

JAERI-M

6 3 6 1

放射性廃棄物セメント固化体の安全評価

2. セメント固化体 からの $^{60}\text{Co}$ の浸出

1976年1月

松 鶴 秀 夫・比 佐 勇・大 内 康 喜  
森 山 昇・和 達 嘉 樹・伊 藤 彰 彦

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

2. セメント固化体からの  $^{60}\text{Co}$  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

松鶴秀夫・比佐 勇・大内康喜・

森山 昇・和達嘉樹・伊藤彰彦

(1975年12月17日受理)

放射性廃棄物のセメント固化体の海洋処分に関する安全評価試験の一部として廃棄物固化体からの  $^{60}\text{Co}$  の水相への浸出を調べた。浸出比の測定は IAEA の暫定指針に基づいて、BWR および PWR から発生する模擬蒸発缶濃縮廃液を固形化したセメントペーストおよびモルタル供試体を用いて行なった。 $^{60}\text{Co}$  の浸出比は、廃液—セメント比 (Wa/C)、廃液塩濃度、骨材添加量、浸出液の種類と温度、および養生期間の函数として求めた。

その結果、 $^{60}\text{Co}$  の浸出比は Wa/C、廃液塩濃度、骨材添加量などの因子への依存性は比較的低く、普通ポルトランド供試体では浸出時間 100 日で約  $2 \times 10^{-4}$ 、高炉 C 種セメント供試体では約  $1 \times 10^{-3}$  程度である。 $^{60}\text{Co}$  の浸出性はイオン交換水におけるより人工海水における場合の方が低く、また、浸出液の温度が低いほど低く、養生期間が長いほど低くなる。

以上に得られた知見に基づいて、 $^{60}\text{Co}$  の長期における浸出量の予測を行なった。

JAERI-M 6361

Safety Evaluation of the Radioactive Waste-Cement Composites

2. Leaching of  $^{60}\text{Co}$  from the Solidified Cement Composites

Hideo MATSUZURU, Isamu HISA, Koki OUCHI,

Noboru MORIYAMA, Yoshiki WADACHI, and Akihiko ITO

Division of Health Physics and Safety, Tokai, JAERI

(Received December 17, 1975)

The leaching of  $^{60}\text{Co}$  from a solidified waste into the surrounding liquid has been studied for the comprehensive safety evaluation of radioactive waste-cement composites for sea disposal. Leaching tests were performed by the method recommended by IAEA. The specimens were prepared by incorporating liquid waste from BWR or PWR into the cement with or without aggregates. The leaching ratio was measured as a function of Wa/C(waste-cement ratio), concentration of salt, content of aggregate, temperature of leachant, and setting time.

The leaching of  $^{60}\text{Co}$  does not much dependent on Wa/C, salt concentration of waste, and centent of aggregate. The leaching ratios of  $^{60}\text{Co}$  for the leaching period of 100 days are ca.  $2 \times 10^{-4}$  and ca.  $1 \times 10^{-3}$  for the portland cement and slag cement composites, respectively. The leaching decreases with decrease of the leachant temperature and increase of the setting duration.

The amounts leached of  $^{60}\text{Co}$  for extended periods are estimated on the basis of the above results.

## 目 次

1. 緒言 -----	1
2. 実験 -----	1
2.1 試料および試薬 -----	1
2.2 実験操作 -----	2
3. 浸出過程の表示法 -----	3
4. 結果および考察 -----	4
4.1 廃液ーセメント比 -----	4
4.2 普通ポルトランドセメントとC種高炉セメント -----	6
4.3 廃液と塩濃度 -----	8
4.4 浸出液と温度 -----	10
4.5 固化体の養生期間 -----	12
4.6 骨材の効果 -----	13
5. 総括 -----	14
5.1 $^{60}\text{Co}$ の浸出挙動 -----	14
5.2 $^{60}\text{Co}$ の浸出量予測 -----	15
6. 文献 -----	16

## 1. 緒 言

原子力発電規模の増大などの原子力平和利用開発の急速な進展に伴ない、放射性廃棄物の発生量が増加し、原子力施設内に保管される低中レベル放射性廃棄物の量も増すことが予想される。現在、原子力発電所から発生する蒸発缶濃縮廃液は、BWRでは普通ポルトランドセメントで、PWRでは普通ポルトランドセメントとバーミュキライトの混合物（重量比で8:1）で、ドラム缶（200ℓ）内に固化化されている。これらの廃棄物の保管量の増加に伴ない、廃棄物を人間の生活環境から隔離すべく安全な処分法の確立が望まれるようになった。

低中レベル固化化廃棄物の処分法として海洋投棄、地中埋没、および厳密には処分とは言えないが地表層における保管の三種類が考えられる。いずれの処分法を探る場合でも、処分の安全評価上の重要な項目の一つとして放射性物質の固化体からの浸出性があげられる。

軽水型発電炉の蒸発缶濃縮廃液中には、核分裂生成物のほかに腐食生成物が放射化されて作られる核種、たとえば、<sup>58</sup>Co、<sup>60</sup>Co、<sup>55</sup>Fe、<sup>51</sup>Cr、<sup>54</sup>Mn および<sup>110m</sup>Agなどがある。<sup>1)</sup> 放射化腐食生成物の量は原子炉によって異なるが、核燃料の破損が少ない場合には核分裂生成物の量より多くなることがある。

前報では、核分裂生成物中に含まれ、最も浸出性が高いと思われる核種の一つである<sup>137</sup>Cs の浸出性について報告した（JAERI-M-5779）。本報では、放射化腐食生成物の代表的核種で、セメント固化体からの浸出性が最も低いと考えられる<sup>60</sup>Coの浸出性について検討した。セメント固化体からの<sup>60</sup>Coの浸出についてはすでにいくつかの報告例があるが、<sup>60</sup>Coの浸出挙動についての系統的で詳細な知見はいまだ得られていないようである。そこで、本研究では前報と同様、浸出に及ぼす種々の因子の影響を詳細に調べ、浸出挙動について物理化学的検討を行なった。

さらに、得られた知見に基づいて<sup>60</sup>Coの浸出量の予測を行ない安全評価に資するデータを与えた。

## 2. 実 験

### 2.1 試料および試薬

BWRの蒸発缶濃縮廃液は、硫酸ナトリウムの所定量を水に溶解し、pHを8~9に調整し、<sup>60</sup>Coを所定量加えて調製した。PWRの廃液はホウ酸の所定量を水に溶解し、水酸化ナトリウムでpHを12~12.5に調整し、<sup>60</sup>Coを加えて作成した。<sup>60</sup>Coの添加量はいずれの場合も、供試体1個あたり250μCi程度になるようにした。

セメントは普通ポルトランドセメントとC種高炉セメントを用いた。人工軽量砂は三井金属鉱業製で粒度5mm以下のものを用いた。ゼオライトは北海道長万部産で粒度102~297μのものを用いた。普通ポルトランドセメント-バーミュキライト（8:1）混合物は千代田保安製のものを用いた（セメントの化学組成はTable 1参照）。

