

JAERI-M

5779

放射性廃棄物セメント固化体の安全評価

1. セメント固化体からの ^{137}Cs の浸出

1974年7月

江村 悟・松鶴 秀夫・比佐 勇・関 晋

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

放射性廃棄物セメント固化体の安全評価

1. セメント固化体からの ^{137}Cs の浸出

日本原子力研究所 東海研究所 保健物理安全管理部

江村 哲・松鶴秀夫・比佐 勇・関 晋

(1974年6月28日)

放射性廃棄物セメント固化体の海洋処分にあたって、その安全性を評価するため、固化体から ^{137}Cs の環境水への浸出性を調べた。

浸出試験は、IAEAの暫定指針にもとづいて、BWRおよびPWRの模擬再生濃縮廃液—セメントペーストならびにモルタル固化体を用いて行なった。浸出比は、廃液—セメント比、廃液塩濃度、 ^{137}Cs 添加量、骨材添加量、浸出水の種類と温度、養生期間について求めた。

浸出試験結果をまとめると、

- (1) BWRの廃液に対しては、高炉C種セメント、PWRの廃液には普通ポルトランドセメントを用いることによって耐浸出性は向上した。
- (2) 一般IC、廃液—セメント比ならびに廃液塩濃度の減少によって浸出比は低くなった。
- (3) 浸出水温度が低い場合、養生期間が浸出性におよぼす影響は比較的大きい。
- (4) ゼオライトを添加することによって ^{137}Cs の浸出性は、著しく改善された。

Safety Assessment of the Radioactive Waste-Cement Composites.

I. Leaching of ^{137}Cs from Solidified Cement Blocks.

Satoru EMURA, Hideo MATSUZURU, Isamu HISA, and Susumu SEKI

Division of Health Physics and Safety, Tokai, JAERI

(Received June 28, 1974)

The leaching of ^{137}Cs from a solidified waste into the environmental water has been studied to evaluate the safety for sea disposal of the radioactive waste-cement composites. Leaching test was carried out following the method recommended by IAEA. The samples tested were prepared by incorporating simulated liquid wastes from BWR and/or PWR into the cement (portland or portland blast-furnace slag cement) with or without aggregates. The leaching ratio was measured as functions of Wa/C (the waste-cement ratio), concentration of salts (BWR; Na_2SO_4 , PWR; Na_3BO_3) and ^{137}Cs , content of aggregates, temperature of leachant, and setting time.

The results obtained can be summarized as follows;

(1) The leachability of ^{137}Cs is lowered by using p.b. slag cement for BWR's waste, and by portland cement for PWR's.

(2) The leaching ratio is lowered with decrease of both Wa/C and salt concentration.

(3) At low temperature, the setting period of cement affects significantly the leachability.

(4) The leachability of ^{137}Cs is lowered remarkably by addition of zeolite to the composites.

目 次

1. 緒 言	1
2. 浸出試験	3
2.1 試験方法	3
2.1.1 模擬濃縮廃液	3
2.1.1.1 BWR廃液の化学組成	3
2.1.1.2 PWR廃液の化学組成	3
2.1.1.3 放射性核種	4
2.1.2 固化体試料の作成	4
2.1.3 浸出水のサンプリングおよび交換	4
2.1.4 装置, 器具, セメント類および試薬	5
2.1.4.1 装置および器具	5
2.1.4.2 セメント類および試薬	5
2.2 試験結果の整理	7
2.2.1 拡散係数による整理法	7
2.2.2 浸出率による整理法	9
2.2.3 浸出比による整理法	9
2.2.4 BIKO式による整理法	9
2.3 試験結果	10
2.3.1 拡散係数による整理法の検討	10
2.3.2 廃液一セメント化	13
2.3.3 廃液塩濃度	16
2.3.4 セメントの種類	16
2.3.5 ^{137}Cs の添加量	20
2.3.6 浸出水の温度	23
2.3.7 浸出水の種類	23
2.3.8 固化体の養生期間	24
2.3.9 骨材の効果	26
2.3.10 浸出データと文献値との比較検討	31
3. ま と め	33
4. 文 献	35

1. 緒 言

放射性廃棄物を固体状に変換する基本目的は、人間生活環境への汚染の可能性を減すことである。汚染拡大のメカニズムは、固体化または包装した放射性廃棄物処分体と接触する環境水へ放射能が漏れることにある。このため、放射性廃棄物固化に関する研究では、放射能レベルを問わず、えられた固化体生成物の浸出性評価を含んでいる。

わが国では、原子力発電所から発生する低レベル廃棄物のうち、蒸発濃縮廃液などは、セメントや人工軽量砂と均一に練り混ぜ、200 l ドラム缶内で固化されている。このセメント均一固化体が処分体として、昭和52年頃、水深およそ5,000 m の深海に試験的海洋処分されることとなっている。このため、原子力委員会は「試験的海洋処分用低レベル放射性廃棄物のセメント固化体に関する暫定指針」をとりまとめたほか、現在、昭和50年度の総合評価に備え、セメント固化体の製造、品質管理および力学的挙動など作成技術の検討³⁾ならびに海洋投棄候補海域の事前調査⁴⁾を官民諸機関が進めている。原研では、試験的海洋処分用セメント均一固化体の総合評価の一環として、放射性核種の浸出性試験を分担しており、本報はその浸出試験結果の一部をとりまとめたものである。

これまで、国内外の諸機関において軽水型動力炉からの濃縮廃液、核燃料再処理からの廃液^{5)~7)}、研究施設からのスラッジなどを固化対象廃棄物^{9)~12)}としてセメント固化した固化体からの放射性核種の浸出試験が数多く行なわれている。

一般に、固化体の浸出性を評価するにあたっては、次の2点からとらえる必要がある。

(1) 固化体がいろいろな処分環境にさらされた場合における浸出特性ならびにその挙動（固有の浸出性）

(2) 異なった固化体間の耐浸出性の比較（相対的）

しかし、すでに報告されているセメント固化体の大部分のデータは、前述の項について部分的にしか満していない。これは、廃棄物、セメントおよび混和材の配合パライティが多いうえ、浸出率測定法の不統一ならびに浸出データの整理、表現法が多様であることから、単純に文献値を比較することが難しい状況にあった。1968年、IAEA¹³⁾は「固化体からの放射性核種の浸出性検定法についての暫定指針」などを提案した。

本報は、軽水型動力炉から生ずる再生濃縮廃液をとりあげ、模擬廃液—セメントペースト系ならびにセメントモルタル系均一固化体について、前述のIAEA暫定指針に従い、常圧浸出試験を行なった。放射性核種には、半減期が長く、浸出し易い1価のアルカリ金属、¹³⁷Csを選んだ。

本報の主要検討項目を次に示す。

1. 単軸圧縮強度300 Kg/cm²以上のセメントブロックについて、正常な状態下における¹³⁷Csの浸出特性
2. 想定される条件—例えば廃液濃度、廃液・セメント比、セメントの種類、浸出水の種類と温度、養生期間、添加骨材（人工軽量砂）—などにおける¹³⁷Csの浸出データ蓄積
3. ¹³⁷Csの耐浸出性改善

4. 浸出率データの整理、表現法についての新提案
5. 文献値との比較
6. IAEA暫定指針の検討

2. 浸出試験

2.1 試験方法

2.1.1 模擬濃縮廃液

2.1.1.1 BWR廃液の化学組成

BWRにおいて、固化対象となっている廃液は、

- (1) 脱塩器のイオン交換樹脂を再生した場合に生ずる廃液を濃縮器で蒸発濃縮した「再生濃縮廃液」

- (2) 床ドレン廃液を蒸発濃縮した「床ドレン濃縮廃液」である。

再生濃縮廃液の化学組成については、G.Eのデータにもとづいて計算された値¹⁵⁾があるが、その値は、大まかな目安としてとらえることはできるが、固化体の浸出実験にそのまま使用するには不十分である。しかし、BWRでは、イオン交換樹脂の再生に硫酸と水酸化ナトリウムを用いているので、濃縮廃液の主成分が硫酸ナトリウムであることは各BWRに共通している。この他、原子炉構造材の腐食によって生ずる可溶性硫酸塩および不溶性のクラッド、ケイ酸などが総計数%程度含まれている。濃縮前の再生廃液は、主成分である硫酸ナトリウムが、1~3%含まれており、これをpH 8~10に調整後、濃縮器で濃縮する。濃縮器の設計濃縮度は、25~30%であるといわれているが、実際には濃縮度を大きくとると除染係数の低下、濃縮廃液の放射能濃度の増加による固化プロセス時の放射線被曝および固化体表面線量率の増大などの理由から、再生濃縮廃液の塩濃度は、一般的に20%以下に抑えられている。また、濃縮廃液のpHは発電所によって巾があり、8~12となっている。

床ドレン濃縮廃液は、全固形分約0.1~2%の床ドレン廃液を約10%まで濃縮したもので、pH 10~12、硫酸ナトリウムおよそ1%，その他クラットなどが 5×10^4 ppm程度含まれている。

本研究では、模擬廃液として再生濃縮廃液をとりあげ、クラッド類は、主成分である硫酸ナトリウムに比べ少量であるので無視し、硫酸ナトリウム濃度5~20%の範囲でかえ、pHは8~9に調整したものを使用した。

2.1.1.2 PWR廃液の化学組成

PWRで、固化の対象となる廃液は、

- (1) イオン交換樹脂再生濃縮廃液

- (2) 床ドレン・機器ドレンなどの濃縮廃液

であり、ともに廃液pHは9~10である。両濃縮廃液の主成分は、ホウ酸として5~14%であるといわれているほか、25%程度の値の報告例もある。また、共存成分としては中和に使われた硫酸にもとづく硫酸ナトリウムが存在する。しかし、一般的にホウ酸濃度は12%以下と考えるのが妥当であるので、模擬廃液のホウ酸濃度を決めるにあたって、つぎのような予備実験を行なった。ホウ酸濃度2, 4, 6, 10および12%，ならびにpH 1~2の廃液を用いて廃液ーセメント比3.3~4.2の範囲でセメント固化体を作成したところ、高炉C種セメントでは、いずれのホウ酸濃度の場合も固化体はきわめて脆弱となつた。また、ポルトランドセ

トではホウ酸濃度が4～12%では脆弱な固化体しか得られなかつたが、2%の場合には、良好な固化体がえられた。そこで模擬廃液のホウ酸濃度およびpHはそれぞれ2%，12とした。

2.1.1.3 放射性核種

濃縮廃液に含まれる放射性核種は、腐食生成物の放射化した⁶⁰Co, ⁵⁸Co, ⁵¹Cr, ⁵⁹Fe, ⁵⁴Mn, ^{110m}Agなどおよび燃料破損からの核分裂生成物である⁹⁰Sr, ⁸⁹Sr, ¹³¹I, ¹³³I, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ¹⁴⁰Baなどがあげられる。これらの放射性核種の内、固化体からの浸出性評価に重要なものは、半減期が比較的長い⁶⁰Co, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Csである。

本研究では、各種固化体から浸出しやすい¹³⁷Csを放射性核種として選び、検討を行なつた。¹³⁷Csの添加量については、原子力安全研究協会の報告⁵⁾ならびに浸出液の放射能測定時の感度や精度などを考慮して、固化体試料1個当たりの比放射能が30～150 μCiとなるようにした。

2.1.2 固化体試料の作成

浸出試験に用いる供試体は、IAEAが提案した「固化体からの放射性核種の浸出性検定試験法についての暫定指針」¹³⁾にもとづいて、直径4.5 cm, 高さ4.4 cmの円柱状固化体とした。

Table 1 Dimensions of specimen

Size	4.5 φ×4.4 cm
Volume	70 cm ³
Surface area	94 cm ²
Leachant volume	750 cm ³

供試体の作成にあたつては、混合物のコンシスティンシー、単軸強度などをJIS法にもとづき、予備実験で検討した。長期浸漬に耐え、かつ正常状態下の浸出評価を行なうため、単軸強度が少なくとも300Kg/cm²以上の配合のものを選んだ。

模擬廃液と固化材(セメントもしくはセメントと骨材の混合物)を廃液-セメント比(Wa/C)30～60%の範囲で均一に練り混ぜた。このペーストを前述のIAEAサイズのアクリル製円筒状型ワクにポイドができないように流し込み、アクリル製板で上部にふたをした。

IAEAの暫定指針だけ、固化体の養生期間は7日間となっているが、放射性核種の浸出性は、セメント固化体の養生期間の影響を受けることが知られているので、本試験では標準の養生期間を7日間としたほか、養生期間による浸出性の影響を調べるために、30～100日間の養生を行なつたものを作成した。なお、養生は空气中で行なつた。

2.1.3 浸出水のサンプリングおよび交換

型ワクをはずしたセメント固化体をイオン交換脱塩水^{*}または人工海水750 mlの入ったメタクリル製容器に浸漬し、この容器を恒温水槽に入れ2℃または25°Cに保持した。使用した人工海水の組成をTable 2に示した。サンプリング頻度は、次のとおり

