

研究成果報告書

研 究 題 目		放射性廃棄物処分における人工バリア構成材料の ベントナイトの吸水・膨潤特性に及ぼす温度の影響 に関する熱力学モデルの開発	実 施 年 度
			2022-2023 年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山大学 学術研究院 環境生命自然科学学域	
	氏 名	佐藤 治夫	
1. 研究の目的・背景 【研究の背景】 原子力発電所から発生した使用済燃料を再処理工場で U と Pu を回収した後、残留廃液として高レベル放射性廃棄物が発生する。この廃液はガラスで固めてガラス固化体とされ、地上施設で 30～50 年程度貯蔵された後、300m 以深の地層(岩盤)中に坑道を掘削して埋設処分される。ガラス固化体は、オーバーパック(金属容器)に封入され、その外側は緩衝材と呼ばれる圧縮成型されたベントナイト(粘土)が設置される。その外側は岩盤である。ガラス固化体から緩衝材までが人工バリアである。埋設後、岩盤から地下水が侵入し緩衝材と接触すると、緩衝材は膨潤(膨れる現象)し、隙間をシールすると共に、周囲からの岩圧(地圧)に対抗して膨潤応力を発生し、更に、その親水性により地下水の流れを抑制する。内側からは廃棄物の崩壊熱により温度が上昇し温度分布が発生する。このように、緩衝材中では、埋設後の再冠水過程で、熱(温度)-水(含水比)-応力(膨潤応力)-化学(水質)が連動したプロセスが発生する。緩衝材特性の内、膨潤応力についてはこれまでも多くの研究が報告されているが、温度の影響については報告例が少なく、国際的にも課題となっている。申請者は、これまでに、ベントナイトの膨潤応力について、熱力学理論に基づいた熱力学モデルを開発し、Na 型ベントナイトの主成分である Na 型モンモリロナイト中の水の熱力学データに基づいて、標準状態(298.15K (25℃))での膨潤応力のモデル化に成功すると共に、塩水や硝酸塩などの水質の影響を解析するための理論を導出することにも成功した。一方、温度の影響については、実測データが報告されているものの、現象を説明するためのモデルがなく、課題のままである。 【研究の目的】 本研究では、これまでの研究でも良く分かっていないベントナイトの膨潤応力に及ぼす温度の影響について、膨潤と密接に関係し温度に対して感度が高いと考えられる膨潤力の変化に着目して検討する。また、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイト層間中の陽イオンの種類が異なるベントナイトやモンモリロナイトについて、膨潤力の温度及び水質の影響に関する基礎データを取得し、活性化エネルギーなどを評価する。更に、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイト層間水の熱力学特性に着目し、温度と含水比に対して蒸気圧を測定することで熱力学パラメータ(水の活量、相対部分モル Gibbs の自由エネルギー、蒸発のエンタルピーなど)を取得し、膨潤応力の温度の影響に関する熱力学モデルの開発を目指す。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

〔研究・実験手法〕

人工バリアを構成する緩衝材として使用される Na 型ベントナイト(クニゲル V1®: クニミネ工業製、モンモリロナイト含有率約 51%)とその主成分である Na 型モンモリロナイト(クニピア F®: クニミネ工業製、モンモリロナイト含有率 99%以上)について、ベントナイト工業会のメスシリンダー法に準拠し、温度 (298.15–333.15K) をパラメータに膨潤力を測定すると共に、膨潤平衡後の懸濁試料の密度分布を測定し、ベントナイト乾燥密度に対する膨潤応力を取得した。また、Arrhenius の式に基づく解析から、膨潤力の活性化エネルギーを評価した。尚、この方法により膨潤応力を取得する手法は、3 年以上に亘る様々な条件での予備実験により考案したものであり、計測機器では測定困難な極低密度領域 (0.1Mg/m^3 以下) での低い膨潤応力 (0.1MPa (=100kPa) 以下) を取得することに成功した。

