

# 圧縮ベントナイトの水素ガス移行特性評価

1996年7月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 - 33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :  
Technology Management Section Tokai Works Power Reactor and  
Nuclear Fuel Development Corporation Tokai 4 - 33, Muramatsu,  
Tokai - mura, Naka - gun, Ibaraki - ken 319 - 11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation) 1996

## 圧縮ベントナイトの水素ガス移行特性評価

実施責任者：石川 博久\*

報 告 者：棚井 憲治\* Christophe Galle\*\*

菅野 毅\*

### 要 旨

高レベル放射性廃棄物地層処分における人工バリアの一つである炭素鋼オーバーパックは、還元環境下では腐食により水素ガスを発生する。

この水素ガスは、緩衝材の通気性が小さい場合には、オーバーパックと緩衝材間に蓄積され、人工バリアの構造力学的安定性や核種移行特性に影響を及ぼす可能性がある。

したがって、緩衝材中のガス移行挙動メカニズムを定量的に把握し、ガス発生による影響を定量的に評価する必要がある。

本報告書は、

(1)腐食生成ガスの蓄積、移行の検討

(2)不飽和透気試験

(3)飽和透気試験

(4)ガス移行経路の同定手法に関する検討

のそれぞれの結果について述べるものである。

水素ガスの蓄積、移行の検討については、腐食速度から求められる水素ガスの発生量と溶存水素としての拡散移行速度をそれぞれ概略的に計算し、ガスの蓄積可能性について検討を行った。その結果、ガス発生速度に比して拡散移行速度が2桁程小さい値となることから、オーバーパックと緩衝材間に水素ガスが蓄積される可能性があることが分かった。

しかしながら、現状の試験結果から水素ガスは膨潤圧程度の圧力でベントナイト中を透過することが推測されていることから、水素ガスの蓄積圧力による緩衝材の構造力学的安定性に与える影響は少ないものと予想される。

不飽和透気試験においては、ガス有効浸透率の飽和度依存性について検討を行い、以下のような結果を得た。

- 1) ガス有効浸透率は飽和度が高くなるにつれて小さな値を示し、その値は約70%の飽和度においてガス絶対浸透率の1/100～1/1000程度であることが分かった。
- 2) 本試験結果は、既に幾つか提案されている相対浸透率評価モデルのうち、Coreyモデルにより近似できる。
- 3) 絶対浸透率は、元来流体によらず媒体固有のものであるが、透水試験の結果から

求められた絶対浸透率と本試験結果とを比較した結果、5桁程度異なることが判明した。その理由としては、ベントナイトのような膨潤性媒体の場合、膨潤による空隙構造の変化が起因しているものと推測される。

また、飽和透気試験においては、破過圧力の把握と破過圧力と膨潤圧との関係について検討を行い、以下のような結果を得た。

- 1) 破過圧力は乾燥密度の増加に伴い大きくなる傾向を示し、これは各乾燥密度の膨潤圧に依存しているものと推測される。
- 2) 破過後のガスの有効浸透率は、 $10^{-18}$ ~ $10^{-21}$ m<sup>2</sup>の範囲であった。
- 3) 繰り返し試験により同程度の破過圧力が得られたことから、ベントナイト中のガス移行経路は膨潤によって修復されるものと推測される。
- 4) ガス移行経路の同定手法については、水素ガスと接触することにより色調変化を生じる検知剤の使用可能性について検討を行った結果、亜硫酸パラジウムナトリウム溶液が候補として挙げられた。

## 目 次

1. はじめに	1
2. 腐食生成ガス（水素）の蓄積、移行の検討	2
3. 気体浸透流に関する支配方程式	5
4. 実験装置の概要	7
5. 不飽和透気試験	8
6. 飽和透気試験	13
6. 1 目的	13
6. 2 試験条件及び測定項目	13
6. 3 試験手順	13
6. 4 試験結果及び考察	13
7. ガス移行経路の同定手法に関する検討	21
7. 1 目的	21
7. 2 手法の検討	21
7. 3 適用試験	22
8. おわりに	23
参考文献	25

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアの一つである炭素鋼オーバーパックは、地下深部の還元環境下において腐食することにより水素ガスを発生する（動力炉・核燃料開発事業団，1992）。この発生した水素ガスの輸送プロセスとしては、溶存水素ガスとしての拡散あるいは移流が考えられるが、緩衝材の候補材料であるベントナイトの場合、ペクレ数が1よりも十分小さいことから、溶存水素ガスの主要な輸送メカニズムは拡散によるものである。

しかしながら、溶存水素ガスの拡散効果により、炭素鋼オーバーパックの腐食で発生した水素ガスをニアフィールドから排出するには不十分であることが予想され、実際にはオーバーパックと緩衝材間にガス相が形成されるものと考えられる（I.Neretnieks, 1985）。

これらガス相の形成による応力の発生は、緩衝材及び周辺岩盤の変形等により緩和されることが期待されるが、緩衝材の通気性が小さい場合には腐食反応の平衡圧力が約100 MPa（I.Neretnieks, 1985）と高いため30 MPa程度の地圧を超えて増加することにより緩衝材及び周辺岩盤の構造を破壊し、それらが有する初期の物質移動特性やニアフィールド内の地下水流れを変化させることにより性能評価上有意な影響を及ぼすことが考えられる。

したがって、ガス発生による影響を定量的に評価するためには、オーバーパックの外側に位置する緩衝材の透気メカニズムに関わる現象解明が必要となる。

緩衝材中のガス移行に関する既往の研究例としては、Puschらの行った試験研究（R.Pusch et al., 1983, 1985）があるが、わが国においては緩衝材のガス移行特性を取り扱った研究は行われていない。

本研究では、このような背景から、まずガス発生速度と溶存水素ガスの拡散移行速度を概略的に計算し、オーバーパックと緩衝材間における水素ガス蓄積の可能性について評価した。

また、緩衝材の透気に関わる基本的性質を明らかにするため、その候補材料となっているベントナイト（クニゲルV1）を使用し、小型透気試験装置を用いた圧縮ベントナイトの透気実験を行い、飽和度とガス浸透率の関係と飽和膨潤ベントナイト中を透過するために必要となるガス圧力（以下、破過圧力と言う。）及び透過後のガス有効浸透率の測定を行った。なお、飽和透気試験においては、フランス原子力庁（CEA）との共同研究の一環としてフランス産粘土であるFo-Ca Clayを対象とした試験を実施し、膨潤圧と破過圧力との関係についてクニゲルV1の結果と併せて評価を行った。

さらに、ガス移行メカニズムを把握するための一つの情報となり得るガス移行経路の同定について、手法の開発とその適用性についての検討を行った。

## 2. 腐食生成ガス（水素）の蓄積、移行の検討

オーバーパックの腐食に伴って発生する水素ガスの発生速度と水に溶解した水素ガスの緩衝材間隙水中における拡散移行速度を概算し、ガスの蓄積について概略的な評価を行った。

なお、これらの評価を行う上で以下の点を前提条件とした。

- ・ 処分形態；坑道横置き方式（動力炉・核燃料開発事業団，1992）
- ・ オーバーパックの寸法；直径1.04m、高さ1.95m（動力炉・核燃料開発事業団，1992）
- ・ 鉄の密度；7.8g/cm<sup>3</sup>（国立天文台編，1990）
- ・ 鉄の分子量；55.9g/mol（国立天文台編，1990）

腐食反応式については、水の還元による腐食で生じる腐食生成物がFe(OH)<sub>2</sub>かFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>かによって以下のように異なる（I.Neretnieks, 1985）。



ここでは、Fe(OH)<sub>2</sub>の生成を仮定するよりもFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が生成すると仮定した方が、鉄1モル当たりの水素発生量が多くなり、計算上保守的であることから、(2)式を用いることとする。

また、腐食速度については、経過年数及び腐食の不均一化等によりその値は異なるが、ここではこれらを考慮せず、水の還元による腐食における平均腐食速度を0.01mm/yとする（動力炉・核燃料開発事業団，1992）。

