

論文 熱力学連成モデルによる人工バリアの性能評価

臼井 達哉^{*1}・半井 健一郎^{*2}・石田 哲也^{*3}

要旨: 放射線廃棄物処分として、セメント系材料とベントナイトによる人工バリアを使用した処分方法の検討が行われている。本研究では、セメント系材料・ベントナイトを一体とした連成解析をもとに、人工バリアの性能評価を行った。実験および解析の両面からの検討により、ベントナイトの固定化能力によってセメント系材料のカルシウム溶脱速度が増加することを示した。人工バリアの性能評価を行う際には、ベントナイトとセメント系材料の両者を全体システムとして捉えた一体解析が不可欠である。

キーワード: カルシウムイオン, 溶脱, 固定化, ベントナイト, 屈曲度, 収斂度, 性能評価

1. はじめに

現在、原子力発電所関連施設から発生する中高レベル放射性廃棄物の処分において、人工・天然バリアによる多重バリアを用いた余裕深度処分の検討が行われている¹⁾。放射性廃棄物には半減期の長い物質が含まれるために、数千年から数万年オーダーという長期間にわたる安定性が要求される。

この中で、人工バリア材としてセメント系材料及び緩衝材の使用が検討されている。セメント系材料には、低拡散層としての機能が期待されている。また地下深くに建設することから地下水に常時暴露され、供用期間が超長期に渡ることを考慮すると、セメント材料ではカルシウムイオンの溶脱による変質を考慮する必要がある。遮水壁の役目を果たし、空隙の充填および放射性元素吸着性により拡散を妨げる緩衝材としてベントナイトの使用が計画されている。

既往の研究²⁾において、ベントナイトのカルシウム固定化能力によりセメント系材料のカルシウム溶脱が進行の可能性を示した。しかし、ベントナイトとセメント系材料の連成解析において定量的な解析を行うには至っていない。

本研究では、既往のセメント系材料およびベントナイトのカルシウム溶脱・吸着モデル^{2), 3)}を高度化し、モデルの検証に取り組むこととした。二次鉱物の生成等、考慮するに至っていない相互作用もあるが、

ベントナイトとセメント系材料が接することによるカルシウムの拡散移動現象への影響を予測する熱力学連成解析システムを提案するものである。

2. カルシウムの溶脱・吸着現象に関するモデル化

2.1 カルシウムの質量保存則

セメント系材料、ベントナイトを包含する支配方程式として、系内の総カルシウム量に関する質量保存則を適用した^{2), 3)}。総カルシウム量とは、液相中のカルシウムイオンと固定化カルシウムの和である。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \cdot S \cdot C_{ion}) + \frac{\partial C_{bound}}{\partial t} - \text{div} J_{ion} = 0 \quad (1)$$

ここで、 ϕ : 空隙率 [m^3/m^3], S : 空隙の飽和度, C_{ion} : 液相中のカルシウムイオン濃度 [mmol/m^3], C_{bound} : 固定化カルシウム量 [mmol/m^3], J_{ion} : カルシウムイオンの流束 [$\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$]である。固定化カルシウム量 C_{bound} は、材料の特性に応じて式(2)で表すこととした。

$$C_{bound} = \begin{cases} C_{solid} & (\text{セメント系材料}) \\ C_{exch} + C_{abs} & (\text{ベントナイト}) \end{cases} \quad (2)$$

ここで、 C_{solid} : 固相中のカルシウム量 [mmol/m^3], C_{exch} : イオン交換による固定化カルシウム量 [mmol/m^3], C_{abs} : 吸着カルシウム量 [mmol/m^3]である。セメント系材料においては、既往の研究³⁾から固相カルシウム量のみを考慮した。ベントナイトでは、

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 修士(工学) (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 助手 博士(工学) (正会員)

*3 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 助教授 博士(工学) (正会員)

主成分であるモンモリロナイト層間中に存在するナトリウムイオンとのイオン交換によるカルシウムの固定化と、負に帯電したモンモリロナイトに正電荷を持つカルシウムイオンが電氣的に吸着されることの両者を考慮する必要がある。セメント系材料およびベントナイトの液相中のカルシウムイオンと固定化カルシウムの平衡関係は、次章において議論する。

