

緩衝材性能最適化に関する
方法論の基礎的研究(Ⅲ)
(要約)

技 術 資 料		
開示区分	レポート No.	受領日
乙	J1222 98-008	1998.6.30
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1998年2月

株式会社 三菱総合研究所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107-8445 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

緩衝材性能最適化に関する 方法論の基礎的研究(Ⅲ)

大久保博生*

要 旨

本年度は、まず前年度までに作成した総合評価フレームに基づき、最適ケイ砂混合率求解プロセスを大域的最適点を決定するプロセスに改良化した。

次に、物質移動抑制機能に関し、前年度解析した分子軌道に基づくベントナイトの吸着機能計算結果等をもとに、ケイ砂混合率の変化が吸着機能に与える影響可能性を概略的に検討した。

最後に、改良化した総合評価フレームに吸着機能のケイ砂混合率依存性の想定結果を適用できることを確認した。

本報告書は、株式会社三菱総合研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：090D0124

事業団担当部課及び担当者：環境技術開発推進本部 処分研究グループ

梅木 博之 殿

*地球環境研究センター エネルギー・資源研究部

A Fundamental Study on Optimization for Performance of Buffer Material:Part(III)

Hiroo Ohkubo*

Abstract

This year, based on the previous calculational framework, a first matter was to improve a calculational process of determining the optimal ratio of mixing bentonite with silica sand in order to obtain its global optimal solution.

Secondly, for assessing an effect of restraint on mass transfer, based on the previous result obtained by using a molecular orbital method and others, a preliminary discussion has been made on how the sorption of bentonite may be impacted by changing the ratio of mixing bentonite with silica sand.

Finally, it was verified that the assumed result of dependence of sorption on the ratio of mixing bentonite with silica sand could be treated in the improved calculational framework.

This report is the result of research conducted by Mitsubishi Research Institute, Inc. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No.:090D0124

Department, section, and the name of staff in charge:

Hiroyuki Umeki, Isolation System Research Program, Radioactive Waste Management Project, Environmental Technology Development Division

* Energy and Natural Resources Dept., Research Center for Environment and Development.

目 次

	頁
まえがき	1
1. 吸着機能のケイ砂混合率依存性に関する概略的検討	3
1.1 はじめに	3
1.2 ベントナイトへの C_s の収着	3
1.2.1 OECD/NEA の収着データベース	3
1.2.2 文献調査による K_d の加成性の確認	3
1.3 収着反応の理論	5
1.4 混合物の分配係数を推測する上での問題点	5
1.5 まとめ	6
2. 多変量最適化フレームの改良	7
3. 物質移動抑制機能を加えた総合評価の試行的検討	10
3.1 改良化多変量最適化フレームの試行	10
3.2 「核種吸着性」の変更式を加えた総合評価の試行的検討	12
まとめ	15
参考文献	17

表 目 次

	頁
表 1 モデルの設定画面	8
表 2 ピーク値算定結果による最適ケイ砂混合率	10
表 3 物質移動抑制機能のケイ砂混合率依存性に関する 評価式の組み込み	13

目 次

		頁
図 1	ベントナイトに対するCsの K_d 値の石英含有率依存性……………	4
図 2	マクロ終了時の [ソルバー : 探索結果] 画面……………	9
図 3	最大値・最小値が認められた基準ケースの計算結果……………	11
図 4	最大値・最小値が認められた核種吸着性重視ケースの計算結果…	11

ま え が き

高レベル放射性廃棄物地層処分における人工バリアシステムを構成する緩衝材の候補材料として、ペントナイトが有望視されている。しかし、ペントナイトのみで構成するよりもケイ砂を混合した方が、熱伝導性や経済性などの点から有利であるとも言われている。

本研究では、緩衝材におけるペントナイトとケイ砂の混合率について、含水比や締固め圧力といった製造特性を可変と考えた緩衝材性能最適化のための方法論について基礎的研究を行う。

そこで、本年度では、まずこれまでに作成した総合評価フレームに基づき、前年度追加した最適ケイ砂混合率求解プロセスにおいて、大域的最適解が得られるプロセスに改良化する。次に、前年度解析した分子軌道法に基づくペントナイトの吸着機能の各種計算結果等をもとに、物質移動抑制機能を総合評価フレームに組み込んだ上での総合評価・解析を試行する。これによって、わが国の高レベル放射性廃棄物地層処分の人工バリアシステムにおける緩衝材の仕様の検討に資することとする。

なお、本研究を進めるにあたり、東京大学工学部システム量子工学科鈴木研究室等の協力をいただいた。ここに深く謝意を表す次第である。

平成 10 年 2 月

株式会社 三菱総合研究所
エネルギー・資源研究部

1. 吸着機能のケイ砂混合率依存性に関する概略的検討

1.1 はじめに

本章では、ケイ砂を混合したベントナイト緩衝材の吸着性の変化を明らかにし、そこから吸着の平衡定数を推測するためにはどのような手法が可能かを提案することを目的として行った調査の結果をとりまとめた。

1.2 ベントナイトへのCsの吸着

1.2.1 OECD/NEAの吸着データベース

OECD/NEAの吸着データベース⁽¹⁾ (SDB, Sorption Data Base) から、ベントナイトおよびその主要構成鉱物であるスメクタイトおよび石英に対するCsの分配係数データを抽出し、Csの吸着性の大小を調査した。

1.2.2 文献調査による K_d の加成性の確認

OECD/NEAのデータベースは、データ間の整合性が必ずしも十分ではなく、かつ、種類は同じではあるが異なる鉱物試料のデータを比較しているため、ばらつきが大きく、断定的な結果は導き出せない。そこで、鉱物の混合の効果を直接測定した幾つかの文献⁽²⁾⁽³⁾を調査し、 K_d の加成性の確認を再度行った(図1参照)。