- (1) 最初の1週間： 毎日定時に1回
- (2) 第2～第9週までの8週間： 每週1回
- (3) それ以降： 半月に1回

浸出液の交換は、(1)および(2)ではサンプリング時に、(3)では毎月1回交換した。浸出液の交

* 特に浸出液について、明記していない場合は、イオン交換脱塩水を用いた。

換時には、交換用の浸出液は前もって 2 °C または 25 °C に保持したものを用い固化体におよぼす温度変化の影響をなくした。サンプリング液量は、浸出液の放射能濃度によって適宜一定量を採取した。

Table 2 Composition of Synthetic sea water

Component	Concentration (%)
NaCl	27.213
MgCl ₂	3.807
MgSO ₄	1.658
CaSO ₄	1.260
K ₂ SO ₄	0.863
CaCO ₃	0.123
MgBr ₂	0.076

2.1.4 装置、器具、セメント類および試薬

2.1.4.1 装置および器具

固化体作成用の IAEA サイズのアクリル製円筒状型ワクを写真 1 に示す。外部側面の溝は、固化体の脱型を容易にするためのものである。

浸出容器と固化体用架台を写真 1 に示す。このような架台であれば、固化体との接触面積をできるだけ抑えることができ、浸出に関与しない固化体の表面積部分は無視でき、さらに浸出容器中において固化体を安定に設置することができる。メタクリル製浸出容器およびアクリル製架台への ¹³⁷Cs の吸着性に関しては、予備実験によって実験誤差範囲内であることを確認した。

浸出用恒温水槽を写真 2 に示す。恒温水槽の保持温度は、25 °C ± 0.2 °C, 2 °C ± 0.5 °C であった。

¹³⁷Cs の放射能測定には、低バックグラウンドガスフローカウンターを用いた。

2.1.4.2 セメント類および試薬

セメントは、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント C 種を用いた。

人工軽量砂（メサライト）は、三井金属鉱業製、粒径 5 mm 以下の湿润状態のものを購入し、そのまま使用した。

豊浦標準砂は、山口県豊浦郡豊浦町産、粒度 105~297 μ のものを用いた。

* ゼオライトは、北海道長万部産、粒度 177~254 μ のものを使用した。

硫酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウムは、市販の特級品をそのまま使用した。

¹³⁷Cs は、日本ラジオアイソトープ協会から購入した ¹³⁷CsCl 溶液をそのまま希釈して用了。

* この試料は浜道興産から提供を受けたものである。

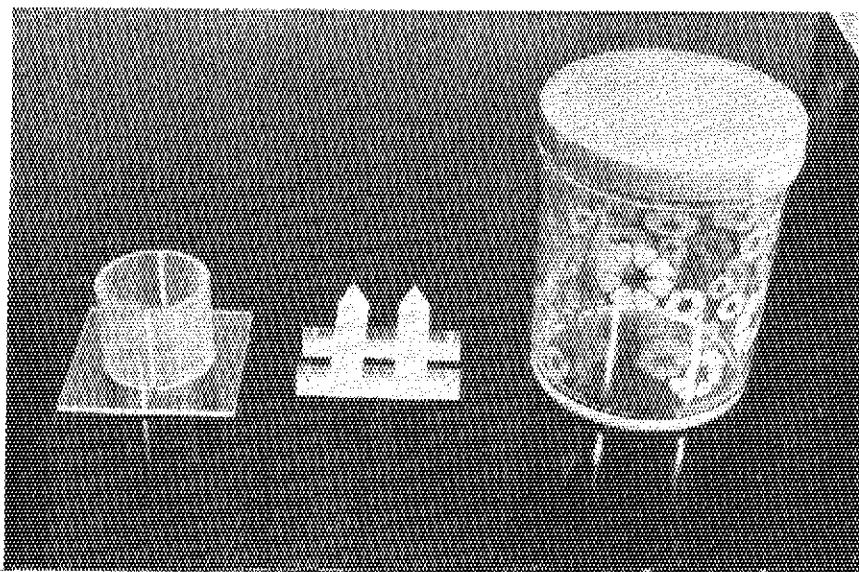


Photo.1 Container, holder and leaching vessel

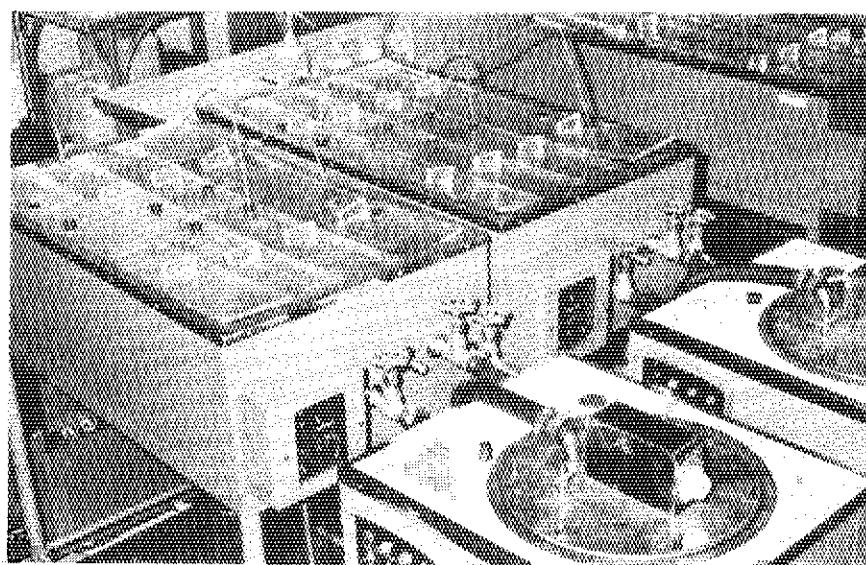


Photo.2 Water bath for leaching test

2.2 試験結果の整理

浸出試験データの整理法についてはいくつかの提案がこれまでになされており、これらを大別すると(i) 浸出率 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$), (ii) 拡散係数 (cm^2/day) を用いる方法の二つに分類できる。浸出率を用いる整理法は従来から米国、英國などで用いられてきたが、理論的根拠に欠けるため一般的方法とは考えられない。一方、拡散係数を用いる方法はヨーロッパの諸国が従来から用いてきた方法で、つきのような特長がある。

- a) 浸出現象は拡散（液膜拡散またはマトリックス内拡散）であることが認められているので、浸出データを拡散係数で整理する方法には理論的根拠がある。
- b) 拡散係数として整理すると、拡散式から浸出の律速段階となる拡散現象の詳細が明らかとなる。
- c) 拡散係数は供試体の形状と寸法を考慮して計算されるので、得られる値はより一般的な指標となり得る。さらに拡散係数の値から、種々の形状の供試体からの浸出量を評価できる。
- d) 浸出率は時間とともに変化するが、拡散係数は比較的一定値が得られる。

IAEAの暫定指針では、定量的な整理法として拡散係数を用い、また相対的な整理法として浸出した放射能の百分率を用いるようにと提案している。しかし、科学技術庁原子力局に設置された放射性固化廃棄物処理処分検討会の報告¹⁶⁾では、米国や英國で行なわれた従来の試験データと比較検討する必要があるため、副次的整理法として浸出率をも用いるのが妥当であるとしている。そこで本研究では拡散係数を用いる整理法を主として採用し、浸出率および浸出した放射能の百分率を用いる整理法をも並用し、以下に各整理法を概述するとともに、最近Brownell¹⁷⁾によってB I K O式が提案されたのでここで簡単にふれておく。

2.2.1. 拡散係数による整理法

拡散係数による整理法では、浸出に関与する部分は固化体表面から極く浅い距離までの薄層部分であると仮定して、平面拡散源モデルを用いている。

浸出を拡散として取り扱うと、単位表面積で、固化体と浸出液との界面からの距離 x から $x + dx$ までの長さ dx の領域における、単位時間当たりのこの領域における拡散イオンの濃度増加¹⁸⁾はつきの式で与えられる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right). \quad (1)$$

(1)式を時間 t の関数 $T(t)$ と界面からの距離 x の関数 $X(x)$ について解くとするとつきのようになる。

$$c = X(x) \cdot T(t). \quad (2)$$

ここで、(2)を(1)に代入すると、

$$XT' = DTX'', \text{ または } T'/T = DX''/X, \quad (3)$$

が得られる。ここで T' は T を t について 1 回微分したものであり、 X'' は X を x について 2 回微分したものである。ここで $X''/X = -\lambda^2$ と置くとつきのようになる。

$$T'/T = -\lambda^2 D. \quad (4)$$

(4)の解はつきのようになる。

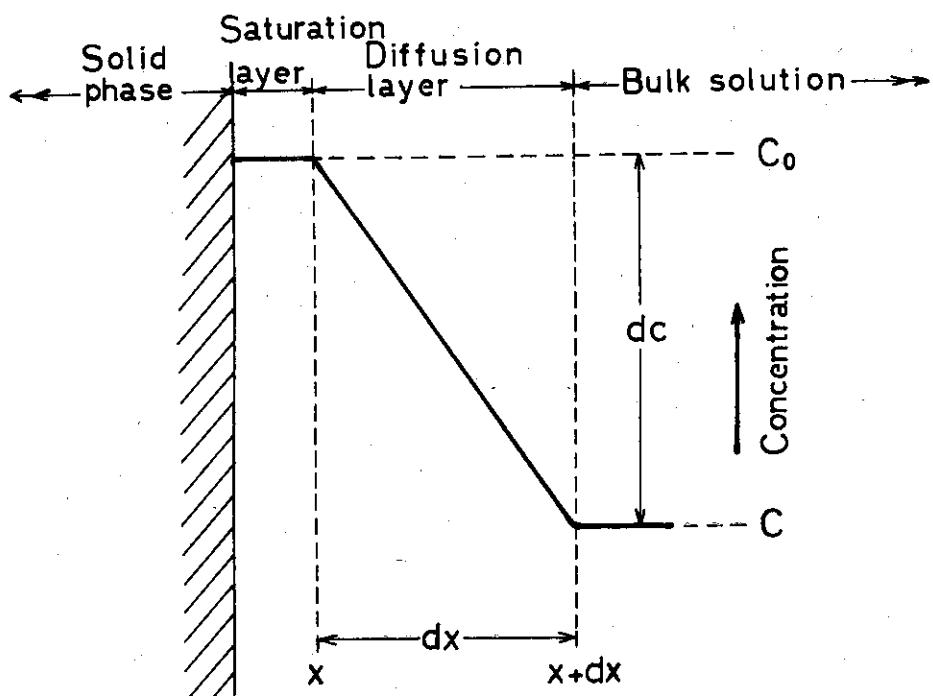


Fig. 1 Scheme of diffusion process.

Fig. 1

$$T = \exp(-\lambda^2 D t), \quad (5)$$

$$X = A \cos \lambda x + B \sin \lambda x. \quad (5)'$$

(5)および(5)'を(1)に代入して、 λ の取り得る範囲について積分すると、

$$c = \int_0^\infty [A(\lambda) \cos \lambda x + B(\lambda) \sin \lambda x] \exp(-\lambda^2 D t) d\lambda, \quad (6)$$

となる。ここで $t = 0$ の時、 $c = \varphi(x)$ の初期条件で、Fourier の積分定理を用いて(6)式を整理すると、

$$c = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\alpha) d\alpha \int_0^\infty \exp(-\lambda^2 D t) \cos \lambda(\alpha - x) dt, \quad (7)$$

ここで α は積分変数である。これをさらに λ について積分するとつぎのような一般解が得られる。

$$c = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\alpha) \exp\left[-\frac{(\alpha-x)^2}{4 D t}\right] d\alpha \quad (8)$$

ここで、つぎのような境界条件で(8)式の特殊解を求める。

$$t = 0 \text{ の時}, \quad 0 < x < \infty \text{ で } c = c_0$$

$$t > 0 \text{ の時}, \quad x = 0 \quad \text{で} \quad c = 0$$

$$c = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D t}} \left[\int_0^\infty \exp\left[-\frac{(\alpha-x)^2}{4 D t}\right] d\alpha - \int_{-\infty}^0 \exp\left[-\frac{(\alpha-x)^2}{4 D t}\right] d\alpha \right],$$

$$= c_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D t}}\right). \quad (9)$$

単位表面積からの物質の拡散量はつきのように求まる。先ず、(9)式から(10)式が得られる。

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{-c_0}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (10)$$

したがって、時間 $t = 0$ から $t = t$ までの間の拡散量 Q はつきのようになる。

$$Q = \int_0^t D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} dt = \frac{2 c_0 \sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \quad (11)$$

拡散係数は

$$D = \frac{\pi}{4 c_0^2} \left(\frac{Q}{\sqrt{t}}\right)^2, \quad (12)$$

で与えられる。

ここで固化体の表面積を S 、容積を V 、時間 t における浸出量を a 、初期量を A と置くと、

$$D = \frac{\pi}{4} \left(\frac{V^2}{S}\right) \left(\frac{a}{A}\right)^2 \frac{1}{t}, \quad (13)$$

が得られる。したがって、 $\frac{a}{A}$ と \sqrt{t} との直線関係の傾きから拡散係数 D が求められる。なお、

この整理法では $\frac{a}{A}$ と \sqrt{t} との直線関係の傾きが一定であることを前提としているため、この傾きが時間とともに変化するような系には適用できないものと考えられる。

