

循環型透過拡散試験システムの製作と 透過拡散試験方法の改良

(技術報告)

2002年3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, 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

循環型透過拡散試験システムの製作と透過拡散試験方法の改良

(技術報告)

鈴木 覚, 佐藤治夫

要旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分における多重バリアシステムの性能評価を目的として、ベントナイトの透過拡散試験により様々な核種の実効拡散係数が取得されている。最近、従来から機構内で行われている方法（非循環型透過拡散試験システム）で、陽イオン（セシウムとストロンチウム）の透過拡散試験を行ったところ、既存の研究結果と全く異なる結果が得られることがわかった。この原因として、透過拡散試験システムの違いが考えられるため、新たに循環型透過拡散試験システムを製作し、拡散試験結果と試験方法の関係について検討した。従来の非循環型と循環型透過拡散試験システムの両方でベントナイトの拡散試験を行ったところ、ストロンチウムの実効拡散係数と塩濃度の関係および拡散係数の絶対値が、試験システムにより全く異なることが明らかになった。現状では、境界条件をより精密に制御できるという点から、循環型透過拡散試験システムの方が正しい結果を与えていると考えられる。また、循環型透過拡散試験システムにおいては、拡散セルと貯留容器が分離しているという利点を生かして、境界条件の制御方法の改良と、温度制御下での拡散係数の取得方法を提案した。

Development of the flow-through diffusion system and improvements of
the experimental methods

S.Suzuki and H. Sato

abstract

For a safety assessment of the high-level radioactive waste disposal, effective diffusion coefficients (D_e) of radionuclides in bentonite have been accumulated by the through-diffusion method. It has been found recently that experimental results on D_e s for several cations (cesium and strontium) by the fairly standard experimental method in JNC differ from those previously reported in several papers. Discrepancy can be considered to be due to different design of diffusion cell and system. In order to confirm influences of the experimental design on cation diffusivities in bentonite, a flow-through diffusion system was developed and several diffusion experiments were conducted. As a result, magnitude of D_e and its salinity dependence were relatively different between the standard and flow-through diffusion system. Since the latter system can control boundary conditions of the experiment more strictly than the standard method, we can conclude that the flow-through diffusion system provide correct results. In addition, we apply this flow-through diffusion system to a modification of controlling boundary condition during the experiment and to the diffusion experiment under controlled temperature.

Radiochemistry group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and
Fuel Cycle Research Center

目次

1. はじめに.....	1
2. 循環型拡散試験システムの製作.....	4
2.1. 拡散試験システムの構成.....	4
2.2. 循環型透過拡散試験システムによる拡散試験方法.....	5
3. 循環型および非循環型透過拡散試験システムによる S_r の試験結果の比較	5
4. 循環型透過拡散試験システムによる透過拡散試験法の改良	7
4.1. 境界条件の制御方法の改良	7
4.2. 温度制御下における実効拡散係数の取得方法.....	8
5. おわりに.....	9
参考文献.....	11
付録.....	27

图表目次

Table 1 Experimental conditions of the through-diffusion experiment by the flow-through diffusion system	13
Table 2 Effective diffusion coefficients for both diffusion system	13
Fig. 1 Through-diffusion cell	14
Fig. 2 Results of numerical diffusion simulation on the basis of Fick's 2nd law.....	15
Fig. 3 Examples for the flow-through diffusion system	16
Fig. 4 The flow-through diffusion system developed in this study	17
Fig. 5 A typical diffusion cell	18
Fig. 6 Schematic illustration of mass transport in diffusion cell.....	19
Fig. 7 Experimental procedure of the flow-through diffusion experiment.....	20
Fig. 8 A typical flow-system of three diffusion cells for saturation of bentonite with aqueous solution.....	21
Fig. 9 Break-through curves of Sr under salinity conditions of 0.05 and 0.5 M	22
Fig. 10 Concentration in L-reservoir plotted with time and a calculated break-through curve.	23
Fig. 11 A flow-diagram of exchanging solution bottles to maintain boundary conditions during a diffusion experiment.	24
Fig. 12 A typical photograph of the flow-through diffusion system at elevated temperature.	25
Fig. 13 ΔT plotted as a function of the control volume of tube-pump SMP-21S.....	26

1.はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における多重バリアシステムの性能評価を目的として、ベントナイトの透過拡散試験により様々な核種の実効拡散係数が取得されている（核燃料サイクル開発機構，1999；以下，JNC, 1999）。透過拡散試験法は，板状の供試体を，単位時間，単位面積あたりに拡散により透過した物質量，すなわち拡散フラックスから，拡散係数を決定する方法である。これまで，天然岩石等の実効拡散係数を求めるために Fig. 1a に示す拡散セルが使用されてきた（例えば，Skagius and Neretnieks, 1986）。拡散セルは，供試体の両側に2つの容器（H, L）が設置されている。拡散試験開始時には，H容器には拡散物質を高濃度に含む溶液が，L容器にはそれを含まない溶液が入っており，それぞれの溶液は供試体と直接または間接的に接触している。実験開始後，時間の経過と共に，H容器から拡散物質が溶液—供試体界面から供試体内部に拡散し，やがて，供試体の端面に達し，L容器内に浸出する(Fig.2a)。したがって，L容器内の濃度は時間と共に徐々に増加する(Fig. 2b)。拡散試験では，供試体と溶液を接触させた瞬間を開始時刻として，任意時間毎にL容器から試料を採取し，拡散物質の濃度を測定する。時刻 t までに供試体を透過した物質量(積算透過量)は，次式に従い濃度 $C_L(t)$ [arbitrary unit]から計算することができる。

$$Q(t) = \frac{C_L(t)V}{A} \quad (1)$$

ここで， V はL容器内の溶液体積 [m^3]で， A は供試体透過断面積 [m^2]である。拡散フラックス J は，次式により与えられる。

$$J = \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (2)$$

フィックの第一法則によれば，拡散フラックスと供試体内部の濃度勾配は次式のように関係づけられる。

$$J = -D_e \frac{\partial C_p}{\partial x} \quad (3)$$

ここで、 C_p は供試体間隙水中の溶質濃度、 D_e は実効拡散係数で、拡散物質や拡散媒体により変化するが、溶質濃度や時間には依存しないと仮定する。濃度勾配と拡散フラックスが与えられれば、拡散係数 D_e を決定することができる。

フィックの第二法則に基づいた透過拡散の数値シミュレーション（差分法）により拡散試験と解析の関係を示す。拡散試験開始当初は、濃度勾配は位置 x により異なるため、供試体内部の拡散フラックスも位置により異なる。例えば、Fig. 2a ($t = t_2$)に示すように、H 容器側の溶液—供試体界面と L 容器側のそれでは、濃度勾配が異なると考えられる。一般に、透過拡散試験の途中では、供試体内部の濃度勾配を知ることができないので、式(2)に従い拡散フラックスを求めたとしても、拡散係数を得るまでには至らない。しかし、次のような境界条件のもとでは、

$$\begin{aligned} C_p^H, C_p^L &= \text{const.}; t \geq 0 \\ C_p^H &\gg C_p^L \end{aligned} \quad (4)$$

時間が十分経過すると、供試体内部の濃度勾配は位置に依らず一定になる (Fig. 2a; $t = t_3$)。

ここで、 C_p^H 、 C_p^L はそれぞれ供試体端部の間隙水中の溶質濃度である。また、式(2)より拡散フラックスも一定となる (Fig. 2b)。このような状態を拡散の定常状態と呼ぶ。定常状態において濃度勾配は、

$$\frac{\partial C_p}{\partial x} \approx -\frac{C_H}{l} \quad (5)$$

と表すことができ、式(3)に代入することにより実効拡散係数を得る。ただし、 l は供試体の厚さであり、また、 $C_p^H = C_H$ (C_H : 高濃度側貯留容器内の溶質濃度)であることを仮定した。

上記のような透過試験法は圧縮ベントナイト中の実効拡散係数の取得にも多く適用されている (Muurinen et al., 1987; 1989; Oscarson, 1994, Choi and Oscarson, 1996; Eriksen and Jansson, 1996; Sato, 1998; 2000; 鈴木, 佐藤, 2002)。著者らはこれまで、圧縮ベントナイト中における Sr, I および HDO の実効拡散係数の塩濃度依存性について研究を進めてきた (鈴木, 佐藤, 2002)。陰イオンである、ヨウ化物イオンについては、実効拡散係数が塩濃度とともに増加しており、既存の研

究結果と調和的な塩濃度依存性を示していた。一方、陽イオンであるストロンチウムについても、実効拡散係数は塩濃度と共に増加する傾向があったが、この傾向はすでに Muurinen et al. (1987)より報告されている傾向とは全く異なっていた。同様の傾向がセシウムについても得られており、機構内で行われた拡散試験の結果は、Muurinen et al. (1987) や Eriksen and Jansson (1996)と全く異なっていた(黒澤, 私信)。