## 1. 緒 言

原子力発電規模の増大などの原子力平和利用開発の急速な進展に伴ない、放射性廃棄物の発生量が増加し、原子力施設内に保管される低中レベル放射性廃棄物の量も増すことが予想される。現在、原子力発電所から発生する蒸発缶濃縮廃液は、BWRでは普通ポルトランドセメントで、PWRでは普通ポルトランドセメントとバーミュキライトの混合物（重量比で8:1）で、ドラム缶（200ℓ）内に固化化されている。これらの廃棄物の保管量の増加に伴ない、廃棄物を人間の生活環境から隔離すべく安全な処分法の確立が望まれるようになった。

低中レベル固化化廃棄物の処分法として海洋投棄、地中埋没、および厳密には処分とは言えないが地表層における保管の三種類が考えられる。いずれの処分法を探る場合でも、処分の安全評価上の重要な項目の一つとして放射性物質の固化体からの浸出性があげられる。

軽水型発電炉の蒸発缶濃縮廃液中には、核分裂生成物のほかに腐食生成物が放射化されて作られる核種、たとえば、<sup>58</sup>Co、<sup>60</sup>Co、<sup>55</sup>Fe、<sup>51</sup>Cr、<sup>54</sup>Mn および<sup>110m</sup>Agなどがある。<sup>1)</sup> 放射化腐食生成物の量は原子炉によって異なるが、核燃料の破損が少ない場合には核分裂生成物の量より多くなることがある。

前報では、核分裂生成物中に含まれ、最も浸出性が高いと思われる核種の一つである<sup>137</sup>Cs の浸出性について報告した（JAERI-M-5779）。本報では、放射化腐食生成物の代表的核種で、セメント固化体からの浸出性が最も低いと考えられる<sup>60</sup>Coの浸出性について検討した。セメント固化体からの<sup>60</sup>Coの浸出についてはすでにいくつかの報告例があるが、<sup>60</sup>Coの浸出挙動についての系統的で詳細な知見はいまだ得られていないようである。そこで、本研究では前報と同様、浸出に及ぼす種々の因子の影響を詳細に調べ、浸出挙動について物理化学的検討を行なった。

さらに、得られた知見に基づいて<sup>60</sup>Coの浸出量の予測を行ない安全評価に資するデータを与えた。

## 2. 実 験

### 2.1 試料および試薬

BWRの蒸発缶濃縮廃液は、硫酸ナトリウムの所定量を水に溶解し、pHを8~9に調整し、<sup>60</sup>Coを所定量加えて調製した。PWRの廃液はホウ酸の所定量を水に溶解し、水酸化ナトリウムでpHを12~12.5に調整し、<sup>60</sup>Coを加えて作成した。<sup>60</sup>Coの添加量はいずれの場合も、供試体1個あたり250μCi程度になるようにした。

セメントは普通ポルトランドセメントとC種高炉セメントを用いた。人工軽量砂は三井金属鉱業製で粒度5mm以下のものを用いた。ゼオライトは北海道長万部産で粒度102~297μのものを用いた。普通ポルトランドセメント-バーミュキライト（8:1）混合物は千代田保安製のものを用いた（セメントの化学組成はTable 1参照）。

Table 1 Chemical compositions of cements (%)

Component	Portland cement	Slag cement
SiO <sub>2</sub>	21.8	28.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.3	11.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	2.3
CaO	64.8	50.9
MgO	1.6	3.2
SO <sub>3</sub>	1.7	1.9
insoluble residue	0.5	0.8
ignition loss	0.8	0.6

Table 2 Composition of the synthetic sea water

Component	Concentration (%)
NaCl	27.213
MgCl <sub>2</sub>	0.3807
MgSO <sub>4</sub>	0.1658
CaSO <sub>4</sub>	0.1260
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0863
CaCO <sub>3</sub>	0.0123
MgBr <sub>2</sub>	0.0076

試薬は市販の特級品をそのまま用いた。<sup>60</sup>Co は日本原子力研究所製で、化学形は Co Cl<sub>2</sub> である。

浸出液としてイオン交換水と人工海水を用いた。人工海水の組成を Table 2 に示す。

## 2.2 実験操作

浸出試験に用いる供試体は、IAEA の暫定指針<sup>2)</sup>に基づいて、直径 4.5 cm、高さ 4.4 cm の円柱状固化体とした。供試体の作成にあたっては、ペーストまたはモルタルの硬化体の単軸強度を J I S 法に基づき、予備的検討を行なった。浸出試験用供試体として、単軸強度 300 Kg/cm<sup>2</sup> 以上の強度を持つ配合のものを選んだ。

供試体は廃液と固化剤（セメントまたはセメントと骨材の混合物）を廃液—セメント比 (W<sub>a</sub>/C) 30~60% の範囲で均一に練り混ぜ、アクリル製円筒状型枠に流し込んで作成した。型枠上部にアクリル製板を置き、これを空气中で養生した。

浸出試験はつぎのように行なった。型枠をはずした供試体をイオン交換水もしくは人工海水 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（25°C または 2°C）に保持した。測定の頻度は、(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：毎週 1 回、(3)それ以降：半月に 1 回である。浸出液の交換は測定時に行なった。放射能の測定は、供試体を取り出した後の浸出液をその容器ごと、波高分別器（検出器 NaI(Tl) 5"φ × 4") を用いて行なった。なお、浸出液中の <sup>60</sup>Co の放射能分布を均一にするため、浸出液に 0.1 M EDTA 10 ml を加え、さらに 1 M 塩酸で pH を 5 ~ 6 に調整した。

### 3. 浸出過程の表示法

浸出過程は拡散が重要な役割を果す物理化学的移動現象である。それゆえ、IAEA がその暫定指針で提案したように、拡散係数によって浸出過程を表示することが望ましい。浸出過程を記述するため、いくつかの提案がなされ、それらの適合性についても検討がなされてきたが、本報では IAEA の提案した平面拡散源モデル<sup>8)</sup>を用い、種々の浸出試験結果の相互比較を容易にした。このモデルでは、容積 V (cm<sup>3</sup>)、表面積 S (cm<sup>2</sup>) 初期の放射能含有量 A (Ci) の供試体から、t (day) 時間後に a (Ci) の放射能が浸出した場合、浸出比はつぎのように与えられる<sup>6)</sup>。

$$f = \frac{a}{A} = 2 \left( \frac{S}{V} \right) \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \quad (1)$$

拡散係数は  $\sqrt{t}$  と f との直線関係の傾き m から求まる。

$$D = \pi m^2 V^2 / 4 S^2 \quad (2)$$

この表示法は、 $\sqrt{t}$  と f とが直線関係にある場合に有効である。しかしながら、Fig. 1 に示すように <sup>60</sup>Co の浸出比は全浸出時間では  $\sqrt{t}$  と直線関係にないので、この方法を <sup>60</sup>Co の供試体からの浸出過程の記述に用いることはできない。しかし、極く初期を除けば浸出比と  $\sqrt{t}$  が直線関係にあると見做せるので、Fig. 2 のような作図を行ない、つぎのような近似式で浸出過程を記述できる。

$$f = m_f \sqrt{t} + \alpha \quad (3)$$

ここで、 $m_f (2\sqrt{D} (\frac{S}{V}) / \sqrt{\pi})$  は浸出比と  $\sqrt{t}$  との傾き、 $\alpha$  は切片で、初期の浸出過程の寄与を示すものである。この表示法は理論的に厳密ではないが、近似的に浸出過程を記述する上で簡便である。