2.2.2 浸出率による整理法

浸出率による整理法では単位時間に固化体の単位表面積から浸出する放射能量は一定であり、固化体の形状によらないとの仮定を行ない、浸出率 L ($g/cm^2 \cdot day$) をつきのように定義している。

$$L = \left(\frac{b}{A}\right) \left(\frac{G}{S}\right) \quad (14)$$

ここで、 b は 1 日当りの浸出量、 G は固化体の重量である。この整理法では、前に述べたように単位時間当りの浸出量が一定であることを前提としているので、浸出量が時間とともに変化する系に適当することはできない。

2.2.3 浸出比を用いる整理法

本整理法は相対的整理法で、次式で示される浸出比を時間に対して図示するものである。

$$R = \frac{a}{A} \quad (15)$$

この整理法の利点はオリジナルデータが図示されるので、これを用いてさらに解析を行なえることがある。特に将来解析法が改良されるさいにはこのデータを利用することができる。

2.2.4 B I K O 式による整理法

B I K O 式による整理法は、浸出現象がいくつかの素過程たとえば拡散、化学的浸食および終期浸出過程などから成り立っているとし、全浸出量をそれぞれの素過程による浸出量の総和として示す方法である。

Brownell らは B I K O 式をつきのようにして導入している。

先ず、基本的拡散式として次式を用いる。

$$f = \left(\frac{S}{V}\right) \left(\frac{4 Dt}{\pi}\right)^{n_i} \quad (16)$$

素過程 i による浸出の対象となる浸出分率を Z_i と置くと、素過程 i の浸出分率 f_i は次式で示される。

$$f_i = (Z_i - f_i) \left(\frac{S}{V} \right) \left(\frac{4 D_i t^{n_i}}{\pi} \right)^{n_i} \quad (17)$$

ここで、 D_i は素過程 i の拡散係数、 n_i はこの過程に特長的な定数、 $(Z_i - f_i)$ は初濃度の補正項である。

$$\left(\frac{S}{V} \right) \left(\frac{4 D_i}{\pi} \right)^{n_i} を k_i と置くと、$$

$$f_i = (Z_i - f_i) k_i t^{n_i} \quad (18)$$

が得られ、これを f_i について整理すると次式が導かれる。

$$f_i = \frac{Z_i k_i t^{n_i}}{1 + k_i t^{n_i}} \quad (19)$$

(19)式が B I K O 式の一般形である。

Brownell らは取り得る n の値を検討して、拡散に対しては $n = \frac{1}{2}$ 、化学的浸食に対しては $n = 1$ 、終期浸出過程に対しては $n = \frac{3}{2}$ なる値をそれぞれ決めた。したがって全浸出分率は次式で示される。

$$f = \frac{Z_d k_d t^{\frac{1}{2}}}{1 + k_d t^{\frac{1}{2}}} + \frac{Z_c k_c t}{1 + k_c t} + \frac{Z_t k_t t^{\frac{3}{2}}}{1 + k_t t^{\frac{3}{2}}} \\ = f_d + f_c + f_t. \quad (20)$$

ここで、 f_d は拡散、 f_c は化学的浸食、 f_t は終期浸出過程による浸出分率である。

B I K O 式では各素過程によって拡散係数を変化させているので、この整理法は種々の浸出に対しても良好な適合性を示すと著者らは述べている。

2.3 試験結果

2.3.1 拡散係数による整理法の検討

2.2 で述べたように、IAEA の暫定指針では定量的な整理法として拡散係数による方法を提案しているので、先ず、この整理法の浸出試験データへの適合性について検討する。

Table 3 に示した条件で固化した供試体についての浸出試験の結果を Fig. 2 に示す。この図に見られるように、いずれの供試体の場合も、全浸出期間については浸出比と \sqrt{t} との関係は直線とならない。IAEA の提案した拡散式では、浸出比と \sqrt{t} との関係は直線となねばならない。したがって、この浸出データは、拡散係数による整理法の基本的な仮定を満たしていないことになり、直接に本整理法で取り扱うことはできない。しかし、これらの浸出曲線にはいずれの場合も変曲点があり、変曲点より前の浸出およびこれより後の浸出では、浸出比と \sqrt{t} との関係はそれぞれ直線となっている。これらの直線関係の傾きは互いに異なっているので、変曲点より前の浸出、すなわち初期浸出に対する初期拡散係数 D_i と変曲点より後の浸出、すなわち後期拡散係数 D_f の 2 種を求めることができる。したがって、本報告では初期および後期拡散係数の 2 種類を用いて浸出データを整理する。

单一の拡散係数のみが得られる場合では、(18)式から任意の時間における浸出比が容易に計算できるが、拡散係数が单一とならない場合は(18)式を直接用いることはできない。そこで、2 種

Table 3 Composition of specimens

Sample No.	10	14	6
Type of waste	BWR's	BWR's	PWR's
Salt concentration(%)	15	15	2*
W/C (%)	33	36	33
Cement	Portland	Slag	Portland
Activity($\mu\text{Ci}/\text{sample}$)	116	116	116

* : 2% as H_3BO_3

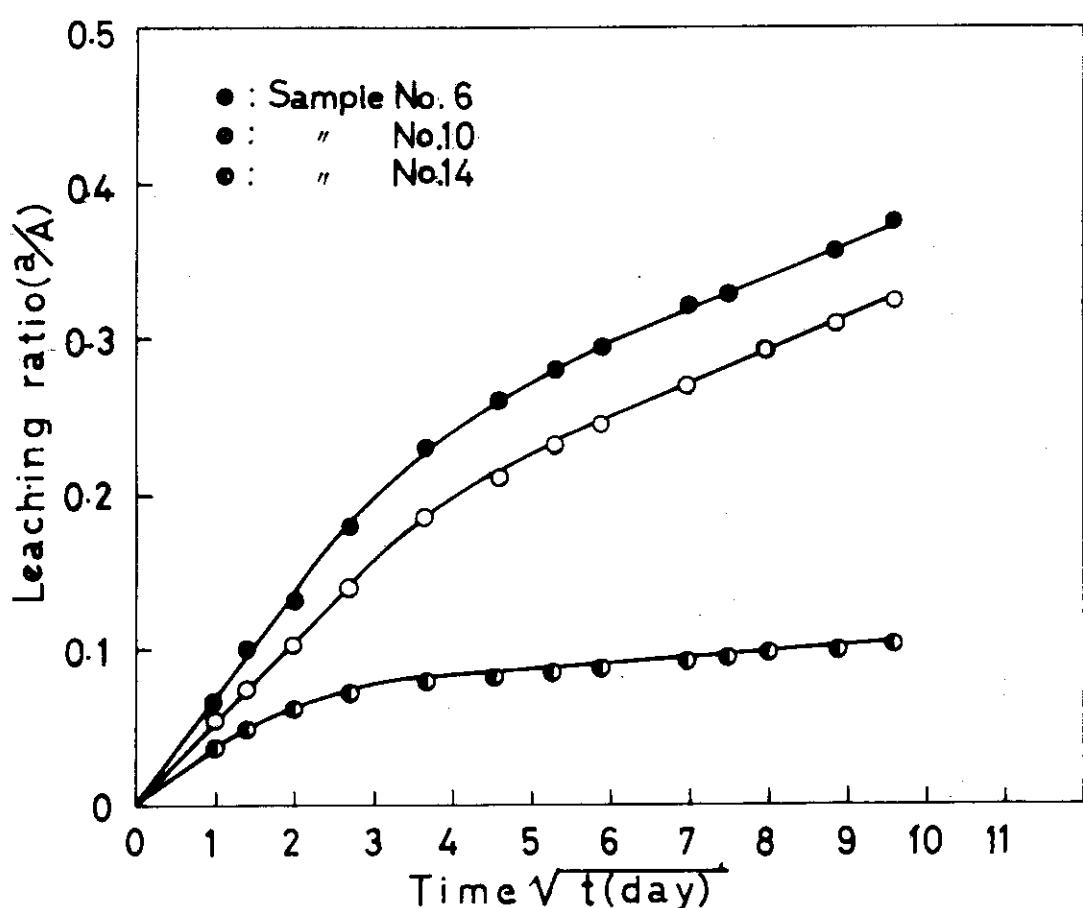


Fig. 2 Variation of the leaching ratio as a function of \sqrt{t} (25°C)

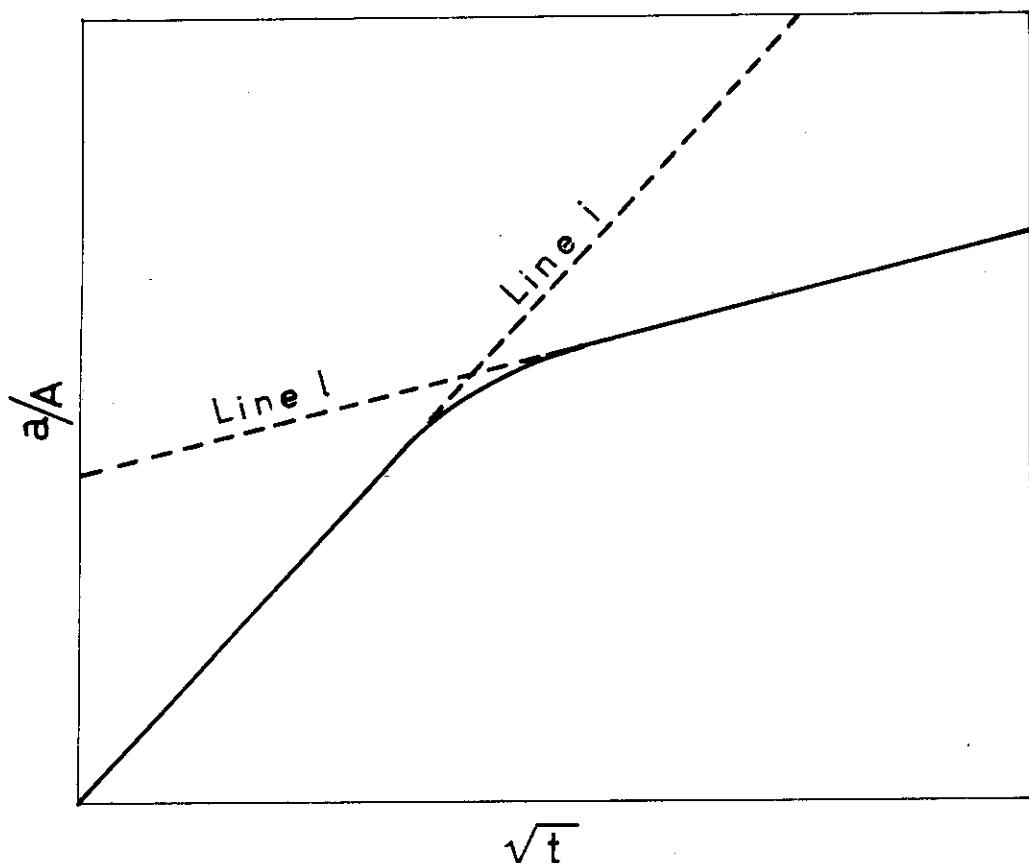


Fig. 3 Schematic diagram for the leaching process.

Table 4 Controlling coefficients of the leaching process

Sample No.	$D_i (\text{cm}^2/\text{day})$	$D_l (\text{cm}^2/\text{day})$	a_1	$m_i (\text{day}^{-1})$	$m_l (\text{day}^{-1})$
10	1.19×10^{-3}	2.06×10^{-4}	0.118	5.23×10^{-2}	2.18×10^{-2}
14	6.91×10^{-4}	5.95×10^{-6}	0.0699	3.44×10^{-2}	3.33×10^{-4}
6	2.17×10^{-3}	2.09×10^{-4}	0.164	6.93×10^{-2}	2.19×10^{-2}

類の拡散係数が得られる場合に、近似的に浸出比を求める方法を以下に述べる。

拡散係数 D_i と D_f とに律せられる浸出過程による浸出比をモデル化して図示すると Fig.3 のようになる。ここで実線で示したものが測定した浸出比曲線である。この曲線はつぎのような直線から成っているとみなせる。

直線 i に対応するものは

$$\left(\frac{a}{A_i}\right) = m_i \cdot t^{1/2} \quad (21)$$

で示され、直線 f に対応するものは次式で表わされる。

$$\left(\frac{a}{A_f}\right) = m_f \cdot t^{1/2} + \alpha_f \quad (22)$$

ここで、 m_i と m_f は初期および後期浸出過程に特長的な係数で、 $m = 2\sqrt{D} \left(\frac{s}{V}\right) / \sqrt{\pi}$ で示され、 α_f は切片であり、 Fig.3 に示したような作図から求めることができる。したがって、初期浸出過程の浸出比は(21)式で、後期浸出過程については(22)式を用いてそれぞれ求めることができます。上記の整理法を Fig.2 に示した浸出データに適用すると Table 4 に示す各種の係数が得られる。

放射性廃棄物固化体の処分に関する安全解析において、初期浸出過程の浸出比は、処分作業時から処分環境で固化体が安定な状態に達するまで、すなわち過渡的状態の評価に利用できる。一方、後期浸出過程の浸出比は、処分環境における固化体の長期間にわたる評価に役立つものと考えられる。

2.3.2 廃液とセメントの混合比 (Wa/C)

