

## 放射性廃棄物処分施設のベントナイト系緩衝材に関する研究 (その1)

— Ca(OH)<sub>2</sub>溶液中のベントナイト変質挙動 —黒木 泰貴 久保 博  
川地 武

## Study on Bentonite as Buffer Material for Nuclear Waste Repositories (Part 1)

— Alteration of Bentonite in Calcium Hydroxide Solution —

Yasutaka Kuroki Hiroshi Kubo  
Takeshi Kawachi

## Abstract

Bentonite is important material that is used as a buffer materials in nuclear waste repositories. It is necessary to clarify how bentonite suffers long term their alteration in alkaline conditions such as in concrete. This report reviews the alteration of Na-bentonite in the Ca(OH)<sub>2</sub> solution, which is a principal leaching ions of concrete. The concentration of Ca(OH)<sub>2</sub> solution adjusted for pH, for acceleration of a reaction at 50° C to 100° C, under the liquid / solid ratio of 1000/1, reacts for up to 1 years. The alteration of bentonite is classified as three types. 1) Exchangeable cation changes to Ca. 2) Crystal lattice of montmorillonite changes to mix layer mineral. 3) Crystal lattice is dissolved, and combines with Ca to form CSH and CAH. These alterations change depending on the solution's pH. With a pH of 10.5, only 1) occurs. With a pH of 11.5, 1) also occurs, and 2) occurs for a long term. With a pH of 12.5, 3) occurs.

## 概 要

ベントナイトは、放射性廃棄物処分施設で緩衝材として用いられる重要な材料である。処分施設のコンセプトでは、コンクリートとの共存が検討されており、ベントナイトがコンクリートによるアルカリ環境下で長期的にどのように変質するかを知ることは重要である。この研究は、Na型ベントナイトのコンクリート浸出成分による長期変質挙動を調査したものである。ここでは、コンクリート浸出成分の主体である水酸化カルシウムの溶液を用い、その濃度をpHで規定し、温度を反応促進のため50~100°Cとし、液/固比を1000/1とし、最大1年間の試験を行った。ベントナイトの変質は、次の3タイプに分類される。1) 交換性陽イオンがCaに変化する。2) モンモリロナイトの結晶構造が変化し混合層鉱物を生成する。3) 同結晶が溶解し、カルシウムと反応してCSHやCAHを生成する。これらの反応は、特に溶液のpHに大きく影響され、pH10.5では1)のみが起き、pH11.5では1)が主体で長期で2)も起き、pH12.5では3)が起きることがわかった。

## 1. はじめに

低レベル長寿命核種 (TRU) を含む放射性廃棄物を長期にわたって生活圏から安全に隔離することは重要である。TRU廃棄物の処分施設は、Fig. 1に示すように地下深部の天然地層 (岩盤) 中に造られ、廃棄物と岩盤の間には構造材・充填材としてのコンクリートと緩衝材としてのベントナイトを配置する考えが有力である<sup>1)</sup>。

ベントナイトは、止水性と膨潤性に富み、イオン交換容量が大きく核種吸着性に優れた粘土であり、地下水による核種の漏洩を抑制する機能が期待されている。このような機能が長期間維持される必要があるが、Na<sup>+</sup>やK<sup>+</sup>のアルカリ環境において、ベントナイトのゼオライト化、

イライト化、バイデライト化・シリカセメンテーション、クロライト化が起きると報告されている<sup>2)</sup>。

コンクリートは、アルカリ成分を多く含む材料であり、水と接してアルカリ成分を溶出し水のpHを上昇させる。したがって、コンクリートのアルカリ成分によるベントナイトの長期的な変質挙動を予測することは、ベントナイトの機能保証において重要である。コンクリート浸出成分は、初期にNa<sup>+</sup>やK<sup>+</sup>も存在するが、大部分がCa<sup>2+</sup>である。しかし、Ca<sup>2+</sup>を含む高pHの溶液におけるベントナイトの長期変質挙動を重点的に調査した研究はほとんどない。この報告は、コンクリート浸出成分の主体である水酸化カルシウムの溶液中におけるベントサイトの変質挙動について調べたものである。

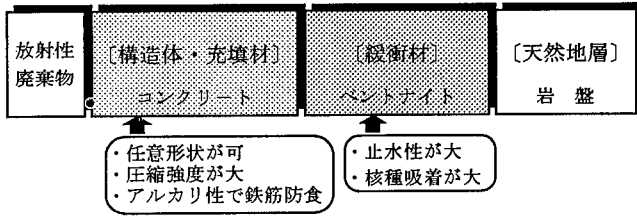


Fig. 1 放射性廃棄物処分施設の概念  
Concept of Nuclear Waste Repository

Table 1 試験ケース

		Test Case			
液	pH	水酸化カルシウム溶液			
		蒸留水	10.5	11.5	12.5
温度	50°C	●	◎	◎	●
	80°C	—	◎	◎	●
	100°C	—	—	▲	■

