

配布限定

分置

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。 2001. 6. 20 [技術情報室]

地層処分における緩衝材に関する研究(II)
(昭和57年度)

1983年2月

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大字村松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)
2001

す
転

で
し、

配布限定

PNC-ST199 83-03

1983年2月28日

「地層処分における緩衝材に関する研究(Ⅱ)」※
(昭和57年度)



藤田 矩彦 ※※

ベントナイト、ゼオライト、石英砂混合系を対象として、透水性、核種移行性、熱的状態の検討及び粘土鉱物、沸石の熱的安定性に関する調査を行ない次の結果を得た。

1. ベントナイトにゼオライト、石英砂を各々50%、70%混合してもその中における核種の移行過程は拡散支配と考えることができる。またベントナイトにおけるクラックの自己シール性を確認した。
2. 圧密状態と分散状態とでCs⁺とSr²⁺のkd値に大きな差はない(ファクター10)。Cs⁺にはゼオライトが有効であり、Sr²⁺に対しては他の添加物を検討する必要がある。
3. 乾燥状態の熱伝導度は石英砂混合により1w/m・degまで増加し、ゼオライトの添加につれて漸減する。現在最も確からしいデータから処分地における熱史とベントナイトの変成を検討すると、貯蔵期間として50年が必要である。
4. 乾燥加熱に対しては、ベントナイトではNa型、ゼオライトではモルデナイト、クリノタイロライトが優れている。湿润状態では溶液条件、材料組成により種々の影響を受ける。

今後の課題を次に列挙する。

- 乾燥時の水の浸入速度
- TRU及びアニオンの移行
- 微小粒子の熱伝導データの蓄積と解析法
- 温度場シミュレーションの精密化
- 熱的安定性に関するデータの蓄積と変成後の物性の評価

※ 本報告書は(財)工業開発研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

※※ (財)工業開発研究所

本研究は動力炉・核燃料開発事業団が標記会社に委託実施した成果の概要である。

契約番号 D

核燃料部廃棄物対策室

Buffer Material as an Engineered Barrier in the Waste Repository System*

Norihiko Fujita**

Through an experimental characterization on a mixed minerals of bentonite, zeolite and quartz, the following results were obtained on the permeability, the thermal stability and the ability of retarding the radionuclei movement.

- (1) It was confirmed that the diffusion process controls the transportation of radionuclei even through such mixtures as bentonite 30%/quartz 70% and bentonite 50%/zeolite 50%, and that bentonite exhibits a self-seal function for cracks as well.
- (2) The k_d values for Cs^+ and Sr^{2+} obtained through diffusion test showed almost the same order of magnitude as those through batch sorption test. And, zeolite was determined to be an effective additive to bentonite for Cs^+ absorption, while some others are to be examined for Sr^{2+} .
- (3) Thermal conductivity of an air-dried bentonite increased up to 1 W/m·deg with quartz content, whereas, on the contrary, it slightly decreased with zeolite content. The literature survey and pertinent simulation on the thermal history and the alteration process of bentonite revealed that more than 50 years are necessary before a final desposal of waste.
- (4) Na-bentonite, mordenite and clinoptilolite are more resistant to heating under a dry condition than other types of bentonite and zeolite. Meanwhile, the chemical composition both of hydrothermal solution and the clay minerals exerts a complex influence on the alteration mechanism under a wet condition.

Items to be studied hereafter are as follows: (i) the intrusion velocity of water into a dry material; (ii) the migration mechanism of TRU elements and anions; (iii) measurement and simulative analysis of heat transfer through a packed fine granule.

*) : Work performed by Industrial Research Institute, Japan under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

**): Industrial Research Institute, Japan

1. ま え が き

緩衝材に関する開発研究は、要求される個々の諸特性に優れた単独或いは複数の材料を混合して満足すべき性能を実現するという方向で進められている。

本研究では、ベントナイト、ゼオライト、石英砂の混合系を対象として、透水性、CsとSrの移行性及び熱伝導性について検討を加えるとともに、粘土鉱物及び沸石類の熱変成に関する調査を行なった。

2. 研 究 の 成 果

2.1 透水性試験

2.1.1 混合の影響

充填密度1.5程度に調整したベントナイト、ゼオライト、石英砂混合系の透水係数測定を行なった。試料は山形県大江町左沢産ベントナイト(200メッシュ以下)、島根県仁摩町馬路産ゼオライト(200メッシュ以下)、及び市販の石英砂(150~200メッシュ)である。結果をDarcyの法則の透水係数で整理し、図1~3に示す。

ゼオライト、石英砂の混合率増加に対し、透水係数は急激に増加する。材料中の空隙はベントナイトの膨潤により消失したと考え、水流を添加物中或いはその表面に沿った流れ及びベントナイト中の流れに分け、それぞれの透水性を見積ってみた。2元系の透水係数KはHashin, Strikman¹⁾の式により、次の様に記述される。

$$K = K_A + \frac{1-x}{\frac{x}{3K_A} - \frac{1}{K_A - K_B}} \quad (1)$$

ここで、 K_A は添加物中及びその表面に沿った流れの透水係数、 K_B はベントナイト中の透水係数、 x は添加物の重量率を示す。 $K_A \gg K_B$ であるので、(1)式は次のように書き直すことができる。

$$K \simeq K_A \cdot \frac{2x}{3-x} \quad (2)$$

(2)式から得た K_A とベントナイト密度の関係を図4に示す。 K_B の密度依存性は(3)の実験式で表わされる。

$$\log K_B = - \frac{\rho + 9.0}{0.77} \quad (3)$$

各試料の K_A 、 K_B を表1に示す。 K_B はいずれの場合にも K_A 2~4%程度の大きさであり、混合物中の水はほとんどが添加物中或いはその表面に沿って流れると考えられる。