廃液とセメントの混合比 (Wa/C) と拡散係数との関係を Table 6 に示す。なお、この場合の固化体作成条件ならびに浸出条件も同様に掲げた。この表に見られるように、 BWR および PWR の模擬廃液を固化した固化体（以下 BWR 型および PWR 型固化体と記す。）では、いずれの場合も Wa/C の増加にしたがって拡散係数は増加している。この実験条件では、いずれの場合も塩濃度を一定にして Wa/C を増加させていくので、これにともなって水とセメントの比 (W/C) は直線的に増加することにある。一般に、セメントペーストの W/C が増加すると、硬化したセメントペーストのポロシティは増大することが知られている。すなわち、セメントは完全に水和にいたるまでにその重量の約 25 % に相当する水と化学的に反応し、これ以上の過剰水はセメントマトリックスと化学的に結合されず、一部はキャビラリー水およびゲル水としてセメントペースト系から排除される。キャビラリー水およびゲル水は、セメントマトリックス内でキャビラリーおよびゲル空げきを構成しているので、セメントとの水和反応に要する以上の水がより多く存在すると、硬化したセメントペーストのポロシティがより大きくなる。したがって、 Wa/C の増加にともなって供試体の浸出性が高くなっているのは、 W/C の増加にともない固化体マトリックスのポロシティが大きくなり、その結果、浸出に関与する供試体と浸出液の接触界面が増大したためと考えられる。

BWR 型および PWR 型固化体について Wa/C の影響を比較検討すると、 Wa/C が同一の場合、初期拡散係数は BWR 型固化体に比べ PWR 型固化体の値が高いが、後期拡散係数は BWR 型と PWR 型固化体ではほぼ一致した値となっている。のことから、浸出の初期過程では

Table 5 Composition of specimens and leaching conditions

Samp. No.	Cement (a)	Waste	W/C (%)	Aggregate (%)		^{137}Cs ($\mu\text{Ci}/\text{Samp.}$)	Leachant Kinds	Temp(°C)	Setting period(day)
				Kinds	A/(C+A)				
1	P	Na_2SO_4	10	33	—	—	116	Deionized water	25
2	P	"	"	36	—	—	"	"	7
3	P	"	"	39	—	—	"	"	"
4	P	"	"	42	—	—	"	"	"
5	P	H_3BO_3	2	30	—	—	"	"	"
6	P	"	"	33	—	—	"	"	"
7	P	"	"	36	—	—	"	"	"
8	P	"	"	39	—	—	"	"	"
9	P	Na_2SO_4	5	33	—	—	"	"	"
10	P	"	15	"	—	—	"	"	"
11	P	"	20	"	—	—	"	"	"
12	S	"	5	36	—	—	"	"	"
13	S	"	10	"	—	—	"	"	"
14	S	"	15	"	—	—	"	"	"
15	S	"	20	"	—	—	"	"	"
16	S	"	10	39	—	—	"	"	"
17	S	"	"	42	—	—	"	"	"
18	S	"	"	45	—	—	"	"	"
19	P	"	"	33	—	—	38	"	"
20	P	"	"	"	—	—	77	"	"
21	P	"	"	"	—	—	156	"	"
22	P	H_3BO_3	2	"	—	—	38	"	"
23	P	"	"	"	—	—	77	"	"
24	P	"	"	"	—	—	156	"	"
25	P	Na_2SO_4	10	"	—	—	116	"	2

(a) P : portland, S : slag cement.
 (b) S : river sand, M : mesalite, Z : zeolite.

拡散係数は W_a/C の他に廃液の種類の影響をも受けていることがわかる。一方、浸出の後期過程では廃液の種類の影響を受けず、拡散係数は W_a/C のみに依存しているので、この浸出過程は主として固化体のポロシティに依存していることがわかる。初期と後期の浸出過程の機構が同一であれば、 D_i と D_f の W_a/C 依存性は同様の傾向を示すものと考えられるが、上に述べたようにその依存性が異なっているので、初期と後期の浸出機構が異なっているためと思われる。この点についても統報で検討する予定である。

2.3.3 廃液塩濃度

PWR型固化体では廃液塩濃度を一定に保ったので、ここではポルトランドおよび高炉C種セメントを用いたBWR型固化体について、廃液塩濃度と浸出性との関係を検討する。廃液塩濃度と拡散係数との関係を Table 7 に示す。この表に見られるように、ポルトランドおよび高炉C種セメントの固化体のいずれも、初期の浸出過程において D_i は廃液塩濃度の増加にともなって減少する傾向を示すが、後期浸出過程では D_f はおむね塩濃度が高くなるにしたがって増大する傾向にあり、浸出の初期と後期とでは拡散係数の廃液塩濃度依存性が逆であることがわかる。

一般に、拡散速度は拡散層のイオンの濃度勾配に依存する。¹⁸⁾ 拡散の律速段階が供試体と浸出液との接触界面に形成される拡散層におけるイオンの拡散過程であれば、供試体の塩濃度の増加にともなって拡散層におけるイオン濃度が高まり、拡散層の濃度勾配が大きくなるので、廃液塩濃度の増加にしたがって拡散速度は速くなる。また、浸出過程の律速段階がマトリックス内における拡散の場合、マトリックスにおける可溶性イオンの存在はイオンの拡散に対するボテンシャル井戸を浅くするので、拡散速度は廃液塩濃度の増加にともなって大きくなる。したがって、拡散過程の機構にかかわらず拡散係数は廃液塩濃度が高くなるにしたがって大きくなるはずである。しかし、初期浸出過程における D_i は塩濃度の増加にともなって減少していくので、この過程における浸出挙動は拡散係数に対する塩濃度効果だけで説明することはできない。

本試験では W_a/C 一定の条件で塩濃度を変化させているので、塩濃度が高くなるにしたがって W/C は減少することになる。 W_a/C 3.3% で塩濃度 5, 10, 15 および 20% の廃液をセメントで固化した場合、セメントペーストの W/C はそれぞれ、31.7, 30.0, 28.3 および 26.7% となり、明らかに W/C が変化している。したがって、この実験条件では塩濃度効果とともに W/C の影響も同時に受けていると考えられる。

以上のことから、初期浸出過程では塩濃度効果よりも W/C の影響の方が顕著であるため、廃液塩濃度の増加にしたがって W/C が減少し、結果として拡散係数が減少したものと考えられる。一方、後期浸出過程では W/C の影響より塩濃度効果が主であるため、廃液塩濃度の増加にともなって拡散係数が大きくなったものと思われる。

上に述べたような拡散過程に対する塩濃度効果の外に、硫酸ナトリウムが固化体の性質に与える影響についても考察しなければならないが、これについては 2.3.4 で検討する。

2.3.4 セメントの種類

本試験では普通ポルトランドセメントと高炉C種セメントを用いたので、これらのセメントについて浸出性とセメントの種類との関係を検討した。ほぼ同一の条件で固化した BWR 型お

**Table 6 Effect of Waste/Cement ratio of cement paste
on diffusion coefficient. (25°C, ^{137}Cs : 116 μCi /sample)**

Sample No.	Type of waste	Wa/C (%)	Salt concentration of waste (%)	Cement	Di	Dl	αl
1	BWR	33	10	Portland	1.37×10^{-3}	1.97×10^{-4}	0.105
2	"	36	"	"	1.71×10^{-3}	2.38×10^{-4}	0.141
3	"	39	"	"	2.09×10^{-3}	2.83×10^{-4}	0.148
4	"	42	"	"	2.83×10^{-3}	3.60×10^{-4}	0.171
5	PWR	30	2	"	1.86×10^{-3}	1.29×10^{-4}	0.139
6	"	33	"	"	2.17×10^{-3}	2.09×10^{-4}	0.164
7	"	36	"	"	3.55×10^{-3}	2.34×10^{-4}	0.203
8	"	39	"	"	4.88×10^{-3}	2.73×10^{-4}	0.221

Table 7 Effect of salt concentrations of wastes on the leachability (25°C, ^{137}Cs : 116 μCi sample)

Sample No.	Salt conc. of waste (%)	Cement	Wa/C (%)	Di	Dl	αl
9	5	Portland	33	2.23×10^{-3}	2.28×10^{-4}	0.141
1	10	"	"	1.37×10^{-3}	1.97×10^{-4}	0.105
10	15	"	"	1.19×10^{-3}	2.06×10^{-4}	0.118
11	20	"	"	9.75×10^{-4}	2.09×10^{-4}	0.127
12	5	Slag	36	1.05×10^{-3}	3.56×10^{-6}	0.0748
13	10	"	"	8.11×10^{-4}	4.37×10^{-6}	0.0702
14	15	"	"	6.91×10^{-4}	5.95×10^{-6}	0.0699
15	20	"	"	6.82×10^{-4}	6.24×10^{-6}	0.0683

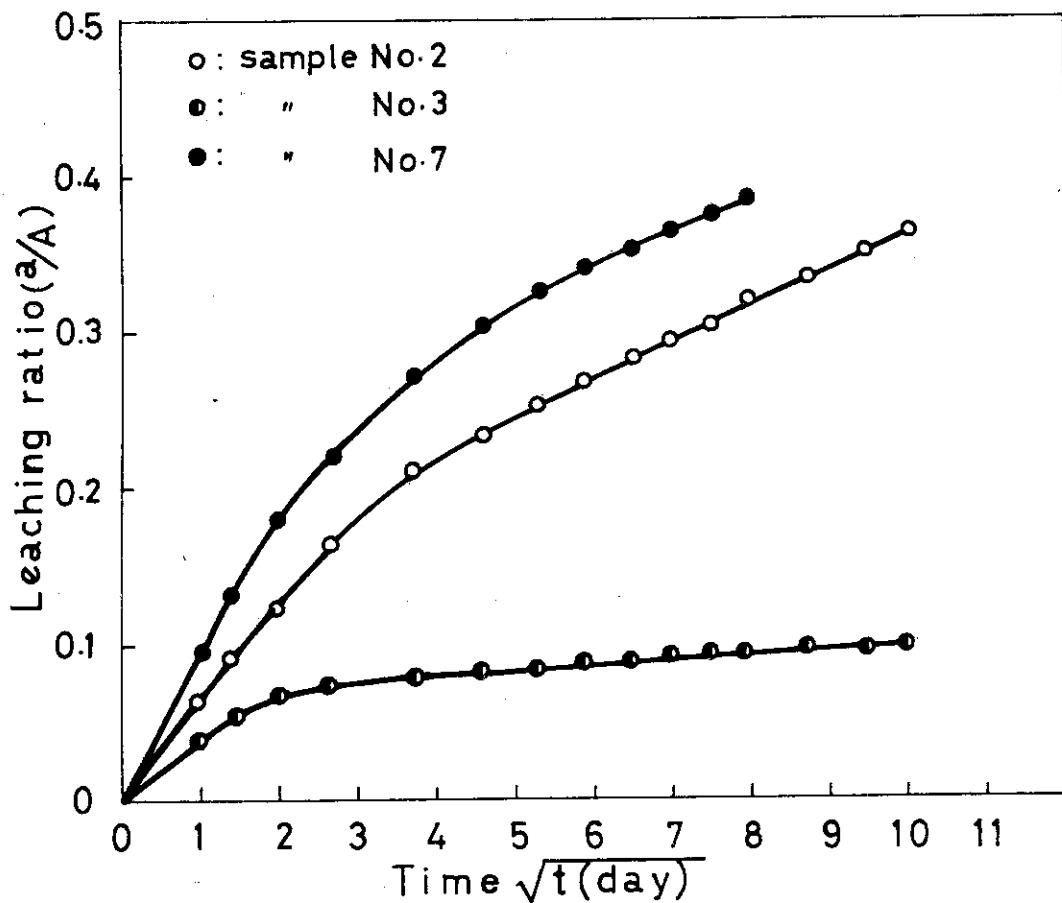


Fig.4 Comparison of the leachability for various types of specimens.(W_a/C:36%, ¹³⁷Cs:116 μCi/sample,25°C)

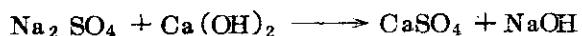
Table 8 Components of cement .

