

PNC ZJ 1458 95-004

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
ズ	J1458 95-004	1995.8.15
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		

TRU廃棄物処分の人工バリアシステム

における物質移行—地球化学連成挙動解析に関する研究(II)

— 研究概要 —

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究内容報告書)

1995年3月

コンピュータソフト開発株式会社

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。

本資料についての問い合わせ下記に願います。

〒107 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

TRU廃棄物処分の人工バリアシステムにおける 物質移行－地球化学連成挙動解析に関する研究(Ⅱ)

根山敦史*¹ 中川浩一*¹ 明石浩一*¹
白川敏彦*¹

要 旨

本研究は、TRU廃棄物の処分システムの挙動を長期にわたって予測するための個別現象のうち、化学反応と物質移行現象を結合した評価コードを対象として、以下の研究を実施した。

- (1) 地球化学モジュールの機能において、溶解・沈澱が取り扱える様に改良すると共に、1種類の鉱物生成/2種類の平衡計算が可能となる様コードの改良を行った。
- (2) 改良したコードのアルゴリズムの妥当性ならびに数値的な精度を確認するため、検証解析を行った。物質移行、地球化学、これらを結合したモジュールの検証解析は、HYDROGEOCHEM, PHREBQE とのベンチマーク解析を行った。
- (3) 改良したコードの実現象への適用性を確認するため、検証解析を行った。検証解析は、albite/純水、コンクリート/純水のカラム試験データとの比較を行い、改良したコードの適用性について検討した。
- (4) 検証解析による検討結果に基づき、さらに改良すべき点を明確にした。

本報告書は、コンピュータソフト開発株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容である。

契 約 番 号 : 0 6 0 D 0 3 1 4

事業団担当部課室及び担当者 : 環境技術開発部地層処分開発室(間野 正)

*1 技術本部 科学技術部

Studies on Coupling Analysis of Transport and Geochemical to Engineered Barrier System for TRU Waste Isolation(II)

Atsushi Neyama*¹ , Koichi Nakagawa*¹
Koichi Akashi*¹
Toshihiko Shirakawa*¹

Abstract

In this study, the following tasks have performed in order to take in consideration of coupling of transport and geochemical for performance assessment of engineered barrier system for TRU waste isolation.

- (1) We have modified coupling code in order to calculate on dissolution/precipitation with respect to two minerals (one mineral is in column system and other mineral is solid phase appear or disappear) for function of geochemical module.
- (2) We have analyzed on verification to confirm accuracy and algorithm for modification code. We have verified benchmark analysis by using HYDROGEOCHEM and PHREEQE codes for transport module and geochemical module.
- (3) We have analyzed on validation to confirm applicability of this code. And it is analyzed by using column experimental data of albite/pure water and concreat/pure water system.
- (4) It is specified on future item for this study based on this validation analysis.

Work performed by Computer Software Development Co., Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Waste Technology Development Division , Geological Isolation Section, Tadashi Mano

*1 Scientific Engineering Department Engineering Division.

目 次

	項
・要 旨	i
・要 旨	iii
・目 次	v
・表目次	vii
・図目次	ix
1. まえがき	1
2. 実施内容	
2-1 物質移行-地球化学連成挙動解析コードの改良	1
2-2 改良した解析コードの検証	2
2-3 コンクリートの変質実験結果による確認及び研究課題の抽出	2
3. 検討結果	
3-1 物質移行-地球化学連成挙動解析コードの改良	2
3-2 改良した解析コードの検証	4
3-3 コンクリートの変質実験結果による確認及び研究課題の抽出	5
4. あとがき	15

表 目 次

	頁
表-1 檢証解析条件	7
表-2 確証解析条件	8

目 次

	頁
図-1 TRACE コードの概略フロー	9
図-2 結合プログラムの入出力ファイル構成	10
図-3 検証・確認の手順	11
図-4 移流分散による存在鉍物消費の濃度分布 (ベンチマーク解析結果)	12
図-5 アルバイト-蒸留水系 確認解析結果	13
図-6 コンクリート変質実験 確認解析結果	14

1. まえがき

TRU廃棄物の処分システムの挙動を長期にわたって予測するには、処分環境において考えられる様々な個別現象についてモデル化を行い、それらを適切に連成させて評価を行う必要がある。考えられる主な個別現象としては人工バリア（廃棄体、コンクリート、バケツ）と地下水との化学反応や人工バリア中の物質移行がある。

本研究では、化学反応と物質移行とを連成させたモデルを対象として、物質移行-地球化学連成挙動解析コードの改良、改良した解析コードの検証、コンクリートの変質実験結果による検証を行った。更に、検証解析を通じて研究課題の抽出を行った。

2. 実施内容

本年度は以下の範囲について研究を実施した。

- (1)物質移行-地球化学連成挙動解析コードの改良
- (2)改良した解析コードの検証
- (3)コンクリートの変質実験結果による検証及び研究課題の抽出

各項目毎の実施内容について順次記載する。

2-1 物質移行-地球化学連成挙動解析コードの改良

昨年、地球化学計算において単一鉱物の沈澱・再溶解を考慮した研究を行った。今年度は、溶解・沈澱の計算機能に加え、複数のセメント水和生成物が存在する場合も取り扱うことができる様に解析コードの改良を行った。更に、現在の連成解析コードの地球化学計算においては、化学平衡モデルを用いているが、単純な化学反応速度モデルとして一次反応速度式に基づくモジュールを追加した。

2-2 改良した解析コードの検証

コードの改良に伴い、解析コードのアルゴリズムの妥当性及び数値的な精度を確認するため、検証解析を行った。解析コードの改良に伴う検証は、他の解析コードを用いた結果（水溶性化学種濃度、存在鉱物の消費濃度）との比較によるベンチマーク解析を行った。ベンチマーク解析では、物質移行と化学平衡モデルを結合している唯一