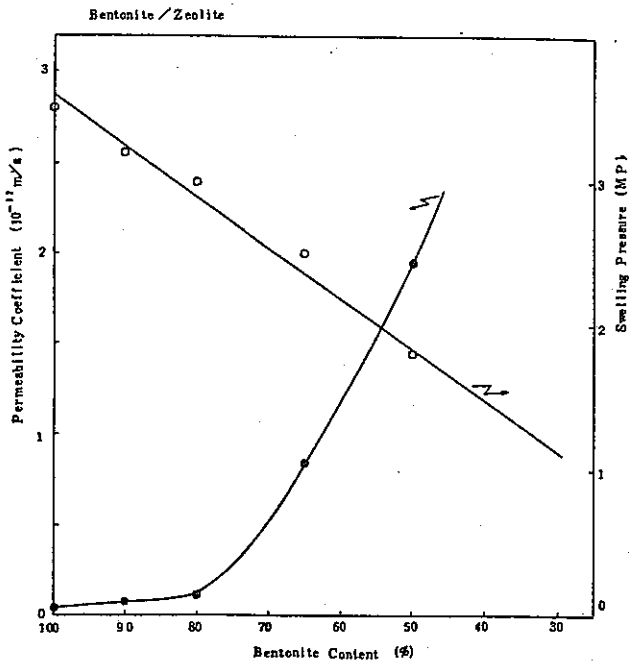


Fig. 1 K of Bentonite / Zelite media

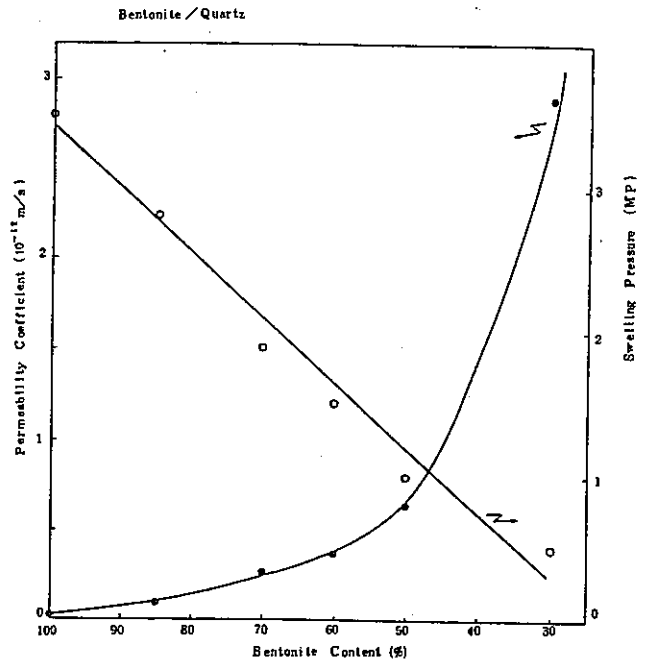


Fig. 2 K of Bentonite / Quartz media

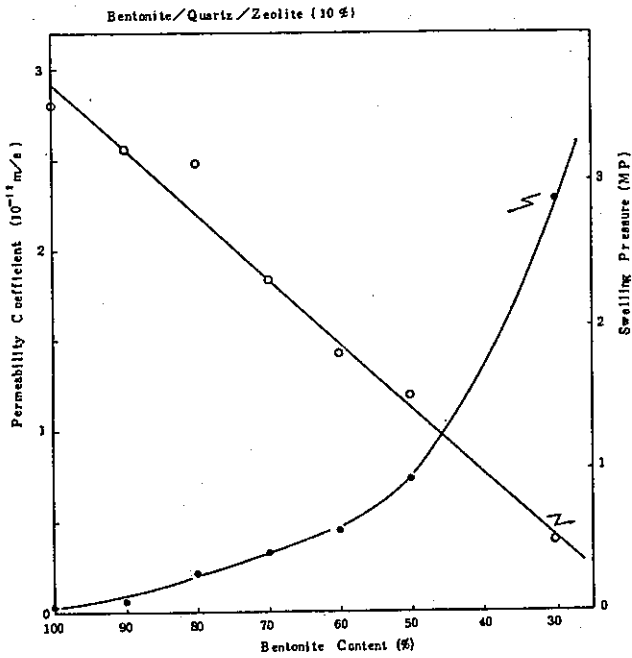


Fig. 3 K of Bentonite / Quartz / Zelite(10%) media

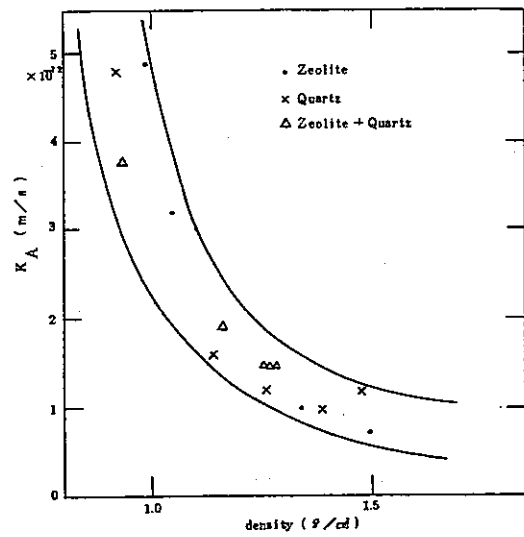


Fig. 4 K_A values estimated under dry bentonite density in mixture

図1～3を比較すると、石英砂の方がゼオライトより透水性の増加が少ない。石英砂、ゼオライトそれぞれ単体の透水率も同じ傾向を示す。これは、粒子表面における相互作用の大きさの違い及び粒子の比表面積の違いによるものと考えられる。

実験で得られた透水係数の値から20cm厚の媒体を水が通過するに要する時間を計算した結果を表2に示す。高い水圧勾配は戻り埋し直後媒体が乾燥している状態に対応し、低い水圧勾配は媒体が水で飽和した状態に対応する。飽和後の水の移動はその中での核種の拡散に比べ十分に遅い。

Table 1 Change of KB value along with Bentonite Density

Bentonite density	KB	KA
1.34	3.7×10^{-14}	1.0×10^{-12}
1.50	2.3×10^{-14}	7.7×10^{-13}
1.05	8.9×10^{-14}	3.2×10^{-12}
0.99	1.1×10^{-13}	4.8×10^{-12}
1.39	3.2×10^{-14}	1.0×10^{-12}
1.48	2.5×10^{-14}	1.2×10^{-12}
1.26	4.7×10^{-14}	1.2×10^{-12}
1.14	6.8×10^{-14}	1.6×10^{-12}
0.92	1.3×10^{-13}	4.8×10^{-12}
1.26	4.7×10^{-14}	1.5×10^{-12}
1.27	4.6×10^{-14}	1.5×10^{-12}
1.28	4.5×10^{-14}	1.5×10^{-12}
1.16	6.4×10^{-14}	1.9×10^{-12}
0.94	1.2×10^{-13}	3.8×10^{-12}

Table 2 Permeation time through 20 cm thick media

Material			Hydraulic Gradient		
Bentonite	Zeolite	Quartz	1	10^2	10^4
100%	0%	0%	1.0×10^5 years	1.0×10^3 years	1.0×10^1 years