このような拡散試験の結果が異なる原因としては、拡散媒体であるベントナイトや拡散物質の種類などが挙げられる。ところが、Muurinen et al. (1987)と同じ産地のベントナイトおよび乾燥密度で、拡散試験を行ったとしても、拡散係数の絶対値が最大で2桁も異なり、塩濃度依存性も全く正反対になった(鈴木, 佐藤, 2002)。また、Sr および Cs のどちらでも従来研究と異なる結果が得られている。これら以外の原因としては、拡散試験方法の違いが挙げられる。Fig. 3 に Muurinen et al. (1987) および Eriksen and Jansson (1996) で使用された拡散試験セルの模式図を示す。どちらの試験セルについても、溶液貯留容器が拡散媒体を含む試料フォルダーと分離されており、溶液はポンプにより拡散媒体側面を循環している。一方、鈴木, 佐藤(2002)をはじめとして、これまで機構内では、Fig. 1b に示すような溶液貯留槽と試料フォルダーが一体となった拡散セルを使用して透過拡散試験が行われてきた。以下では、Fig. 3 に示したような拡散試験セル、溶液貯留容器、ポンプ一式を循環型拡散試験システムと呼ぶことにする。これに対して、Fig. 1 に示した拡散試験セルを非循環型拡散試験システムと呼ぶことにする。これまでのところ、“陽イオン(ストロンチウム, セシウム)の実効拡散係数が塩濃度(イオン強度)の増加に伴い減少する”という現象は、循環型拡散試験システムを使用した研究のみから得られており (Muurinen et al., 1987; Eriksen and Jansson, 1996), 一方, その逆の傾向は, 非循環型拡散試験システムを使用した研究でしか得られていない(鈴木, 佐藤, 2002)。しかしながら、陽イオンの実効拡散係数の塩濃度依存性に関する研究は少なく、これらの現象の違いが拡散試験方法によるものなのかどうか判断することができない。

そこで、拡散試験方法と実効拡散係数の塩濃度依存性の関係を明らかにすることを目的として、循環型拡散試験システムを製作し、透過拡散試験を行った。これまで、同じ試験条件において、両

方の拡散試験システムを使用して実効拡散係数を比較した研究はない。本システムの製作に伴い、以下の3点について拡散試験を改良することができた。

- (1) 拡散試験における境界条件の精密な制御が可能となった。
- (2) 温度制御下における透過拡散試験の実施が可能となった。
- (3) フィルター内の濃度分布補正がなくなり、それに伴いフィルターの拡散試験が不要となった。

2. 循環型拡散試験システムの製作

2.1. 拡散試験システムの構成

Fig. 4 に本報告で製作した循環型透過拡散試験システムの外観写真と構成図を示す。Fig. 4aのシステムでは、1つのポンプ(4本のチューブで同時に送液が可能)で2種類の拡散試験を行っているが、基本的なシステムの構成は、Muurinen et al. (1987)等と同じである。2つの溶液貯留容器は拡散媒体を含む試料フォルダーと分離され、溶液貯留容器と試料フォルダーは、プラスチックチューブ(シリコン, PTFE チューブ)で接続されている。溶液貯留容器はアクリル製で、拡散源として拡散物質を溶解させた試験溶液を含む高濃度側貯留容器(H-reservoir)、および、拡散媒体を透過した拡散物質の量を定量するための低濃度側貯留容器(L-reservoir)の2種類の貯留容器で構成される。貯留容器の容積は、現在は100 ml または500 ml が選択可能であるが、これ以外の容積については、試験条件を考えて変更すればよい。貯留容器内の試験溶液は、チューブポンプにより、拡散媒体の高濃度側および低濃度側の側面をそれぞれ独立に循環する。

Fig. 5 に試料フォルダーを含む拡散セルの外観写真および模式断面図を示す。試料フォルダーはアクリル製で、中央に拡散媒体の試料室があり、その両側に貯留容器との接続部を含むフィルターフォルダーが設置されている。フィルターフォルダーと試料室はボルト止めされている。フィルターには、ポリプロピレン製多孔質フィルターを使用しているが、含水膨潤時にベントナイトが流

出するのを防ぐために、試料室とプラスチックフィルターの間にメンブランフィルター(φ25 mm x 0.1 mm, 孔径 0.22 μm:MILLIPORE, Cat. No. GVWP04700)を設置している。

試料溶液は、拡散セル下部に設置された溶液注入口よりプラスチックフィルターに注入され、フィルター内部を通過して上部の溶液排出口から溶液貯留容器に戻る。試料溶液の循環中に、高濃度側では溶液内から拡散物質が、メンブランフィルターを透過してベントナイト試料断面に供給され、一方、低濃度側では、ベントナイト試料からメンブランフィルターを通して、拡散物質が試料溶液内に供給される(Fig. 6)。

2.2. 循環型透過拡散試験システムによる拡散試験方法

Fig. 7 に循環型透過拡散試験システムによる透過拡散試験方法のフロー図を示す。最初に、ベントナイトを成型し、試料フォルダーに設置した後、拡散セルを組み立てる。ベントナイトを飽和含水させるために、含水専用のフローラインを組み立て(Fig. 8)、拡散物質を含まない試験溶液をフィルター内に循環させる。含水期間は、圧縮ベントナイトの乾燥密度や試料の厚さにもよるが、最初に1~2 週間程度、試験溶液を循環させた後、循環システムから拡散セルを取り外し、圧力-50 kg/m²の低圧容器に1週間以上静置する。

含水が終了した拡散セルを試験システムのフローラインに組み込む。高濃度側貯留容器に拡散物質を入れない状態でポンプを始動させ、溶液が循環することや、チューブ接合部から漏れがないことを確認する。確認後、ポンプを一度停止させ、高濃度側貯留容器に拡散物質を投入し、容器内の溶液が均質に混合するようにボトルを振とうした後、数時間静置する。その後、ポンプを始動させ、実験開始する。定期的に低濃度側および高濃度側貯留容器より試料を採取し、拡散物質を定量する。

3. 循環型および非循環型透過拡散試験システムによる Sr の試験結果の比較

拡散試験システムによる実験結果の違いを確認するために、循環型透過拡散試験システムによりストロンチウムの透過拡散試験を行った。試験条件は、鈴木、佐藤(2002)の条件と全く同じである (Table 1)。なお、非循環型透過拡散試験システムの結果は、鈴木、佐藤 (2002)の結果を引用した。Fig. 9に、それぞれの試験方法による破過曲線の塩濃度依存性を示す。非循環型透過拡散試験システムを使用した場合、積算透過量は、十分時間が経過した時点では時間に対して直線的に増加する。その直線の傾きは、塩濃度が高いほど大きい。一連の実験に要した時間は2ヶ月から8ヶ月程度であった。実験終了時の低濃度側容器内の Sr 濃度は、高濃度側容器内のその 5-30%程度であった。一方、循環型透過拡散システムを使用した場合、前述の例と同様に時間に対して増加するが、十分時間が経過した時点での傾きは塩濃度が高いほど小さい。また、塩濃度が 0.05 M の条件では、実験開始後 2.7×10^6 s 経過したところから、積算透過量の増加率が小さくなった。さらに、実験開始後 3.7×10^6 s (43 日) 経過した時点で、低濃度側の貯留容器内の Sr 濃度が、高濃度側の貯留容器内のそれとほぼ等しくなった。

このように、全く同一の実験条件で透過拡散試験を行ったが、拡散試験システムにより全く違う結果が得られた。拡散フラックスより求めた実効拡散係数を比較すると、異なる拡散システムの間で、拡散係数の塩濃度依存性が異なるだけでなく、絶対値も1桁～2桁も異なる^{*注1} (Table 2)。また、循環型システムによる拡散フラックスの塩濃度依存性は、Muurinenn et al. (1987)の実効拡散係数の塩濃度依存性を支持しており、鈴木、佐藤(2002)の結果が、Muurinenn et al. (1987)と異なった原因は、拡散試験システムの違いにあると考えることができる。

このような結果の違いが生じた原因についてはまだ明らかではないが、境界条件がより厳密にコントロールされているという点から、循環型透過拡散試験システムで取得された結果の方がより正しいと考えられる。非循環型透過拡散試験システムでは、ベントナイト供試体両端の濃度 (差) を直接測定または制御できないため、フィルター内部に生じる濃度勾配を後から補正して、拡散係数を導出している (鈴木、佐藤, 2002)。濃度勾配の導出は、定常状態の拡散フラックスが供試体、フィルター内で一定であると仮定して求められている。Lehikoinen (1999)