Cement	Component		
	Clinker (%)	Slag (%)	Plaster (%)
Portland	96	0	4
Slag	26	70	4

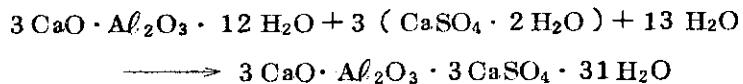
およびPWR型固化体について求めた浸出比をFig.4に、また、固化条件をTable 6, 7に示す。BWR型固化体では、ポルトランドセメントより高炉C種セメントを用いた供試体の方が低い浸出比を与える。

セメント成分をクリンカー、スラグおよび石コウ部分に分類するとTable 8のようになる。ポルトランドセメントではクリンカー、高炉C種セメントではスラグが主成分となっており、²⁰⁾スラグはクリンカー部分にくらべて耐浸食性がすぐれていることが知られている。

BWRの場合、模擬廃液中に硫酸ナトリウムが多量に含まれているため、硫酸塩によるセメント固化体マトリックスの浸食が問題となる。²¹⁾硫酸ナトリウムが多量に存在するとポルトランドセメントではつきの反応がおこる。



このようにセメントベーストから溶解した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が徐々に消費されると、セメント水和物のカルシウムの溶解が進み、その結果、水和物の分解作用が進行する。さらに、上記の反応の生成した硫酸カルシウムと C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)成分とが反応し、“Calcium Sulfoaluminate”²⁰⁾が生成する。



この化合物がセメントマトリックス内で生成すると、マトリックスを膨張させ、その細孔構造を破壊する。一方、高炉セメントでは硬化生成物中に含まれている $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が少ないので、セメント成分中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に基因する化学的浸食に対してより耐久性があり、硫酸塩による浸食を比較的受けないものと考えられる。

また、ポルトランドセメントの場合、余剰水の保持性が小さく、余剰水は容易に蒸発し得る形でマトリックス内に残っているため、空げきを通して外部の水と容易に交換される。したがって固化体の透水性は大となり、マトリックス内の可溶性成分はこの浸透水に溶解し、空げきを満たしている水の中を拡散し、固化体から浸出される。高炉C種セメントではスラグ部分の保水性が大で²²⁾、化学的に固定されていない余剰水は容易に蒸発しない形でマトリックスに保持され、外部の水と交換されがたい。したがって、固化体は透水性が極めて小さく、耐水性が優れている。²³⁾このように、セメントの種類によって透水性が異なるのはつきの理由によるものと考えられる。ポルトランドセメントでは水和反応が速やかに進み、初期においては水和物の粒度は微細であるが、水和反応がさらに進むにつれて、水和生成物の結晶が成長して粒度²⁴⁾が増すため、空げき率は減少するが空げきの大きさが増加し、透水性が大きくなる結果となる。高炉C種セメントでは水和生成物の空げき率は一般的に、ポルトランドセメントの場合よりも大であるが、水和物が極めて微細であり、結晶生成もポルトランドセメントにくらべて小さいので、空げきの大きさが極めて小となる。このような空げき(ゲル細孔)では透水性が低く、²⁵⁾さらに、微細なセメント水和物は一種の半透膜として働き、イオンの透過性を小さくする。²⁶⁾

以上に述べたように、高炉C種セメントは比較的、化学的浸食を受け難く、透水性およびイオンの透過性も小さいため、固化体からの¹³⁷Csの浸出比がポルトランドセメントの場合よりも低くなったものと考えられる。

PWRの場合、廃液の主成分としてホウ酸のナトリウム塩が含まれているため、ホウ酸によ

る化学的浸食が問題となる。ホウ酸はセメント成分を溶解し、セメントペーストの硬化を阻害することが知られている。2.1.1で述べたように、2~12%のホウ酸濃度の廃液を用いた予備実験では、高炉C種セメントは硬化せず、ポルトランドセメントはホウ酸濃度2%の廃液の場合のみ硬化した。

セメントの硬化は水和反応に基づくものであり、いずれのセメントの場合も、水和反応の初期では、セメント成分から溶解した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ²⁷⁾ が水和反応の重要な促進剤となっている。しかし、廃液中にホウ酸が存在するとつきのような反応によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されてしまう。



$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ の溶解度は小さいので析出してしまい、反応は速やかに進行し、水和反応を阻害する。またホウ酸はシリカ成分を溶解し、水和生成物を分解する作用をも有する。このようなく2種の機構によってセメントペーストの硬化阻害が生ずるため、一般にホウ酸の共存は望ましくないとされている。

ポルトランドセメントが、ホウ酸濃度2%の廃液の場合のみ硬化したのは、この程度の濃度のホウ酸であれば $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費量が水和反応を完全に阻害するまでにいたらないためと考えられる。

BWR型とPWR型固化体の浸出比を比較すると、BWR型固化体にくらべてPWR型固化体中の塩の量が少ないのでかかわらず、PWR型固化体の耐浸出性が低いのは、硫酸ナトリウムよりもホウ酸によるセメントペーストの化学浸食が大きいことを示している。

つぎに、セメントの種類によるWa/Cと拡散係数との関係に対する影響について述べる。ポルトランドセメント固化体の拡散係数とWa/Cとの関係をTable 6に、また、高炉C種セメントの場合についてはTable 9に示す。ポルトランドセメント固化体については前述したので、ここではBWR型固化体について比較検討する。これらの表に見られるようにいずれのセメント固化体の場合も、 D_i および D_f はWa/Cの増加とともに増している。 D_i はポルトランドセメントと高炉C種セメント固化体では比較的近い値であるが、 D_f はポルトランドセメントにくらべて高炉C種セメントでは著しく小さい値となっている。

セメントの種類による廃液塩濃度と拡散係数との関係に対する影響をTable 7に示した。 D_i と D_f はいずれのセメント固化体の場合も塩濃度の増加にしたがって増し、この傾向は両固化体についてとくに有意な違いはないと見なせるが、 D_i の場合より D_f の方がセメントの種類による変化が大きい。これはWa/Cの影響において見られた傾向と一致している。

以上のことから、初期浸出過程の D_i は後期浸出過程の D_f にくらべてセメントの種類による影響が小さいと言える。このことは、後期浸出過程が固化体マトリックスの性質に大きく存在することを示している。

2.3.5 ^{137}Cs の添加量

ポルトランドセメントを用いたBWR型およびPWR型固化体について、 ^{137}Cs 添加量の浸出比に対する影響をTable 10に示す。この表から、いずれの供試体の浸出比も ^{137}Cs 添加量にはほぼ依存していないことがわかる。このように、 ^{137}Cs の濃度が極めて低く、 ^{137}Cs の拡散をトレーサー拡散とみなせる場合には拡散係数はほぼ一定値が得られる。²⁸⁾ したがって、セメント固化体の処分に関する安全解析にさいして、任意の ^{137}Cs 添加量で浸出試験を行なってよ

Table 9 Relationship between Wa/C and the diffusion coefficient. (25°C, ^{137}Cs :116 $\mu\text{Ci}/\text{sample}$)

Sample No.	Salt conc. of waste (%)	Cement	Wa/C (%)	Di	Dl	α_l
13	10	Slag	36	8.11×10^{-4}	4.37×10^{-6}	0.0702
16	"	"	39	8.41×10^{-4}	7.45×10^{-6}	0.0699
17	"	"	42	1.02×10^{-3}	1.04×10^{-5}	0.0788
18	"	"	45	1.32×10^{-3}	1.15×10^{-5}	0.0834

Table 10 Effect of quantity of ^{137}Cs added to cement blocks on the leaching ratio.(Wa/C : 33%, 25°C)

Sample No.	Salt conc. of waste(%)	Quantity of ^{137}Cs ($\mu\text{Ci}/\text{sample}$)	Leaching ratio at 50days
19	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10$	38	0.268
20	"	77	0.262
1	"	116	0.259
21	"	156	0.263
22	$\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 2$	38	0.300
23	"	77	0.292
6	"	116	0.298
24	"	156	0.298

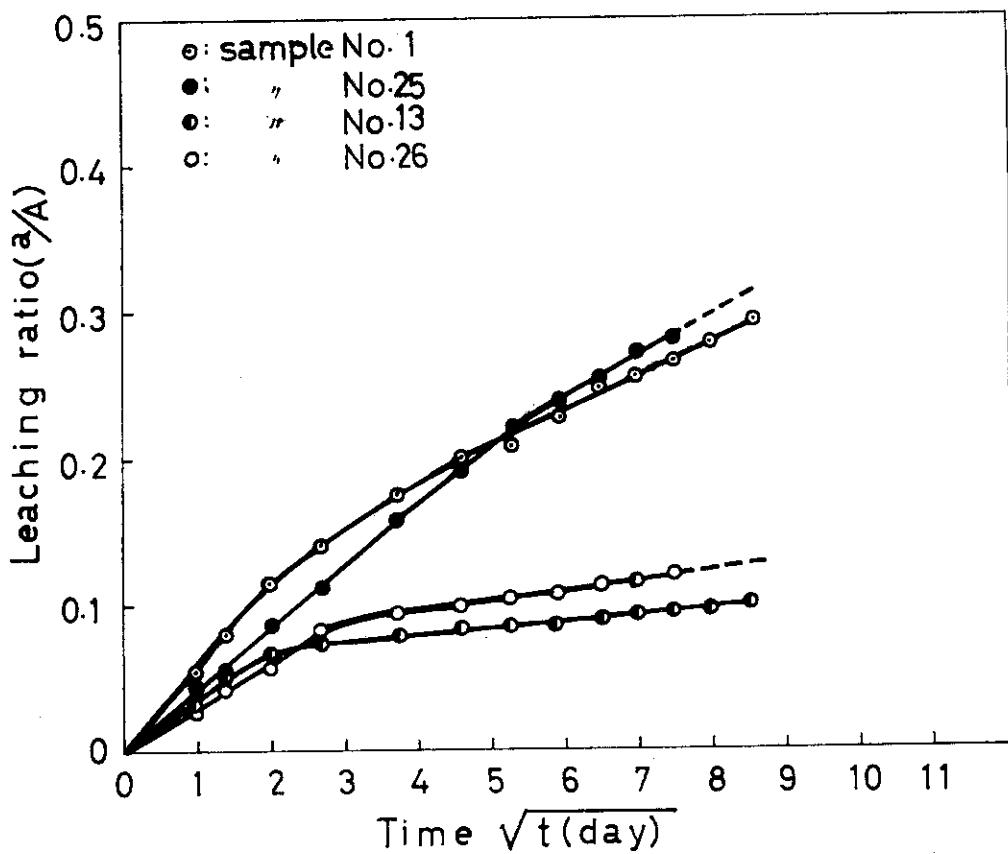


Fig.5 Effect of the temperature of leachant solution on the leaching ratio.

Table 11 Effect of the temperature of leachant solution on the diffusion coefficient ($^{137}\text{Cs}: 116\mu\text{Ci}/\text{sample}$)

Sample No.	Salt conc of waste (%)	Wa/C (%)	Cement	Temp.°C	D _i	D _I	α_I
1	Na ₂ SO ₄ 10	33	Portland	25	1.37×10^{-3}	1.97×10^{-4}	0.105
25	" 10	33	"	2	7.55×10^{-4}	3.43×10^{-4}	0.0721
13	Na ₂ SO ₄ 10	36	Slag	25	8.11×10^{-4}	4.37×10^{-6}	0.0702
26	" 10	36	"	2	4.27×10^{-4}	1.89×10^{-5}	0.0705
6	H ₃ BO ₃ 2	33	Portland	25	2.17×10^{-3}	2.09×10^{-4}	0.164
27	" 2	33	"	2	1.21×10^{-3}	3.32×10^{-4}	0.115

いことになる。

2.3.6 浸出水の温度

BWR型セメント固化体について、浸出比に対する浸出液の温度の影響を Fig.5 に示す。この図に見られるように、いずれの供試体についても浸出の初期では浸出温度が低い方が浸出比が小さいが、さらに浸出時間が長くなるにつれてこの傾向は逆転し、温度が低い方が浸出比は大となる。Fig.5 に示したような図から求めた拡散係数を Table 11 に示す。

一般に、イオンの拡散は正の活性化エネルギーを持つので、温度が高い程、拡散速度は増加する。Table 11 に見られるように、初期浸出過程に対応する D_f は浸出温度が 2 °C から 25 °C に上昇するとそれにともなって増加している。これらのデータをもとに見て、見かけの活性化エネルギーを求めるとき、供試体番号 1 と 25 (BWR型、ポルトランドセメント) から 4.2 Kcal/mol, 13 と 26 (BWR型、高炉 C 種セメント) からは、4.5 Kcal/mol, 6 と 27 (PWR型、ポルトランドセメント) からは 4.1 Kcal/mol の値がそれぞれ得られた。初期の拡散に対する見かけの活性化エネルギーの値は固化体の種類によらず、ほぼ一定になっている。さらに、この値は 1 個のイオンの水溶液中における拡散に対する活性化エネルギーの値にほぼ等しい。²⁹⁾ したがって、初期浸出過程においては、液膜中におけるイオンの拡散に対する温度効果が主たるものであると考えられる。

一方、後期浸出過程では負の温度効果が観察されているので、浸出水の温度の影響はイオンの拡散に対する温度効果によっては説明できない。そこで、この現象を水和反応と化学的浸食との関連において考察する。温度効果を検討するために用いた固化体の養生期間は 7 日間であるが、セメントの水和はこのよう短期間で完了するものではなく極めて長期にわたるものである。³⁰⁾ さらに水和反応は温度に依存し、水和速度は温度の上昇とともに増加する。したがって、温度 25 °C の場合は浸出水中でセメントの養生が行なわれ、水和が進行するが、温度 2 °C では、養生が十分行なわれず、セメントの水和反応の進行が遅くなる。2.3.4 で述べたように、廃液中に含まれる硫酸塩およびホウ酸塩はセメント固化体マトリックスを化学的に浸食し、さらに水和反応の進行に重要な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費し、固化体の分解を起こす作用を有する。浸出温度 2 °C の場合におけるように、水和反応が遅くなると、硫酸塩およびホウ酸塩による化学的浸食作用をより受けやすくなり、結果として、長い浸出時間においてはセメント固化体マトリックスの耐浸出性が、浸出温度 25 °C の固化体にくらべて低下するものと考えられる。これらのことから、浸出温度 25 °C の固化体の D_f が 2 °C の値にくらべて小さくなっているのは、水和反応に対する温度効果によって生ずる化学的浸食作用がイオンの拡散に対する温度効果を上まわっているためと思われる。