の公開コード（一部の鉱物で溶解計算が出来ない）であるHYDROGEOCHEMを使用することとした。物質移行モジュールのベンチマーク解析は、HYDROGEOCHEMの物質移行モジュールを用い、地球化学モジュールのベンチマーク解析はPHREEQE を用いた。更に、物質移行－地球化学連成モジュールのベンチマーク解析はHYDROGEOCHEMの物質移行－地球化学連成モジュールを用いた。

2-3 コンクリートの変質実験結果による確証及び研究課題の抽出

ここでは、改良したコードの実現象への適用性を確認することを目的として、確証解析を行った。確証解析は、動燃事業団殿がこれまでに取得している岩石(albite)を対象とした移流メカニズム支配のカラム試験データならびにコンクリートのカラム法による拡散メカニズム支配のコンクリートの変質実験データを採用した。コンクリートの変質実験データに基づく確証解析では、セメント水和鉱物の一つであるカルシウムケイ酸塩ゲル（以下「CSH ゲル」と言う。）には、Atkinson のモデルを用いて、CSH ゲル中のCaO/SiO₂比を複数仮定した。

さらに、検証・確証解析からコードの制限範囲や今後備えるべき機能について検討を行った。

3. 検討結果

3-1 物質移行－地球化学連成挙動解析コードの改良

地球化学モジュールにおいて、溶解・沈澱の機能に加え、複数鉱物の生成機能を導入する方法としては、以下に示す2つの方法が考えられる。

- ①既存の結合コードの地球化学モジュールを重点的に分析した後、改良する。
- ②既存の結合コードの地球化学モジュールを削除し、高機能の地球化学モデルを導入する。

しかし、上記項目の作業は、いずれもプログラム全体を分析する必要があることから、作業に多大の時間を必要とする。従って、本研究では、高機能の地球化学モデルに簡易な物質移行モデルを結合することとした。高機能の地球化学モデルとしては、

広く使用されているデータベース内蔵型の平衡モデルPHREEQE を採用した。

1次元の移流・分散／拡散による物質移行モデルを、式-1に示す。

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} + R_i \quad (\text{式-1})$$

ここで、

C_i :	親化学種 i の液相濃度	(mol/ℓ)
t :	時間	(年)
x :	カラムの軸方向距離	(dm)
v :	ダルシー流速 (空隙中の流速)	(dm/年)
ε :	多孔質媒体空隙率	(-)
D_L :	多孔質媒体中の分散係数	(dm ² /年)
	$D_L = \alpha_L \cdot v + D_e$	
α_L :	多孔質媒体中の分散長	(dm)
D_e :	実効拡散係数	(dm ² /年)
R_i :	任意時間での親化学種 i の溶解・沈澱濃度の変化	(mol/ℓ-年)

式-1の差分近似の数値解法の手法としては、陽解法、クランクニコルソンの陰解法、完全陰解法がある。陽解法については、現時間ステップ濃度の算出において、前ステップの濃度情報から容易に算出することが出来るため、方程式の解法を必要としない。従って、陽解法はプログラムが非常に簡単化できるといった長所を有するが、欠点として、計算時間ステップを極めて小さく設定しないと、数値精度が保証できない。以上のことから、本研究では一般的に広く使用されている (時間ステップを現実的に設定できる) クランクニコルソンの方法を採用した。

地球化学モデルの基礎式(PHREEQE)は、電気的中性、電子保存、質量バランス、固相の質量作用、水溶性化学種の質量作用のそれぞれの式を用いている。

本検討では、物質移行と地球化学モデルを結合した後、2次鉱物の自動選定機能を追加した。2次鉱物の自動選定は、ここで作成するコードの汎用性（EQ36で採用されている2次鉱物の沈殿判定条件を含む）を考慮し、入力データにおいて、2次鉱物候補（PHREEQEの熱力学データベースで使用されている名称）ならびに、選定基準として最大・最小の飽和指数(log) の情報に基づき、最小の飽和指数となる鉱物を1個抽出し、充填鉱物に加えて2種類の鉱物を考慮した同時平衡計算を行うものである。

参考のため、1次元の移流・分散／拡散モデルと地球化学コード（PHREEQE）を結合したコードの概念（TRACE: TRANsport and Chemical Evolution modelling code）を、図-1に示す。本年度は、図-1に基づき、地球化学モジュールにて平衡濃度を入力として与える簡易平衡結合コードと、地球化学モジュールにPHREEQEを採用した結合コードの二種類を、動燃殿の使用予定機種のコパイラーに合わせるため（VAX-FORTRAN）、VAX-3400上で作成した。なお、図-1に示す左右枠付のブロックは、サブルーチンを呼び出すルーチンであり、枠無しのブロックは通常の処理を行っていることを表している。また、TRACEコードの入出力構成を図-2に示す。

3-2 改良した解析コードの検証

改良した解析コードの数値精度ならびに結合過程のアルゴリズムを確認することを目的として検証解析を行った。検証作業は、図-3に示す手順・方法（③、④）に基づき行った。検証は、ベンチマーク解析を採用しており、物質移行モジュール、結合モジュールの検証については、HYDROGEOCHEMコードと改良した解析コードの解との比較を行った。また、地球化学モジュールの改良（2次鉱物の自動選定など）に伴う検証は、結合コードとオリジナルPHREEQE 単独で得られた解と比較を行った。なお、検証解析は表-1の条件に基づき実施した。

図-4は、移流分散モデルにPHREEQEを結合したモデルとHYDROGEOCHEMの結果として、存在鉱物濃度分布を示す。本図より、両者の結果はほぼ一致しており、移流分散モデルとPHREEQEの結合が適切であることが確認できた。

以上の検証解析で用いた物質移行モデルと地球化学モデルの結合モデルでは、2次鉱物の自動選定機能が含まれていない。2次鉱物の自動選定機能の検証は、入力で指定した候補鉱物のうち、1個の鉱物が判定基準に基づき適切にピックアップされ、且つ平衡計算をする際にピックアップされた鉱物がPHREEQE側に受渡されているかどうかを確認した。具体的な確認作業は、図-2に示すFT006(オリジナルPHREEQEの出力結果)とFT010(2次鉱物に関する出力データ)の結果を出力し、これらの情報に基づき机上にて検査の上、問題の無いことを確認した。