浸出試験はつきのように行なった。型枠をはずした供試体をイオン交換水もしくは人工海水 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（25°C または 2°C）に保持した。測定の頻度は、(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：毎週 1 回、(3)それ以降：半月に 1 回である。浸出液の交換は測定時に行なった。放射能の測定は、供試体を取り出した後の浸出液をその容器ごと、波高分離器（検出器 NaI(Tl) 5"φ × 4") を用いて行なった。なお、浸出液中の <sup>60</sup>Co の放射能分布を均一にするため、浸出液に 0.1 M EDTA 10 ml を加え、さらに 1M 塩酸で pH を 5 ~ 6 に調整した。

### 3. 浸出過程の表示法

浸出過程は拡散が重要な役割を果す物理化学的移動現象である。それゆえ、IAEA がその暫定指針で提案したように、拡散係数によって浸出過程を表示することが望ましい。浸出過程を記述するため、いくつかの提案がなされ、それらの適合性についても検討がなされてきたが、本報では IAEA の提案した平面拡散源モデル<sup>8)</sup>を用い、種々の浸出試験結果の相互比較を容易にした。このモデルでは、容積 V (cm<sup>3</sup>)、表面積 S (cm<sup>2</sup>)、初期の放射能含有量 A (Ci) の供試体から、t (day) 時間後に a (Ci) の放射能が浸出した場合、浸出比はつぎのように与えられる<sup>6)</sup>。

$$f = \frac{a}{A} = 2 \left( \frac{S}{V} \right) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1)$$

拡散係数は  $\sqrt{t}$  と f との直線関係の傾き m から求まる。

$$D = \pi m^2 V^2 / 4 S^2 \quad (2)$$

この表示法は、 $\sqrt{t}$  と f とが直線関係にある場合に有効である。しかしながら、Fig. 1 に示すように <sup>60</sup>Co の浸出比は全浸出時間では  $\sqrt{t}$  と直線関係ないので、この方法を <sup>60</sup>Co の供試体からの浸出過程の記述に用いることはできない。しかし、極く初期を除けば浸出比と  $\sqrt{t}$  が直線関係にあると見做せるので、Fig. 2 のような作図を行ない、つぎのような近似式で浸出過程を記述できる。

$$f = m_f \sqrt{t} + \alpha \quad (3)$$

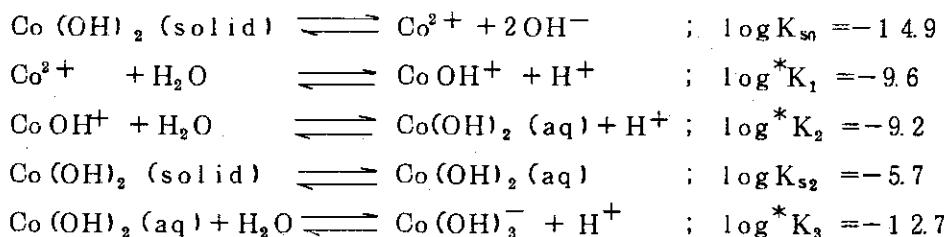
ここで、 $m_f (2\sqrt{D}(\frac{S}{V})/\sqrt{\pi})$  は浸出比と  $\sqrt{t}$  との傾き、 $\alpha$  は切片で、初期の浸出過程の寄与を示すものである。この表示法は理論的に厳密ではないが、近似的に浸出過程を記述する上で簡便である。

## 4. 結果および考察

### 4.1 廃液—セメント比 (Wa/C)

セメントペーストのWa/Cが<sup>60</sup>Coの浸出性に与える影響をTable 3に示す。普通ポルトランドセメント(以下P-セメントと略記する)およびC種高炉セメント(以下S-セメントと略記する)供試体のいずれの場合も、<sup>60</sup>Coの浸出比は実験に用いた範囲でWa/Cにほとんど依存しないと見做せる。この実験条件では、いずれの場合も塩濃度を一定(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:1.5%, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:1.2%)にしてWa/Cを変化させているので、Wa/Cと水-セメント比(W/C)は直接比例関係にある。したがって<sup>60</sup>Coの浸出性はW/Cに概ね依存していないと見做せる。前報で述べたように、硫酸イオンと可溶性の塩(CsNaSO<sub>4</sub>)を作り、水と接触すると容易に自由に移動し得る単純な陽イオン(Cs<sub>aq</sub><sup>+</sup>)になり得る<sup>137</sup>Csの浸出では、浸出性はW/Cの増加とともに増加した。このことから、<sup>60</sup>Coの浸出挙動は<sup>137</sup>Csの場合とかなり異なるものであることが明らかとなった。

硬化したセメントペースト中の水の移動性を支配する因子は主としてマトリックスの細孔構造、すなわち空隙率、表面積および細孔径分布などである<sup>9)</sup>。これらの細孔構造は主としてW/Cおよび養生方法とその期間に依存し、マトリックスの細孔構造を粗にする結果となるW/Cの増加とともに水の移動性は増す。<sup>60</sup>Coの浸出性がW/Cにはほとんど依存していないことから、<sup>60</sup>Coの浸出挙動は<sup>137</sup>Csの場合と異なり固化体内における水の移動性だけでは十分に説明できない。そこでここでは、コバルトの存在状態と浸出挙動との関連について考察する。硬化していないセメントペーストのpHは1.2前後とかなり高いので、コバルトはすでに加水分解していることが予想される。水溶液中でのコバルトの加水分解に関する安定度定数は以下に示す通りである<sup>10)</sup>。



極低濃度のコバルト(II)の加水分解反応において質量作用の法則が保存されるとして、上記の各安定度定数を用いてコバルトの存在状態をpHの関数として求めた結果をFig. 3に示す。この図に見られるように、pH 1.2ではコバルトはほとんどCo(OH)<sub>2</sub>の形で存在している。このような加水分解物は、重合、凝集などによって巨大分子(重合体およびオリゴマー)を形成することが知られている<sup>11), 12)</sup>。



ここでzはMの原子価、nは1からzまでの任意の数、pは重合度である。このような多量体は、Cs<sup>+</sup>のような単純なイオンに比べてその半径が大きいためセメント固化体中の細孔構造を

