

高液固比条件において 200℃で加熱養生した Na 型ベントナイトの鉱物学的変化

電力中央研究所 正会員 ○吉川絵麻, 正会員 渡邊保貴, 非会員 横山信吾, 非会員 新橋美里
原子力発電環境整備機構 正会員 山本陽一, 正会員 後藤考裕

1. はじめに

放射性廃棄物の地層処分において、緩衝材は長期にわたり廃棄体からの発熱の影響を受けると予想されている。緩衝材に対する熱の影響については、既往の研究^{例えぱり}において 100℃付近の高温履歴を与えたベントナイトの各特性が調べられており、これらの成果を根拠として、現在わが国における緩衝材の設計における制限温度は 100℃に設定されている²⁾。他方、国際共同研究 HotBENT³⁾では、処分施設の合理化等を目的に、200℃程度の高温状態において熱履歴を受けた緩衝材の性能を調査している。また、再冠水中やそれ以降の緩衝材に対しては、廃棄体の発熱と地下水の浸透による影響が重疊的に作用することが予想される。したがって、より高い温度条件も考慮して、各性能に関連するベントナイトの鉱物学的特性について、様々な含水条件において熱・水の重疊的な影響を調査・整理することは重要と考えられる。本研究では、Na 型ベントナイトに対し、高液固比条件において 200℃の高温履歴を与え、鉱物学的な変化を調べた。加熱養生に用いる試験用水としては、わが国の様々な地下水環境を想定し、イオン交換水のほか、塩水系地下水を想定した人工海水も用いた。

2. 加熱養生および分析方法

本研究で用いた試料は、緩衝材としての使用が検討されるクニゲル V1 (Na 型ベントナイト)¹⁾である。試験用水としては、イオン交換水 (DW) および人工海水 (SW: マリンアート SF-1, Na: 9860 mg/L, Ca: 402 mg/L, K: 346 mg/L, Mg: 1165 mg/L, SO₄: 2596 mg/L, Cl: 17594 mg/L) を使用した。液相 270 mL/固相 9 g (液固比約 30) の条件において、クニゲル V1 を各試験用水中に分散させることで、試料を準備した。加熱養生中の蒸発を抑制し、液固比条件を出来る限り一定に保つため、試料を図 1 の反応容器に格納し、200℃の恒温槽内において所定期間の加熱を実施した。加熱期間は、1 週間 (1W)、1 か月 (1M)、6 か月 (6M) とした。加熱後に試料を室温まで冷却した後、アルコール洗浄した試料を減圧乾燥・粉碎して分析に供した。



図 1 加熱養生に用いた反応容器

加熱養生後の試料について鉱物組成を調べるため、不定方位試料を用いて X 線回折 (XRD) 測定を実施した。また、非膨潤層の割合 (イライト化の有無) を評価するため、エチレングリコール処理を行った定方位試料の XRD 測定を実施したほか、平均層電荷の測定 (Olis et al. (1990)³⁾) や、メチレンブルー吸着量試験 (JIS Z 2451)、浸出イオン量の測定を実施した。なお、浸出陽イオン (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) および浸出 SO₄²⁻ は SFSA 改良法により、浸出 CO₃²⁻ と浸出 HCO₃⁻ はアメリカ地質調査所による変曲点法に則って定量を行った。

3. 加熱養生後の試料の性状

図 2 は、加熱養生後の試料の XRD パターンである。イオン交換水を用いて加熱養生を実施した場合、各鉱物のピークにはほとんど変化が無く、1 週間、1 か月および 6 か月間の加熱において鉱物組成の変化は認められなかった。一方、人工海水を使用した場合、加熱期間 1 週間以降において新たに二水石膏と無水石膏のピークが検出された。また、加熱期間 1 か月以降において、初期試料で確認されているクリノプチロライトのピークが消失した。これらのことから、人工海水中において 200℃で加熱養生することにより、クリノプチロライトの溶解が生じるとともに、二次生成物として石膏類が生じたと考えられる。