これらの条件に基づいた水素ガス発生速度は、

$$\begin{aligned} & 6.37\text{m}^2 \text{ (オーバーパックの表面積)} \times 1 \times 10^{-5}\text{m/y} \text{ (腐食速度)} \times 7.8 \times 10^6\text{g/m}^3 \text{ (鉄の密度)} = 497\text{g/y} \\ & 497\text{g/y} / 55.9\text{g/mol} \text{ (鉄の分子量)} \times (4/3) = 11.85\text{mol/y} \\ & 11.85\text{mol/y} \times 22.4\text{l/mol} / 1000\text{l/m}^3 = 0.27\text{Nm}^3/\text{y} \end{aligned}$$

より0.27Nm<sup>3</sup>/yとなる。

次に溶存水素ガスの拡散移行速度を概算する。計算に際しては、一定量の液体に溶ける気体の質量は圧力に比例するというヘンリーの法則から、地下応力条件をパラメータとして実施した。

計算モデルは、円筒座標系一次元モデルとし、半径方向へのガス拡散移行を扱い、軸方向への拡散は考慮しないものとした。また、緩衝材外側濃度をゼロと仮定した。モデル条件を図-1に示す。なお、計算に使用するパラメータを以下に示す。

- ・ 拡散係数；1.0<sup>-11</sup>m<sup>2</sup>/s（R.S.Wikramaratna et al., 1990）
- ・ 水素ガスの水に対する溶解度；0.016Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>水（1 atm、50℃）（国立天文台編，1990）
- ・ 緩衝材内側の溶存濃度；0.8Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>水（50℃、5MPa）  
     1.6Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>水（50℃、10MPa）  
     2.4Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>水（50℃、15MPa）  
     3.2Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>水（50℃、20MPa）  
     4.0Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>水（50℃、25MPa）  
     4.8Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>水（50℃、30MPa）

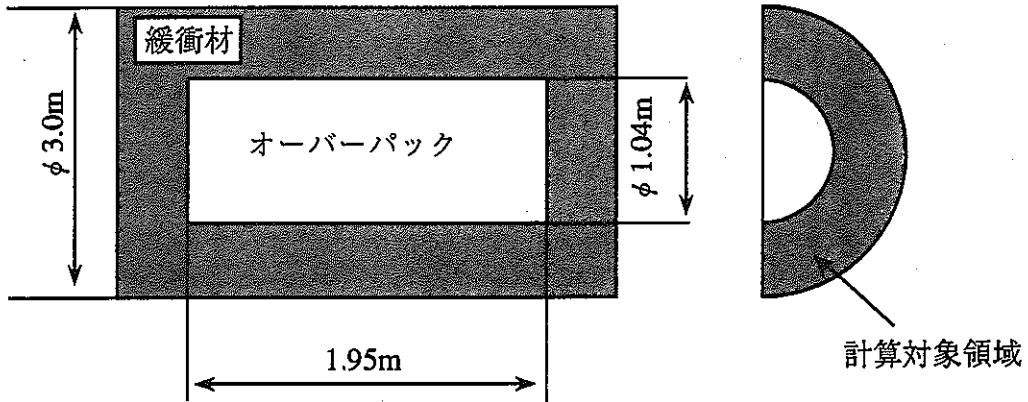


図-1 計算モデル図

使用する計算式は定常状態での解析解として、以下の通り与えられる (R.S.Wikramaratna et al., 1990)。

$$q = \frac{2\pi D^*(c_1 - c_2)}{\log(b/a)} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、

- q ; 単位長さ当たりの流量 (Nm<sup>3</sup>/m・s)
- c<sub>1</sub> ; オーバーパック表面の溶存濃度; 前述「緩衝材内側の溶存濃度」を使用
- c<sub>2</sub> ; 緩衝材外側の濃度条件 (=0)
- b ; オーバーパック中心から緩衝材外側までの距離 (=1.5m)
- a ; オーバーパックの半径 (=0.52m)
- D\* ; 拡散係数 (10<sup>-11</sup>m<sup>2</sup>/s)

緩衝材内側の溶存濃度をパラメータとして、(3)式で求めた単位長さ当たりの流量及びその結果から得られるオーバーパック単位長さ当たりの溶存水素の拡散移行速度を表-1に示す。



表-1 各緩衝材内側の溶存濃度における単位長さ当たりの流量  
と溶存水素ガスの拡散移行速度

緩衝材内側の溶存濃度	単位長さ当たりの流量	溶存水素ガスの拡散移行速度
0.8Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> 水	4.74×10 <sup>-11</sup> Nm <sup>3</sup> /m・s	0.003Nm <sup>3</sup> /y
1.6Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> 水	9.49×10 <sup>-11</sup> Nm <sup>3</sup> /m・s	0.006Nm <sup>3</sup> /y
2.4Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> 水	1.42×10 <sup>-10</sup> Nm <sup>3</sup> /m・s	0.009Nm <sup>3</sup> /y
3.2Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> 水	1.90×10 <sup>-10</sup> Nm <sup>3</sup> /m・s	0.012Nm <sup>3</sup> /y
4.0Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> 水	2.37×10 <sup>-10</sup> Nm <sup>3</sup> /m・s	0.015Nm <sup>3</sup> /y
4.8Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> 水	2.85×10 <sup>-10</sup> Nm <sup>3</sup> /m・s	0.018Nm <sup>3</sup> /y

また、地下応力条件に対してプロットした溶存水素ガス拡散移行速度を図-2に示す。

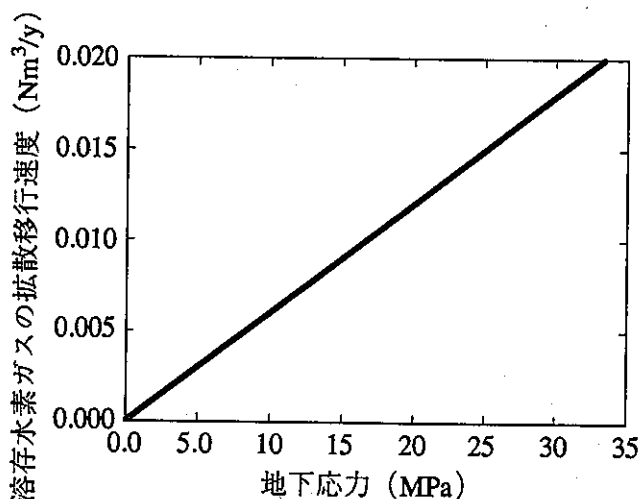


図-2 地下応力条件をパラメータとした溶存水素ガスの拡散移行速度

以上、概算ではあるが本計算結果からガス発生速度(0.27Nm<sup>3</sup>/年)に比して溶存水素ガスの拡散移行速度が2桁程小さいことから、オーバーパックと緩衝材間に水素ガスの蓄積が予想されることになる。

なお、本検討における腐食データは不確実性を含んでいることから、炭素鋼オーバーパックの腐食に関する研究の進展に基づき、さらなるデータの検討を行いより詳細な評価が必要である。また、ガス相の形成により地下水の供給が制限され、オーバーパックの腐食を抑制することも予想されることから、これらを考慮した検討も必要であると考える。

3. 気体浸透流に関する支配方程式（市川・能登原，1990；石油技術協会，1983）

ここでは、気体浸透流に係る基礎式と、実験結果の評価に必要となる定常解を示す。

多孔質媒体中の流体の挙動は、基本的に以下に示す連続の式とダルシー則で表現できる。

[連続の式]

$$\frac{\partial}{\partial X} \left[ \frac{K_X \cdot \rho}{\mu} \frac{\partial P}{\partial X} \right] + \frac{\partial}{\partial Y} \left[ \frac{K_Y \cdot \rho}{\mu} \frac{\partial P}{\partial Y} \right] + \frac{\partial}{\partial Z} \left[ \frac{K_Z \cdot \rho}{\mu} \frac{\partial P}{\partial Z} \right] = \frac{\partial}{\partial t} (\phi \cdot \rho) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、

- ρ：密度
- φ：間隙率

[ダルシー則]

$$U_i = \frac{K_i}{\mu} \frac{\partial P}{\partial i} \quad (i = X, Y, Z) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、