80	20	0	2.2×10^4	2.2×10^2	2.2
50	50	0	1.5×10^3	1.5×10^1	0.15
70	0	30	2.3×10^4	2.3×10^2	2.2
50	0	50	4.0×10^3	4.0×10^1	0.40
30	0	70	1.0×10^3	1.0×10^1	0.10

2.1.2 クラックの影響

緩衝材中に発生したクラック或いは施工上生ずる隙間を緩衝材の膨潤により充填することは、止水性の補助的機能である。ここでは、模擬クラックを有するベントナイト試料の透水性を調べた。クラック幅は0.5 mm, 2.0 mmの2種類であり、クラックは直径40 mmの円板状試料の厚さ方向に貫通している。

試験終了後取り出した試料では、いずれもクラックは膨潤により充填されてはいるものの、その跡が肉眼で認められた。定常状態時の透水係数、膨潤圧を表3に示す。透水係数は2.0 mm幅のもので4倍、0.5 mm幅のもので3倍の値をとる。平均密度と透水係数の間に相関は認められず、水はクラック跡を選択的に流れていると考えられる。いずれにせよ、このようなクラックがあった場合でも、核種の移行は拡散支配と考えることができる。

Table 3 Summary of Permeability test through Bontonite with Artificial Crack

crack width	0	0.5	2.0 mm
K	3.0×10^{-14}	8.7×10^{-14}	$1.2 \times 10^{-13} \text{ m/s}$
density *	1.37	1.46	1.37 g/cm ³
P _s	28	28	23 kg/cm ²

*Estimated average bentonite density assuming uniformly dispersed in bed

2.2 核種移行試験

圧密状態にある材料中でのCs, Srの移行実験を行ない、見かけの拡散定数と分配係数を見積り、バッチ実験での値との比較を行なった。

実験装置を図5,6に示す。試料はベントナイトとゼオライト或いは石英砂の混合物である。核種の移行は一次元対流拡散方程式(5)で記述されるとした。

$$Rf \frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad (5)$$

ここで、Rfは遅延因子、Vは流速、Dは拡散定数である。与えられた初期条件、境界条件のもとで(5)式の解析解は(6)式となる。

$$\frac{C(\alpha, \beta)}{C_0} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\alpha}{2\sqrt{\beta}}} e^{-\left(\xi - \frac{\alpha}{4\xi}\right)^2} d\xi \quad (6)$$

