

【小特集】

圧縮ベントナイト中の水素ガス挙動



棚井 憲治

東海事業所 環境技術開発部

資料番号：102-3

Study of Gas Migration Behaviour in Bentonite Clay

Kenji TANAI

Waste Technology Development Division, Tokai Works

人工バリアの一つである炭素鋼オーバーバックが地下深部の還元性環境下において腐食することにより発生する水素ガスは、緩衝材の構造力学的安定性に影響を及ぼす可能性がある。そこで、水素ガス発生の影響を定量的に評価するため、ガス移行試験装置を用い、飽和膨潤状態におけるベントナイトの破過圧力やガス有効浸透率の取得および破過圧力と膨潤圧との関係等について検討を行った。その結果得られた主な結論は、以下のとおりである。

- ・ガス有効浸透率は、 $10^{-18} \sim 10^{-21} \text{ m}^2$ の範囲であった。
- ・破過圧力は、概ねベントナイトのもつ膨潤圧程度の圧力となることが分かった。
- ・繰り返し試験により一回目と二回目の破過圧力が同程度の圧力であったことから、ガスの移行によって生成された経路は、ベントナイトの自己シール性によって修復されるものと考えられる。これらの現状の知見から、水素ガスの発生による緩衝材の構造力学的安定性への影響は少ないものと推測される。

Carbon steel is a candidate for the overpack materials of geological disposal of high-level waste in Japan. The corrosion of the carbon steel overpack in aqueous solution under anoxic conditions will be accompanied by the generation of hydrogen gas, which may affect hydrological and mechanical conditions of bentonite buffer. To evaluate the consequences of gas generation on radioactive waste repository in deep underground, it is necessary to develop a gas migration model for bentonite buffer material based on the information obtained from experiments.

In this study, gas migration experiments in saturated states were carried out to clarify the fundamental gas migration characteristics in bentonite.

Saturated experiments which may simulate the gas migration phenomenon in a repository were carried out to obtain breakthrough pressure and relationship between breakthrough pressure and swelling pressures of Kunigel V1 at the saturation state. And the reproducibility of the breakthrough pressure was examined for some specimens.

The breakthrough pressure was almost the same as swelling pressure for Kunigel V1. As to the reproducibility of breakthrough pressure, it was observed that first and second breakthrough pressures were the same for Kunigel V1 specimen with the dry density of 1.7 and 1.8 g/cm³.

キーワード

ガス移行、ガス浸透率、破過圧力、膨潤圧、ベントナイト

Gas Migration, Gas Permeability, Breakthrough Pressure, Swelling Pressure, Bentonite

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分でも重視すべき点は、放射性物質が地下水を介して人間とその生活圏に影響を及ぼす可能性に関する安全確保である。

そこで、安定な地層（天然バリア）ならびに地

下水による核種への影響と核種の溶出・移行を防ぐ観点から有効と考えられる人工的な安全防護機能（人工バリア）を様々な組み合わせ、多重バリアシステムを構築することにより安全確保を図ることが地層処分の基本的な考え方である。

この場合、人工バリアはガラス固化体、オー

オーバーバックおよび緩衝材という三つの層によって構成されている。

このような人工バリアの一つである炭素鋼オーバーバックは、地下深部の還元性環境下において腐食することにより水素ガスを発生する。このガスは、オーバーバックの外側に位置する緩衝材間隙中の水を排出しつつ緩衝材内に侵入し、最終的には周辺岩盤へと移行すると考えられる。

この時、緩衝材の透気性が小さい場合、炭素鋼オーバーバックと緩衝材間にガスが蓄積されることになる。このガスの蓄積による応力の発生は、緩衝材の応力緩和性（ガス圧力によって生じる歪み等の緩和）により緩和されることが期待されるが、その圧力によっては緩衝材の構造を変化させそれらが有する物質移動特性やエアフィールド（人工バリアおよび人工バリアが設置されることによって、影響を受けると考えられる周辺範囲の地層のこと）内の地下水流動を変化させることにより、性能評価上有意な影響を及ぼすことが想定される。

そこで、炭素鋼オーバーバックの腐食による水素ガス発生の影響を定量的に評価するためには、緩衝材の透気メカニズムに係わる現象の解明が必要となる。

緩衝材中のガス移行に関する研究例としては、R. Pusch^{1),2)}らの行った試験例があるが、我が国においては緩衝材の候補材料であるベントナイト単一材料について、ガス移行特性を取り扱った研究は行われていない。

