

圧密ベントナイトに対する 有機物の透過試験

(研究報告)

1999年7月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

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

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33
核燃料サイクル開発機構 東海事業所
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Information Section,
Administration Division,
Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1999

圧密ベントナイトに対する有機物の透過試験

(研究報告)

報告者：金持真理子*, 久野義夫, 油井三和

要旨

圧密したベントナイト中での有機物の透過挙動に関する試験・検討を行った。30wt%のケイ砂を含有させたNa型ベントナイトを、乾燥密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ に圧密した。平均分子量 2,100, 15,000 および 450,000 の3種のポリアクリル酸を含む試験溶液を調製し、この圧密ベントナイトへ透過させた。流出液中のポリアクリル酸の分子量分布を GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー: Gel Permeation Chromatography) で分析した。

またバッチ試験により、ベントナイトの粒子表面へのポリアクリル酸の収着性を確認した。

その結果、分子量 100,000 以下のポリアクリル酸は、圧密ベントナイトを透過することを確認した。一方、分子量 100,000 以上のポリアクリル酸は、この圧密ベントナイト中でほとんどトラップされることが明らかになった。またバッチ式収着試験を行った結果、ポリアクリル酸はベントナイトとケイ砂のいずれにも収着しないことが明らかになった。したがって、分子量 100,000 以上の有機物は、この圧密ベントナイトの有する微細な間隙構造によってトラップされたものと考えられる。

東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

*) 現 日本原子力研究所

Filtration behavior of organic substance through a compacted bentonite

Mariko KANAJI*, Yoshio KUNO, Mikazu YUI

ABSTRACT

Filtration behavior of organic substance through a compacted bentonite was investigated. Na-type bentonite containing 30wt% of quartz sand was compacted in a column and the dry density was adjusted to be 1.6g/cm^3 . Polyacrylic acid solution (including three types of polyacrylic acid, average molecular weight 2,100, 15,000 and 450,000) was prepared and was passed through the compacted bentonite. Molecular weight distributions of polyacrylic acid in the effluent solution were analysed by GPC (Gel Permeation Chromatography).

A batch type experiment was also carried out in order to examine a sorption behavior of these organic substances onto the surfaces of grains of the bentonite.

The results indicated that the smaller size polyacrylic acid (molecular weight $< 100,000$) was passed through the compacted bentonite. On the other hand, the larger size polyacrylic acid (molecular weight $\geq 100,000$) was mostly filtrated by the compacted bentonite. The batch type sorption tests clarified that the polyacrylic acid did not sorb onto the surfaces of minerals constituting the bentonite. Therefore it was suggested that the larger size molecules ($\geq 100,000$) of organic substances could be predominantly filtrated by the microstructure of the compacted bentonite.

Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

*) Japan Atomic Energy Research Institute

目次

1. はじめに	1
2. 実験	2
2.1 透過有機物	2
2.2 有機物水溶液の調製	2
2.3 透過試験の装置	2
2.4 透過液の分子量分布の測定	3
2.5 バッチ試験による有機物の緩衝材への収着性の確認	3
3. 結果	5
3.1 透過液中のポリアクリル酸の分子量分布の変化	5
3.2 ポリアクリル酸の緩衝材への収着性の確認結果	6
4. 考察	8
4.1 ポリアクリル酸の分子構造と緩衝材の間隙サイズの見積もり	8
4.2 天然に存在する有機物についてのフィルトレーション効果	9
5. まとめ	10
参考文献	11
添付資料	16

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおいて、有機物が緩衝材中で放射性核種と相互作用を起こすことによって、溶解度や収着挙動を変化させ、その結果、緩衝材中での核種移行に影響を与えることが指摘されている。深地層地下水中の腐植物質の分子量は数百から数千程度、また土壌中に含まれる腐植物質の分子量は、数百から百万程度まで広く分布するとの報告があり[1]、緩衝材内部に存在したり、あるいはその周囲の地下水中に存在する有機物についても、多様な分子構造や分子量を有するものと考えられる。しかしながら、緩衝材中での核種移行の性能評価の観点からは、放射性核種と有機物との相互作用として、以下の分類が可能である。

- 1) 不溶性の有機物による核種の収着
- 2) 緩衝材でろ過される可溶性有機物との錯形成
- 3) 緩衝材でろ過されない可溶性有機物との錯形成

1)は固相への収着であり、核種の移行を遅延する効果として作用する。2)と3)は、緩衝材である圧密ベントナイトの有するフィルトレーション効果によって分類される。すなわち、圧密ベントナイトは微細な間隙構造を有することにより、コロイド領域の大きさの粒子はろ過されることが実験的に確認されており[2]、2)のように可溶性の有機物が放射性核種と錯体を形成しても、圧密ベントナイトの間隙よりも大きなサイズの分子であれば、緩衝材中での移行は抑制されるものと思われる。したがって、緩衝材中での核種移行評価の観点からは、3)のように分子量が小さく、緩衝材の間隙を移行し得る可溶性有機物の影響を重視すればよいことが示唆される。

しかしながら、このような有機物についての緩衝材中での透過性については、これまでほとんど検討されておらず、どの程度の分子量を有する有機物が、地下水中から緩衝材に侵入したり、あるいは緩衝材内部で移行することが可能であるかの知見は得られていない。そこで本研究では、緩衝材中を移行する有機物の分子量を評価するために、圧密ベントナイト（ベントナイト／ケイ砂混合物）に合成高分子を透過させ、流出液を GPC(Gel Permeation Chromatography：ゲル浸透クロマトグラフィー) *1で分析することにより、透過有機物の分子量を評価した。

