

放射性廃棄物処分施設に使用する緩衝材の研究（その1）

—ベントナイト緩衝材の透水係数に及ぼす交換性陽イオンの影響—

喜田大三 川地武
斎藤裕司

Study on Buffer Material Used for Radioactive Waste Disposal (Part 1)

—Effect on Coefficient of Permeability of Bentonite Block by Exchangeable Cation—

Daizo Kita Takeshi Kawachi
Hiroshi Saito

Abstract

In radioactive waste disposal, high-density compressed bentonite block is considered to be promising as an artificial barrier material because of its very low permeability. Bentonite, which is rich in Na^+ or Ca^{2+} as exchangeable cations is produced naturally. The former readily expands on absorption of water, and therefore, has been in use in civil engineering as a cut-off material.

In this study, the effect of exchangeable cations on coefficient of permeability of bentonite block which has higher density than in conventional uses was examined experimentally and the results were as follows:

- (1) There is no difference found in coefficient of permeability between the Na and Ca types.
- (2) Coefficient of permeability decreases markedly with increased density and an experimental formula for the relationship of the two was deduced.

Expansion values were measured by the X-ray diffraction method, and variations in voids in the blocks accompanying expansion on absorption were estimated, based on which permeation phenomena were considered.

概要

高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアには優れた止水性が要求され、高密度に圧縮成形されたベントナイトブロックの使用が有力視されている。天然には交換性陽イオンとして Na または Ca の多いベントナイトが産出しており、前者は吸水膨張しやすく土木分野で止水材料などに従来から使用されている。ここでは従来に比べて高密度状態であるブロックの透水係数に及ぼす交換性陽イオンの影響を実験検討し、以下のことが明らかとなった。

- (1) 透水係数は Na 型と Ca 型との間で差異は認められない。
 - (2) 密度の増大に伴って、透水係数は顕著に減少し、両者間の実験式を得た。
- また、この報告ではベントナイトの特徴である吸水膨張量を X 線回折法によって求め、吸水膨張に伴うブロック中の間隙の変化を推定し、これに基づいて透水現象を考察した。

1. まえがき

高レベル放射性廃棄物の地層処分においては処分される廃棄物を生活圈から隔離するため、ガラス固化体、キヤニスター、オーバーパック、緩衝材などの人工バリアならびに天然バリアによる多重バリアが計画されている。その際、緩衝材には止水性、熱伝導性、自己シール性、膨潤性、ならびに核種吸着性などの諸機能が要求され、これらを満足する材料としてベントナイトが有力視されている。そして、所要の性能を発揮させるために、最適なベントナイトの選定が今後の重要な課題の一つと考え

られる。

天然には交換性陽イオンとして、 Na または Ca の多いベントナイトが産出しているが、 Na の多いベントナイトが止水性に優れているため水田の漏水防止材や、土木では地盤の止水用注入材などとして従来から用いられている。一方、緩衝材は従来と異なり著しく高密度であるので、この状態における止水性に及ぼす交換性陽イオンの影響を検討した。

2. 供試ベントナイト

表-1 に示す 4 種類の市販ベントナイト（クニゲル

V1, 富士印, MX-80, 筑前1号)を使用した。いずれも一般によく使用されているベントナイトである。また、クニゲルV1, 富士印, MX-80の3種類について、図-1に示す手順にしたがって陽イオン交換処理を行ないNa型とCa型を作成して供試した。各試料の交換性陽イオン(EC), CEC, 膨潤度, コンシスティンシー, 粒度分布, ならびに鉱物組成を表-2に示す。

表-2に示すように、クニゲルおよび富士印では、CECに対する交換性のNa⁺の含有割合はそれぞれ58%, 54%, Ca²⁺含有割合は28%, 33%と、いずれもNaが多いタイプであることがわかる。同様に、MX-80もNaの多いタイプと言えるが、K⁺を12%と他のベントナイトに比べて、やや多く含んでいる特徴を有している。一方、筑前1号はNa⁺が28%と少なく、Ca²⁺を44%含んでおり、Caを多く含むタイプである。

