上段）による測定結果

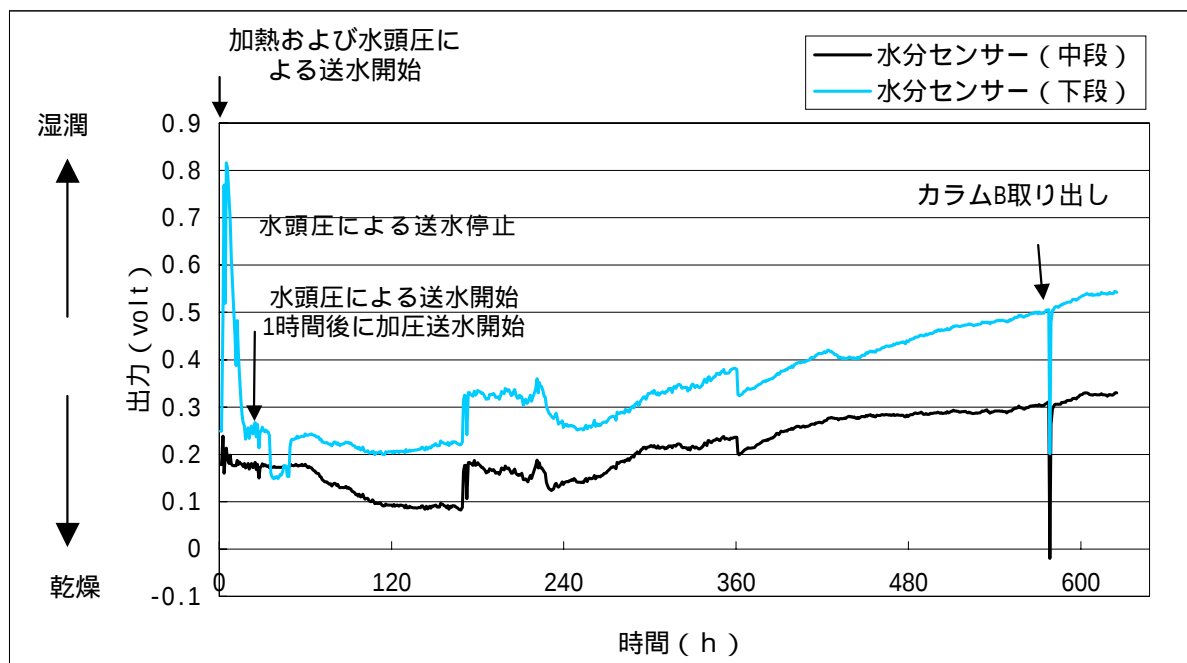


図 4.5 土壌水分センサーによる測定結果

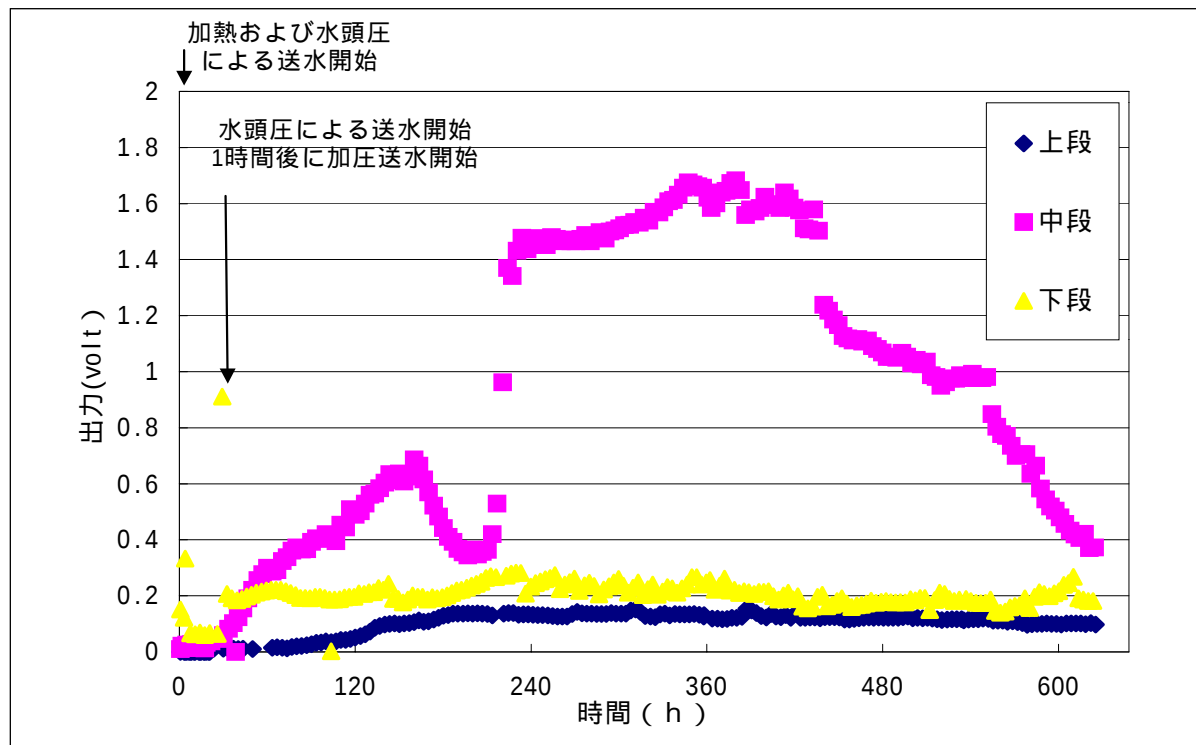


図 4.6 電導度センサーによる測定結果

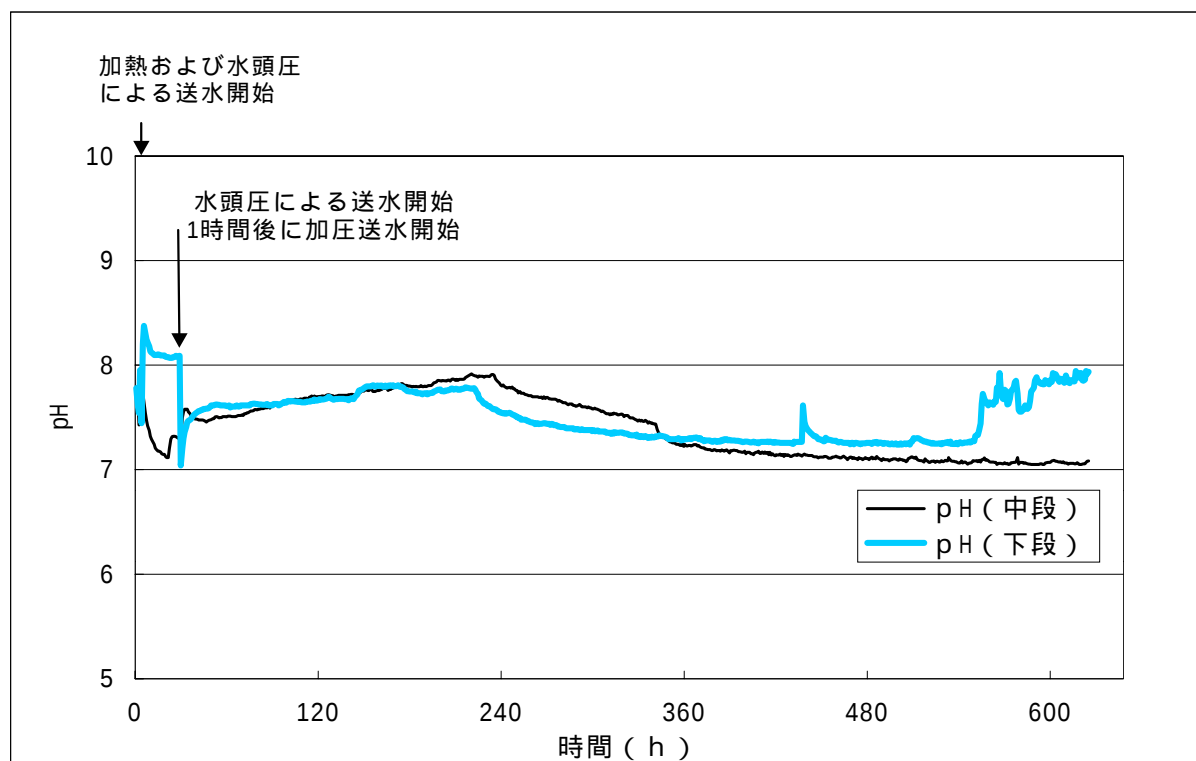


図 4.7 pH センサーによる測定結果

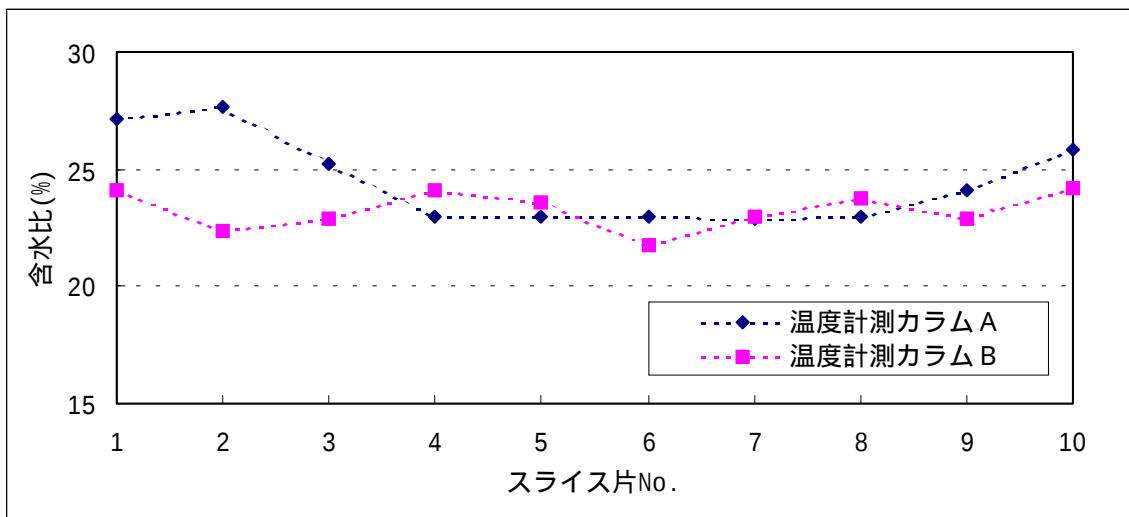


図 4.8 試料の含水比測定結果