解析モデルにおける空隙は、イオンの移動経路となるものを対象とした。セメント系材料の場合、約3Åのトバモライト層間内ではイオンの移動は無いと仮定し、毛細管空隙およびゲル空隙を対象としてイオン移動の経路となる有効空隙率を算出している³⁾。ベントナイトは、主成分であるモンモリロナイトの膨潤によって内部の粗大空隙が充填する。本研究では、十分に密なベントナイトを対象としているため、ベントナイトのカルシウム型化に伴う膨潤能力低下による粗大空隙の発生を考慮せず、モンモリロナイトの層間のみを考慮すればよいと仮定している²⁾。ベントナイトの空隙率は、既往研究²⁾における提案モデルにより、乾燥密度1.2[Mg/m³]のとき0.571、1.6[Mg/m³]のとき0.427と計算される。

2.2 カルシウムのイオン移動モデル

カルシウムイオンの流束は、拡散と移流の両者を考慮した式(3)で表現した^{2), 3)}。

$$J_{ion} = -D_e \cdot \nabla C_{ion} + \phi \cdot S \cdot \mathbf{u} \cdot C_{ion} \quad (3)$$

$$D_e = \frac{\phi \cdot S}{\Omega} \cdot \delta \cdot D_{ion} \quad (4)$$

ここで、 Ω ：屈曲度、 δ ：収斂度、 D_{ion} ：溶液中のカルシウムイオンの自己拡散係数 [m²/sec]、 D_e ：溶液中のカルシウムイオンの実効拡散係数 [m²/sec]、 $\nabla^T = [\partial/\partial x \ \partial/\partial y \ \partial/\partial z]$ ：ナブラ演算子、 $\mathbf{u}^T = [u^x \ u^y \ u^z]$ ：間隙水とともに移動するカルシウムイオンの速度ベクトル [m/sec] である。溶液中のカルシウムイオンの自己拡散係数は、Einsteinの理論式⁴⁾から求められる。本研究では、既往の研究^{2), 3)}と同様に、屈曲度と収斂度および壁面の電荷による影響因子により実効拡散係数を表現した。

2.2.1 セメント系材料

セメント系材料について検討を行う。幾何構造の影響のうち、セメント系材料の屈曲度については、

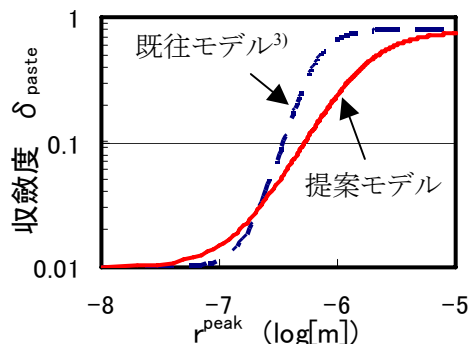


図-1 セメント系材料の収斂度

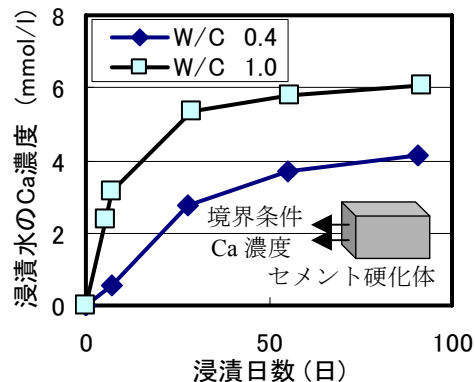


図-2 浸漬水のCa濃度の経時変化⁵⁾

既往の研究成果³⁾により空隙率の関数として定式化している。またセメント系材料の収斂度については、物質の移動経路となる空隙の断面寸法および寸法変化の影響、これらに加えて、壁面の電荷の影響を考慮している。これまでに既往の研究³⁾において、空隙ピーク径に着目し、第一次近似としてセメント系材料および地盤材料を一体化した収斂度モデルを提案してきた(図-1)。