次に、膨潤応力に関する熱力学モデルについて、膨潤応力に及ぼす温度の影響を解析するためのモデルの導出を行った。また、膨潤応力の解析に必要なモンモリロナイト層間水の熱力学データについて、Na 型ベントナイト(クニゲル V1®とクニピア F®)に対して、真空チャンバー内で99kPa 以下の条件で水蒸気を約 9 ヶ月間吸収させて水蒸気吸収曲線を取得した後、含水比 (10–100%) と温度 (291.15–316.15K) をパラメータに相対湿度法 (RH 法) により蒸気圧測定を行った。更に、ベントナイトが地下水成分により変質する可能性を考慮して、モンモリロナイト層間中の陽イオンを人工的に Na^+ イオンから Ca^{2+} イオンと K^+ イオンへインターカレートし、それぞれ Ca 型と K 型モンモリロナイトを置換合成した。置換合成したモンモリロナイトについても水蒸気を吸収させて水蒸気吸収曲線を取得し、含水比をパラメータに蒸気圧測定を行った。尚、真空チャンバー内で水蒸気を吸収させることで均一にベントナイトを含水する手法は、約 2 年に亘る予備実験により考案したものである。また、蒸気圧測定において、真空チャンバーまたは密閉容器内で RH と温度を測定する手法も本研究において考案したものである。

〔膨潤力測定による膨潤応力の取得と温度の影響評価〕

膨潤力測定により、ベントナイト乾燥密度(クニゲル V1 とクニピア F)に対する膨潤応力の関係を取得した。クニゲル V1 はメスシリンダーの底部になる程乾燥密度 ($0.05\text{--}0.08\text{Mg/m}^3$) が増加し、クニピア F は深さに関係なくほぼ均一の乾燥密度分布 (約 0.02Mg/m^3) であった。これは、ベントナイト中の不純物の沈降のしやすさの違いに起因すると考えられ、特に不純物含有率の高いクニゲル V1 はその影響を強く受けたと考えられる。また、膨潤応力との関係について、乾燥密度の増加に伴い膨潤応力も増加 ($0.4\text{--}1.5\text{kPa}$) した。モンモリロナイト含有率を換算してモンモリロナイト部分密度に対する膨潤応力との関係を求めた結果、モンモリロナイト部分密度が $0.02\text{--}0.04\text{Mg/m}^3$ と微小な密度変化に対しても膨潤応力は $0.4\text{--}1.5\text{kPa}$ と密度の増加に伴い増加した。今回測定した密度領域は通常では調製が困難な程小さく、膨潤応力もかなり低い。計測機器で測定できるレベルを 3 桁近く下回っており、これまで取得されたことが無い範囲のデータを初めて取得した。これらのデータについて、モンモリロナイト部分密度に対する様々なベントナイトの膨潤応力との関係について考察した結果、モンモリロナイト部分密度が

低下するに伴い膨潤応力も減少し、本研究で得られた膨潤応力はそれらの関係の外挿線上にあることが分かった。このことは、極低密度の条件においても膨潤応力はモンモリロナイト部分密度と密接に関係することを示している。また、膨潤力の活性化エネルギー(ΔE_a)は、クニゲル V1 で -0.00249 J/mol 、クニピア F で 0.0233 J/mol であり、両ベントナイトともほぼ 0 J/mol であった。このことは、この密度領域では膨潤応力に温度の影響がほぼないことを示している。

[相対湿度法によるモンモリロナイト層間水の熱力学データの取得と温度の影響評価]

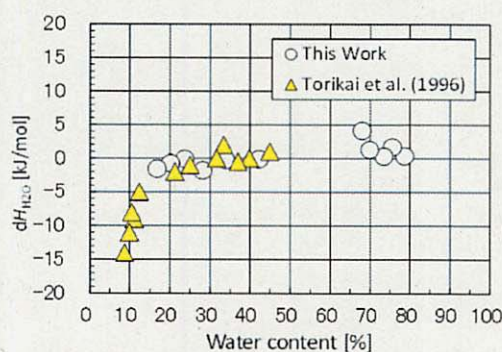


図1 Na型モンモリロナイト中の水の dH_{H_2O} と含水比との関係の測定例(○:本研究、△:文献データ^[1])