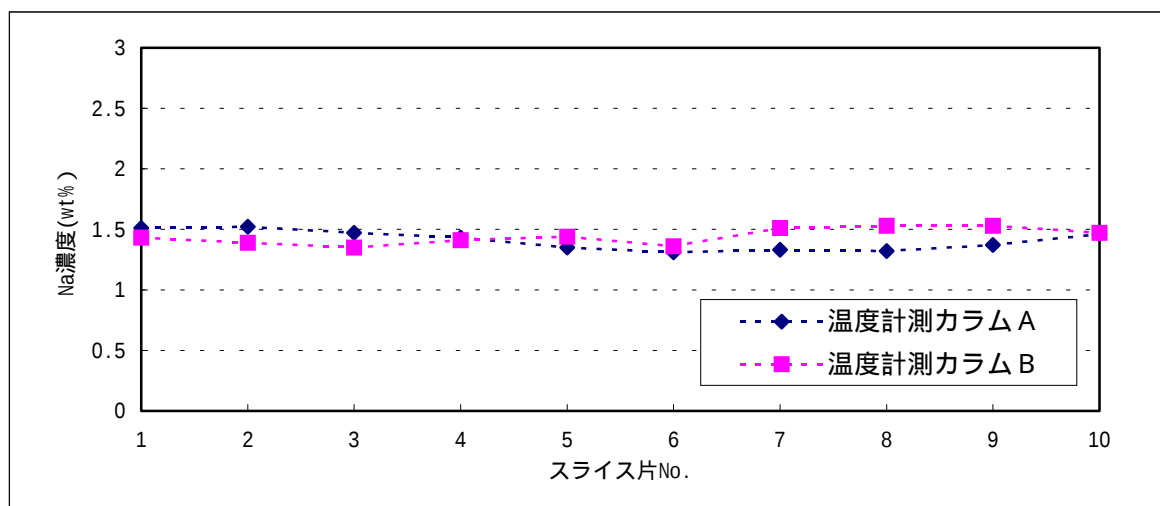


図 4.9(1) 送水試験後の試料中（固相）の Na 分析結果

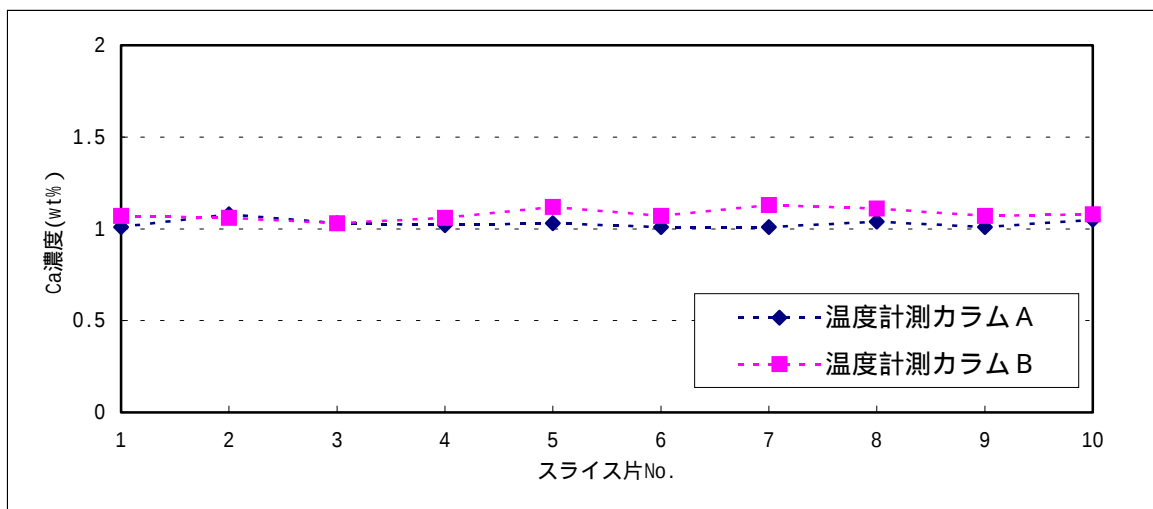


図 4.9(2) 送水試験後の試料中（固相）の Ca 分析結果

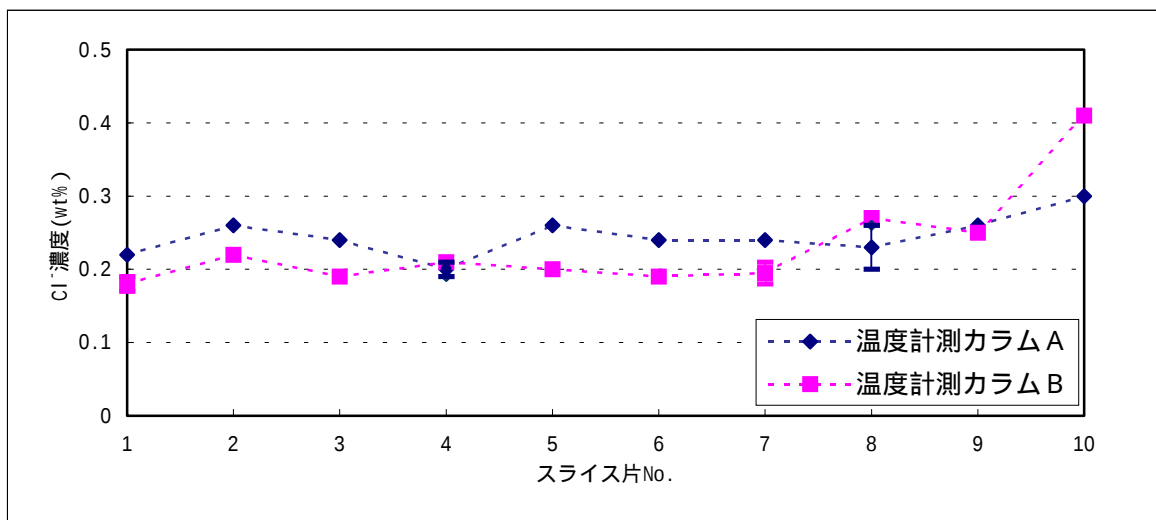


図 4.9(3) 送水試験後の試料中（固相）の Cl^- の分析結果

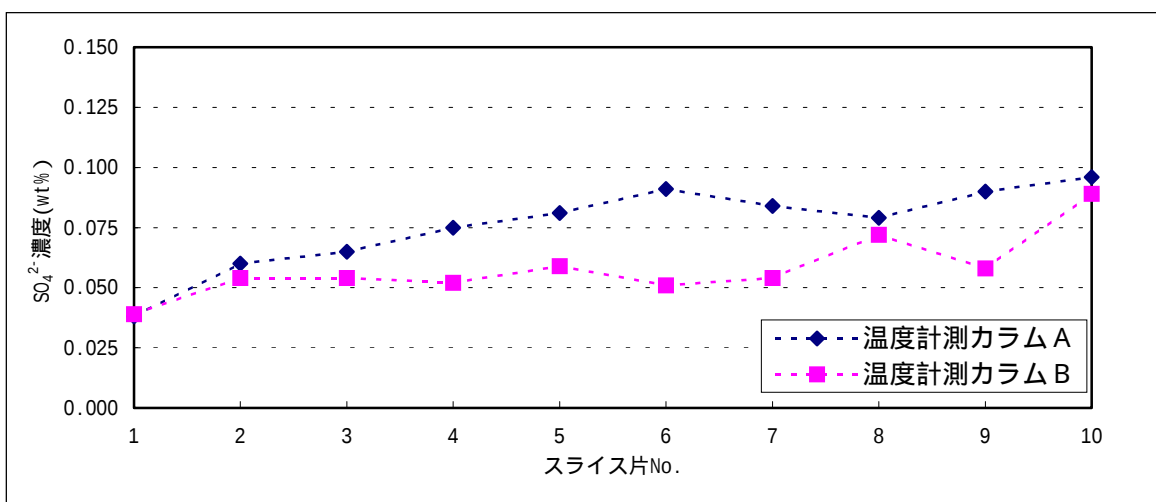