● : 養生30~360日 (養生中のpH調整なし)  
◎ : " 30~360日 ( " あり)  
▲ : " 3~14日 ( " あり)  
■ : " 7~30日 ( " なし)

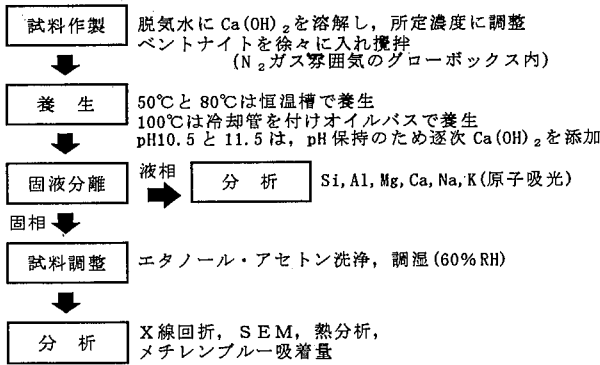


Fig. 2 試験フロー  
Test Flow

## 2. 試験方法

ベントナイトとして、モンモリロナイトを95%以上含む山形産Na型ベントナイト（商品名：クニピアF）を用いた。実験ケースをTable 1, また試験フローをFig. 2に示す。養生中のアルカリ濃度の変化を緩和するため、液/固比を1000/1と大きくした。樹脂容器に蒸留水または水酸化カルシウム溶液（pH12.5, 11.5, 10.5）を1000ml入れ、ベントナイト1g（炉乾質量）を入れて攪拌し、反応促進のため50, 80, 100°Cで最大1年間の養生を行った。一部の試験ケースでは、pH保持のため養生中に水酸化カルシウムを逐次加えた。所定の養生後、試料を固液分離し、液相の化学分析、固相のX線回折、SEM観察、熱分析、メチレンブルー吸着量測定を行った。

## 3. 試験結果と考察

### 3.1 X線回折

X線回折の例をFig. 3に示す。pH10.5では、50°C, 80°Cで360日までに、モンモリロナイトの交換性陽イオンのNaからCaへの移行と炭酸カルシウムの生成が認められたが、それ以外の生成鉱物は認められなかった。pH11.5の50°Cも同じ傾向であった。

pH11.5の80°Cでは、Fig. 3のように360日後もモンモリロナイトが主体であったが、鉱物の生成も明瞭に認められた。この鉱物は、混合層珩酸塩鉱物（雲母・緑泥石の規則混合型と推定）と考えられる。また、pH11.5の100°Cは、14日後もモンモリロナイトが主体であったが、CSHもわずかに認められた。