ここで、 $\alpha = \frac{V}{D} x$, $\beta = \frac{V^2}{RfD} t$

核種の軸方向水中濃度分布を(6)に回帰させ、D/Rfと分配係数を求めた。結果を表4と図7,8に示す。図にはバッチ実験の結果も併記した。

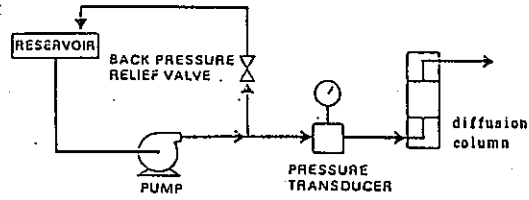


Fig 5 Schematic Diagram of Equipments for Migration Tests

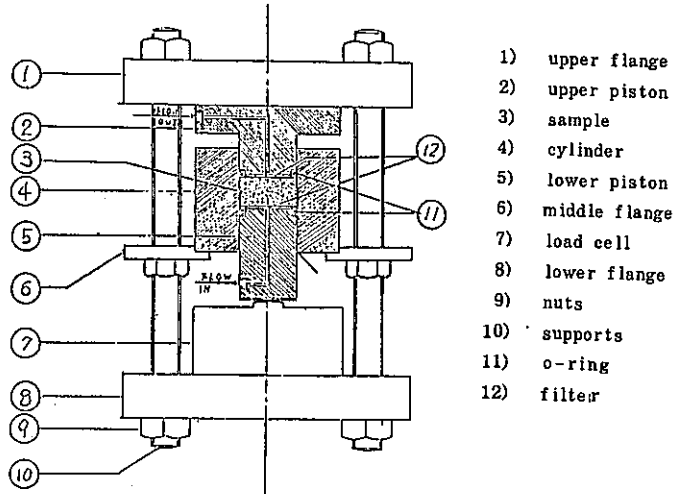


Fig 6 Diffusion Column for Migration tests

Table 4 Diffusion tests summary

Ion	Material	ϵ	Dobs (m^2/s)	Kd (ml/g)	Dobs of KBS (m^2/s)
Sr	Na-bentonite	0.40	2.9×10^{-11}	7.2	2.3×10^{-11}
	Na-bentonite 60% zeolite 40%	0.37	5.8×10^{-12}	34	
	Na-bentonite 40% zeolite 60%	0.35	5.6×10^{-12}	33	
	Na-bentonite 70% quartz 30%	0.40	1.9×10^{-11}	11	
	Na-bentonite 30% quartz 70%	0.40	7.6×10^{-12}	28	
Cs	Na-bentonite	0.40	6.1×10^{-12}	56	7.5×10^{-12}
	Na-bentonite 80% zeolite 20%	0.38	2.3×10^{-12}	150	
	Na-bentonite 60% zeolite 40%	0.37	3.4×10^{-13}	970	
	Na-bentonite 70% quartz 30%	0.40	2.3×10^{-12}	150	
	Na-bentonite 30% quartz 70%	0.40	4.5×10^{-12}	79	

