

本資料は 〇/年 〇月 〇〇日付けで登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

分置

地層処分における緩衝材に関する研究(III)  
(昭和58年度)

1984年2月

財団法人 工業開発研究所

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。

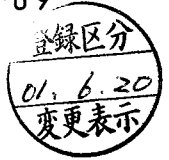
〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

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)

転載、引用等には事業団の承認が必要です。

ので  
複製、



## 「地層処分における緩衝材に関する研究(Ⅲ)」\*

(昭和58年度)

藤田 矩彦\*\*

## 要 旨

緩衝材候補材料の透水性、イオン及び核種吸着性、熱変成、加工法についての試験、調査及び今後の研究開発計画の立案を行ない、次の結果を得た。

1. 埋設後、精々数10年でキャニスターは地下水と接触すると考えられる。キャニスターの防食の観点から今後化学緩衝性を検討することが必要である。
2.  $\text{Sr}^{2+}$  の吸着にはCa型ゼオライトが有効である。モンモリロナイト中で $\text{TcO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ の拡散は $10^{-2}$ 程度の遅延を受ける。高濃度の $\text{Ce}^{3+}$ もこれらと同程度の遅延を受ける。 $\text{Am}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ については試験方法の再検討が必要である。
3. 緩衝材が $100^\circ\text{C}$ 以上の高温に被される期間は、キャニスターまで地下水が到達するまでの時間と同程度であり、種々の条件下で見積りの行なわれている熱変成の活性化エネルギーの値から判断して、モンモリロナイトの緩衝材としての使用は充分可能と考えられる。今後は地下環境に近い条件での変成速度の見積りが必要である。
4. 混合系緩衝材の加工は、現状技術の適用によりほぼ実施可能と考えられる。混合方式の選定、造粒条件、成形技術について今後実験的なデータを蓄積することが必要である。
5. 緩衝材の開発は、物理的-機械的特性については大規模試験を行なう段階にあり、化学的特性については実験室で行なうべきことがまだ多く残されている。大規模試験にそなえ計装関係の技術開発も必要である。

\* 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



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

ABSTRACT

Norihiko Fujita\*\*

Experiments and literature survey have been carried out on permeability, sorption characteristics, thermal stability and manufacturing of candidate buffer materials. The results obtained are summarized as follows;

- 1) The canister emplaced in repository will contact with ground water within 100 years after the burial. Since this rather rapid saturation, the control of ground water quality is important for maintaining the integrity of waste form.
- 2) Ca-zeolite is an effective getter of  $Sr^{2+}$ . The diffusion rate of  $TcO_4^-$ ,  $Cl^-$  and  $Ce^{3+}$  are reduced in compacted montmorillonite at the factor of  $10^{-2}$ . As for  $Am^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ , the experimental method should be re-examined.
- 3) The temperature of buffer will be kept above  $100^\circ C$  in repository for several ten years. In this thermal condition, montmorillonite may be feasible for use as buffer, which needs the experimental confirmation.
- 4) Though the engineering experience should be compiled in future, tailored buffer can be manufactured within a state of the art relevant to powder handlings.
- 5) As for physico-mechanical properties, R/D program on buffer has got to the stage of large scale tests, while more laboratory examination are necessary for characterizing the chemical ones.

---

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

\*\*) : Industrial Research Institute, Japan.

# 目 次

§ 1. はじめに .....	1
§ 2. 透水性試験 .....	1
§ 3. 核種およびイオンの収着性 .....	2
3.1 地下水条件における放射性核種の溶解度と存在形態 .....	2
3.2 核種及びイオン移行試験 .....	5
§ 4. 緩衝材の熱変成 .....	8
4.1 粘土鉱物 .....	8
4.2 沸石類 .....	9
4.3 緩衝材の熱史に関するシミュレーション .....	13
§ 5. 材料の加工法 .....	18
5.1 処理方法及び装置 .....	18
5.2 各プロセスにおいて考慮すべき要因 .....	18
§ 6. まとめと今後の研究計画 .....	20

## § 1. はじめに

本年度に実施した過渡時の透水性、Sr・Tc・Cl・Ce・Am・Enの吸着性、粘土鉱物・沸石類の熱的安定性、緩衝材が置かれる熱環境と緩衝材の加工法に関する研究の概要、及び過去3年間に亘る緩衝材に関する研究のまとめと今後の研究開発について以下に記す。

## § 2. 透水性試験

高レベル廃棄物の地下貯蔵場において地下水が岩体からキャニスターに到達するまでの時間を見積るために、乾燥した緩衝材候補材料中における水の移行速度の測定を行なった。試料はモンモリロナイト単体、モンモリロナイト30%—石英砂70%混合物及びモンモリロナイト30%—ゼオライト30%—石英砂40%混合物である。直径40mm、厚さ20mm、充填密度1.6g/cm<sup>3</sup>のこれらのカラム中での濡れ界面の動き及び含水率の変化から水の移行を検討した。

水の移行型式は材料によって異なり、モンモリロナイト単体では拡散に類似した型、混合物ではプラグフローとその先端からの拡散が組み合わさった型をとる。実験から得られた透水係数及び拡散定数を表2.1に示す。モンモリロナイト単体中における透水係数は定常状態よりも1桁増加するが、混合物ではほぼ同じ値をとる。温度を室温から80℃に上げると、モンモリロナイト中での拡散定数は5倍に増加するが、混合物中のプラグフローの速度は変化しない。モンモリロナイトカラムに温度勾配をつけたときの効果は明瞭には現われなかった。

Table 2.1 Hydraulic conductivities and water transfer coefficients

Material	K			D		
	ambient	80℃	40℃/cm	ambient	80℃	40℃/cm
Montmorillonite	$1.4 \times 10^{-13}$ m/s	$7 \times 10^{-13}$ m/s	$6 \times 10^{-13}$ m/s	$2.7 \times 10^{-13}$ m <sup>2</sup> /s	$1.3 \times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s	$1.1 \times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s
Montmorillonite 30% Quartz 70%	$3.0 \times 10^{-12}$	$2.2 \times 10^{-12}$	—	—	—	—
Montmorillonite 30% Zeolite 30% Quartz 40%	$6.6 \times 10^{-12}$	$9.1 \times 10^{-12}$	—	—	—	—

室温での値を用いて計算した、0.3 mの緩衝材を水が通過するのに要する時間を表 2.2 に示す。その時間は水圧に依存するが、高々数10年の値である。したがって、キャニスターの腐食に対しては、緩衝材の充填密度と厚さを増加させることと同時に、腐食速度を低減させる化学緩衝性についても今後検討を行なうべきである。

Table 2.2 Permeation time through 0.3 m thick media

material	P	10 <sup>2</sup>	5 × 10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup> mH <sub>2</sub> O
Montmorillonite		41 <sup>y</sup>	20 <sup>y</sup>	4.1 <sup>y</sup>
Montmorillonite 30% Quartz 70%		1.9	0.95	0.19
Montmorillonite 30% Zeolite 30% Quartz 40%		0.86	0.43	0.086

### § 3. 核種およびイオンの収着性

#### 3.1 地下水条件における放射性核種の溶解度と存在形態

地層処分された高レベル廃棄物中の放射性元素が、キャニスターの破壊、地下水による溶出、緩衝材、地層中の拡散を経て生物圏へと移行する過程では、種々の遅延機構が作用するため、安全性評価の観点からは、半減期の長い次の核種の地球化学的挙動を知ることが必要である。例えば、<sup>237</sup>Np、<sup>239</sup>Pu、<sup>240</sup>Pu、<sup>241</sup>Am、<sup>243</sup>Am、<sup>245</sup>Cm、<sup>246</sup>Cm、<sup>247</sup>Cm、<sup>233</sup>U、<sup>234</sup>U、<sup>235</sup>U、<sup>236</sup>U、<sup>238</sup>U等アクチナイド元素、<sup>226</sup>Ra、<sup>230</sup>Th、<sup>229</sup>Th、<sup>231</sup>Pa等の娘核種、更に、<sup>135</sup>Cs、<sup>137</sup>Cs、<sup>90</sup>Sr、<sup>99</sup>Tc、<sup>93</sup>Zr、<sup>129</sup>I、<sup>151</sup>Sm等のフィッションプロダクトが挙げられる。

核種の工学バリエ内および地層中の拡散速度は、例えば、岩石-水溶液間のイオン交換作用、岩石への物理、化学吸着作用そして難溶性化合物の溶解沈殿作用等によって大きく影響される。又、個々のプロセスは核種の存在形態によって非常に異った様相を呈するため、核種移行速度の見積りに際しては、地下水のEh、pHおよび錯体生成に関連する種々の陰イオン濃度を変数として、卓越化学種を特定することが基本的に重要である。ここでは、既に