- U：流速
- μ：粘性係数
- K：透水係数
- P：圧力

また、液体の場合には、下記の条件を設定することにより（1）、（2）式は（3）式で表現される。すなわち、

- ・液体の圧縮係数が小さいこと。
- ・多孔質媒体の透水係数が小さく、かつ等方的であること。
- ・間隙率が一定であること。
- ・圧力勾配が小さいこと。

$$\frac{\partial^2 P}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial Z^2} = \frac{\phi \cdot \mu \cdot c}{K} \frac{\partial P}{\partial t} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、

- C：液体の圧縮係数

これに対して、気体の場合には前記（1）、（2）式に加えて、下記（4）式に示す気

体の状態方程式を考慮する必要がある。

$$PV = \frac{m}{M}RT \dots\dots\dots (4)$$

ここで、

- V : 気体の体積                      m : 気体の質量
- M : 気体の分子量                  R : 気体定数
- T : 気体の絶対温度

また、(4) 式を密度  $\rho$  ( $=m/V$ ) で表現すると (5) 式となる。

$$\rho = \frac{M}{RT}P \dots\dots\dots (5)$$

したがって、(1)、(2)、(5) 式より、気体についての支配方程式は (6) 式となる。

$$\frac{\partial^2 P^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 P^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 P^2}{\partial Z^2} = \frac{2 \cdot \phi \cdot \mu}{K_g} \frac{\partial P}{\partial t} \dots\dots\dots (6)$$

次に、本実験において上記基礎式を適用することを考え、等温状態での一次元座標系で表し、パラメータ算定に必要な定常解を以下に示す。

$$K_g = \frac{2Q\mu P_a}{A} \frac{L}{P_o^2 - P_l^2}$$

ここで、

- $K_g$  : ガス浸透率
- A : 試料面積
- Q : 透気流量
- L : 試料長さ
- $\mu$  : 粘性係数
- $P_o$  : 流入圧 (絶対圧)
- $P_a$  : 大気圧
- $P_l$  : 流出圧 (絶対圧)

#### 4. 実験装置の概要

図-3は円柱状圧縮ベントナイト試料による一次元透気実験を行うための装置である。

本装置は、大別して(1)容器、(2)ガスボンベ、(3)圧力調整バルブ、(4)ガス流量計、(5)圧力計、(6)気泡流量計からなっている。

圧力調整バルブにより所定の圧力とした水素ガスは、ガス流量計(マスフローメータ)及び圧力変換器を介して容器内に送られる。試料を透過した水素ガスは、気泡流量計を通り最終的には屋外に排出される。

ガス浸透率を求める際の透過流量は、気泡流量計で測定された値を用い、マスフローメータは補完的に使用する。また、容器上部に設置されているロードセルは、ベントナイト膨潤圧の測定に使用する。

圧力変換器、マスフローメータ及びロードセルそれぞれの出力値は、データロガーにて一定の間隔で記録紙に印字される。

試験装置の仕様を以下に示す。

##### [小型試験装置仕様]

- ・ 試験容器：φ125×H267mm、SUS304
- ・ ガス供給圧力：9.5MPa (max.)
- ・ 膨潤圧測定用ロードセル：2 t (max.)
- ・ 気泡流量計：5, 20, 50cc
- ・ ガス圧力計：10MPa (max.)
- ・ 試料寸法：φ50×H50mm (max.)

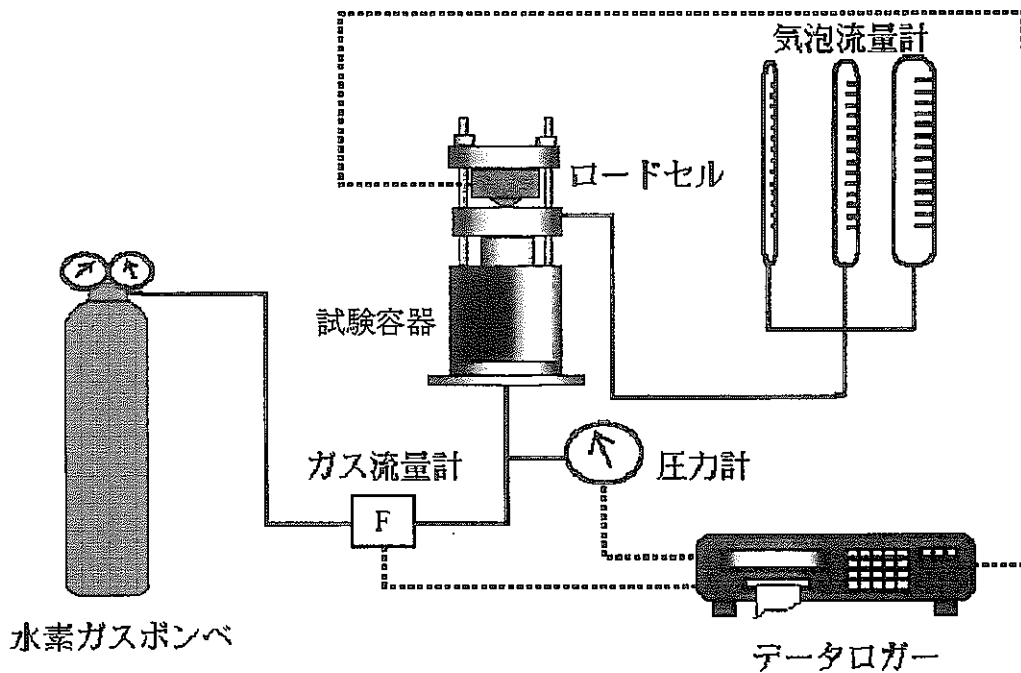


図-3 透気試験装置概略フロー

## 5. 不飽和透気試験

### (1) 試験目的

多孔質媒体中における透気評価法の一つである二相流解析においては、相対浸透率と飽和度の関係曲線から求められる相対浸透率評価モデルを用いているのが一般的である（石油技術協会，1983）。しかしながら、これら相対浸透率評価モデルは、岩盤等を取り扱っているのがほとんどであり、ベントナイトのような膨潤性粘土を対象とした例は無い。そこで、ベントナイトに対する二相流モデルの適用性の検討を行うために必要となる相対浸透率評価モデルを求めるために、ベントナイトの飽和度をパラメータとしたガス浸透率を把握するための不飽和透気試験を行った。本試験では、ベントナイトの絶対浸透率、有効浸透率及び相対浸透率をそれぞれ求めるとともに、これら各浸透率の概念について検討を行った。ここで、有効浸透率とは多孔質媒体内に二種類以上の流体が共存して流動している場合のそれぞれの浸透率であり、これに対し、単一流体のみが流動している場合を絶対浸透率と定義する。また、有効浸透率の絶対浸透率に対する比を相対浸透率と定義する。なお、これらの各浸透率を総称して以下では単に「浸透率」と言う。

### (2) 試験条件

- ・ 試料：ベントナイト（クニゲルV1）
- ・ 乾燥密度：1.5、1.6、1.7、1.8g/cm<sup>3</sup>
- ・ 飽和度：0～80%
- ・ 使用ガス：アルゴン
- ・ 温度：室温

### (3) 試験手順

- ・ 乾燥試料については、110℃の乾燥炉内で数日間放置することにより、湿潤試料は霧吹きにより試料全面から水を湿潤させることにより、それぞれ飽和度の調整を行う。
- ・ 各飽和度に調整された試料を容器に充填し、所定の乾燥密度となるよう容器内で直接圧縮成形する。
- ・ ガスの供給は、試料下面より行い、0.025、0.05及び0.1MPaのそれぞれのガス圧力にて透気流量を測定し、ガスの絶対浸透率および有効浸透率を算出する。

### (4) 試験結果及び考察

本試験で得られた浸透率を飽和度に対してプロットした結果を図-4に示す。また、ガスの相対浸透率を図-5に示す。

ガス有効浸透率は飽和度の増加に伴い減少し、70%程度の飽和度では絶対浸透率の1/100～1/1000程度まで低下することがわかる。これは、飽和度の変化だけを考えるならば、飽和度が低い場合においては、圧縮ベントナイト中の空隙中に連続した液相の経路が形成されておらず、ガス移行に寄与する空隙が存在することから透気しやすい状態で

あるのに対し、飽和度が高くなるにつれて連続した液相が形成され空隙水の抵抗が大きく透気しにくくなることによるものと考えられる。次に、今回の試験結果をもとに相対浸透率モデルの検討を行う。