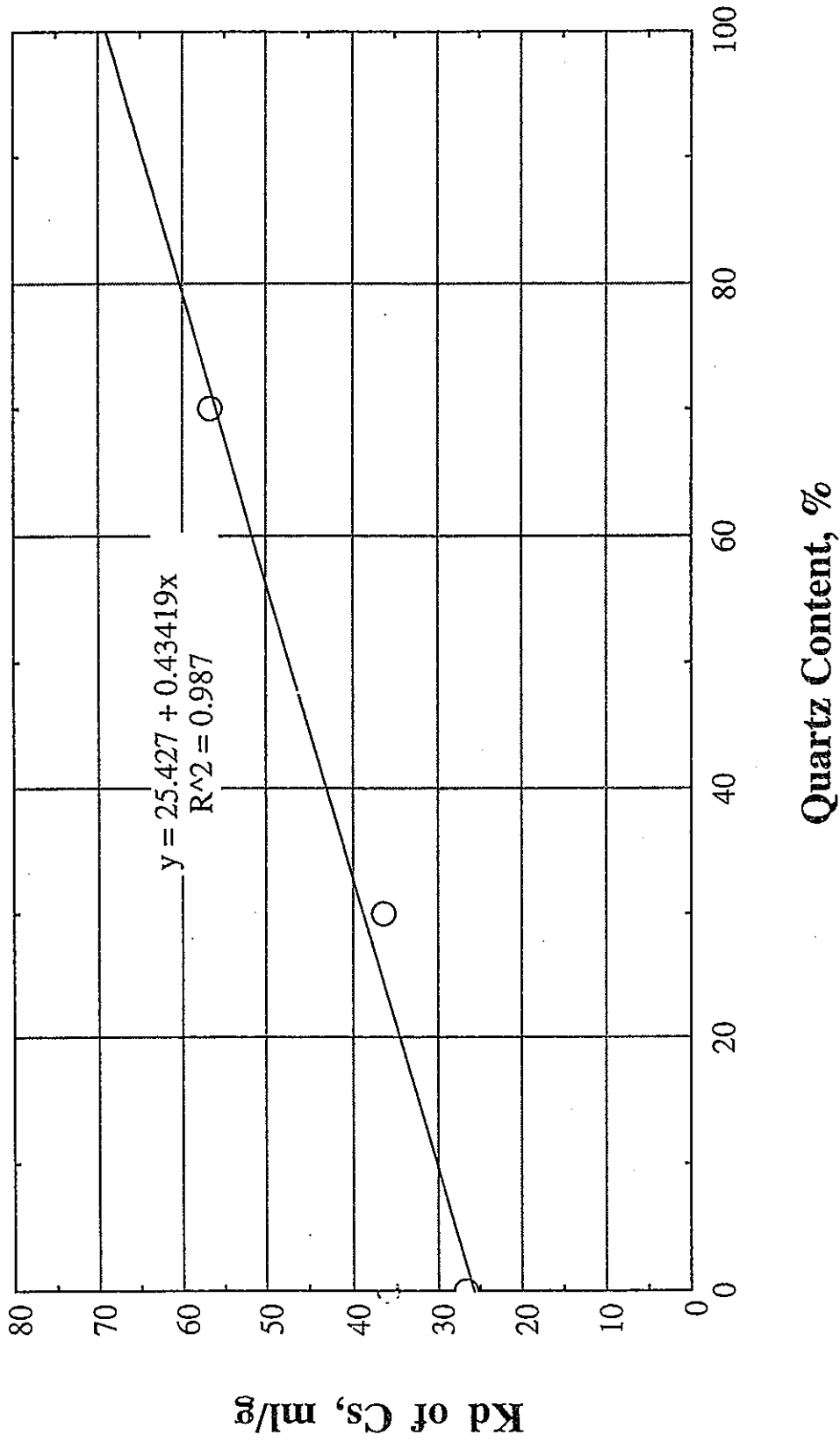


図1 ペントナイトに対するCsのKd値の石英含有率依存性

1.3 収着反応の理論

K_d 値の加成性がおおよそ成り立つことを確認したので、混合物の K_d 値を予測するには、各々の成分の K_d 値を推測する必要がある。ここでは、収着反応の理論解析の可能性について調査した。特に、表面錯体モデルを用いて理論的検討を進めた。

具体的には、クニピアFに対する C_s の分配係数の推定を次式⁽⁴⁾をベースに試みた。

$$\Delta G_{\text{sorp}}^0 = \Delta G_{\text{coul}}^0 + \Delta G_{\text{hyd}}^0 + \Delta G_{\text{chem}}^0 \quad (1)$$

ここで、
 ΔG_{sorp}^0 : 収着エネルギー
 ΔG_{coul}^0 : 静電エネルギー
 ΔG_{hyd}^0 : 水和エネルギー
 ΔG_{chem}^0 : 化学エネルギー

1.4 混合物の分配係数を推測する上での問題点

現状で適用可能な混合物の収着係数予測手法を示し、今後の研究課題 (K_d 値の加成性、収着モデルの適用性)などを整理した。

その結果、分子軌道法による ΔG_{chem}^0 の推測⁽⁵⁾、および ΔG_{coul}^0 を得るための表面パラメータの実測、の2点について検討を進めるべきことが明らかとなった。

1.5 まとめ

ケイ砂混合ベントナイト緩衝材の収着平衡定数を推測するための検討を行い、以下の結果が得られた。

- ① OECD/NEA の収着データベースおよび既往文献から、混合物の K_d 値は、各成分の単独の K_d 値を加重平均することでほぼ推測できることが確認された。
- ② 単独成分の K_d 値を理論的に予測するため、表面錯体モデルを調査し、静電エネルギー項、水和エネルギー項、化学エネルギー項の3つのファクターから成る収着のギブズエネルギーを算定することで、反応の平衡定数が推算できることがわかった。
- ③ 表面錯体モデルを用いて、スメクタイトへの Cs^+ および Ca^{2+} の収着平衡定数を算定する式を導いた。また、その式から推定した値と文献値とを比較し、調和的な結果を得た。ただし、化学エネルギー項 ΔG_{chem}^0 が不明確なため、数値の一致はまだ不十分である。
- ④ 単独の K_d 値をよりよく推算するためには、分子軌道法による ΔG_{chem}^0 の推測、および ΔG_{coul}^0 を得るための表面パラメータの実測、の2点について検討を進めることが重要である。

2. 多変量最適化フレームの改良

前年度⁽⁸⁾に追加した多変数の回帰式を用い総合評価関数 $\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ のピーク値（最大値）を求める手法は、締め固め圧力や含水比等を固定し、ケイ砂混合率のみを微小に変化させ、総合評価関数 Φ の最大値を求める手法であった。

本年度は、前年度の求解手法を、最適化計算手法を用いて大域的最適解が得られるように改良した。

最適化手法としては、パソコンの表計算ソフトとして広く使われているマイクロソフト社のエクセル（以下では「MS-EXCEL」という）の最適化関数ソルバー（Solver）を使用した。

緩衝材性能の総合評価関数 $\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ は、

$$\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) = \sum_{i=1}^n w_i u_i(\alpha_i) \quad (2)$$

$$\text{但し、} \sum_{i=1}^n w_i = 1, w_i > 0 (i = 1, 2, \dots, n)$$

で表される。

α_i は定量的評価指標であり、 α_i の増加が効用値 u_i の低下を招く評価項目については、 u_i のかわりに $1 - u_i$ （これを不効用関数と呼ぶ）を(2)式でおきかえ、評価している。

ここでは、MS-EXCEL の最適化ソルバーを用いて(2)式を最大化するケイ砂混合率を求めるために、定量評価指標 α_i の同定式やデータ⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾を組み込んだワークシートを表1のように設定した。

マクロプログラムが実行され、最適化計算が終了すると、[ソルバー：探索結果]のダイアログボックスが表示される（図2参照）。

大域的最適解を求める場合、総合評価関数の曲線特性を事前に把握することが重要である。従って、本年度は、表1のように定義した式や入力データを用いて総合評価関数をグラフ表示するためのマクロプログラムを作成した。

表 1 モデルの設定画面

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1 基礎材最適化フレームの作成													
2 1. 計算条件													
3 1. 計算条件													
4 1. 計算条件													
5 1. 計算条件													
6 1. 計算条件													
7 1. 計算条件													
8 1. 計算条件													
9 1. 計算条件													
10 1. 計算条件													
11 1. 計算条件													
12 1. 計算条件													
13 1. 計算条件													
14 1. 計算条件													
15 1. 計算条件													
16 1. 計算条件													
17 1. 計算条件													
18 1. 計算条件													
19 1. 計算条件													
20 1. 計算条件													
21 1. 計算条件													
22 1. 計算条件													
23 1. 計算条件													
24 1. 計算条件													
25 1. 計算条件													
26 1. 計算条件													
27 1. 計算条件													
28 1. 計算条件													
29 1. 計算条件													
30 1. 計算条件													
31 1. 計算条件													
32 1. 計算条件													
33 1. 計算条件													
34 1. 計算条件													
35 1. 計算条件													
36 1. 計算条件													
37 1. 計算条件													
38 1. 計算条件													
39 1. 計算条件													
40 1. 計算条件													
41 1. 計算条件													
42 1. 計算条件													
43 1. 計算条件													
44 1. 計算条件													
45 1. 計算条件													
46 1. 計算条件													
47 1. 計算条件													
48 1. 計算条件													
49 1. 計算条件													
50 1. 計算条件													
51 1. 計算条件													
52 1. 計算条件													
53 1. 計算条件													
54 1. 計算条件													
55 1. 計算条件													
56 1. 計算条件													
57 1. 計算条件													
58 1. 計算条件													
59 1. 計算条件													
60 1. 計算条件													
61 1. 計算条件													
62 1. 計算条件													
63 1. 計算条件													
64 1. 計算条件													
65 1. 計算条件													
66 1. 計算条件													
67 1. 計算条件													

