

日本原子力学会
第17回中国・四国支部研究発表会
2023年度第2回講演会

プログラム・要旨集

2023年（令和5年）12月9日
広島県健康福祉センター

日本原子力学会 中国・四国支部

(1)

相対湿度法(RH法)によるCa型モンモリロナイト中の水に関する熱力学データの測定

○市川航輔¹⁾、佐藤治夫¹⁾

1) 岡山大・院・自然科学

1. 緒言

原子力発電所や再処理工場などにおいては、様々な種類や形態の放射性廃棄物が発生する。放射性廃棄物のうち、高レベル放射性廃棄物は、300m 以深の地中に坑道を掘削し、人工バリアを設置して埋設処分(地層処分)される。人工バリアは、内側から、廃棄体、オーバーパック(金属容器)、緩衝材で構成される。本研究では地層処分における人工バリア要素の一つである緩衝材(圧縮ペントナイト)の主成分であるモンモリロナイトを対象とした実験・解析を行った。緩衝材は、岩盤からの地下水の浸透により膨潤応力が発生し、その特性は層間中陽イオンの種類により異なる。Ca型モンモリロナイトの力学的データは、あまり報告されておらず、Ca型モンモリロナイト中の水の熱力学データもほとんどない。本研究では、相対湿度(RH)と温度を測定することで、Ca型モンモリロナイト中の水の熱力学データ(水の活量とGibbsの自由エネルギー)を取得すると共に、熱力学モデル^[1]に基づいてペントナイトの膨潤応力を算出し、実測データ^[2,3]と比較検討した。

2. 実験

Ca型モンモリロナイトは、クニピア F(Na型モンモリロナイト含有率99%、クニミネ工業製)の層間中陽イオンをすべてCaに置換し、予め可溶性塩類を除去して得た。実験は、温度を約25°Cに設定した恒温槽内で行った。

2-1. 水の吸着実験

ペントナイト粉末を乾燥させた後、各2.00gを秤量瓶に入れ、ポリカーボネート製の真空容器内でゆっくりと水蒸気を吸着させた。容器内には、RHと温度を測定するためのセンサも挿入した。真空容器内の圧力はゲージ圧で約-95 kPaであった。RH、温度、ペントナイトの質量は約24時間ごとに測定し、含水状況を確認した。

2-2. 相対湿度法(RH法)による水の蒸気圧測定

蒸気圧測定は、RHセンサと温度センサが挿入されたアクリル製の密閉容器あるいはポリカーボネート製の真空容器内にペントナイトの入った秤量瓶を入れ、25°Cの恒温槽内で行った。約24時間ごとに密閉容器内のRHと温度を測定し、秤量瓶の重量を測定して含水比を求めた。真空容器内でしばらく吸引し、含水比を下げた後、密閉容器と真空容器に戻し、蒸気圧を測定した。この操作を、含水比をパラメータに約24時間後ごとに繰り返した。

3. 結果及び考察

RHは水の吸着実験開始後約24時間後には100%となり、含水比は約40%で飽和した。蒸気圧測定においては、含水比が約25%以下の領域で含水比の減少に伴い水の活量は低下し、含水比が約12%で水の活量は約0.2、相対部分モルGibbsの自由エネルギーは約-4 kJ/molとなった。図1に熱力学モデル^[1]に基づいて計算した膨潤応力と実測データのモンモリロナイト部分密度依存性を示す。膨潤応力の解析値はモンモリロナイト部分密度が約2.0Mg/m³近傍で最大約200MPaとなり、モンモリロナイト部分密度が低下するに従って減少し、モンモリロナイト部分密度が約1.4Mg/m³近傍で約10MPaの値をとることが熱力学モデルにより示された。

参考文献

- [1] 佐藤治夫, 地層処分における人工バリアとしての緩衝材の膨潤と熱力学, 原子力バックエンド研究, Vol27, No.2, pp.105-114 (2020).
- [2] 原子力機構, 緩衝材基本特性データベース, <https://bufferdb.jaea.go.jp/bmdb/>, 最終アクセス 6/27 (2023).
- [3] 前田宗弘ら, カルシウム型化及びカルシウム型ペントナイトの基本特性—膨潤圧, 透水係数, 一軸圧縮強度及び弾性係数—, PNC TN8410 98-021 (1998).