また、結合モデルの地球化学モジュール(PHREEQE)における計算結果(pH, pe, イオン濃度)の検証は、FT006(オリジナルPHREEQEの出力結果)の初期溶液情報に基づく、オリジナルPHREEQE単独の計算と結合モデルの結果を机上にて比較し、問題の無いことを確認した。

3-3 コンクリートの変質実験結果による検証及び研究課題の抽出

一般的に、検証解析は、独立した複数の実験結果と改良したモデルの結果を比較しなければならない。本研究における検証は、図-3に示す手順・方法(⑥~⑧)に基づき実施した。ここで採用した実験データとして、移流分散・地球化学結合モデルとの比較データは、動燃殿で取得したImage-Geochemのデータを採用し、拡散・地球化学結合モデルとの比較データは、大林組殿で取得したコンクリートの変質実験データを採用した。検証解析は、表-2の条件に基づき実施した。

図-5は、Image-Geochemで分析したカラム出口の溶液組成と解析結果を示している。2次鉱物の候補は、Gibbsite, Paragonite, Kaoliniteの3種類を設定し、2次鉱物の選定条件は、3種類の鉱物に関する飽和指数の対数が 10^{-7} ~ 0.5×10^{10} の範囲内において最小値となる鉱物をピックアップしている。pHの時間変化については、両者ともほぼ一致している。アルバイト/純水の相互作用では、雰囲気制御した場合、pHは約8となる。しかし、pHの分析結果が7~8の間であることから、PHREEQE単独による予備計算において大気中の炭酸ガスとの平衡を考慮した場合、概ねpH=7~8の

結果が得られた（平衡鉱物の条件によってpHの変動が見られる）。従って、分析されたpHは炭酸ガスが支配していると考えられるため、検証解析を実施する時点において、改良したコードの出口境界でガス平衡が取り扱える様に改良した。一方、解析により求めたNa, Si, C 濃度は分析結果と 1桁以内の範囲で一致しているがAlの濃度については、両者の違いが 1桁以上となった。

図-6 は、コンクリート変質実験データとの比較結果を示す。本ケースでは、当初2次鉱物の候補としてCSH(1.5), Calciteを設定したが、解が不安定（後述）になることから、CSH(1.8)単独の溶解のみを考慮し、2次鉱物の候補は設定しなかった。分析データは、カラムを浸漬した溶液の平均濃度1点であることから、本図の90日に1点プロットしている。計算により求めたpHは、約11であり高pH傾向を示しているが、分析値と1桁以上の違いが見られた。

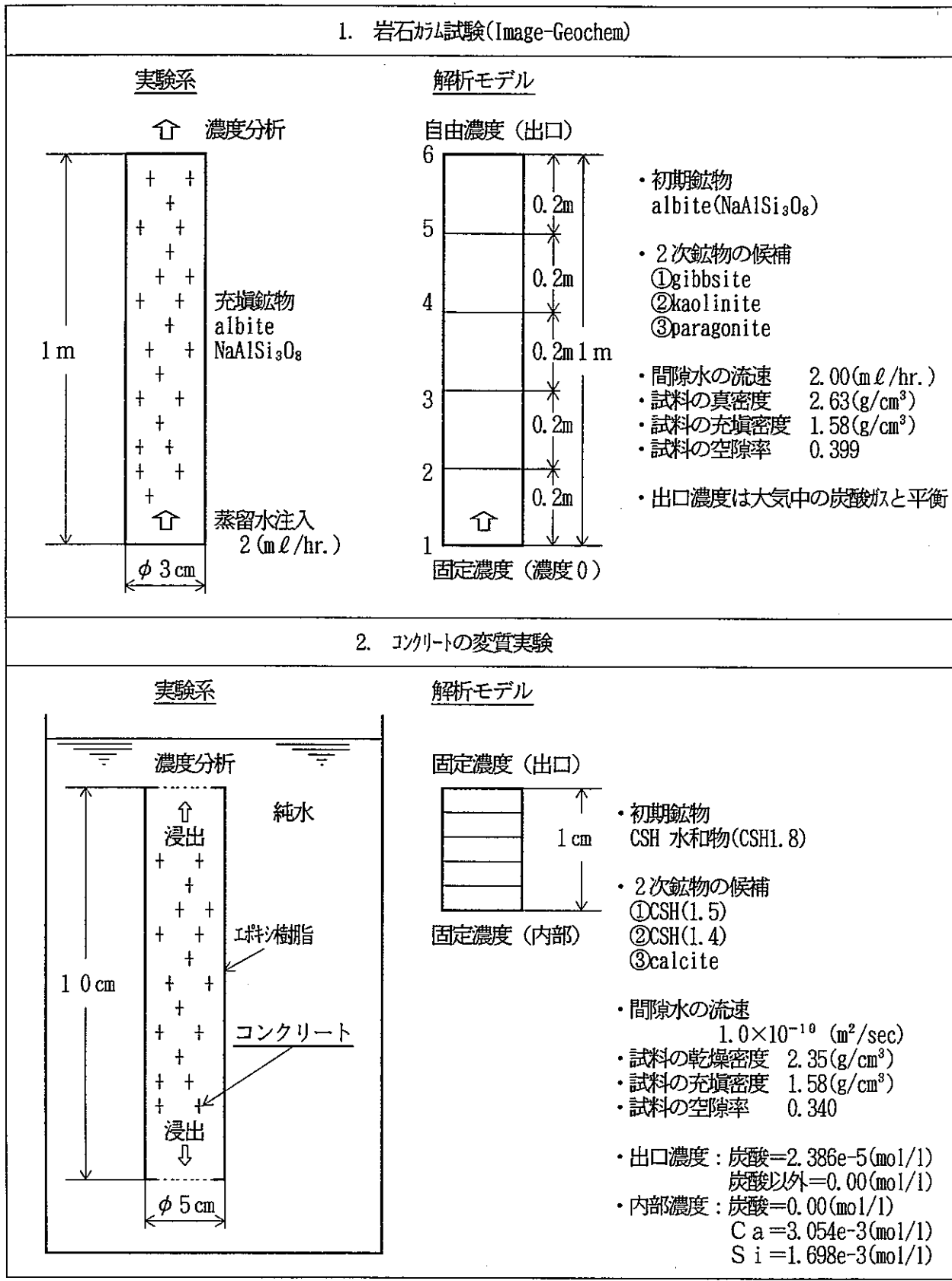
以上の検討結果に基づき、現象の再現および性能評価への条件提示を念頭におき、研究課題の抽出を行った。研究課題としては、以下に示す6項目が考えられる。