Watanabe の判定図⁴⁾から判断した非膨潤層の割合については、初期試料を含めた全ての試料に関して、モンモリロナイトはほぼ 100%スメクタイト層で構成されていたことから、6 か月までの加熱試料については、加熱後もモンモリロナイトの膨潤性は保たれており、非膨潤層 (イライト) への変化は生じなかったと考えられる。平均層電荷は、初期試料を含めた全ての試料において 0.30~0.32 であり、各試料の層間に働く引力の強さは加熱養生により変化していなかったと考えられる。メチレンブルー吸着量についても、試験用水や加熱期間に依らず、全ての試料において初期試料と同等の 80 mmol/100g 程度であった。

図 3 は、加熱養生後の試料の浸出イオン量である。ここでは、比較のため浸出陽イオンを正の値、浸出陰イオンを負の値として表示している。初期試料およびイオン交換水を用いたケースにおいては、浸出陽イオンの総量にはほとんど変化がなかった。浸出陰イオンとしては、僅かではあるが、クニゲル V1 の可溶性塩である Na₂SO₄・10H₂O⁵⁾由来と考えられる SO₄ イオンと、方解石 (CaCO₃) 由来と考えられる CO₃ イオンが検出された。一方、人工海水を用いたケースについては、浸出陽イオンの総量が初期試料から増加したほか、その増加

キーワード ベントナイト, 変質, 高温履歴 連絡先 〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646 一般財団法人 電力中央研究所 サステナブルシステム研究本部 地質・地下環境研究部門 TEL 070-1640-5254

量に比例するように浸出陰イオンの総量も増加した。ここでは Ca イオンとともに SO_4 イオンの濃度が増加していることから、二次生成物として生成した石膏類が、浸出イオンの抽出時に溶解したと考えられる。このように、本研究で実施した SFSA 改良法は、佐治ら(2005)⁶⁾が報告している通り、炭酸塩の溶解の影響を比較的受けにくい測定方法ではあるが、それらの溶解が皆無ではないことが分かる。また、二次生成物として生じた石膏類は、浸出イオン量の測定結果に大きく影響することが示唆された。試料の交換性陽イオン組成を分析するためには、クニゲル V1 にもともと含まれる方解石や可溶性塩、あるいは二次生成物として沈殿した石膏類が溶解することを考慮し、より確からしい浸出陽イオンを得ることが重要と考えられる。

4. 浸出陽イオン量の補正と結果の考察

Amrhein (1990)⁷⁾を参考に、浸出陰イオンとして抽出液中の SO_4 および CO_3+HCO_3 イオンの濃度を測定することで、抽出時に溶解した鉱物や塩を推定し、それらに対応する浸出陽イオン量の補正を実施した。具体的には、浸出陰イオンとして測定される SO_4 イオン源として、石膏を含む試料の場合は CaSO_4 、石膏を含まない試料の場合は Na_2SO_4 を仮定した。 CO_3+HCO_3 イオン源としては、いずれの試料においても CaCO_3 を仮定した。これらの化学組成式に基づいて各浸出陰イオン量に対応する分の各陽イオン (Na もしくは Ca) 量を浸出陽イオン量から差し引くことで、交換性陽イオンから成る浸出陽イオン量の算出を試みた。

図 4 は上述した補正を実施した後の浸出陽イオン量である。初期試料およびイオン交換水を用いて加熱養生した試料については、補正による変化は少なかったが、イオン交換水を用いた場合、加熱養生により Na イオンが減少し、Ca イオンの割合が増加した。これは、加熱時に方解石の一部が試験用水中に溶解したことで、イオン交換が生じたためと考えられる。人工海水を用いて加熱養生した試料については、補正によって浸出陽イオンの総量は他の試料と同等になった。また、試験用水とのイオン交換により、Na イオンの割合が減少し、Mg および K イオンの割合が増加していた。Ca イオンについては、補正後にほとんど残存していなかったが、これは石膏類が沈殿したことで、試験用水中の Ca イオンが減少したことや、本来 SO_4 源として、可溶性塩や二次生成物の種類に応じて、複数の陽イオン種に対して補正を掛ける必要があるところ、本研究においては、石膏類を含む試料について浸出 SO_4 イオンの全量を Ca イオンのみで補正しているためと考えられる。以上のように補正を行った結果、加熱養生後も、全ての試料において浸出陽イオンの総量は同等であることから、交換性陽イオンを吸着する特性は、初期試料から大きく変化していないと考えられ、これは平均層電荷やメチレンブルー吸着量に変化がなかったことも整合的である。