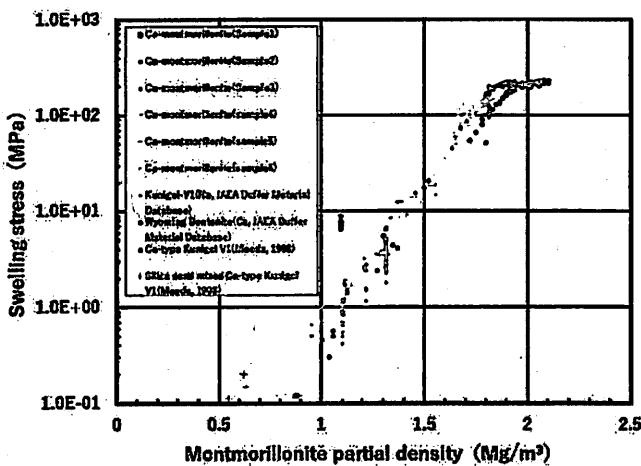


図1 Ca型モンモリロナイト部分密度と膨潤応力の関係

相対湿度法(RH法)によるCa型モンモリロナイト中の水に関する熱力学データの測定

○市川航輔¹, 佐藤治夫¹
¹岡山大・院・自然科学

構成

- 背景と目的
- 熱力学モデルについて
- 相対湿度(RH)と熱力学パラメータとの関係
- 相対湿度法(RH法)による熱力学データ測定
- 実験結果
- まとめ・課題

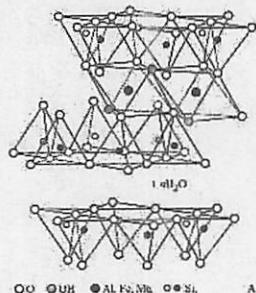
背景と目的



- 地層処分とは高レベル放射性廃棄物を300m以深の地中に坑道を掘削し、人工バリアを設置して埋設処分する処分方法である。
- 日本は高レベル放射性廃棄物の地層処分を計画している。地層処分では、人工バリアと天然バリアからなる多重バリアシステムを採用している。
- 人工バリアは、ガラス固化体、オーバーパック、緩衝材で構成されている。

経済産業省資源エネルギー庁、放射性廃棄物の適切な処分実現に向けて
https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/radiotekyo/final_disposal.html 最終アクセス11/20(2023)

背景と目的

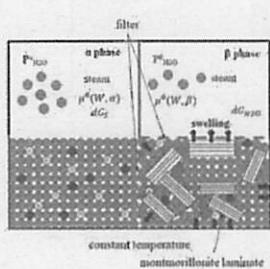


- 地層処分における人工バリアを構成する要素の一つである緩衝材は、周囲の岩盤からの地下水の侵入により膨潤応力（膨潤圧）を受ける。
- 緩衝材には、当初、Na型モンモリロナイトを主成分とするNa型ベントナイトが用いられるが、設置後、地下水成分との長期的な反応により、Ca型ベントナイトに変化する場合がある。
- 本発表では、取得したCa型モンモリロナイト中の水の熱力学データおよび熱力学モデルを用いて算出した膨潤応力を実測データとの比較検討を行った結果について述べる。