- ・複数領域指定機能の追加
- ・鉱物の取扱い機能
- ・計算時間の効率化
- ・溶解／沈殿速度モデルの導入
- ・後処理用出力ファイルの作成
- ・他機種との互換性

表-1 検証解析条件

入力情報	単位	設定値	備考
カラム長さ	dm	10、18	
実効拡散係数	m ² /sec	2.22×10 ⁻¹²	
ダルシー流速	dm/hr.	0.07	
分散長	dm	1.00	
空隙率	—	1.00	
境界条件	mol/ℓ	入口：10 ⁻⁵ ~ 10 ⁻³ 出口：10 ⁻¹⁹ ~ 10 ⁻²⁰	拡散問題
境界条件	mol/ℓ	入口：10 ⁻⁵ ~ 10 ⁻³ 出口：自由	移流分散問題
固相	—	仮想的な鉱物、石英	
解析時間	年	0~1000	

表-2 確証解析条件



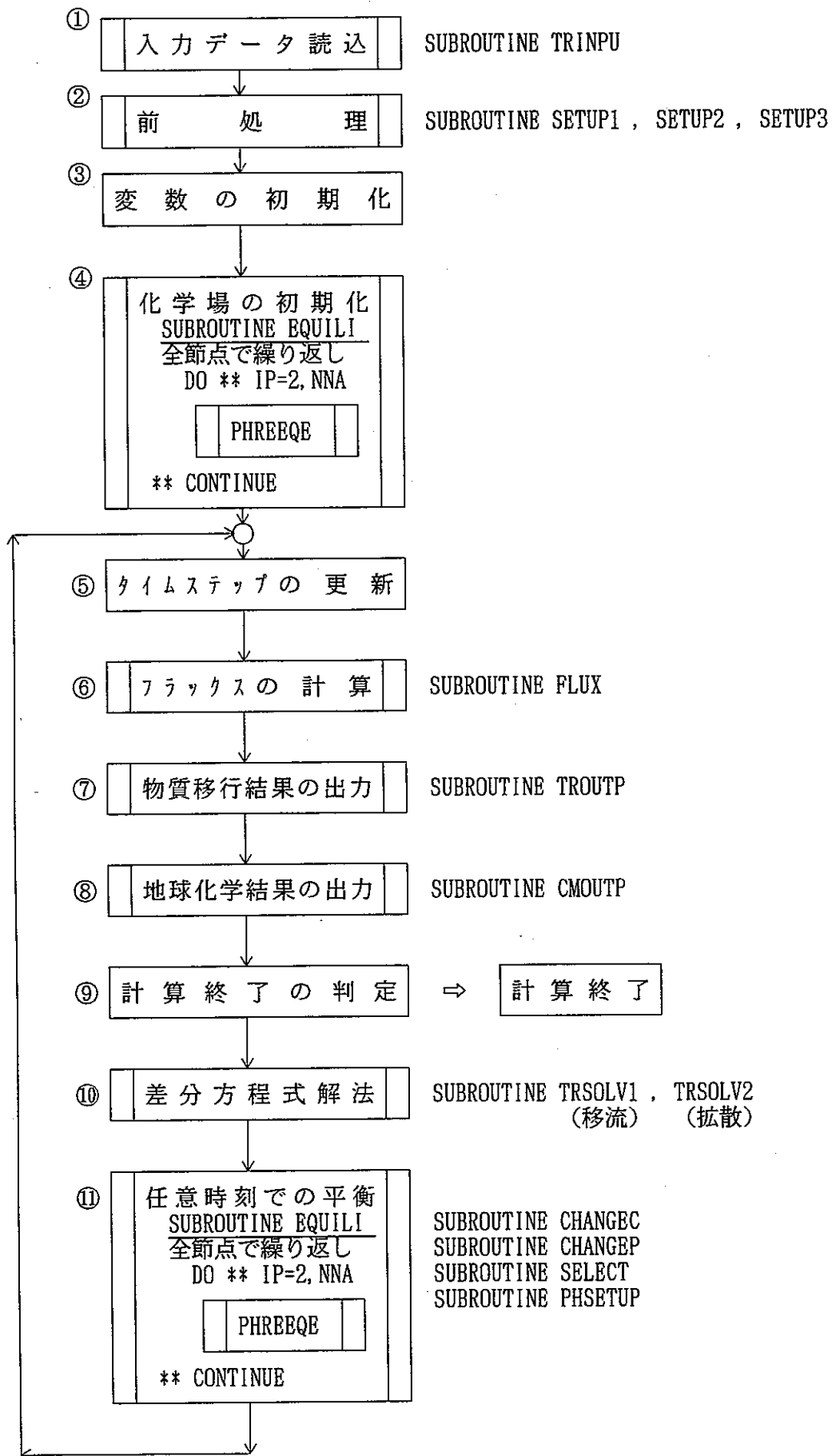


図-1 TRACEコードの概略のフロー

物質移動に係る入力データ (FT008)

```

INPUT DATA OF EXAMPLE PLOBLEM
[CODE NO] [MAX STEP] [PRINT STEP] [NO. ELEM]-----
      9           3           1           4
[DELTA X] [DELTA Y] [MAX TIME]-----
      2.40        2.0         24.
[CONC. SP] [INIT. C] [CELL-ST C] [CELL-EM C] [INIT. pH] [INIT. pe]--
-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----
NA      1.00D-07  1.00D-10  1.00D-07  5.88  4.0
AL      1.00D-07  1.00D-10  1.00D-07  5.88  4.0
SI      1.00D-07  1.00D-10  1.00D-07  5.88  4.0
C       1.00D-07  2.38D-05  1.00D-07  5.88  4.0
[ VV] [ AL] [ DA]-----
7.0899D-02  1.00000  0.0D-0
[ CHIN0] [CE] [ICHEM=0:DIS,=1:DIS+EQ,=2:DIS+K,=3:DIF,=4
2.30D+01  1.00000D-3  1
    
```