つぎに、Na型にイオン交換処理した場合のNa⁺の含有割合はクニゲルで86%, 富士印で82%, MX-80で84%と8割以上がNa⁺で占められている。一方、Ca型に処理した場合のCa²⁺含有割合はクニゲルで96%富士印で88%, MX-80で86%となっている。このように、それぞれの含有割合の多いものが得られたので、これらのベントナイトを供試することにした。

3. 実験方法

3.1. ベントナイトブロックの作製

市販品ならびに陽イオン交換処理を行なって調整したNa型およびCa型の各試料について径が約5cm, 高さが約3cmの円柱状ブロックを作製した。その際、密度は約1.9g/cm³となるようにした。なお、クニゲルV1については1.5, 1.3g/cm³程度のものも作製した。各ブロックの密度と間隙比など物理的性質を表-3に示す。

3.2. 透水試験用供試体の作製

3.1.に上述した形状のベントナイトブロックを、内径約7cmの塩化ビニールパイプの中に入れ、試料の外側とパイプの内側にエポキシ系の接着剤を埋め込んで固定し、図-2に示す所定の透水用モールドにセットした。

3.3. 透水試験用供試体の脱気と水による飽和

モールドにセットした供試体を純水を入れた脱気用タンクの中に入れ、約72時間真空ポンプによって供試体の空気を脱気するとともに純水で飽和した。

3.4. 透水量の測定

3.3.の処理をした供試体を図-3に示す透水試験装

銘柄	产地	ECの特徴
クニゲル V1	山形県	Naを多く含む
富士印	群馬県	"
MX-80	米国、ワイオミング州	"
筑前1号	福岡県	Caを多く含む

表-1 供試ベントナイト

	交換性陽イオン(meq/100g)				CEC meq/100g	膨潤度 (g/g)	コンシスティンシー(%)			粒度分布(%)			鉱物組成*	
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺			LL	PL	PI	<2μ	~	>20μ		
クニゲル 市販品	41.9	2.8	20.6	5.0	70.3	72.2	6.8	372	30	342	50.8	30.3	18.9	Mi, Q
Na型	68.6	1.0	2.0	3.9	75.5	79.5	7.8	405	29	376	"	"	"	"
Ca型	—	0.3	70.9	3.0	74.2	74.1	3.4	192	27	93	"	"	"	"
フジ 市販品	40.7	4.9	25.2	4.5	75.3	75.3	4.5	294	30	264	53.7	27.8	18.5	Mi, C
Na型	67.8	5.0	2.9	3.5	75.2	82.8	5.3	422	32	390	"	"	"	"
Ca型	—	3.0	72.2	3.0	75.2	81.4	2.2	192	32	160	"	"	"	"
MX-80 市販品	39.1	10.0	16.8	13.5	79.2	84.0	6.6	403	36	367	84.8	4.9	10.3	Mi, Q
Na型	70.6	0.7	2.7	10.9	84.9	84.3	9.1	712	32	680	"	"	"	"
Ca型	1.0	0.4	75.7	8.5	85.6	87.6	2.5	242	36	205	"	"	"	"
チクダ 市販品	19.5	3.5	31.2	8.6	70.8	62.8	1.7	88	27	61	32.7	32.2	35.1	Mi, Q

* Mi: モンモリロナイト, Q: 石英, Cr: クリストバライト

表-2 供試ベントナイトの特性値

試料名	膨潤度 ρ_1 (g/cm ³)	含水比 W (%)	乾燥密度 ρ_d (g/cm ³)	間隙比 e	飽和度 S _s (%)	備考
K-1	1.99	5.95	1.88	0.383	40.4	クニゲル市販品
K-2	1.99	5.95	1.88	0.383	40.4	"
K-Na-1	1.93	3.55	1.86	0.398	23.2	クニゲルNa型
K-Na-2	1.50	3.55	1.45	0.793	11.6	"
K-Na-3	1.31	3.55	1.27	1.05	8.8	"
K-Ca-1	1.89	4.61	1.81	0.436	27.5	クニゲルCa型
K-Ca-2	1.44	4.61	1.38	0.884	13.6	"
K-Ca-3	1.24	4.61	1.19	1.18	10.2	"
F-1	1.71	2.36	1.67	0.557	11.0	富士印市販品
F-Na-1	1.66	2.95	1.61	0.615	12.5	富士印Na型
F-Ca-1	1.61	4.23	1.54	0.688	16.0	富士印Ca型
M-1	1.90	3.83	1.83	0.421	23.7	MX-80市販品
M-Na-1	1.97	3.76	1.90	0.368	26.6	MX-80 Na型
M-Ca-1	1.88	6.29	1.77	0.469	34.9	MX-80 Ca型
T-1	1.93	11.5	1.73	0.503	59.4	筑前1号市販品