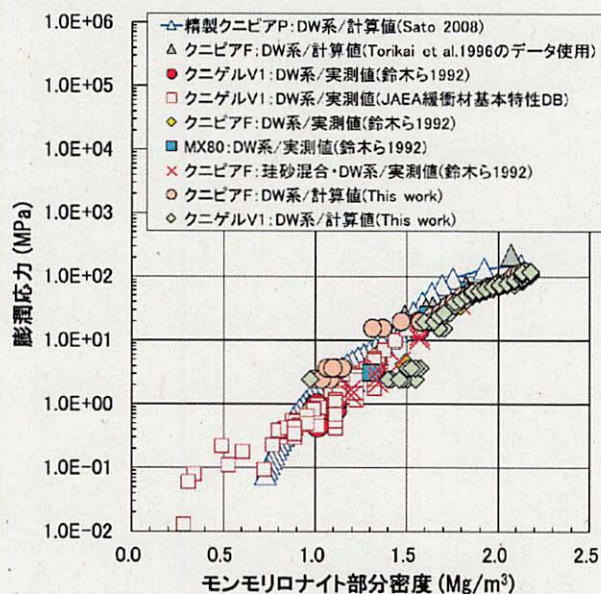


図2 モンモリロナイト部分密度に対する様々なベントナイトの膨潤応力の実測データと熱力学モデルによる解析結果の例(Na型の例)^[1-4]

膨潤応力に関する従来の熱力学モデルについて、Clausius-Clapeyronの理論を適用することで温度の影響を解析するためのモデルを導出し、キーパラメータは相対部分モルエンタルピー(dH_{H_2O})であること示した。図1にNa型モンモリロナイトに対する dH_{H_2O} と含水比との関係の測定例を示す。 dH_{H_2O} は概ね含水比が43%以下の領域で含水比の減少に伴い低下した。これは、モンモリロナイト部分密度に換算して 1.25 Mg/m^3 以上の領域で温度上昇に伴い膨潤応力が低下することを示し、膨潤力の ΔE_a とも整合する。膨潤応力の温度の影響解析はモデルを含めて世界で初めての試みである。

熱力学モデルによる膨潤応力の解析に必要な層間水の熱力学データについて、Na型、Ca型、K型モンモリロナイトの含水比に対して相対部分モル Gibbs の自由エネルギーを取得した。当初、Na型とCa型について予定していたが、更にK型の一部も取得した。Ca型とK型モンモリロナイト層間水の熱力学データの取得は世界で初めてである。

得られたデータと熱力学モデルに基づいて膨潤応力を解析し、実測データと比較検討した。図2にモンモリロナイト部分密度に対する様々なベントナイトの膨潤応力の実測データとモデルによる解析結果の例(Na型の例)

を示す。解析結果は密度全体に亘り実測結果と整合しており、モデルの実用性を示している。

[1] 鈴木英明, 柴田雅博, 山形順二, 広瀬郁郎, 寺門一馬 : PNC TN8410 92-057 (1992).

[2] Y. Torikai, S. Sato and H. Ohashi : Nuclear Technology, 15, pp.73-80 (1996).

[3] H. Sato : Physics and Chemistry of the Earth, 33, pp.S538-S543 (2008).

[4] 日本原子力研究開発機構 : <https://www.bufferdb/jaea.go.jp/>, 最終アクセス : 12/14 (2014).