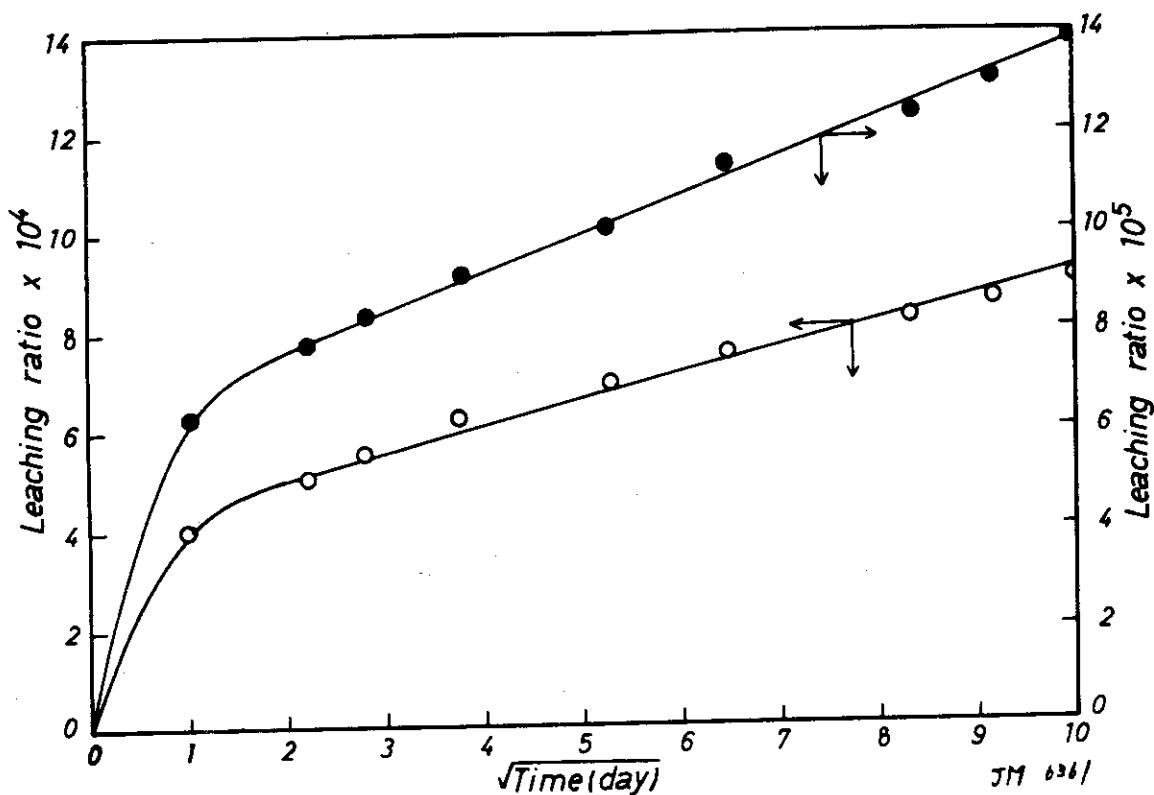


Fig. 1 Variation of leaching ratio as a function of  $\sqrt{\text{time}}$   
 ●: Portland cement, ○: Slag cement

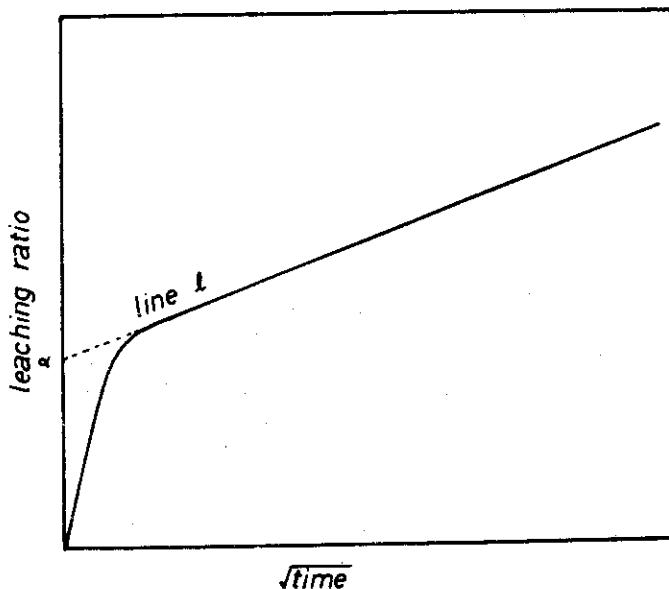


Fig. 2 Schematic leaching curve for leaching  
 of Co-60 from a cement composite

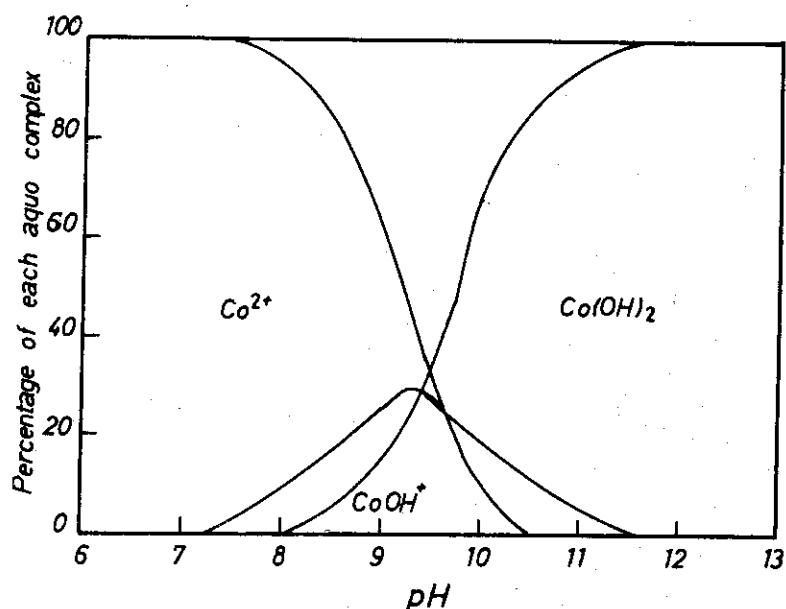


Fig. 3 Calculated hydrolysis data as a function of pH

通しての移動が困難になるものと考えられる。また、水酸化コバルト(II)の溶解度積 ( $\log K_{\text{sp}} = -14.9$ ) の値から予想されるように、水酸化物の可溶化は極めて少ないと見える。以上のように、セメント固化体の中に固定化された  $^{60}\text{Co}$  は極めて移動性が低いため、浸出挙動が  $^{137}\text{Cs}$  と異なったものと考えられる。

Fig. 1 に見られるように  $^{60}\text{Co}$  の浸出率は極めて低く、100日迄の浸出量の約半分は最初の1日で浸出したものであり、2日目以降の浸出速度は Table 3 に見られるように遅い。このことから  $^{60}\text{Co}$  の浸出に関与している部分は、供試体の極く薄い表層に限定されていることがわかる。

#### 4.2 普通ポルトランドセメントとC種高炉セメント

BWRの廃液を固化した供試体では、Table 3 に見られるように、P-セメント供試体の  $^{60}\text{Co}$  についての耐浸出性はS-セメントにくらべて優れている。一般にS-セメントの細孔容積、表面積はP-セメントとあまり変わらないが<sup>13)</sup>、高炉水碎スラグが配合されたS-セメントでは、スラグ部分の保水性が良く、細孔径の大きな空隙が少なく、ゲル細孔が大きい。<sup>14), 15)</sup>このためS-セメントでは耐水性、化学的耐久性がP-セメントに比べて著しく改善されている。