公表されている標準生成自由エネルギー、錯体生成定数、溶解度積、標準酸化還元電位等の熱力学データに基づき、次の Eh 条件、 $p(\Sigma\text{CO}_3)$  条件について得られた、元素ごとの溶解度、溶存形態について記述してゆく。

Eh 条件：大気と接触している地下水に対して、 $Eh = 0.8 - 0.06 \text{ pH}$ 、深層地下水に対して、 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  バッファーすなわち、 $Eh = 0.2 - 0.06 \text{ pH}$  を考える。又、核種の標準酸化還元電位によっては、それ以外の Eh 条件を考える。

$p(\Sigma\text{CO}_3)$ ：炭酸イオン濃度が高い場合として、 $p(\Sigma\text{CO}_3) = 2.1$  (7.9 mM 濃度、475 mg/l)、低い場合として  $p(\Sigma\text{CO}_3) = 3.3$  (0.5 mM 濃度、30 mg/l) を考える。通常の地下水の  $p(\Sigma\text{CO}_3)$  は、殆んどがこの中間に含まれる。

(1) トリウム Th

水溶液中で +4 価の状態のみをとる。溶解度は  $\text{ThO}_2(\text{s})$  の生成によって規定され、かなり低く  $10^{-9} \text{ mol/l}$  のオーダーである。特に低い pH 領域以外は、水溶液中に卓越する溶存形態は  $\text{Th}(\text{OH})_4$  である。又、炭酸塩錯体は知られていない。

(2) ウラニウム U

酸化的環境では、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$  が溶解度を規定しており、溶液中でも酸化状態 +6 のイオン種が卓越する。低 pH 領域では、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、高 pH 領域では、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$  等、炭酸塩錯体が卓越する。全溶存炭酸イオン濃度の増大に伴って、炭酸塩錯体の濃度が増加し、溶解度は著るしく高くなる。この傾向は  $\text{pH} > 6$  でことに顕著である。

還元的条件では、溶解度は  $\text{UO}_2(\text{s})$  により規定される。溶液中では、 $\text{pH} 6 \sim 7$  以下で  $\text{UO}_2^+$ 、 $\text{pH} 8 \sim 11$  の範囲では、酸化状態 +6 の炭酸塩錯体  $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  が卓越する。溶解度は、酸化的条件の場合に比して、2～3 オーダー低く、 $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ M/l}$  の程度である。

(3) ネプツニウム Np

酸化的条件、還元的条件を通じて溶解度を規定する難溶性化合物は  $\text{NpO}_2(\text{s})$  である。酸化的条件では溶解度は全体的に高く、 $10^{-3} \text{ M/l}$  以上である。溶存形態としては、 $\text{pH} 7 \sim 8$  以下で、 $\text{NpO}_2^+$ 、それ以上の pH 領域では、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$  や、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  等の、5 価の酸化状態の炭酸塩錯体が卓越する。炭酸イオン濃度が増せば、高 pH 領域の溶解度が顕著に増加する。還元的条件では、溶解度は全般に低く、 $10^{-7} \text{ M/l}$  以下である。溶存形態は  $\text{pH} 9 \sim 10$  以下で、 $\text{Np}(\text{OH})_4$ 、それ以上の pH 領域で  $\text{Np}(\text{OH})_5^-$  のいずれも 4 価の酸化



状態のヒドロキソ錯体が卓越する。

(4) プルトニウム Pu

酸化的条件では、溶解度は  $\text{PuO}_2(\text{s})$  により規定される。溶存形態は、 $\text{pH} < 4$  で  $\text{Pu}^{3+}$ 、 $\text{pH} 4 \sim 6$  の範囲で  $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ 、 $\text{pH} 6 \sim 9$  の範囲で  $\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{OH})_4$ 、 $\text{pH} 9 \sim 10$  以上で  $\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{OH})_5^-$  が卓越する。溶存炭酸イオン種濃度が増すと、高 pH 領域で、 $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  が卓越する様になる。還元的条件では、溶解度を規定する化合物の形態が pH 条件により異なる。pH 7～8 より低い pH 領域では、 $\text{Pu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ 、それより高 pH 領域では  $\text{PuO}_2(\text{s})$  により、溶解度が規定される。溶解度は、低 pH 領域でかなり高い。溶存形としては、pH 6～9 の範囲で、酸化数 3 の  $\text{PuCO}_3^+$ 、 $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2^-$  等が卓越し、pH 9～10 以上では、酸化数 4 の  $\text{Pu}(\text{OH})_5^-$  が卓越する。溶存炭酸イオンが増加すると、pH 8～10 の範囲で溶解度が若干増加し、 $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$  が卓越する領域も出現する。

(5) アメリシウム Am

アメリシウムは水溶液中では 3 価としてのみ存在する。pH 9～10 以下では  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ 、それ以上の pH 領域では、 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  が溶解度を決定する。pH 6 以下では溶解度が、かなり高くなる。溶存形態としては、pH 6～7 以下で  $\text{Am}^{3+}$ 、それ以上の pH 領域では、 $\text{AmCO}_3^+$ 、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$  などの炭酸イオン種が卓越する。溶存炭酸イオン種濃度の増加は、高 pH 領域の溶解度の顕著な増加をひきおこす。

(6) テクネチウム Tc

酸化的条件では、溶解度は  $\text{TcO}_2(\text{s})$  で規定されるが、電位の上昇に伴ない溶解度が上昇し、溶存形態として  $\text{TcO}_4^-$  が卓越する様になる。還元的条件では、 $\text{Tc}(\text{s})$  が溶解度を規定しており、溶存形態としては、低 pH 領域では  $\text{TcO}^+$ 、中～高 pH 領域では  $\text{TcO}(\text{OH})_2$  が卓越する。

(7) ジルコニウム Zr

+ 4 価の酸化状態のみをとる。溶解度は  $\text{ZrSiO}_4(\text{s})$  で規定され、溶存形態としては、低 pH 領域では  $\text{ZrO}^{2+}$ 、高 pH 領域では  $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$  が卓越する。

(8) サマリウム Sm

+ 3 価の酸化状態のみをとる。溶解度は 9.6 以下の pH 領域では  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ 、それ以上の pH 領域では  $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{s})$  により規定される。溶解度は pH の低下に伴ない急激に増加し、溶存形態としては中～低 pH 領域では  $\text{Sm}^{3+}$ 、高 pH 領域では  $\text{SmOH}^{2+}$  が卓越する。

(9) ストロンチウム Sr

通常の地下水条件では、 $\text{SrCO}_3(\text{s})$  が溶解度を規定する。中～低 pH 領域での溶解度は大きく、溶存形態は  $\text{Sr}^{2+}$  である。

(10) ヨウ素 I

通常の地下水条件では難溶性無機化合物を形成しない。酸化的条件では、pH 3 以下の強酸性領域で  $\text{I}_2$ 、それ以上の pH 領域で  $\text{I}^-$  が卓越する。還元的な環境では  $\text{I}^-$  のみが卓越する。

### 3.2 核種及びイオン移行試験

#### 3.2.1 ストロンチウム

Sr 収着剤のスクリーニング試験として、Ca 型馬路産ゼオライト、板戸産ゼオライト、合成ゼオライト 4 A、5 A、硫酸バリウム、硫酸カルシウム及び活性炭についてバッチ実験を行なった。結果を表 3.1、3.2 に示す。イオン交換による捕獲が共沈や物理吸着によるものを上回る kd を与えており、その中で合成ゼオライト 4 A が最も大きな kd を示した。

Table 3.1 Kd values of Zeolites and Charcoal

Material	Kd (ml/g)
Ca-Maji	$9 \times 10^3$
Itado	$3 \times 10^2$
4 A	$6 \times 10^4$
5 A	$1 \times 10^4$
Charcoal	$5 \times 10$

Table 3.2 Kd values of  $\text{BaSO}_4$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Material	time (hr)	Sr concentration		
		$3 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
$\text{BaSO}_4$	23	$5 \times 10^1$	0	0 ml/g
	43	$7 \times 10^1$	0	0
	115	$1 \times 10^2$	2	0
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23	0	9	$9 \times 10^2$
	43	0	4	$8 \times 10^2$
	115	0	$9 \times 10^1$	$8 \times 10^2$

以上の結果からモンモリロナイトへの添加物として合成ゼオライト4Aを選定し、その5%及び20%混合物(密度 $1.6\text{g/cm}^3$ )についてカラム実験を行なった。それぞれのカラム中での見かけの拡散定数及びkd値を表3.3に示す。モンモリロナイト単体の場合と比較すると、kd値は5%混合で6倍、20%混合では170倍の増加となる。これらの値を用いてキャニスターから20cm離れた緩衝材中の $^{90}\text{Sr}$ の最大濃度を見つめると、それぞれ固化体からの初期放出濃度の $1 \times 10^{-5}$ 、 $8 \times 10^{-9}$ 倍となり、Srに対する十分な取着性が確認された。

