

ベントナイトのカルシウム固定化に着目したセメント系材料の溶脱解析システム

東京大学大学院 正会員 ○半井健一郎

白井 達哉

正会員 石田 哲也

1. はじめに

現在、放射性廃棄物施設の建設へ向け、セメント系材料の長期性能の検討が進められている。余裕深度処分施設では、低拡散層としてのセメント系材料と低透水層としてのベントナイト材料を組み合わせることにより、核種移行抑止効果を実現することが検討されており、セメント系材料とベントナイト間での相互作用についての検討が不可欠である。本研究では、ベントナイト材料のカルシウムイオン固定化能力によるセメント系材料の溶脱劣化促進に着目し、数値解析システムによる定量的な評価手法を提案する。

2. カルシウムの溶脱・吸着モデル

2.1 カルシウムの質量保存則

セメント系材料およびベントナイト材料の両者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^{1), 2)}。

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

ここで、 ϕ : 空隙率[m³/m³]、 S : 空隙の飽和度、 C_{ion} : 液相中のカルシウムイオン濃度[mmol/l]、 C_{bound} : 固定化カルシウム量[mmol/m³]、 J_{ion} : カルシウムイオンの流束[mmol/m²·sec]である。セメント系材料では、空隙構造形成モデルにより、水による空隙の緻密化、溶脱による粗大化が空隙率および空隙ピーク径の変化として計算される³⁾。一方のベントナイトの空隙率は、乾燥密度等から計算される²⁾。十分に密なベントナイトであれば、ナトリウム型からカルシウム型に変質することによる膨潤能力の低下は空隙構造の変化にはつながらないと考え、一定値としている。

2.2 固定化カルシウムと固液平衡関係

固定化カルシウムは、セメント系材料では、水和生成物中に存在するカルシウムのみを対象としている¹⁾。液相のカルシウムイオンとの固液平衡関係は、Builの提案式に修正を加えたもので、配合や水和等の影響を考慮した式とした。ベントナイト材料における固定化カルシウムは、ナトリウムイオンとのイオン交換作用および負に帯電したモンモリロナイトによる電気的吸着作用の2つの効果により固定化されるカルシウムとした²⁾。液相で自由に拡散移動可能なカルシウムイオンの濃度との関係式は、実施工で想定される乾燥密度 1.6Mg/m³の圧縮試料を対

象とした平衡実験²⁾により得た(図-1)。粉末状のベントナイト試料と比較し、固定化量が大きく減少することが確認された。電気的吸着量がモンモリロナイト周囲の自由空間の広さに依存し、圧縮試料では自由空間が少なくなるためと考えられる。

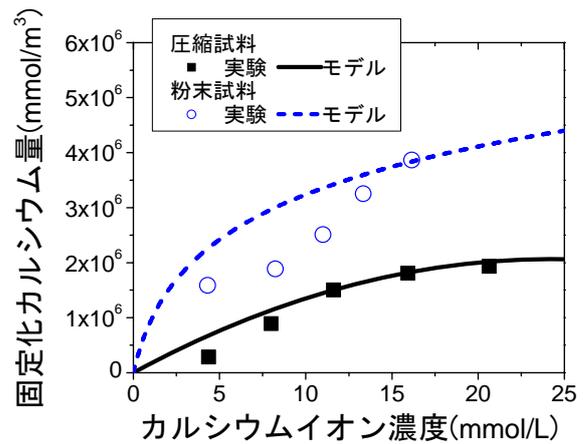


図-1 ベントナイトの固液平衡関係

2.3 カルシウムイオンの移動モデル

セメント系材料およびベントナイトの空隙中を移動する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次式で表現している^{1), 3)}。

$$J_{ion} = -D_e \cdot \nabla C_{ion} + \phi \cdot S \cdot \mathbf{u} \cdot C_{ion} \quad (2)$$

ここで、 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。実効拡散係数は、飽和度および空隙率に加えて、空隙構造の幾何学特性や細孔壁面電荷の影響を考慮し、解析システム内で計算する。セメント系材料では、空隙径の関数として定義した収斂度および空隙率の関数として定義した屈曲度を用いて、水和および溶脱の影響を考慮した実効拡散係数を計算している¹⁾。

$$D_e = \phi \cdot S \cdot \frac{\delta}{\Omega} \cdot D_{ion} \quad (3)$$

ここで、 Ω : 屈曲度、 δ : 収斂度であり、それぞれの値は、塩化物イオンの溶出・浸透試験やカルシウム溶脱試験に関して行った感度解析により決定した。 D_{ion} : 自己拡散係数[m²/sec]であり、Einstein式により計算される。ベントナイト材料では、カ

キーワード 溶脱, ベントナイト, カルシウム, 固定化, 放射性廃棄物処分, 解析

連絡先 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学大学院社会基盤学専攻 TEL03-5841-6103

ルシウムイオンを対象とした実験による拡散係数の同定が困難であるため、電気的中性である HTO を用いた実験より空隙の幾何学的な要因を決定した。その上で、電気的影響を加えた次式により実効拡散係数を表現することとした²⁾。

$$D_e = \phi \cdot S \cdot G \cdot w_{el} \cdot D_{ion} \quad (4)$$

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り、陽イオンであるカルシウムイオンに対しては、表面拡散による実効拡散係数の増加を考慮し、 $w_{el}=1.5$ とした。