*1) ゲル浸透クロマトグラフィー（略称 GPC）：分子量測定手法の一つで、ゲルろ過を高速液体クロマトグラフィーに応用したもの。分析試料のうち、ゲルの孔より大きい分子はすばやく素通りして流出し、小さい分子は大きさに応じて孔内に拡散するために遅れて流出することを利用している。多孔質ゲルをカラムに詰め、大きさの異なる分子の混合物を溶媒に溶かして流すと、分子量の大きいものから順に流出するので、分子量分布、平均分子量を測定することができる。

2. 実験

2.1 透過有機物

土壌や地下水に含まれる腐植物質などの有機物は、分子量、元素組成、官能基組成などの性状が多様であり、サイトや採取時期に依存すると考えられる。本実験では平均分子量が既知の有機物として、合成高分子のポリアクリル酸を用いた。ポリアクリル酸は、フミン酸にも存在するカルボキシル基(-COOH)を側鎖にもつ、可溶性の直鎖状合成高分子である。したがって分子構造が明確であり、重合度によって分子量が規定される。また、フミン酸の挙動を模擬する物質として、錯体形成挙動の解明研究に用いられた例も見られる[3]。

本実験ではポリアクリル酸として、平均分子量の異なる3種類の市販品(Aldrich社製)を混合して用いた。それぞれの試薬は、下記の通りである。

- ・ポリアクリル酸(ナトリウム塩)：平均分子量 2,100 (粉末状態で市販)
- ・ポリアクリル酸(ナトリウム塩)：平均分子量 15,000 (ポリアクリル酸ナトリウム塩の35wt%水溶液として市販)
- ・ポリアクリル酸：平均分子量 450,000 (粉末状態で市販)

2.2 有機物水溶液の調製

平均分子量 2,100 のポリアクリル酸ナトリウム塩 4.9g、平均分子量 15,000 のポリアクリル酸ナトリウム塩 35wt%水溶液 14.0g、および平均分子量 450,000 のポリアクリル酸 3.8gを同一の蒸留水に溶解することにより、平均分子量の異なる3種類のポリアクリル酸の混合溶液を作製した。その後、溶液の液量を 750 mlとし、各平均分子量のポリアクリル酸の濃度を各々約 0.5%として調製した。

圧密ベントナイトの間隙水の pH は弱アルカリ性で平衡が保たれることが推測されていること[4]、および流出液の GPC 分析を実施するためには、使用する溶離液を弱アルカリ性とする必要があることより、本試験ではこの3種類のポリアクリル酸を混合した水溶液の pH を NaOH を用いて 9 とした。

2.3 透過試験の装置

透過試験は、黒澤らがコロイドの移行試験に用いた透水試験装置[2]を参考にして実施した。Fig.1 に装置の概略図を示す。

供試体である圧密ベントナイトは、ベントナイトとケイ砂を混合し、圧縮成形したものを用いた。ベントナイトとしては、クニゲル V1 (クニミネ工業製)を、またケイ砂には 3 号ケイ砂を使用した。また既存の報告[5]を参照して、供試体の配合率は、ベントナイト 70wt%およびケイ砂 30wt%とし、乾燥密度 1.6g/cm³に圧縮成形した。供試体のサイズは 50mm ϕ × 5mmH とした。

コンプレッサーで $6\text{kg}/\text{cm}^2$ に加圧することにより、まず蒸留水を圧密ベントナイトに通液して飽和を行った。その後、2.2で調製したポリアクリル酸水溶液を供試体に通液させ、試験を開始した。透過した液をアクリル製の受器に採取し、約1週間ごとに受器にたまった液量を秤量して、積算液量を算出した。また、おおよそ隔週ごとに採取したサンプルは、GPCによるポリアクリル酸の分子量分布測定に供した。

2.4 透過液の分子量分布の測定

供試体からの透過液をサンプリングし、GPCによって液中のポリアクリル酸の分子量分布を測定した。GPCの装置および分析条件は以下の通りである。

- ・装置 : ウォーターズ製 590 型高圧ポンプ
- ・カラム : 昭和電工社製 SB806M、SB803、SB802.5 を各一本接続して使用
- ・移動相 : 0.01M リン酸水素 2 ナトリウム水溶液 (pH9.3)
- ・流量 : $1\text{ ml}/\text{min}$
- ・検出器 : 昭和電工社製 SE-61 示差屈折率検出器
- ・温度 : 40°C
- ・注入量 : $100\ \mu\text{l}$

2.5 バッチ試験による有機物の緩衝材への収着性の確認

緩衝材中での有機物の移行を抑制する要因として、緩衝材の間隙構造に起因するフィルトレーション効果の他に、有機物の緩衝材への収着が考えられる。この収着の有無を確認するための補足試験として、バッチ式の収着試験を実施した。すなわち、平均分子量 2,100 のポリアクリル酸ナトリウム塩 4.9g を蒸留水に溶解して液量を 750 ml とし、pH を NaOH で 9 に調整して、収着試験用の溶液とした。