地球化学 (PHREEQE60) に係る入力データ (FT005)

```

ANALYSIS FOR PURE WATER/ALBITE INTERACTION DSN=SAMPLE_1.DAT
00500000 0 0 1 0.0
SOLUTION 1
PURE WATER
4 0 1 5.88 4.00 25.0 1.0
8 1.00D-16 10 1.00D-16 13 1.00D-16 15 2.39D-02
MINERALS
ALBITE 5 0.00 3.54 0.00 0
8 1.000 10 1.000 13 3.000 3 -4.000
END
    
```

PHREEQE60 熱力学データベース (FT011)

```

ELEMENTS
CA 4 40. CA+2
MG 5 24. MG+2
NA 6 23. NA+
K 7 39. K+
FE 8 56. FE+2
MN 9 55. MN+2
AL 10 27. AL+3
BA 11 137. BA+2
SR 12 88. SR+2
SI 13 98. H4SiO4(AQ)
CL 14 35. CL-
C 15 60. CO3-2
S 16 96. SO4-2
H 17 62. H2O
    
```

↓ ↓ ↓

TRACE (物質移動-PHREEQE60 結合) プログラム

↓

物質移動に係る出力データ (FT009)

```

-----
| TRANSPORT-PHREEQE START (TRANSPORT) |
-----
TIME STEP= 0 TIME= 0.00000D+00 ELEMENT= NA
-----
NODE C (mol/l) CC(mol/l) CP(mol/l) LOOK MIN
-----
1 1.000000D-10 1.000000D-10 0.000000D+00
2 6.857734D-05 1.000000D-07 0.000000D+00 ALBI
3 6.857734D-05 1.000000D-07 0.000000D+00 ALBI
4 6.857734D-05 1.000000D-07 0.000000D+00 ALBI
    
```

地球化学に係る代表出力データ (FT004)

```

-----
| TRANSPORT-PHREEQE START (PHREEQE60) |
-----
TIME STEP= 0 TIME= 0.00000D+00 ELEMENT= NA
-----
NODE pH (-) pe (-) Inl. mol. tot. mol.
-----
1 5.880000D+00 4.000000D+00 1.000000D-10 1.000000D-10
2 7.983375D+00 4.000000D+00 1.000000D-07 6.857734D-05
3 7.983375D+00 4.000000D+00 1.000000D-07 6.857734D-05
4 7.983375D+00 4.000000D+00 1.000000D-07 6.857734D-05
    
```

PHREEQE60 出力データ (FT006)

```

***** INFORMATION FOR DETAIL OF PHREEQE-60 *****
*****
** STEP NUMBER(ITPR). . . . . 1
** NODE NUMBER( IP). . . . . 2

TOTAL MOLALITIES OF ELEMENTS
-----
ELEMENT MOLALITY LOG MOLALITY
-----
NA 6.298094D-05 -4.2008
AL 6.298094D-05 -4.2008
SI 1.887591D-04 -3.7241
C 2.042253D-06 -5.6899
    
```

2次鉱物に関する出力データ (FT010)

```

*** INFORMATION FOR LOOK MINERALS (ITPR) *** 1
1 TIME STEP(ITPR) = 1 NODE(IP) = 2
IPTOT= 1 I= 1 MINSEL= GIBBSITE SATU. INDEX= 1.998
IPTOT= 1 I= 2 MINSEL= KAOLINIT SATU. INDEX= 4.996
IPTOT= 1 I= 3 MINSEL= PARAGONI SATU. INDEX= 6.923
** IDS1= 1 MINPH= 18 HKNIX= 2 NAME=GIBBSITE

** SECONDARY MINERALS ARE AS FOLLOWS **
SELECT NUMBER . . . . . 1
PHREEQE-60 MINERAL ID NUMBER. . . 16
SECONDARY MINERALS. . . . . GIBBSITE
SATURATION INDEX LOG(IAP/KP) . . . 1.99893D+00
NUMBER OF EQUILIBRIUM MINERALS. . 2
    
```