$^{137}\text{Cs}$  の浸出では、P-セメントに比べてS-セメント供試体は低い浸出率を示したが、 $^{60}\text{Co}$  の浸出ではこれと逆の傾向を示す。これは前節(4.1)で述べたように、 $^{60}\text{Co}$  の浸出は $^{137}\text{Cs}$ の場合と異なり、供試体内の細孔構造によらないためと考えられる。

$^{60}\text{Co}$  の浸出に寄与し得る部分が供試体の極く薄い表面層に限定されるとすれば、P-およびS-セメント供試体の浸出性の相異は、供試体の表面の状態ならびに  $^{60}\text{Co}$  の表面層における状態の違いによるものと考えられる。さらに、Table 1 に見られるようにP-セメントの酸化カルシウム含有率は64.8%でS-セメント(50.9%)より高い。酸化カルシウムはセメ

Table 3 Effect of waste-cement ratio on the leachability of  $^{60}\text{Co}$  (temp. of leachant : 25°C, settling time : 7 days, leachant : deionized water)

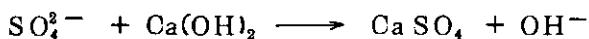
Sample No.	Waste	W <sub>a</sub> /C	Cement	$m_f(\text{day}^{-\frac{1}{2}})$	$D_f(\text{cm}^2/\text{day})$	$\alpha$
1	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (15%)	36	slag	$4.78 \times 10^{-6}$	$9.95 \times 10^{-10}$	$4.41 \times 10^{-4}$
2	"	39	"	$5.11 \times 10^{-6}$	$1.14 \times 10^{-9}$	$4.23 \times 10^{-4}$
3	"	42	"	$4.83 \times 10^{-6}$	$1.02 \times 10^{-9}$	$4.35 \times 10^{-4}$
4	"	45	"	$4.96 \times 10^{-6}$	$1.07 \times 10^{-9}$	$4.29 \times 10^{-4}$
5	"	33	portland	$7.78 \times 10^{-6}$	$2.64 \times 10^{-11}$	$6.18 \times 10^{-5}$
6	"	36	"	$7.63 \times 10^{-6}$	$2.54 \times 10^{-11}$	$6.23 \times 10^{-5}$
7	"	39	"	$7.89 \times 10^{-6}$	$2.71 \times 10^{-11}$	$6.15 \times 10^{-5}$
8	"	42	"	$7.71 \times 10^{-6}$	$2.59 \times 10^{-11}$	$6.20 \times 10^{-5}$
9	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (12%)*	33	portland	$5.69 \times 10^{-6}$	$1.41 \times 10^{-11}$	$4.31 \times 10^{-5}$
10	"	36	"	$5.51 \times 10^{-6}$	$1.32 \times 10^{-11}$	$4.35 \times 10^{-5}$
11	"	39	"	$5.73 \times 10^{-6}$	$1.43 \times 10^{-11}$	$4.30 \times 10^{-5}$
12	"	42	"	$5.55 \times 10^{-6}$	$1.34 \times 10^{-11}$	$4.35 \times 10^{-5}$

\* Neutralized with sodium hydroxide to give the solution pH of 1.2-1.25.

ントの水和反応の過程で一部水酸化カルシウムとして液相に溶解しているため<sup>16)</sup>、硬化していないセメントペーストのpHは12~13前後の値となる。この値はP-およびS-セメントペーストで顕著な相異はないが、硬化したセメントペーストを浸出液に浸漬すると、浸出液のpHはP-セメント供試体で約12であるが、S-セメント供試体では約11であり若干低い値である。このことが<sup>60</sup>Coの存在状態に影響を与え、浸出性の相異に関連していることも予想される。

#### 4.3 廃液と塩濃度

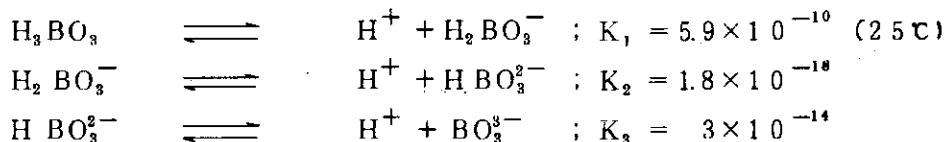
BWRの蒸発缶濃縮廃液の主成分は硫酸ナトリウムであり、これはイオン交換樹脂の再生に硫酸と水酸化ナトリウムが用いられているためである。硫酸イオンの存在は前報に記したようにセメントの硬化に悪影響を与えるが、硫酸ナトリウムは硫酸マグネシウムのように化学的浸食作用の強い塩にくらべるとその作用は若干弱い<sup>17), 18)</sup>。浸食過程はつぎのように示される。



水酸化カルシウムの溶解度は0℃で0.185(g/100cc)、100℃で0.077<sup>19)</sup>と高いため、この反応により水酸化カルシウムが消費され、セメント水和物中のカルシウムの溶解が起こる。さらに、上記の反応で生成した硫酸カルシウムとC<sub>3</sub>A(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とが反応し、膨張性を有するcalcium sulfoaluminateが生成する<sup>20)</sup>。これによってマトリックスの細孔構造が破壊される。このような機作によって、硫酸塩によるセメント水和物の化学的浸食は進行する。しかしながら、前述のように硫酸塩のなかでも硫酸ナトリウムの化学的浸食作用は弱いので、固化体の外観および機械的強度には、廃液の硫酸ナトリウム濃度は顕著な影響は与えない<sup>23)</sup>。

PWRの廃液を固化した供試体ではホウ酸濃度を一定に保ったので、ここではP-およびS-セメントを用いてBWRの廃液を固化した供試体について、廃液塩濃度と浸出性との関係を検討した。結果をTable 4に示す。この表に見られるように、<sup>60</sup>Coの浸出性はいずれの供試体の場合もほとんど塩濃度の影響を受けていないと見做せる。

PWRの濃縮廃液の主成分はホウ酸のナトリウム塩で、ホウ酸として12%程度の濃度があり、pHは9~10と言われている。ホウ酸はつぎに示すように解離度の極めて低い弱酸である<sup>21)</sup>。



しかしながら0.1M以上のホウ酸溶液では、ホウ酸が重合してテトラホウ酸のように解離定数の大きな酸( $K_1 = \sim 10^{-4}$ ,  $K_2 = 10^{-9}$ )を出す<sup>21)</sup>。したがってホウ酸を中和した場合つぎのような反応が起こる。

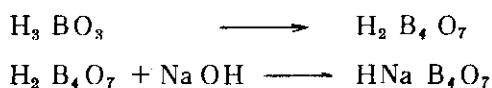
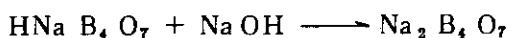


Table 4 Relationship between the salt concentration of waste and the leachability of  $^{60}\text{Co}$  (temp. of leachant: 25°C, setting time: 7 days, leachant: deionized water)