多孔質媒体中における水分飽和度と比透水係数の関係については、既に幾つかの研究報告例がある (A.T.Corey, 1986; I.Fatt & W.A.Klikoff, 1959; M.Th.van Genuchten, 1980)。そこで、これらの研究で求められた関係曲線と今回の試験で得られた結果とを比較検討し、今回の試験結果を最も良く近似できるモデルを求める。なお、乾燥密度  $1.5\text{g/cm}^3$  の測定結果については、他の結果と異なる傾向を示していることから、本検討から除外することとした。以下に幾つかの代表的な関係式を示す。

[Corey model]

$$K_{rg} = (1 - S^*)^2 (1 - [S^*]^2)$$

$$S^* = \frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr} - S_{gr}}$$

[Fatt and Klikoff model]

$$K_{rg} = (1 - S^*)^3$$

$$S^* = \frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr}}$$

[Sandia model]

$$K_{rg} = 1 - Krl$$

$$K_{rl} = S^{*2} \left( 1 - \left( 1 - S^{*\frac{1}{\lambda}} \right)^\lambda \right)^2$$

$$S^* = \frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr} - S_{gr}}$$

ここで、

$K_{rg}$  ; ガスの相対浸透率

$S_l$  ; 水分飽和度

$S_{lr}$  ; 水の限界飽和度

$S_{gr}$  ; ガスの限界飽和度

$\lambda$  ; 間隙径分布パラメータ

これらのモデルを用いるに当たり必要となる水の限界飽和度及び間隙径分布パラメータについては、圧密ベントナイト（乾燥密度 $1.8\text{g/cm}^3$ ）を用いた水分特性試験結果（竹内・原，1994）を基に以下のように設定した。

- ・水の限界飽和度：0.09
- ・間隙径分布パラメータ：0.52

また、ガスの限界飽和度については、本試験結果を基に0.28と仮定した。

図-6に各モデルの関係式にこれらのパラメータを代入して求めた相対浸透率曲線を試験結果と併せて示す。このように従来の方法により整理した結果、Coreyモデルが本試験結果に近似していることがわかる。しかしながら、低及び高飽和領域のデータによっては、Fatt and Klikoffモデルによる近似の可能性もあり得ることから、データ数を増やしより詳細な検討を行うことが必要であると考ええる。

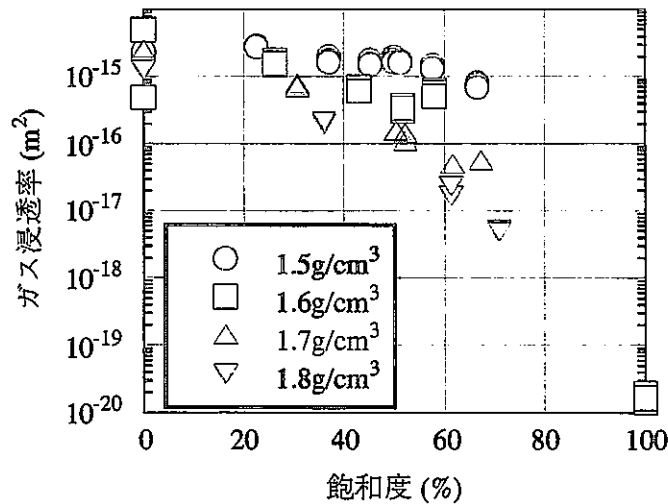


図-4 ガス浸透率と飽和度の関係

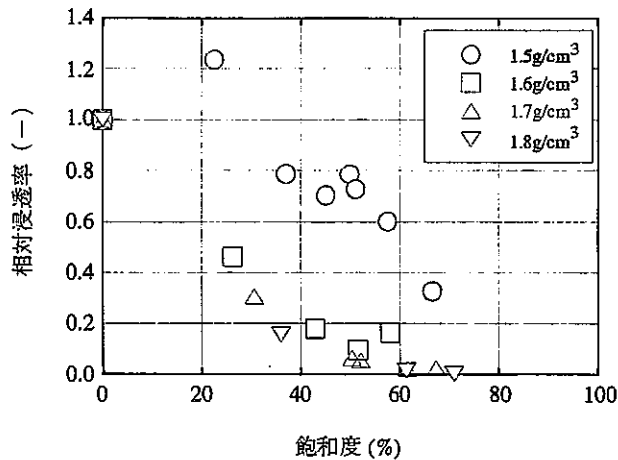


図-5 ガスの相対浸透率

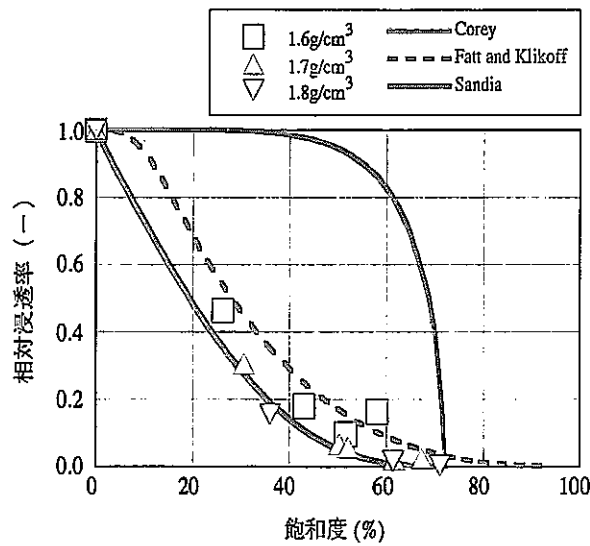


図-6 各モデルによるフィッティング結果

次に、本試験で得られたベントナイトの絶対浸透率を図-7に示す。なお、本図には過去に透水試験によって得られた値（竹内・原，1994）を併示した。岩石のような非膨潤性媒体の場合、ガスのような気体と水の絶対浸透率は概ね一致する傾向にある（坂口ほか，1992）。

しかしながら、透気試験で得られた絶対浸透率は、透水試験の結果より5桁程度大きな値であることが判明した。これは、ベントナイトの膨潤による空隙構造の変化、すなわち透水試験におけるベントナイトは、水の浸潤によるモンモリロナイト粒子の膨張により粒子間のマクロポアが縮小されることに起因しているものと考えられる。したがって、二相流モデルで用いられている絶対浸透率あるいは相対浸透率の概念をベントナイトのような膨潤性媒体に適用する場合、膨潤の影響による空隙構造の変化に注意を払う必要があると考えられる。

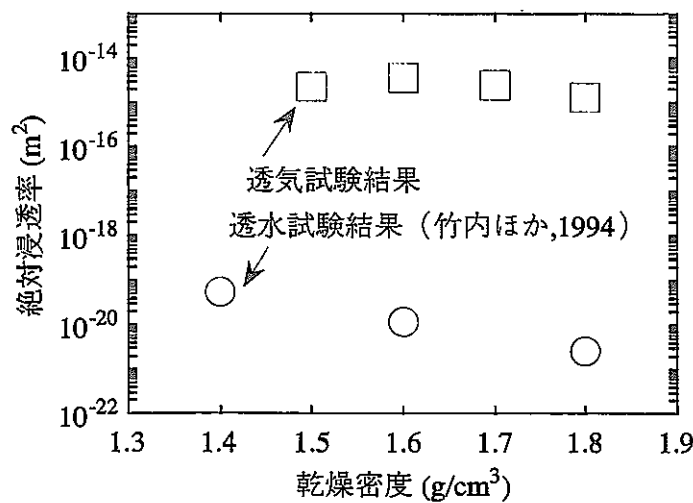


図-7 透水及び透気試験から得られた絶対浸透率



以上、今回の不飽和透水試験結果から得られた結論は、以下のように要約される。

- 1) ベントナイトのような膨潤性媒体の場合、岩盤のような非膨潤性媒体とは異なり、浸透率はベントナイトの膨潤による空隙構造の変化により変わり得る。
- 2) ベントナイトに対する二相流モデルの適用に際しては、ベントナイトの膨潤による影響を組み入れる必要がある。
- 3) より詳細な相対浸透率評価モデルを得るためには、不飽和透気試験を継続しデータを蓄積する必要がある。