本稿では、このような背景からガス発生速度と溶存水素ガスの拡散移行速度を概略的に評価するとともに、緩衝材の候補材料となっているベントナイト（クニゲルVI）を用いて行ったガス移行試験の成果を報告する。

また、ガス移行モデルの開発および今後の試験計画について概説する。

2. 水素ガスの蓄積・拡散移行評価

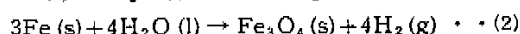
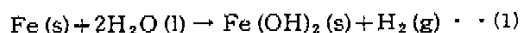
炭素鋼オーバーバックの腐食に伴って発生する水素ガスの発生速度と溶解した水素ガスの緩衝材間隙水中における拡散移行速度を概算し、ガスの蓄積可能性について概略的な評価を行った。

なお、これらの評価を行う上で必要となる廃棄物処分の形態およびオーバーバックの寸法については、「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—」より以下のように設定した。

①処分形態：坑道横置方式

②オーバーバック寸法：直径1.04m×高さ1.95m

炭素鋼オーバーバックの腐食反応式については、水の還元による腐食で生じる腐食生成物が $\text{Fe}(\text{OH})_2$ か Fe_3O_4 かによって以下のように異なる³⁾。



ここでは、鉄1モル当たりの水素発生量が多くなり、計算上保守的となる(2)式を用いた。

また、腐食速度については、経過年数および腐食の不均一化等により異なるが、ここではこれらを考慮せず、水の還元による腐食における平均腐食速度である0.01mm/yとした⁴⁾。

炭素鋼オーバーバックの腐食による水素ガスの発生速度は、上記の条件に基づき以下のような計算から0.27Nm³/yと推算される。

$$6.37[\text{m}^2] \text{ (オーバーバックの表面積)} \times 10^{-5} [\text{m/y}] \text{ (腐食速度)} \times 7.8 \times 10^6 [\text{g/m}^3] \text{ (鉄の密度)} / 55.9 [\text{g/mol}] \text{ (鉄の分子量)} = 11.85 [\text{mol/y}]$$

$$11.85 [\text{mol/y}] \times 2.4 [\text{l/mol}] / 1000 [\text{l/m}^3] = 0.27 [\text{Nm}^3/\text{y}]$$

次いで、溶存水素ガスの拡散速度については、Henryの法則から地下応力条件をパラメータとして推算を行った。

計算モデルについては、円筒座標系一次元モデルとし、半径方向へのガス拡散移行を扱い、軸方向への拡散は考慮しないものとした。また、緩衝材外側濃度をゼロと仮定した（図1）。

なお、計算に使用するパラメータは、以下のよう設定した。

①拡散係数⁵⁾： $10^{-11} [\text{m}^2/\text{s}]$

②水素ガスの水に対する溶解度⁶⁾：0.016Nm³/m³

③緩衝材内側の濃度：0.8Nm³/m³ (50℃、5MPa)
1.6Nm³/m³ (50℃、10MPa)
2.4Nm³/m³ (50℃、15MPa)
3.2Nm³/m³ (50℃、20MPa)
4.0Nm³/m³ (50℃、25MPa)
4.8Nm³/m³ (50℃、30MPa)

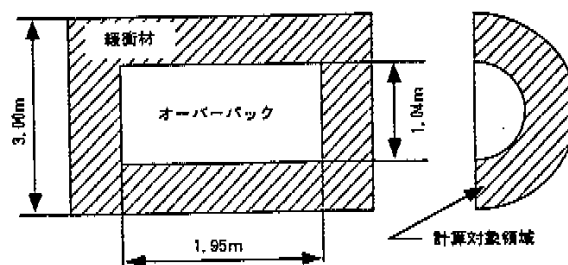


図1 計算モデル図

使用する計算式は定常状態での解析解として、以下のとおり与えられる⁵⁾。

$$q = 2\pi D (C_1 - C_2) / \log(b/a) \cdots \cdots (3)$$

ここで、

q : 単位長さ当たりの流量

D : 拡散係数

C_1 : 緩衝材内側の溶存濃度

C_2 : 緩衝材外側の濃度条件 ($= 0$)

b : オーバーバック中心から緩衝材外側までの距離 ($= 1.5\text{m}$)

a : オーバーバックの半径 ($= 0.52\text{m}$)