一方、固相の試料としては、クニゲル V1 とケイ砂 3 号を用いた。バッチ試験における液固比は $50\text{ ml}/\text{g}$ (固相 2g に対し、ポリアクリル酸を溶解した収着試験用溶液を 100 ml 添加。) および $500\text{ ml}/\text{g}$ (固相 0.2g に対し、ポリアクリル酸を溶解した収着試験用溶液を 100 ml 添加。) とし、固相を攪拌した後、室温で 2 週間放置した。固液分離として、蒸留水によるフィルター洗浄後、限外ろ過 (分画分子量; 10,000) を実施した。(この際、溶解しているポリアクリル酸を限外ろ過によって除去しないように、透過試験で使用したポリアクリル酸の中で、平均分子量が 10,000 より小さい、平均分子量 2,100 のものを使用した。)

ろ液中のポリアクリル酸の定量には、紫外・可視 (UV-VIS) 吸収スペクトル法を用いた。ポリアクリル酸は紫外領域に吸収波長を有する。UV-VIS の装置および分析条件は、以下の通りである。

- ・装置 : 日立製作所 U-3300 形分光光度計
- ・測定波長 : 195 nm

また、固相を加えないブランク試験も同時に実施し、ポリアクリル酸の容器器壁への収着や限外ろ過によるろ別の影響も確認した。

一方、バッチ式収着試験では固液が接触することにより、クニゲル V1 やケイ砂から UV-VIS において検出される成分が浸出することが考えられる。そこで、このような固相から浸出するバックグラウンドの影響を評価するために、NaOH で pH9 に調整した溶液（ポリアクリル酸の添加は行わない）を用いて、上述の収着試験と全く同様の試験操作を行い、限外ろ過後の浸出液中に含まれるバックグラウンドの量を定量した。収着試験で定量されたろ液中のポリアクリル酸の濃度から、バックグラウンドの濃度を差し引くことにより、正味のポリアクリル酸の濃度を算出した。

3. 結果

3.1 透過液中のポリアクリル酸の分子量分布の変化

本試験ではポリアクリル酸水溶液を、ベントナイトとケイ砂を混合した圧密ベントナイトに透過させたが、ベントナイト中には本来有機物が含まれており、そのうちの可溶性成分が溶出することが考えられる。この場合、可溶性有機物がポリアクリル酸の分子量分布測定を困難にすることが懸念される。金持らは、ベントナイト起源の可溶性有機物が核種移行に与える影響を把握することを目的として、バッチ法によるベントナイトの浸漬試験を行った。その結果、限外ろ過（分画分子量;10,000）を行ったろ液中には3～4 ppmの有機炭素濃度が確認された[6]。本透過試験では、各ポリアクリル酸を約0.5%(5,000ppm)の濃度に調製しており、透過試験の際に供試体としての圧密ベントナイトから溶出する可溶性有機物の量は、透過液中のポリアクリル酸の量に対して十分小さいと考えられるので、可溶性有機物の分子量分布測定への影響は顕著ではないと考えられる。

Fig. 2に供試体からの透過液の積算液量およびGPCで測定された分子量分布から算出される数平均分子量^{*2}の変化を示す。積算液量は時間に比例して増加していることがわかる。また、透過前のポリアクリル酸溶液には、平均分子量2,100、15,000および450,000のものが溶解しているが、透過試験開始当初は透過液中の数平均分子量は1,000以下であり、その後、積算液量の増加とともに、数平均分子量も増加している。これよりポリアクリル酸のうち、特に分子量の小さい成分が、供試体を透過しやすいことが確認された。

一方、各透過液のGPC測定で得られた分子量分布を、Fig. 3に重ねて示す。ここには、透過前の溶液（試験溶液そのまま）の分子量分布も併せて示す。また、Fig. 3における相対検出強度は、測定最大値を1として規格化している。ポリアクリル酸の分子量分布は、時間とともに相対強度が増加し、また分子量分布のピークの位置が高分子量側へシフトしていることを示している。2カ月（60日）経過時点では、分子量が数千程度のもは比較的破過しているが、数万程度のもは移行が抑制され、さらに数十万のポリアクリル酸については、ほとんど破過しないことが認められた。

※2) 平均分子量は、複数の異なった定義に基づく計算方法が提唱されているが、代表的なものは数平均分子量 M_n と、重量平均分子量 M_w である。

M_n 、 M_w は下記の計算によって求める。前者は全体の重量を総数で割った算術平均で、後者は個々の分子量の重み付き平均である。 M_w は少数の巨大分子が混入することによって、値が大きく変動するので、本文では数平均分子量 M_n を用いた。

$$M_n = \frac{\sum (M_i n_i)}{\sum n_i} \quad , \quad M_w = \frac{\sum (M_i^2 n_i)}{\sum (M_i n_i)}$$

ただし、 M_i ：分子 i の分子量、 n_i ：分子 i の個数

3.2 ポリアクリル酸の緩衝材への収着性の確認結果

ポリアクリル酸の緩衝材への収着性を確認するための、バッチ式収着試験の結果を Table 1 に示す。

Table 1. Experimental results of batch type sorption tests

	Solid phase	Liquid phase	Liquid/solid ratio ¹⁾ (mℓ/g)	Detected conc. (ppm)
Sorption tests of polyacrylic acid	Kunigel V1	0.5% of polyacrylic acid (NaOH aq. pH9)	50	5156
	Kunigel V1	0.5% of polyacrylic acid (NaOH aq. pH9)	500	4938
	Quartz sand	0.5% of polyacrylic acid (NaOH aq. pH9)	50	4916
	Quartz sand	0.5% of polyacrylic acid (NaOH aq. pH9)	500	4952
Background tests (Without polyacrylic acid)	Kunigel V1	NaOH aq. pH9	50	275
	Kunigel V1	NaOH aq. pH9	500	61
	Quartz sand	NaOH aq. pH9	50	32
	Quartz sand	NaOH aq. pH9	500	42

1) Liquid/solid ratio 50(mℓ/g) : Solid 2g was added to liquid 100 mℓ.