は、数値解析的にフィルターを含む拡散セル内の溶質濃度の分布を計算し、フィルター内部の濃度分布がベントナイト中の拡散過程や拡散フラックスの導出に影響を与えることを報告している。また、Eriksen and Jansson (1996)は、「Cs⁺や Sr²⁺のような収着性の拡散物質では、その得られる拡散係数が拡散セルに存在するフィルターの影響を強く受ける」と記述しており、フィルター内の濃度分布の補正が容易ではないことを示している (Eriksen, 私信)。これに対し、循環型透過拡散試験システムでは、フィルター内に溶液を直接循環させるため、フィルターの存在は解析上無視でき、フィルター内の濃度分布による補正も必要がない (付録)。このように、循環型透過拡散システムを利用することで、フィルターの問題のような既存の技術的な問題を解決することが可能である。

4. 循環型透過拡散試験システムによる透過拡散試験法の改良

循環型透過拡散試験システムは、拡散セルと溶液貯留容器が分離されているため、従来の一体型の拡散セルに比べ、拡散試験システムの組み合わせの変更や拡散試験条件の制御が容易であるという利点がある。このような、循環型透過拡散試験システムの長所を生かして、2種類の透過拡散試験法を提案する。

4.1. 境界条件の制御方法の改良

ストロンチウムの透過拡散試験では、低濃度貯留容器内の溶質濃度が、1ヶ月程度という短期間で急激に上昇した。その結果、 $C_p^H \gg C_p^L$ という境界条件を保ちながら、拡散の定常状態を作り出すことが困難であった。そこで、一定期間毎に貯留容器内の溶液を交換することで、境界条件をコントロールする方法を考案した (Fig. 10)。試験を開始すると、やがて時間と共に低濃度側貯留容器内の溶質濃度が増加する。溶質濃度があらかじめ設定された限界濃度に達したら、低濃度側容器内の溶液を拡散物質を含まない溶液と交換し、溶質濃度を0にする。このような制御方法では濃

度の時間変化はノコギリ歯状になる (Fig.10). Fig. 10 の例では, 限界濃度を高濃度貯留容器中の溶質濃度の 5%程度に設定した. 溶液を交換してから, 限界濃度に達するまでを1期間とし, n 回目の溶液交換時の溶質濃度を C_n とすると積算透過量は, 次式で表される.

$$Q(t) = \frac{V}{A} \left(C_L(t) + \sum_{n=1}^m C_{n-1} \right); C_0=0$$

ここで, $C_L(t)$ は時刻 t における低濃度貯留容器内の溶質濃度[mol/L]で, V および A は溶液体積[L]および試料断面積[m²]である. ただし, 溶液体積は変化しないように制御すると仮定した. この制御方法では, 積算透過量を計算するために溶液交換時の溶質濃度が必要不可欠である. 一方, 高濃度容器内では時間と共に溶質濃度が減少する. こちらも, 溶質濃度が限界濃度 (例えば, 初期濃度の 90%)に達した時点で容器内の溶液を全部交換するか, 必要な量を追加する. なお, 容器交換作業のフロー図例を Fig. 11 に示す. 以上で挙げた境界条件の制御方法は, 従来 Fig. 1b に示した非循環型の拡散セルでも可能である. しかし, 循環型透過拡散試験システムでは, 貯留容器を交換するだけでよいため, 一体型に比べ簡単に短時間で作業が可能である.

4.2. 温度制御下における実効拡散係数の取得方法

核燃料サイクル開発機構 (1999)の性能評価では, 地層処分施設周辺の温度は約 60°Cと設定されている. しかし, この温度条件で透過拡散試験が行われた例はほとんどなく, 有効な試験方法の開発が求められていた. そこで, 以下では, 循環型透過拡散試験システムにより温度制御下で透過拡散試験を行う方法を提案する. なお, 過去に Pusch et al. (1988)が同様な手法で 90°Cで試験を試みている例がある.

一体型の拡散セルで, 温度60°Cの条件下で透過拡散試験を行うことを考える. 恒温槽に拡散セルを入れ実験を開始する. 通常の恒温槽であれば, 一定期間経過後に試料を採取する際, 拡

散セルを恒温槽の外に取り出すため、試料の温度は低下する。溶液をサンプリングし希釈するためには、ピペットで試料溶液を採取するが、溶液の温度が室温より高いので希釈率が不明になる。このように、温度制御下の透過拡散試験を一体型の拡散セルを使用して行う場合、サンプリングによる温度の揺らぎが大きく、溶液の試料採取も困難である。

そこで、循環型透過拡散試験システムを使用して、上述の拡散試験を行うことを考える。試験では、拡散媒体の温度を一定に保ちつつ、サンプリング時の溶液の温度を室温に保たなければならない。そこで、Fig. 12 に示すように、拡散セル本体だけを恒温槽内に設置し、貯留容器を外部に設置し、溶液だけをポンプで循環させることで、この条件を達成することに成功した。

溶液を循環させる際、貯留容器内の溶液の温度は拡散セルの温度よりも低いので、溶液がチューブ内を流れている間に設定温度まで熱せられるように、溶液流量は十分に遅くしなければならない。溶液流量と試料温度の低下の関係を調べるために、模擬試料（シリコンゴム）で温度制御性能試験を行った。この試験では、拡散セルの試料フォルダーに模擬試料（シリコンゴム）を充填し、その中心部に K 型熱電対を挿入して、所定の流量（流量調整つまみで調整）でイオン交換水を循環させながら温度を測定する。まず、恒温槽の温度を 60°C に設定し、水を循環させない状態で、模擬試料の温度を測定し、基準温度とする。次に、流量調整つまみを変更し、10 分以上連続して温度が一定になった時点で温度を測定する。Fig. 13 にチューブポンプ（EYELA:SMP21S）の流量調整つまみ位置（1~10）と基準温度（59°C）と試料温度の差の関係を表す。つまみ位置が 2 以下（約 25 ml/h 以下*^{注2}）であれば、試料温度は基準温度と等しくなるので、この条件で水溶液を循環させればよい。ただし、流量はシステムの構成（特にチューブ長さ）に依存して変化するので、装置の構成を変更した際は、同様の温度制御試験を行うことが望ましい。

5. おわりに

本節では、従来の非循環型と強制循環型透過拡散試験システムの両方でベントナイトの拡散試験を行い、ストロンチウムの実効拡散係数と塩濃度の関係および拡散係数の絶対値が、試験システムに依存していることを示した。結果が異なる理由については、現状では不明であるが、境界条件をより精密に制御できるという点から、循環型透過拡散試験システムの方が正しい結果を与えていると考えられる。また、循環型透過拡散試験システムでは、拡散セルと貯留容器が分離しているという利点を生かして、境界条件の制御方法の改良と、温度制御下での拡散係数の取得方法を提案した。

おわりに、循環型拡散試験システムの設計・製作に当たり、アート科学（株）の相川典康氏には多大なご助力をいただいた。また、データ等を提供していただいた関係者の方々に深く謝意を表す。

注釈

*注 1:ただし、循環型システムを使用した試験では、低濃度側貯留容器中の Sr の濃度が高く、 $C_H \gg C_L$ という境界条件が成立していないため、その絶対値は実際の拡散係数と異なる可能性がある。

*注 2:流量はチューブの長さやシステム構成で変化する。参考までに、メーカーの資料では、シリコンチューブ(内径 1.15x 外径 3.2mm) 使用時、つまみ位置 1 で 9 ml/h, 10 で 160 ml/h. 流量はつまみ位置の値にほぼ比例している。ただし、チューブ径, 長さ, システム構成により流量は変化する。

参考文献

- J. -W. Choi and D. W. Oscarson: "Diffusive transport through compacted Na⁻ and Ca-bentonite", Jour. Cont. Hydrol., 22, 189-202 (1996).
- J. Crank: "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, pp.44-68 (1975).
- T. E. Eriksen and M. Jansson: "Diffusion of I⁻, Cs⁺ and Sr²⁺ in compacted bentonite – anion exclusion and surface diffusion", SKB Technical report TR 96-16, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (1996).
- 核燃料サイクル開発機構: "わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 –地層処分研究開発第2次取りまとめ–", 分冊3, JNC TN1400 99-023 (1999).
- J. Lehtikoinen: "Ion diffusion in compacted bentonite", POSIVA 99-21 (1999)
- A. Muurinen, P. Pentilla-Hiltunen and J. Rantanen: "Diffusion mechanism of strontium and cesium in compacted bentonite", In: Bates, J. K. and Seefeldt W. B. (eds.), Materials Research Society Symp. Proc. 84, 803-812 (1987).
- A. Muurinen, P. Pentilla-Hiltunen and K. Uusheimo: "Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite", In: Lutze, W. and Ewing, R. C. (eds.), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 127, 743-748 (1989).
- M. Müller-Vonmoos, G. Kahr: "Mineralogische untersuchungen von Wyoming bentonite MX-80 und Montigel", Nagra Technischer Bericht 83-12 (1983).
- D. W. Oscarson: "Surface diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?", Clays Clay Minerals, 42, 534-543 (1994).
- R. Pusch, O. Karnland and A. Muurinen: "Transport and microstructural phenomena in bentonite clay with respect to the behavior and influence of Na, Cu, and U", SKB

Technical report TR 89-34, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (1989).