表-3 作製時のベントナイトブロックの物理的諸性質

ベントナイトのイオン交換処理法

- IN - CaCl₂またはIN - NaCl溶液中にベントナイトを懸濁、一晩放置
- 遠心分離
- 遠心分離、透析膜で洗浄(Cl⁻が認められなくなるまで)
- 炉乾燥(75°C)
- 粉碎(150メッシュ以下)

図-1 イオン交換処理法の手順

置にセットした。試料に応じて、5または10kgf/cm²の水圧を与えるながら72時間放置し、透水量が一定になった後、測定を開始し1日当たりの流出量を最小目盛りが0.1mlのビュレットを用いて測定した。

なお、この装置ではベントナイトブロックの吸水による体積膨張を拘束した条件で試験することになる。

4. 実験結果と検討

4.1. 透水係数 (k) の算出

各試料の透水量の測定結果は明示しないが、1日当たりの透水量の変動は1日当たりの透水量が3~6 mlと大きい場合は0.2~0.5 ml、それ以下の場合は0.05~0.1 mlと安定していた。そこで、8日間の平均透水量を基に、ダルシーの式からkを算出した。その結果をベントナイトの種類ごとに表一4に示す。

さて、この実験で得られたkは $10^{-9} \sim 10^{-11}$ cm/secと非常に小さい値である。そこで、このような小さいkの測定値の再現性を調べるために、クニゲルV1の市販品について、2連で測定した。その結果、それぞれ 1.40×10^{-11} , 2.08×10^{-11} cm/secとばらつきの小さい結果が得られた。これは4.1.で前述の1日当たりの透水量の変動の範囲内である。

ところで、ダルシー則は試料が完全に水で飽和されていることが前提となり、一般に飽和度が低いとkは小さくなる傾向が認められる。従って、正確なkを得るためにには試料を完全に水で飽和させる必要がある。3.3.で説明したように、この実験では透水試験の前に3日間吸水させて、間隙はほぼ水で飽和されたと考えられる状態で測定したものであるが、確認のため透水試験後、一部の試料について密度と含水比を測定し飽和度を算出した。結果は明示しないが、いずれの試料においても飽和されていたことが確認できた。

4.2. 透水係数 (k) と乾燥密度 (ρ_d) の関係

既往の研究結果¹⁾によれば、ベントナイトブロックのkは ρ_d と良い相関関係を示すことが知られている。そこで、今回の実験で得られた結果における両者の関係を図一4に示す。図示したように、kは ρ_d と良い相関を示し、 ρ_d の増大とともにkは小さくなることが明確に認められ、両者の間には次式が成立する。

$$\log k = -2.86 \times \rho_d - 5.18 \quad (r=0.91) \quad \dots \dots \dots (1)$$

さて、kが ρ_d と良い相関を示す理由は次のように考えられる。

kは水の通り易さを示す指標で、特に、大きな影響を与える要因には水温、間隙比、間隙の大きさ、連続性、土粒子の粒径、などが挙げられる。この実験では水温は同じで、土粒子の粒径は類似しているので、間隙比が大きな要因となる。ブロック中の間隙の量比を示す間隙比(e)は次式で示される。

$$e = \frac{V_v}{V_s} = \frac{\rho_w \times G_s}{\rho_d} - 1 \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで、

V_v : 間隙の体積

$$k = \frac{Q}{A \cdot t} \cdot \frac{L}{\Delta h} \quad (\text{cm/sec})$$

ここで

Q : 透水量(cm³)

A : 試料の断面積(cm²)

t : 透水時間(sec)

L : 試料の高さ(cm)

Δh : 水頭差(cm)

