ベントナイト系材料のアルカリ条件での変質促進処理に伴う物性変化

大成建設（株）土木技術研究所　正会員○大谷　崇
三菱マテリアル（株）　中澤俊之
（財）原子力環境整備促進・資金管理センター　加藤博康　河田陽介
東京電力（株）　正会員　吉澤勇二

1．目的

炉心等廃棄物を対象とする余裕深度処分施設のベントナイト系バリア材料に要求される核種閉じ込め性能は、浅地中へのコンクリートピット処分施設の人工バリア材料に比べて高く、また、より長期的な耐久性が要求される。

本試験では、ベントナイト系材料の放射性核種の閉じ込め性能が劣化する要因として、セメント系材料から溶出するアルカリ成分（水酸化カルシウム）によるベントナイトのCa型化とモンモリロナイトの溶解・変質に着目し、ベントナイト系材料に水酸化カルシウムを供給し、短期間に、強制的に変質させ、理化学特性や鉱物組成の経時変化と透水係数や拡散係数の相互関係を検討した。

2．内容

2.1 使用材料　ベントナイトはクニゲルV1、水酸化カルシウム溶液の濃度は0.15 g/100 g（40.5 mmolc/L）とした。ベントナイト混合土は珪砂7号を用いて調整し、配合率を30～80 %、有効ベントナイト密度を1.4～1.8 Mg/m³に設定した。

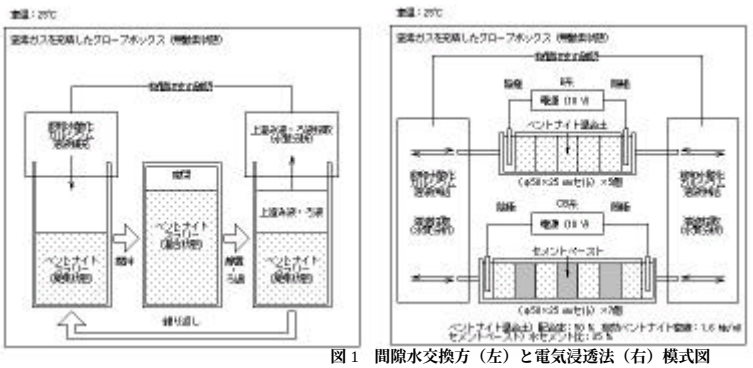

図1　間隙水交換方（左）と電気浸透法（右）模式図

表1　間隙水交換法条件

変質条件	0～8月		8～12月		スケール（含水比）
	溶液交換		溶液交換		
	量	頻度	量	頻度	
No.1系	上澄み（約200 mL）	1月1回	上澄み（約200 mL）	1月1回	3000 g×20 L（667 %）
No.2系	上澄み（約200 mL）	1月1回	ろ過半量（約10 L）	1月2回	

2.2 変質促進処理前の調査　変質促進処理前ベントナイト（混合土）の陽イオン交換容量（CEC）、交換性陽イオン組成（ExC）及びメチレンブルー（MB）吸着量を測定し、粉末X線回折、定方位X線回折、透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行った。一軸透水試験を行った。

2.3 変質促進処理　(a)間隙水交換法　水酸化カルシウム溶液によるベントナイトスラリーの間隙水を交換することで水酸化カルシウムをベントナイトに供給した（図1）。固液比及び間隙水交換の頻度と量を変えながら2条件を設定し、間隙水交換時は間隙水の水質分析を行って物質収支を確認した。経時的にベントナイトを採取した（表1）。(b)電気浸透法　成型したベントナイト混合土の両側に設置した電極槽から水酸化カルシウム溶液を供給し、ベントナイト混合土の間隙に水酸化カルシウムを電気化学的に通過させた（図2）。ベントナイト混合土単体の系（B系）とベントナイト混合土とセメントペーストを混合した系（CB系）を設定した。1月1回電極槽の溶液を交換し、水質分析を行って物質収支を確認した。4、8、12ヶ月経過にベントナイト混合土を回収した。