3. 物質移動抑制機能を加えた総合評価の試行的検討

3.1 改良化多変量最適化フレームの試行

2章の多変量解析フレームの改良で作成した MS-EXCEL の最適化ソルバーを用いて、総合評価関数の最大値を求めた。

表 2、図 3、図 4 に計算結果を示す。前年度の報告⁽⁸⁾では基準ケース、熱伝導重視ケース、核種吸着性重視ケースで明瞭な二重ピークは見つけられなかったが、本年度の大域的最適化手法により、各ケースで二重ピークを求めることができた。

また、本年度のモデルでは、総合評価関数の特性を見るために、最小値も計算し、表 2 では B 印で表示した。

表 2 ピーク値算定結果による最適ケイ砂混合率（締固め圧力 $P=20\text{MPa}$ ）
（飽和時の止水性 α_s のウェイトを入れた場合）

含水比 w (%)	基準ケース		熱伝導重視ケース		核種吸着性重視 ケース	
0.0	0.000	(0.6159)	0.000	(0.52794)	0.000	(0.63078)
2.5	0.000	(0.5922)	0.000	(0.50757)	0.000	(0.61245)
5.0	0.000	(0.5735)	0.000	(0.49155)	0.000	(0.59772)
7.5	0.000	(0.5713)	0.000	(0.48972)	0.000	(0.59663)
10.0	11.5029	(0.5642)	11.503	(0.51273)	11.503	(0.58784)
12.5	21.9164 B2.8187	(0.5453) (0.47508)	21.916 B1.2546	(0.5167) (0.4408)	21.916 B3.3858	(0.56767) (0.5139)
15.0	28.575 B5.0819	(0.5169) (0.4280)	39.468* B2.9250	(0.5045) (0.4086)	28.575 B6.0068	(0.5393) (0.4728)
17.5	32.581 B7.8429	(0.5136) (0.3819)	40.000* B4.9458	(0.51111) (0.3745)	32.581 B9.3648	(0.53310) (0.4321)
20.0	35.4582 B3.1856	(0.5134) (0.3462)	40.0 B3.1857	(0.5142) (0.3451)	35.458 B3.1857	(0.52986) (0.4026)

() 内は最適ケイ砂混合率（最大値）における総合評価値

*は前年度の計算結果と違うもの。

B は最小化ケース

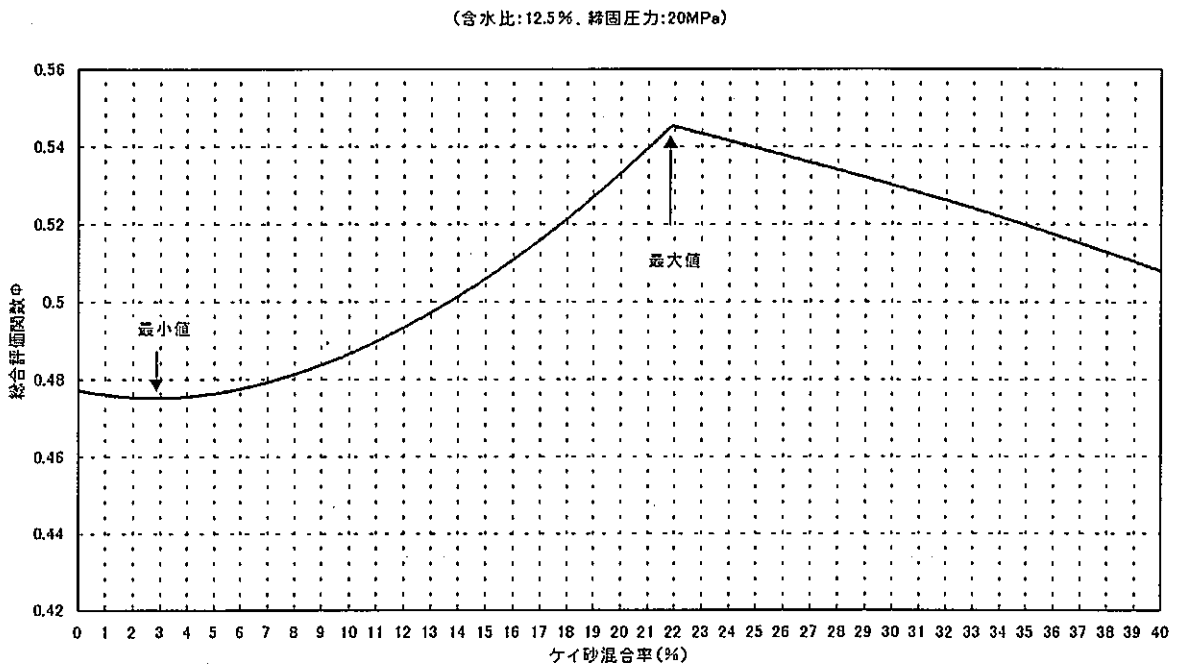


図3 最大値・最小値が認められた基準ケースの計算結果

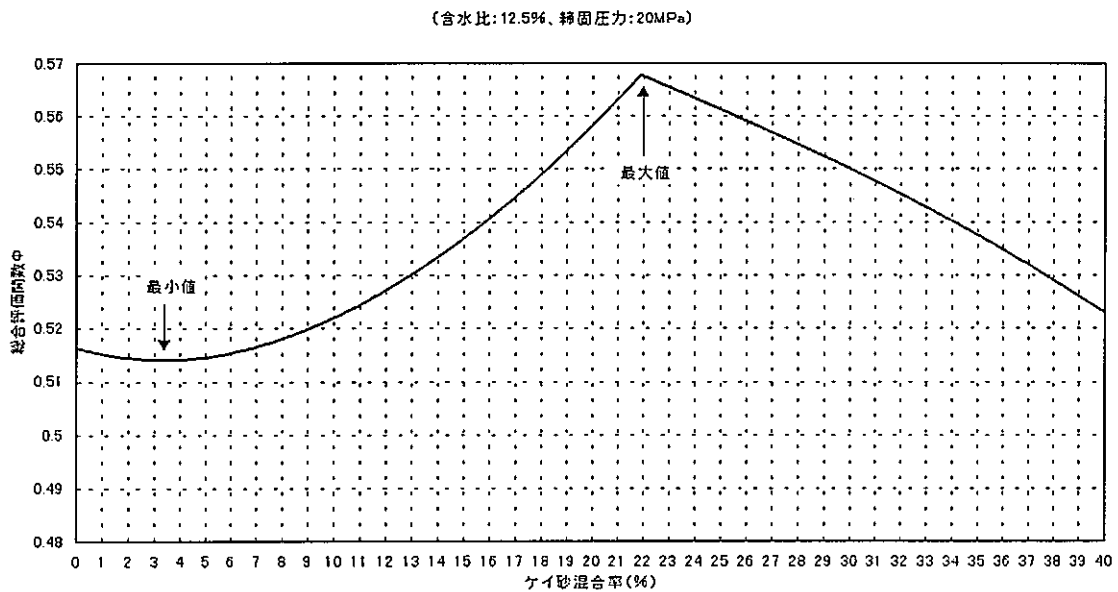


図4 最大値・最小値が認められた核種吸着性重視ケースの計算結果

3.2 「核種吸着性」の変更式を加えた総合評価の試行的検討

1章の結論にあるように、ケイ砂混合率 R_s ($0\% \leq R_s \leq 100\%$)のベントナイトに対する核種 i の分配係数 $K_{d,i}$ は、混合物系の加成性が仮定できるなら、近似的に、

$$K_{d,i} \doteq \left(1 - \frac{R_s}{100}\right) \cdot K_{d,i}^{\text{Mont}} + \frac{R_s}{100} \cdot K_{d,i}^{\text{Quartz}}$$

