

## 金属イオンがベントナイトの膨潤圧特性に与える影響

大阪府立大学高専 専攻科2年 井上 俊  
同上 教授 新納 格

### 1. はじめに

現在検討されている高レベル放射性廃棄物処分は、ガラス固化体をオーバーパックに納め、地表から300メートル以深に埋設し、ベントナイトと珪砂の緩衝材で覆う構造である。緩衝材には応力緩衝性、低透水性、岩盤の細かな亀裂や粒子間の隙間を埋める自己シール性などが期待されている。オーバーパックの素材には、炭素鋼、チタンおよび銅が検討されているが、これらが腐食してイオンが溶出してベントナイトの交換性イオンと交換し、膨潤性に影響を与えることが指摘されている<sup>1)</sup>。本研究は、海水系地下水を想定し、 $\text{FeCl}_2$ と $\text{CuCl}_2$ の水溶液をベントナイトに吸水させる膨潤圧試験を行い、膨潤圧に与えるイオンの影響を検討したものである。チタンは不働態皮膜の耐腐食性が極めて高いために検討していない。また、還元環境の $\text{Fe}^{2+}$ の影響を考察できない問題については、 $\text{CaCl}_2$ および $\text{FeCl}_2$ の実験結果の比較から間接的に評価した。以上の結果、 $\text{CaCl}_2$ と $\text{FeCl}_2$ の水溶液濃度0.3Mは、乾燥密度が低いほど平衡膨潤圧が低下し、 $\text{FeCl}_2$ 水溶液の0.01Mと $\text{CuCl}_2$ 水溶液の0.001M～0.01Mでは平衡膨潤圧の低下は認められなかった。

### 2. 実験方法

本研究で使用した図-1の拘束型の膨潤圧試験機は、供試体リングを挟んで上板が固定される構造で、試験機自体の変形が小さく、正確な膨潤圧が測定できる。ベントナイトは $\text{Na}^+$ 型のクニゲルV1を使用した。検討されている緩衝材の仕様(ベントナイト70%+珪砂30%、乾燥密度 $1.6\text{Mg}/\text{m}^3$ )から、乾燥密度を $1.2\text{Mg}/\text{m}^3$ から $1.7\text{Mg}/\text{m}^3$ の4種類、 $\text{FeCl}_2$ および $\text{CaCl}_2$ の水溶液濃度は0.3Mと0.01Mの2種類、 $\text{CuCl}_2$ 水溶液は0.001M、0.005Mおよび0.01Mの3種類とした。含水比11%程度の粉体状のベントナイトを圧縮速度 $1\text{mm}/\text{分}$ で供試体リング内に圧縮して作製した。膨潤圧試験機に供試体リングをセットし、 $15\text{kPa}$ の背圧で下部排水経路から脱気した蒸留水や水溶液を吸水させ、膨潤圧の時間変化を測定した。なお、本研究の平衡膨潤圧は、式(1)の移動平均 $MS_i$ が式(2)の条件を満足する場合の移動平均 $MS_i$ と定義した<sup>2)</sup>。

$$MS_i = \frac{1}{2K+1} \sum_{K=-K}^K S_{i+K} \quad (1)$$

$$\frac{|(MS_i - MS_{i-1})|}{MS_i} \times 100 < 0.2 \quad (2)$$

ここに、 $MS_i$ : $i$ 番目の膨潤圧の移動平均(kPa)、 $S_i$ : $i$ 番目の膨潤圧(kPa)、 $K$ : $i$ 番目前後のデータ数で2を採用。

### 3. 実験結果および考察

#### 1) $\text{FeCl}_2$ と $\text{CaCl}_2$ 水溶液の影響

膨潤の主原因であるモンモリロナイトにおいて、「 $\text{Fe}^{2+}$ 型化したモンモリロナイトの底面間隔の変化は、同じ2価の $\text{Ca}^{2+}$ 型の底面間隔変化に類似するため、ベントナイトの $\text{Fe}^{2+}$ 型化の影響は $\text{Ca}^{2+}$ 型ベントナイトで評価できる」という既往の研究成果<sup>2)</sup>と $\text{CaCl}_2$ と $\text{FeCl}_2$ の水溶液の実験結果から間接的に $\text{Fe}^{2+}$ の影響を評価した。図-2に $\text{Fe}0.3\text{P}$ ( $\text{FeCl}_2$ の濃度0.3M)と $\text{Fe}0.01\text{P}$ (同0.01M)、 $\text{Ca}0.3\text{P}$ ( $\text{CaCl}_2$ の濃度0.3M)と $\text{Ca}0.01\text{P}$ (同0.01M)について平衡膨潤圧と乾燥密度の関係を示す。図より平衡膨潤圧と乾燥密度の比例的な関係、濃度0.3Mの平衡膨潤圧が蒸留水のそれよりも小さい傾向などは認められるが、イオン種別、水溶液濃度