図-2 結合プログラムの入出力ファイル構成

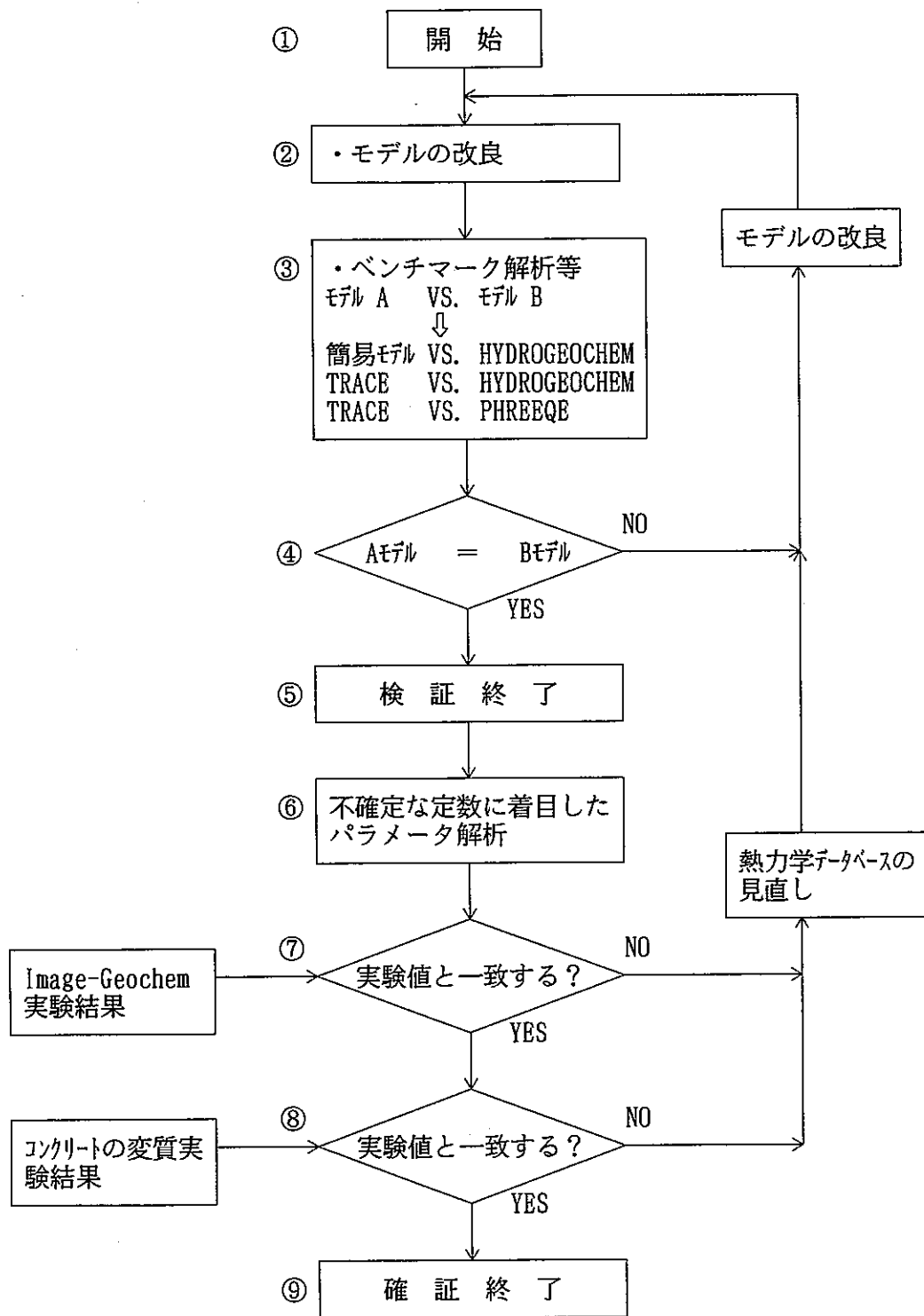


図-3 検証・確認解析の手順

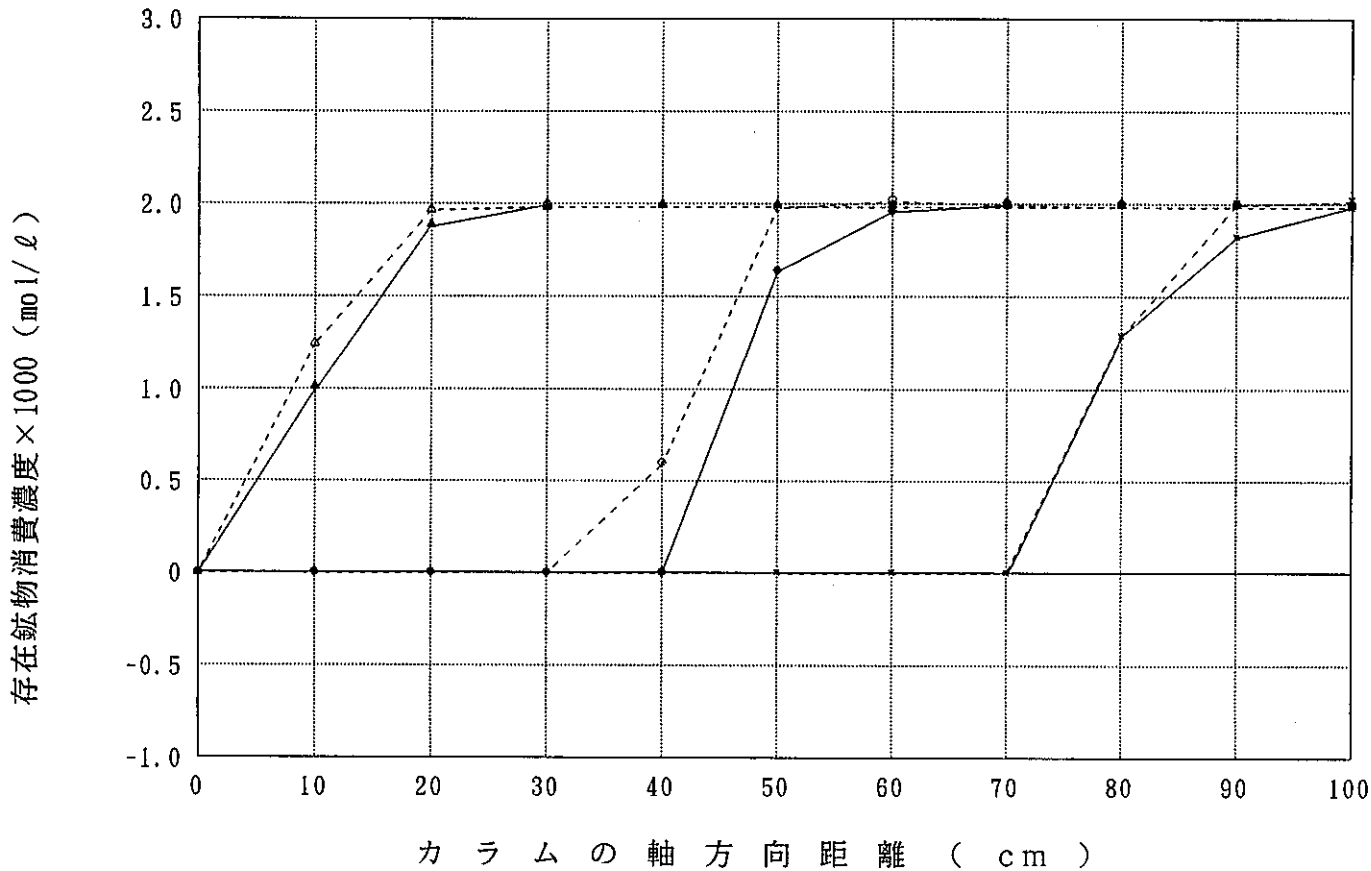
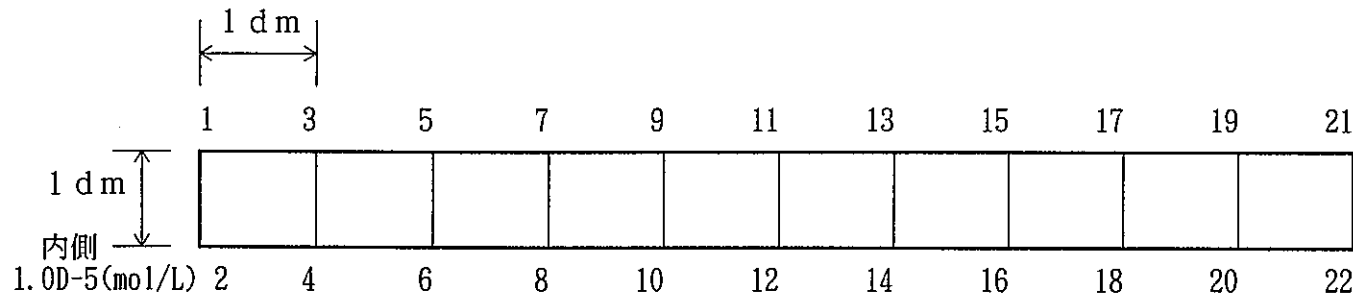