ここで、 $K_{d,i}^{\text{Mont}}$ ：純粋モンモリロナイト（もしくは、クニピアF）に対する核種 i の分配係数

$K_{d,i}^{\text{Quartz}}$ ：石英に対する核種 i の分配係数

と表現し得ると考えられる。

そこで、すでに総合評価値算定プログラムに設定されている H3 レポート⁽⁹⁾並びに PNC 殿提供実験データ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾に基づく見かけの拡散係数算定式と並列的に、上式に基づく K_d 値より求める拡散係数算定式をコーディングした。

その一例として、 $i=\text{Cs}$ に対する分配係数評価式を組み込んだ場合（表3参照）と以前の結果とを今回改良化した計算フレーム（2章参照）に対して比較・検討した。なお、今までの「核種吸着性」の評価式は、緩衝材厚さ $z_f \cong 0$ のときの近似式なので、近似する以前の式⁽⁶⁾も今回の計算フレームに追加した。

その結果、 K_d 値更新の最適解への影響はほとんど見受けられなかった。

表3 物質移動抑制機能のケイ砂混合率依存性に関する評価式の組み込み

$D_{a,i} = (D_a)_{3H} / \left(1 + \frac{K_{d,i} \times 10^3 \times \rho_d}{\phi} \right)$	
ここで、空隙率	$\phi = 1 - \frac{\rho_d}{2.7 \times 0.9991}$
	$K_{d,i} = \left(1 - \frac{R_S}{100} \right) K_{d,i}^{Mont} + \frac{R_S}{100} \cdot K_{d,i}^{Quartz} \quad [m^3/kg]$
乾燥密度 ³ Hのみかけの 拡散係数	$\left. \begin{array}{l} \rho_d = \dots [g/cm^3] \\ (D_a)_{3H} = \dots \end{array} \right\} \text{今までと変わらず}$
特に、	$i = C_S \text{ の場合}$
	$K_{d,i}^{Mont} \equiv 25.427 [ml/g] \times 10^{-3} \quad [m^3/kg]$
	$K_{d,i}^{Quartz} \equiv 68.846 [ml/g] \times 10^{-3} \quad [m^3/kg]$

まとめ

本年度に実施した検討項目は以下の通りである。

- (1) 前年度までに作成・改良化している総合評価フレームに基づく、ローカル最適ケイ砂混合率求解プロセスをグローバル最適点決定プロセスへ改良化
- (2) 物質移動抑制機能に関し、分子軌道法等に基づくベントナイトの吸着機能のケイ砂混合率依存性に関する理論的計算方法の概略的検討
- (3) (1)で改良化した総合評価フレームに(2)の検討結果を反映する方法の試行的検討

今後の課題として、以下のものが指摘し得る。

- (1) 本年度改良化した最適化ルーチンをより規模の大きな問題（EX. 制約条件の追加）や不確実情報下の問題への適用を行うこと
- (2) (1)で改良化された評価フレームにより多くの核種に対するベントナイトの吸着機能の評価値を組み込んだ場合の最適ケイ砂混合率の変化についてのケーススタディを行うこと

参 考 文 献

- (1) K.V. Ticknor and B. Rügger : 「A Guide to the NEA's Sorption Data Base Version 2.0」 OECD/NEA(1989).
- (2) 滝澤, 室井, 藤田, 石樽, 丹羽, 間野 : 日本原子力学会分科会講演要旨集 K53, 昭和 58 年 9 月(1983).
- (3) 五十嵐, 馬原, 河西 : 日本原子力学会年会講演要旨集 G43, 1988 年 4 月(1988).
- (4) R. O. James and T. W. Healy : 「Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface III. A Thermodynamic Model of Adsorption」 J. Colloid Interface Sci., Vol.40, No.1, pp65-81(1972).
- (5) A. C. Lasaga : 「Ab Initio Methods in Mineral Surface Reactions」 Reviews of Geophysics, 30, 3, pp269-303, Aug. (1992).
- (6) ㈱三菱総合研究所 : 「緩衝材性能に関する予備的評価フレームの試行」動力炉・核燃料開発事業団 成果報告書(1995).
- (7) ㈱三菱総合研究所 : 「緩衝材性能最適化に関する方法論の基礎的研究」 PNC ZJ1222 96-008(1996).
- (8) ㈱三菱総合研究所 : 「緩衝材性能最適化に関する方法論の基礎的研究(Ⅱ)」 PNC ZJ1222 97-007(1997).
- (9) 動力炉・核燃料開発事業団
「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成 3 年度」
PNC TN 1410 92-081(1992).
- (10) H. Sato et al. : 「Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite」 J. Nucl. Sci. Tech., 29(9), pp873-882(1992).
- (11) H. Sato et al. : 「Study on Retardation Mechanism of ^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{237}Np and ^{241}Am in Compacted Sodium Bentonite」 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.294, pp403-408(1993).

A Fundamental Study on Optimization
for Performance of Buffer Material: (Part III)

(Summary)

(REPORT ON RESULT OF PNC-COMMISSIONED RESEARCH)

February, 1998

Mitsubishi Research Institute, Inc.

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Please contact about this paper as follows below:

Technical Evaluation and Patent Office, Technology Management

Division, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

9-13, 1-chome, Akasaka , Minato-ku, Tokyo 107-8445, Japan

A Fundamental Study on Optimization for Performance of Buffer Material:Part(III)

Hiroo Ohkubo*

Abstract

This year, based on the previous calculational framework, a first matter was to improve a calculational process of determining the optimal ratio of mixing bentonite with silica sand in order to obtain its global optimal solution.

Secondly, for assessing an effect of restraint on mass transfer, based on the previous result obtained by using a molecular orbital method and others, a preliminary discussion has been made on how the sorption of bentonite may be impacted by changing the ratio of mixing bentonite with silica sand.

Finally, it was verified that the assumed result of dependence of sorption on the ratio of mixing bentonite with silica sand could be treated in the improved calculational framework.

This report is the result of research conducted by Mitsubishi Research Institute, Inc. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No.:090D0124

Department, section, and the name of staff in charge:

Hiroyuki Umeki, Isolation System Research Program, Radioactive Waste Management Project, Environmental Technology Development Division

* Energy and Natural Resources Dept., Research Center for Environment and Development.