## 6. 飽和透気試験

### 6.1 目的

オーバーパックの腐食により発生した水素ガスの影響を評価する上で重要となるのは、オーバーパックと緩衝材間に蓄積されたガス圧力がどの程度まで上昇すれば透気し得るのかを把握することである。そこで、圧縮ベントナイトの乾燥密度をパラメータとしてガスの破過圧力と透過後のガスの有効浸透率の測定を行うとともに、膨潤圧と破過圧力との関係について検討を実施した。また、ベントナイト中のガス移行経路の修復性を評価するため、給水とガス供給の繰り返し試験を行った。

試験に際しては、オーバーパックの腐食によりガスが発生する時点での緩衝材は、地下水の浸潤により飽和膨潤状態にあると考えられることから、これらの試験は圧縮ベントナイト試料を水で飽和させた状態で行った。

なお、本試験においてはCEAとの共同研究としてフランス産粘土であるFo-Ca Clayを対象とした試験（乾燥密度； $1.6\text{g/cm}^3$ ）も実施していることから、後述する「膨潤圧と破過圧力との関係」においてクニゲルV1のデータと併せて評価する。

### 6.2 試験条件及び測定項目

#### [試験条件]

- ・乾燥密度：1.6、1.7、 $1.8\text{g/cm}^3$
- ・試料寸法： $\phi 50 \times H10\text{mm}$
- ・試験ガス：水素
- ・温度：室温

#### [測定項目]

- ・膨潤圧
- ・破過圧力
- ・ガス透気流量

### 6.3 試験手順

- (a)ベントナイト試料を容器に充填するとともに、所定の乾燥密度になるように圧縮成形する。
- (b)試料下面より給水するとともに容器上部にセットしたロードセルにて膨潤圧の測定を開始する。
- (c)膨潤圧の経時変化及び給水量から試料の飽和を判断し、試料下面よりガスの供給を開始する。
- (d)ガスの透過が認められるまで一定期間ごとに徐々にガス圧力を上昇させる。
- (e)ガスの透過が認められたのと同時に、気泡流量計で透気流量の測定を行う。また、その時点でのガス圧力を破過圧力とする。

### 6.4 試験結果及び考察

ここでは、1) 膨潤圧、破過圧力及びガス有効浸透率の測定、2) ベントナイト中の

ガス移行経路の修復性、3) 破過圧力と膨潤圧の関係のそれぞれの結果について言及する。

6.4.1 膨潤圧、破過圧力及びガス有効浸透率

(1) 乾燥密度：1.6g/cm<sup>3</sup>

ガス圧力及びガス有効浸透率の経時変化を図-8に、また、破過後の変化を見やすく抜粋したものを図-9にそれぞれ示す。

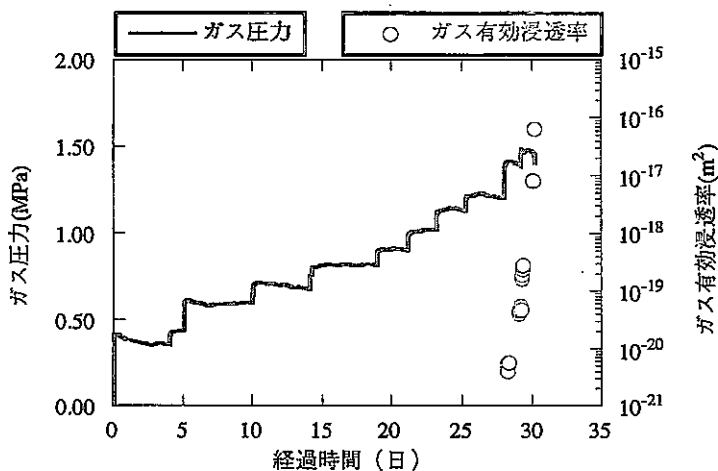


図-8 ガス圧力及びガス有効浸透率の経時変化

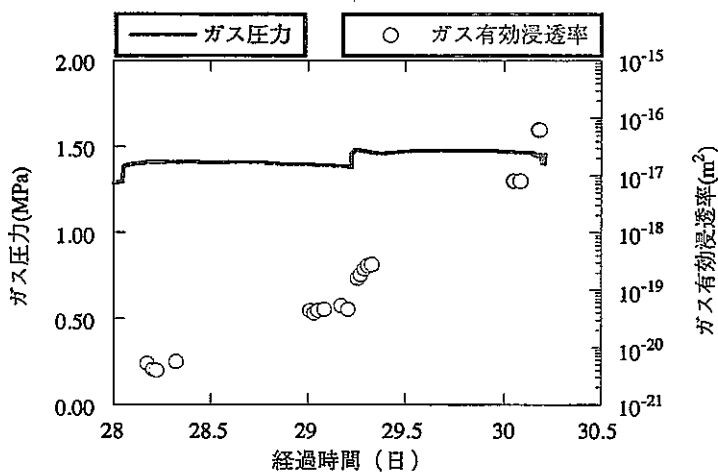


図-9 破過後のガス圧力とガス有効浸透率の経時変化

本試験で測定された平衡膨潤圧は約0.79MPaであり、今までに実施してきた膨潤試験結果とほぼ一致している（動力炉・核燃料開発事業団，1992）。

本試験における破過圧力は約1.41MPaであり、ガス有効浸透率は約 $4.55 \times 10^{-21} \text{m}^2$ であった。

また、図-9からも分かるように、ガス有効浸透率は破過直後と約1日程度経過した時点とでは、同じ圧力条件下でも1桁程度大きな値を示している。これは、移行経路が

ガス圧力によって徐々に拡張されていることによるものと推測される。

さらに、ガス圧力を約1.5MPaまで昇圧させた結果、昇圧約22時間後に流量の大幅な増加が確認され、その時点のガス有効浸透率は、約 $6.2 \times 10^{-17} \text{m}^2$ であった。

このときの流れは、ガス圧力によってベントナイト試料の構造が破壊され、流量の増加につながる有意な亀裂を生成したことによるものであると考えられる（写真-1、2）。

試験終了後の試料は、写真-1からも分かるようにガスの移行経路と思われる亀裂周囲が周辺部に比して白っぽく乾燥していることが分かる。これはガスの移行によるベントナイト中の間隙水の排除や蒸発に起因しているものと推測される。