図 4.9(4) 送水試験後の試料中（固相）の SO_4^{2-} の分析結果

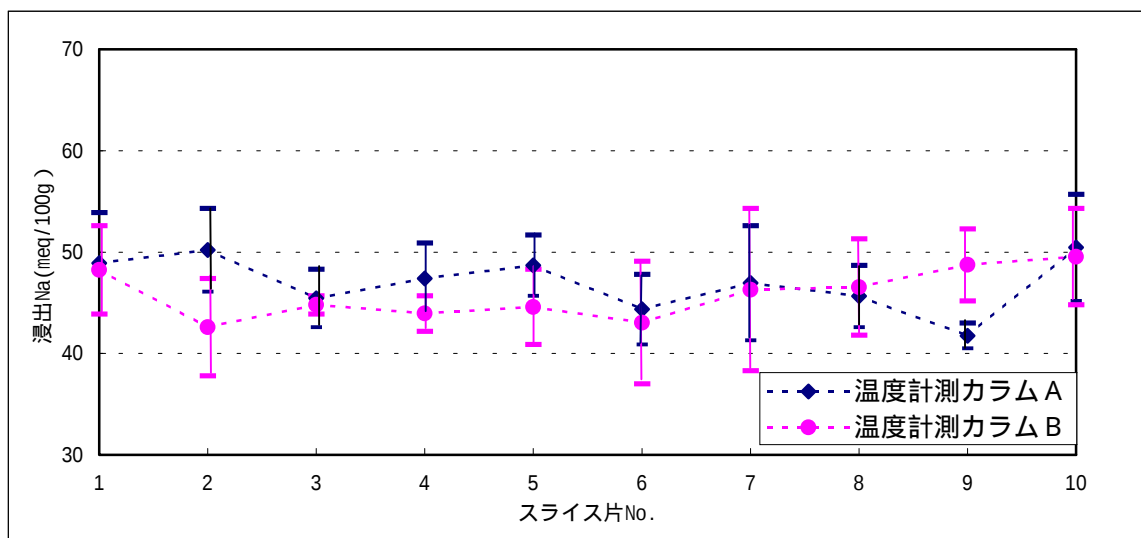


図 4.9(5) 送水試験後の試料の浸出 Na 分析結果

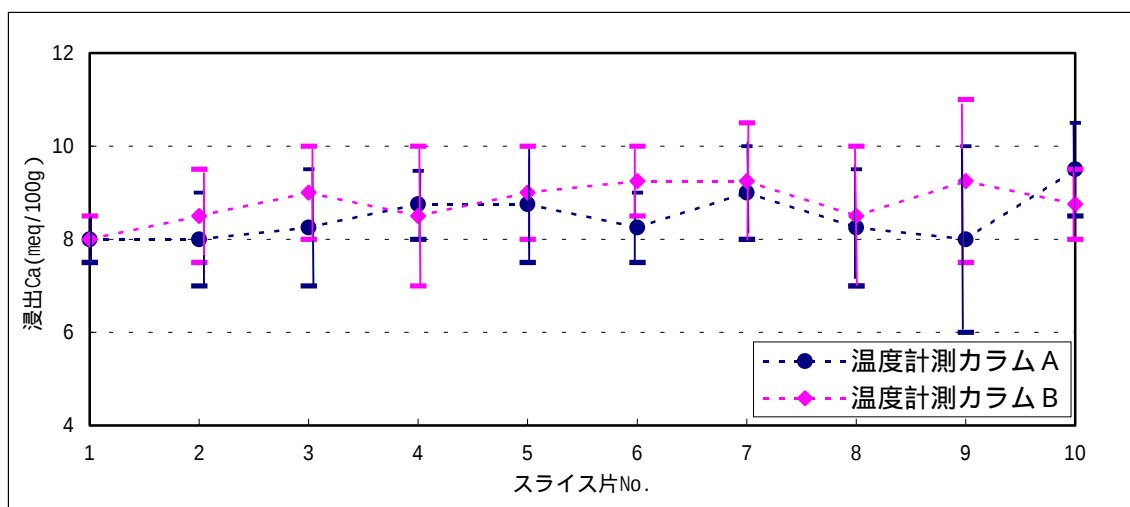


図 4.9(6) 送水試験後の試料の浸出 Ca 分析結果

(3) 試験(2 回目)から抽出された課題

(a) センサー

・湿度センサー

送水圧を下げて、プローブヘッド内部への液の侵入を抑えられない。

・水分センサー

センサー内の圧力媒体（脱気水）を抜いているため、正確な水分量の計測が出来ない。