Table 3.3 Summary of diffusion experiment

material	Dobs ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	kd ( $\text{ml/g}$ )	maximum concentration
Montmorillonite 95% Zeolite 4A 5%	$4.6 \times 10^{-13}$	$1.2 \times 10^2$	$1 \times 10^{-5}\text{Co}$
Montmorillonite 80% Zeolite 20%	$1.6 \times 10^{-13}$	$1.2 \times 10^3$	$8 \times 10^{-9}\text{Co}$

しかしながら、合成ゼオライトは化学安定性及び他の工学バリアとの両立性に問題があるため、合成ゼオライトに次いで大きなkd値を示したCa型馬路産ゼオライトがSr取着剤として有望と考えられる。それが、Na-ベントナイト中に混合されたとき期待通りの特性を発揮するか否かの確認は今後の課題である。

### 3.2.2 テクネチウム、塩素

固化体中に含まれるTcと、地下水中に普遍的に存在しキャニスターの腐食に関与するClは、通常の地下水環境下では共にアニオンの形態をとる。これらの移行遅延に取着剤の添加及び機構は不明であるがベントナイトの圧密が有効とされている。後者は特別な取着剤の添加が不必要であるため、緩衝材の設計上有利である。ここではモンモリロナイト中でのこれらアニオンの拡散定数の測定を行ない、その充填密度依存性を調べた。

密度 $1.3$ 、 $1.6$ 、 $2.0\text{g/cm}^3$ のカラム中で得られた拡散定数を表3.4に示す。見かけの拡散定数は水中での値に比べ2桁程減少しており、密度の増加により小さな値となる。多孔質中の拡散が遅くなる原因は流路のねじれによると考えられ、それは(1)式で表現される。

$$D_{\text{obs}} = D_i \cdot Q \cdot \left( \frac{\epsilon}{2 - \epsilon} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$D_i$  : 水中の拡散定数、  $Q$  : イオンと媒質により決まる因子

$\epsilon$  : 空隙率

$\epsilon$ として充填状態から決まる値を採用すると、 $Q$ は表3.4に示す値となる。 $Q$ は密度とともに増加しており、密度を上げることにより相対的に拡散が容易になることを示している。これらの現象はモンモリロナイト粒子とイオンの界面電氣的相互作用により説明される可能性があるが、そのためには更にデータを蓄積することが必要である。

Table 3.4 Observed diffusion coefficient and calculated  $Q$  factors

ion	density ( $g/cm^3$ )	Dobs ( $m^2/s$ )	$Q$
$TcO_4^-$	1.3	$4.7 \times 10^{-11}$	0.30
	1.6	$3.0 \times 10^{-11}$	0.37
	2.0	$1.0 \times 10^{-11}$	0.39
$Cl^-$	1.3	$4.3 \times 10^{-11}$	0.18
	1.6	$2.8 \times 10^{-11}$	0.22
	2.0	$1.4 \times 10^{-11}$	0.35

### 3.2.3 セリウム

環境条件により電子状態が変化するCeをアクチナイドの模擬核種として、モンモリロナイトの取着性をバッチ法とカラム法で検討した。分析は $Ce^{4+}$ が呈する黄色を比色定量する吸光光度法を用いた。

バッチ実験の結果を表3.5に示す。 $k_d$ 値は濃度の低下と共に増加するが、 $10^{-3} mol/l$ 以下ではほぼ一定の値 $1 \times 10^3 ml/g$ をとる。溶液の酸化処理を行わず、そのまま比色定量した結果では、吸収はほとんど無く、Ceは $Ce^{3+}$ で存在することが確認された。

Table 3.5  $k_d$  values for Ce

Initial Ce concentration	$k_d$
$10^{-1} mol/l$	$< 1 ml/g$
$10^{-2}$	$(6 \pm 1) \times 10^1$
$10^{-3}$	$(9 \pm 2) \times 10^2$
$10^{-4}$	$(1 \pm 0.2) \times 10^3$
$10^{-5}$	$> 9 \times 10^2$

カラム実験では、モンモリロナイトに $5 \times 10^{-2} mol/l$ のCe溶液を供給した。カラムを軸方向にスライスした切片を $Sr(NO_3)_2$ 溶液に分散させ、イオン交換で液中に出てきたCeを

比色定量した。各切片の濃度から求めた  $Ce^{3+}$  の拡散定数は  $1.2 \times 10^{-11} m^2/s$ 、 $kd$  値は  $26 ml/g$  である。これらの値は高濃度における値であり、今後トレーサーを用いた低濃度での実験も必要であろう。

### 3.2.4 アメリシウム、ヨーロッパウム

充填密度  $1.6 g/cm^3$  のモンモリロナイトカラムへ  $^{241}Am$ 、 $^{152}Eu$  水溶液を注入したが、カラム入口のフィルターにそのほとんどが吸着されてしまった。これらの核種に対してはフィルターを介さず、直接カラムへトレーサーをドープする方法により実験を行なう必要がある。

## § 4. 緩衝材の熱変成

### 4.1 粘土鉱物

#### (1) カオリナイト

熱水実験及び天然の産状が示すように、カオリナイトは  $80 \sim 100$  °C より高い温度条件下では不安定である。カオリナイトは熱水条件下で分解してしまったり、ゼオライトなどの他の鉱物へ変換する。ゼオライトの形成には高 PH、高 Salinity 条件が必要であり、条件が揃えば  $100$  °C 以下で反応が起こる。従って、特に高い Salinity を有する溶液の浸透が予想される HLW 貯蔵場ではカオリナイトの安定性は保障できない。

#### (2) 蛇紋石

蛇紋石は熱的にはかなり安定な鉱物である。タルクやカンラン石へ変化する反応は約  $300$  °C の温度まで保障される。Fe を含む場合、酸化作用の影響を受けて低温でスメクタイトやブルーサイトへ変質する。この反応は、著るしい体積膨潤を示すため、止水性の観点からみて有利である。また、炭酸ガスの緩衝材としての機能も果たす。一方で、水和反応に伴なう発熱の問題があり、しかも蛇紋石の熱水変成のデータは乏しく、正確な評価は現段階では不可能である。

#### (3) スメクタイト

スメクタイトは天然の続成環境下では  $50 \sim 60$  °C まで安定であり、更に温度が上昇するとイライト/スメクタイト混合層を経て最終的にイライトへ変化する。その変化は急激ではなく、徐々に混合層へ変換していくため、緩衝効果が大きい。混合層の存在する温度は、

約200℃までである。地熱地帯では、混合層の存在する温度範囲がやや高温側へずれるが、ほぼ続成環境と変りない。

実験室での熱変成実験では、層間に水和エネルギーの大きな陽イオンを含むスメクタイトほど高温まで膨潤性を保持することが示されている。この事実から、Na、Mg、Ca—スメクタイトが緩衝材としては有利である。しかし、Mg、Caのようなアルカリ土類イオンを含む場合、混合層形成の機構が複雑であり、今後の研究が必要である。二八面体型より三八面体型のスメクタイトの方が熱的に安定であることが示されているが、三八面体型スメクタイトは、二八面体型のものに比べて天然での産出量が小さい。

混合層形成の速度に関して、現時点ではスメクタイトのイラスト化反応の活性化エネルギーの値は、10～35Kcal/molの値が得られている。仮りに活性化エネルギーを20Kcal/molとすると、HLW緩衝材温度が100℃程度に押さえられた場合、スメクタイトが80%イラスト—20%スメクタイト混合層へ変換するのに $10^3\sim 10^4$ 年かかる。系にNa、Ca、Mgなどの陽イオンが共存する場合には、活性化エネルギーは更に大きくなる。従って、緩衝材としてNa—スメクタイトを使用することは、熱変成のリターデーションに効果的である。しかしながら、これらの活性化エネルギーの見積りには、まだ不安な点が幾つか残っており、今後研究を要する。

HLW貯蔵場の温度は、最初の数年で約100℃まで上昇し、その後数百年間は約50～80℃程度の温度が保たれる。緩衝材—特にスメクタイト—の熱変成を考えた場合、その温度を可能な限り押さえた方がよい。