以上のことから、初期浸出過程ではイオンの拡散に対する温度の影響が主たるものであり、後期浸出過程では養生に対する温度効果が主たるものであることがわかった。このように浸出過程を長期的に見ると、固化体の養生は処分環境の温度が低い場合には重要となることが予想される。養生期間の影響について 2.3.8 で述べる。

2.3.7 浸出水の種類

本浸出試験では浸出水としてイオン交換水と人工海水を用いたので、浸出液の違いによる ^{137}Cs の浸出挙動の変化について検討する。浸出比に対する浸出水の種類の影響を Fig.6 に

示す。この図に見られるように、浸出の初期では、イオン交換水における浸出比は人工海水における値より若干低いが、浸出の後期では、この傾向は逆となり、人工海水における値の方が低くなる。

固化体と浸出水との界面に形成される拡散層（液境膜）の厚さは、浸出水中のイオン種濃度の増加にともなって薄くなるため、イオンの拡散速度は浸出水の塩濃度の増加にともなって増加する。したがって、初期浸出過程が液境膜におけるイオンの拡散速度に律せられるとすれば、浸出の初期における浸出水の種類の影響が説明される。

前に述べたように、固化体マトリックス内の微細なセメント水和物は一種の半透膜として働く。半透膜における浸透圧は、膜をへだてて接する溶液のイオン種濃度の差が大なる程大きくなる。³¹⁾これをセメント固化体に適用すると、微細なセメント水和物にかこまれるセメントマトリックス内の残留水（キャピラリー水およびゲル水）と浸出水との塩濃度差によって、セメント固化体マトリックスの浸透圧がきまることになる。セメント固化体マトリックス内部における浸透圧が高いと透水性が大となるので、後期浸出過程が、マトリックス内部のキャピラリー水およびゲル水におけるイオンの拡散に律せられるとすれば、透水性を増す結果となる浸透圧の増加にともなって浸出比は高くなる。このように考えれば、塩濃度の高い海水における浸出比がイオン交換水における値より低いことが説明される。

人工海水中にはセメント固化体の化学的浸食を起こす硫酸塩（硫酸マグネシウムと硫酸ナトリウム）が少量含まれているが、Fig.7 に示した結果から、この程度の濃度であればとくに影響がないことがわかる。

2.3.8 固化体の養生期間

BWR型ボルトランドセメント固化体について、浸出性に与える養生期間の影響を検討した。その結果を Table 12 に示す。この表に見られるように、浸出温度 25°C の場合、拡散係数は養生期間によらずほぼ一定である。一方、浸出温度 2°C の場合、 D_i は養生期間が長くなるにしたがって減少し、 D_f も同様に減少する。さらに、浸出温度 2°C における D_i はいずれの養生期間の場合も、浸出温度 25°C における値より低くなっている。ところが、浸出温度 2°C における D_f と 25°C における値と比較すると、養生期間 50 日ではこれらの値はほぼ等しいが、これ以下の養生期間では D_i の場合とは逆に 25°C における値が 2°C における値にくらべて小さくなっている。以上のことから、浸出温度 25°C においては養生期間の影響はほとんどないと見なせるが、2°C においては明らかに養生期間の影響があることがわかった。

浸出温度 2°C の場合に、 D_i および D_f ともに養生期間の影響を受けているので、まず D_f に対する養生期間の影響について考察する。2.3.6（浸出水の温度）で述べたように、セメントの水和度が十分でない固化体を低温の浸出水に浸漬すると、セメントの水和速度が遅くなり、固化体マトリックスの耐浸出性が低下する。このことは養生期間 7 日における浸出温度 2°C および 25°C の値の比較からも理解される。ところが、 D_f の値は養生期間が長くなるにしたがって減少し、養生期間 50 日の固化体では浸出温度 25°C における値にはほぼ一致している。これは養生期間が長くなると、この間にセメントの水和が進み、セメントの水和度が固化体マトリックスの耐浸出性に対する浸出水温度の影響がほぼなくなる程度にまで進むためと考えられる。

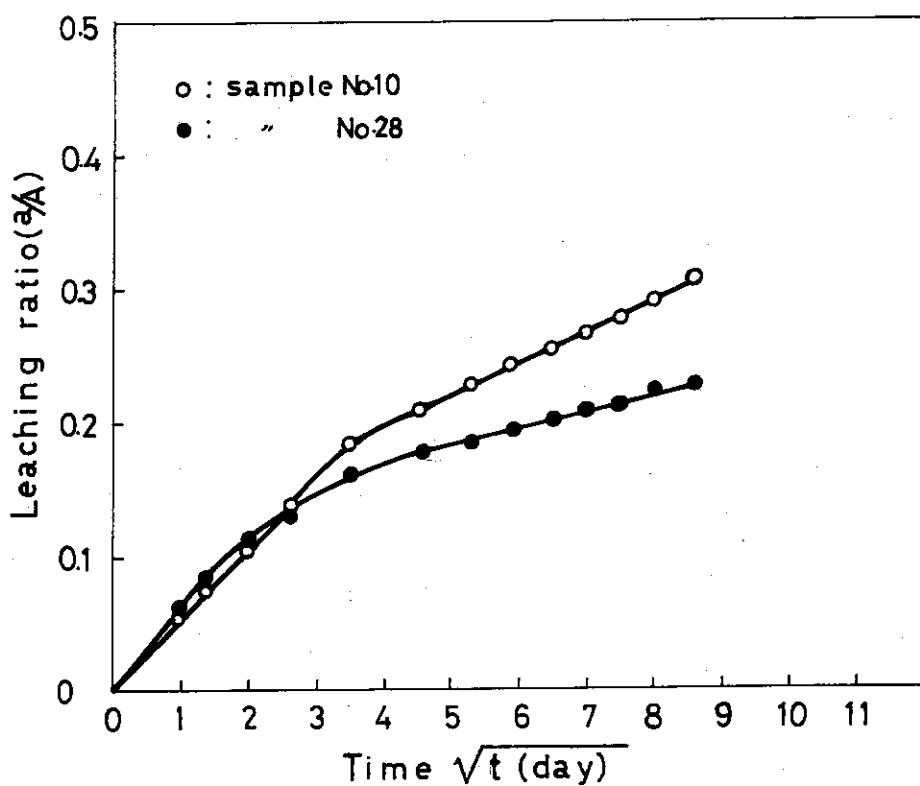


Fig. 6 Effect of type of leachant on the leachability.

Table 12 Effect of setting periods of specimens on the diffusion coefficient (^{137}Cs :116 $\mu\text{Ci}/\text{sample}$, Na_2SO_4 :15%, W/C:33%Portland cement)

Sample No.	Setting period(day)	Temp. (°C)	D_i	D_l	d_l
10	7	25	1.19×10^{-3}	2.06×10^{-4}	0.118
28	28	25	1.15×10^{-3}	2.07×10^{-4}	0.117
29	50	25	1.20×10^{-3}	2.11×10^{-4}	0.113
30	7	2	7.08×10^{-4}	2.52×10^{-4}	0.0731
31	28	2	553×10^{-4}	2.38×10^{-4}	0.0642
32	50	2	5.45×10^{-4}	2.03×10^{-4}	0.0631

一方、 D_i に対する養生期間の影響はつきのように説明される。セメント固化体はアクリル製型ワク中で空気養生する。このさい、固化体の乾燥を防ぐため型ワク上部をアクリル製板でおおうが、固化体表層部の乾燥を完全には防げない。したがって、養生期間が長くなるにしたがって、固化体表層部が乾燥し、キャビラリー水などが蒸発するため、固化体表層部に浸出液が満たされるまでの期間における浸出速度が若干遅くなる。このため、 D_i の値は養生期間が長くなるにしたがってわずかに減少したものと考えられる。浸出温度 25 °C の場合、 D_i は養生期間によらずほぼ一定であり、上に述べたようす影響は見られない。これに、温度が高くなるにしたがって水の拡散および浸透速度が速くなり、さらに、キャビラリー水などの蒸発によって析出した塩 (Na_2SO_4)^{*} の溶解速度も速くなり、これらの過程が浸出速度を律速しているためと考えられる。

2.3.9 骨材の効果

環境・安全専門部会が答申した「試験的海洋処分用低レベル放射性廃棄物のセメント固化体に関する暫定指針」の配合例では、骨材として人工軽量砂（メサライト）の使用も含まれていることから、人工軽量砂の ^{137}Cs の浸出におよぼす効果を調べた。また、比較のために標準砂、ならびに浸出性改善目的にゼオライトもあわせて検討した。

2.3.9.1 骨材のイオン交換容量

人工軽量砂、標準砂、ゼオライトについて、セシウムのイオン交換容量を求めた。なお、セメント固化を行なうさい、骨材は前処理することなく添加しているので、イオン交換容量を測定する場合も、骨材をそのまま用いた。

実験は、骨材試料 2 g を 250 ml 三角フラスコに精秤し、これに ^{137}Cs でラベルした 0.2 M 塩化セシウム溶液 100 ml を加え、24 時間ふり混ぜ、吸着平衡にいたらしめた。上澄液を遠心分離し、その放射能計数率をガスフローカウンタで計測し、次式からイオン交換容量を求めた。

$$E (\text{ meq}/100\text{g}) = \frac{n(1 - A/B) \times 10^2}{W}$$

E : イオン交換容量

B : 原液の放射能計数率 (cpm/ml)

A : 吸着平衡後の検液の放射能計数率 (cpm/ml)

W : 試料の使用量 (g)

n : 原液中のセシウムのミリグラム当量数 (meq)

得られたイオン交換容量の値を Table 13 に示す。

Table 13 Ion exchange Capacities of River Sand,
Mesalite and Zeolite

Aggregates	E(meq/100g)
River sand	13.9
Mesalite	13.8
Zeolite	14.8

* 廃液の主成分は Na_2SO_4 であるため、 ^{137}Cs は NaCsSO_4 として存在している。

2.3.9.2 骨材添加と浸出性

添加骨材の種類と浸出比との関係をBWR型セメント固化体について調べ、ポルトランドセメントの場合をFig.7に、また高炉C種セメントの結果をFig.8に示す。

両図からわかるように、浸出比はポルトランドセメント固化体では、標準砂>人工軽量砂>ゼオライト、また、高炉C種セメント固化体では、人工軽量砂>標準砂>ゼオライトの順でそれぞれ減少している。とくにゼオライトでは浸出比は著しく小さい値となっている。これらの傾向は骨材のイオン交換容量とほぼ一致している。

ゼオライトのイオン交換容量は大きい上に、セシウムに対して高い選択性を示すことが知られている。³²⁾ インクツボモデルによれば、ゼオライトの細孔の大きさがセシウムの水和イオン半径とほぼ等しいので、一度吸着されたセシウムは他のイオンにくらべて、比較的脱離され難く、結果として、セシウムに対する選択性が高くなると説明される。³²⁾ したがって、ゼオライトを添加した固化体における極めて低い浸出比は、前述したゼオライトの性質によるものと考えられる。しかし、人工海水のような種々のイオンを含む浸出水を用いる場合には、これらイオンとゼオライトに吸着しているセシウムの交換、脱着をも考慮しなければならない。

Fig.7, 8に示したように、骨材を添加した場合においてもセメントの種類によって浸出性は若干異なる。いずれの骨材の場合も、ポルトランドセメント固化体に比べて高炉C種セメント固化体における浸出比は小さくなっている。とくに標準砂の場合に、この影響は著しく、約1/10に減少している。この値はメラライトでは約1/2、ゼオライトでは1/4、骨材を添加しない場合では1/3になっている。このように、骨材によってセメントの種類の影響が異なるのは、セメントと骨材の親和性の相異によるものと考えられる。とくに、標準砂-高炉C種セメント系固化体における浸出性の向上は興味深く、今後さらに検討する予定である。

以上のことから、セシウムの耐浸出性を向上させるためには、ゼオライトの添加がセメントの種類にかかわらず、きわめて効果的であることが明らかとなった。

つぎに、骨材とセメントの混合比の影響をTable 14に示す。ゼオライトを添加した固化体だけ、試料No.45を除いて、試験を行なった全浸出過程で浸出比と \sqrt{t} との間に直線関係が成り立っているので D_i と D_f は等しくなる。したがって、 D_i の値のみをかけた。この表に見られるように、人工軽量砂を添加した固化体では、いずれのセメント固化体の場合も D_i は、骨材-セメント比(A/C)に対する依存性が比較的小さく、その値は、高炉C種セメントの方が低い。ところが、 D_f はA/A+Cの減少とともに増加し、その値はセメントの種類にほとんど依存せず、同一のA/A+Cであれば、 D_f はほぼ一致した値となっている。以上のことから、初期浸出過程では、浸出比はA/A+Cの影響をほとんど受けないが、後期浸出過程では、セメントの種類によらずA/A+Cの効果が支配的であることがわかった。

人工軽量砂を添加した場合に、 D_f がセメントの種類の影響を受けていない理由として、次のようなことが考えられる。すなわち、前述したように、高炉C種セメントの水和物は微細であるため、固化体の透水性は低いが、ポルトランドセメントでは水和物の結晶成長などが起り、透水性が高くなる。ところが、骨材を添加することによって、水和物相互間の親和性は減少し、微細な水和物が分散し、結晶成長は起らなくなる。したがって、ポルトランドセメント固化体の透水性が高炉C種セメント固化体とほぼ等しくなったため、固化体マトリックスの物性に主