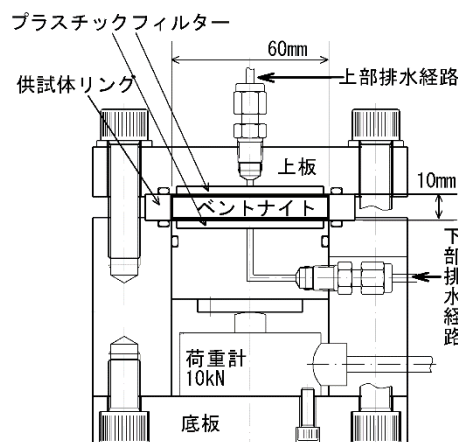


図-1 膨潤圧試験機の概要

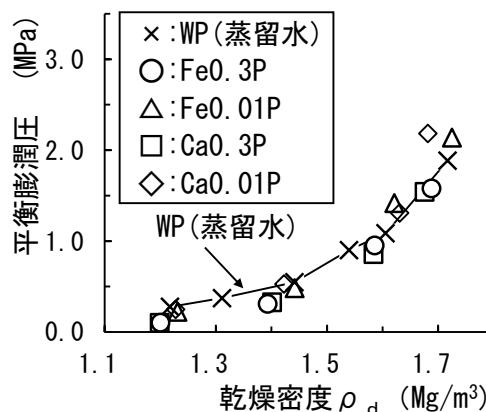


図-2  $\text{CaCl}_2$ ・ $\text{FeCl}_2$ ・蒸留水の平衡膨潤圧

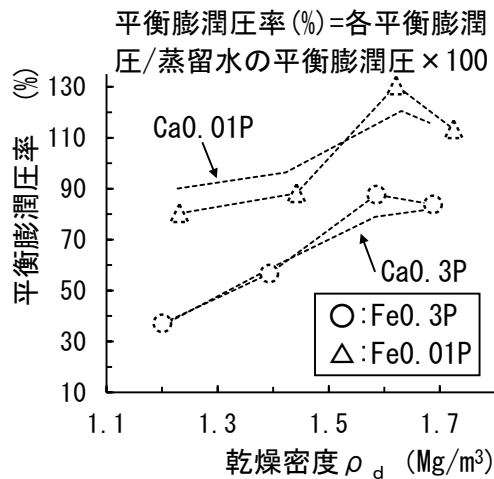


図-3 CaCl<sub>2</sub>・FeCl<sub>2</sub>の平衡膨潤圧率

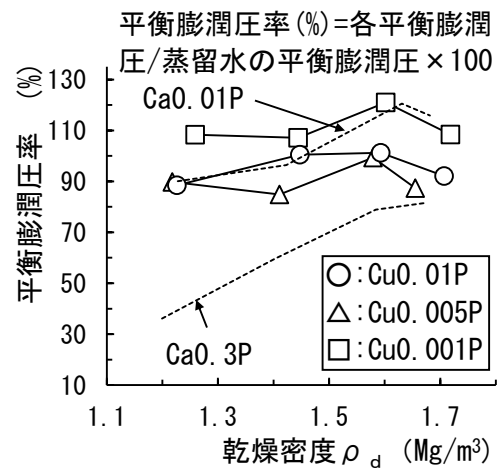


図-5 CaCl<sub>2</sub>・CuCl<sub>2</sub>の平衡膨潤圧率

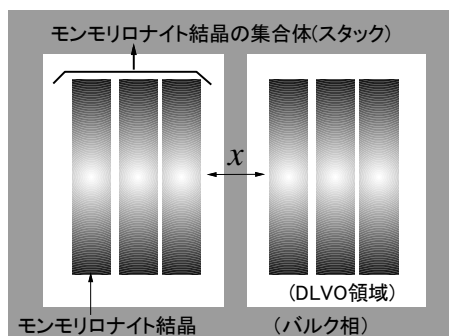


図-4 スタック間の膨潤圧発生モデル

および蒸留水の関係に規則的な大小関係は判定できない。図-3に平衡膨潤圧率(蒸留水=100%)と乾燥密度の関係を示す。図に示すように同程度の乾燥密度で、Fe0.3PとCa0.3PおよびFe0.01PとCa0.01Pの平衡膨潤圧率は概ね一致した。ここで、図-4の水膜が発達したベントナイトの膨潤圧力 $P'_s$ は、モンモリロナイト結晶の集合体(スタック)間とバルク相のイオン濃度の差による式(3)で与えられる。

$$P'_s = \kappa T \left\{ \sum_i \rho_i \left( \frac{\chi}{2} \right) - \sum_i \rho_i(\infty) \right\} \quad (3)$$

ここに、 $\kappa$ :ボルツマン定数= $1.38066 \times 10^{-23}$ (JK),  $T$ :絶対温度(K),  $\chi$ :スタック間距離,  $\sum_i \rho_i(\frac{\chi}{2})$ :スタック間中央部の全イオン濃度(M),  $\sum_i \rho_i(\infty)$ :バルク相の全イオン濃度(M)。

この式(3)から平衡膨潤圧率が概ね一致した理由を考察すると、酸化が進行して $Fe^{2+}$ が $Fe^{3+}$ に変化しても、両者のスタック間中央部のイオン濃度とバルク相のイオン濃度の差に大きな違いが生じなかったことになる。乾燥密度が低いほど濃度0.3Mの平衡膨潤圧率が低下した理由については、乾燥密度が低いほどモンモリロナイト含有量が減少し、水溶液濃度が高いほどバルク相のイオン濃度が上昇するため、相対的にスタック間中央部のイオン濃度に比べてバルク相のイオン濃度が高くなり、膨潤圧が小さくなったと考察する。 $Fe^{2+}$ 型化したベントナイトは $Ca^{2+}$ 型と同等の膨