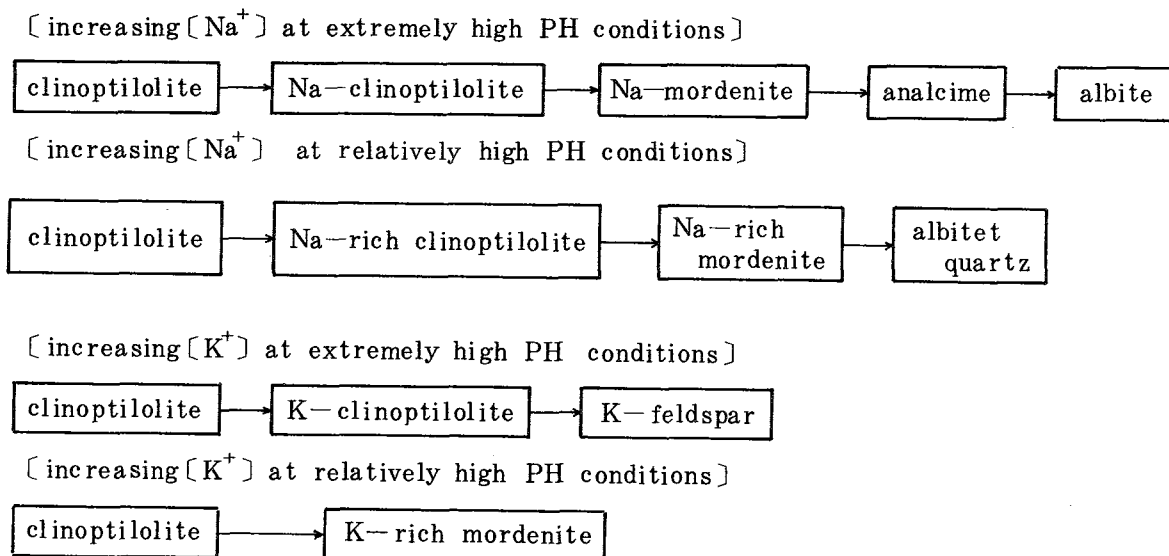
スメクタイトの変質は、温度条件だけでなく化学的環境によっても大きく左右される。天然では、化学的環境の違いにより、共生鉱物が様々である。スメクタイトの変質に影響を及ぼす化学的因子は、PH、PCO<sub>2</sub>、salinityなどである。これらの因子は、地質環境により多様であるため、スメクタイトの変質を予想する場合、様々な条件下での室内実験と天然での産状の研究を更に進めるべきである。

#### 4.2 沸石類

ゼオライトの熱水変質過程と安定性はゼオライトの置かれた物理化学的環境同様、陽イオンの種類とその量比によって左右される。ゼオライトの安定性にとっての最も重要な物理化学的条件のうちでも、天然のゼオライトの産状からすると、温度、圧力、PHおよびゼオラ

イトの共存溶液の化学組成は最も重要であるとみなされる。フレームワーク構造中の  $\text{SiO}_4$  四面体の方が  $\text{AlO}_4$  四面体よりも、より加水分解をうけにくい、という理由から、 $\text{Si}/\text{Al}$  の高いゼオライトは他のゼオライトにくらべ温度の上昇に対しても、より安定である。モルデン沸石と斜プチロル沸石は、いずれも  $\text{Si}$  に富むゼオライトの種類であるが、このような訳で緩衝材として最も適した種類であると考えられる。

HLW 貯蔵サイトをとりにくく変化する物理-化学的環境状況のもとにおけるこれらのゼオライトの熱的安定性という見地にたつて、温度、PH、 $[\text{Na}^+]$  および  $[\text{K}^+]$  をパラメータとした熱水実験がおこなわれた。実験によればモルデナイトは比較的高い PH および又は比較的高い  $[\text{Na}^+]$  濃度のもとでは安定な相として残存するけれども、きわめて高い PH と  $[\text{Na}^+]$  条件のもとではクライノタイロライト又はモルデナイトからアナルシムができる。温度の増加にともないモルデン沸石は最終的には曹長石+石英に変化する。系の中での  $[\text{K}^+]$  が増えるにつれカリ長石が低温で形成されるようになる。変換の際の温度境界は、図 4.1、4.2 に示したように、温度、PH、アルカリ度の変化する状況にともなって変化する。クライノタイロライトおよびモルデナイトから他の鉱物相への温度上昇にともなう変換は次のように示すことができる。



ゼオライトと共存鉱物の 200℃、250℃の温度に於ける変質過程は図 4.3 に、溶液中の増加する PH、 $[\text{Na}^+]$ 、 $[\text{K}^+]$  について示されている。実験系が異常に高い PH および高いアルカリ度においてなされたために、図に示された温度は HLW 貯蔵サイトの天然での環境で見られるであろう実際の温度を必ずしも示しているとは限らない。反応時間という見地からは、ゼオライトと長石との間の境界温度はもっと長い期間の実験の場合には、低温側に移行する

であろう。他方では実験に用いた溶液のような高い濃度や高いPHはHLW貯蔵サイトの同辺の環境においてはありそうもない。おそらく天然に於いては長期間に、neutralに近い条件で温度の上昇にともなう反応が起こるのであろう。そして、これらの条件下では、この実験系(図4.3)のより高いPH条件でみられるような反応が長期間のうちに生じる可能性を示唆している。図4.4、4.5に示したように、シリカを系に加えた実験結果ではモルデナイトの安定領域は高PH条件でも高温まで広がる。

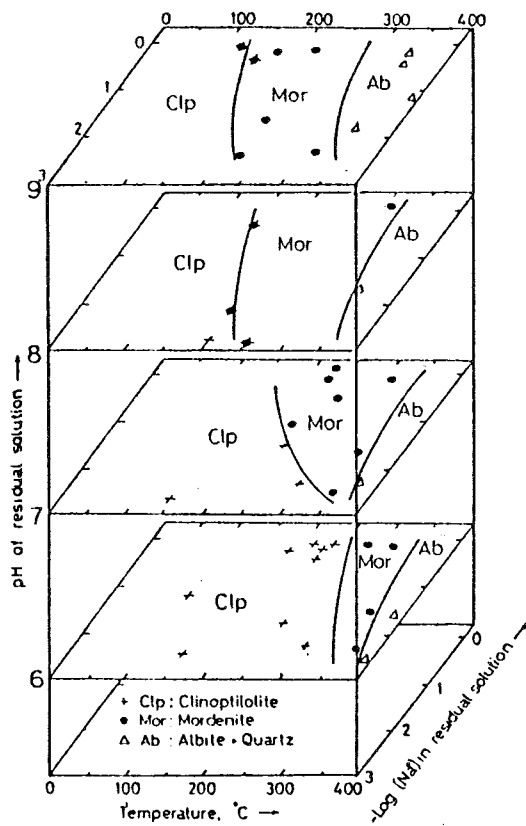


Fig. 4.1 Relations of clinoptilolite, mordenite and albite with increasing temperature, pH and  $\text{Na}^+$  concentration of the solution in the pH range from 6 to 9.

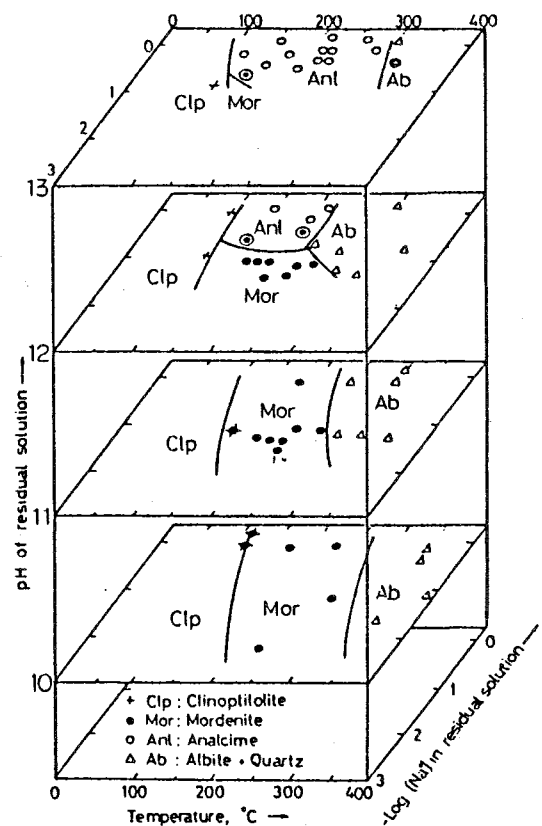


Fig. 4.2 Relations of clinoptilolite, mordenite, analcime and albite with increasing temperature, pH and  $\text{Na}^+$  concentration of the solution in the pH range from 10 to 13