- モル比成り ⇌ ベクトル

熱力学モデルについて

任意の濃度の溶液(α 相)とベントナイト(β 相)がフィルターを介して接触し、両相が平衡状態にある時の水の化学ボテンシャルバランスの概念



フィルターを介して α 相から β 相へ水溶液が浸潤し、両相が平衡である時、両相間の化学ボテンシャル(μ^0)は等しい。

$$\mu^0(W, \alpha) = \mu^0(W, \beta) \quad (1)$$

この系において、両相が平衡状態になった時の両相間の水のGibbsの自由エネルギーの差(dG)が膨潤エネルギーとして作用する。

dG は、浸潤平衡後の α 相の水の相対部分モルGibbsの自由エネルギーを dG_{α} 、 β 相のそれを dG_{H2O} として以下のように求められる。

$$dG = dG_{\alpha} - dG_{H2O} \quad (2)$$

熱力学モデルについて

標準状態において、ベントナイト相(β 相)に水溶液(α 相)が浸潤し平衡になった時の両相における水の化学ボテンシャル(μ^0)

$$\mu^0(W, \alpha) = RT \ln \left(\frac{P_{H2O}^{\beta}}{P_{H2O}^{\alpha}} \right) \quad (3)$$

$$\mu^0(W, \beta) = RT \ln \left(\frac{P_{H2O}^{\beta}}{P_{H2O}^{\alpha}} \right) + \int_{P_{ext}^{\alpha}}^{P_{ext}^{\beta}} V_w dP \quad (4)$$

平衡状態での両相間の水の化学ボテンシャルは等しい。

$$RT \ln \left(\frac{P_{H2O}^{\beta}}{P_{H2O}^{\alpha}} \right) + \int_{P_{ext}^{\alpha}}^{P_{ext}^{\beta}} V_w dP = RT \ln \left(\frac{P_{H2O}^{\beta}}{P_{H2O}^{\alpha}} \right) \quad (5)$$

膨潤応力(dP_{ext})と両相間の水の自由エネルギー変化($dG = dG_{\alpha} - dG_{H2O}$)との関係

$$dP_{ext} = \frac{RT}{V_w} \ln \left(\frac{P_{H2O}^{\beta}}{P_{H2O}^{\alpha}} \right) - \frac{RT}{V_w} \ln \left(\frac{P_{H2O}^{\beta}}{P_{H2O}^{\alpha}} \right) = \frac{dG_{\alpha} - dG_{H2O}}{V_w} \quad (6)$$

dP_{ext} : 膨潤応力(Pa)
 V_w : 25°Cでの水のモル体積
(18.0686cm³/mol)

P_{H2O}^{α} : 25°Cでの α 相中の水の蒸気圧(Pa)

P_{H2O}^{β} : 25°Cでの β 相中の水の蒸気圧(Pa)

R : ガス定数(8.314J/mol/K)

T : 絶対温度(273.15+t(°C), K)

・Ca型は
・含水へも

✓ 相対湿度(RH)と熱力学パラメータとの関係

水の活量

$$a_{H2O}^0 = \frac{P_{H2O}^\beta}{P_{H2O}} \quad (7)$$

RHと相対部分モルGibbsの自由エネルギーとの関係

$$dG_{H2O}^0 = RT \ln \left(\frac{RH}{100} \right) \quad (10)$$

相対部分モルGibbsの自由エネルギー

$$dG_{H2O}^0 = RT \ln \left(\frac{P_{H2O}^\beta}{P_{H2O}^0} \right) = RT \ln \left(a_{H2O}^0 \right) \quad (8)$$

a_{H2O}^0 : 水の活量

dG_{H2O}^0 : 相対部分モルGibbsの自由エネルギー

P_{H2O}^β : 25°Cでの β 相中の水の蒸気圧

P_{H2O}^0 : 25°Cでの純水の飽和蒸気圧(3.168kPa)

RH: 25°Cでの相対湿度(%)

R: ガス定数(8.314J/mol/K)

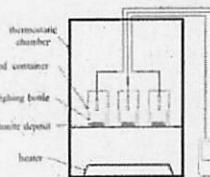
T: 絶対温度(273.15+t°C, K)