緩衝材内側の溶存濃度をパラメータとして、(3)式で求めた単位長さ当たりの流量から得られる溶存水素ガスの拡散移行速度は、地下応力条件を30 MPaとした場合、 $0.018\text{Nm}^3/\text{y}$ となる。

このような一連の計算結果から、炭素鋼オーバーバックの腐食による水素ガスの発生速度 ($0.27\text{Nm}^3/\text{y}$) に比して溶存水素ガスの拡散移行速度 ($0.018\text{Nm}^3/\text{y}$) が二桁ほど小さくなることから、オーバーバックと緩衝材間にガスが蓄積されるものと推測される。

3. 緩衝材中のガス移行評価

炭素鋼オーバーバックの腐食により発生する水素ガスの影響を定量的に評価するためには、緩衝材中の水素ガス移行シナリオを想定し、各想定シナリオにおいて必要な評価項目を整理しておくことが必要である。そこで、図2にそれらを整理する。

また、これらの現象には、地下応力条件および地下水圧等の影響も考慮する必要がある。

以下では、上記の評価項目のうち、破過圧力、透気経路の修復性および再現性等について行った試験結果を報告する。

3.1 試験装置の概要

ガス移行試験において使用した試験装置を図3に示す。本装置は、(1)ガスボンベ、(2)ガス流量計、(3)圧力計、(4)試験容器、(5)気泡流量計および(6)データロガーから構成されている。

減圧弁により所定の圧力とした水素ガスは、圧力計を介して試験容器内に供給される。試験試料を透気した水素ガスは、気泡流量計をとり最終的に屋外へ放出される。

また、試験容器上部に設置されているロードセルは、ベントナイトの膨潤圧の測定に使用する。

圧力計、ガス流量計およびロードセルそれぞれ

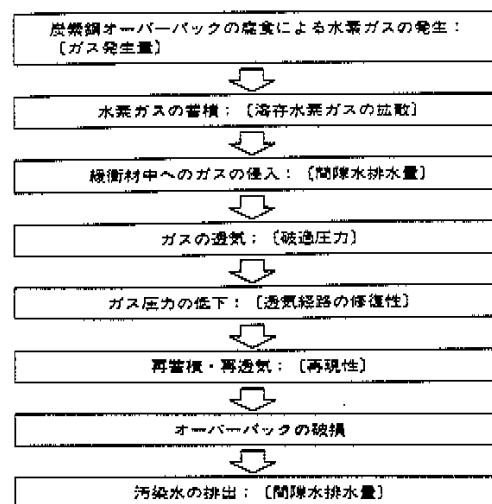


図2 ガス移行シナリオ

の出力値は、データロガーにて一定の間隔で記録紙に印字される。

試験容器の仕様を以下に示す。

- ①試験容器：φ125mm×H267mm
- ②試料寸法：φ50mm×H50mm (max.)
- ③ガス供給圧力：9.5MPa (max.)
- ④ロードセル：2 t
- ⑤気泡流量計：5、20、50cc

3.2 試験条件および手順

試験に際しては、オーバーバックの腐食によりガスが発生する時点での緩衝材は、地下水の浸潤により飽和膨潤状態にあると考えられることから、これらの試験は圧縮ベントナイト試料を飽和させた状態で行った。

試験条件および測定項目は、以下のとおりである。

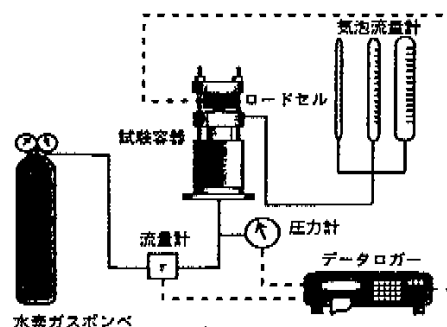


図3 試験装置概略図

〔試験条件〕

- ①乾燥密度：1.6、1.7および1.8g/cm³
- ②試料寸法：φ50mm×H10mm
- ③試験ガス：水素
- ④温度：室温

〔測定項目〕

- ①膨潤圧
- ②破過圧力
- ③透気流量

また、以下の手順で試験を行った。

- ①ベントナイト試料を容器に充てんするとともに、所定の乾燥密度となるように圧縮成型する。
- ②試料下面より給水するとともに、容器上部にセットしたロードセルにて膨潤圧の測定を開始する。
- ③膨潤圧の経時変化および給水量から試料の飽和を判断し、試料下面よりガスの供給を開始する。
- ④ガスの透気が認められるまで、一定期間ごとに徐々にガス圧力を上昇させる。
- ⑤ガスの透気が認められたのと同時に、気泡流量計で透気流量の測定を行う。また、その時点でのガス圧力を破過圧力とする。

