

圧縮ベントナイトを通過できるベントナイト起源の 可溶性有機炭素の定量

1998年9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。

〒319-1194 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 (Tokai Works)

技術開発推進部 技術管理室

(Technology Management Section)

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to : Technology Management Section, Tokai Works. Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4-33, Muramatsu, Ooaza, Tokai, Naka-gun, Ibaraki, 319-1194, Japan.

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)
1998

圧縮ベントナイトを通過できるベントナイト起源の可溶性有機炭素の定量

金持真理子* 佐藤治夫*

要 旨

圧縮ベントナイトの空隙中を移行できる、ベントナイト起源の可溶性有機物量を見積る事は、核種移行における有機物の影響を把握する上で重要である。そのため、バッチ法によるベントナイト浸漬試験を行い、浸漬液中の有機炭素濃度を測定した。実験では、液固比 $0.01\text{m}^3/\text{kg}$ の割合で蒸留水とベントナイト（クニゲル V1[®]）を混合し、最大 180 日間大気下室温で静置した後、圧縮ベントナイトの層間（乾燥密度 $1.600\text{kg}/\text{m}^3$ を想定）に近い、孔径 1.5 nm の限外ろ過フィルタ通過したろ液を測定に供した。

その結果、限外ろ過フィルタを通過した液中の有機炭素濃度は、浸漬期間 30 日ないし 180 日の試料で 3 または 4 ppm であることが分かった。実験に供したベントナイト中には 0.31 から 0.34 wt% の有機炭素が含まれている。このことから、ベントナイトに含まれる全有機物量の内、圧縮ベントナイト中を移行することが可能な可溶性有機物は、約 1wt% であると見積られた。

*東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室

A Quantitative Measurement of Soluble Organic Carbon Permeating through Compacted Bentonite

Mariko Kanaji* Haruo Sato*

Abstract

Bentonite-water reaction experiments were carried out by a batch method to estimate an amount of soluble organic matter originated from bentonite which is permeable in compacted bentonite. Bentonite (Kunigel V1®) was equilibrated with distilled water for <180days at a liquid/solid ratio of 0.01m³/kg at room temperature under aerobic conditions. The suspensions were then filtered by an ultrafilter of molecular weight cut-off 10,000, which pore size is approximately equivalent to the interlayer aperture of compacted bentonite. The concentration of organic carbon in the filtrate was analyzed.

It was found that the concentration of organic carbon in the equilibrated solutions was between 3 and 4ppm. Since the bentonite used contains 0.31-0.34 wt% organic carbons, it is estimated that the amount of soluble organic matter, which can permeate through compacted bentonite, corresponds to about 1 wt% of total organic matter in the bentonite.

*Geological Isolation Technology Section, Waste Technology Development Division, Tokai Works

目次

1 緒言	1
2 実験	1
2.1 試料	1
2.2 実験手順	2
2.2.1 有機炭素濃度測定法選定のための試料	2
2.2.2 ベントナイト浸漬液の調製と固液分離	2
2.2.3 ベントナイト浸漬液中の有機物の定量と pH 測定	2
3 結果と考察	3
3.1 有機炭素濃度測定方法の検討	3
3.2 ベントナイト浸漬液中の有機炭素濃度	3
4 結言	3
5 謝辞	4
6 引用文献	4

Tables

Table-1 Comparison of organic carbon measurements by TOC method and NPOC method

Table-2 Influence of leaching period in concentration of organic carbon and pH of bentonite equilibrated solution

Figures

Fig.-1 Procedure of preparing bentonite equilibrated solution and separating by ultrafiltration

Fig.-2 Influence of leaching period in concentration of organic carbon and pH of bentonite equilibrated solution

1 緒言

土壤中に存在する有機物のうち、フミン酸と呼ばれる有機酸は、水に溶解して放射性核種と錯体を形成することが知られている^{1) 2)}。一方、高レベル放射性廃棄物を深地層に処分する場合、放射性核種が生物圏に移行するプロセスとして、地下水によるシナリオが考えられている。従って、地下水中にフミン酸が存在すると、フミン酸との錯体形成によって放射性核種の溶解度が上昇し、核種移行のプロセスに影響を与えることが懸念される。