Sample No	Salt concentration(%)	W <sub>a</sub> /C	Cement	$m_f(\text{day}^{-\frac{1}{2}})$	$D_f(\text{cm}^2/\text{day})$	$\alpha$
13	5( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	45	S*	$5.18 \times 10^{-5}$	$1.17 \times 10^{-9}$	$4.17 \times 10^{-4}$
14	10	"	"	$4.75 \times 10^{-5}$	$9.83 \times 10^{-10}$	$4.40 \times 10^{-4}$
4	15	"	"	$4.93 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-9}$	$4.33 \times 10^{-4}$
15	20	"	"	$4.81 \times 10^{-5}$	$1.01 \times 10^{-9}$	$4.37 \times 10^{-4}$
16	5	42	P**	$7.95 \times 10^{-6}$	$2.75 \times 10^{-11}$	$6.12 \times 10^{-5}$
17	10	"	"	$7.75 \times 10^{-6}$	$2.61 \times 10^{-11}$	$6.23 \times 10^{-5}$
8	15	"	"	$7.81 \times 10^{-6}$	$2.66 \times 10^{-11}$	$6.17 \times 10^{-5}$
18	20	"	"	$7.61 \times 10^{-6}$	$2.52 \times 10^{-11}$	$6.14 \times 10^{-5}$

\*\*P: portland cement

\*S: slag cement



pH 9 ~ 10 程度では、中和はこの段階までである。さらにアルカリ度をあげ pH 11 ~ 12 に至ると、つぎのような反応によりメタホウ酸ナトリウムが生ずる<sup>22)</sup>。



本実験では、廃液の pH を 12 ~ 12.5 としたので、廃液中の主な塩はメタホウ酸ナトリウムである。セメントの水和反応はテトラホウ酸ナトリウムによって著しく阻害されセメントペーストはほとんど硬化しないが、メタホウ酸ナトリウムの阻害作用はテトラホウ酸ナトリウムにくらべて弱い。このため、メタホウ酸ナトリウムの共存は硬化したセメントペーストの機械的強度を低下させるが<sup>23)</sup>、半永久的硬化阻害は起きない。

PWR の廃液を固化した供試体（以下 PWR - 供試体と略記する）と P - セメントの BWR - 供試体について、 $^{60}\text{Co}$  の浸出性を比較する。Table 3 に見られるように、PWR - 供試体は若干低い拡散係数を与える。これは、PWR - 供試体のアルカリ度が BWR - 供試体にくらべて高いので（PWR の廃液： pH 12 ~ 12.5,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  をセメントの 10% 添加、BWR の廃液： pH 8 ~ 9），水酸化コバルトの可溶化が起りにくくなるためと考えられる<sup>24)</sup>。

## 4.4 浸出液と温度

本研究では、浸出液としてイオン交換水と人工海水を用いたので浸出液と<sup>60</sup>Coの浸出性との関係を検討する。Fig. 4に見られるように、イオン交換水における<sup>60</sup>Coの浸出比は人工海水における値より若干高い。前に述べたように<sup>60</sup>Coの浸出に関与している部分が供試体の極く薄に表層に限定されると仮定すると、供試体の表層部の水への溶解は、水酸化コバルトの溶解とともに浸出過程において重要な役割を果す。硬化したセメントペーストの水への溶解は水酸化カルシウムの溶解によって進行する。水酸化カルシウムの溶解度は高いので遊離の水酸化カルシウムが先ず溶解し、ついでカルシウムシリケート水和物およびカルシウムアルミニネート水和物中のカルシウムの溶解が反応速度は遅いが徐々に進行する<sup>25)</sup>。

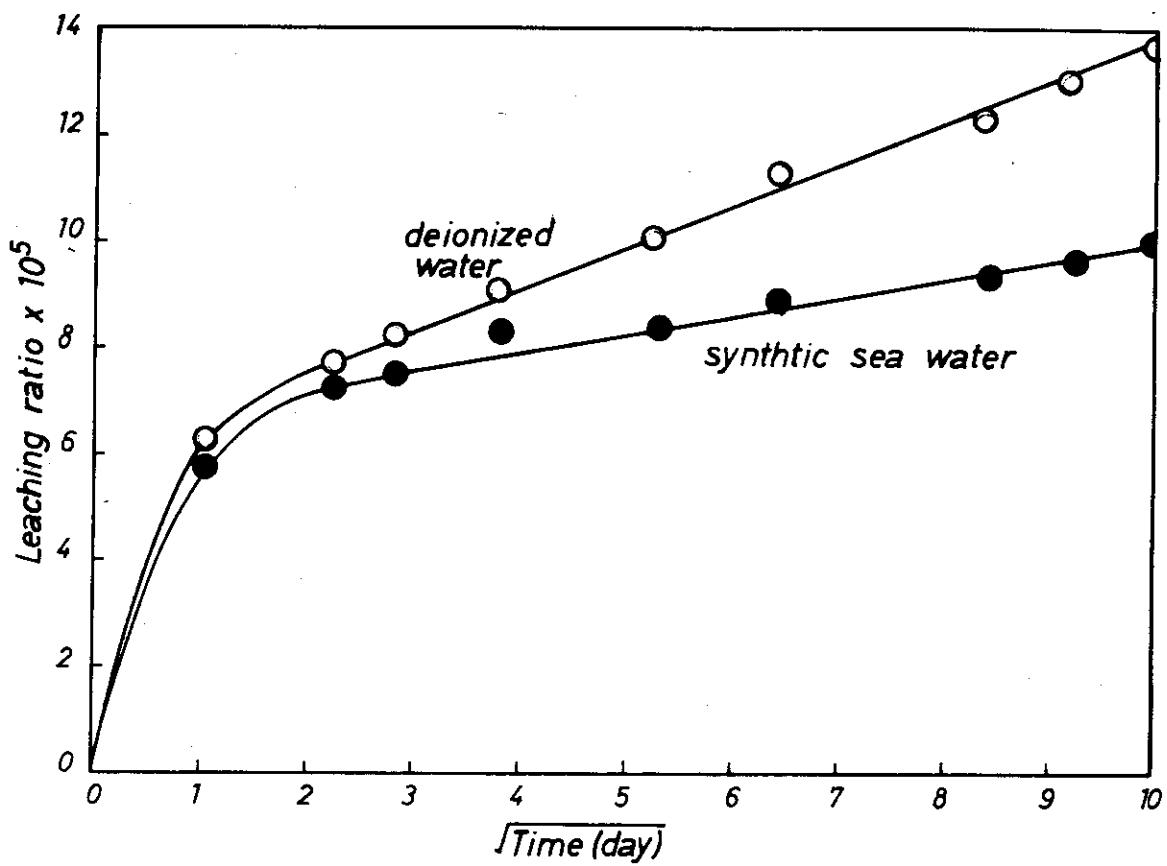
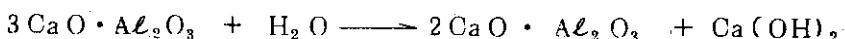
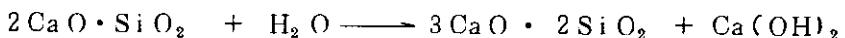
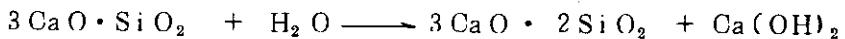
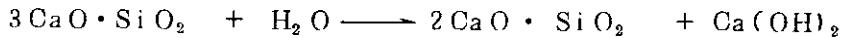