pH12.5では、50°C, 80°C, 100°Cで生成鉱物が認められ、

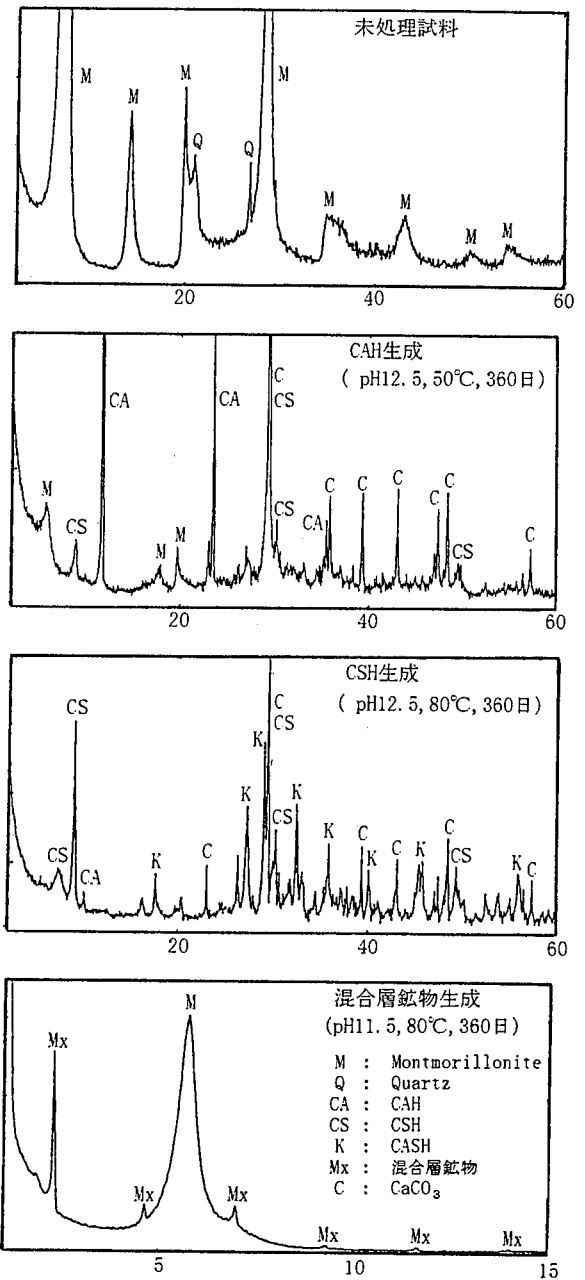


Fig. 3 X線回折図  
X-ray Diffraction data

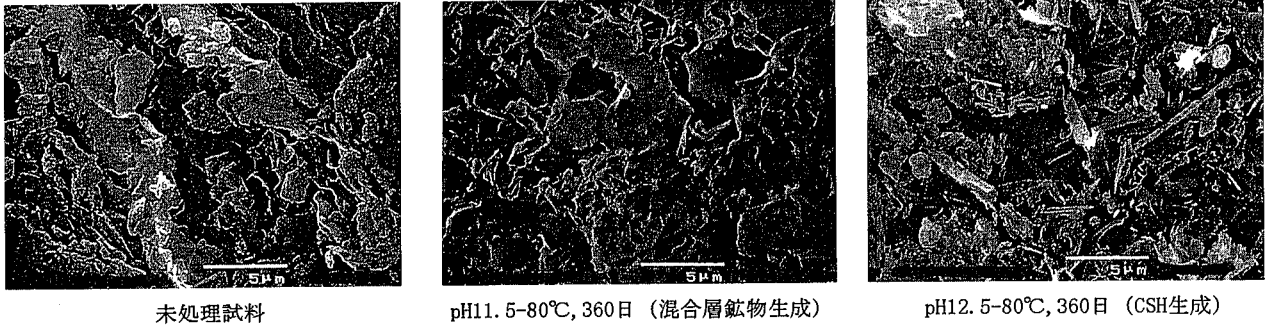


Photo 1 SEM写真  
Photographs by SEM

材令に伴って、生成鉱物の回折強度が増大し、モンモリロナイトの回折強度が減少した。このことは、温度が高いほど著しかった。また、pH12.5の生成鉱物は、50°CでCAH系、80°Cと100°CでCSH系とCASH系であった。

なお、いずれのケースでも、従来報告されているゼオライト生成は認められなかった。このことは、アルカリ種や反応温度・圧力および変質期間の差異によると考えられる。

### 3.2 SEM観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) の写真例をPhoto 1に示す。pH10.5と11.5では、モンモリロナイト特有の不定形薄膜状の粒子のみが明瞭で、X線回折で混合層鉱物が確認されたケースでも異質な形状は認められなかった。また、pH12.5では、材令に伴って不定形薄膜状の粒子が減少し、小塊状または柱状の粒子が主体になった。これらの粒子は、前記のX線回折を合わせて考えると、CAHやCSHなどであると推察される。

### 3.3 熱分析

熱分析のうち、TG (熱重量変化) 曲線から250~500°Cの重量減少率に特徴が認められた。その経時変化をFig. 4に例示する。同減少率は、未処理では0.4%とわずかで、pH10.5の50°C、80°CとpH11.5の50°Cでもほとんど変わらなかったが、pH11.5の80°C、100°Cでは増大した。そして、同減少率は、pH12.5の50°C、80°C、100°Cでは著しく増大した。pH12.5の場合にX線回折でCAHやCSHが多量認められたことから、この重量減少は、CAHやCSHの結晶水の離脱などに起因すると考えられる。