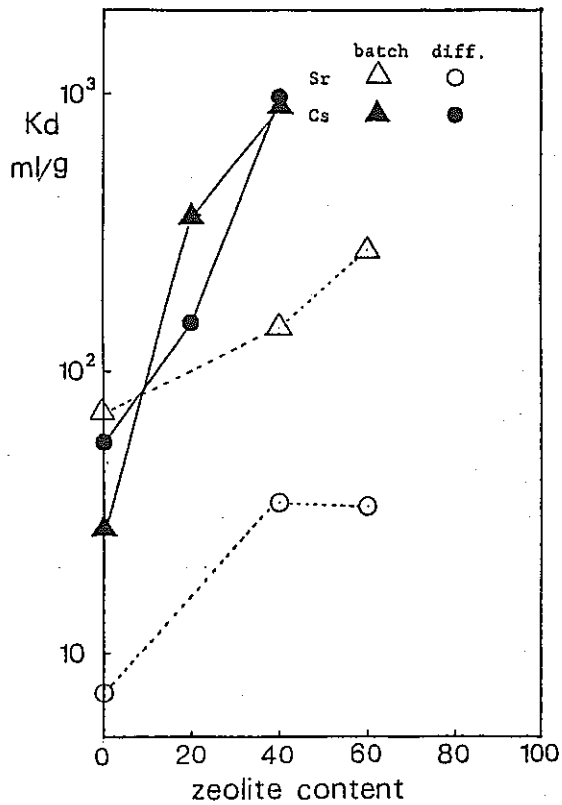


Fig 7 Variation of Kd with zeolite content

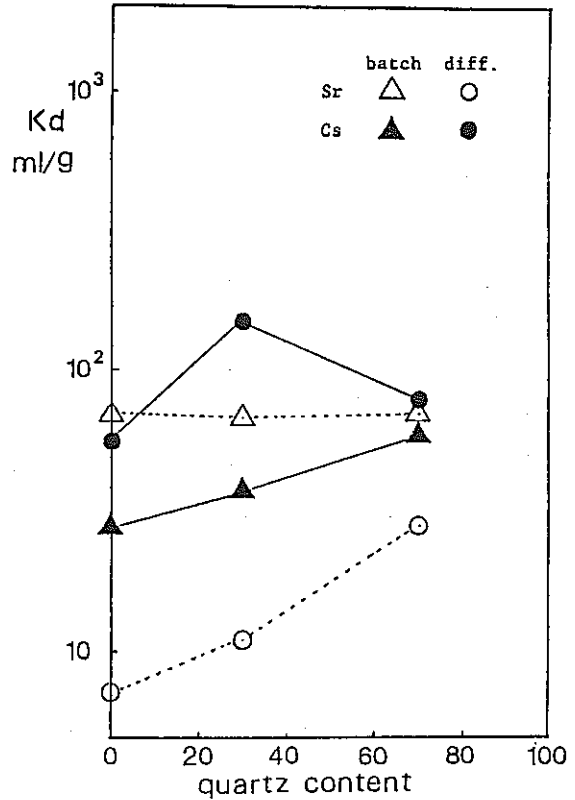


Fig 8 Variation of Kd with quartz content

ゼオライト混合では、 Cs^+ に対してはKdはゼオライト量と共に大きく増加する。 Sr^{2+} に対しても同様の傾向が見られるが、その値は小さい。石英砂混合では、カラム法での Cs^+ において30%に極大が現われるものの、他は増加或いは一定値をとる傾向がある。熱伝導度を改善するために添加される石英砂が、ペントナイトと同程度の吸着能を示すということは注目に値する。拡散定数から得たKdをバッチでの値と比較すると、 Cs^+ については極大値が現われた石英砂30%を除くとファクター2以内で一致が見られる。石英砂30%の場合バッチでの値はカラム実験の1/4となっている。 Sr^{2+} では、概して両者の間には Cs^+ の場合程の一致は見られず、いずれもバッチでの値がカラムでの値を上回っており、最大で10倍の違いが認められた。これらの差が水酸化物或いは炭酸塩の生成によるものか否かは、今のところ断定できない。²⁾

2.3 熱的狀態の検討

2.3.1 熱伝導度測定

核種移行試験と同じ組成の試料の乾燥状態における熱伝導度測定を行なった。測定は定常法を用い、円柱状試料の中心にヒーターを置き、半径方向の温度分布から熱伝導度を計算した。

密度、添加物量を変えたときの熱伝導率を図9, 10に示す。ベントナイトの熱伝導度は密度と共に増加し、 1.6 g/cm^3 では $0.5 \text{ W/m}\cdot\text{C}$ 、 2.0 g/cm^3 では、 $1 \text{ W/m}\cdot\text{C}$ の値をとる。石英砂混合により熱伝導度は $1 \text{ W/m}\cdot\text{C}$ まで増加するが、飽和傾向が認められる。ゼオライト混合により熱伝導度はわずかに減少する。

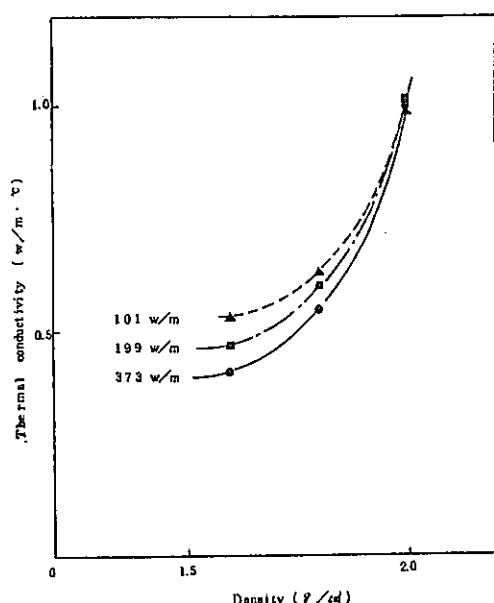


Fig 9 Variation of Thermal Conductivity with Bentonite Density and Linear Power Density of Heater

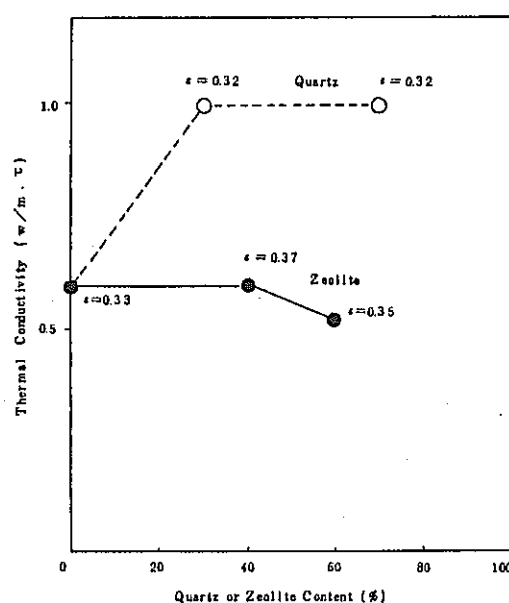


Fig. 10 Thermal Conductivity of Mixed Minerals

2.3.2 緩衝材の熱史に関する試算

図11に示すキャニスターから半径方向への二次元定常熱伝導モデルと定常状態が実現されまでの時間の見積りから、緩衝材の被むる熱史を推算した。キャニスターの発熱量はORIGENコードによる値を用いた。計算に用いた物性値を表5に示す。定常に達するまでの時間は、熱の影響範囲とその中に吸収される熱量比率によって決まる。ここではキャニスターの中心からの距離5mで基準温度になる場合を吸収率25% (case1), 10mで50% (case2), 20mで100% (case3)とした。結果を表6に示す。