本研究では、既往のW/Cの異なるセメント硬化体の浸漬試験結果⁵⁾を用いて収斂度モデルの検証を行った。実験条件として、W/C 0.4, 0.6, 0.8, 1.0のセメント硬化体を打設後50°Cで56日間水中養生した後、2.5×10×10mmに成型し、固液比1:1000(wt/wt)、室温20°Cの条件下で3, 7, 28, 91日間浸漬させている。その後、セメント硬化体の固相カルシウム濃度比を測定している。また、常時攪拌しているので水溶液の濃度は均一と考え、解析におけるセメント硬化体の境界条件として実験により測定されていた浸漬水の液相カルシウムイオン濃度の経時変化を与えた(図-2)。実験および解析結果を図-3, 図-4, 図-5に示す。既往の収斂度モデルにおける解析結果は、実験値と比べ劣化深さが大きくなっている。ここで劣化深さとは、コンクリート

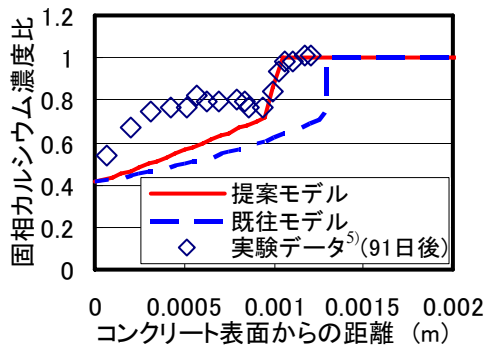


図-3 W/C 0.4 における固相 Ca 濃度比分布

表面から固相カルシウム量が低下し始めた面までの距離と定義した。カルシウムが溶脱した際に、セメント硬化体の空隙ピーク径が粗大化し、計算上、地盤材料領域に相当する空隙ピーク径となる。そのため、収斂度の値が地盤材料と同程度になり、実効拡散係数の増大を過大に見積もる結果となった。

本研究では、既往のセメント系材料と地盤材料を包含する収斂度モデル³⁾に対して、それぞれの実験結果に整合するように、感度解析を基に収斂度モデルを構築した(図-1, 図-3, 図-4, 図-5)。

2.2.2 ベントナイト

次に、ベントナイトについて検討を行う。ベントナイトでは、既往の研究成果^{6), 7)}によりHTOの実効拡散係数が得られている。HTOは、電気的中性であることから、壁面の電荷の影響を受けず、幾何構造の影響のみを抽出することができる。本研究では、HTOを対象として得られるベントナイトの空隙幾何構造の影響を幾何学係数(G)と定義し(図-6)、壁面電荷の影響と分離して考慮することとした。

$$D_e = \frac{\phi \cdot S}{\Omega} \cdot \delta \cdot D_{ion} = \phi \cdot S \cdot G \cdot w_{el} \cdot D_{ion} \quad (5)$$

ここで、G:幾何学係数、 w_{el} :壁面の電荷による影響因子である。

壁面の電荷の影響について検討する。ベントナイトの主成分であるモンモリロナイト壁面が負の電荷に帯電しているために、正の電荷であるカルシウムイオンを吸着する。この電氣的相互作用による表面拡散とみられる影響により、実効拡散係数が増加し、また、陰イオンを対象とする場合、壁面との電氣的反発によりイオンが排除され、実効拡散係数が低減という実験結果⁷⁾があり、陰イオンと陽イオンにおいて実効拡散係数が10倍程度異なる。本研究では、