なお、試験終了後の試料飽和度は、約85%であった。

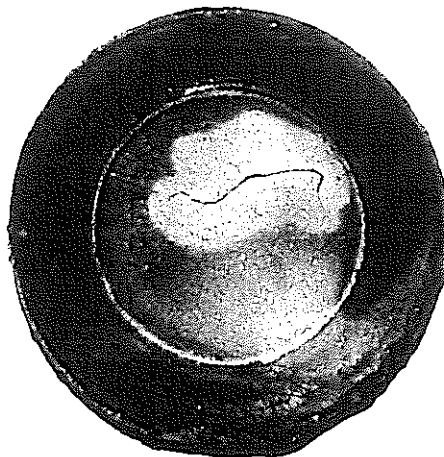


写真-1 ベントナイト試料上面（試験終了直後）

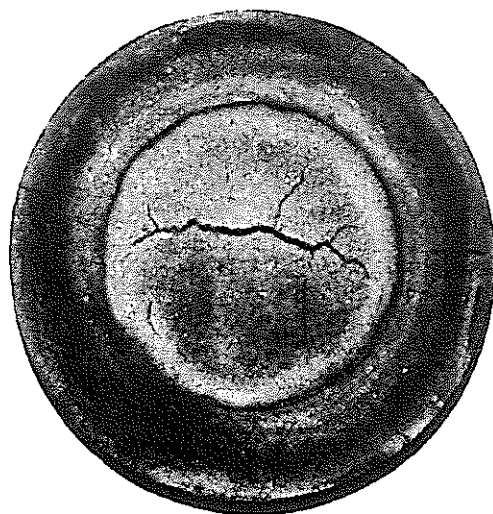


写真-2 ベントナイト試料下面（試験終了直後）

(2) 乾燥密度：1.7g/cm<sup>3</sup>

ガス圧力及びガス有効浸透率の経時変化を図-10に、また、破過後の変化を見やすく抜粋したもの（一回目及び二回目）を図-11、12にそれぞれ示す。

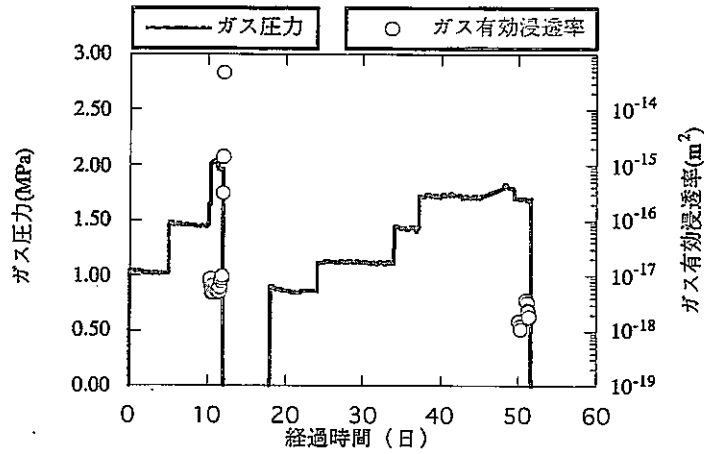


図-10 ガス圧力及びガス有効浸透率の経時変化

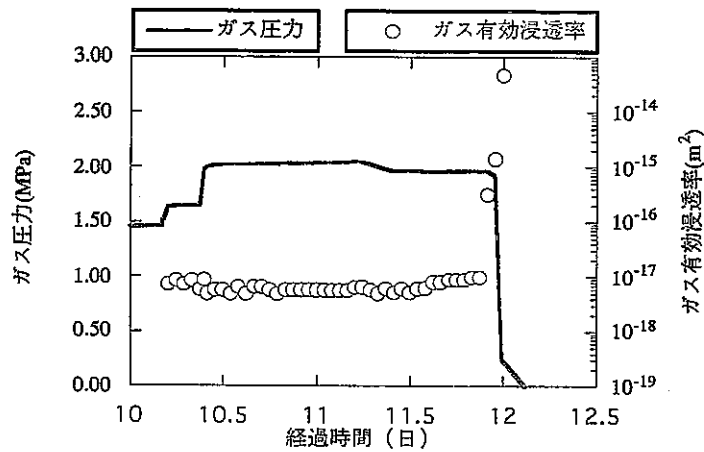


図-11 破過後のガス圧力とガス有効浸透率の経時変化（第一回目）

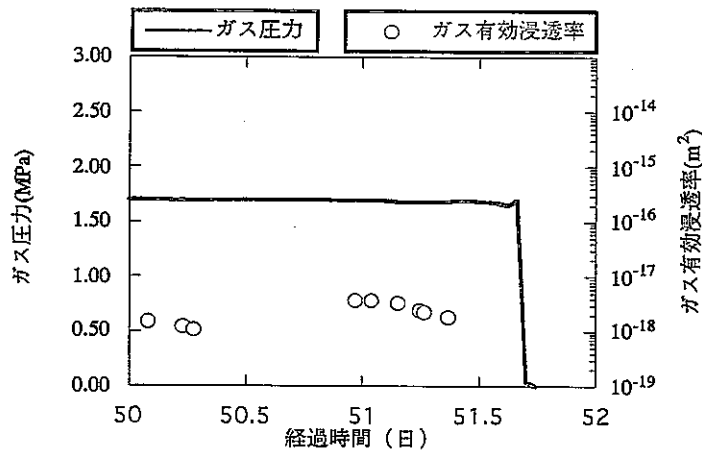


図-12 破過後のガス圧力とガス有効浸透率の経時変化（第二回目）

本試験で測定された平衡膨潤圧は、約1.85MPaである。

ガス圧力の負荷に際しては、膨潤圧の約50%である1MPaから開始し、5日間程度の保持期間をおきながら約0.5MPaづつガス圧力を上昇させた。

第一回目の試験で求められた破過圧力は約1.64MPaであり、ガス有効浸透率は約 $6.3 \times 10^{-18} \text{m}^2$ であった。

第一回目の試験終了後、ガス配管を撤去し、水頭差による給水を再開し再冠水させた後、再度ガスの供給を行った。

その結果、二回目の破過圧力は約1.70MPaであり、ガス有効浸透率は、約 $1.3 \times 10^{-18} \text{m}^2$ であった。

1回目と2回目とでのガス有効浸透率の違いは、

- 1) 1回目の透気流量値がマスフローメータによるものであるのに対し、2回目の値は気泡流量計で測定したものであること。
- 2) マスフローメータの測定限界により微小な流量の測定ができないこと。

等に起因しているものと考えられる。

なお、試験終了後の試料飽和度は、約93%であった。

(3) 乾燥密度： $1.8 \text{g/cm}^3$

ガス圧力及びガス有効浸透率の経時変化を図-13に、また、破過後の変化を見やすく抜粋したもの（一回目及び二回目）を図-14、15にそれぞれ示す。

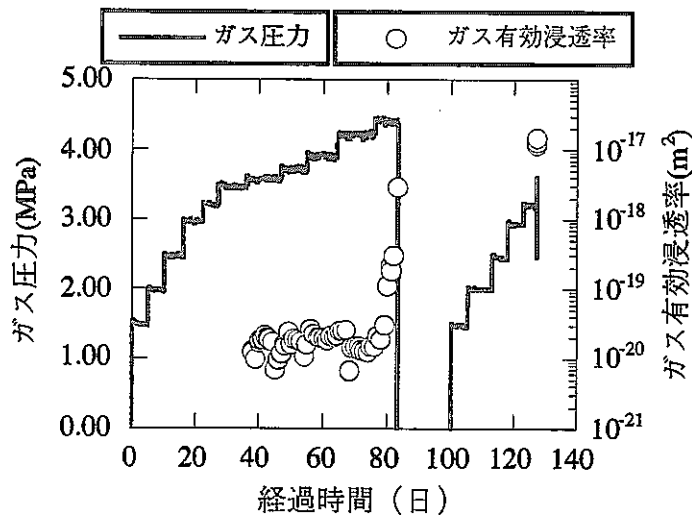


図-13 ガス圧力及びガス有効浸透率の経時変化

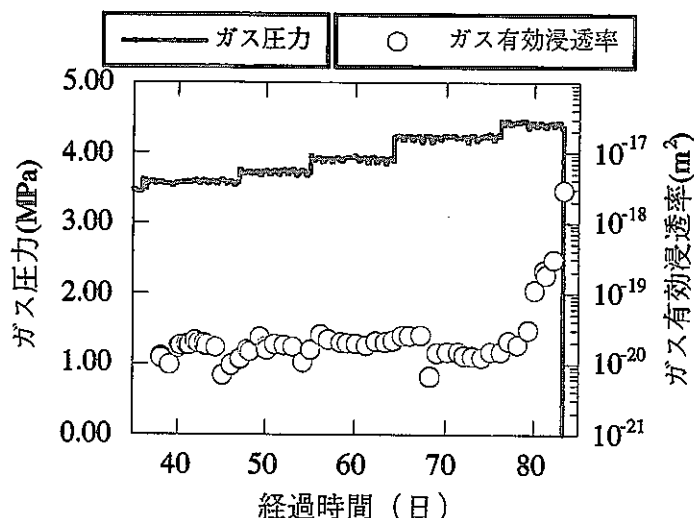


図-14 破過後のガス圧力とガス有効浸透率の経時変化 (第一回目)

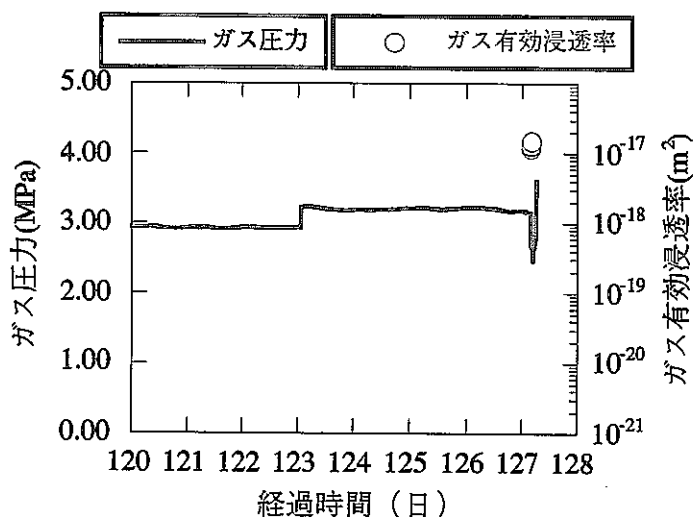


図-15 破過後のガス圧力とガス有効浸透率の経時変化 (第二回目)