フミン酸は、土壤有機物のうち、アルカリに可溶で、酸に溶けない水溶性有機物の総称である。有機物は、生命活動の活発な地表付近だけでなく、地下深い場所にも分布している。例えば NAGRA(Nationale Genossenschaft für die Lagerung Radioaktiver Abfälle スイス放射性廃棄物管理共同組合)のデータによれば、採水深度 2261 mの地下水試料中にも、約 6ppm の有機炭素が含まれていた³⁾。前述の地下水中の有機炭素の内、フミン酸の占める割合は示されていないが、地下水シナリオを考える上で、地下水中に微量のフミン酸が介在する可能性は高いと推測される。

さらに、現在、処分場の人工バリアを構成する緩衝材として想定されているベントナイトにも、有機物が含まれることが報告されている⁴⁾。ベントナイトから溶出する有機物の濃度については、液固比 0.01m³/kg の条件で行われた実験結果から、ベントナイト浸漬液中には 10ppm 程度の有機炭素が溶解しているという報告がある⁵⁾。ただし、この報告例では、固液分離の際に、孔径 0.8 μm のフィルタを使用している。圧縮ベントナイトはフィルトレーション効果をもつことが、15nm の粒径をもつ金コロイドを用いた透過試験により示唆されている⁶⁾。したがって、圧縮ベントナイト中を移行できる可溶性有機物の量は、もっと低いことが推測される。

これらのことから、本報告では、圧縮ベントナイト中を移行できる可溶性の有機物量を見積るため、ベントナイト浸漬液を圧縮ベントナイト(乾燥密度 1.600kg/m³を想定)の層間に相当する孔径 1.5nm の限外ろ過フィルタで固液分離し、ろ液に含まれる有機炭素濃度を測定した結果を報告する。また、低濃度の有機炭素を正確に評価するため、測定方法の検討を行ったので、併せて報告する。

2 実験

2.1 試料

山形県月布産ベントナイト(クニゲル V1[®], クニミネ工業(株))を実験に使用した。

2.2 実験手順

2.2.1 有機炭素濃度測定法選定のための試料

2.2.3 に述べる有機炭素濃度測定法選定のための試料として、ベントナイト浸漬液を調製し、測定に供した。浸漬及び固液分離の条件を以下に示す。

ポリエチレン瓶にベントナイト 100g と、蒸留水 1000 ml を入れて大気中で十分に混合した。同様のものを別に 6 個調製し、それぞれ室温、雰囲気制御下 (N_2 99.999%、 $O_2 < 1$ ppm) で所定の期間静置した。静置期間は、7 日、14 日、21 日、30 日、60 日、90 日、120 日の 7 とおりである。

固液分離は、まず 15000rpm で 90min 遠心分離して固形物を除去し、孔径 $0.8 \mu m$ のフィルタでろ過して、ろ液を測定に供した。

2.2.2 ベントナイト浸漬液の調製と固液分離

ベントナイト浸漬液の調製及び固液分離の手順を Fig.-1 に示す。

ポリエチレン瓶にベントナイト 400g と、蒸留水 4000 ml を入れて大気中で 15 分間振盪することにより十分に混合した。同様のものを別に 9 個調製し、それぞれ室温、大気下で所定の期間静置した。静置期間は、0 日、3 日、7 日、14 日、30 日、60 日、90 日、120 日、150 日、180 日の 10 とおりである。

静置後、得られたベントナイト浸漬液全量を固液分離した。まず、二段階の遠心分離により固形物を除去し (1500rpm 30min、続いて 15000rpm 60min)、さらに分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルタでろ過し、得られたろ液の有機炭素濃度を測定した。

2.2.3 ベントナイト浸漬液中の有機物の定量と pH 測定

水溶液中の有機炭素濃度を評価するためには、2 つの方法が知られている。一方は、一般に TOC (Total Organic Carbon—全有機炭素濃度) として知られるもので、試料液中の TC (Total Carbon—全炭素濃度) と IC (Inorganic Carbon—無機炭素濃度) をそれぞれ測定し、両者の差 (TC-IC) を TOC とするものである。TC は測定液を $680^\circ C$ に加熱し、発生した二酸化炭素の量より求めた。また、IC は測定液を酸性 ($pH < 2$) にして、発生する二酸化炭素量より求めた。

もう一方は、前者と区別するために NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon—不揮発性有機炭素濃度) と呼ぶ。NPOC 法による分析では、測定液を予め酸性 ($pH < 2$) にし、窒素を通気して無機体炭素を除去した後に、 $680^\circ C$ で加熱して発生する二酸化炭素量より液中に残った有機炭素濃度を求めた⁷⁾。