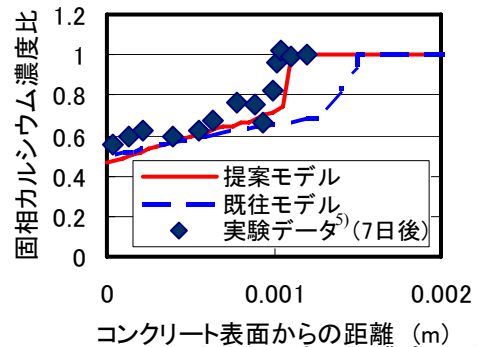


図-4 W/C 1.0 における固相 Ca 濃度比分布

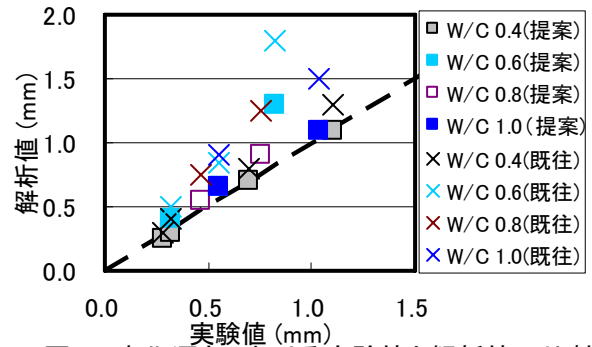


図-5 劣化深さにおける実験値と解析値の比較

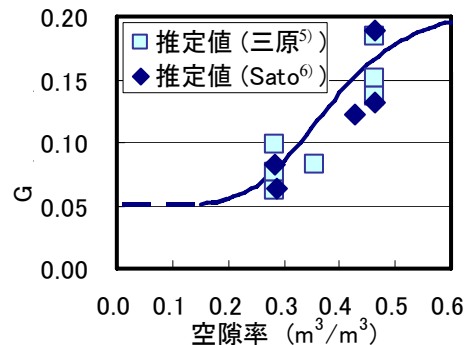


図-6 ベントナイトの幾何学係数

この影響を壁面の電荷による影響因子とし、第一次近似として陽イオンに対して、 $w_{el,+}=1.5$ 、陰イオンに対して $w_{el,-}=0.15$ としている。

3. カルシウムの固液平衡関係

3.1 セメント系材料の固液平衡関係

セメント系材料の固液平衡関係は、既往の研究³⁾を参考にBuilの提案式⁸⁾を修正した式を用いることとした(図-7)。本研究では、既往の研究³⁾および実験との適合性から、C-S-Hゲルのシリカゲルへの分解が始まる時の液相カルシウムイオン濃度(x_1)を3.0 [mmol/l]、C-S-Hゲルへの分解が始まる時の液相カルシウムイオン濃度(x_2)を $C_{satu} \cdot 0.7$ [mmol/l]とした。ここで、 C_{satu} :飽和液相カルシウムイオン濃度 [mmol/l]である。

3.2 ベントナイトの固液平衡関係

セメント系材料から溶脱してきたカルシウムイオンは、ベントナイト内部に存在するナトリウムイオンとイオン交換することで、内部に固定化される。加えて、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは負の電荷に帯電しており、結晶表面に陽イオンであるカルシウムイオンを吸着する。既往の研究²⁾では、ベントナイトが自由に膨潤できる状態での固液平衡モデルを構築してきた。しかし、実施工で想定される圧縮状態とは乖離しており、既往の固液平衡モデル²⁾では実際の現象を適切に表現していないことも予想される。本研究では、実施工で想定される乾燥密度 $1.6[\text{Mg}/\text{m}^3]$ の圧縮ベントナイトにおける固液平衡関係を、次節の実験に基づいて推定することとした。

3.2.1 実験概要と方法

試料は、ナトリウム型ベントナイトであるクニゲル V1 を用いた。内径 50mm の剛性の高い中空鋼製フレーム内に、含水率約 30% のベントナイト試料を詰め、約 50MPa で圧密することにより、直径 50mm ・高さ 5mm の乾燥密度 $1.6\text{Mg}/\text{m}^3$ の圧縮ベントナイトを作製した。その後、アクリル板およびポーラスストーンを使用し、圧縮ベントナイトの膨潤を防ぐため拘束した(図-8)。圧縮ベントナイトを飽和状態にするために、真空環境下で1日間吸水させた。温度 20°C 一定条件下で、 $200\sim 1000\text{ppm}$ の濃度の異なる塩化カルシウム水溶液 $2.5[\text{l}]$ に拘束した圧縮ベントナイト試料を入れ、密閉容器内で50日程度浸漬させた。水酸化カルシウム水溶液の場合、高pHによるベントナイトの溶解、および炭酸カルシウムの生成による水溶液中のカルシウム濃度低下の可能性があることから、塩化カルシウム水溶液を使用した。なお、水溶液中の濃度が一定になるように1日に1度以上溶液を攪拌した。水溶液中のカルシウムイオン濃度、およびナトリウムイオン濃度を高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置により測定した。水溶液中の濃度変化が十分に小さいことを確認し平衡状態と判定した。水溶液中の全カルシウム量からカルシウムイオン量を差し引いたものを固定化カルシウムとした。また、交換性陽イオンであるナトリウムイオンの放出量をもとに、荷電量とのバランスから放出ナトリウム