緩衝材性能最適化に関する 方法論の基礎的研究(Ⅲ)

大久保博生*

要 旨

本年度は、まず前年度までに作成した総合評価フレームに基づき、最適ケイ砂混合率求解プロセスを大域的最適点を決定するプロセスに改良化した。

次に、物質移動抑制機能に関し、前年度解析した分子軌道に基づくベントナイトの吸着機能計算結果等をもとに、ケイ砂混合率の変化が吸着機能に与える影響可能性を概略的に検討した。

最後に、改良化した総合評価フレームに吸着機能のケイ砂混合率依存性の想定結果を適用できることを確認した。

本報告書は、株式会社三菱総合研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：090D0124

事業団担当部課及び担当者：環境技術開発推進本部 処分研究グループ

梅木 博之 殿

*地球環境研究センター エネルギー・資源研究部

TABLE OF CONTENTS

Foreword	1
1. A Preliminary Study on the Variability of Adsorption by Changing the Content of Silica Sand	3
1.1 Introduction	3
1.2 Sorption of Cs on Bentonite	3
1.2.1 OECD/NEA's Sorption Data Base	3
1.2.2 Check of Additivity in K_d Values based on References	3
1.3 Theory on Sorption Reaction	5
1.4 Issues on How to Estimate K_d Value of Mixture	5
1.5 Concluding Remarks	6
2. Improvement on Multivariate Optimization Framework	7
3. A Preliminary Calculation for the Total Assessment Considering the Performance of Restraint on Mass Transfer	10
3.1 Demonstration of Improved Multivariate Optimization Framework ..	10
3.2 A Preliminary Calculation for the Total Assessment by Using a Modified Equation for "Nuclide Sorption"	12
Afterword	15
References	17

CONTENTS OF TABLES

Table 1	Worksheet for This Model.....	8
Table 2	Optimal Content of Silica Sand Sought by This Global Optimization Technique	10
Table 3	Equations Coded for Assessing Performance of Restraint on Mass Transfer as a Function of Content of Silica Sand	13

CONTENTS OF FIGURES

Figure 1	Cs Distribution Coefficients of Bentonite as a Function of Quartz Content	4
Figure 2	Presentation of "a Final Solution Sought by Solver" at a Completion of Macro Program.....	9
Figure 3	Calculational Result of Base Case where Both Maximum and Minimum Points are Recognized	11
Figure 4	Calculational Result of the Case with High Importance of Nuclide Sorption where Both Maximum and Minimum Points are Recognized	11

Foreword

Sodium-bentonite is considered to be the most attractive buffer material in the engineered barrier system of HLW disposal. But, it is also said that the sodium bentonite mixed with silica sand could be better due to the improvement of heat conductivity and an economical point of view.

This is a fundamental study on optimization for performance of buffer material to discuss on how to determine the optimal ratio of mixing bentonite with silica sand when the content of water and tightening pressure are variable as parameters.

This year, based on the previous calculational framework, a first matter is to improve the calculational process of determining an optimal ratio of mixing bentonite with silica sand in order to obtain its global optimal solution.

The second matter is to make a preliminary total assessment and analysis in the improved calculational framework to consider an effect of restraint on mass transfer, based on the previous result on the sorption of bentonite obtained by using a molecular orbital method and others. Through these efforts, this report aims at a contribution to designing a buffer material in the engineered barrier of HLW disposal in Japan.

We express our gratitude to the staffs of Prof. Suzuki's laboratory (the department of quantum engineering and systems science, the faculty of engineering, University of Tokyo) and others for their collaboration.

February, 1998

Energy and Natural Resources Dept.
Mitsubishi Research Institute, Inc.

1. A Preliminary Study on the Variability of Adsorption by Changing the Content of Silica Sand

1.1 Introduction

Chapter 1 aims to investigate the variability of sorption of bentonite buffer mixed with silica sand and then to suggest how to estimate the equilibrium constant on sorption.

1.2 Sorption of Cs on Bentonite

1.2.1 OECD/NEA's Sorption Data Base

Distribution coefficients (K_d values) of Cs on bentonite, its dominant composition ; smectite, and quartz were selected from OECD/NEA's Sorption Data Base (SDB)⁽¹⁾ to survey the range of their figures.

1.2.2 Check of Additivity in K_d Values based on References

It is difficult to reach some definitive conclusion from NEA's data base, because there is no consistency among the data found in NEA's data base, where comparison is made among the different data of minerals although they are of the same type and therefore the distribution is too large. Thus, through investigation on some references⁽²⁾⁽³⁾ where the effect of mixture of minerals is measured directly, the additivity in their K_d values was checked again (see Figure 1).

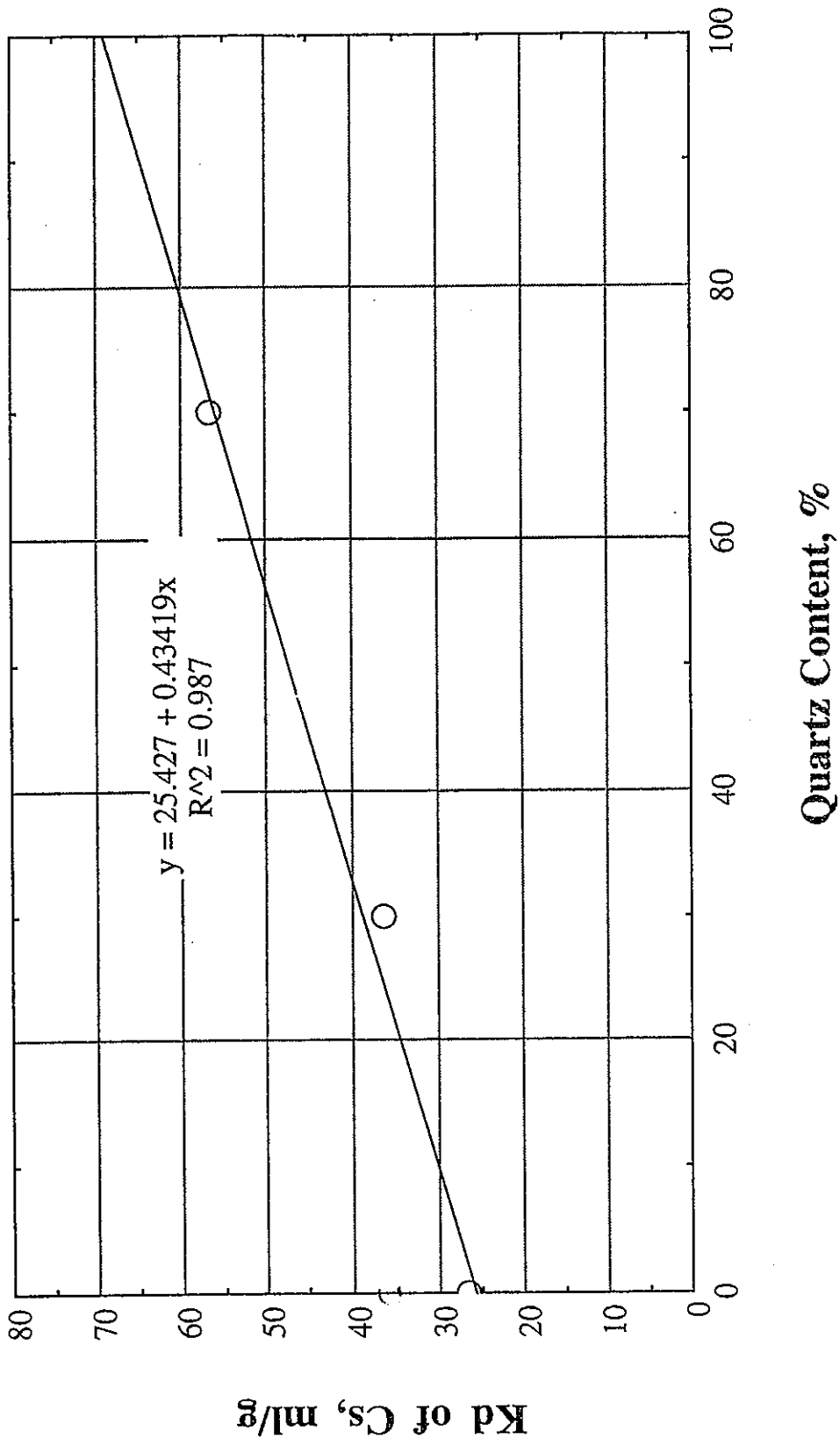


Figure 1 Cs Distribution Coefficients of Bentonite as a Function of Quartz Content

1.3 Theory on Sorption Reaction

Since it is concluded that the additivity holds on K_d values, K_d value of mixture may be obtained by estimating each K_d value of its component. Thus, a discussion was made on how to treat sorption reaction theoretically, resulting in the use of surface complexation model for more detail analysis.