H. Sato: “Data setting for effective diffusion coefficients (D_e) of Nuclides in the buffer for reference case in performance assessment of the geological disposal of high-level active waste (I)”, PNC Technical Report, PNC TN8410 98-097 (1998)

K. Skagius and I. Neretnieks: “Porosities and diffusivities of some nonsorbing species in crystalline rocks”, *Water Res. Res.*, 22, 3, 389-398 (1986)

鈴木覚, 佐藤治夫: “圧縮ベントナイト中のストロンチウムイオン, ヨウ化物イオン, 重水の実効拡散係数の塩濃度依存性”, JNC TN8400 2002-002 (2002)

Table 1 Experimental conditions of the through-diffusion experiment by the flow-through diffusion system.

Experimental Conditions	
Bentonite	purified bentonite
Dry density [Mg/m ³]	0.9
Diffusant Concentration [M]	3 x 10 ⁻³
Salinity (NaCl) [M]	0.05, 0.5
Size of specimen	cross section: 17.5 x 17.5 mm thickness : 5 mm

Table 2 Effective diffusion coefficients for both diffusion systems.

	J [x10 ⁻⁹ mol/m ² s]	D_e [x10 ⁻¹² m ² /s]
non-flow		
0.05	0.043	0.77
0.5	0.86	23.0
flow-through		
0.05	350	580
0.5	190	320

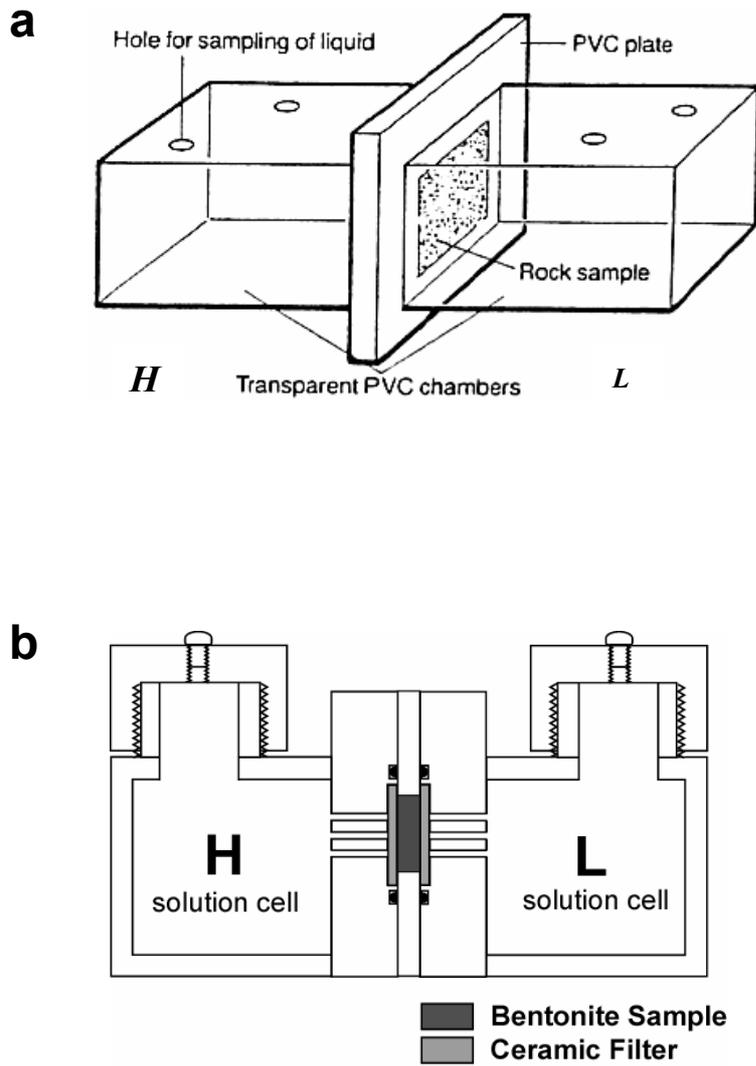


Fig. 1 Through-diffusion cells. (a) A typical diffusion cell for experiments of rock materials (e.g. gneiss and granite). Modified from Skagius and Neretniks (1986). (b) A typical cell used in JNC for experiments of compacted bentonite (Suzuki and Sato, submitted).

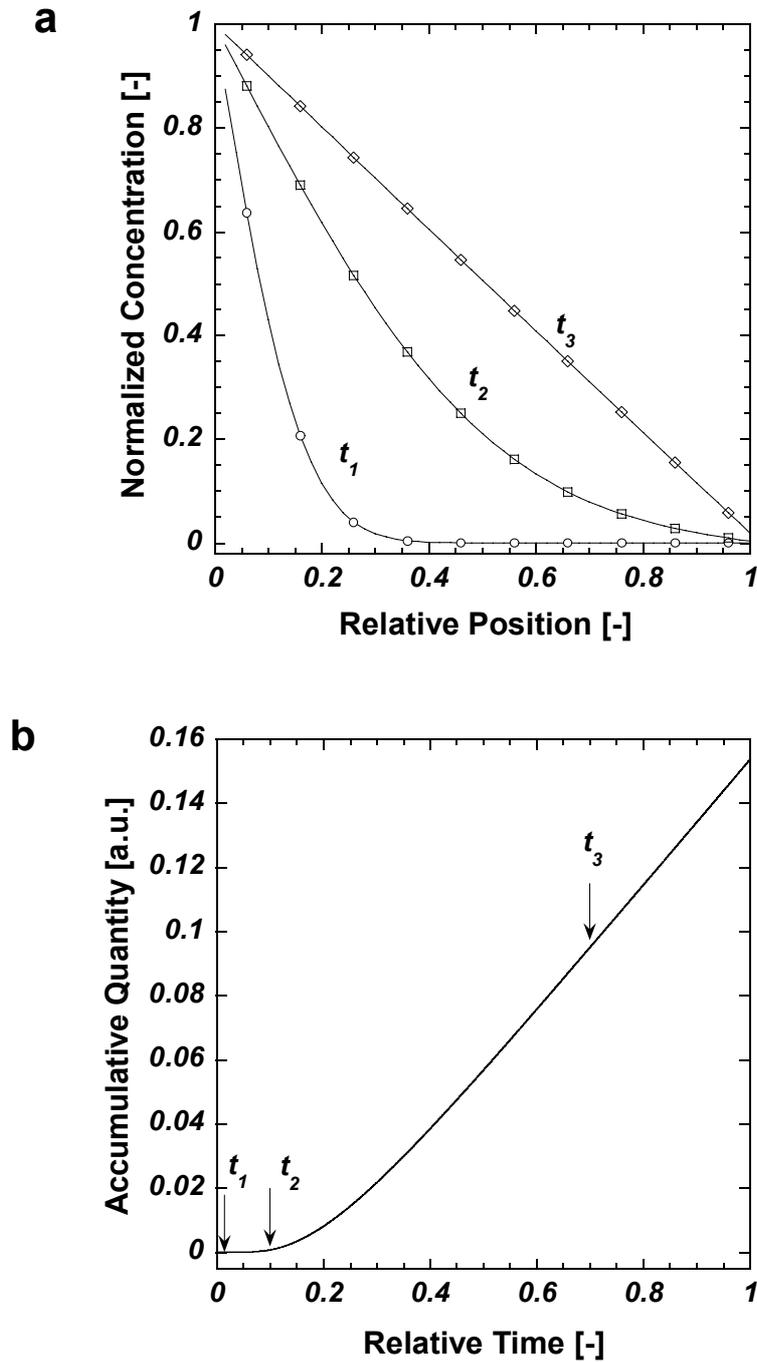


Fig. 2 Results of numerical diffusion simulation on the basis of Fick's 2nd law. Initial and boundary conditions are shown in eq. (4). (a) Concentration distribution in a diffusion medium. t_1 , t_2 and t_3 corresponds to sampling time in Fig. 2b. (b) Accumulative quantity plotted with respect to simulation time.