3. 解析モデルの検証

ベントナイトとセメント硬化体の相互作用を検討した柴田らの実験⁴⁾を用い、提案手法の妥当性を検証した²⁾。実験では、乾燥密度 1.2Mg/m^3 の圧縮ベントナイトを、水セメント比100%のセメントペーストで上下から挟み込んだ試験体を用いた(図-2)。直径30mm、層厚はそれぞれ10mmである。セメントは普通ポルトランドセメント、ベントナイトはクニゲルV1を用いている。半年間で約70mlの通水後、さらに半年間の静置を行った。実験終了後に試料を切断し、断面におけるカルシウム分布をEPMAにより計測した。ベントナイト接触面において、ペーストからの著しいカルシウムの溶脱が確認された(図-3)。

実験条件に基づき、1次元解析を行った。実験終了時の解析結果を図-3に示す。セメントペーストの健全部における固相カルシウム量で各位置における固定化カルシウム量を正規化した値を、固定化カルシウム比として示した。提案モデルによる解析結果は実験結果と良好に整合していることが確認できた。ベントナイトの固定化能力の影響を検討するために実施した感度解析の結果も合わせて示す。ベントナイトのカルシウム固定化能力を考慮しない解析では、境界面の溶脱劣化は非常に小さい。粉末試料を対象として求められる固定化能力を与えた場合には、ベントナイト中に存在する固定化カルシウム量およびペーストの溶脱劣化量が大きく増加した。ベントナイト接触面におけるセメント硬化体の溶脱劣化は、ベントナイトの固定化能力に大きく依存しており、対象となる圧縮された状態でのカルシウム固定化能力の定量評価の重要性が確認された。

図-4には、解析におけるカルシウム分布の時間変化を示した。ベントナイト接触面では早期にカルシウムが溶脱し、ベントナイトの固定化量も大きくなっている。ベントナイトの固定化能力が飽和に至った後は、ペースト内で固相カルシウムの再分配が生じ、徐々に溶脱劣化が深部へ進行するとともに、表面では再沈殿を生じている。また、上流端においても、通水終了後に、カルシウム分布が滑らかになる現象が示された。ただし、再沈殿、およびそれに伴い自動計算される空隙構造および実効拡散係数の変化の妥当性については、今後さらに検討を進める必要がある。

5. まとめ

本研究では、セメント系材料とベントナイトの一体解析による

セメント系材料の溶脱劣化評価を可能とする解析システムを提案した。ベントナイト接触面では、ベントナイトの高いカルシウム固定化能力により、セメント系材料からのカルシウム溶脱が促進されることを定量的に示した。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 白井達哉ほか:熱力学連成モデルによる人工バリアの性能評価, コンクリート工学年次論文集, 投稿中
- 3) Maekawa, K., et al.: Multi-scale modeling of concrete performance - Integrated material and structural mechanics, Journal of Advanced Concrete Technology, 1(2), 91-126, 2003.
- 4) 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.

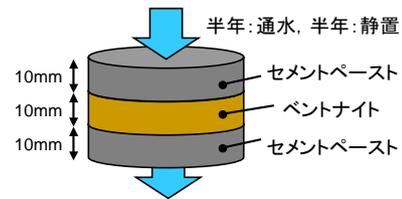


図-2 実験の概要⁴⁾

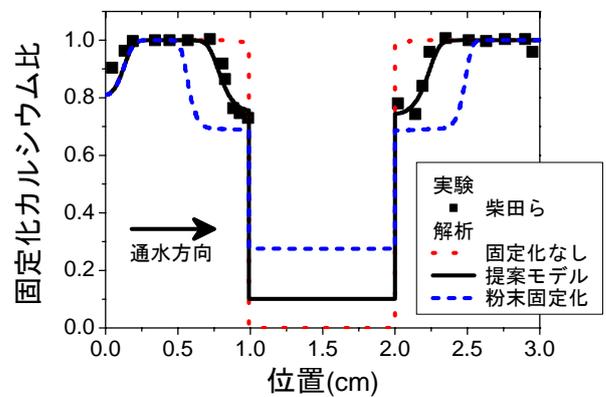


図-3 カルシウム分布(実験⁴⁾と解析, 1年後)

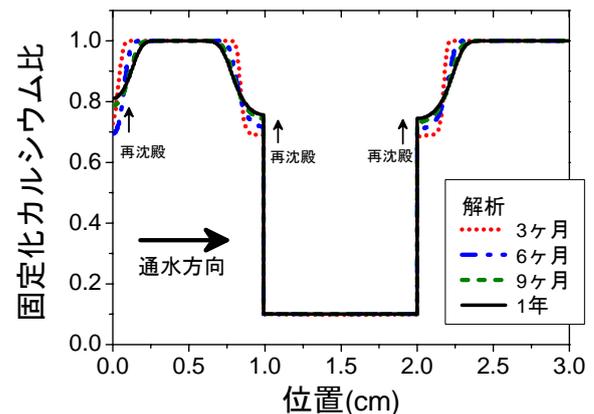


図-4 カルシウム分布の時間変化(解析)