Fig. 4 Variation of leaching ratio as a function of time (sample No. 1)



このような水の作用によってセメント硬化体の溶解が起り、水のこの溶解作用は水の持つ水酸化カルシウムに対する溶解能に依存する。

実験に用いたイオン交換水（比抵抗： $\sim 10^4 \Omega \text{cm}$ ）はほとんどカルシウムイオンを含まない。

い純水であるが、人工海水中には硫酸カルシウムの形で0.126%、炭酸カルシウムの形で0.0123%のカルシウム塩が含まれている。したがって、イオン交換水は水酸化カルシウムの溶解度から予想される量の水酸化カルシウムを溶解し得るが、人工海水中にはすでにカルシウム塩を含んでいるため、水酸化カルシウムに対する溶解能はかなり低くなる。このことから、水酸化カルシウムの溶解による硬化したセメントペーストの浸食においてはイオン交換水の浸食作用は人工海水より強いと言える。

水の浸食作用と同様、海水中に含まれる種々の化学種とくに硫酸塩 ( $MgSO_4$ ,  $K_2SO_4$ ) による化学的浸食作用は  $^{60}Co$  の浸出比を増加させることが予想される。しかし、供試体中にはすでに多量の硫酸ナトリウムが含まれており、さらに人工海水中の硫酸塩の濃度は硫酸マグネシウムが0.166%および硫酸カリウムが0.0863%とかなり低い。人工海水中の硫酸塩による浸食作用が顕著であれば、人工海水における浸出比はイオン交換水における値より高くなると予想される。本実験条件下では、Fig. 4 に見られるようにこれとは逆の傾向を示すので、人工海水中の硫酸塩によるセメント硬化体の浸食作用は顕著でないことは明らかである。

以上のことから、浸出液の違いによる  $^{60}Co$  の浸出比の相異は、浸出液の水酸化カルシウムに対する溶解能の相異によるものと考えられる。

Table 5 Influence of the leachant temperature on the diffusion coefficient of  $^{60}Co$

Sample No.	Cement	Temperature	$m_f (day^{-\frac{1}{2}})$	$D_f (cm^2/day)$	$\alpha$	Activation energy (kcal/mol)
4	slag	25°C	$4.93 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-9}$	$4.33 \times 10^{-4}$	5.3
19	"	2	$3.39 \times 10^{-6}$	$5.01 \times 10^{-10}$	$3.78 \times 10^{-4}$	
8	portland	25	$7.81 \times 10^{-6}$	$2.66 \times 10^{-11}$	$6.17 \times 10^{-5}$	5.1
20	"	2	$5.44 \times 10^{-6}$	$1.29 \times 10^{-11}$	$5.32 \times 10^{-5}$	
12	portland	25	$5.55 \times 10^{-6}$	$1.34 \times 10^{-11}$	$4.35 \times 10^{-5}$	5.4
21	"	2	$3.78 \times 10^{-6}$	$6.23 \times 10^{-12}$	$3.35 \times 10^{-5}$	

The composition of the sample No. 19, 20 or 21 is the same as that of No. 4, 8 or 12, respectively.

BWR-およびPWR-供試体について、浸出比に対する浸出液の温度の影響をTable 5 に示す。この表に見られるように、いずれの供試体の場合も浸出温度が低い方が浸出比が小さい。一般に、拡散律速反応の賦活エネルギーは化学反応律速の場合にくらべて若干低く、3~6 kcal/mol 程度の値が報告されている<sup>261</sup>。Table 5 に示した拡散係数の温度依存性からかけの賦活エネルギーを求めると、P-セメントのBWR-供試体では5.0 kcal/mol、PWR-供試体では5.4 kcal/mol なる値が得られた。これらの値から、 $^{60}Co$  の浸出が拡散律速で

あることが明らかとなった。

#### 4.5 固化体の養生期間

P-およびS-セメントのBWR-供試体について、浸出性に与える養生(空気中)期間の影響を検討した。Fig. 5に見られるように<sup>60</sup>Coの浸出比は養生期間が長い方が低くなる傾向を示す。とくに養生期間の影響は浸出開始後1~2日では顕著であり、Table 6に示すように、 $\alpha$ の値に影響が明らかに見られる。しかしながら、それ以降では養生期間の影響はほとんど見られず、 $D_\ell$ は養生期間に依存しないと見なせる。

Table 6 Effect of the setting time on the leachability of  
<sup>60</sup>Co (temp. of leachant: 25°C, leachant: deionized  
water)

Sample No.	Cement	Setting time(day)	$D_\ell$ (cm <sup>2</sup> /day)	$\alpha$
4	S	7	$1.06 \times 10^{-9}$	$4.33 \times 10^{-4}$
22	"	50	$1.11 \times 10^{-9}$	$1.67 \times 10^{-4}$
8	P	7	$2.66 \times 10^{-11}$	$6.17 \times 10^{-5}$
23	"	50	$2.58 \times 10^{-11}$	$2.11 \times 10^{-5}$

The composition of the sample No. 22 or 23 is the same as that of No. 4 or 8, respectively.

Table 7 Effect of the addition of aggregates on the  
leachability of <sup>60</sup>Co (temp. of leachant: 25°C,  
setting time: 7 days, leachant: deionized water,  
cement: portland, salt conc.: BWR; 15%, PWR; 12%)

Sample No.	Wa/C	Aggregate	Content*	$D_\ell$ (cm <sup>2</sup> /day)	$\alpha$
8	42	—	—	$2.66 \times 10^{-11}$	$6.17 \times 10^{-5}$
24	60	zeolite	10	$2.58 \times 10^{-11}$	$6.39 \times 10^{-5}$
25	"	"	20	$2.73 \times 10^{-11}$	$6.43 \times 10^{-5}$
26	"	synthetic pumice	10	$2.63 \times 10^{-11}$	$6.11 \times 10^{-5}$
27	"	"	20	$2.71 \times 10^{-11}$	$6.14 \times 10^{-5}$
12	42	—	—	$5.55 \times 10^{-11}$	$4.35 \times 10^{-5}$
28	60	vermiculite	11	$5.71 \times 10^{-11}$	$4.30 \times 10^{-5}$

\*Content : [wt. of aggregate/(wt. of cement and aggregate)] × 100

前に述べたように、<sup>60</sup>Coの浸出では浸出開始後1～2日の浸出量はかなり多く、100日後における浸出量の約半分にも達する。これは、供試体表面に付着していた<sup>60</sup>Coおよび<sup>60</sup>Coを含む微粉末が浸出液によって脱着、溶解し、浸出に寄与するためと考えられる。このような極く初期の浸出過程に養生期間の影響が顕著であることから、この影響は供試体の表面状態および供試体表面における<sup>60</sup>Coの存在状態に対するものであると言える。水酸化コバルト(II)は酸化されやすく、空気と接触させた状態で長時間放置すると、徐々に空気中の酸素を吸収してより難溶性の水酸化コバルト(III)となり、乾燥状態では酸化コバルト(III)の水加物( $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )の形になる<sup>27)</sup>。