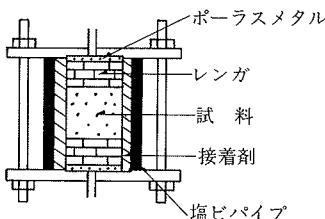


図-2 透水試験用モールドとダルシーの式

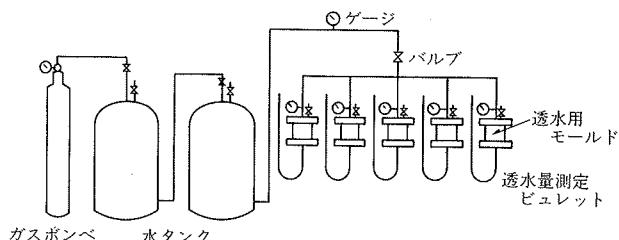


図-3 透水試験装置

	Na型		Ca型		市販品	
	密 度 (g/cm ³)	透水係数 (cm/sec)	密 度 (g/cm ³)	透水係数 (cm/sec)	密 度 (g/cm ³)	透水係数 (cm/sec)
クニゲルV1	1.86	2.53×10^{-11}	1.81	1.38×10^{-11}	1.88	1.56×10^{-11}
	1.45	7.02×10^{-10}	1.38	8.23×10^{-10}		
	1.27	1.42×10^{-9}	1.19	1.57×10^{-9}		
富士印	1.61	1.43×10^{-10}	1.55	6.67×10^{-10}	1.67	1.64×10^{-10}
MX-80	1.90	4.25×10^{-11}	1.77	1.17×10^{-10}	1.83	7.35×10^{-11}
筑前1号	—	—	—	—	1.73	1.69×10^{-11}

表-4 透水係数の測定結果

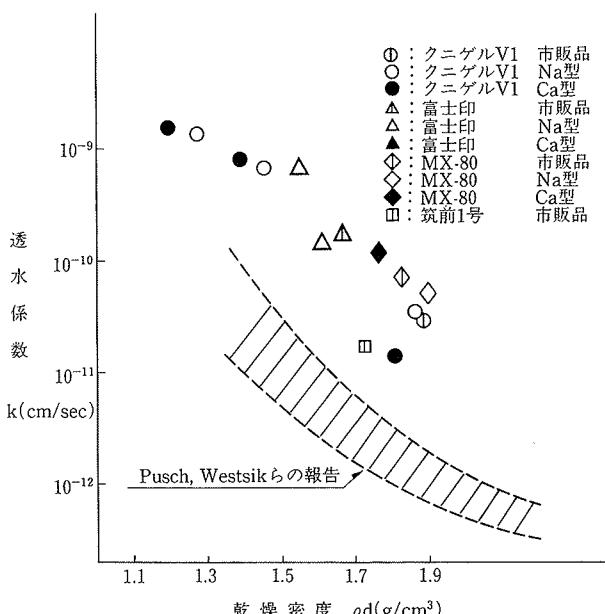


図-4 透水係数と乾燥密度の関係

V_s : ベントナイト粒子の体積

ρ_w : 水の密度

ρ_d : ベントナイトブロックの乾燥密度

G_s ; ベントナイト粒子の比重

(2)式が示すように、eは ρd と逆比例の関係にあり、 ρd の増大に伴ってeは小さくなり、間隙の量が減少するのでkは小さくなると考えられる。ここで、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは吸水膨張するので、透水試験時のeは作製時よりも小さくなることが予想され、これについては4.3.で後述する。

ところで、図-4に併記したように今回の実験で得られたkと ρd との関係はWest sik²⁾が報告している結果に比べてkは1オーダー大きい側にシフトしている。この理由の解明は今後の課題であるが、その一つに動水勾配の違いが考えられる。今回の実験では装置の制約から約 3.3×10^3 cm/cmの動水勾配を使用したが、West sikらは約 1.7×10^5 cm/cmと非常に大きな動水勾配で実験を行なっている。

4.3. 透水試験時の間隙比 (e_{eff}) と透水係数 (k)

ここではベントナイトが示す吸水膨張特性を考慮して透水試験時の間隙比と透水係数の関係を検討してみた。

作製時のベントナイトブロックの間隙はベントナイト粒子の積み重なりによって作られているが、透水試験時にはベントナイトの吸水膨張のため作製時に比べて小さくなると推察され、この概念図を図-5に示しておく。