3.3 試験結果および考察

ここでは、(1)膨潤圧、破過圧力およびガス有効浸透率の測定結果、(2)破過圧力と膨潤圧の関係および(3)ベントナイト中のガス移行経路の修復性について報告する。

(1) 破過圧力およびガス有効浸透率の測定

乾燥密度1.6、1.7および1.8g/cm³を対象に行った試験より得られたガス圧力およびガス有効浸透率の経時変化を図4、図5および図6にそれぞれ示す。

なお、ガス有効浸透率については、(4)式により

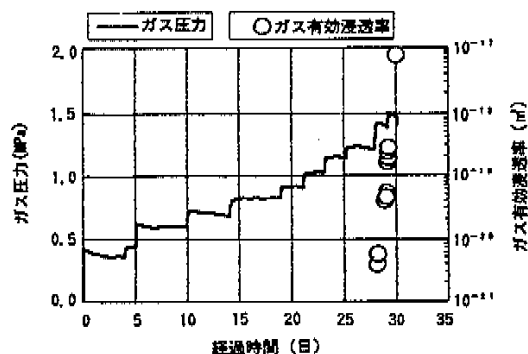


図4 乾燥密度1.6g/cm³の結果

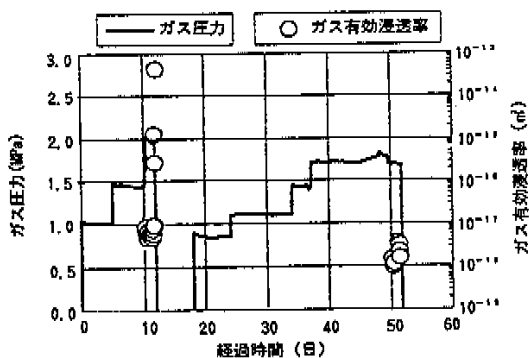


図5 乾燥密度1.7g/cm³の結果

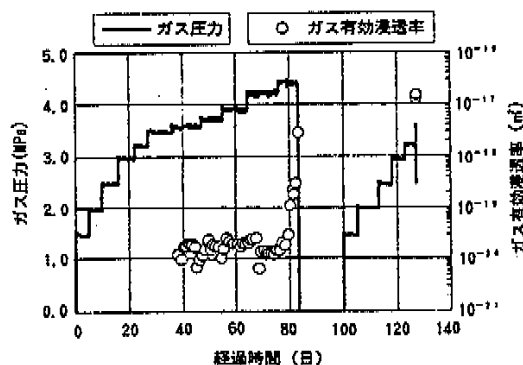


図6 乾燥密度1.8g/cm³の結果

算出した⁷⁾。

$$Kg = 2Q\mu PL/A(P_0^2 - P_1^2) \dots \dots \dots (4)$$

ここで、

Kg : ガス有効浸透率

Q : 透気流量

μ : ガスの粘性係数

P : 大気圧

L : 試料の長さ

A : 試料の断面積

P_0 : 入口側のガス圧力

P_1 : 出口側のガス圧力

本試験で測定された平衡膨潤圧は、それぞれ約0.79MPa(1.6g/cm³)、約1.85MPa(1.7g/cm³)、約3.61MPa(1.8g/cm³)であり、今までに実施してきた膨潤試験結果とほぼ一致するものであった⁴⁾。

また、各乾燥密度における破過圧力およびガス有効浸透率を表1に示す。

ここで、破過圧力はガスの透気が生じた時点の圧力であり、ガス有効浸透率は、破過圧力下にお

表1 破過圧力・ガス有効浸透率の測定結果

乾燥密度	破過圧力	ガス有効浸透率
1.6g/cm ³	約 1.41MPa	約 4.55×10^{-11} m ²
1.7g/cm ³	約 1.64MPa	約 6.30×10^{-12} m ²
1.8g/cm ³	約 3.59MPa	約 1.50×10^{-10} m ²