2.4 変質促進処理後の調査　変質促進処理後のベントナイト（混合土）について、2.2と同様の試験・分析を行った。間隙水交換法のベントナイトは、透水試験のベントナイト混合土を物質収支（重量変化）をもとに配合率や有効ベントナイト密度を調整した。

3．結果

【イオン収支とCa型化】間隙水交換法（No.1系）のイオン収支では（図2）、12ヶ月経過後までで数g/kgの重量増加が見られた。ナトリウムの固相から液相への移行量は270 mmolc/kgで、交換性ナトリウムの変化量とほぼ一致

キーワード　ベントナイト、変質、理化学特性、鉱物組成、透水係数
連絡先：〒245-0051　横浜市戸塚区名瀬町344-1　大成建設（株）土木技術研究所　TEL：045-814-7217

した。カルシウムの液相から固相への移行量は300 mmolc/kgでナトリウムよりもやや大きかった。電気浸透法（B法）のイオン収支では（図3）、12ヶ月経過後で約17～25 g/kgの重量減少が見られた。ナトリウムの固相から液相への移行量は300～350 mmolc/kgで、交換性ナトリウムの変化量は200～300 mmolc/kgだった。カルシウムの液相から固相への移行量は約100 mmolc/kgで、交換性ナトリウムの変化量約100 mmolc/kgとほぼ一致した。交換性カルシウムの変化量の初期交換性ナトリウムに対する比率（以下、Ca変化率）は、間隙水交換法では12ヶ月経過後までに0.8前後に、電気化学的浸透法では0.2前後に増加したが（図4）、これは電気浸透法では固相から液相へのイオンの移行及び間隙水中の移動が促進され、陽イオン交換が生じにくいためと考えられる。

【メチレンブルー吸着量とCEC】MB吸着量は時間経過に従って減少し、12ヶ月経過後の減少率は間隙水交換法では約22 %、電気浸透法では約16 %で（図5）、CECの減少率20 %、15 %とほぼ一致した。

【鉱物組成】粉末X線回折では、未変質ベントナイト（混合土）にモンモリロナイト、石英、炭酸カルシウム、アナルサイム、アルバイト、バイデライトが同定された。12ヶ月経過後のベントナイト（混合土）にはこれら鉱物のピークに明確な変化は見られず、未変質ベントナイト（混合土）で同定された鉱物以外のピークも見られなかった。定方位X線回折及びTEM観察からもモンモリロナイトには明確な変化は見られなかった（図6）。

【透水係数】ベントナイト混合土の透水係数はCa変化率の増加に従って上昇する傾向があり、その傾向は低配合率及び低有効ベントナイト密度程大きかった（図7）。間隙水交換法では、12ヶ月経過後の透水係数は9.09×10^{-13} m/s～3.01×10^{-12} m/s、電気浸透法では$1.31\sim1.63\times10^{-12}$ m/sで、10^{-12} m/sオーダーは維持していた。しかし、12ヶ月経過後の同じベントナイト混合土の条件で比較すると、電気化学的浸透法ではCa変化率が0.2までしか進行していないにもかかわらず、間隙水交換法ではCa変化率が0.8まで進行している間隙水交換法の場合と透水係数は同程度だった。

4．まとめ

12ヶ月の変質促進処理で、ベントナイトのCEC及びMB吸着量は20 %前後の減少が見られ、Ca変化率は間隙水交換法では0.8前後、電気浸透法では0.2前後まで増加した。CECやMB吸着量の減少からモンモリロナイトの溶解が示唆されるが、X線回折やTEM観察ではモンモリロナイトの変質や新たな鉱物の生成は見られなかった。透水係数はベントナイトのCa変化率の増加に従って上昇し、低配合率及び低有効ベントナイト密度ではより顕著だったが、10^{-12} m/sオーダーを維持した。