As an illustrated example, K_d value of Cs on Knipia F was estimated based on the equation⁽⁴⁾ :

$$\Delta G_{\text{sorp}}^0 = \Delta G_{\text{coul}}^0 + \Delta G_{\text{hyd}}^0 + \Delta G_{\text{chem}}^0 \quad (1)$$

where

ΔG_{sorp}^0 : free energy of adsorption

ΔG_{coul}^0 : free energy of coulomb

ΔG_{hyd}^0 : free energy of hydration

ΔG_{chem}^0 : free energy of chemistry

1.4 Issues on How to Estimate K_d value of Mixture

A discussion was made on the available approaches to estimate K_d value of a mixture, and some issues to be studied such as additivity of K_d value and applicability of adsorption models were pointed out. As a result, it was recommended that more discussions should be promoted on :

- estimation of ΔG_{chem}^0 by molecular orbital method⁽⁵⁾, and
- measurement on the surface parameters to obtain ΔG_{coul}^0 .

1.5 Concluding Remarks

Through a discussion on how to estimate the equilibrium constant of sorption on buffer material, it was concluded that

- ① OECD/NEA's sorption data base and other references show that K_d value of mixture can be estimated by adding the weighted K_d values of its components,
- ② as a result of investigating surface complexation model to estimate each K_d value theoretically, the equilibrium constant of reaction can be guessed by evaluating Gibbs free energy ΔG as a summation of three terms of coulomb, hydration and chemistry,
- ③ an equation can be derived to calculate the equilibrium constant of sorption of Cs^+ and Ca^{2+} on smectite by using surface complexation model. A theoretical estimation using that equation resulted in nice agreement with reference data, although both figures not exactly coincident because of the uncertainty of ΔG_{chem}^0 (free energy of chemistry), and
- ④ for a better estimation of each K_d value, it is important to calculate ΔG_{chem}^0 by using molecular orbital method and also to measure the surface parameters to obtain ΔG_{coul}^0 .

2. Improvement on Multivariate Optimization Framework

In the previous approach⁽⁶⁾, a maximum value of objective function $\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ reflecting multivariate regression equations was manually sought by changing only the content of silica sand with tightening pressure and content of water fixed.

This year, the previous approach was improved to obtain the global optimal solution by using an optimization technique.

As an optimization technique, the function for optimization (called solver) defined in "Excel" made by Microsoft Corp. (MS-EXCEL) which was prevalently used as a table calculation software of personal computer has been selected.

The objective function for assessing the total performance of buffer material, denoted as $\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$, can be expressed as

$$\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) = \sum_{i=1}^n w_i u_i(\alpha_i) \quad (2)$$

$$\text{s.t.} \quad \sum_{i=1}^n w_i = 1, w_i > 0 (i = 1, 2, \dots, n),$$

where α_i is an quantitative indicator of assessment item i , and utility value u_i may be replaced by $1 - u_i$ (called disutility) in eq.(2) when an increase α_i leads to a decrease of u_i .

In this study, a worksheet (see Table 1) was prepared to input the data related to the identified equations for α_i and others⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ in order to find an optimal content of silica sand of maximizing eq.(2), by using the optimization solver of MS-EXCEL.

After an execution of macro program and a completion of optimization process, a dialog box (see Figure2) is presented as "a final solution sought by solver".

It is desirable to recognize the characteristics of objective function beforehand. Therefore, this year, a macro program has been developed to obtain a graphical presentation of objective function from the equations with input data defined as Table 1.

Table 1 Worksheet for This Model

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	緑地開放促進プログラムの作成												
2	1. 計算条件												
3	1. 計算条件												
4	各水圧w	最大値											
5	緑地開放促進プログラム	20											
6	緑地開放促進プログラム	20											
7	緑地開放促進プログラム	40											
8	緑地開放促進プログラム	0											
9	2. 開放式の係数												
10	開放式の係数	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7					
11	開放式の係数	1.3946	0.0047	0.0580	0.0027	-1.65E-03	-1.02E-04	4.67E-06	1.90138651				
12	開放式の係数	-3.7928	-3.7928	-9.4656	-0.1179	1.9598	0.0940	-0.0687	2.38264497				
13	開放式の係数	-1.4126	0.0036	1.7748	0.0918	0.0292	-0.0371	-0.0172	0.007941	1.81788176	1.19087349		
14	開放式の係数	-9.9549	-0.6334	6.4334	0.0059	-0.3669	0.0579	-0.0249	0.29795078	2.9509E-10	5.69478E-10		
15	開放式の係数	-23.6234	-0.1898	1.0091	0.0061	0.2445	-0.0428	0.0064	2.7861E-18	2.6009E-10	1.4314E-12		
16	開放式の係数	-22.6864	-0.9481	-0.0726	0.0064	0.0064	-0.0428	0.0064	2.7861E-18	2.6009E-10	1.4314E-12		
17	開放式の係数	-19.6972	-1.2082	0.0091	0.0057	0.0057	-0.0428	0.0064	2.7861E-18	2.6009E-10	1.4314E-12		
18	開放式の係数	-19.6972	-1.2082	0.0091	0.0057	0.0057	-0.0428	0.0064	2.7861E-18	2.6009E-10	1.4314E-12		
19	開放式の係数	-22.6864	-0.1898	1.0091	0.0061	0.2445	-0.0428	0.0064	2.7861E-18	2.6009E-10	1.4314E-12		
20	開放式の係数	-31.0276	-1.7908	-0.0142	0.0142				2.7861E-18	2.6009E-10	1.4314E-12		
21	2. 開放式の係数												
22	2. 開放式の係数	最小値	最大値										
23	開放式の係数	0	10						2.98544893	0.03978908	0.23264497		
24	開放式の係数	50	100						82.16262911	0.89749167	0.44999418		
25	開放式の係数	0	200						0.29795078	0.00248076	0.01488493		
26	開放式の係数	0	200						1.95999997	0.18866887	0.99999999	64.14619473	62.90772889
27	開放式の係数	0	200						2.786095E-13	-0.18266851	0.972039063		
28	開放式の係数	0	200						0.28866893	0.11889927	0.713941803		
29	開放式の係数	0	200						0.54724496				
30	開放式の係数	0	200										
31	開放式の係数	0	200										
32	開放式の係数	0	200										
33	開放式の係数	0	200										
34	開放式の係数	0	200										
35	開放式の係数	0	200										
36	開放式の係数	0	200										
37	開放式の係数	0	200										
38	開放式の係数	0	200										
39	開放式の係数	0	200										
40	開放式の係数	0	200										
41	開放式の係数	0	200										
42	開放式の係数	0	200										
43	開放式の係数	0	200										
44	開放式の係数	0	200										
45	開放式の係数	0	200										
46	開放式の係数	0	200										
47	開放式の係数	0	200										
48	開放式の係数	0	200										
49	開放式の係数	0	200										
50	開放式の係数	0	200										
51	開放式の係数	0	200										
52	開放式の係数	0	200										
53	開放式の係数	0	200										
54	開放式の係数	0	200										
55	開放式の係数	0	200										
56	開放式の係数	0	200										
57	開放式の係数	0	200										
58	開放式の係数	0	200										
59	開放式の係数	0	200										
60	開放式の係数	0	200										
61	開放式の係数	0	200										
62	開放式の係数	0	200										
63	開放式の係数	0	200										
64	開放式の係数	0	200										
65	開放式の係数	0	200										
66	開放式の係数	0	200										
67	開放式の係数	0	200										