Liquid/solid ratio 500(mℓ/g) : Solid 0.2g was added to liquid 100 mℓ.

バックグラウンドとしての検出濃度は、金持らの報告におけるベントナイト浸漬試験で確認された有機炭素濃度[6]より高い値を示しているが、これはUV-VISではベントナイト中の可溶性の有機物をポリアクリル酸濃度として算出していること、および可溶性の有機物の他に、種々の浸出イオンについてもバックグラウンドとして検出しているためと考えられる。

同じ液固比で試験をしたものについては、ポリアクリル酸濃度の実測値からバックグラウンドの検出値を差し引くことによって、正味のポリアクリル酸濃度を求めることができる。Table 2 にブランク試験の結果と正味のポリアクリル酸濃度を示す。

Table 2. Experimental result of blank test and the net concentration of polyacrylic acid

Solid phase	Liquid/solid ratio (ml/g)	Detected conc. (ppm)
Blank test (Without solid phase)	-	4885
Kunigel V1	50	4881
Kunigel V1	500	4887
Quartz sand	50	4884
Quartz sand	500	4910

以上の結果より、ベントナイトおよびケイ砂のいずれについても、正味のポリアクリル酸の濃度はブランク試験での濃度とほぼ一致した。またバッチ試験での液固比の相違は、正味のポリアクリル酸濃度に影響を及ぼさないことがわかった。

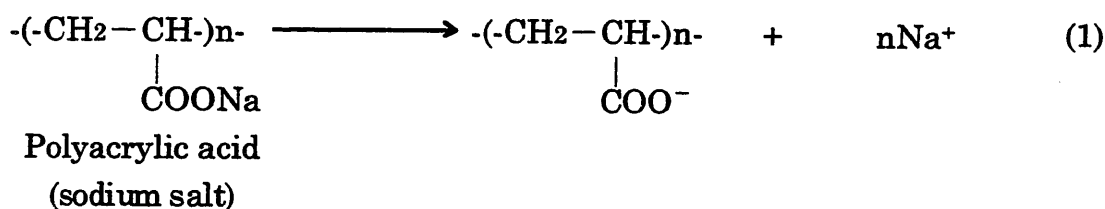
これらのことより、pH 9の液性条件ではポリアクリル酸（平均分子量 2,100）は、ベントナイトおよびケイ砂のいずれにも顕著な収着性を示さないことが確認された。

4. 考察

4.1 ポリアクリル酸の分子構造と緩衝材の間隙サイズの見積もり

ポリアクリル酸は(1)式に示すような、直鎖状の分子構造をもつ。また、単位構造の中に含まれるナトリウム置換したカルボキシル基-COONa は、アルカリ性の液中では解離して-COO⁻になるものと考えられる。3.2 のバッチ式収着試験の結果、ポリアクリル酸はベントナイトおよびケイ砂のいずれにも収着しなかったが、これはポリアクリル酸が陰イオンの形態をしているためと推定される。

バッチ試験では平均分子量 2,100 のポリアクリル酸のみを用いたが、より高分子量のポリアクリル酸についても、基本となる単位構造は同じであるため、ベントナイトやケイ砂への顕著な収着性は有していないと考えられる。



緩衝材中での有機物の移行を抑制する要因として、有機物の緩衝材への収着の他に、緩衝材の微細な間隙構造に起因するフィルトレーション効果が考えられる。前者についてはその影響がほとんど生じないことが確認されたので、3.1 の透過試験における高分子量成分のポリアクリル酸の移行の抑制は、主に後者のフィルトレーションに起因することが推定される。

圧密ベントナイト中をポリアクリル酸が透過するときに、Fig.4 のように、ベントナイト中のスメクタイトの層間を通過することが考えられる。本試験に用いた圧密ベントナイト(ケイ砂 30wt%含有、乾燥密度 1.6g/cm³)では、ベントナイトの有効粘土密度は 1.36g/cm³となる。ベントナイト(クニゲル V1)はスメクタイトを約 50wt%含有しており、また圧密ベントナイト中の全ての間隙がこのスメクタイトの層間に均一に分布すると仮定すると、平均として見積もられる層間の距離は 19Å 程度と推定される。[巻末添付資料参照：実際の圧密ベントナイトでは、水分子の層間への入り方が不均一であったり、あるいは粒子間にも間隙を生じることが予想されるので、層間や粒子間の大きさは複雑であると考えられる。]

一方、ポリアクリル酸は水溶液の pH などの条件に応じて、立体構造が変化することが知られている。酸性の条件ではカルボキシル基が解離しないので、分子鎖が糸だま状になるのに対し、アルカリ性の条件では解離したカルボキシル基どうしのイオン反発により、分子鎖が伸びた状態になる[7]。ポリアクリル酸の透過試験では、有機物水溶液の pH を 9 に調整したので、分子鎖は伸びた状態であると考えられる。ポリアクリル酸における原子間の各結合距離が 1~1.5Å [8]であることを考慮すると、分子鎖が伸びた状態であれば、ベントナイトの 19Å の層間を通り抜けることは可能であると考えられる。