いて得られたデータを平均化したものである。

ガス有効浸透率は、破過直後と約1日経過した時点とでは、同じ圧力条件下でも異なる値を示す傾向が見られる。これは、移行経路がガス圧力によって拡張されていることによるものと推測される。さらに、破過後も徐々にガス圧力を昇圧させていった結果、流量の大幅な増加が認められた。

この時の流れは、ガス圧力によってベントナイト試料の構造が変化し、流量の増加に繋がる有意な亀裂を生成したことによるものであると考えられる。

なお、乾燥密度1.7g/cm³および1.8g/cm³については、ガス移行経路の修復性および破過圧力の再現性の検討を行うため、繰り返し試験を行った。

この結果については後述する。

(2) 膨潤圧力と破過圧力との関係

ここでは、前述のデータを基に、膨潤圧と破過圧力との関係について、R. Puschらの結果を基に検討を行った結果について述べる。

R. Puschらは、MX-80ベントナイトを用いたガス移行試験の結果から、膨潤圧と破過圧力との関係を表2のように整理している。

すなわち、膨潤圧と破過圧力との比が1.0以下であるというものである。本試験の結果を表3および図7に示す。なお、図7に併記したR. Puschらの試験結果は、本試験との比較を容易にするため、本試験の測定範囲である4 MPaを上限として抜粋したものである。

本試験におけるクニゲルVIの破過圧力と膨潤圧力の比は約0.9～1.8であり、一部破過圧力が膨潤圧を上回る値が得られた。これは、R. Puschらの試験にも一部同様な結果が得られていることから

表2 膨潤圧 (Ps) と破過圧力 (Pc) との比 (R. Puschの結果²⁾)

乾燥密度	Pc/Ps	乾燥密度	Pc/Ps
2.08t/m ³	0.2	1.70t/m ³	2.0～4.0
2.02t/m ³	0.3	2.14t/m ³	0.5～0.6
1.88t/m ³	0.9	2.10t/m ³	0.4～0.5
1.92t/m ³	0.9	2.12t/m ³	0.5～0.7

表3 膨潤圧 (Ps) と破過圧力 (Pc) との比 (本試験結果)

乾燥密度	Pc/Ps
1.60t/m ³	1.78
1.70t/m ³	0.89
1.80t/m ³	0.99

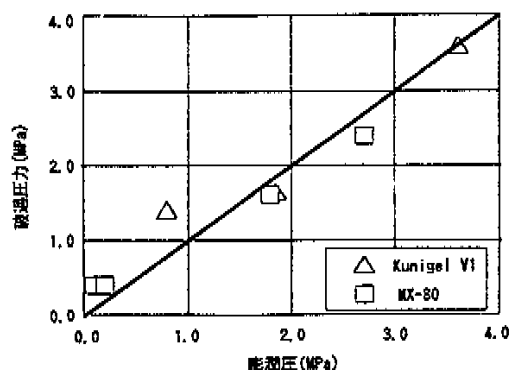


図7 膨潤圧と破過圧力との関係

判断して、測定上のバラツキであると推測される。

なお、これらの現状におけるデータと膨潤によるベントナイト中の空隙構造の変化を考慮すると、ベントナイト中のガス移行と膨潤圧とは何らかの相関性があり、ガスがベントナイトを透気するための破過圧力は概ね膨潤圧程度の圧力であると推定される。

これらの関係をより詳細に評価するためには、今後より多くのデータを蓄積することが必要である。

(3) ガス移行経路の修復性 (破過圧力の再現性)

緩衝材中のガス移行においては、ガスの蓄積と破過が繰り返される現象が予想される。

ここで考慮しなければならないのが、破過によって一度生成された移行経路がベントナイトの膨潤によって修復されるのかどうかであり、このことは破過圧力の再現性にも関連する。

そこで、これらの現象を評価するために繰り返し試験を行った。表4に繰り返し試験の結果を示す。

これらの結果から分かるように、一回目と二回目での破過圧力は、ほぼ同程度の圧力となってい

表4 繰り返し試験による破過圧力の結果

乾燥密度	一回目の破過圧力	二回目の破過圧力
1.7g/cm ³	1.64MPa	1.70MPa
1.8g/cm ³	3.59MPa	3.20MPa

ることから、破過によって一度生成された移行経路は、ベントナイトの膨潤性により修復されるものと考えられる。

本試験では、破過圧力の観点から整理したが、緩衝材の透水性にどのような影響を及ぼすのかについての検討や繰り返し数が3回あるいは4回となった場合の破過圧力の再現性の検討も今後行っていく必要がある。