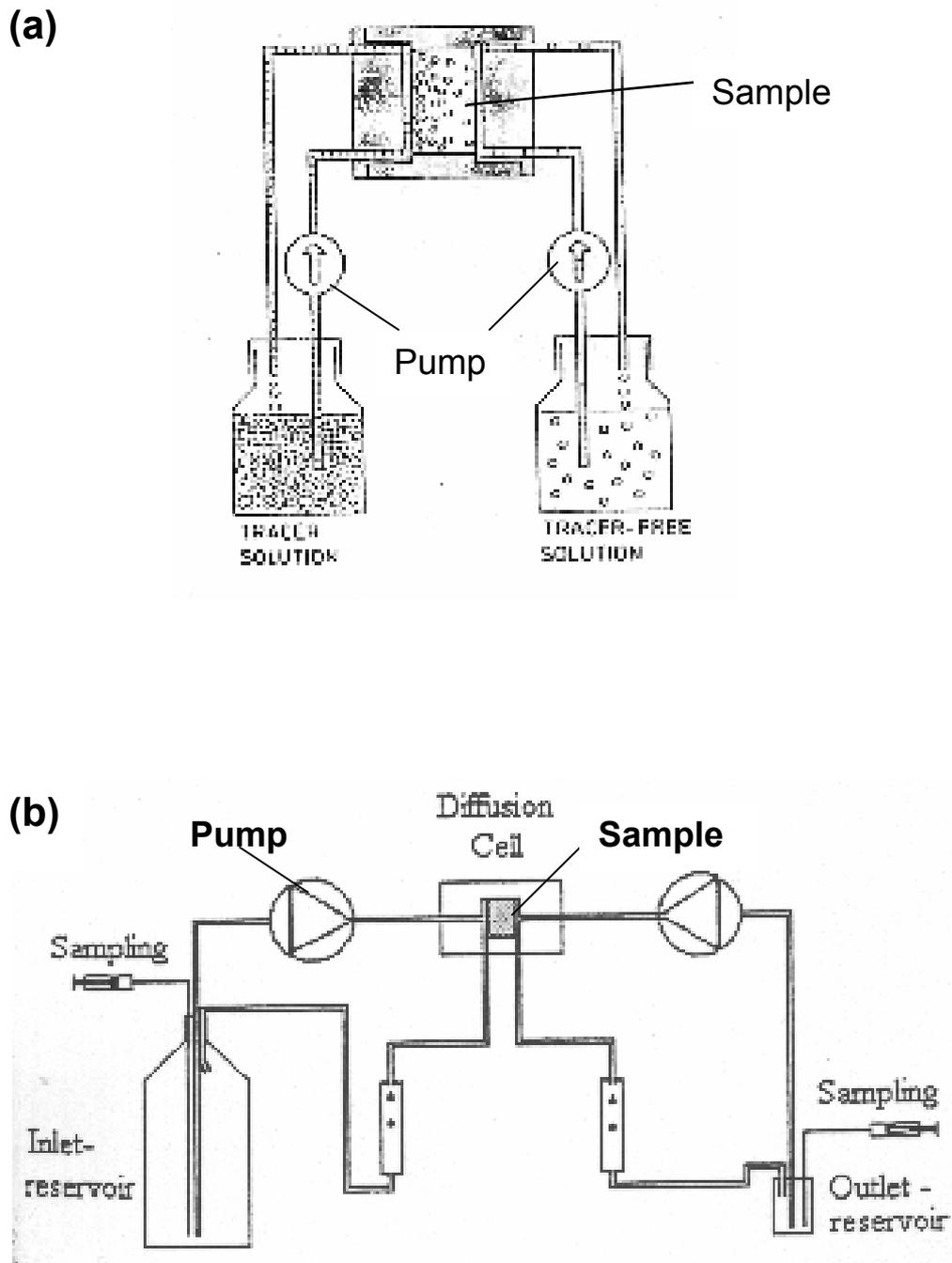


Fig. 3 Examples for the flow-through diffusion system. (a) modified from Muurinen et al. (1987). (b) modified from Eriksen and Jansson (1996).

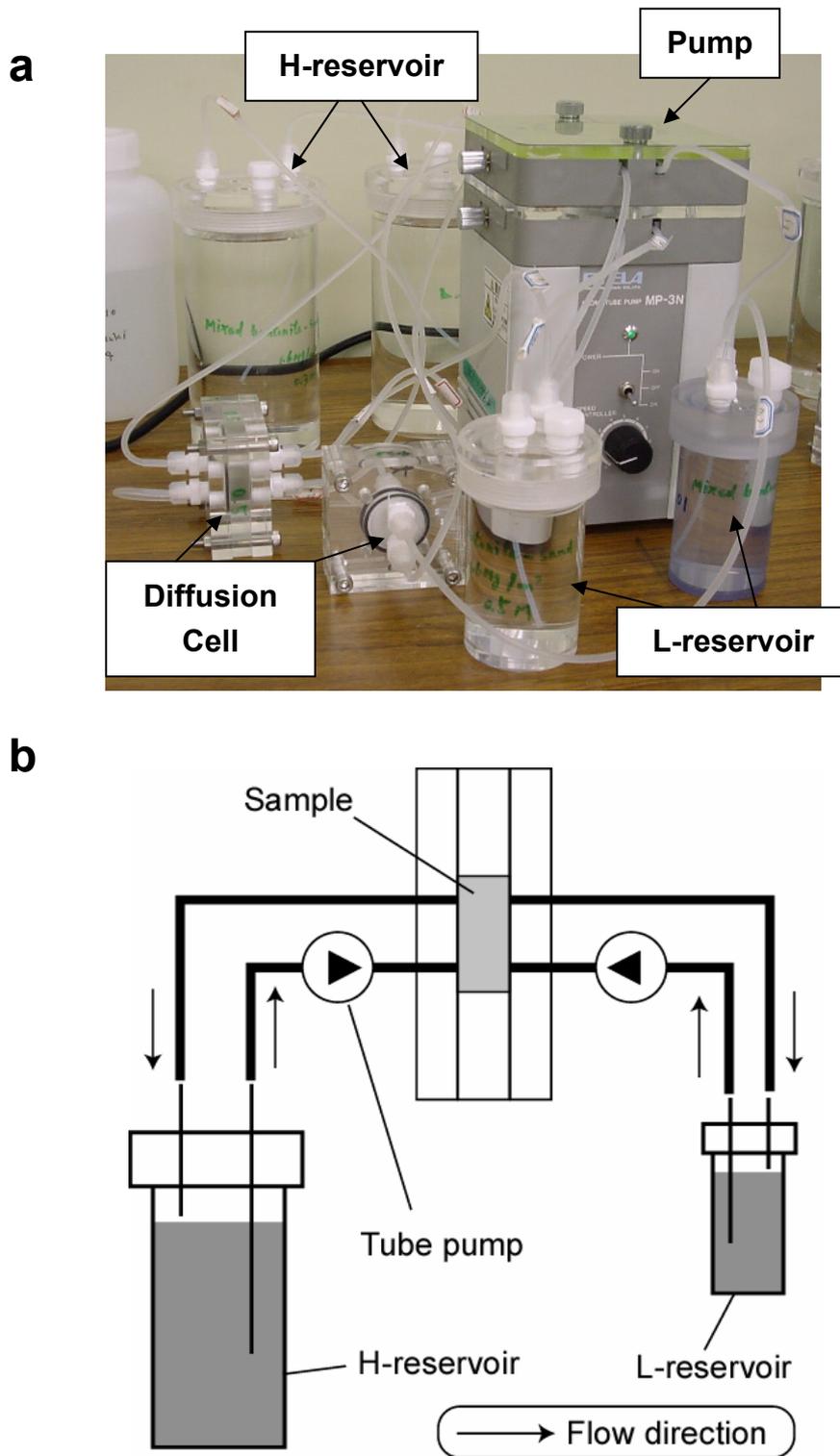


Fig. 4 The flow-through diffusion system developed in this study. (a) A photograph of the system (two experiments were conducted simultaneously). (b) Schematic arrangement of the system.