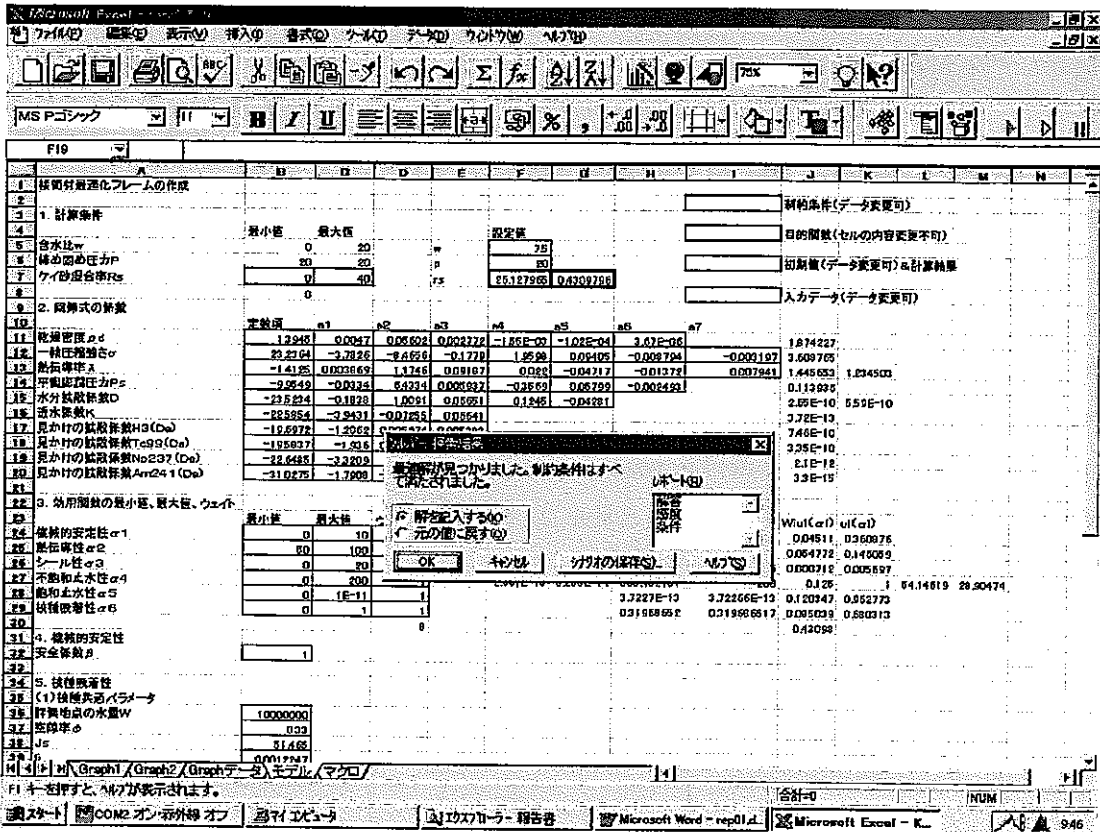


Figure 2 Presentation of "a Final Solution sought by Solver" at a Completion of Macro Program

3. A Preliminary Calculation for the Total Assessment Considering the Performance of Restraint on Mass Transfer

3.1 Demonstration of Improved Multivariate Optimization Framework

A maximum value of objective function was calculated using the optimization solver of MS-EXCEL developed in Chapter 2.

Illustrated examples are shown in Table 2 and Figures 3, 4. In the previous study⁽⁸⁾, double peak points could not be found clearly for base case, and other cases with high importance of heat conductivity or nuclide sorption, but this global optimization technique succeeded in seeking double peak points for each case.

And a minimum value (marked as B in Table 2) was also calculated in this model to check the characteristics of objective function.

Table2 Optimal Content of Silica Sand Sought by This Global Optimization Technique (tightening pressure P=20MPa)

(in case that the weighting factor for "resistance to water" α_5 is greater than zero)

content of water w (%)	base case		a case with high importance of heat conductivity		a case with high importance of nuclide sorption	
0.0	0.000	(0.6159)	0.000	(0.52794)	0.000	(0.63078)
2.5	0.000	(0.5922)	0.000	(0.50757)	0.000	(0.61245)
5.0	0.000	(0.5735)	0.000	(0.49155)	0.000	(0.59772)
7.5	0.000	(0.5713)	0.000	(0.48972)	0.000	(0.59663)
10.0	11.5029	(0.5642)	11.503	(0.51273)	11.503	(0.58784)
12.5	21.9164	(0.5453)	21.916	(0.5167)	21.916	(0.56767)
	B2.8187	(0.47508)	B1.2546	(0.4408)	B3.3858	(0.5139)
15.0	28.575	(0.5169)	39.468*	(0.5045)	28.575	(0.5393)
	B5.0819	(0.4280)	B2.9250	(0.4086)	B6.0068	(0.4728)
17.5	32.581	(0.5136)	40.000*	(0.51111)	32.581	(0.53310)
	B7.8429	(0.3819)	B4.9458	(0.3745)	B9.3648	(0.4321)
20.0	35.4582	(0.5134)	40.0	(0.5142)	35.458	(0.52986)
	B3.1856	(0.3462)	B3.1857	(0.3451)	B3.1857	(0.4026)

Figure in parenthesis shows a maximum value of objective function at optimal content of silica sand.

"*" means not the same as previous calculational result.

"B" implies a minimum point.

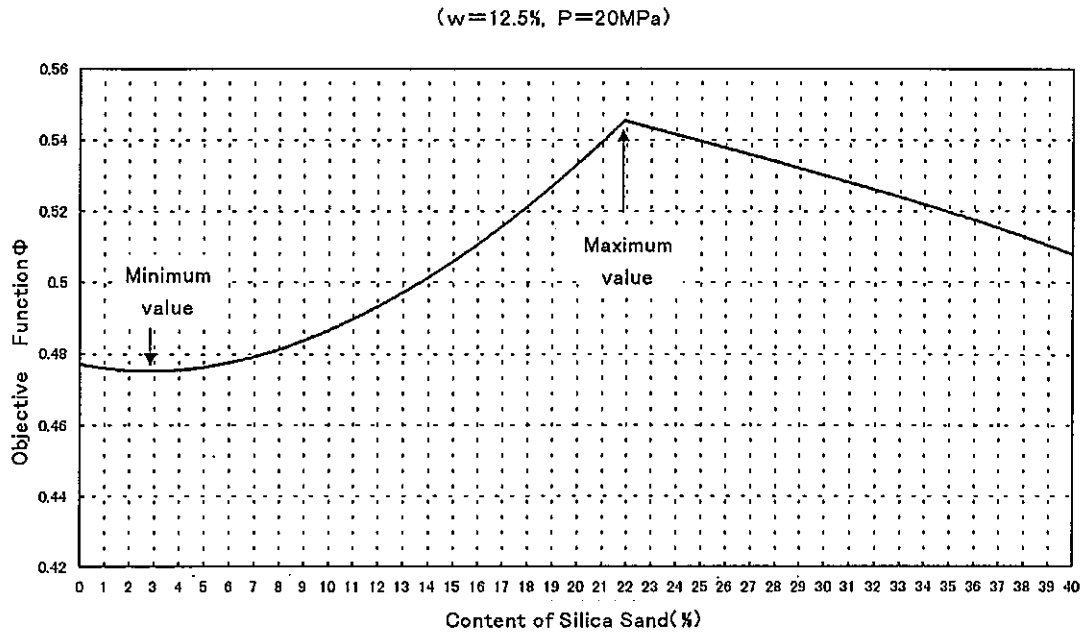


Figure 3 Calculational Result of Base Case where Both Maximum and Minimum Points are Recognized