両者は理論的には一致するはずであるが、実測の上では測定誤差等の影響を受ける。どちらの方法が本実験の試料の測定に適しているかを判断するため、同一試料について両方法で測定を行い、結果を比較した。

ベントナイト浸漬液の pH は銀-塩化銀電極を使った pH メータで測定した。

3 結果と考察

3.1 有機炭素濃度測定方法の検討

試料液中の有機炭素濃度を測定する上で、TOC と NPOC のどちらの方法が適しているかを判断するため、実際の測定結果を比較したものを、Table-1 に示す。浸漬期間の異なるベントナイト浸漬液から分離した、有機物を含有する試料について7件測定を行った内、TOC 法の結果には4件の負の値が含まれる。これに対し NPOC 法の測定結果は、繰り返し誤差が小さくより確からしいと考えられる。

ベントナイト浸漬液中には、有機物の他に大量の無機炭素(CO_3^{2-} , HCO_3^- 等)が共存している。高濃度の無機炭素の共存する試料中の有機炭素の量を TOC 法で測定すると、TOC の真の値よりも TC と IC の測定誤差が大きい場合、有意な値を得ることができない。これに対し、NPOC 法では共存する無機炭素の影響を受けずに、有機炭素の濃度を直接測定できる利点がある。

上記のように NPOC 法は、無機炭素の共存するベントナイト浸漬液の有機炭素濃度の測定で、測定誤差の影響が少いことが確認されたので、本研究では NPOC 法による分析値を採用した。

3.2 ベントナイト浸漬液中の有機炭素濃度

ベントナイトを所定の期間、室温大気下で蒸留水に浸漬して得られた浸漬液について、固液分離した後、溶出した有機炭素の濃度を NPOC 法で測定した結果を Table-2、Fig-2 に示す。浸漬後直ちに固液分離して得られた浸漬液の有機炭素濃度は 1ppm であるが、14 日目に固液分離した液については 6ppm であった。30 日ないし 180 日浸漬した後に分離した液については、3 ないし 4ppm であり、ほとんど変化しなかった。同じ液について測定した pH の値も 80 日以降ほとんど変化していないことから、ベントナイトからの有機物の溶出はほぼ平衡に達したと考えられる。

ベントナイトには、乾燥重量にして 0.31 ないし 0.34wt% の有機炭素が含まれることが報告されている⁴⁾。仮にこの有機物が全量溶出した場合、液固比 0.01 m^3/kg に対する浸漬液の有機炭素濃度は 340ppm となる。圧縮ベントナイト(乾燥密度 1.600 kg/m^3 を想定)の層間を模擬した、分画分子量 10000 の限外ろ過フィルタ(孔径 1.5nm に相当)を通過した液に含まれる有機炭素濃度は、前述のように 3 ないし 4ppm であった。このことから、圧縮ベントナイト中を移行できる有機炭素の量は、ベントナイトに含有される全有機炭素の約 1wt% に相当すると見積ることができる。

4 結言

地下水シナリオにおける有機物の影響評価の一環として、蒸留水にベントナイトを浸漬して得られる、ベントナイト浸漬液中の有機炭素濃度を NPOC 法に

よって測定した。その結果、浸漬開始後 30 日以上経過した浸漬液では、目開き 1.5nm の限外ろ過フィルタでろ過すると、ろ液中に 3 ないし 4 ppm の有機炭素が含まれることが分かった。このことから、ベントナイトに含まれる全有機物のうち、水相に溶出して圧縮ベントナイト中を移行しうる可溶性有機物は、約 1wt% であると見積られた。

5 謝辞

本報告書の内容は、前任者の岡野誠司氏（現高圧ガス化学株）により、計画されたものである。3.2 節で用いた有機炭素濃度及び pH データは、小畑勝氏（パリノサーヴェイ株）によって測定されたものである。ここに記して謝意を表す。

6 引用文献

- 1) 菅野卓治：“フミン物質の性質と核種移行への影響”，放射性廃棄物研究, 1(2), p131-162(1995) .
- 2) J. I. Kim, D. S. Rhee and G. Buchau : "Complexation of Am(III) with Humic Acids of Different Origin", *Radiochimica Acta*, 52/53, p49-55(1991).
- 3) 朽山 修：“フミン酸の酸解離特性”，放射性廃棄物研究, 1(2), p187-198 (1995) .
- 4) 動力炉・核燃料開発事業団：“地層処分研究開発の現状（平成 8 年度）”，動燃技術資料, PNC TN1410 96-071 p21(1996) .
- 5) 岡野誠司, 柴田雅博, 吉川英樹, 油井三和, 小畑 勝：“緩衝材中の天然有機物の分析”，第 11 回日本腐食物質研究会講演集, p13-14(1995).
- 6) 吉川英樹, 黒沢 進：“地層処分におけるコロイド及び微生物の影響評価”，動燃技報, No.99, p65-72(1996) .
- 7) JIS A 0102 22.2（燃焼酸化－赤外線式 TOC 自動測定法）.