4. ガス移行モデルの開発

ガス移行モデルの開発については、スイス(NAGRA)、スウェーデン(SKB)、フランス(ANDRA)、フィンランド(POSIVA)および日本(動燃事業団)の5カ国においてベントナイト緩衝材中のガス移行モデルの開発に関する国際共同研究(GAMBIT CLUB)を進めているところである。

本共同研究は、以下に示す四つのタスクから構成されている。

- ①既存の理論のレビューおよび改良
- ②解析モデルの開発
- ③解析モデルの検証
- ④解析モデルを適用した試験解析

なお、「解析モデルの検証」に際しては、英国地質調査所(BGS)におけるガス移行試験(SKBの委託研究)および動燃事業団におけるガス移行試験のデータ等に基づき行う計画である。

5. 今後の試験計画

今後のガス移行試験は、現状のベントナイト単一材料の透気特性の把握に加え、以下に示す四つの観点から試験を進める計画である。

- ①ベントナイト+ケイ砂混合材料の透気特性の把握
- ②ガス移行特性に与える寸法効果の把握
- ③人工バリア周辺岩盤の透気特性の把握
- ④ガスの移行特性に与える背圧および外力(拘束圧)の影響把握

これらの試験を追加実施することで、以下に示すような幅広い評価が可能となる。

- ①ケイ砂混合材料を対象とすることで緩衝材の材料設計に必要なデータが得られる。
- ②岩盤の透気特性、背圧および外力を考慮することで処分環境条件下におけるニアフィールド内のガス移行評価が可能となる。

なお、これらの試験を遂行するために、現状の設備に加え新たに既設装置の改良型と三軸透気試験装置の製作を行った。

6. おわりに

(1) 水素ガスの蓄積・移行の検討

現状における知見から炭素鋼オーバーパックの腐食によるガス発生速度と溶存水素ガスの拡散移行速度に関する概算を行った結果、溶存水素ガスの拡散効果によるガスの排出は期待できず、オーバーパックと緩衝材間にガス相の蓄積が予想された。

これについては、

- ①炭素鋼オーバーパックの腐食研究の進展に基づく腐食速度の見直し
 - ②水素ガス相の形成による炭素鋼オーバーパックの腐食の抑制効果
 - ③ベントナイト中における溶存水素ガスの拡散係数に関するデータの取得
- 等を行い、今後より詳細な検討を行っていく必要がある。

また、透気試験の結果によっては、ガスの放出を容易にするための材料設計あるいはシステム設計に関する検討を行う必要がある。

(2) ガス移行メカニズムの把握

今回の試験結果から、各乾燥密度における破過圧力、ガス有効浸透率といった基本的物性が取得された。また、破過圧力と膨潤圧の関係については、概ね膨潤圧程度の圧力で破過するとの見通しが得られた。

今後は、ベントナイト中のガス移行メカニズムをより詳細に把握するために、破過圧力および浸透率といったデータの取得を継続するとともに、ベントナイト間隙水がガス圧力によって排除され始める時点の初動圧や間隙水排水量に係わるデータの取得、さらには物性値のスケール効果について詳細な検討を行っていく必要がある。

ガス移行モデルの開発については、これらの研究成果を反映しつつ、国際共同研究においてモデルの開発および検証を進める予定である。

参考文献

- 1) R.Pusch, T.Forsberg: "Gas migration through bentonite clay", SKB TR 83-71, (1983).
- 2) R.Pusch, L.Ranhagen, et al.: "Gas migration through MX-80 bentonite", SKB TR 85-36, (1985).
- 3) L.Neretnieks: "Some aspects of the use of iron canisters in deep lying repositories for nuclear waste", NAGRA TR 85-35, (1985).
- 4) 動力炉・核燃料開発事業団: "高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—", PNC TN 1410 92-081, (1992).
- 5) R.S. Wikramaratna, M.Goodfield, et al.: "A preliminary assessment of gas migration from the copper/steel canister", AEA-D&W-0672, (1990).
- 6) 国立天文台編: "理科年表", p453, (1990).
- 7) 石油技術協会: "石油工業便覧", p504, (1983).