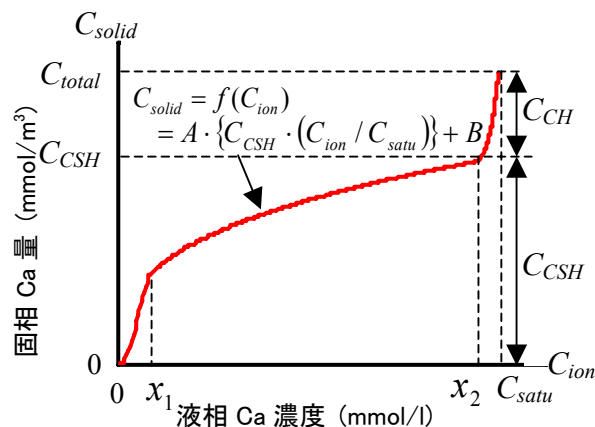


図-7 セメント硬化体の Ca 固液平衡関係

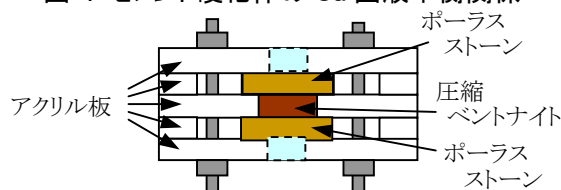


図-8 圧縮ベントナイトの拘束状態

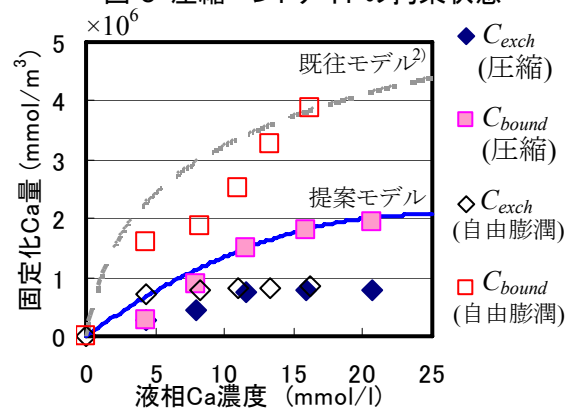


図-9 ベントナイトの Ca 固液平衡関係

量の1/2をイオン交換されたカルシウム量とした。

3.2.2 実験結果

実験結果を図-9 に示す。吸着量は、固定化カルシウム量とベントナイトのイオン交換による固定化カルシウム量の差である。圧縮ベントナイトにおいても、既往の研究成果²⁾と同様にカルシウム吸着量がイオン交換によるカルシウム固定化量に比べ大きな値となっている。自由膨潤のベントナイトより小さいものの、圧縮ベントナイトの状態においても、カルシウムを吸着する場があり、吸着の影響が大きいこと意味している。これにより、ベントナイトのイオン固定化を考慮する際にはイオン交換によるカルシウム固定化だけではなく、吸着によるカルシウムの固定化を考慮することが重要となることがわかる。

本研究では固定化カルシウム量としてイオン交換による固定化カルシウムおよび吸着による固定化カ

ルシウムを考慮し、ベントナイトの固液平衡モデルを構築した(図-9)。

4. 解析モデルの検証

1章から3章において構築したセメント系材料およびベントナイトの連成解析のモデルの検証を行った。解析の検証として、既往の実験結果⁹⁾を用いた。実験および解析条件を図-10に示す。実験では、乾燥密度1.2[Mg/m³]の圧縮ベントナイトをセメント硬化体(W/C:1.0)により挟んでいる。参考として、既往の固液平衡モデル(図-9)および固定化能力のない仮想ベントナイトにおいても解析を行った。

実験では、半年間、0.1~0.4MPaの圧力で約70ml通水した後、半年間保管している。解析では、既往のダルシー則に基づく水分移動モデル²⁾を使用し、0.2MPaの圧力における通水量は66.5mlであった。実験および解析結果を図-11に示す。図中における固定化カルシウム濃度比とは、それぞれの材料の固定化カルシウム量を健全なセメント硬化体の固相カルシウム量で除した値である。これによると圧縮ベントナイトの固定化能力を考慮した連成解析モデルにより、実験結果を良好に追跡することができ、連成解析モデルが検証された。ベントナイトと接している両側のセメント硬化体が劣化しており、通水方向にかかわらず、劣化深さは一定となっている。固定化能力のない仮想ベントナイトにおける解析では、ほとんど劣化していない。これは、実験と解析とも、ベントナイトのカルシウム固定化により内部の液相カルシウム濃度が低下し、濃度勾配が高く保たれることから、セメント硬化体からカルシウムが溶脱していることを示している。既往の自由膨潤状態におけるベントナイトの固液平衡モデル²⁾では、ベントナイトのカルシウム固定化量を多く見積もっているため、より濃度勾配が高く保たれることから、セメント硬化体からカルシウム溶脱が促進されている。