図-4 移流・分散によるカラム内の存在鉍物消費の濃度分布：結合モデルのベンチマーク解析結果

2次鉱物は過飽和領域にて自動選定
 2次鉱物(～50日)は、カラム出口でGibbsite
 出口以外でParagonite

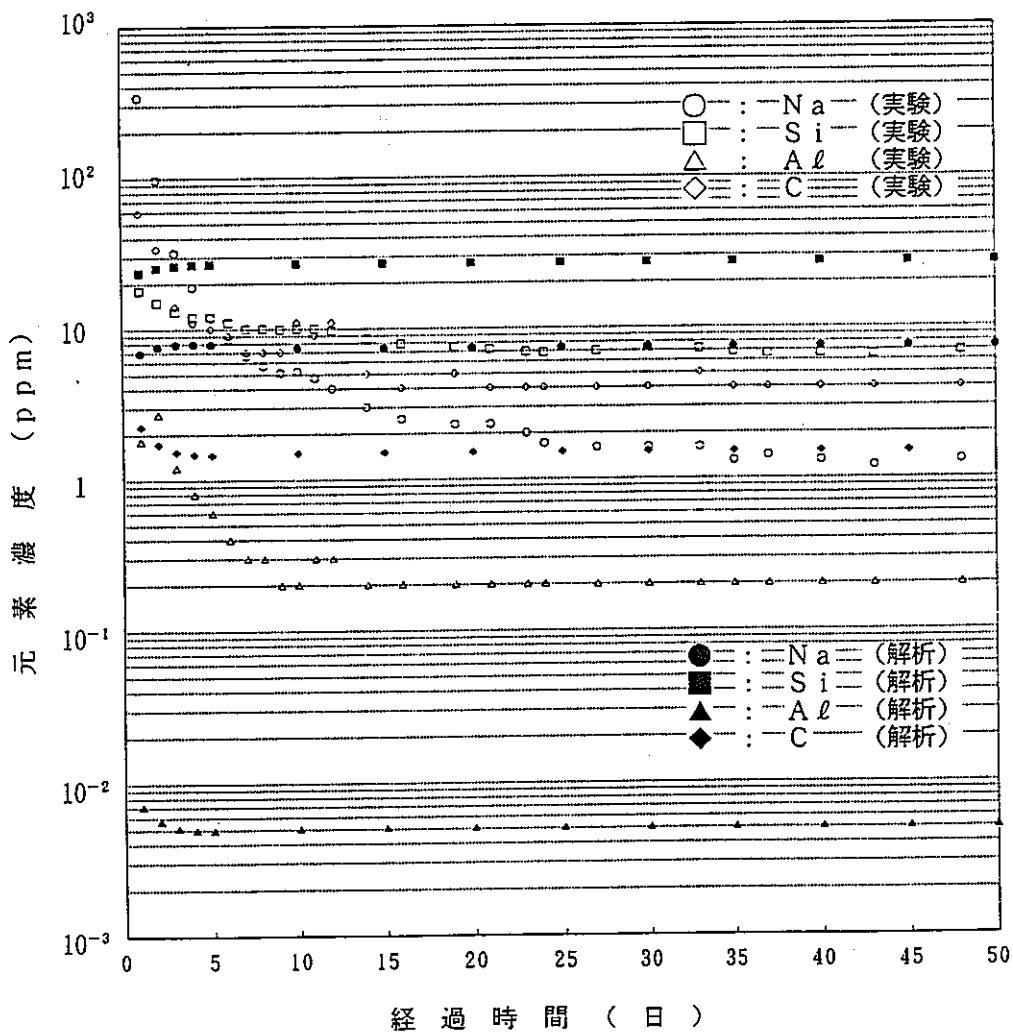
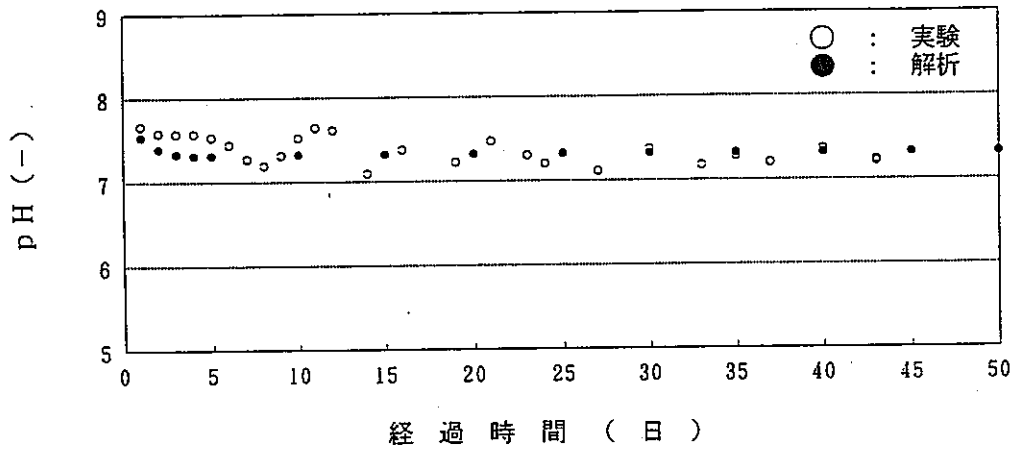