### 3.4 メチレンブルー吸着量

メチレンブルー吸着量は、モンモリロナイト含有量の指標の1つである。ここでは、未処理試料のメチレンブルー吸着量に対する比 (以下、MB吸着量比という) として表示し、Fig. 5に例示する。MB吸着量比は、pH10.5の50°C、80°CとpH11.5の50°Cでは、360日後も未処理試料とほとんど変わらず、またpH11.5の100°Cの14日後も同程度であった。しかし、pH11.5の80°CのMB吸着量比は、180日から明らかに減少した。また、pH12.5のMB吸着量比は、温度が高いほど短期間で明瞭に減少した。

$$250\sim 500^{\circ}\text{C重量減少率} = \frac{M_1}{M_0} \times 100 (\%)$$

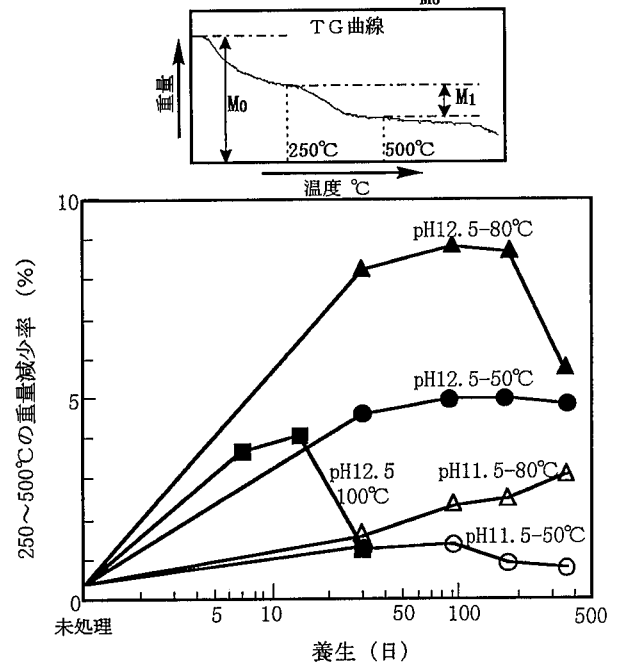


Fig. 4 250~500°Cにおける重量減少率  
Weight loss on 250°C to 500°C

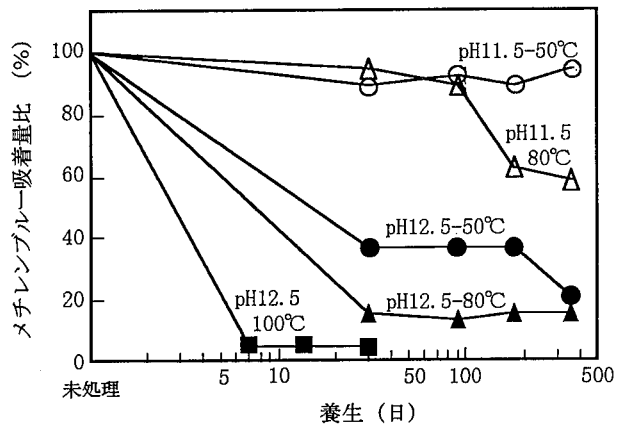


Fig. 5 メチレンブルー吸着量比の経時変化  
Methylene Blue ratios Adsorption

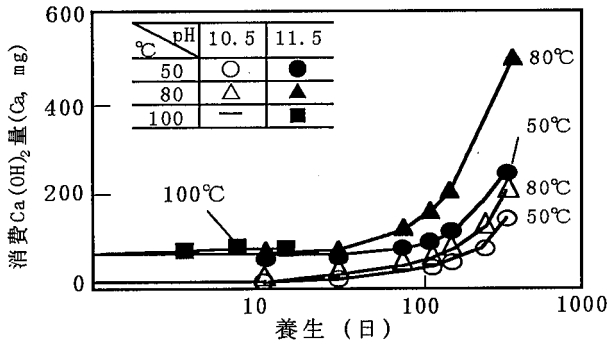


Fig. 6 初期およびpH保持のためのCa(OH)<sub>2</sub>消費量  
Ca(OH)<sub>2</sub> Consumed for pH Adjustment

### 3.5 消費Ca量と液相の化学成分

養生中のpHの保持に要したCa(OH)<sub>2</sub>量(累積Ca量として表示)をFig. 6に示す。Ca(OH)<sub>2</sub>消費量は、いずれもpHおよび温度が高いほど多く、約100日以降、時間の対数に対しほぼ直線的に増大した。Ca(OH)<sub>2</sub>は、炭酸カルシウムの生成だけでなく、ベントナイトの変質にもかなりの量が消費されていると考えられ、所定pHにおけるベントナイトの変質を考察する上で興味深い。