5. 人工バリアの性能評価

4章において、本研究の解析モデルの妥当性が検証された。よって、本研究の解析モデルを用いて放射性廃棄物の人工バリアの性能評価を行うこととし

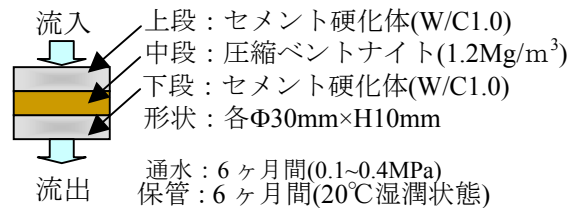


図-10 柴田らの実験⁹⁾および解析条件

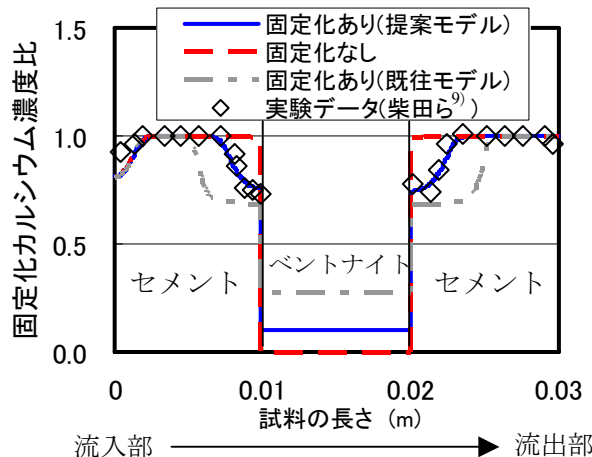


図-11 ベントナイトとセメント硬化体の相互作用

表-1 解析用試験体の配合表

W/C (%)	単位量 (kg/m ³)			
	W	C	S	G
45	156	346	873	1042

ベントナイト コンクリート

初期条件: 温度 20°C, 水分飽和度 100%
Ca 濃度 0.0mmol/l
境界条件: 温度 20°C, 水分飽和度 100%
Ca 濃度 0.12mmol/l

図-12 解析および境界条件

た。人工バリアの性能評価として、セメント系材料を取り巻く境界要素の違いによるカルシウム溶脱劣化への影響を検証することとした。TypeAとして人工バリアとして想定されているコンクリートおよびベントナイト、TypeBおよびTypeCとしてコンクリートの境界要素をそれぞれ固定化能力のない仮想ベントナイト、純水と接している条件により解析を行った。表-1に解析に使用したコンクリートの配合、図-12に解析要素および境界条件を示す。解析条件として、ベントナイト・純水の端面のみを境界面とした。また、動水勾配による水の移動は考慮していない。ベントナイトの乾燥密度は、実施工で想定される1.6[Mg/m³]とした。解析の結果、人工バリアとして想定されているTypeAが、固定化能力のない仮想ベントナイトとした

TypeBと比較してコンクリートの溶脱速度・量が大きくなった(図-13)。これは、ベントナイトの固定化能力によりベントナイト内部の液相カルシウム濃度が低下し、コンクリート境界面における濃度勾配が大きくなることが要因である(図-14)。カルシウムイオンを固定化する材料と接することによって、コンクリートの劣化進行速度が上昇し、人工バリアとしての性能劣化が促進されることを示している(図-15)。

6. まとめ

本研究では、セメント系材料およびベントナイトのイオン拡散モデルを高度化すると共に、実施工で想定される圧縮ベントナイトの固液平衡モデルを構築した。既往の実験結果⁹⁾からセメント系材料・ベントナイトを一体とした連成解析モデルの妥当性を検証することができた。さらに提案モデルを用いた感度解析により、ベントナイトの固定化能力によりセメント系材料に接したベントナイト間隙の液相カルシウム濃度が低下するため、セメント系材料の溶脱劣化が促進する可能性が示された。人工バリアの性能評価を行う際には、ベントナイトのカルシウム固定化能力の影響が大きく、本研究において、解析的にその影響を評価することができた。