本試験で測定された平衡膨潤圧は、約3.61MPaである。

ガス圧力の負荷は約1.5MPaから開始し、5日間程度の保持期間をおきながら約0.5MPaずつガス圧力を上昇させた。

第一回目の試験で求められた破過圧力は約3.59MPaであり、ガス有効浸透率は約 $1.5 \times 10^{-20} \text{m}^2$ であった。

再冠水後のガス圧力の負荷は、約1.5MPaから開始し、約0.5MPa程度ずつ昇圧した。その結果、二回目の破過圧力は約3.15MPaであり、ガス有効浸透率は、 $1.2 \times 10^{-17} \text{m}^2$ であった。

1回目と2回目でのガス有効浸透率の違いは、乾燥密度 $1.7 \text{g/cm}^3$ の場合と同様、測定手法の相違に起因しているものと考えられる。なお、本試験においては、1回目の値が

気泡流量計により、2回目の値がマスフローメータによるものである。

試験終了後の試料飽和度は、ほぼ100%であった。

#### 6.4.2 膨潤圧と破過圧力との関係

ここでは、前述のデータを基に、膨潤圧と破過圧力との関係について、Puschの結果を基に検討を行った結果について述べる。

Puschらはガス移行試験の結果から、膨潤圧と破過圧力との関係について表-2のように整理している (R.Pusch & T.Forsberg, 1983)。

すなわち、膨潤圧と破過圧力との比が、1.0以下であるというものである。本試験の結果を表-3及び図-16に示す。なお、図-16に併記したPuschの試験結果は、本試験との比較を容易にするため、本試験の測定範囲である4MPaを上限として抜粋したものである。

表-2 膨潤圧(Ps)と破過圧力(Pc)との比 (Puschの結果)

No.	Bulk density (t/m <sup>3</sup> )	Pc/Ps	No.	Bulk density (t/m <sup>3</sup> )	Pc/Ps
1	2.08	0.2	5	1.70	2-4
2	2.02	0.3	6	2.14	0.5-0.6
3	1.88	0.9	7	2.10	0.4-0.5
4	1.92	0.9	8	2.12	0.5-0.7

表-3 膨潤圧(Ps)と破過圧力(Pc)との比 (本試験結果)

乾燥密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Pc/Ps	備考
1.6	1.78	クニゲルV1
1.6	1.50	Fo-Ca Clay
1.7	0.89	クニゲルV1
1.8	0.99	クニゲルV1



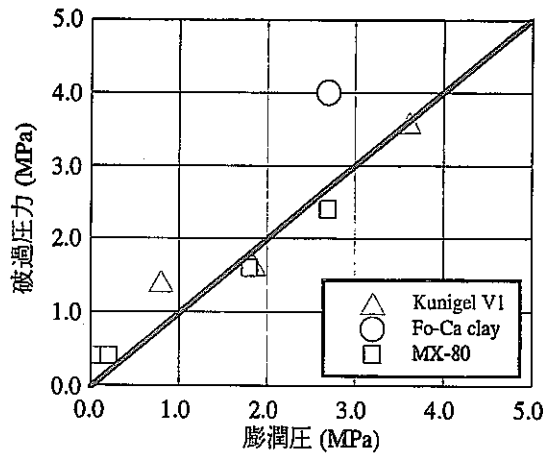


図-16 膨潤圧と破過圧力との関係

本試験におけるクニゲルV1の結果は、約0.9~1.8であり、Fo-Ca Clayについては1.5という結果であった。また、本試験では破過圧力が膨潤圧を大きく上回る値が得られているが、Puschの結果にも一部同様な結果が得られている。これらの現状におけるデータと、膨潤によるベントナイト中の空隙構造の変化とを考慮すると、ベントナイト中のガスの移行と膨潤圧とには何らかの相関性があるものと考えられる。しかしながら、これらの関係をより詳細に評価するためには、今後より多くのデータを蓄積することが必要である。

#### 6.4.3 ガス移行経路の修復性（破過圧力の再現性）

緩衝材中のガス移行においては、ガスの蓄積と破過が繰り返される現象が予想される。

ここで考慮しなければならないのが、破過によって一度生成された移行経路がベントナイトの膨潤によって修復され得るのかどうかであり、このことは破過圧力の再現性にも関連する。そこで、これらを実験するため繰り返し試験を行った。表-4に繰り返し試験の結果を示す。

表-4 繰り返し試験による破過圧力結果

乾燥密度 (g/cm <sup>3</sup> )	一回目の破過圧力	二回目の破過圧力
1.7	1.64	1.7
1.8	3.59	3.2

これらの結果から分かるように、一回目と二回目での破過圧力はほぼ同程度の圧力となったことから、破過によって一度生成された移行経路は、ベントナイトの膨潤により修復されるものと考えられる。本試験では破過圧力の観点から整理したが、緩衝材の透水性にどのような影響を及ぼすのかについても検討する必要がある。さらに、今回の試験は繰り返し数が1回のみであることから、2回、3回とした場合の再現性はどうかについても検討する必要がある。今後は、破過圧力の再現性に加え、透水性への影響を考慮し、繰り返し数を増やした条件下で試験を行い詳細な評価を行っていく。

## 7. ガス移行経路の同定手法に関する検討

### 7.1 目的

ガス移行挙動のメカニズムを把握するためには、ベントナイト中におけるガス移行経路の把握が重要である。そこで、ここでは移行経路の同定手法についての検討とその適用性試験の結果について述べるものである。

### 7.2 手法の検討

ガス透気後におけるベントナイト中の移行経路の同定手法として考えられる方法には、以下のようなものが挙げられる。

- (1) センサーによる方法
- (2) 顕微鏡観察
- (3) 非破壊検査（弾性波、 $\gamma$ 線等）
- (4) ガス検知剤

このうち(1)から(3)については、以下のような点が課題となり、実現性に乏しい。

- ・センサー；センサー設置部がガス移行の選択的移行経路となりうる。
- ・顕微鏡観察；試料をスライスすることが困難であり、かつ試料を容器から取り出す時点で試料自体を乱す恐れがある。
- ・非破壊検査；検出感度が低い。

そこで、

- (a) 水素以外のガスに干渉され難い
- (b) 劣化しにくい
- (c) 溶液としてベントナイトに浸潤させられる

といった条件を満たす検知剤の調査を行った結果、

- (a) 亜硫酸パラジウムナトリウム溶液

[組成]

- ・  $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{SO}_3)_2$ ；4.2g
- ・  $\text{H}_2\text{O}$ ；1リットル

- (b) 亜硫酸パラジウムとモリブデン酸アンモニウム混合溶液

[組成]

- ・  $\text{PdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2.9$ )；2.65g
- ・  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ；72mL
- ・  $\text{H}_2\text{O}$ ；1リットル

の2つの検知溶液が候補として挙げられた。

これらの検知溶液を実際に使用した適用試験の前にベントナイトの膨潤特性に与える影響を確認するために膨潤力試験を行った。

膨潤力試験は、蒸留水及び2つの検知溶液をそれぞれメスシリンダーに100mlとり、そこにベントナイトの粉末を2g投入して24時間放置後の膨潤量を測定するものであり、影響を簡便に把握するという観点から有効な方法である。