RHと水の活量との関係

$$a_{H2O}^0 = \frac{RH}{100} \quad (9)$$

✓ 相対湿度法(RH法)による熱力学データ測定

基本的な測定手順



- ① Ca型モンモリロナイトを水により飽和させた後、RHセンサ、温度センサ、ペントナイトを入れた秤量瓶を挿入した密閉容器を25°Cの恒温槽内に静置する。

- ② RH/温度測定(25°C、約24時間毎に測定)

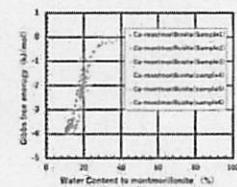
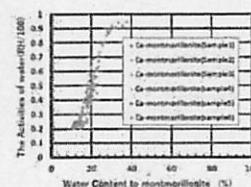
- ③ 試料の取り出し・含水重量測定

- ④ 含水比を下げるための真空引き

- ⑤ ②～④の手順を繰り返す。

参考文献: 相対湿度法による標準状態及び圧力開放系におけるNa型ベントナイト中の水の熱力学データの測定, 原子力学会「2022秋の大會」(茨城大) 3C12

実験結果

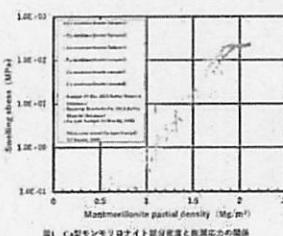


モンモリロナイト中の水の活量(左図)と相対部分モルGibbsの自由エネルギー(右図)にモンモリロナイトに対する含水比との関係

$$\text{含水比(%)} = \left(\frac{\text{水分重量}}{\text{モンモリロナイト質量}} \right) \times 100$$

- Ca型モンモリロナイトの水の活量は、含水比10%程度で、約0.2であった。
- Ca型モンモリロナイトの相対部分モルGibbsの自由エネルギーは、含水比10%程度で約-4.0であった。

実験結果



JAEA, 建築材基本特性データベース, <https://hufftech.jaea.go.jp/huffch/>, 最終アクセス6/27(2023)
前田宗弘ら、カルシウム型化及びカルシウム交換ベントナイトの基本特性－膨脹圧、透水係数、一軸圧縮強度及び弹性係数－、PNC TN8410-98-021(1998)

- 热力学モデルは、モンモリロナイト部分密度が2.0Mg/m³前後の場合、Ca型モンモリロナイトの膨潤応力が最大約200MPaとなり、モンモリロナイト部分密度が約1.4Mg/m³前後の場合、約10MPaの値をとることが示された。

- モンモリロナイト部分密度が1.5Mg/m³以下(含水率が高く、水の活量がほぼ1の場合)のCa型モンモリロナイトの膨潤応力に関するデータが少ないため、より精密な測定も含めた解析を行う予定である。

まとめ・課題

- Ca型モンモリロナイト中の水の熱力学データを測定し、熱力学モデルにより膨潤応力を解析すると共に、実測データとの比較検討した。
- 热力学モデルは、モンモリロナイト部分密度が2.0Mg/m³前後のとき、Ca型モンモリロナイトの膨潤応力が最大約200MPaとなり、モンモリロナイト部分密度が約1.4Mg/m³前後の場合、約10MPaの値をとることが示された。
- 水の活量と相対部分モルGibbsの自由エネルギーは、含水比が約25%以下の領域では、含水比の減少と共に減少した。
- Ca型モンモリロナイト中の水の熱力学データはまだ不足しており、より精密な測定を含む解析を行う予定である。
- 膨潤応力への温度の影響に関する熱力学データも取得する。

ご清聴ありがとうございました。

謝辞

- 本研究は、日本学术振興会科学研究助成金（No.20K05383）、ウエスコ
学術振興財団研究活動助成事業、中国電力技術研究財団試験研究助成に
より実施した。資金援助をしていただいた各機関に感謝する。

（著者名）
（著者名）