・電導度センサー

電極に錆が発生し、正確な値を測定できない。

・pH センサー

電極の固定（O リングによる固定）位置付近にヒビが入る。

ガラス電極内に充填してある塩化カリウム水溶液を含ませたポリマーが乾燥し収縮するため、正確な値が測定出来ない可能性がある。

(b) 装置全体

・水シリンダー

水シリンダーが、カラムより低い位置にあるため、水頭圧による送水

ができない（本試験では水シリンダーの上に分液ロートを取り付けて水位を上げ、送水を行った）。

- ・凝縮液回収部

蒸気出側のパイプは、断熱または加熱仕様ではないため、蒸気が冷却器に到達する前に凝縮しパイプ内に溜まる。

4.3 試験結果のまとめと考察

(1) 試験結果の考察

ケイ砂混合ベントナイトの送水を in situ でモニタリングしながら、ケイ砂混合ベントナイトを模擬海水で送水する試験を実施したが、in situ モニタリングでは以下の課題が判明した。

- ・ 湿度、水分のモニターは、センサー本来の使用環境を越えた条件での使用であったため、いずれのセンサーも満足できる状況ではないと判断された。試験初期には、センサー内部の水分が試料へ移行し、冠水してくると、センサー内部に水が送水するなど、幅広い湿度範囲での使用は困難であった。
- ・ 電導度は、感度調節を行えば、冠水による電導度の増加を検知可能と推定されたが、適用したセンサーには、漏水対策、材質の高温対策等の課題が見出された。これらの改善を施せば、海水を模擬した塩化ナトリウム溶液の送水の in situ モニターの目的にも適用可能であると判断された。
- ・ pH センサーは、高温の試料中で使用すると、センサー内部の水分が試料層へ逸脱するなどしてデータが不安定であり、さらに送水圧をかけるとセンサー本体のガラス壁がすべりやすいため試料から押し出されやすいので、保持方法の改善が必要であった。