Table-1 Comparison of organic carbon measurements by TOC method and NPOC method

Leaching period [day]	NPOC method*		TOC method**		
	1#	2#	TOC	(TC	IC)
	7	6	8	6	41
14	12	13	-3	40	43
21	6	7	7	53	46
30	7	8	-1	53	54
60	11	12	-12	48	60
90	12	12	-8	53	61
120	8	7	2	58	56

NOTE:

***NPOC:method: Non-Purgeable Organic Carbon**

They were quantified CO₂ yield at 680°C after N₂ purge (<pH₂), and measured twice for same sample.

****TOC:method: Total Organic Carbon**

TOC =TC-IC

TC(Total Carbon);quantified CO₂ yield at 680°C

IC(Inorganic Carbon);quantified CO₂ yield at <pH₂

Table-2 Influence of leaching period in concentration of organic carbon and pH of bentonite equilibrated solution

period [days]	conc. of organic Carbon*				pH (temp.[°C])
	1#	2#	3#	average	
0	1 [ppm]	1 [ppm]	1 [ppm]	1 [ppm]	- (-)
3	5	5	5	5	9.8 (26)
7	5	5	5	5	9.6 (26)
14	6	6	6	6	9.4 (27)
30	3	3	3	3	9.2 (27)
60	4	4	4	4	9.1 (27)
90	3	3	3	3	8.8 (27)
120	4	4	4	4	8.7 (27)
150	3	3	3	3	8.8 (26)
180	4	4	4	4	8.8 (26)

*conc. of organic carbon: measured by NPOC method

leaching condition:liquid/solid ratio 0.01m³/kg room temperature, under aerobic conditions