試験結果を図-14に示す。

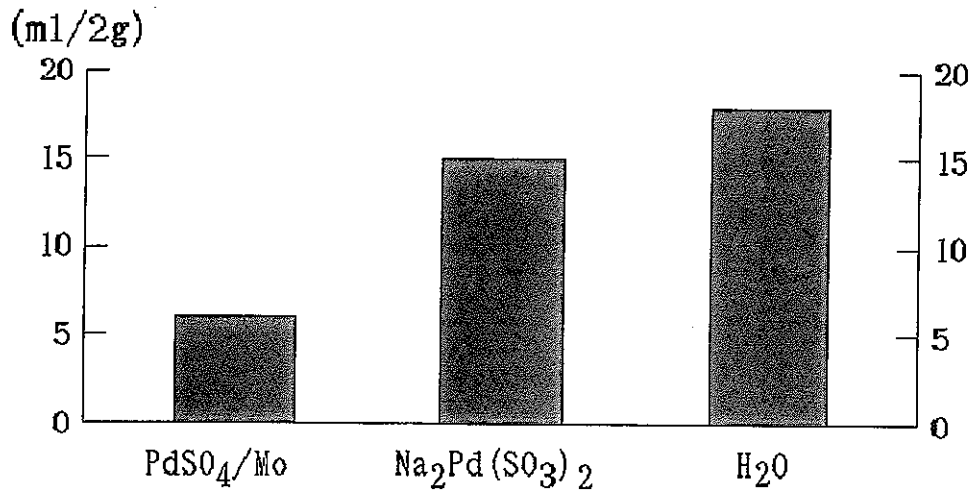


図-14 各溶液による膨潤量

本試験結果から、亜硫酸パラジウムナトリウム溶液を使用する方向で適用試験を進めることとした。

### 7.3 適用試験

#### (1) 試験条件

- ・ 試料：ベントナイト（クニゲルV1）
- ・ 乾燥密度： $1.6\text{g}/\text{cm}^3$
- ・ 試料寸法： $\phi 5 \times H 1\text{cm}$
- ・ 使用ガス：水素
- ・ 検知剤：亜硫酸パラジウムナトリウム溶液

#### (2) 試験方法

- ベントナイト試料を $110^\circ\text{C}$ で数日間炉乾燥する。
- 上記の乾燥粉末を所定量容器内に充填し、所定の乾燥密度に圧縮成形する。
- 試料下部より検知溶液を水頭差により浸潤させ、ロードセルによる膨潤圧の変化及び給水量から飽和を判断する。
- 試料下部よりガスの供給を開始し、透気が確認するまで徐々に圧力を昇圧させる。
- 透気確認後、試料を容器より取り出し目視観察を行う。

#### (3) 試験結果

試験終了後における試料上下面の目視観察では、顕著な色調変化は認められなかった。次に、試料を切断したところ写真-3に示すような着色相が認められた。着色相は部分的ではなくほぼ試料の中心に一様に広がっていることが分かる。本試験の結果は、ガス移行経路に沿って試料下面から上面に向かって部分的に着色さ

れるという当初の予想に反するものとなった。

このような着色相ができた理由については、現状では不明であり次のような追加試験が必要である。

すなわち、

- ・検知溶液を浸潤させた試料を切断し色調変化の有無の確認
- ・分析により試料内部における検知溶液の分布の把握
- ・切断試料へのガス吹き付けによる色調変化の有無の確認

である。

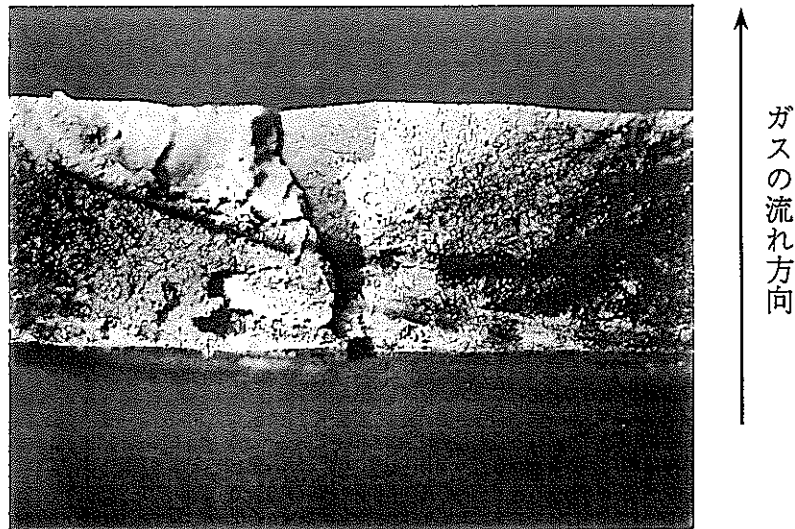


写真-3 試料切断面

## 8. おわりに

### (1)水素ガスの蓄積、移行の検討

水素ガスの蓄積可能性をより詳細に評価するためには、

- 1) 炭素鋼オーバーパックスの腐食研究の進展に基づく腐食速度等のデータの見直し
- 2) 水素ガス相の形成による炭素鋼オーバーパックスの腐食の抑制効果
- 3) ベントナイト中における溶存水素ガスの拡散係数に関するデータの取得

等について検討する必要がある。

また、透気試験の結果によっては、ガスを放出しやすくするための材料設計あるいはシステム設計に関する検討を行う必要がある。

### (2)ガス移行メカニズムの把握

ベントナイト中のガス移行メカニズムを把握するためには、破過圧力、浸透率及び初動圧といったベントナイトの基本的透気特性データを蓄積していくとともに、物性値のスケール効果等についても詳細な検討を行っていく必要がある。

また、ガス移行メカニズムの把握上有用な情報となり得るガス移行経路の同定につい

ては、基礎試験を継続し将来的には本手法を用い移行経路の同定を行い、ガス移行メカニズムの解明に資する。

### (3)ガス移行モデルの開発

ガス移行モデルについては、国際共同研究GAMBIT CLUBにおいて解析モデルの開発及び検証を行うとともに、ここで開発されるコードを用いた解析を実施していく計画である。なお、本モデルの開発に際しては、透気試験の結果を反映しつつ行う。また、これと並行して二相流モデル（TOUGH2）の適用性について、透気試験の結果を基に検討を進めていく。

### (4)透気試験の展開

透気試験については、当面ベントナイト単一材料を対象に物性値の取得等を進めていくが、緩衝材の候補材料がベントナイト単体であるとは決定していないことから、ケイ砂混合系材料等も対象にした試験を実施していく必要がある。また、緩衝材中を透気したガスは、最終的には母岩中を移行することになる。したがって、結晶質岩及び堆積岩コアを用いた試験の実施も必要である。これらの試験については、現在その実施に向けて検討を進めている。

参考文献

- 1) 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－平成3年度－，PNC TN1410 92-081，1992.
- 2) I.Neretnieks；Some aspects of the use of iron canisters in deep lying repositories for nuclear waste，Nagra Technical Report 85-35，1985.
- 3) R.Pusch, T.Forsberg；Gas migration through bentonite clay，SKB Technical Report 83-71，1983.
- 4) R.Pusch, L.Ranhagen, K.Nilsson；Gas migration through MX-80 bentonite，SKB Technical Report 85-36，1985.
- 5) 国立天文台編；理科年表，丸善，1990.
- 6) R.S.Wikramaratna, M.Goodfield, W.R.Rodwell, P.J.Nash, P.J.Agg；A preliminary assessment of gas migration from the copper/steel canister, AEA Technology, AEA-D&W-0672, 1990.
- 7) 市川 芳忠, 能登原 功；岩盤中の気体透過性に関する考察, 第8回岩の力学国内シンポジウム講演論文集, pp417-421, 1990.
- 8) 石油技術協会；石油鉍業便覧, 1983.
- 9) T.Kanno, S.Takeuchi and H.Suzuki；Temperature dependence of hydraulic conductivity of compacted bentonite, PNC TN1100 94-003, 1994.
- 10) 坂口 雄彦, 伊藤 洋, 佐藤 邦明, 清水 昭男；岩石および開口割れ目における透気に関する基礎研究, 土木学会論文集 pp17~25, 1992.
- 11) A.T.Corey；Mechanics of immiscible fluids in porous media, Water resources publications, Littleton, Colorado, 1986.
- 12) I.Fatt, W.A.Klikoff；Effect of fractional wettability on multiphase flow through porous media, AEA Transactions, vol.216, p.246, 1959.
- 13) M.Th.van Genuchten；A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, Soil Sci.Soc.Am.J., vol.44, pp.892-898, 1980.
- 14) 竹内 真司, 原 啓二；高レベル放射性廃棄物の地層処分における緩衝材中の水分の気・液二相移動, PNC TN8410 93-302, 1994