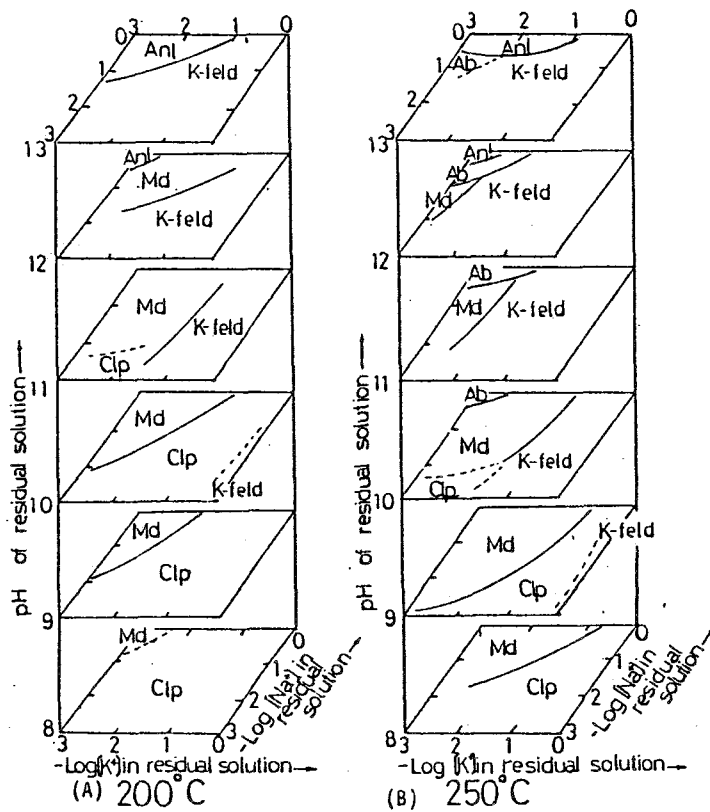


Fig. 4.3 Phase Relations of Clinoptilolite (Clp), Mordenite (Md), Analcime (An), Albite (Ab) and K-Feldspar (K-feld) on the Section of Constant pH Plane; Three Axis of  $\text{Na}^+$ - $\text{K}^+$ -pH of the Residual Solution in Consequence of the Experiments at  $200^\circ\text{C}$  and  $250^\circ\text{C}$

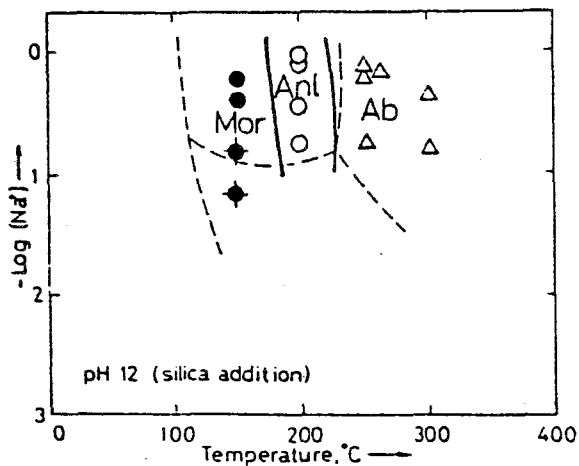


Fig. 4.4 Relations of clinoptilolite, mordenite, analcime and albite as a function of  $\text{Na}^+$  concentration and temperature in the presence of additional silica (solid line) at final  $\text{pH} \approx 12$ . Broken line indicates the phase boundary shown in Fig. 4.2 Mor; Mordenite + Quartz, Anl; Analcime + Quartz, Ab; Albite + Quartz

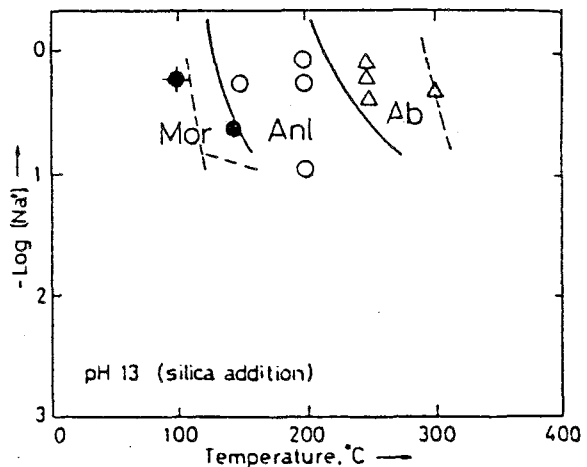


Fig. 4.5 Relations of clinoptilolite, mordenite, analcime and albite as a function of  $\text{Na}^+$  concentration and temperature in the presence of additional silica (solid line) at final  $\text{pH} \approx 13$ . Broken line indicates the phase boundary shown in Fig. 4.2 Mor; Mordenite + Quartz, Anl; Analcime + Quartz, Ab; Albite + Quartz

HLW貯蔵サイトのゼオライトの変換についての真の温度は厳密には決定できないが、下記の物理-化学的条件については長期間に亘るゼオライトの安定性の維持という目的からコントロールされるべきである。

- 温度を下げること
- 酸性又は中性の pH 条件
- 溶液中のアルカリの含有量が少ないこと

#### 4.3 緩衝材の熱史に関するシミュレーション

##### 4.3.1 序

緩衝材の候補物質としてのベントナイトの主成分であるスメクタイトは高温で、膨潤性の低い混合層鉱物等へ徐々に転移してゆくため、長期的安定性は本来あまり期待できない。この転移速度は、温度に大きく影響されることから、緩衝材の長期安定性を評価するためには熱史の見積りが不可欠である。ここでは、非定常熱伝導モデルの有限要素法による解析結果を示す。

##### 4.3.2 モデル及び結果

モデルを図 4.6 に、各コンポーネントの物性値を表 4.1 に示す。ここで固化体は G-2 ガラス、キャニスターは SUS 304 L、岩体は花崗岩を対象とし、緩衝材は密度  $2.0 \text{ g/cm}^3$  のベントナイト或いは、ベントナイト・石英砂混合物を考えた。又、計算に先立ち以下の仮定を行なった。

- ① 初期条件  $T(t=0)=50^\circ\text{C}$
  - ② 境界条件  $T(x=100)=50^\circ\text{C}$
- } (地層温度  $50^\circ\text{C}$  を仮定)
- ③ 廃棄物固化体は一様に発熱する。
  - ④ 不連続面でのギャップコンダクタンスは考慮しない。
  - ⑤ 発熱量の時間変化は次式に従う  $Q = 3.56 \times 10^4 \exp[-0.199\{\ln(t+t_0)\}^2]$   
但し、 $t$  : 埋設後の時間 (year)     $t_0$  : 貯蔵時間 (year)
  - ⑥ Z 軸方向の熱の流れはない。

ここでは、表 4.1 の物性値、固化体半径 20 cm、キャニスター厚さ 1 cm、緩衝材厚 49 cm、 $t_0 = 50$  年を基準として、緩衝材厚さ、熱伝導率、パラメータとして、変化させ計算を行った。計算結果を図 4.7 ~ 4.10 に示す。

Table 4.1 Assumed physical properties in the standard model.

COMPONENTS	MATERIAL	DENSITY ( $Kg/m^3$ )	SPECIFIC HEAT ( $J/Kg \cdot ^\circ C$ )	THERMAL CONDUCTIVITY ( $W/m \cdot ^\circ C$ )
WASTE FORM	GLASS (G-2)	$2.8 \times 10^3$	$8.4 \times 10^2$	1.5
CANISTER	SUS 304L	$7.8 \times 10^3$	$4.6 \times 10^2$	16.3
BUFFER	BENTONITE	$2.0 \times 10^3$	$9.2 \times 10^2$	1.0
HOST ROCK	GRANITE	$2.7 \times 10^3$	$8.4 \times 10^2$	3.8