本透過試験においても、分子量が数千程度のポリアクリル酸は圧密ベントナイト中を移

行することが確認された。しかし、分子量が大きい成分については移行が抑制されることより、ベントナイト中の間隙を透過しやすい直鎖状の分子構造を有する有機化合物であっても、分子量の大きい成分については、間隙への侵入が抑止されるフィルトレーション効果が期待できるものと考えられる。

4.2 天然に存在する有機物についてのフィルトレーション効果

深地層地下水に含まれる腐植物質の大部分は、分子量が10,000以下の有機物で占められると考えられており[1]、したがってこれらの有機物の分子量を、塩基性下でのポリアクリル酸のような単純な直鎖状高分子として換算すると、緩衝材中で移行しやすいと判断される。

しかしながら、天然地下水中に存在するフミン酸などの有機物は、一般的には分子中に枝分かれをもち、複雑な分子構造を有している。ベントナイトから溶出する可溶性有機物に関しても、ポリアクリル酸のように均一な官能基分布を持つ、単純な直鎖状有機物であるとは考えにくい。これらの処分環境下で実際に想定される有機物については、枝分かれ構造や官能基を有するため、ポリアクリル酸よりも緩衝材の間隙での移行が抑止されやすく、したがってフィルトレーションによる遅延が起りやすいと考えられる。

このように緩衝材のフィルトレーション効果は、有機物の緩衝材内部での移行を抑止する主要なメカニズムであるが、これは有機物分子の分子量だけではなく、その分子の立体構造によっても影響を受けると推測される。今後、フミン酸のような複雑な分子構造を有する天然有機物について、ベントナイト中の透過挙動を検討する必要がある。

5. まとめ

ベントナイト（クニゲル V1）にケイ砂を 30wt%混合し、乾燥密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ に圧縮成形した。平均分子量 2,100、15,000 および 450,000 の各ポリアクリル酸を混合した有機物水溶液を調製し、この圧密ベントナイトに対し透過させた。この透過液中のポリアクリル酸の分子量分布を GPC で測定した。その結果、分子量が数千程度のものについては比較的緩衝材を透過しやすいが、数万程度のものは移行が抑制され、さらに数十万のポリアクリル酸については、ほとんど破過しないことが認められた。ポリアクリル酸はベントナイトやケイ砂には収着しないことがバッチ試験により確認され、この圧密ベントナイト中での移行の抑制は微細な間隙構造に起因するフィルトレーション効果によるものと推定された。

参考文献

- [1] 長尾誠也(1995)：地下水に存在する腐植物質の特徴と TRU 元素との錯体形成能，放射性廃棄物研究，Vol.1, No.2, pp.231-242.
- [2] Kurosawa, S., Yui, M. and Yoshikawa, H. (1997): Experimental study of colloid filtration by compacted bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.465, Materials Research Society, pp.963-970.
- [3] 窪田卓見、朽山修、山崎浩道、佐藤信晴(1996)：ポリアクリル酸とネプツニウム(V)の相互作用，放射性廃棄物研究，Vol.3, No.1, pp.63-70.
- [4] Sasaki, Y., Shibata, M., Yui, M. and Ishikawa, H. (1995): Experimental studies on the interaction of groundwater with bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.353, Materials Research Society, pp.337-344.
- [5] 動力炉・核燃料開発事業団(1998)：地層処分研究開発第2次取りまとめ第1ドラフト，PNC TN1412 98-013.
- [6] 金持真理子、佐藤治夫(1998)：圧縮ベントナイトを通過できるベントナイト起源の可溶性有機炭素の定量，PNC TN8410 98-102.
- [7] 日本分析化学会編(1995)：高分子分析ハンドブック，pp.1094-1099，紀伊国屋書店.
- [8] (例えば) 田中豊助、廣瀬正克(1980)：有機化学—その発展と基本—，pp.20-21，内田老鶴園新社.