図-5 アルバイト-蒸留水系 確証解析結果($1.0 \times 10^{-7} \leq \log(IAP/K) \leq 0.5 \times 10^{10}$)

CSH(1.8)単独の溶解

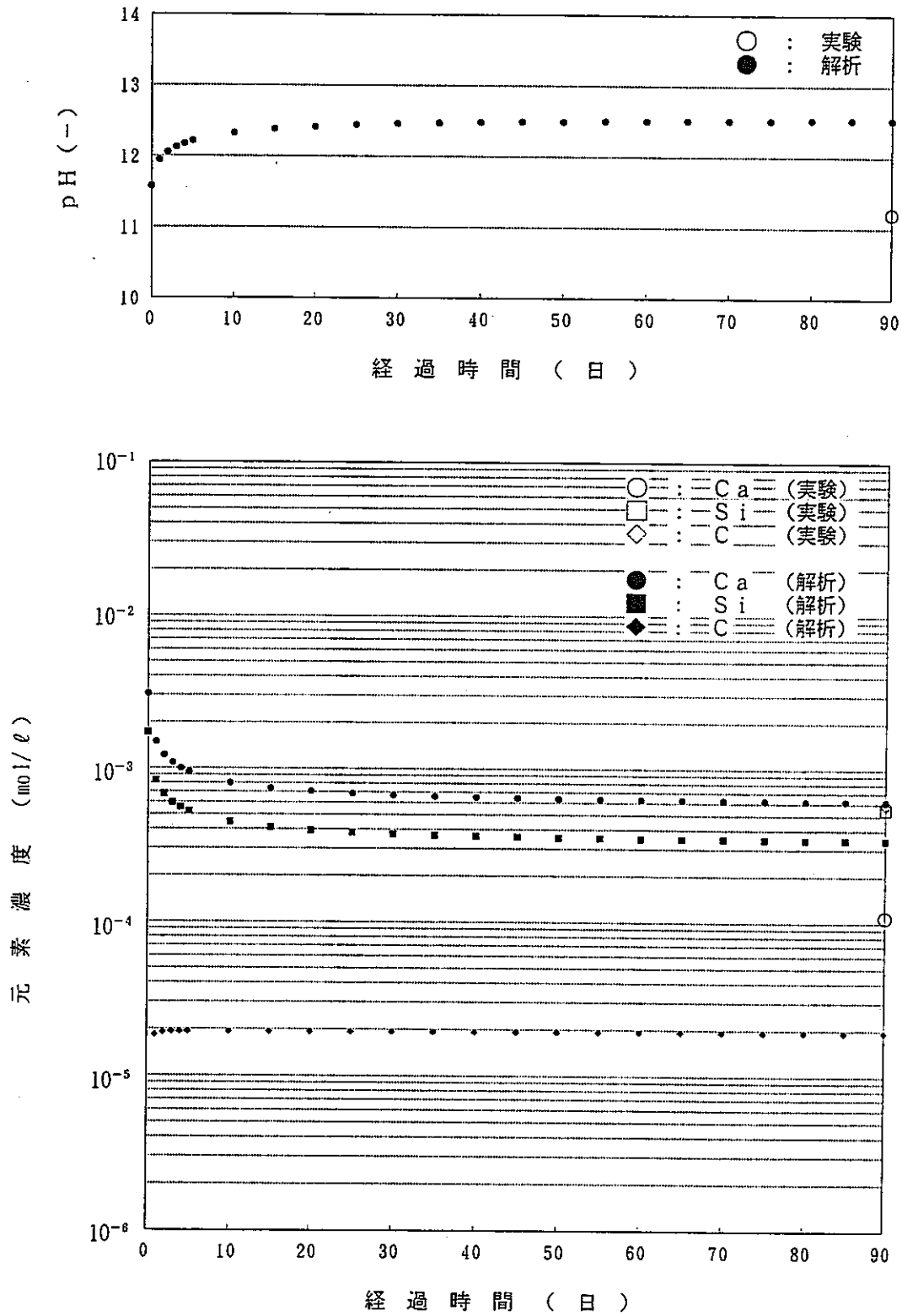


図-6 コンクリート変質実験 確証解析結果($-0.5 \times 10^{-10} \leq \log(IAP/K) \leq 0.5 \times 10^{-10}$)

4. あとがき

TRU廃棄物処分システムの長期挙動を化学反応と物質移行とを連成させたモデルにより解析するための研究として、

- ・物質移行－地球化学連成挙動解析コードの改良
- ・改良した解析コードの検証
- ・コンクリートの変質実験結果による確証及び研究課題の抽出

を実施した。これらの検討により、改良したコードの精度、適用性が明確となった。また、改良したコード(TRACE-94)は、動燃殿のVAX機へのインストール、デモンストレーションを行うことにより、動燃殿も利用できる状態となっている。

今後、更に改良したコードを性能評価で必要とする化学場の情報提供が出来る様なモデルとするためには、以下に示す改良が必要であると考ええる。

- ・複数領域指定機能の追加
- ・鉱物の取扱い機能
- ・計算時間の効率化
- ・溶解／沈殿速度モデルの導入
- ・後処理用出力ファイルの作成
- ・他機種との互換性