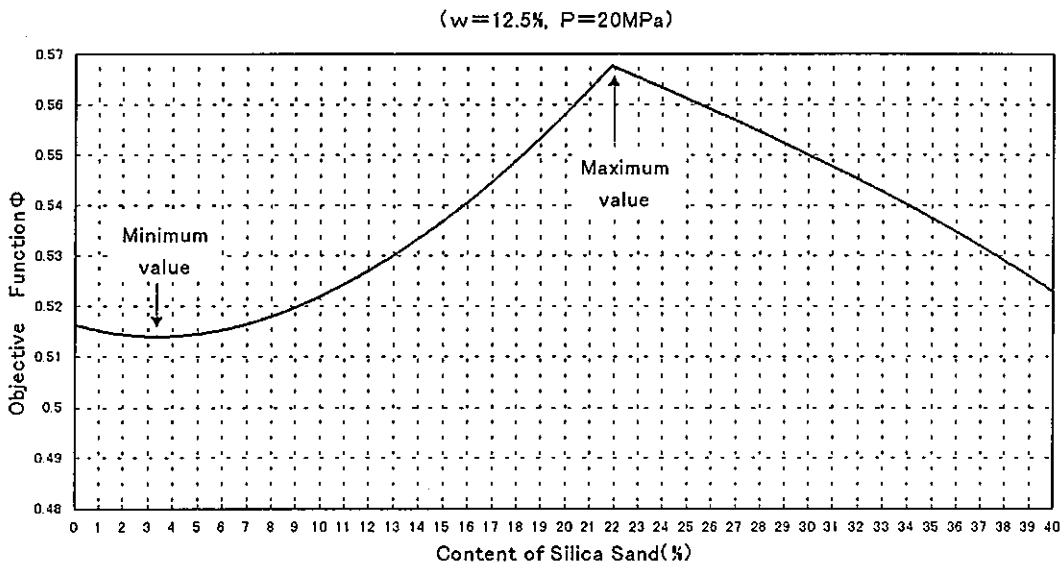


Figure 4 Calculational Result of the Case with High Importance of Nuclide Sorption where Both Maximum and Minimum Points are Recognized

3.2 A Preliminary Calculation for the Total Assessment by Using a Modified Equation for "Nuclide Sorption"

As is concluded in Chapter 1, distribution coefficient of nuclide i on bentonite with content of silica sand R_s ($0\% \leq R_s \leq 100\%$), $K_{d,i}$, can be expressed as

$$K_{d,i} \cong \left(1 - \frac{R_s}{100}\right) \cdot K_{d,i}^{\text{Mont}} + \frac{R_s}{100} \cdot K_{d,i}^{\text{Quartz}}$$

where

$K_{d,i}^{\text{Mont}}$: distribution coefficient of nuclide i on pure monmorillonite (or Knipia F)

$K_{d,i}^{\text{Quartz}}$: distribution coefficient of nuclide i on Quartz

if additivity holds in mixture system.

Therefore, the new equation for calculating apparent diffusion coefficient by using $K_{d,i}$ from the above equation was added in the calculational program for the total assessment, together with the old one based on the data from H3 report⁽⁹⁾ and PNC's experimental results⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.

As an example, a comparison has been made between the calculational cases of this new equation and old one for K_d value of Cs (see Table3) in the improved calculational framework (mentioned chapter 2). And, since the old equation for assessing "nuclide sorption" holds only in the case that the width of buffer material, z_f , is nearly equal to zero, the original equation was also added in this calculational framework.

A calculational result showed that a renewal of K_d value caused no impact on the optimal solution.

Table 3 Equations Coded for Assessing Performance of Restraint on Mass Transfer as a Function of Content of Silica Sand

$D_{a,i} = (D_a)_{3H} / \left(1 + \frac{K_{d,i} \times 10^3 \times \rho_d}{\phi} \right)$	
<p>where</p>	
<p>porosity</p>	$\phi = 1 - \frac{\rho_d}{2.7 \times 0.9991}$
	$K_{d,i} = \left(1 - \frac{R_s}{100} \right) K_{d,i}^{Mont} + \frac{R_s}{100} \cdot K_{d,i}^{Quartz} \quad [m^3/kg]$
<p>dry density apparent diffusion coefficient for 3H</p>	$\left. \begin{array}{l} \rho_d = \dots [g/cm^3] \\ (D_a)_{3H} = \dots \end{array} \right\} \text{not changed}$
	<p>in case of $i = C_s$</p>
	$K_{d,j}^{Mont} \equiv 25.427 [ml/g] \times 10^{-3} \quad [m^3/kg]$
	$K_{d,j}^{Quartz} \equiv 68.846 [ml/g] \times 10^{-3} \quad [m^3/kg]$

Afterword

This year, the discussion has been focused on

- (1) improvement of the process seeking local optimal content of silica sand to a global optimization process, based on the previously developed and improved total assessment framework,
- (2) theoretical approach for calculating sorption on bentonite as a function of content of silica sand, especially based on the molecular orbital method, to assess the performance of restraint on mass transfer, and
- (3) preliminary calculation by using a method of (2) in the total assessment framework improved in (1).

The next subjects to be studied will be

- (1) application of this improved optimization routine to a larger scale problem (,for example, with addition of some constraints) and /or a problem of optimization under uncertainty, and
- (2) case study for calculating the optimal content of silica sand in this improved assessment framework where sorption data of more nuclides on bentonite should be required and treated theoretically.

References

- (1) K.V. Ticknor and B. Rügger : 「A Guide to the NEA's Sorption Data Base Version 2.0」 OECD/NEA(1989).
- (2) Takizawa et al. : Proc. Fall. Meeting of Atom. Energy Soc. of Japan, K53, September (1983).
- (3) Igarashi et al. : Proc. Ann. Meeting of Atom. Energy Soc. of Japan, G43, April(1988).
- (4) R. O. James and T. W. Healy : 「Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface III. A Thermodynamic Model of Adsorption」 J. Colloid Interface Sci., Vol.40, No.1, pp65-81(1972).
- (5) A. C. Lasaga : 「Ab Initio Methods in Mineral Surface Reactions」 Reviews of Geophysics, 30, 3, pp269-303, Aug. (1992).
- (6) MRI : 「A Trial on the Preliminary Assessment Framework for Performance of Buffer Material」 Report on Result of PNC-Commissioned Research(1995).
- (7) MRI : 「A Fundamental Study on Optimization for Performance of Buffer Material」 PNC ZJ1222 96-008(1996).
- (8) MRI : 「A Fundamental Study on Optimization for Performance of Buffer Material (II)」 PNC ZJ1222 97-007(1997).
- (9) PNC : 「Technical Report on the Geological Disposal of High Level Radioactive Waste - Heisei 3rd」 PNC TN 1410 92-081(1992).
- (10) H. Sato et al. : 「Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite」 J. Nucl. Sci. Tech., 29(9), pp873-882(1992).
- (11) H. Sato et al. : 「Study on Retardation Mechanism of ^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{237}Np and ^{241}Am in Compacted Sodium Bentonite」 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.294, pp403-408(1993).