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

経費の詳細は、会計報告書に記載した通りである。1年目は104万円、2年目は64万円を使用した。経費使用の概要は以下の通りである。

1年目は、設備備品として、膨潤力測定や熱力学データを測定するための蒸気圧測定装置一式（相対湿度計（RH）と温度センサーを取り付けた密閉セル（容器）の製作（3セット）と温湿度データロガー装置）（41万円）、恒温槽（12万円）、恒温水槽とヒーター（10万円）、電気伝導率計（10万円）、水素イオン濃度（pH）計（9万円）、デジタル温湿度計（1万円）の購入に使用した。

消耗品として、耐熱ガラスメスシリンダー、秤量瓶、試薬類、ベントナイト試料など（11万円）の購入に使用した。

また、外部発表（学会）のための旅費の一部（11万円）として使用した。

2年目は、熱力学データ取得を加速するための設備備品として、恒温槽（12万円）、恒温水槽とヒーター（10万円）、デジタル温湿度計（2万円）の購入に使用した。

消耗品として、真空チャンバー、耐熱ガラスメスシリンダー、秤量瓶、試薬類、設備補修道具など（19万円）の購入に使用した。

また、外部発表（学会・国際会議）のための旅費の一部（21万円）として使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、放射性廃棄物の地中処分における人工バリア構成材料の緩衝材として使用されるベントナイトの膨潤応力に及ぼす温度の影響について、従来の熱力学モデルに Clausius-Clapeyron の理論を適用することでモデルの導出に成功すると共に、温度の影響を評価するためのキーパラメータである相対部分モルエンタルピー（ dH_{H_2O} ）についても、緩衝材として使用される Na 型ベントナイトの主成分である Na 型モンモリロナイトに対して一部のデータを取得し、温度の影響を評価した。その結果、現実的な緩衝材の設計密度の領域では殆ど温度の影響を受けないことを世界で初めて示した。また、膨潤応力の解析に必要な層間水の熱力学データについて、Na 型を始め、地下水成分による変質を考慮して Ca 型と K 型に対してもモンモリロナイトを置換合成し一部のデータを取得すると共に、それらを熱力学モデルに適用することで、これまでに報告されている様々なベントナイトの膨潤応力の実測値を説明した。

熱力学モデルの最大の特徴は、ベントナイトの膨潤応力は、モンモリロナイト層間中の陽イオン毎に層間水の熱力学データがあれば、モンモリロナイト含有率、乾燥密度、珪砂混合率が異なっても汎用的に解析できることであり、膨潤応力に及ぼす温度の影響に対しては、陽イオン毎に層間水の dH_{H_2O} があれば解析することが可能であり、極めて汎用性が高い。

本研究において、Na 型ベントナイトについては、蒸留水系における様々な条件に対して実用性の目途がついている。一方、現状では層間水の熱力学データは限られており、Ca 型や K 型など、陽イオンが異なった場合、本研究で取得したデータ以外は存在しない。また、温度の影響に水質の影響を考慮した熱力学モデルの開発も課題である。今後、このモデルの開発と並行して不足している熱力学データの取得を進め、実測データによる検証を行う。更に、膨潤応力の温度の影響について、 dH_{H_2O} と膨潤の活性化エネルギーとの関係についても検討する。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

[学会・国際会議発表]