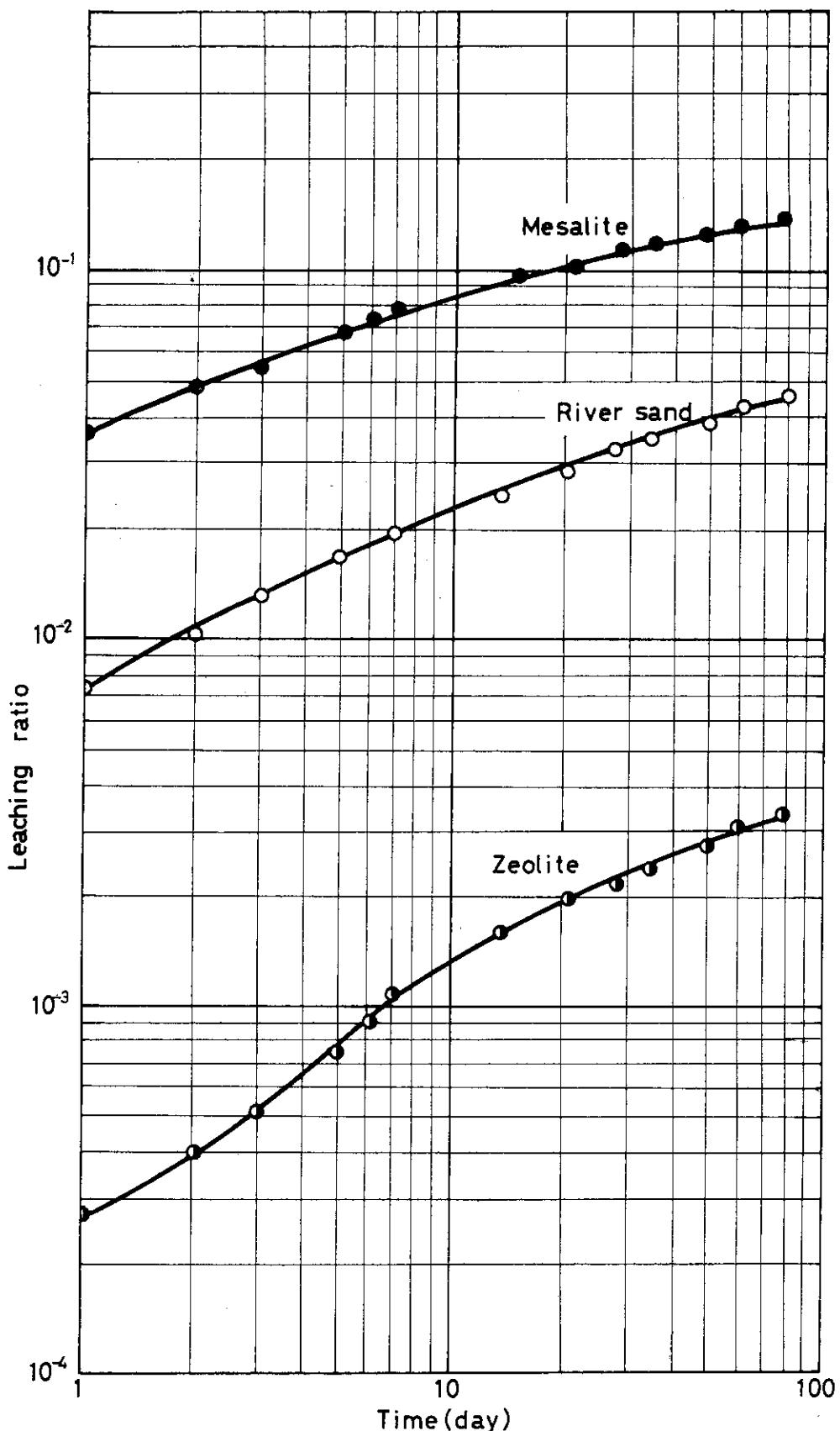


Fig.8 Effect of various types of aggregates added to specimens on the leachability (Slag cement)

Sample No. ○ : 36 , ● : 37 , ◉ : 38 .

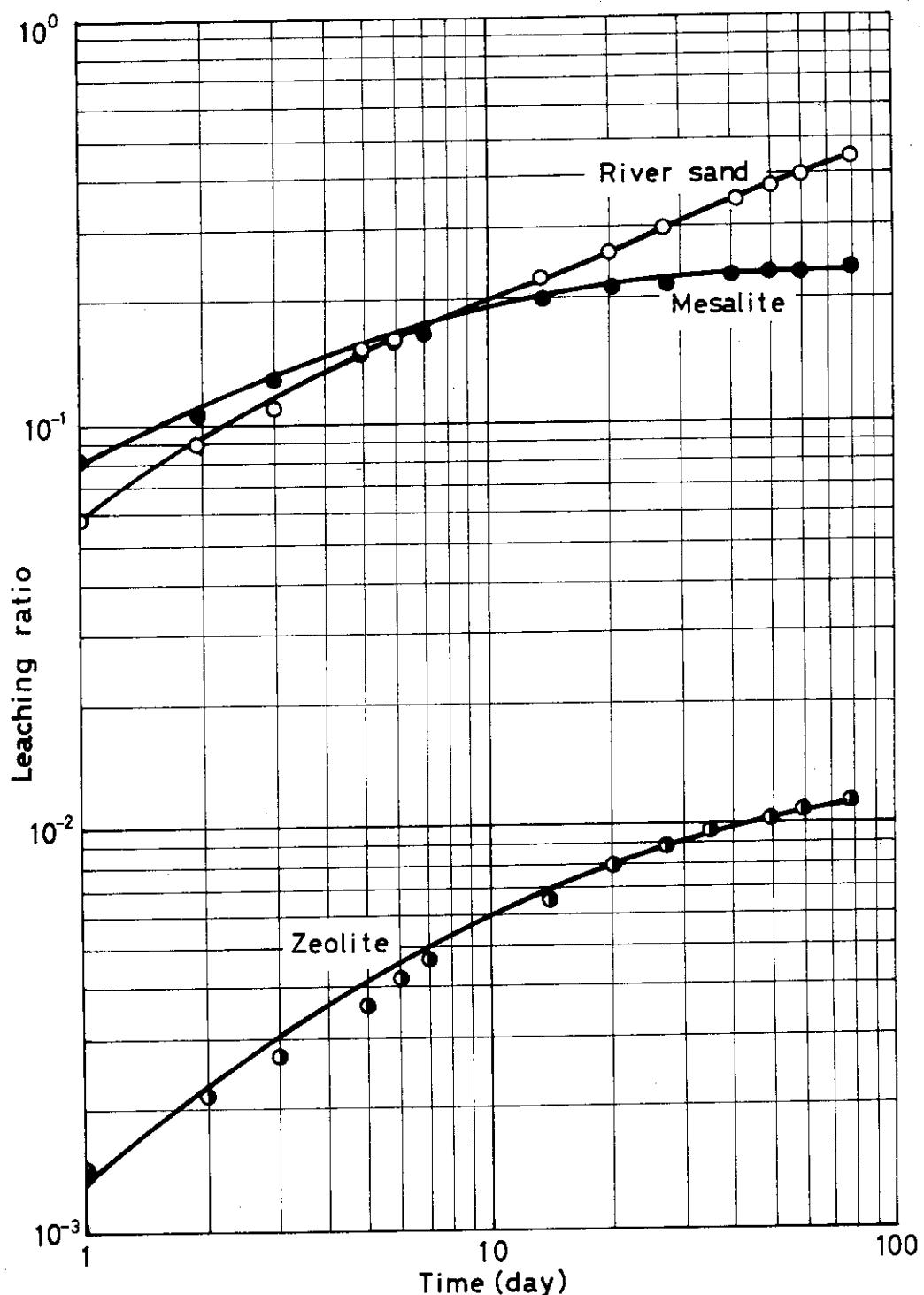


Fig.7 Effect of various types of aggregates added to specimens on the leachability (Portland cement)
Sample No. ○ : 33 , ● : 34 , ◉ : 35 .

Table 14 Effect of aggregate content on the leachability

Sample No.	A/(A+C) (%)	Cement	D _i	D _l	α_l	Aggregate
34	50	Portland	1.90×10^{-3}	1.16×10^{-5}	0.200	Mesalite
39	40	"	2.02×10^{-3}	2.05×10^{-5}	0.217	"
40	33	"	2.49×10^{-3}	2.55×10^{-5}	0.250	"
41	25	"	2.57×10^{-3}	4.44×10^{-5}	0.237	"
37	50	Slag	4.16×10^{-4}	1.20×10^{-5}	0.0899	"
42	40	"	4.29×10^{-4}	2.05×10^{-5}	0.0852	"
43	33	"	4.66×10^{-4}	2.43×10^{-5}	0.0898	"
35	25	Portland	1.14×10^{-6}	—	—	Zeolite
44	20	"	1.38×10^{-6}	—	—	"
45	10	"	1.40×10^{-5}	5.95×10^{-6}	0.00632	"
38	25	Slag	7.24×10^{-8}	—	—	"
46	20	"	1.08×10^{-7}	—	—	"
47	10	"	2.03×10^{-7}	—	—	"

Table 15 Leachant dependance of leachability

Sample No.	Leachant	Cement	Leaching ratio (at 30 days)
35	Deionized water	Portland	1.14×10^{-2}
48	Sea water	"	1.09×10^{-2}
38	Deionized water	Slag	2.75×10^{-3}
49	Sea water	"	2.81×10^{-3}

として依存する D_f が、両固化体でほとんど一致した値となったものと考えられる。

ゼオライトを添加した固化体では、ゼオライトの混合比が増加するにしたがって、拡散係数は減少している。すなわち、ゼオライトの添加比が増えることによって、固定されるセシウム量が増加するためと考えられる。

ゼオライト添加固化体からの ^{137}Cs の浸出におよぼす浸出液の影響を Table 15 に示す。この表から、浸出比は浸出液の種類によらずほぼ同じ値となっていることから、ゼオライトに固定されたセシウムは、人工海水中のイオンと交換し脱離しないことが明らかとなった。この結果、ゼオライトーセメント系固化体が海水に浸漬されても、淡水と同程度の低い浸出性を示すことを意味している。

2.3.1.0 浸出実験データと文献値との比較検討

セメント固化体からの放射性核種の浸出試験については、いくつかの報告があるが、前述したように、これらの報告では、試験方法、データの整理方法などが異なっているため、試験結果をそのまま、比較することはできない。

このため、すでに報告されている浸出データを浸出率 (L) で統一し、比較検討を進めた。なお、統一にあたっては、必要に応じて再計算を行なった。Table 16 に浸出率 (L) で整理した結果ならびに試験方法の概略をまとめた。

Table 16 Comparison of leaching data.

Author	Experimental conditions					Leaching rate
	Cement	Waste	Nuclide	Leachant	Dimensions of sample	
Smith	Not described	Actual sludge from flocculation	Not described	Tap or sea water	Not described	$10^{-4} \sim 10^{-6}$
Klichenko	Portland	NaNO_3	^{137}Cs	Not described	$2.4\phi \times 1\text{cm}$	$10^{-2} \sim 10^{-3}$
Terashima	Portland	NaNO_3	^{137}Cs	Tap or sea water	$3.4\phi \times 5\text{cm}$	$10^{-2} \sim 10^{-3}$
NSRA ^a	Portland	Na_2SO_4	^{137}Cs	Sea water	$5.0\phi \times 7.5\text{cm}$	$10^{-2} \sim 10^{-3}$
JAERI	Portland	Na_2SO_4	^{137}Cs	Deionized or sea water	$4.5\phi \times 4.4\text{cm}$	$10^{-2} \sim 10^{-3}$
	Slag	Na_2SO_4	^{137}Cs	Deionized or sea water	$4.5\phi \times 4.4\text{cm}$	$10^{-3} \sim 10^{-4}$

a: Nuclear Safety Research Association.