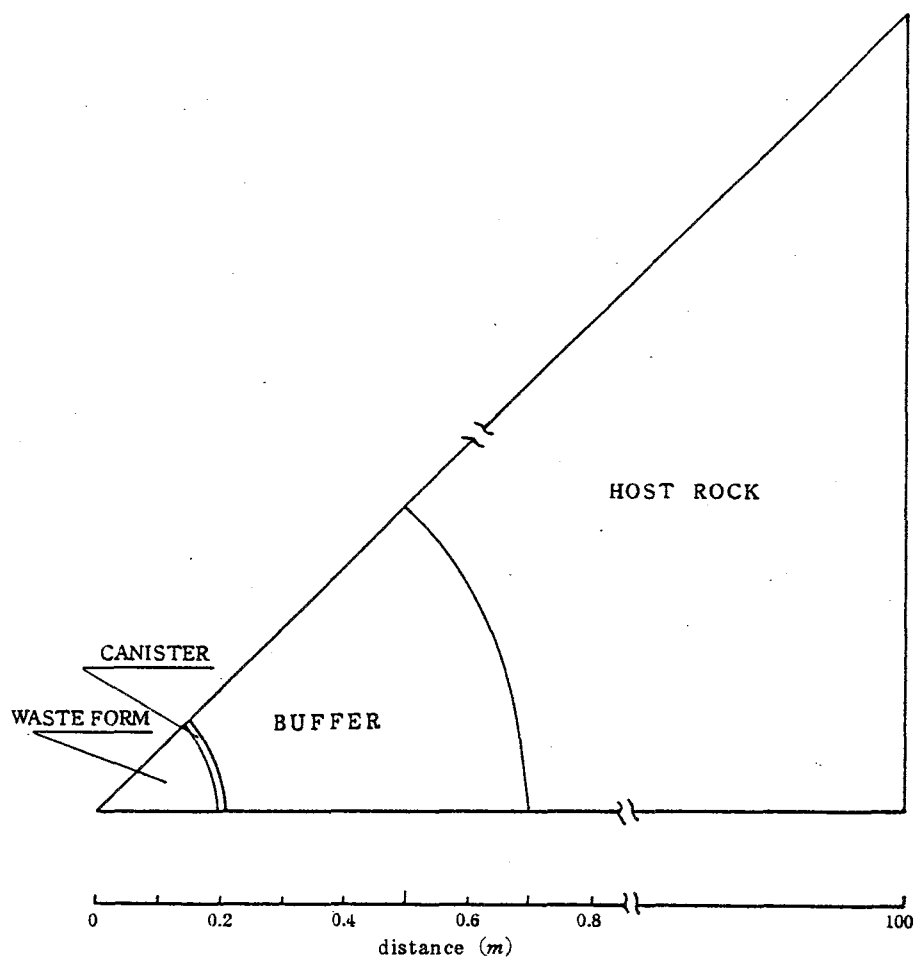


Fig. 4.6 The model used in this simulation.

#### 4.3.3 ま と め

以上の結果をまとめると、

- 緩衝材内側表面の温度は、固化体埋設後、数年でピークに達する。ここで選択したパラメータ値では、ピーク温度は200℃を超えない。
- 緩衝材の温度が100℃を超えるのは、埋設後10数年から数10年間である。
- 緩衝材の温度は埋設後100年以降では、60～70℃である。

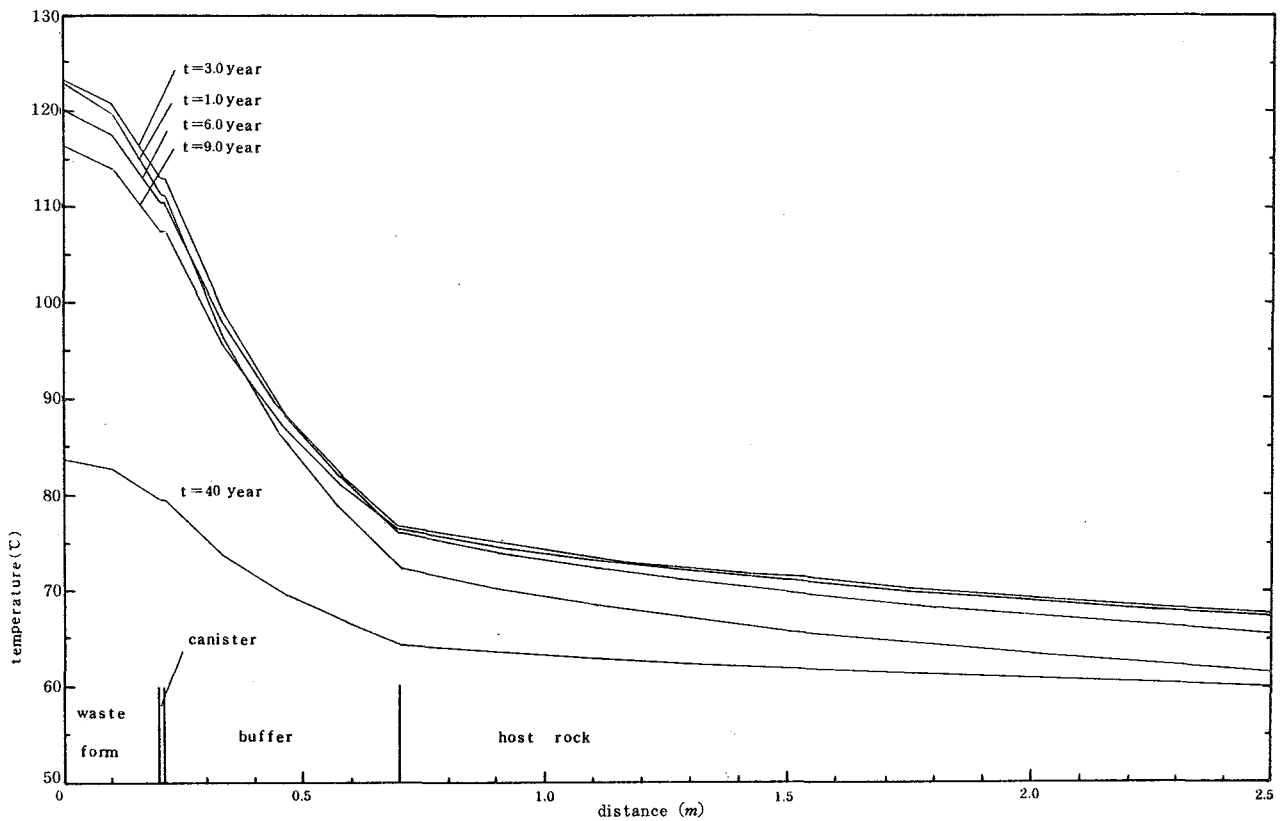


Fig. 4.7 The temperature profile versus distance (Standard model)

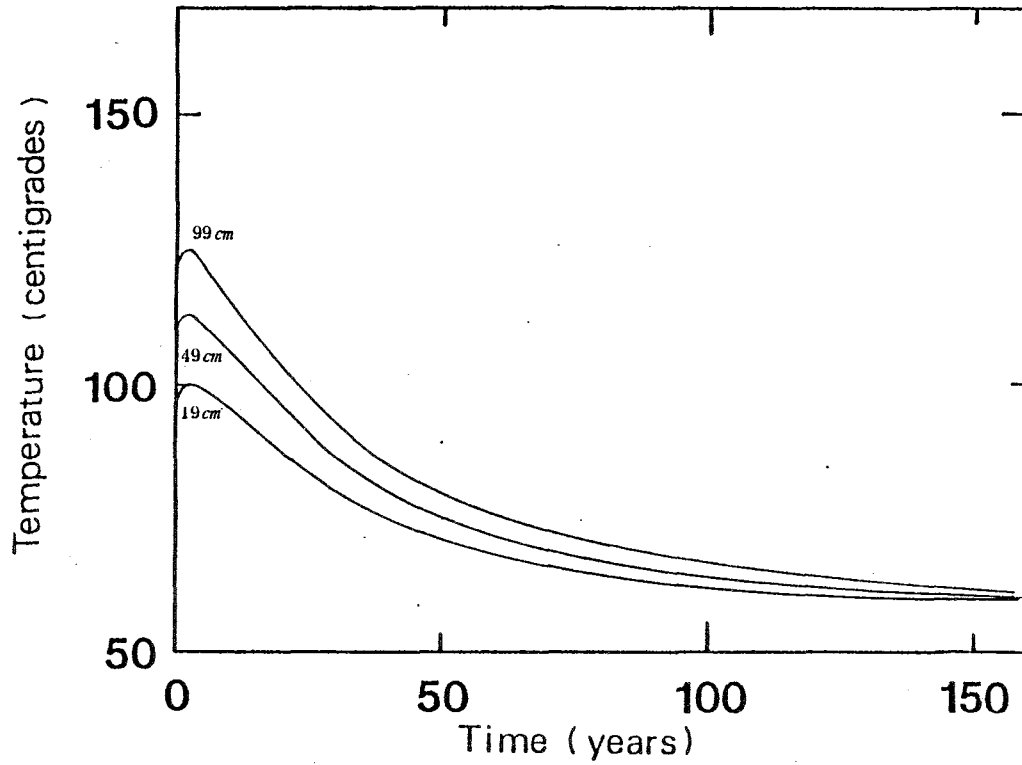


Fig. 4.8 The temperature change at the inner surface of the buffer of various thickness