(1) 作製時の有効間隙

さて、今回の実験結果の内、データの多いクニゲルV1について上記の概念に基づいて解析するため、まず次式によってモンモリロナイトの層間水の厚さを考慮した作成時の間隙を求めた。これはベントナイト中の有効成分であるモンモリロナイトの層間にに入った水は固体分とみなし、モンモリロナイトの体積および質量が増大するとして(3)式から算定したもので、この間隙比を有効間隙比(e_{eff})と呼ぶことにする。

$$e_{eff} = \frac{V_e}{V_s} = \frac{\rho s^*}{\rho d^*} - 1 \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで、

V_e : 層間水を除いた空隙の体積

V_s : 層間水の厚さを含めた固形分の体積

ρs^* : 層間水の厚さを含めたベントナイト粒子の密度

ρd^* : 層間水の厚さを含めたベントナイトブロックの乾燥密度

さて、 ρs^* 、 ρd^* は層間水が無いときの密度をもとに層間水量に伴う面間隔の伸びに応じて計算できる。

(2) 可能な吸水膨張量の算定

今回の実験では吸水によるブロックの体積変化がないよう拘束した条件下で実施したので、有効間隙比からブロック中に残った空隙量を算出し、モンモリロナイトの吸水による一次元方向の膨張によってその空隙がなく

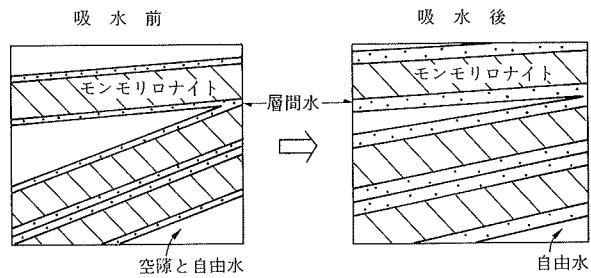


図-5 吸水膨張に伴う間隙の変化（概念図）

試 料	e_{eff}	作成時の100mlのブロック 空隙量 (ml)	モンモリ量 (ml)	石英量 (ml)	可能な最大 吸水膨張率	対応する 最大面間隔 (Å)
(クニゲル Na型)						
$\rho d_0 = 1.83$	0.129	11	72	17	1.15	15.6
$\rho d_0 = 1.43$	0.453	31	55	14	1.56	21.3
$\rho d_0 = 1.25$	0.663	40	48	12	1.83	24.9
(クニゲル Ca型)						
$\rho d_0 = 1.74$	0.081	7	76	17	1.09	16.8
$\rho d_0 = 1.32$	0.419	30	57	13	1.53	23.5
$\rho d_0 = 1.14$	0.648	39	50	11	1.78	27.4

edo = 層間水が無いときの乾燥密度

表-5 有効間隙比、ブロック中の膨張可能な空隙量とそれに対応する面間隔

なると仮定した膨張率およびそれに応じたモンモリロナイトの面間隔を算出し、その結果を表-5に示す。

表示のように、当然ながら密度を異にする各ブロック中のモンモリロナイトは自由に吸水膨張できるのではなく、その膨張可能な量は高密度では小さく低密度ほど大きくなることがわかる。特にNa型の高密度では15.6Åと通常20Å程度まで膨張すると言われているのに比べて小さな値を示し、このことが吸水時の膨張圧の発生に大きく寄与していると推察される。

(3) 実際の吸水膨張挙動の推定

モンモリロナイトの面間隔は交換性陽イオンの種類や湿度条件によって10~20Åの範囲で変化するといわれており、Na型の懸濁液では160Åにも達する³⁾という報告もある。そこで、今回の実験において一番大きな伸びが可能と算出された低密度のNa型、Ca型両試料について吸水膨張後のモンモリロナイトの面間隔をX線回折法で測定してみた。その結果、図-6に示すように、両試料とも19Åであった。この値をもとに膨張量を推定すると、ベントナイトブロックはモンモリロナイトの吸水膨張によって粒子間の間隙はすべてなくなるのではなく、ある密度以下では粒子間の間隙が残っていると判断される。今回の実験で得られた19Åを最大値とした場合、一次元方向にすべての粒子が配向し、粒子間の間隙がなくなる乾燥密度(ρd_0 ; 層間水も無いときの密度)は1.56と算出される。しかし、実際のブロックではベントナイト粒子が完全に一次元方向に配向してしまうとは考えにくいので ρd_0 が1.56以上の密度でも有効間隙は残ってお