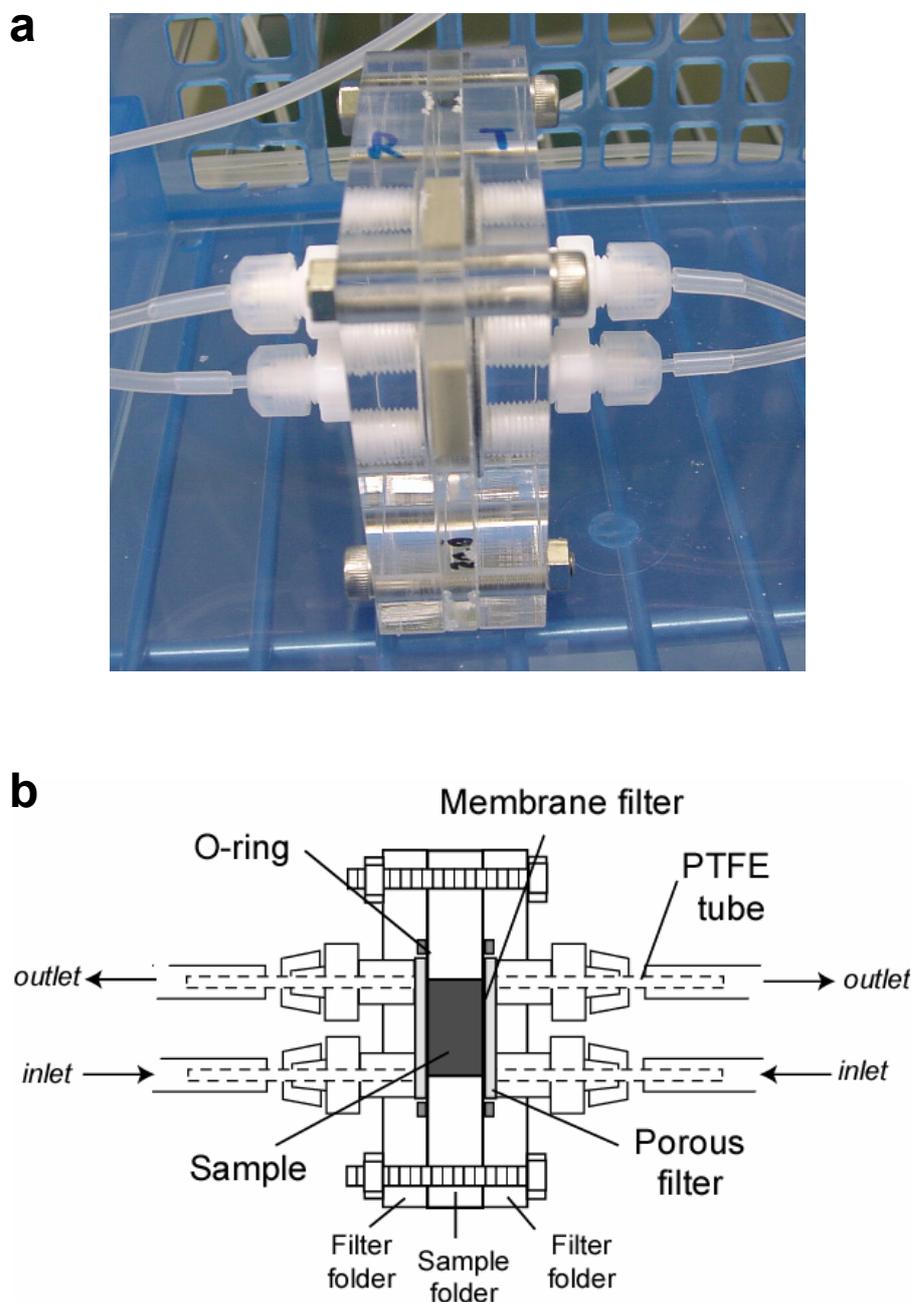


Fig. 5 A typical diffusion cell. (a) Photograph of diffusion cell. A schematic cross-section of diffusion cell.

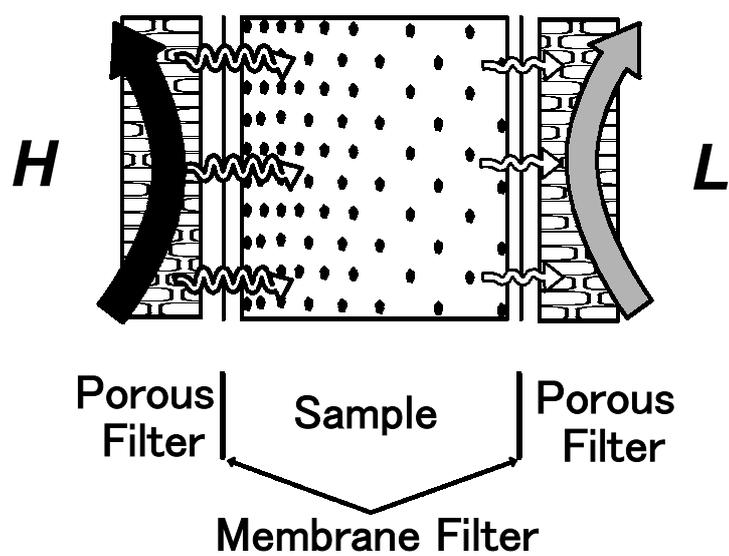


Fig. 6 A schematic illustration of mass transport in diffusion cell. “H” and “L” denoted the High- and Low-concentration side.

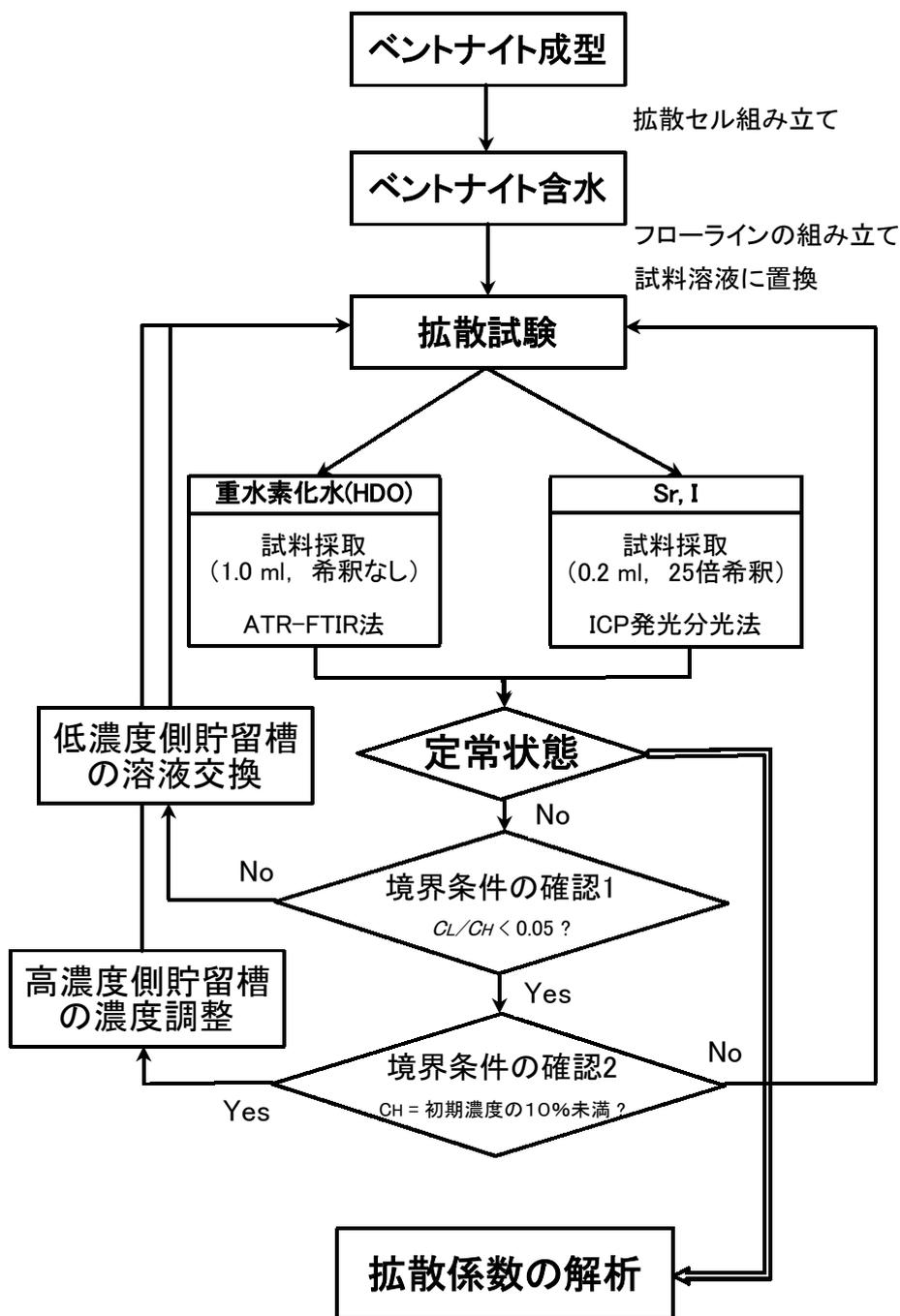


Fig. 7 Experimental procedure of the flow-through diffusion experiment.

