地層処分における緩衝材の膨潤応力に及ぼす温度の影響に関する熱力学理論に基づく考察

Consideration based on Thermodynamic Theory on Effect of Temperature on Swelling Stress of Buffer Material in Geological Disposal

*佐藤 治夫[1]
[1]岡山大学

ベントナイトの膨潤応力に及ぼす温度の影響について、熱力学理論に基づいてモデルを構築すると共に、層間水の蒸気圧に基づいて温度の影響について考察した。温度の影響は、モンモリロナイト部分密度に依存した。

キーワード：地層処分，緩衝材，ベントナイト，膨潤応力，温度依存，熱力学

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアを構成する緩衝材は、ガラス固化体からの崩壊熱により温度上昇の影響を受ける。また、周辺岩盤からは地下水が侵入し、緩衝材中では温度分布の影響に加えて水分分布の形成により膨潤応力分布が発生する。更に、膨潤応力は水質の影響も受けることから、緩衝材中では長期亘り、熱(T)−水(H)−応力(M)−化学(C)が複合する。これらの内、膨潤応力について、これまで、多くの研究が行われているが、温度の影響については、例えば、緩衝材基本特性データベース[1]に基づけば、Na 型ベントナイトの膨潤応力は、温度上昇に伴って低下する傾向である。また、Pusch ら[2]は、増加した場合と低下した場合があることを報告しており、Villar ら[3]は、FEBEX ベントナイトの膨潤応力が温度上昇に伴い低下したと報告している一方、その逆の報告[4, 5]もあり、必ずしも議論が十分とは言えない。本研究では、特に緩衝材の膨潤応力に及ぼす温度の影響について、熱力学理論に基づいて考察すると共に、モデルについても検討した。

2. 熱力学理論に基づく膨潤応力の温度影響に関するモデルと温度影響に関する考察

著者らは、これまでの研究で、標準状態($T = T_0$)における熱力学モデルを提案した[6]。既存のモデルでは、含水比をパラメータに蒸気圧法により測定されたモンモリロナイト層間水の活量から、相対部分モル Gibbs の自由エネルギーを求め、外部接触水の自由エネルギーとの差に基づいて膨潤応力を求めた。水蒸気を理想気体とした場合、蒸気圧の温度変化に対しては、以下の Clausius-Clapeyron の式が適用できる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P dH_v(s)}{RT^2} \tag{1}$$

P: 水の蒸気圧，T: 絶対温度，R: ガス定数(8.314462618J/mol/K)，$dH_v(s)$: 水の蒸発のエンタルピー

(1)式について、純水とベントナイトが接触する系に適用した。標準状態($T = T_0$)及び任意の温度($T = T$)におけるベントナイト中の水の蒸気圧をそれぞれ P_0^β，P^β とすると、任意の温度に対する膨潤応力 dP_{ext} は、従来のモデルを適用することで、次式から求めることができる。

$$dP_{ext} = \frac{\left(dH_v^0(H_2O) - dH_v(s)\right)}{V_w}\left(\frac{T}{T_0} - 1\right) - \frac{RT}{V_w}\ln\left(\frac{P_0^\beta}{P^0}\right) = \frac{dH_{H2O}}{V_w}\left(\frac{T}{T_0} - 1\right) - \frac{RT}{V_w}\ln\left(\frac{P_0^\beta}{P^0}\right) \tag{2}$$

$dH_v^0(H_2O)$: 純水の蒸発のエンタルピー，dH_{H2O}: 相対部分モルエンタルピー，V_w: 水のモル体積(18.0686 cm^3/mol, 298.15K)，P^0: 標準状態における純水の飽和蒸気圧(3.168kPa, 298.15K)

(2)式からも明らかなように、膨潤応力に及ぼす温度の影響は dH_{H2O} に依存する。Na 型ベントナイトの dH_{H2O} は、鳥養ら[7]により含水比(文献では含水率から換算)をパラメータに報告されており、概ね 20wt.%以下の 2 層水和以下の領域で負の値となり、それ以上の領域では概ね 0 であった。これは、モンモリロナイト部分密度で約 1.75Mg/m^3 以上の領域では温度上昇に伴い膨潤応力は低下し、それ以下の密度領域では殆ど変化しないことを意味する。また、水の活量が低下し始める含水比約 45wt.%以下を仮定しても、モンモリロナイト部分密度で約 1.2Mg/m^3 以下の領域では温度上昇に伴い膨潤応力は殆ど変化しないことも示している。これらの結果から、膨潤応力に及ぼす温度の影響は、モンモリロナイト部分密度が比較的高い領域で温度上昇に伴い低下し、密度が低い領域では殆ど変化しないことが分かった。発表では、新たに得られた層間水の蒸気圧を加えて議論する。

※ 本研究は、日本学術振興会科学研究補助金（20K05383）による成果の一部である。

参考文献

[1] 原子力機構：緩衝材基本特性データベース "https:bufferdb.jaea.go.jp/bmsb/". [2] R. Pusch et al.: SKB Technical Report 90-43 (1990). [3] M. V. Villar *et al.*: Appl. Clay Sci. 26, pp.337-350 (2004). [4] 武藤ら：原子力学会 2018 年秋の大会, 2F06 (2018). [5] B. Akinwunmi *et al.*: Chemical Physics, Vol.516, pp.177-181 (2019). [6] H. Sato: ICONE15, ICONE15-10207 (2007). [7] Y. Torikai *et al.*: Nucl. Technol. 115, pp.73-80 (1996).

*Haruo Sato[1]
[1]Okayama Univ.