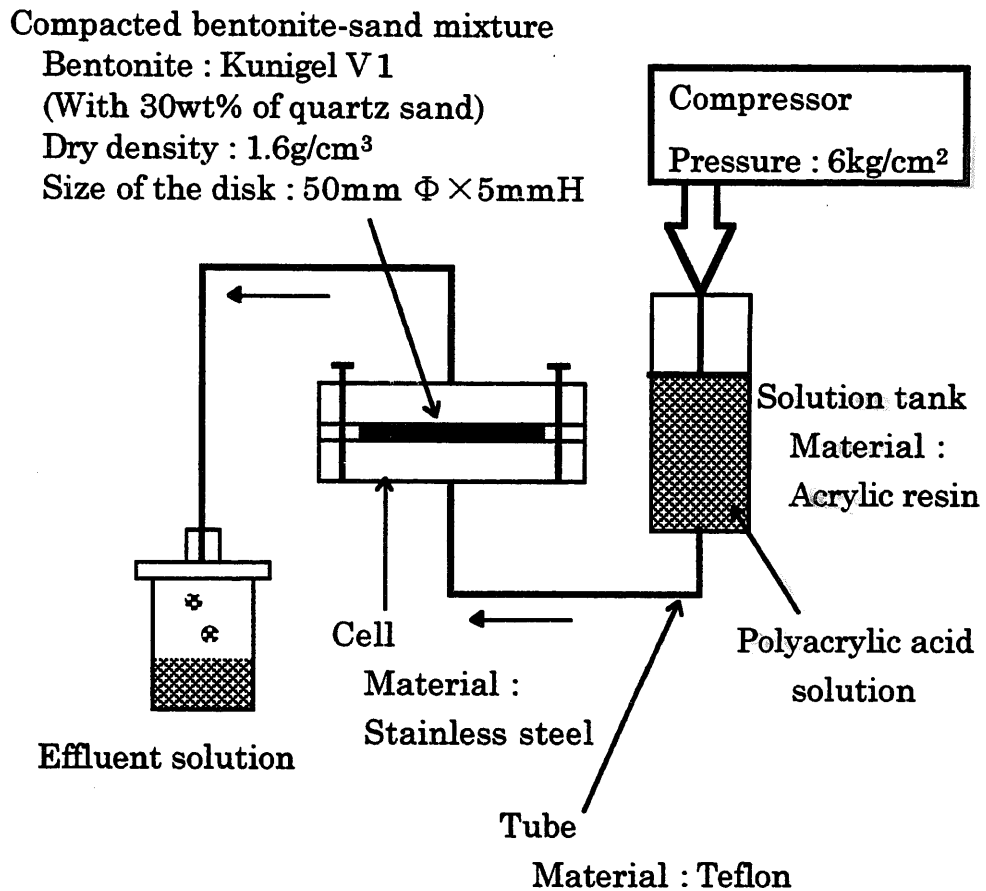


Fig. 1 Apparatus of the filtration experiment of polyacrylic acid through a compacted bentonite

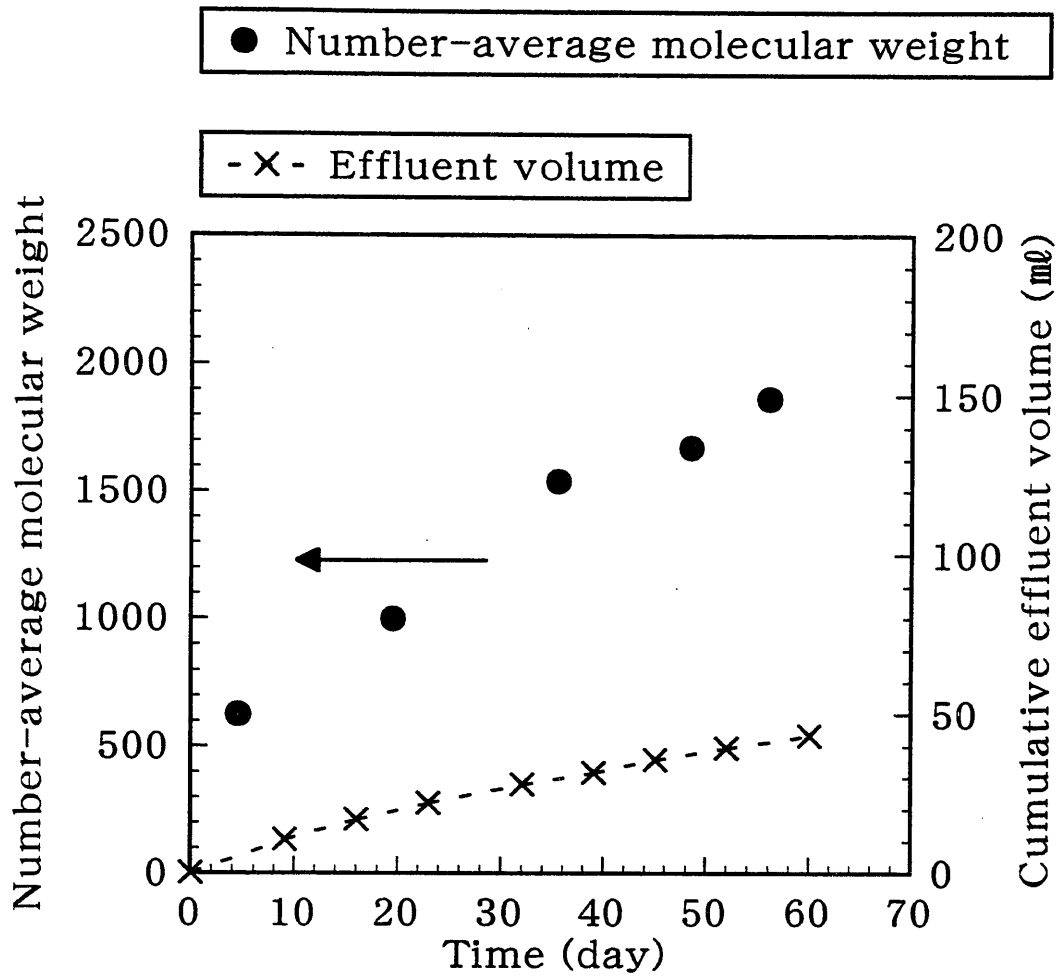


Fig.2 Variation of number-average molecular weight of polyacrylic acid in the effluent solution during the filtration test through a compacted bentonite