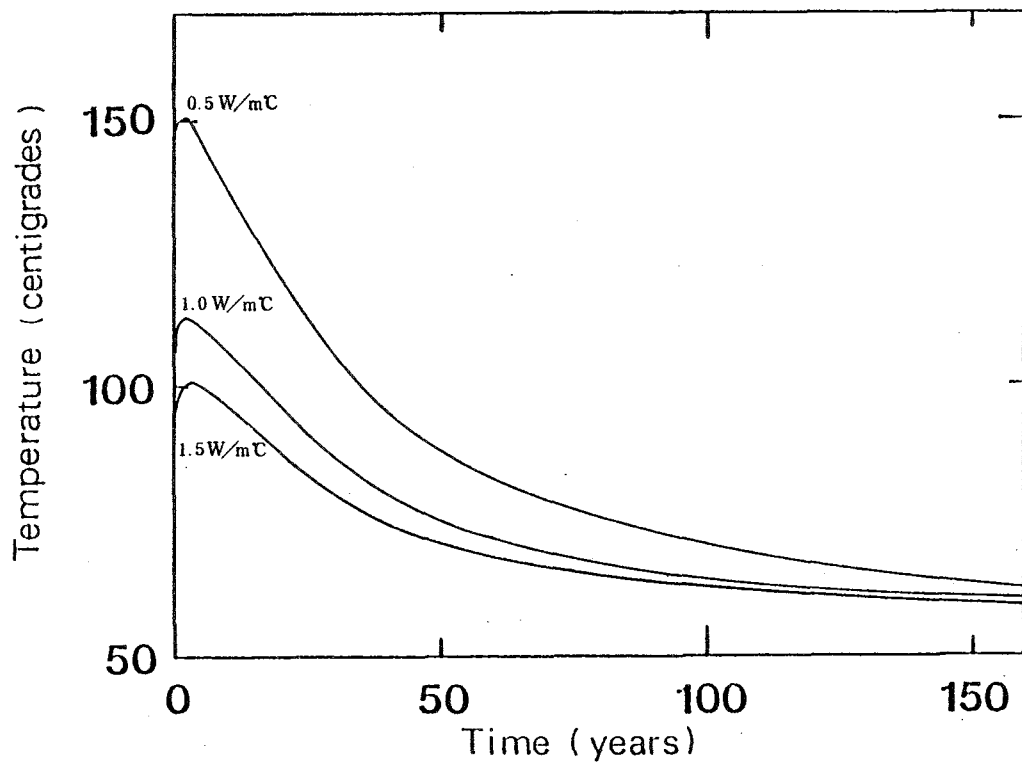


Fig. 4.9 The temperature change at the inner surface of the buffer of various thermal conductivity

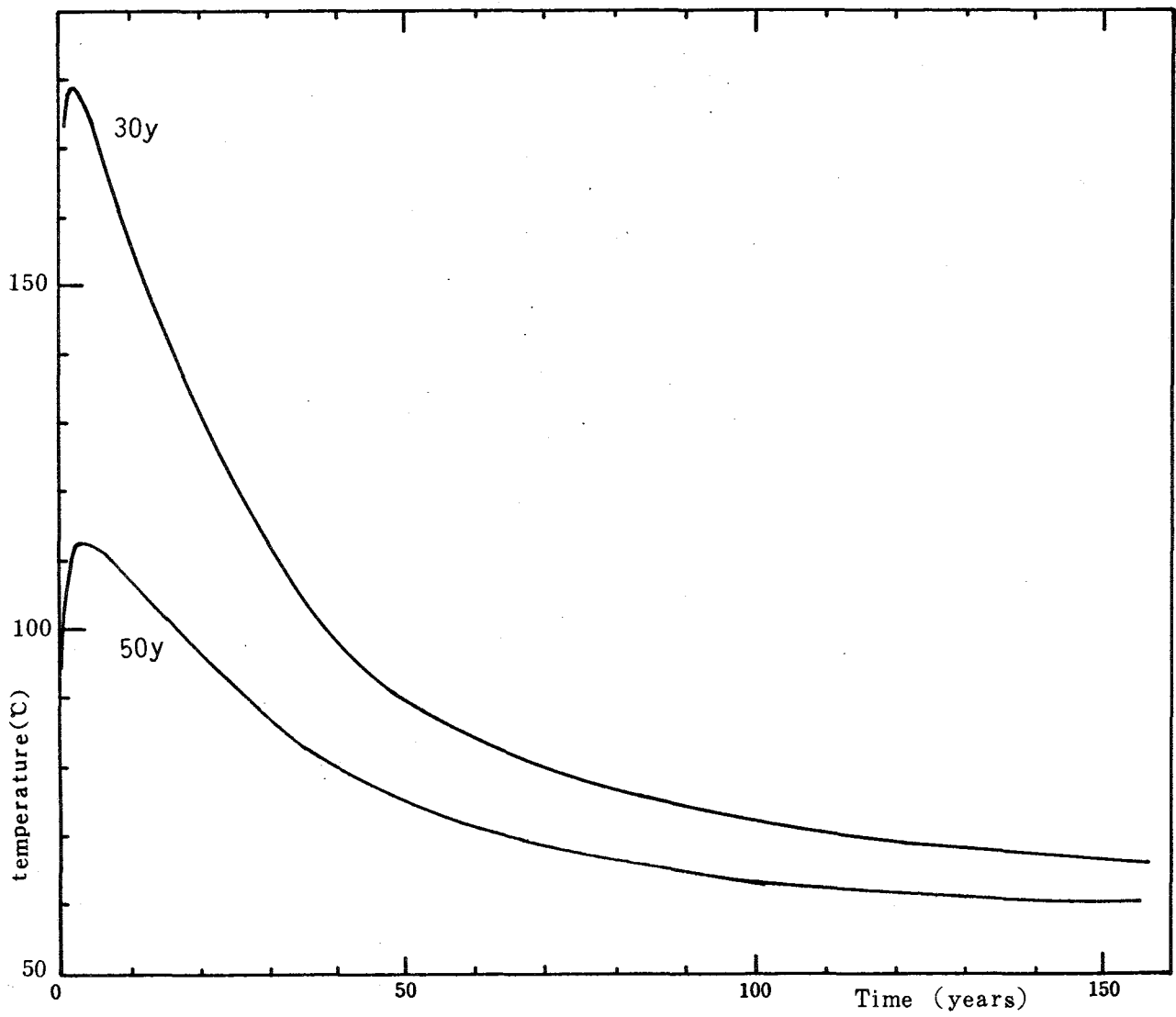


Fig. 4.10. Effect of intermediate storage on the buffer temperature

## § 5. 材料の加工法

本章では、ベントナイト、ゼオライト、石英砂を成分とする高密度かつ均質な緩衝材を成形するための、原料粉粒体の製法、加圧成形加工のための前処理工程及び加圧成形法についての調査結果を記述する。

### 5.1 処理方法及び装置

原料鉱物の採鉱・選鉱においては、処理工程における装置の摩耗による不純物の混入以外にさしたる問題は無く、現在行なわれている処理方法に、緩衝材としての使用が許容できる程度の品質管理が加えられれば充分であると考えられる。

粉粒体の混合機として現在種々の形式の装置が開発市販されており、緩衝材原料の物性と操作条件に適合した装置の中から、実際の試験を通じて混合機の選定が行なわれることになろう。

高密度かつ均質な緩衝材を成形するためには粉粒体を予備成形する造粒工程が必要と考えられる。現在ある程度緩衝材の加工に適すると判断される造粒方式は、圧縮造粒法である。その中で顆粒粒度分布が調節でき、処理能力が大きく、連続処理であるコンパクトリングが適切な方法と思われる。

加圧成形においては、乾式、高密度化、均一性を鑑み、アイソスタティックプレスが緩衝材の成形法として最も可能性が高い。この方法を採用するに当たっては、成形体の寸法と形状、成形圧力、ラバーの材質、粉体の配向性、成形後の力学的強度についての検討が必要である。

### 5.2 各プロセスにおいて考慮すべき要因

高密度かつ均質な緩衝材を得るために考慮すべき要因は、各プロセスに於て非常に多岐に亘っている。多くの要因の中で特に重要と思われるものを以下に列挙する。

#### (1) 原料

1. 化学組成
2. 鉱物組成
3. 化学的純度、不純物の種類と量
4. 粒度分布、凝集の程度、流動性

5. 粒子の形態・密度
6. 収着イオンの種類と量
7. ねかし（熟成、保存）の状態、期間及びその時の温度と湿度

(2) 粉碎・分級・混合

1. 硬度と脆性
2. 粉碎の程度と粒度分布
3. 組成割合
4. 粉碎中に混入する不純物の量
5. 粉碎による微細粒子の増加割合と粒子の分布状態
6. 被粉碎粒子の形態と表面状態
7. 被粉碎粒子の凝集状態と分散状態
8. 粉碎助剤と水分含量
9. 部分分級効率
10. 混合度（均一性）
11. 粉碎機、分級機および混合機の種類とその特徴

(3) 造粒・成形

1. 一次粒子の粒度分布
2. 顆粒（造粒体）の粒度、かさ密度、摩擦係数、流動性、可塑性
3. 型に顆粒を充填する工程
4. 型の性状、型面と成形体の摩擦抵抗
5. 成形圧力のかけかた、脱気
6. 成形体の脱型と弾性回復
7. 成形体のかさ密度、配向性、微細構造（かさ密度および性状）と微小応力分布
8. 造粒機と圧密成形機の種類と特徴