潤性という既往の研究成果を踏まえれば、濃度0.3Mの鉄に富む環境では、乾燥密度が低いほど、蒸留水に比べて平衡膨潤圧が低下する可能性が高いといえる。一方で実験結果のバラツキを考慮すれば、濃度0.01Mが蒸留水の場合に比べて平衡膨潤圧が低下するとまではいえない。

#### 2) CuCl<sub>2</sub>水溶液の影響

図-5にCu0.01P(CuCl<sub>2</sub>の濃度0.01M), Cu0.005P(同0.005M)およびCu0.001P(同0.001M)について、平衡膨潤圧率と乾燥密度の関係を示す。CuCl<sub>2</sub>水溶液の平衡膨潤圧率は100%付近に分布し、蒸留水に比べて平衡膨潤圧が低下するとはいえない。

#### 4. おわりに

ベントナイトに塩化物水溶液を吸水させて膨潤圧試験を実施した結果、以下の結論が得られた。1)還元環境における $Fe^{2+}$ の影響について、CaCl<sub>2</sub>とFeCl<sub>2</sub>の水溶液の実験結果と既往の研究結果から、間接的ではあるが、濃度0.3Mの鉄に富む環境では、乾燥密度が低いほど蒸留水に比べて平衡膨潤圧が低下する可能性が高い。(図-3) 2)FeCl<sub>2</sub>の濃度0.01Mの水溶液とCuCl<sub>2</sub>の濃度0.001M~0.01Mの水溶液では、蒸留水に比較して平衡膨潤圧の低下は認められなかった。(図-3および図-5)

#### 参考文献

- 1)N.Kozai・Y.Adachi・S.Kawamura・K.Inada・T.Kozai・S.Sato・H.Ohashi・T.Ohnuki・T.Banba:Characterization of Fe-montmorillonite:A simulant of buffer materials accommodating overpack corrosion product, Jour. of Nuclear Science and Technology, Vol.38, No.12, pp.1141-1143, December 2001.
- 2) 新納 格, 井上博之, 井上俊, 掛水颯太: 金属腐食で溶出するイオンがベントナイトの膨潤圧に与える影響, Kansai Geo-Symposium2017地下水地盤環境・防災・計測技術に関するシポジウム論文集, 1-3, pp.24-27, 平成29年11月.