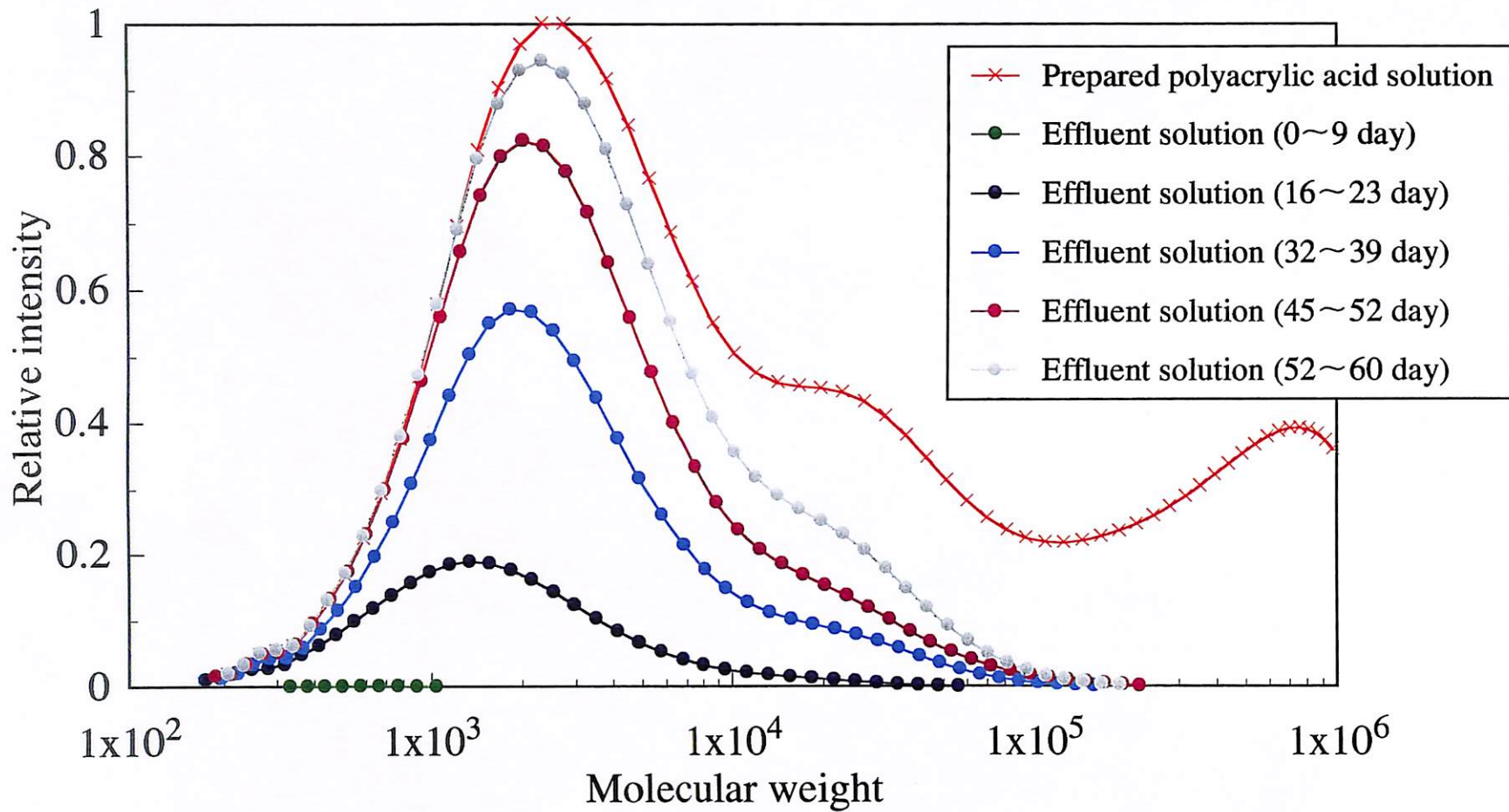


Fig.3 Molecular weight distributions of polyacrylic acid in the effluent solution

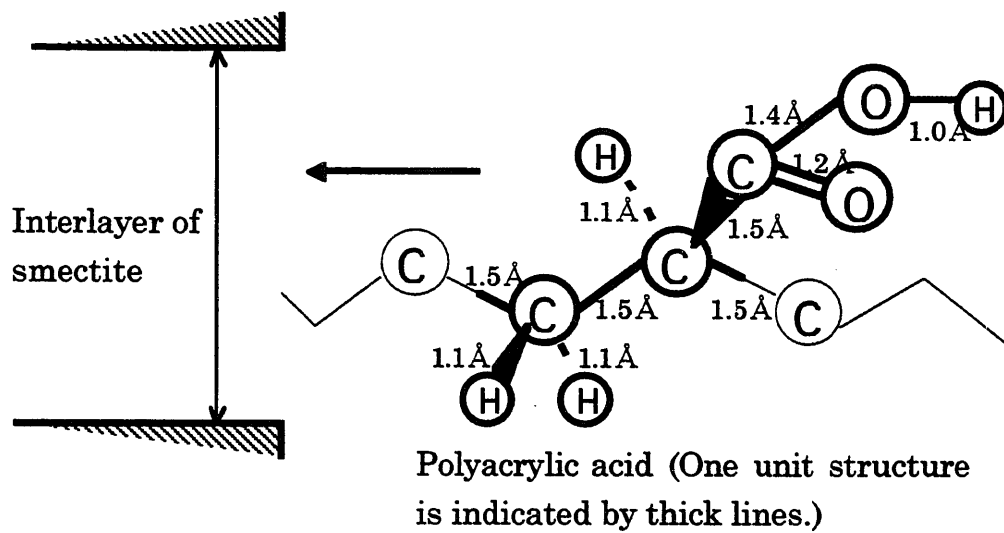


Fig.4 Schematic view of the transport of polyacrylic acid through a interlayer of smectite