＊本研究は電力共通研究として実施されたものである。

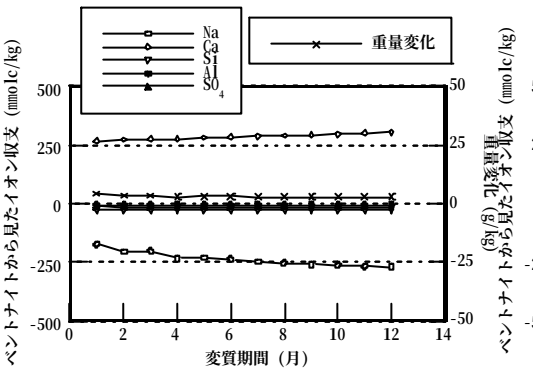

図2　ベントナイトから見た主なイオンの収支

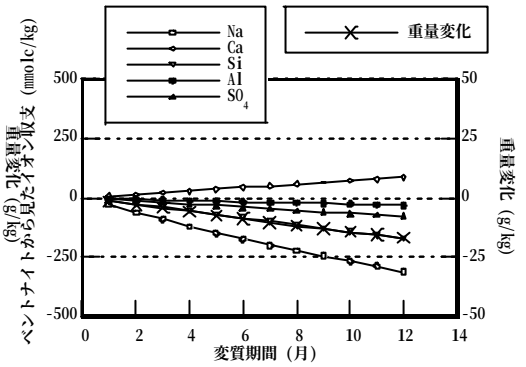

図3　ベントナイトから見た主なイオンの収支

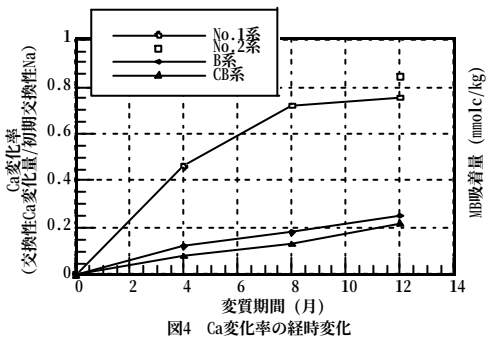

図4　Ca変化率の経時変化

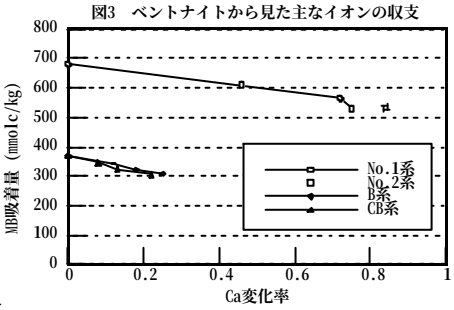

図5　Ca変化率とMB吸着量の関係

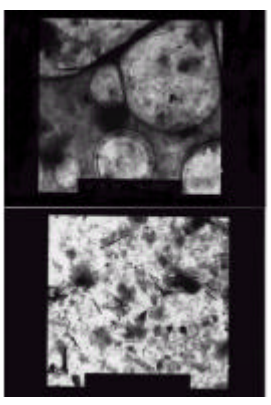

図6　TEM写真（No.1系）

B系、CB系は配合率が50 %なので
MB吸着量はNo.1系、No.2系の約50 %である。

凡例注）左：配合率　右：有効ベントナイト密度

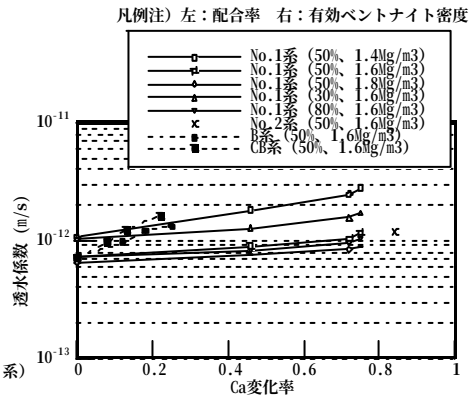

図7　Ca変化率と透水係数の関係