り、高密度のものほどその量は少なくなっていると推察される。

4.4. 透水係数に及ぼす交換性陽イオンの影響

今回の実験では、4.2.で述べたように、透水係数は密度と非常によい対応関係にあり、両者の関係を図-4に示した。ここで明らかなことは、両者の関係において、供試したいずれのベントナイトにおいても交換性陽イオンの種類の差異による透水係数の差異が認められない。このことから今回の実験条件の範囲では交換性陽イオンの種類の差異は透水係数に影響しないと判定される。

上記事象は4.3.で説明したモンモリロナイトの層間水の厚さを考慮した有効間隙比の概念を用いたベントナイトブロックの透水係数の解析結果に基づけば、次のように解釈できる。

乾燥密度(ρd_0)が1.5以上の範囲ではNa型とCa型の両ベントナイト粒子はブロック内の有効間隙を無くするまでの吸水膨張能力を潜在的に持っている。しかし、有効間隙はすべて無くなるのではなく、残った有効間隙に差異がなく、 k に影響しなかった。

つぎに、 ρd_0 が約1.5以下の範囲では、ベントナイト粒子が吸水膨張してもブロック内の有効間隙はまだ残っている。その際、Na型とCa型とも19Åと同じ面間隔を示し、同程度の吸水膨張量であるためブロック内に残った有効間隙も類似し、 k に差異を生じなかった。

5.まとめ

4種類の市販ベントナイト(クニゲルV1, 富士印, MX-80, 筑前1号)および、それぞれをNa型とCa型にイオン交換処理した後、乾燥密度が1.19~1.90 g/cm³の高密度ブロックを作製し、その透水係数を測定するとともに、一部の試料についてX線回折法による吸水膨張量も測定し、以下のことが明らかとなった。

- (1) 各試料は $10^{-9} \sim 10^{-11}$ cm/secと非常に小さな透水係数を示した。
- (2) 透水係数(k)は乾燥密度(ρd)とよい対応関係を

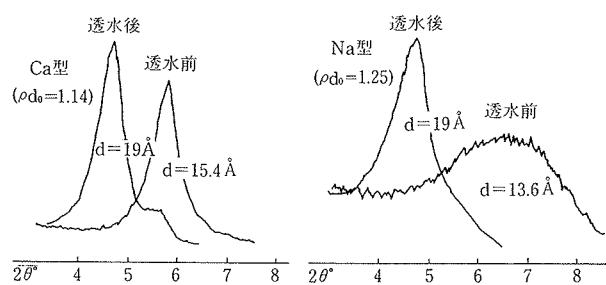


図-6 X線回折図

示し、密度の増大に伴って透水係数は減少し、両者の関係は次式で示される。

$$\log k = -2.86 \times \rho d - 5.18 \quad (r=0.91)$$

上記の理由は密度の増大に伴って、間隙比が減少するためと考えられる。

なお、この傾向は既往の報告とも一致したが、今回の実験で得られた関係は k が1オーダー大きくなる側にシフトしていた。この理由の解明は今後の課題であるが、一つに使用した動水勾配の違いが考えられる。

(3) 上記(2)の関係において、いずれのベントナイトでもNa型とCa型との間に差異は認められず、両者の違いは、ベントナイトブロックの透水係数に影響しない。

(4) 上記事象の理由をX線回折から求めたベントナイトの吸水膨張量を考慮して解析した結果、ブロック内の間隙はNa型とCa型で類似しているためと判断された。

参考文献

- 1) 喜田, 齊藤: 放射性廃棄物処分施設に使用する緩衝材の研究 その1, 緩衝材の性能に関する文献調査, 社内報
- 2) WESTSTK et al: Water Migration through Compacted Bentonite Backfills for Containment of High-Level Nuclear Waste. Nuclear and Chemical Waste Management, Vol. 4, (1983), pp. 291~299
- 3) 技報堂: 粘土ハンドブック, p. 60