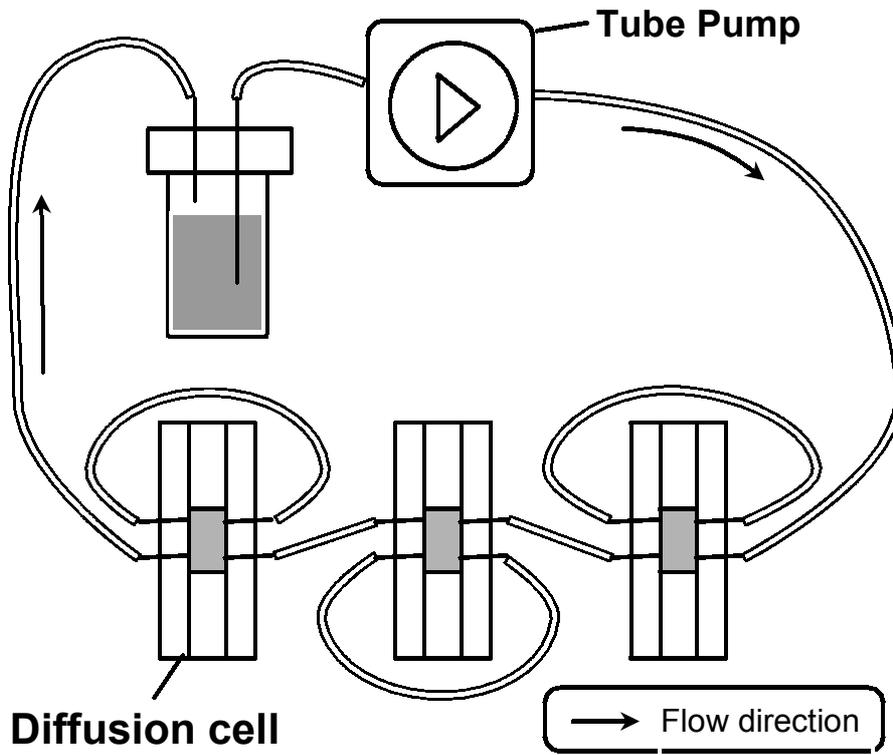


Fig. 8 A typical flow system of three diffusion cells for saturation of bentonite with aqueous solution.

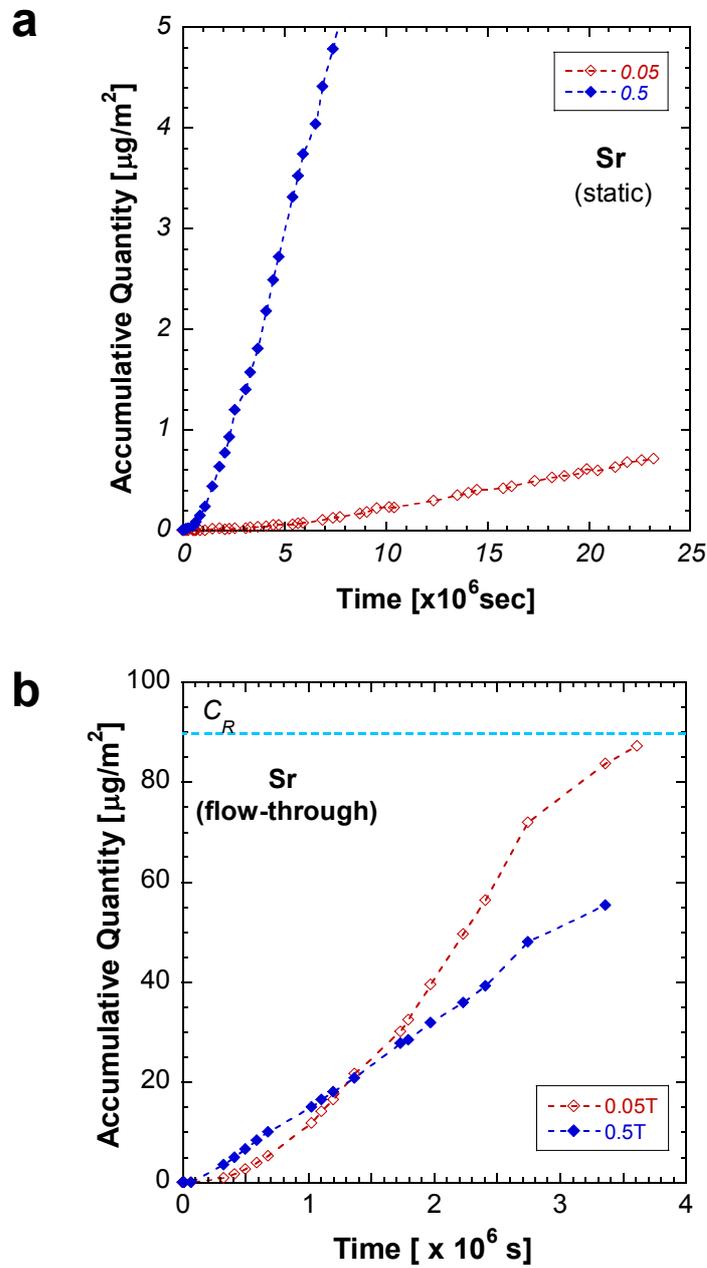


Fig.9 Break-through curves of Sr under salinity conditions of 0.05 and 0.5 M. (a) The non-flow through diffusion system. (b) The flow-through diffusion system.

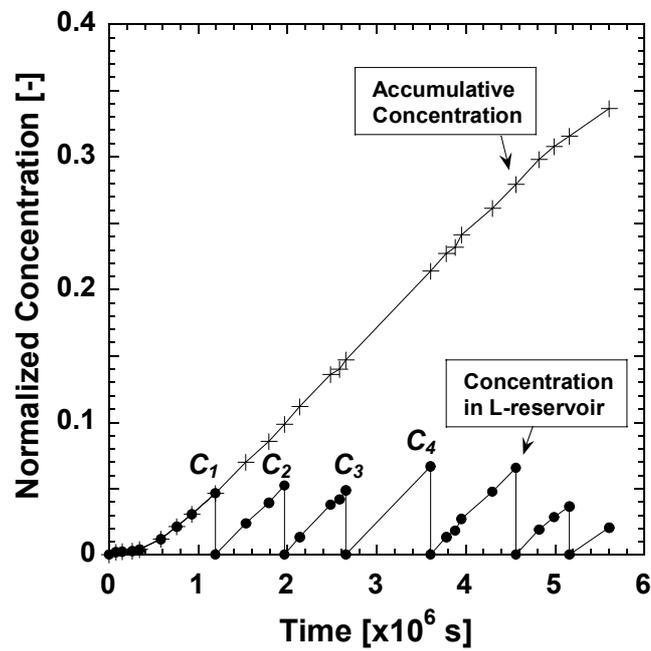


Fig. 10 Concentration in L-reservoir plotted with time (●) and a calculated break-through curve (+). Concentration L-reservoir was normalized by that in H-reservoir. Original data: a diffusion experiment of Sr in mixed silica and bentonite with salinity of solution = 0.5 M (Suzuki et al., in prep.).

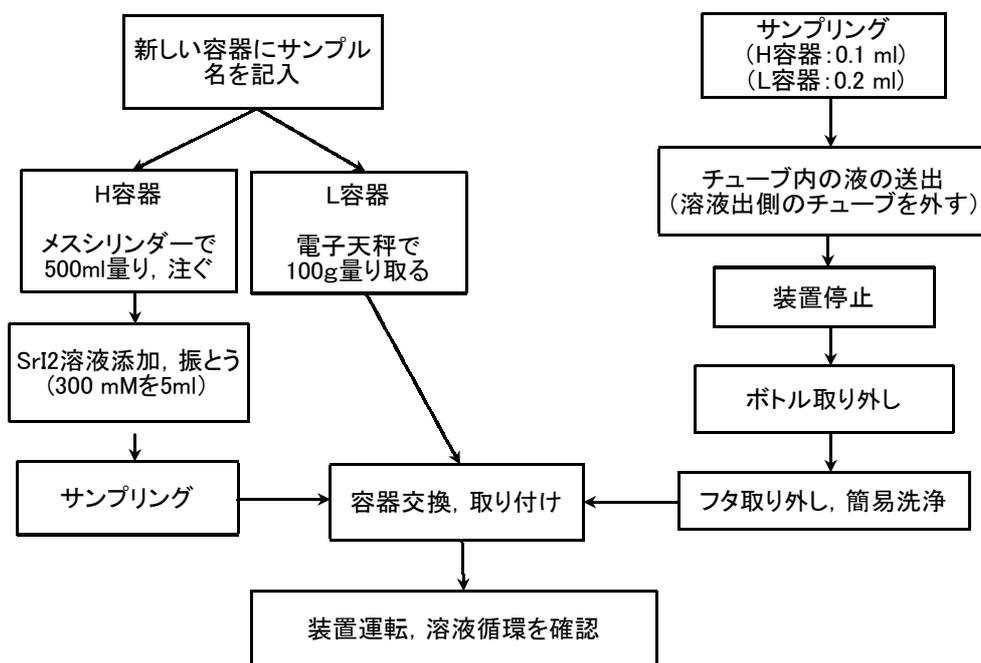


Fig. 11 A flow-diagram of exchanging solution bottles to maintain boundary conditions during an experiment.