- [1] 佐藤治夫: 相対湿度法による標準状態及び圧力開放系における Na 型ベントナイト中の水の熱力学データの測定, 原子力学会 2022 年秋の大会, 3C12 (2022. 9. 9).
- [2] 佐藤治夫: 放射性廃棄物の地層処分における緩衝材の膨潤応力に及ぼす温度の影響に関する熱力学モデルの開発, 第 55 回安全工学研究発表会, 講演予稿集, 70, pp.217-220 (2022. 12. 2).
- [3] Haruo Sato: Measurements of Thermodynamic Data of Water in Na-Bentonite in the Standard Condition by Relative Humidity Method, 2022 MRS Fall Meeting, Symposium EN08: Scientific Basis for Nuclear Waste Management (Virtual), EN08.11.07 (2022. 12. 6).
- [4] Misato Endo & Haruo Sato: A Study on Thermodynamics of Swelling Stress of Bentonite: Acquisition of Thermodynamic Data of Interlayer Water of Montmorillonite in Consideration of Alteration, Water-Rock Interaction (WRI-17) & Applied Isotope Geochemistry (AIG-14), OE4-09 (2023. 8. 19).
- [5] Kosuke Ichikawa & Haruo Sato: Measurements of Thermodynamic Data of Water in Ca-Bentonite by Relative Humidity Method, Water-Rock Interaction (WRI-17) & Applied Isotope Geochemistry (AIG-14), OE4-10 (2023. 8. 19).
- [6] Haruo Sato: Measurements of Thermodynamic Data of Water in Na-Bentonite in the Standard Condition by Relative Humidity Method, Water-Rock Interaction (WRI-17) & Applied Isotope Geochemistry (AIG-14), OE4-11 (2023. 8. 19).
- [7] 遠藤未郷・佐藤治夫: ベントナイトの膨潤応力に関する熱力学的研究: 変質を考慮した K 型モンモリロナイト層間水の熱力学データの取得, 原子力学会 2023 年秋の大会, 2D16 (2023. 9. 7).
- [8] 市川航輔・佐藤治夫: 相対湿度法による Ca 型モンモリロナイトの水に関する熱力学的データの測定, 原子力学会 2023 年秋の大会, 2D18 (2023. 9. 7).
- [9] 市川航輔・佐藤治夫: 相対湿度法による Ca 型モンモリロナイトの水に関する熱力学的データの測定, 原子力学会 2023 年秋の大会ポスターセッション, 21 (2023. 9. 6).
- [10] Haruo Sato: A Thermodynamic Study on Swelling Stress of Bentonite as a Buffer Material Composing Engineered Barrier in Radioactive Waste Disposal, 3rd International Conference on Carbon Chemistry and Materials (CCM-2023) (Hybrid) (2023. 10. 23).
- [11] Haruo Sato: Development of a Thermodynamic Model for Swelling Stress of Bentonite: Measurements of Thermodynamic Data of Water in Na-Bentonite, MRS2023 -47th Scientific Basis for Nuclear Waste Management (SBNWM2023), P20 (2023. 11. 7).
- [12] 市川航輔・佐藤治夫: 相対湿度法 (RH 法) による Ca 型モンモリロナイト中の水に関する熱力学データの測定, 原子力学会第 17 回中国・四国支部研究発表会, プログラム・要旨集, pp.1-4 (2023. 12. 9).
- [13] 市川航輔・佐藤治夫: Ca 型モンモリロナイト中の水に関する熱力学データの測定 (その 2), 原子力学会 2024 年春の年会, 1A051 (2024.3.26).
- [14] 市川航輔・佐藤治夫: Ca 型モンモリロナイト中の水に関する熱力学データの測定 (その 2), 原子

力学会 2024 年春の年会ポスターセッション, 1-24 (2024.3.26).

- [15] 遠藤未郷・佐藤治夫: ベントナイトの膨潤応力に関する熱力学的研究: 変質を考慮した K 型モンモリロナイト層間水の熱力学データの取得, 原子力学会 2024 年春の年会ポスターセッション, 2-8 (2024.3.27).

[論文・Proceedings]

- [1] Haruo Sato : Measurements of Thermodynamic Data of Water in Na-Bentonite in the Standard Condition by Relative Humidity Method, Proceedings of WRI-17 & AIG-14, OE4-11 (2023).
- [2] Misato Endo & Haruo Sato: A Study on Thermodynamics of Swelling Stress of Bentonite: Acquisition of Thermodynamic Data of Interlayer Water of Montmorillonite in Consideration of Alteration, *Minerals* (in reviewing).
- [3] Kosuke Ichikawa & Haruo Sato: Measurements of Thermodynamic Data of Water in Ca-Bentonite by Relative Humidity Method, *Minerals* (in reviewing).