separation:ultrafiltration by molecular weight cut-off 10,000

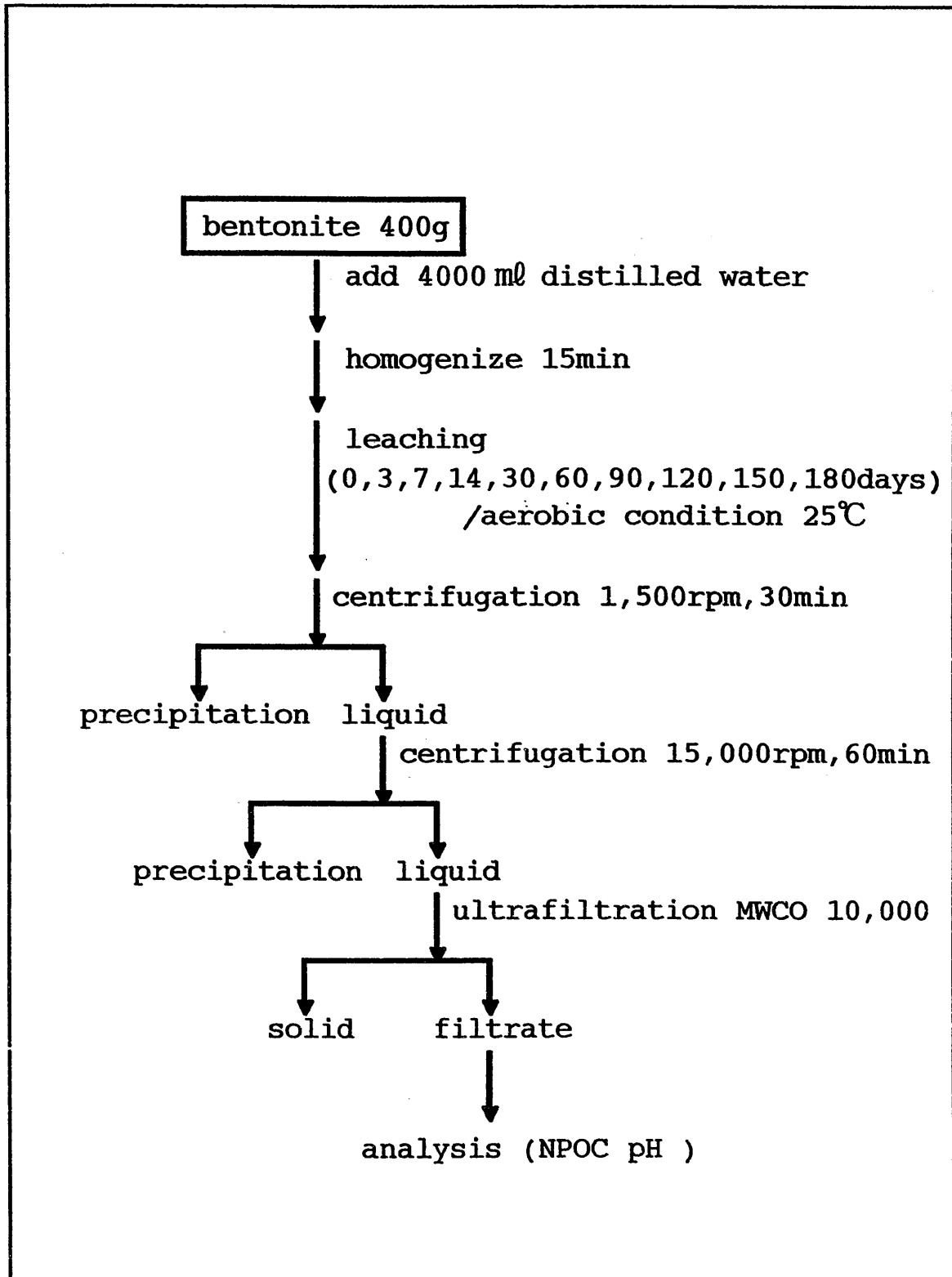
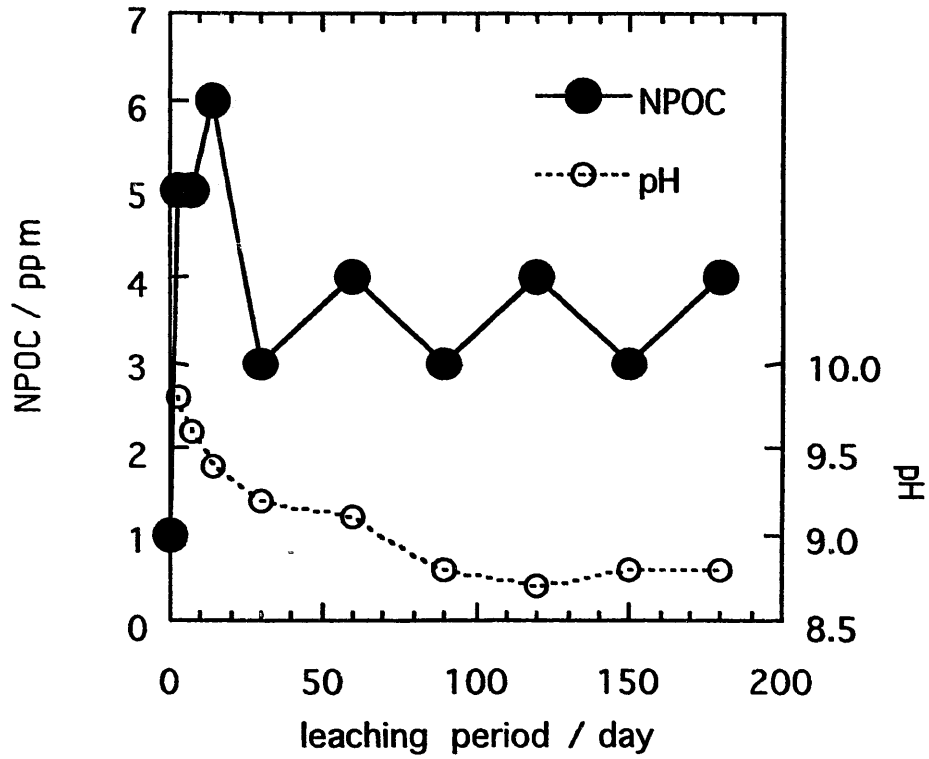


Fig-1 Procedure of preparing bentonite equilibrated solution and separating by ultrafiltration



*NPOC:Non-Pergeable Organic Carbon

Fig.-2 Influence of leaching period in concentration of organic carbon and pH of bentonite equilibrated solution