液相のSiO<sub>2</sub>濃度は、蒸留水養生では80~200ppm、pH10.5と11.5では10~60ppm、pH12.5では0.2~7ppmと、pHが高くなるほど減少した。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度は、蒸留水では40~70ppm、pH10.5の50°Cで10~30ppm、pH10.5の80°CとpH11.5および12.5では1~10ppmと、SiO<sub>2</sub>濃度と同様にpHが高くなるほど減少した。MgO濃度は、pH10.5以上の場合、Mg(OH)<sub>2</sub>として沈殿し約4ppm以下であった。

### 3.6 化学反応式の検討

以上の試験結果を考慮すると、ベントナイトと水酸化カルシウム溶液の反応は、Fig. 7のように3段階に分けて考えられる。第一段階は、交換性陽イオンのNa<sup>+</sup>からCa<sup>2+</sup>への置換で、瞬時反応である。第二段階は、高pHによるベントナイトの溶解である。第三段階は、溶解成分とカルシウムのポゾラン反応(CAHやCSHの生成)や混合層鉱物の生成反応であるが、混合層鉱物の生成反応については、未だ不明なため、同図にはCAHとCSHの生成反応のみ示した。第二段階と第三段階がほぼ同時に起るため、液相のSi、Al濃度は、ほとんど増大しない。

## 4. まとめ

コンクリート間隙水によるベントナイト変質挙動を調べるため、浸出水の主成分であるCa(OH)<sub>2</sub>の溶液を用いてベントナイト変質の加温促進試験(バッチ試験, 最大1年間, 液/固比1000/1)を行った。結果は、Table 2のようにまとめられる。

ベントナイトは、pH10.5のCa(OH)<sub>2</sub>溶液中では、80°Cまで加温しても交換性陽イオンのCa置換のみが認められ、安定と考えられる。ベントナイトは、pH11.5のCa(OH)<sub>2</sub>溶液中では、80°Cで一部、混合層鉱物に変質することから、長期的にはやや不安定と考えられる。ベントナイトは、

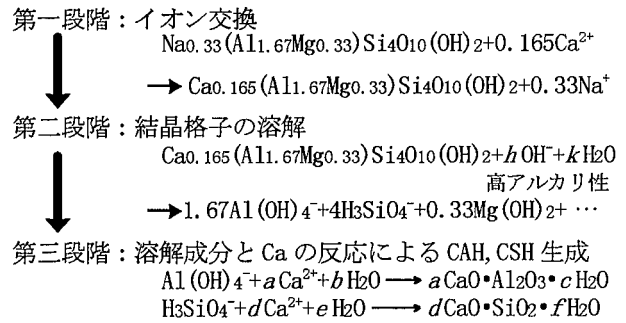


Fig. 7 モンモリロナイトとCa(OH)<sub>2</sub>溶液の反応  
Reaction of Montmorillonite with Ca(OH)<sub>2</sub>

Table 2 各pH, 温度のCa(OH)<sub>2</sub>溶液におけるベントナイトの変質

Alteration of Bentonite by Ca(OH) <sub>2</sub>						
pH 鉱物 温度	10.5		11.5		12.5	
	モンモリロナイト	生成* 鉱物	モンモリロナイト	生成* 鉱物	モンモリロナイト	生成* 鉱物
50°C	Ca型化 360日まで ほぼ残存	360日まで 認められない	Ca型化 360日まで ほぼ残存	360日まで 認められない	180日で ほぼ消失	30日で CAHと CSH(少) 360日で CAHが 炭酸化
80°C	Ca型化 360日まで ほぼ残存	360日まで 認められない	Ca型化 360日まで ほぼ残存	180~ 360日 混合層 鉱物	90日で ほぼ消失	30日で CSHと CASH(少)
100°C	—	—	Ca型化 14日まで ほぼ残存	14日まで 認められない	7日で ほぼ消失	7日で CSHと CASH(少)

\* : CaCO<sub>3</sub>は除く

pH12.5のCa(OH)<sub>2</sub>溶液中では、50°Cにおいてもほぼ消失し、温度条件によってCAHやCSHに変化することから、極めて不安定と考えられる。

以上、ベントナイトは、50~100°CのCa(OH)<sub>2</sub>溶液中において短期間では、ゼオライト、イライト、バイデライト・シリカセメンテーションおよびクロライトに移行せず、CAH・CSHへの移行が主体的に起こる。

## 謝辞

本研究は、動力炉・核燃料開発事業団からの委託研究として実施したもので、関係各位のご指導に厚く謝意を表します。

## 参考文献

- 1) Wiborgh : Prestudy of final disposal of long-lived low and Intermedidute level waste, SKB Technical Report 95, 03, (1995)
- 2) Duerden : Review of the Interactions between Bentonite and Cement, DoE/HMIP/RR/92/031, (1992)