Table 16 に見られるように、ポルトランドセメント固化体からの ^{137}Cs および非放射性セシウムの浸出率は共存塩が硝酸塩であっても硫酸塩でもオーダーは一致しており、 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day}$ の値を得た。これに対して、著者らのスラグセメントを用いた場合には、10倍程度耐浸出性の向上がえられた。

Smith のデータは、他の試験結果に比べてかなり低い浸出率を示しているが、この場合、

実際の放性性廃液を凝集沈殿処理したスラッシュ(リン酸カルシウム, 水酸化鉄(III))をおがくず入りセメントで固化したものを作成して供試体としているほか, 凝集沈殿における¹³⁷Csの除染係数が一般に低いことから, アルカリ土類元素, 遷移元素, 希土類元素の放射性核種など, 比較的低浸出性のものが多く含まれ, さらにこれらの放射性核種が, スラッシュに物理的, 化学的に固化され, 容易に脱離しえない形態となった結果であると考えられる。

Kulichenko のデータによると, ¹³⁷Csの浸出率は初期では $10^{-2} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day}$, 後期の値は $10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day}$ と報告している。また, セメント固化体は細孔構造を有していることから, 浸出に関する固液界面, すなわち実効表面積をガス吸着法で求め, その表面積は幾何学的表面積の約 8,000 倍であるとしている。この実効表面積を用いて浸出率を求め, $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day}$ の値をえている。

寺島は, 浸出データを拡散係数で整理しているので, これを浸出率に再計算した。えられた値は, 著者らの値とほぼ同一であった。しかし, この実験では, 10^{-3} mol/l の塩化セシウムを担体として用いているが, 低レベル廃液にこのような多量の放射性核種が含まれるとは, 考えられない。さらに, 拡散係数は厳密に考えれば, 拡散イオンの濃度の関数であるが, 拡散イオンの濃度変化が, 事実上, 系のイオン濃度に影響を与えない場合にのみ, 近似的に拡散係数は拡散イオンに無関係に一定と考えることができる。したがって, 3.3.5 で述べたようにトレーサ拡散と見なせるような極低濃度の範囲でのみ拡散係数は¹³⁷Cs濃度に依存しないという結果がえられるのである。このようす理由から, 放射性核種の浸出試験に担体を用いることは避けなければならない。著者らの浸出データと寺島のものが, オーダにおいては, ほぼ同一と見なせるが, 細部において多少異なっているのは以上のようす理由によるものと考えられる。また, 寺島の報文には, フエロシアン化ニッケルおよびバミキュライトによるセシウムの固定についても検討がなされているが, フエロシアン化化合物は, セメントベースト中のようなアルカリ性では, 可溶性となり, セシウムを固定することは期待できない。一方, バミキュライトは, セシウムの固定に有効であるとしており, 著者らの実験でも, ゼオライトの添加が同様な効果を示すを見い出した。バミキュライトとゼオライトを比較すると, 前者は鱗片状構造であるため, セメント固化体の機械的強度を低下させるが, ゼオライトの場合, このようす強度低下をおこさないので, バミキュライトに比べてゼオライトの方がセシウムの固定材としてはすぐれているといえる。

原安協の報告では, 浸出比を浸出時間に対しプロットして整理しているので, 図から数値を読み取って浸出率を計算した。浸出率の値は, 著者らの結果と一致しているが, 浸出時間が 1 ケ月前後までであるため, 試験結果を長期的な固化体の安全評価に役立たせるためには不十分である。

以上, 述べたように, いずれの報告も試験方法, データの整理方法が不統一であるため, 試験結果の詳細な比較はできず, 概略値の比較にとどまった。系統的な安全評価を行なうためには, 試験方法, データの整理方法の統一が必要である。IAEAの暫定指針は, 必ずしも十分なものとはいえないが, 研究所間, 國際間のデータ比較の点からとりあえずこの指針に準ずることが必要であろう。

3. まとめ

3.1 浸出試験の総括

^{137}Cs の浸出試験結果から、つぎのことが明らかとなった。

- (1) BWR, PWR型固化体とも Wa/C が増大すると耐浸出性は低下する。
- (2) BWR型固化体の初期拡散係数は、廃液塩濃度の増加にともなって減少するが、浸出時間が長くなるとこの傾向は逆転し、塩濃度が高くなるにつれて後期拡散係数は増加する。このことを、長期的に見るならば、耐浸出性は塩濃度の増加にともなって低下する。
- (3) 本実験では、浸出性におよぼす ^{137}Cs 添加量の影響はなかった。すなわち、 ^{137}Cs 濃度が十分低く、トレーサー拡散とみなせる範囲内であるためで、一般的に、低レベル廃棄物固化体からの放射性核種の浸出に関しては、濃度の影響は考えなくともよいものと思われる。
- (4) 硫酸ナトリウムが主成分であるBWRの廃液には高炉C種セメント、ホウ酸のナトリウム塩が主成分のPWR廃液には普通ポルトランドセメントを用いることが望ましい。とくに、硫酸ナトリウムに対する高炉C種セメントの使用は、耐浸出性および一軸圧縮強度の向上に有効である。一方、PWRの廃液に高炉C種セメントを使用すると硬化せず、ポルトランドセメントでもホウ酸濃度が高くなると硬化しない。なんらかの改善が必要である。
- (5) 養生期間7日の供試体では、初期浸出過程の浸出水温度が低いほど低くなるが後期浸出過程ではこの傾向は逆転し、浸出水温度の低い方が高くなる。したがって、供試体の養生期間が短い場合、浸出水温度が低くなるにつれ耐浸出性は低下する。一方、養生期間を十分長くとると、前述のような浸出水温度の影響はほとんど見られなくなる。一般に、原子力施設で固化されるセメント固化体は、処分までの貯蔵期間がかなり長いものと推定されることから、浸出水温度の影響については、とくに考慮する必要がない。
- (6) (5)で述べたように、浸出水温度 2°C では浸出性に対する供試体の養生期間の影響は顕著であったが、 25°C の場合は、このような効果はほとんど認められない。
- (7) 浸出水に脱イオンを用いた場合に比べて、人工海水を用いた場合の浸出性は若干低くなる。
- (8) セシウムに対する選択的イオン交換容量の大きいゼオライトを添加すると ^{137}Cs の耐浸出性は著しく向上する。一方、メサライトおよび砂ではこのような顕著な効果はなかった。
- (9) 普通ポルトランドセメント固化体では、浸出水温度 25°C の場合、浸出開始後 $9 \sim 10$ 日、 2°C の場合 $20 \sim 25$ 日を境に浸出挙動が変るので、この変曲点より前を初期浸出過程、後を後期浸出過程に分けてそれぞれの過程に対応した拡散係数を求めることができる。一方、高炉C種セメント固化体では、この変曲点は浸出水温度の影響を受けず、 $3 \sim 4$ 日前後である。ゼオライト添加固化体ではこのような変曲点はほとんど現われず、浸出比と \sqrt{t} との関係はほぼ直線となる。
- (10) 硫酸ナトリウムーポルトランドセメント系固化体の初期拡散係数はおよそ $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{day}$ 。

後期拡散係数は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{day}$ のオーダである。高炉 C 種セメントの場合はそれぞれ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{day}$ および $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{day}$ である。ゼオライトを添加した場合、ポルトランドセメント固化体では $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{day}$ 、高炉 C 種セメント固化体では $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{day}$ の拡散係数がえられた。

- (1) ホウ酸ナトリウムーポルトランドセメント固化体の初期拡散係数は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{day}$ 、後期拡散係数は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{day}$ のオーダであった。

3.2 IAEA暫定指針について

- (1) IAEAの暫定指針では(13式に示した拡散式を提案しているが、2.3.1で述べたように、セメント固化体からの ^{137}Cs の浸出け、直接この拡散式にしたがわない。このため、著者らは、浸出過程を初期と後期に分ける整理法を提案した。この整理法によって、 ^{137}Cs の浸出データは合理的に整理することができ、浸出過程の詳細が記述できる。
- (2) IAEA暫定指針では、供試体として $4.5\phi \text{ cm} \times 4.4 \text{ cm}$ の円筒状を提案しているが、このような形状を選んだ具体的な意味づけがなされていない。わが国で用いられている 200 ℥ ドラム缶寸法はおよそ $57\phi \text{ cm} \times 84 \text{ cm}$ であり、ドラム缶内の固化体の V/S (容積と表面積の比) は 1.06 である。これに対して、IAEA暫定指針の供試体の V/S は 0.745 であって、両者の間にはなんら相関関係がない。このため、供試体の形状については、再検討する必要がある。
- (3) 供試体の養生期間を 7 日間としているが、浸出水温度が低い場合には、このような短期間では不十分であり、供試体の耐浸出性を過小評価する結果になってしまふ。したがって、常温で浸出試験を行う場合は、7 日の養生期間でよいが、低温で試験を行うさいには養生期間をさらに長くする必要がある。

3.3 今後の研究課題

- (1) 今回、比較的浸出性の高い ^{137}Cs を対象として浸出試験を行なったが、今後 ^{60}Co 、 ^{90}Sr などについても検討を進める。
 - (2) BWR廃液については、高炉 C 種セメントおよびゼオライトの使用によって耐浸出性の著しい向上を得ることができたが、PWRの廃液についてはセメント固化に多くの技術的问题があったので、現在検討を行なっている。
 - (3) 供試体の形状と浸出性との関係を明らかにするための検討を行なう。
 - (4) 浸出データが蓄積された段階で総合的にデータの解析整理を試みる。
- 以上の諸項目について、小規模な供試体を用いて検討を進める予定である。

4. 文 献

- (1) 満木泰郎, 永倉正, 阿部博俊, 他: 原子力発電所放射性廃棄物のセメント固化に関する実験的検討(第1報), 電力中央研究所技術第二研究所報告, 70006, 1970年8月
- (2) 阿部博俊, 永倉正, 村野玄一, 他: 原子力発電所廃棄物のドラム缶容器づめセメント固化体の高水圧下の力学的挙動に関する実験的検討(第1報), 電力中央研究所技術第二研究所報告, 71005, 1971年8月
- (3) 満木泰郎, 永倉正, 阿部博俊, 他: PWR原子力発電所放射性廃棄物の固化処理に関する実験的検討, 電力中央研究所技術第二研究所報告, 71006, 1971年8月
- (4) 東海区水産研究所: 放射性固体廃棄物の海洋処分に伴う海産生物等に関する調査, 昭和47年度, 予備調査報告書, 昭和48年5月
- (5) 原子力安全研究協会(固体廃棄物処理専門委員会), 放射性廃棄物海洋投棄における廃棄物固化体からの放射性核種の溶出と環境での移動に関する試験研究(昭和44年度原子力平和利用委託研究)昭和47年5月
- (6) 原子力安全研究協会(固体廃棄物処理専門委員会): 放射性廃棄物固化体からの放射性核種の溶出と環境での移動に関する試験研究(昭和45年度原子力平和利用委託研究)昭和47年5月
- (7) 矢作文弥, 大野博教, 他: 放射性廃棄物セメント固化体からの放射性物質の海水中への溶出に関する実験的検討(第1報), 電力中央研究所技術第一研究所報告, 70015, 1970年
- (8) Kulichenko, V., : "The fixation of radioactive wastes in cement" IAEA, Vienna 340/RB (1966)
- (9) Smith, A.J., : "Leaching of radioactive sludges incorporated in cement and bitumen, AERE-M-2223 (1969)"
- (10) 寺島泰: 放射性廃棄物固化体中の放射性核種の溶出に関する研究—セメントミルク中における放射性核種の挙動について—, 保健物理, 6, 123 (1971)
- (11) 寺島泰, 青山勲, 岩井重久, 井上頼輝: セメント固化体中¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Coの溶出機構について, 土木学会論文報告集, (201), 51 (1972)
- (12) 寺島泰: セメント固化体中¹³⁷Csの浸出に対する固化物の化学的特性および浸出条件の影響, 原子力学会誌, 15 (1) 52 (1973)
- (13) IAEA Technical report Series No.82: Treatment of low-and intermediate-level radioactive waste concentrates, pp 101 (1968)
- (14) Hespe, E.D., : Leach testings of immobilized radioactive waste solids-A Proposal for a standard method, At.Energy Rev., 9 (1) 195 (1971)
- (15) 江村悟, 阿部博俊: 放射性廃棄物—固化処理技術の開発現状, 原子力工業, 20 (1), 25 (1974)
- (16) 放射性固体廃棄物処理専門委員会: 放射性固体廃棄物処理専門委員会報告書(上)(下),

実業公報社(1972)

- (17) Brownell, L.E., Issacson, R.E., Orgren, W.E : Durability evaluation of radioactive waste products, ARH-SA-165 (1973)
- (18) Grütter, B., Jander, G., Bertram, I.: Determination of diffusion coefficients in solution, Z.anorg.Chem., 287, 186 (1956)
- (19) Czernin, W. : Zementchemie für Bauingenieure, p.58. Bauverlag (1964)
- (20) 後藤一夫, 花田光雄, 宮入英彦: 高炉セメントに関する研究, セメント技術年報, XV, 82 (1961)
- (21) Bogue, R.H.: The Chemistry of portland cement, pp 715-737, Reinhold (1955)
- (22) 斎藤直意, 岩渕俊次: 高炉セメントの水準およびクリンカーの粉末組成とセメントの諸特性, セメント技術年報, XI, 150 (1957)
- (23) 近藤連一: コンクリートジャーナル, 10, 28 (1972)
- (24) 松田広作, 石村 進: 初期養生温度および混和剤がセメントの水和とくに水和セメントの比表面積に及ぼす影響, セメント技術年報, XI, 112 (1957)
- (25) Romberg, H.: Tonuid-Ztg., 95, 105 (1971)
- (26) Eitel, W., Schwiete, H.E. : Die Naturwissenschaften, Heft.22/24 (1934)
- (27) 近藤和吉, 藤井 二郎: セメントの初期水和における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の過飽和溶解, 窯業協会誌, 82, 333 (1974)
- (28) 玉虫伶太: 電気化学, 65, 東京化学同人 (1967)
- (29) 広田鋼藏: 反応速度, 147, 共立 (1957)
- (30) 窯業協会編: 窯業工学ハンドブック, VIIセメント, 5. 種類と性質, 1617, 技報堂 (1966)
- (31) Glasstone, S.: Element of Physical Chemistry, 242, Van Nostrand (1960)
- (32) Jacob, A., Marrinsky, J.A.: Ion exchange, § 3 The ion-exchange properties of zeolite, pp 89 - 133, Dekker (1969)