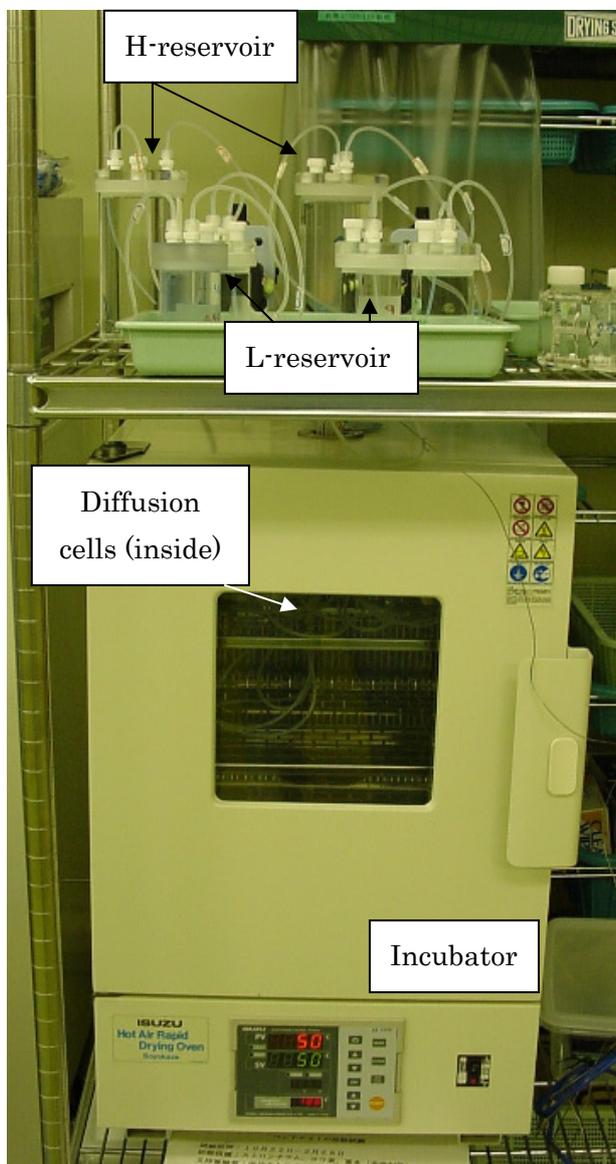


Fig. 12 A typical photograph of a flow-through diffusion system at elevated temperature.

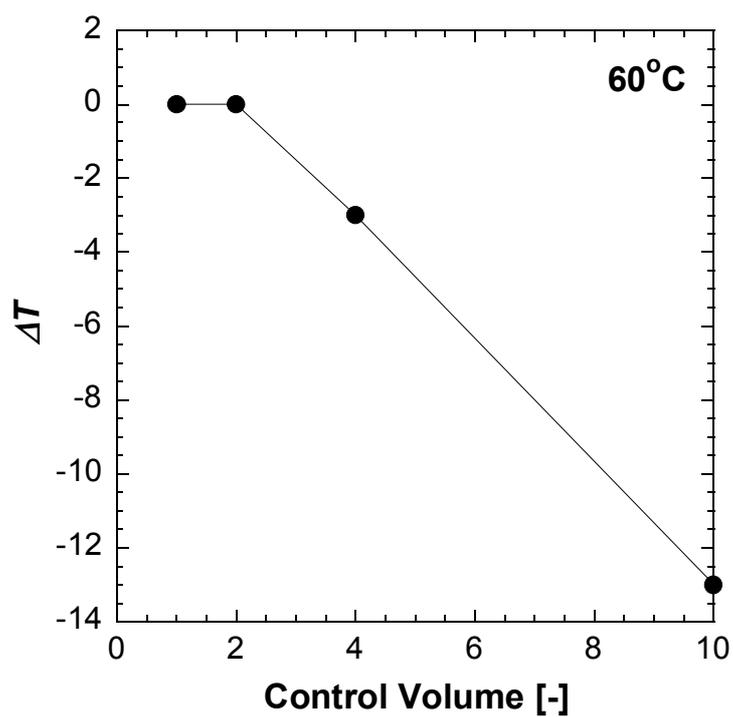


Fig. 13 ΔT plotted as a function of the control volume of tube-pump SMP-21S (EYELA). $\Delta T = T_{\text{sample}} - T_{\text{control}}$ is a difference between a temperature of sample and a temperature thermostated at 60°C.

付録

付録 循環型透過拡散試験システムにおける フィルター内の濃度分布と境界条件の制御方法の検討

循環型透過拡散試験システムではフィルター内に試験溶液を循環させる。この際、フィルター内ではベントナイト中に溶質が拡散していくため、厳密には溶液貯留容器とフィルターの間隙水中の溶質濃度は異なる。また、拡散の結果、循環中にフィルター内に濃度分布ができる可能性もある。しかし、フィルター内の濃度や濃度分布を実験中に測定することはできないので、ここでは理論的にその差を見積もり、その影響について考察する。

A1. フィルター内の濃度分布について

拡散が定常状態に達しているとする。フィルター内の濃度は、距離に比例して減少する。ここで、極端な例として、溶液がフィルターの表面だけを循環していた場合を考える。このときのフィルターの両端の溶質の濃度差 ΔC は、次式で与えられる (Crank, 1975)。

$$\Delta C = J \frac{l_f}{D_e^f} \quad (\text{A1})$$

ここで、 J は拡散フラックス、 l_f はフィルターの厚さ (2 mm)、 D_e^f はフィルターの実効拡散係数である。ここで、式 (A1) の両辺を貯留容器内の溶質濃度 C_H で規格化し、濃度の減少量、 $\Delta C/C_H$ を計算する。定常状態においては、拡散フラックスは本試験では拡散フラックスは、フィルター、ベントナイトのどの場所においても等しいので (Crank, 1975)、実際に試験で得られた拡散フラックス (C_H で規格化: $10^{-9} - 10^{-8}$ m/s) を計算に使用する。また、プラスチックフィルターの実効拡散係数は、 10^{-9} m²/s のオーダーであった (鈴木, 未公開データ)。これらの条件において、 $\Delta C/C_H$ は 0.002-0.02 と見積もられる。拡散係数は有効

数字2桁で求めるので、この程度の濃度差であれば無視しうる。また、この見積もりでは、溶液がフィルター表面だけを循環するという極端なケースを仮定したが、実際には、フィルター内のかかなりの部分を循環していると考えられる。したがって、フィルター内の濃度分布は無視できると考えられる。

A2. 貯留溶液とフィルター内の濃度の差

まず、溶液の循環が行われていない時に、フィルターの間隙水中からベントナイト中に取り去られる溶質の量を考える。フィルター内の溶質量 Q_f は次式で与えられる。

$$Q_f = \varepsilon V C_p^f \quad (\text{A2})$$

ここで、 ε はフィルターの間隙率 [-]、 V はフィルターの体積 [m^3]、 C_p^f はフィルター間隙水中の溶質濃度 [mol/m^3] である。また、 Δt 秒間にフィルターから取り去られる溶質の量 Q_r は、

$$Q_r = JA\Delta t \quad (\text{A3})$$

ここで、 J は拡散フラックス [$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$]、 A はベントナイトの透過断面積 [m^2] ($3.06 \times 10^{-4} \text{m}^2$) である。したがって、 Δt 秒後のフィルター内の溶質量 Q_f' [mol] は、

$$\begin{aligned} Q_f' &= Q_f - Q_r \\ &= \varepsilon V C_p^f - JA\Delta t \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

で表される。次に、循環によりフィルター内の溶液が全て新しい溶液で置換されるまでの時間を考え、その間にフィルターから取り去られる溶質の量を考える。フィルター内の溶液を置換するのに要する時間 Δt は、

$$\Delta t = \frac{\varepsilon V}{v} \quad (\text{A5})$$

である。ここで、 v は単位時間あたりの流量である。式(A4)を式(A5)に代入し、フィルター内の溶質量 Q_f で規格化し、式(A6)を得る。

$$\frac{Q'_f}{Q_f} = 1 - \frac{JA}{C_p^f v} \quad (\text{A6})$$

ここで、取り去られる前の、フィルターの間隙中の溶質濃度 C_p^f が貯留容器内の濃度 C_H に等しいと仮定する。貯留容器内の溶質濃度で規格化された拡散フラックス J/C_H が 10^{-8} - 10^{-9} m/s、流量が、 2.8×10^{-9} m³/s (10 ml/hour に相当)であるとすると、 Q'_f/Q_f は、0.9989-0.99989と求められる。このように、貯留容器内とフィルター間隙内の溶質濃度の差は無視しうる程度である。