5. まとめ

各試験用水中に分散させたクニゲル V1 について、200°Cにおいて最大 6 か月間の加熱養生を実施した結果、イオン交換水中では、鉱物組成の変化は認められなかった。人工海水中では、鉱物の溶解や二次生成物(石膏類)の沈殿が生じた。浸出陽イオン量の測定において、浸出陰イオン量を用いた補正によって可溶性塩や石膏等の溶解の影響を排除したところ、加熱養生後の試料については、鉱物の溶解による溶出成分や試験用水中の成分とのイオン交換により浸出陽イオン組成は変化したものの、浸出陽イオンの総量は同等であることが示された。今後、緩衝材の性能に対するこれらの鉱物学的変化の影響について、検討していく予定である。

参考文献 1) JNC: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分技術的信頼性-地層処分研究開発第2次取りまとめ(分冊2), 1999. 2) 原子力発電環境整備機構: 包括的技術報告書, NUMO-TR-20-03, 2021. 3) GTS: HotBENT, <https://grimsel.com/gts-projects/hotbent-high-temperature-effects-on-bentonite-buffers/hotbent-introduction>. 4) Olis, et. al.: Clay Minerals, 25, pp. 39-50, 1990. 5) Watanabe: Clay Science, 7, pp. 97-114, 1988. 6) 鈴木ら: 粘土科学, 第45巻, 第1巻, pp. 14-18, 2005. 7) 佐治ら: JNC TN8400 2005-017. 8) Amrhein: Soil Sci. Soc. Am. J., 54.4, pp. 999-1007, 1990.

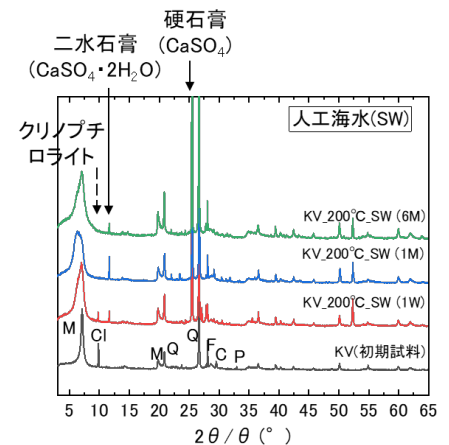
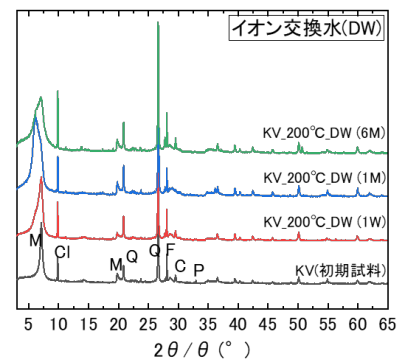


図2 加熱養生後クニゲル V1 の XRD パターン (上: DW, 下: SW) (M: モンモリロナイト, Cl: クリノプチロライト, Q: 石英, F: 長石, C: 方解石, P: 黄鉄鉱)

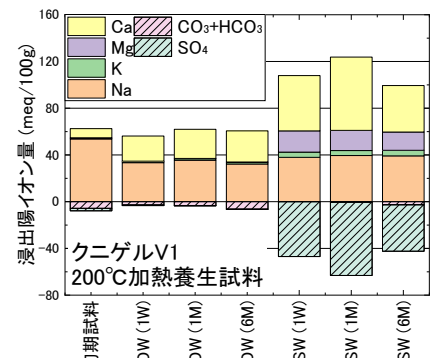


図3 加熱養生後クニゲル V1 の浸出イオン量

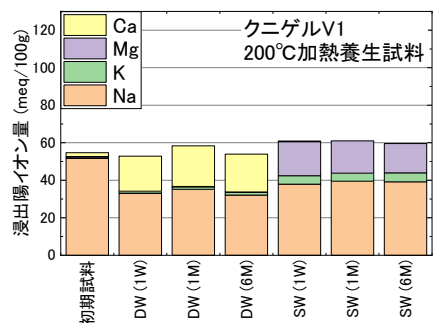


図4 加熱養生後クニゲル V1 の浸出陽イオン量 (補正後)