(2) 送水試験結果のまとめ

送水試験を 2 回実施したが、1 回目は試料に急速に加圧送水したために隘路が発生するなどしたためと考えられる急速送水が生じた。このため 2 回目では、わずかな水頭圧で、まず試料底面を膨潤させ、その後 0.1MPa の低圧で送水さ

せることとした。2 回目の試験においては 577 時間経過後に、冠水の兆候が見られており、この時点で試料が湿潤しているものと推定された。既往の研究¹⁾では、乾燥密度 $1.8\text{mg}/\text{cm}^3$ の 20mm 厚のベントナイトの拡散では 8 日(192 h)経過では飽和に達していないこと、透水圧力 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ で密度 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ の 10mm 厚さで定常透水に達するまでに 150 時間程度要していることを考慮すると、100mm 厚さで 600 時間で冠水状態となっていることは常温に比較して、早い拡散、早い透水と考えられる結果であった。高温で、温度勾配をかけた試料に対する透水挙動を詳細に確認する必要があると考えられた。

in situ センサー測定結果では、pH センサーの結果が、およそ 500 時間後に海水の送水が進んだと示される結果であったため、解体して分析評価したが、実際には、すでに大半が膨潤していることを示す結果であった。

また、解体して塩分等を測定した結果では、当初想定した塩分のウォーターヘッドでの濃化を観察するには至らなかった。センサーの改良などとともに、温度勾配下における透水挙動を明らかにし、その結果に基づく一定の時間、送水させるなどして塩分挙動を評価するなどの対策が必要と考えられた。

5. おわりに

ケイ砂混合ベントナイトに温度勾配をかけた状態で、海水を送水させてその塩分移動・拡散・濃化を観察することを目的として試験を実施したが、ケイ砂混合ベントナイトの送水のモニターが十分ではなく、塩分の濃化を観察するには至らなかった。

モニターに適用したセンサー類の課題として、湿度センサーでは湿潤時の水浸入による異常、水分センサーでは湿潤までの乾燥状態での適用性の欠如、電導度センサーでは印加電圧と溶液塩分による腐食進展による測定値変動、pH センサーでは乾燥時のガラス隔膜からの水分逸失による不安定、等の問題が認められた。初期の高乾燥状態から湿潤状態までのはばひろい状態のモニターを意図したが、課題の提起にとどまった。湿度、水分については、水の物性を利用するのではなく、電導度変化などセンサーの変質を引き起こさないセンサーの開発・適用が必要と推定された。また、その電極についても塩濃度の変化を想定して耐塩水の貴金属材料等の適

用も検討の対象と考えられる。

また高温で発生する水分の経路での凝縮が認められたことから、凝縮水の捕捉についても改善の余地が残されている。

以上のような課題から、塩分のベントナイト湿潤ウォーターヘッドにおける濃化現象を確認するためには、高温温度勾配下におけるケイ砂混合ベントナイトについて送水挙動をまず明らかにすること、高温・塩分共存下で適用できるようセンサーの改善をはかること、などの検討を重ねていく必要があった。

6. 参考文献

- 1) 三原守弘：“ナトリウム型ベントナイトのカルシウム型化に伴う透水係数及び核種の実効拡散係数の変化”，サイクル機構技報，No.6，p.61，2000．
- 2) Ola Karnland and Roland Pusch：“Cementation phenomena of importance for the performance of smectite buffers in HLW repositories”，Radioactive-Waste Management and Environmental Remediation,p.853，1995．
- 3) 柴田雅博，広瀬郁朗，鈴木英明，山形順二，寺門一馬：“緩衝材の特性試験(1)”，PNC TN8410 92-057，1992．
- 4) 柴田雅博，山形順二，鈴木英明：“緩衝材の特性試験(2)”，PNC TN8410 92-169，1992．