添付資料

緩衝材中のベントナイトの層間距離の見積もり

緩衝材中のベントナイトの層間距離の見積もり

1. 緩衝材中のクニゲルV1部分の有効粘土密度の算出

ケイ砂は粒子中に間隙を有さず、また粒子間にも間隙はないものとする。
したがって、緩衝材中の間隙は全てベントナイト（クニゲルV1）部分に存在するものと仮定する。
また、ベントナイト（クニゲルV1）及びケイ砂の真密度は、ともに2.7g/cm³であるとする。

本見積もりでは、緩衝材のケイ砂の配合率は30wt%、乾燥密度は1.6g/cm³である。

緩衝材の乾燥密度	ρ	1.6 g/cm ³
ケイ砂の真比重	$\rho 1$	2.7 g/cm ³
ケイ砂配合率	$a 1$	0.3
クニゲルV1の真比重	$\rho 2$	2.7 g/cm ³
クニゲルV1 配合率	$1-a 1$	0.7

上記の値を用いることにより、緩衝材中のクニゲルV1部分の体積割合、及びクニゲルV1部分での有効粘土密度を算出できる。

クニゲルV1部分の体積割合	ϵb	$= 1 - (\rho a 1 / \rho 1)$	0.82
クニゲルV1部分での有効粘土密度	ρb	$= \rho (1-a 1) / \epsilon b$	1.36 g/cm ³

2. クニゲルV1中のスメクタイト部分の有効粘土密度の算出

クニゲルV1はスメクタイトをおよそ50wt%含有しており、その他にも石英／玉髄や長石類を含有している。
1.と同様に、スメクタイト以外の鉱物は粒子中に間隙を有さず、また粒子間にも間隙は存在しないものと仮定する。
よって、クニゲルV1中の間隙は全て約50wt%含有しているスメクタイト部分に存在するものとする。
また、クニゲルV1中のスメクタイト及びその他の鉱物の真密度は、いずれも2.7g/cm³であると仮定する。

クニゲルV1部分での有効粘土密度	ρb	1.36 g/cm ³
スメクタイト以外の鉱物の真比重	$\rho 2$	2.7 g/cm ³
スメクタイト以外の鉱物の混合率	$1-a 2$	0.5
スメクタイトの真比重	$\rho 3$	2.7 g/cm ³
スメクタイトの混合率	$a 2$	0.5

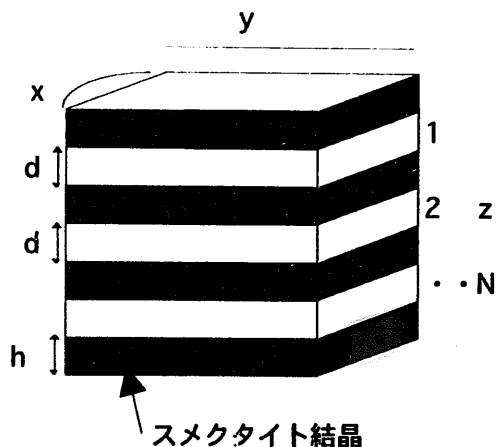
上記の値を用いることにより、クニゲルV1中のスメクタイト部分の体積割合、及びスメクタイト部分での有効粘土密度を算出できる。

スメクタイト部分の体積割合	ϵm	$=1-(\rho b(1-a^2)/\rho 2)$	0.75
スメクタイト部分での有効粘土密度	ρm	$=\rho b a^2/\epsilon m$	0.91 g/cm ³

また、スメクタイト部分での有効粘土密度から、スメクタイト部分での間隙率が算出される。

スメクタイト部分での間隙率	ϵ	$=(\rho 3-\rho m)/\rho 3$	0.66
---------------	------------	---------------------------	------

3. スメクタイト部分における層間距離の算出



スメクタイト部分について、模式的に左図のような結晶構造を考える。

1 辺の長さがそれぞれx, y, Z (cm)である結晶を想定する

また、スメクタイト結晶の層間距離をd (cm)とし、N個の層間が存在するとする。

また、スメクタイトの比表面積をSaとすると、

$$2Nxy = Sa \rho m xyz$$

及び

$$\epsilon = (xy N d)/xyz$$

の関係がある。

スメクタイトの比表面積	Sa	7.6E+06 cm ² /g	[1]
-------------	----	----------------------------	-----

スメクタイト結晶間の層間距離	d	$=(2 \epsilon)/(Sa \rho m)$	1.9E-07 cm 1.9E+01 ナンゴストロム
----------------	---	-----------------------------	-------------------------------

但しこの見積もりは、全ての空隙をスメクタイトの層間で均等に割り振った結果である。

実際の緩衝材では、水分子の層間へのはいり方が不均一であったり、あるいは粒子間に空隙が生じることが予想されるので、このように単純に層間距離を規定することはできない。

【追記】

上記の結果から、さらに以下の見積もりが得られる。

スメクタイトの1枚の層の厚さをh (cm)とすると、

$$(h + d)N = z$$

また、

$$\varepsilon = (Nd)/z$$

である。

スメクタイトの1層の厚さ $h = (d/\varepsilon) - d$

$9.7E-08 \text{ cm}$ $9.7E+00 \text{ オングストロム}$

XRD分析による底面間隔の測定では、1層の厚さはおよそ10オングストロムと求められており、本見積もりの結果とほぼ一致している [2]。

【参考文献】

[1] Kato, H., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H. and Sato, H. (1995) : Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.353, Materials Research Society, pp.277-284.

[2] (例えば) 白水晴雄 (1991) : 粘土鉱物学, pp.11-35., 朝倉書店