EberlとHowerが求めたベントナイトの混合層鉱物への転移反応³⁾の速度論的パラメータと試算した熱史から、厚さ30cmのベントナイト質緩衝材が著しく変質しないためには、貯蔵期間として50年が必要と判断される。

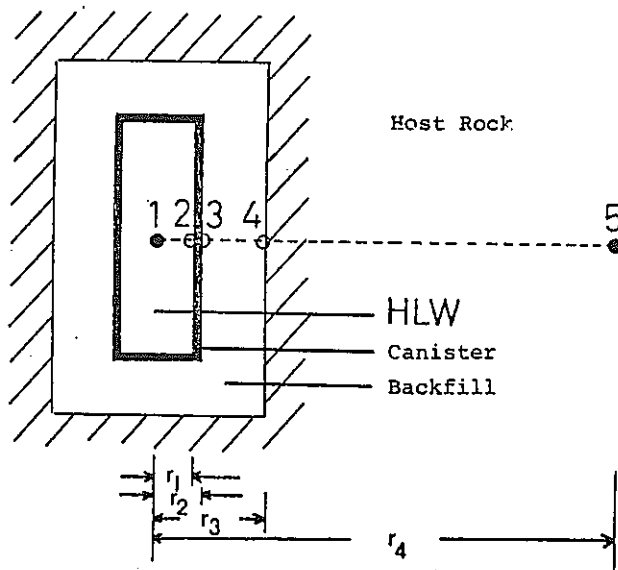


Fig. 11 Conceptual Configuration of Engineered Barrier in Repository

Table 5 Values of assumed physical properties for repository

	thermal conductivity kcal/m·hr·°C	specific heat cal/g·°C	density g/cm ³
waste form	0.938	0.186	2.32
canister	21.08	0.121	8.0
buffer material	0.43	0.1775	2.83
host rock	2.88	0.2	2.7

Table 6 Estimation of thermal history for Buffer material

Storage duration after reprocessing (years)	Buffer thickness (cm)	case 1		case 2		case 3	
		Time (years)	Temp (°C)	Time (years)	Temp (°C)	Time (years)	Temp (°C)
50	20	6	(max) 180	10	(max) 190	18	(max) 150
		20	120	20	150	40	120
50	30	8	(max) 230	14	(max) 250	26	(max) 215
		30	150	35	160	45	150
30	20	6	(max) 275	9	(max) 300	18	(max) 286
		20	220	25	220	30	227

2.4 粘土鉱物及び沸石類の熱変成

2.4.1 Dryな条件下でのスメクタイトの熱変成

乾燥加熱によるスメクタイトの変化は脱水を契機として行なわれる。スメクタイトに含まれる水は層間水と構造水に分けられ、前者は100~200℃、後者は500~600℃程度で脱水される。層間水の脱水温度はそれに含まれる交換陽イオン種によって異なり、その水和エネルギーが大きい程脱水温度が高くなる。層間水が脱水されたとき、交換陽イオンの層状構造への固定、及びその結果としてイオン交換容量の減少、陽イオン交換選択性の変化が起る。固定化現象の顕著な陽イオンはイオン半径により2つに大別される。イオン半径が1.3 Åより大きなもの(K^+ , Rb^+ , Cs^+)はケイ酸塩層の酸素と結合し、イオン半径が0.8 Åより小さいイオン(Li^+ , Be^{2+} , Al^{3+})は SiO_4 四面体の六角リングを通して構造内に浸入する結果、非交換性になると考えられている。

図12はベントナイトを700℃まで加熱したときのCECと浸出陽イオン量の変化を示したものである。⁴⁾ Naベントナイトでは400~500℃の加熱ではCECの減少は顕著ではない。一方、Ca, Mgベントナイトでは300℃程度の加熱で既にCECの減少が認められる。ここで示したCECの減少は、層間陽イオンの一部が加熱によって非交換性になったことを意味している。別の見方をすれば、CECの減少の違いは加熱後の復水力の差を表わしている。Naベントナイトでは、構造水の脱水が起こるまでの温度範囲内の加熱であれば、復水後は元の状態に戻ることが可能であろう。しかしCaなど2価の陽イオン及び Na^+ より水和エネルギーが小さいアルカリ金属イオンで飽和されたベントナイトでは、復水可能な温度は Na^+ の場合より低いであろう。

2.4.2 "Wet"な条件下でのスメクタイトの熱変成

Wetな条件下でのスメクタイトの熱変成は、複数の成分層が単位格子オーダーで一次元に積層した混合層鉱物の形成であり、溶液の組成、ケイ酸塩層の組成、温度と密接な関係がある。

スメクタイトの安定性は層間陽イオンの水和エネルギーと相関があり、この傾向はアルカリ金属において特に明瞭に認められる。酸性条件下では、混合層以外にカオリナイト等Alに富む層が共存し、アルカリ性条件下では、ゼオライトや長石が共存し、一般に混合層鉱物の形成が容易に起こる。反応系が複数のイオン種を含む場合には、反応途中で異種陽イオン間の交換反応を伴うため、単一の陽イオンを用いた実験と同じ割合の混合層が形成されるためにはより高い温度が必要となる。