参考文献

- 1) 広永道彦:放射線廃棄物処分の将来展望とコンクリート技術, コンクリート工学, Vol. 37, No.3, pp. 3-10, 1999.3
- 2) 臼井達哉ほか:ベントナイトおよび周辺地盤との連成によるセメント系複合材料からのカルシウム溶脱解析, コンクリート工学年次論文集, Vol. 29, pp. 859-864, 2005.
- 3) 半井健一郎ほか:セメント系複合材料-自然地盤連成系を対象とする多相物理化学モデル, 土木学会論文集, No.802/V-69, pp.137-154, 2005.
- 4) Atkinson, A., et al. : The diffusion of ions through water-saturated cement, Journal of Materials Science, Vol.19, pp.3068-3078, 1984.
- 5) 芳賀和子:放射線廃棄物処分システムにおけるセメント系人工バリア材の溶解現象に関する研究,

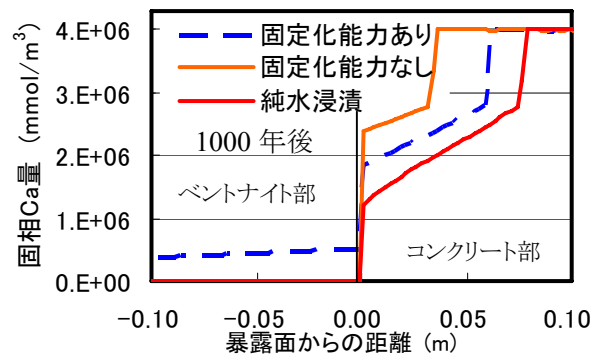


図-13 溶出劣化現象に及ぼす Ca 固定化の影響

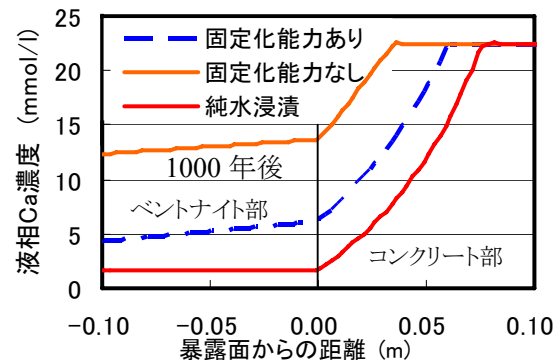


図-14 Ca 固定化が及ぼす液相 Ca 濃度への影響

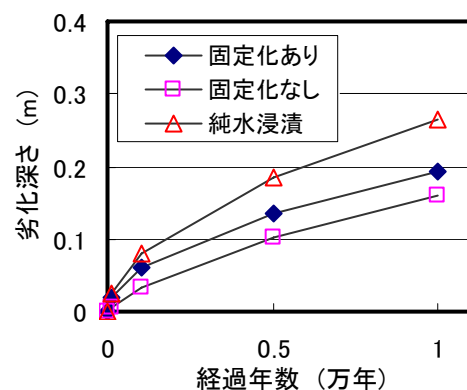


図-15 Ca 固定化による劣化深さの変化

東京大学博士論文, 2003.

- 6) 三原守弘:ナトリウム型ベントナイトのカルシウム型化に伴う透水係数及び核種の実効拡散係数の変化, サイクル機構技報, pp. 61-68, 2000.3
- 7) Sato, H. : Acquisitions of Effective Diffusion Coefficients (D_e) for Ni(II), Am(III), Sm(III) and Se(IV) in Bentonite by Through-Diffusion Method, 動燃公開資料, JNC TN8400 99-062, 1999.
- 8) Buil, M., et al. : A model of the attack of pure water or undersaturated lime solutions on cement, ASTM STP 1123, pp227-241, 1992.
- 9) 柴田真仁, 坂本浩幸:圧縮ベントナイトとセメント相互作用の評価手法の検討, 日本原子力学会 2005 年秋の大会, pp590, 2005.