これらの要因を押えて緩衝材のハンドリング特性とその関係を調べ、更に、原料粉体を用いて実際に試験を行ない、経験に照らし合わせて最適な方法、装置の選定を行なう必要がある。



## § 6. まとめと今後の研究計画

過去3年間における研究において、モンモリロナイトを基本構成材とする緩衝材に要求される特性の中で主として止水性、収着性、熱伝導性及び化学安定性について調査及び実験的検討を行なってきた。以下にその要点と今後の研究開発について記す。

### (1) 止水性

材料が水で飽和した状態での透水性はモンモリロナイトにゼオライトや石英砂を70%程度混合しても $\sim 10^{-12}$  m/sの値に留まり、核種移行は水の流速には影響されず、拡散によって行なわれると考えることができる。一方、キャニスターに対する防食の観点からは、埋め戻し後キャニスターが乾燥した状態に保たれている期間が問題となる。緩衝材中を地下水が通過するに要する時間は、緩衝材の厚さ、充填密度及び地下水の水圧に依存するが、精々100年と予想される。その後はキャニスターの腐食を抑制する化学緩衝性が重要となる。

### (2) 収着性

Cs、Srに対する収着性はモンモリロナイトへのゼオライト添加により改善される。CsにはNa型モルデナイト、SrにはCa型モルデナイトが有効と考えられる。

アニオンとして存在するTe、Clのモンモリロナイト中での移行遅延が確認された。アニオンとモンモリロナイトの間での収着による遅延は考えにくく、現在のところモンモリロナイト粒子とアニオンとの電気的反撥により拡散空隙が見かけよりも狭められるためと考えている。

高濃度のCe<sup>3+</sup>のモンモリロナイト中での移行を検討し、拡散定数、分配係数として $1.2 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s、26 ml/gの値をそれぞれ得た。一方、バッチ実験では、 $10^{-3}$  mol/l以下のCe濃度で、 $10^3$  ml/gの分配係数をもつことが示された。

Am、Enの移行実験ではこれらの核種がカラム入口のフィルターに吸着されてしまい、従来の方法では拡散定数の測定が行なえないことが判明した。今後は、カラムへ直接核種をドープすることにより検討を進める必要がある。

### (3) 熱伝導性

乾燥状態にあるモンモリロナイトの熱伝導率は、密度の増加或いは石英砂添加により1.0 W/m°Cまで増加させることができる。これらの値を用い、固化体の貯蔵期間を30年以上として緩衝材の熱史を計算した結果、緩衝材の最も高温部の温度上昇は環境温度に対し130°C

程度となり、温度差50℃以上が続く期間は数10年となることが示された。温度上昇に対し、緩衝材の厚さよりも熱伝導度、発熱量が大きく影響する。

#### (4) 化学安定性

埋め戻し後緩衝材が乾燥している期間は、比較的高い温度にさらされる期間と一致している。乾燥状態での粘土鉱物、沸石類の安定性は湿潤状態に比べ大きいため、余り問題は無い。その後の湿潤状態におけるホストロックとの温度差は精々40℃であり、モンモリロナイトの熱変成の活性化エネルギーが20Kcal/mol以上あれば、ベントナイト質緩衝材の安定性は長期に亘り確保される。現在得られている活性化エネルギーは、実験室での加速実験及び堆積盆地におけるボーリングコアから推定した値であり、処分環境に近い条件下でのデータの蓄積が今後望まれる。

#### (5) 加工法

これまでの実験では、モンモリロナイトを中心とした緩衝材を実験室内で極めて小規模に取り扱ってきた。モンモリロナイトの圧縮密度は透水性や収着性に大きな影響を及ぼし、緩衝材設計時の重要なパラメータである。今後大規模試験、on-site試験、現実の処分場といった進展段階を考えると、モンモリロナイト等の粉体を大規模に制御された条件下で処理・加工する技術を確認する必要がある。現在大きさの点では、要求にあった粉体成形技術がありそうであるが、これが緩衝材としての機能を発揮するに十分なものか否かは今後の研究にまたねばならない。

#### (6) 今後の研究開発

緩衝材の開発は、最も可能性のある廃棄物の貯蔵一核種の浸出シナリオを想定し、それに多重防護としての余裕度を考慮した設計方針で行なわれると同時に、将来地下環境が明らかにされた時点で、それに速やかに対応できるような柔軟性のある研究開発が必要である。

今後は、今までに検討が及ばなかった特性についても研究を推め、物質の探索、混合物の特性評価を引き続き実施するとともに、既に評価が行なわれた特性については、実証のための中間規模試験によりフィージビリティスタディを行なう段階にあると言えよう。いずれは、想定したシナリオにおけるある時点の状況を模擬した環境において、総合的な緩衝材の性能評価が必要である。このような総合評価とこれまでに行なってきた実験室規模の試験を円滑につなぐには、中間規模試験において主として物理的・機械的特性の検討を進めると共に、残されている化学的特性の検討を実験室で行なっていくことになる。図6.1に各特性毎の研究開発スケジュールを示す。

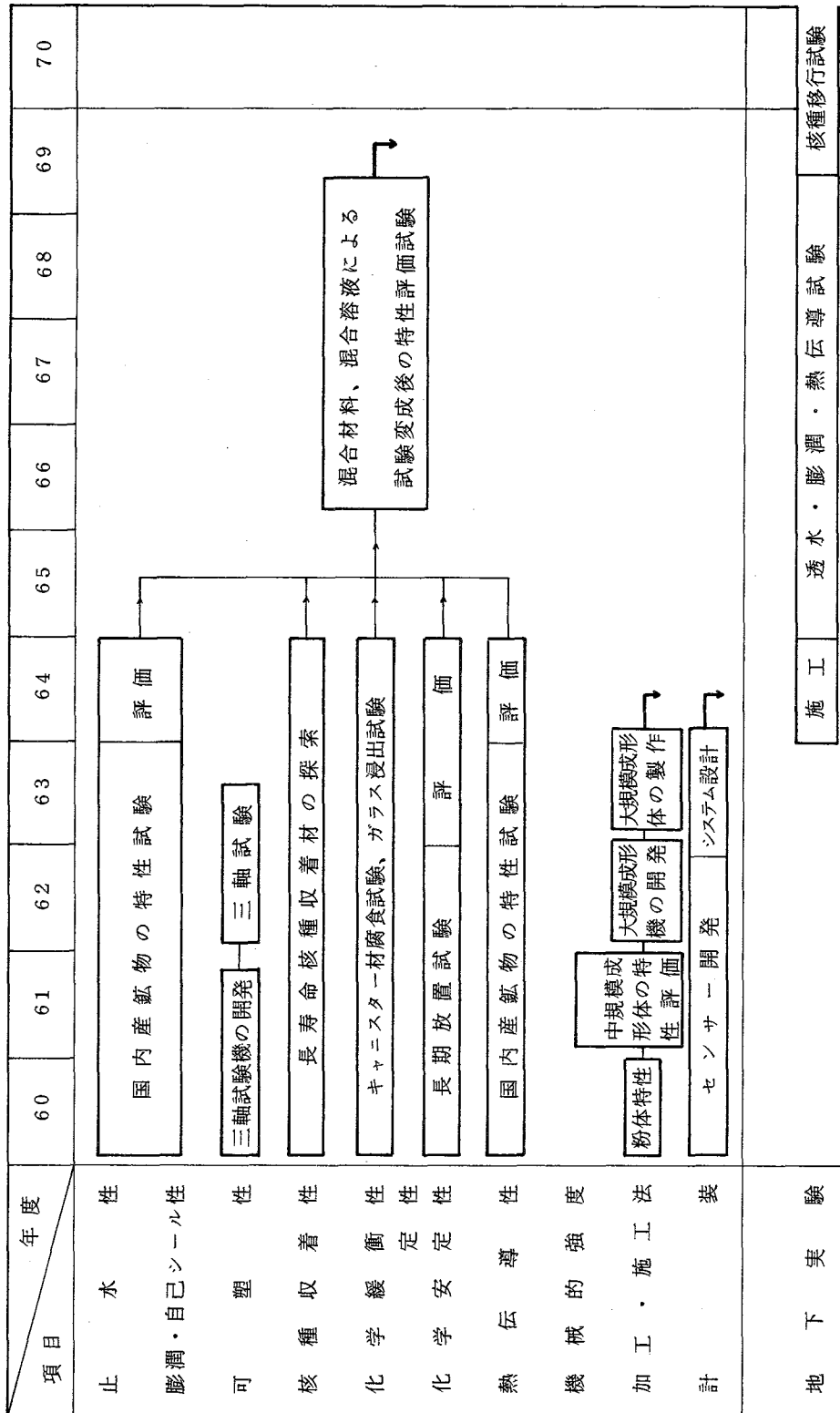


Fig. 6.1 R/D Program for Buffer Material in an Engineered Barrier.