混合層形成の速度論的取り扱い、反応を均一系一次反応として行なわれている。純水中におけるKモンモリロナイトのイライト化の活性化エネルギーは、Eberlらにより19.6 Kcal/molと測定された。³⁾ このときの反応速度を図13に示す。また、RobersonらはpH9、

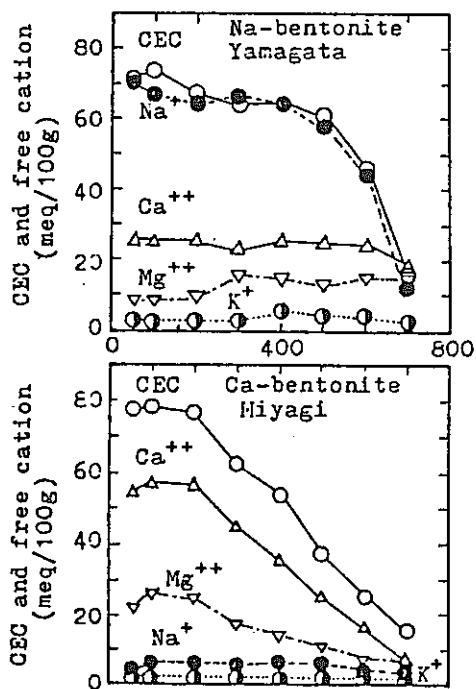


Fig. 12 Fixation of exchangeable cations of bentonite by heating

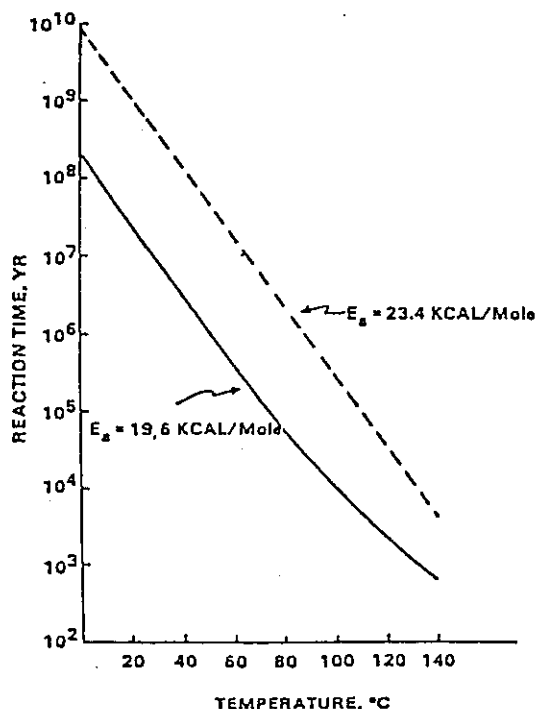


Fig. 13 The alteration of montmorillonite to the illite 80% montmorillonite 20% mixed-layer

K^+ , Na^+ 共存下で活性化エネルギーが約30Kcal/mol に増加することを示した。⁵⁾

熱変成に伴ない、その構造変化に必要な主成分元素は、溶液との交換反応によって構造内に取り込まれる。微量元素に関しては、混合層鉱物が安定に存在し得る範囲ではそのCECの大きさによって、また粘土鉱物が分解してしまふ条件では微量元素を主成分とする新しい鉱物層が形成されるか否かにより、その移動性が決定される。

混合層形成によるCECの変化は、混合層を単なる機械的混合物とみなしたときの組成に対応する。イライト/モンモリロナイト混合層の Sr^{2+} の吸着において、モンモリナイトリッチでは Sr^{2+} はルーズに吸着されているのに対し、イライトリッチではタイトに吸着される。この中にはエッジでの吸着も含まれている。

2.4.3 沸石類の熱変成

沸石はアルカリ又はアルカリ土類のアルミノケイ酸塩で、多少の水分子を結晶格子中に主成分として含んでいる。加熱による結晶水の脱離は結晶構造を保ったまま行なわれる。モルデン沸石、斜ブチロル沸石、方沸石、エリオン石、リョウ沸石、水和ハウソーダ石、合成沸石A, O, N-A, X, Y, Lは700~800°Cまで加熱しても構造は破壊されない。これに対し、ジュウ十字沸石、灰十字沸石、輝沸石、束沸石、ジスモンド沸石、ソーダ沸石等は250°C以下で他の鉱物種に変化したり、分解する。

溶液が関与した場合、沸石類は一般的に酸性よりアルカリ性条件下で他の沸石類や長石類へ変化しやすい傾向がある。しかしながら、原岩の化学組成や溶液の温度、濃度、含まれるイオン種により、他の鉱物種へ変化する際の反応速度、変化する鉱物種、温度、圧力条件が異なってくる。図14に温度、pH、 Na^+ 濃度を変えたときの斜プロチロル沸石の変成を示す。⁶⁾

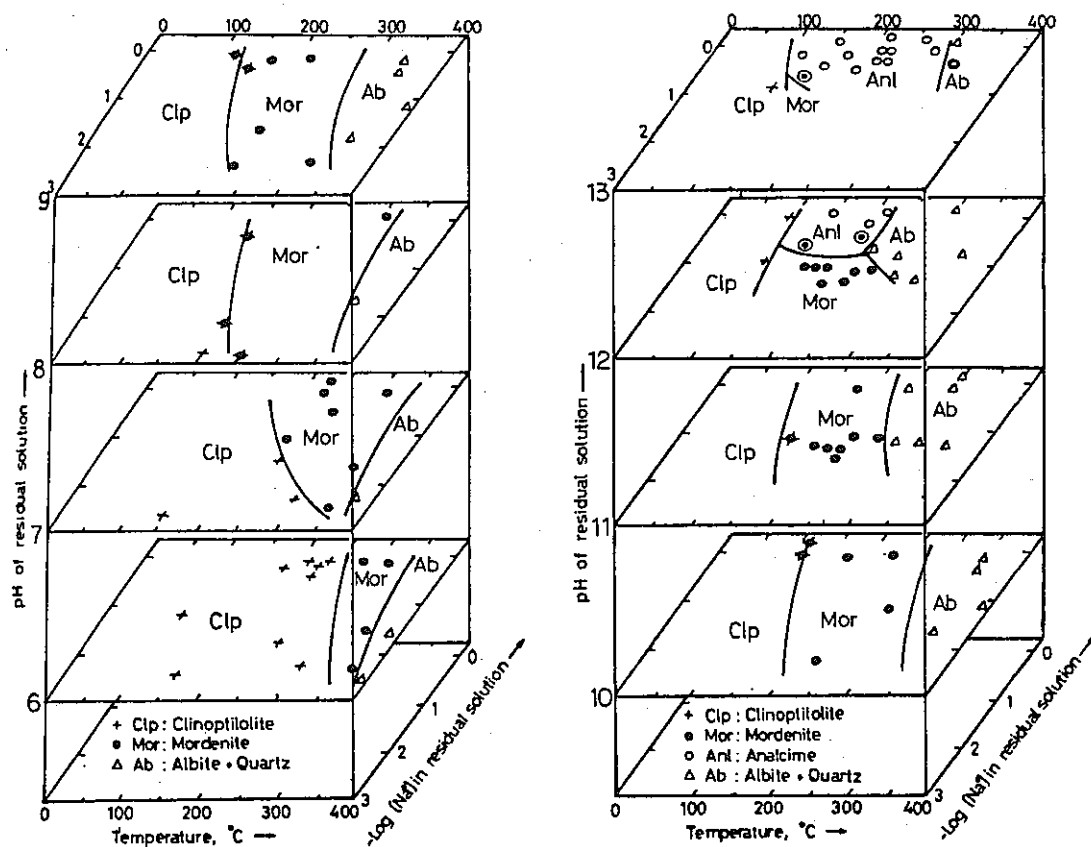


Fig. 14 Clinoptilolite Transformation at Elevating Temperature, PH and $[\text{Na}^+]$

2.5 まとめ

- ベントナイトに石英砂，ゼオライトを混合したとき，透水係数は，混合比とともに急激に増加する。処分地における地下水の飽和は数年以内に起こると考えられる。70%石英を混合しても，飽和後の地下水の移行はイオンの拡散に比らべ充分に遅い。
- クラックを有するベントナイトのシール後（定常期）の透水係数は，クラックが無い場合の数倍の値となる。

- Csの移行遅延に対しゼオライトが有効である。Srについては Na_2TiO_3 , BaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等を検討すべきであろう。ベントナイトへの石英砂の添加による吸着性の劣化は認められなかった。圧密状態での移行実験結果とバッチ実験結果の間には大きな差は見られなかった。
- 乾燥状態での熱伝導度は石英砂添加により増加するが、添加量に対し飽和傾向がみられた。ゼオライト添加ではわずかな減少がみられた。
- 緩衝材の厚さが30 cm以下では貯蔵期間を50年とすることで、ベントナイトの熱変成による劣化は問題にならないと考えられる。
- 乾燥加熱に対してはベントナイトではNa型、ゼオライトではモルデナイト、クリノタイロライト等が優れた性質を持つ。湿潤状態での熱変成は、溶液及び材料の組成により種々の影響を受ける。
- 今後の課題は次の様である。
 - ・乾燥時の水の浸入速度
 - ・TRU及びアニオンの移行
 - ・微小粒子の熱伝導データの蓄積と解析法
 - ・温度場シミュレーションの精密化
 - ・熱的安定性に関するデータの蓄積と変成後の物性評価

3. 参 考 文 献

- 1) Z. Hashin, S. Shtrikman : A Variational Approach to the theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials, J. Appl. phys., Vol. 33, No.10, pp3125-3131, 1962
- 2) K. H. Lieser, S. Peschke : The Geochemistry of Fission Products, OECD/NEA Geological Disposal of Radioactive Waste, Geochemical Processes, pp69-82, 1982
- 3) D. Eberl, J. Hower : Kinetics of Illite Formation, Bull. Geol. Soc. Amer. Vol. 87, pp1326, 1976
- 4) 近藤二三 : 粘土科学 , Vol. 21, pp1-13, 1981
- 5) H. E. Roberson, R. W. Lahann, Clays Clay Miner., Vol. 29, pp129-135, 1981
- 6) H. Kusakabe : An Interpretation of Zeolitic Zoning around Kuroko Ore Deposits on the Basis of Hydrothermal Experiments, Minin. Geol., Vol. 32, pp435-442, 1982