以上のことから、養生期間が長くなるにしたがって、供試体の表面で空気と接触し得る水酸化コバルト(II)が徐々に酸化され、より難溶性の水酸化コバルト(III)に変り、<sup>60</sup>Coの極く初期の浸出比が減少したものと考えられる。さらに、養生によるセメントペーストの水和度の増加<sup>28)</sup>により供試体の表面状態の改善も浸出比の低下に寄与するであろう。

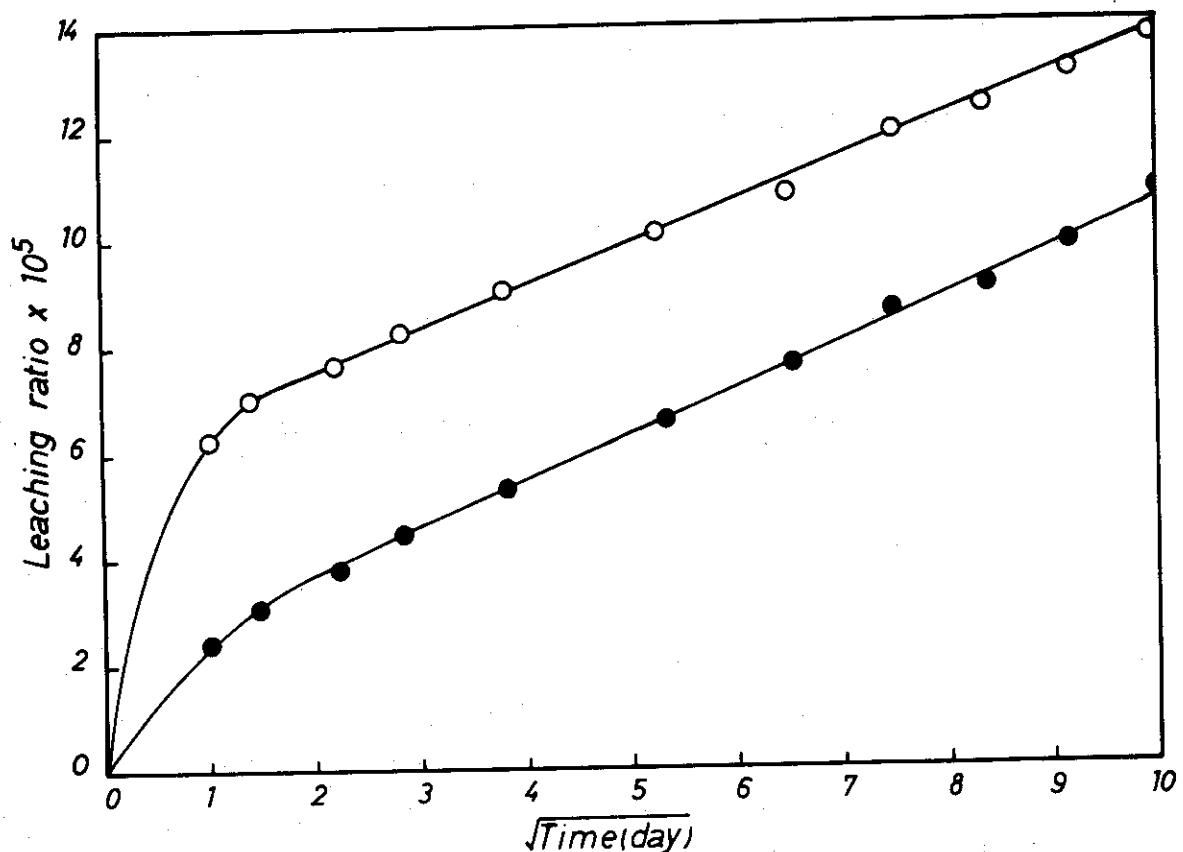


Fig. 5 Effect of setting period on the leachability  
Setting period: ○; 7 days, ●; 50 days (P-cement)

#### 4.6 骨材の効果

前報において、<sup>137</sup>Csの浸出量を低減化するため天然ゼオライトを添加して良好な結果が得られることを報告した。そこで、本報では骨材として人工軽量砂の添加効果を調べるとともに、天然ゼオライトの添加が<sup>60</sup>Coの浸出に与える影響についても検討した。その結果、Table 7に見られるように、人工軽量砂およびゼオライトの添加は<sup>60</sup>Coの浸出にはほとんど影響を与

えないことが明らかとなった。このことから、<sup>137</sup>Cs の浸出量低減化のために、<sup>60</sup>Co に対して吸着能を示さないゼオライト<sup>29)</sup>を添加しても、<sup>60</sup>Co の浸出を増加させずに、目的を達成できると言える。

PWRでは普通ポルトランドセメントーバーミュキライト(1:8)混合物で蒸発缶濃縮廃液を固化しているので、同じ混合物を用いてバーミュキライトの添加効果を調べた。その結果、バーミュキライトの添加は<sup>60</sup>Co の浸出にほとんど影響を与えないことがわかった。

## 5. 総 括

### 5.1 <sup>60</sup>Co の浸出挙動

蒸発缶濃縮廃液中に含まれる可能性のある放射性核種をその化学的挙動によって分類するところになる。

- (1) セメントペーストのpH(1.2~1.3)において加水分解せず、セメントマトリックスの構成成分中に化学的に固定されない核種。<sup>137</sup>Cs, <sup>131</sup>I, <sup>51</sup>Cr(M)など。
- (2) セメントペーストのpHにおいて加水分解し、難溶性加水分解物の多量体を形成する核種。<sup>60</sup>Co, <sup>54</sup>Mn, <sup>144</sup>Ce, <sup>110m</sup>Agなど。
- (3) セメントペーストのpHにおいて加水分解しないが、アルカリ性において難溶性の炭酸塩もしくは硫酸イオン共存下で難溶性硫酸塩を形成する核種。<sup>90</sup>Sr, <sup>140</sup>Baなど。
- (4) その他。<sup>106</sup>Ruなど。

前報では分類(1)の代表的核種である<sup>137</sup>Csについて浸出性を検討した。本報ではひきつづき分類(2)の代表的核種である<sup>60</sup>Coの浸出を調べたので、得られた知見にもとづいて、その浸出挙動を述べる。

<sup>60</sup>Coの浸出比はWa/C、廃液塩濃度、および骨材の添加量にはほとんど依存しない。セメント固化体中の水の移動性はマトリックスの細孔構造に依存し、この細孔構造はWa/C(W/C)の影響を支配的に受ける。このことから、<sup>60</sup>Coの浸出過程は<sup>137</sup>Csの場合と異なり、マトリックス内における細孔構造を通しての水の移動によらないことが明らかとなった。

コバルトはセメントペーストのpHにおいて加水分解し、重合および凝集などによって巨大分子を形成する。このような多量体はセシウムのような単純なイオンにくらべてその粒径が大きいため、細孔構造を通しての移動が困難である。さらに、加水分解物の溶解度は極めて低い。このようなことから、<sup>60</sup>Coの浸出量が<sup>137</sup>Csにくらべて極めて少ないと説明される。浸出時間100日における浸出比はおおむねつきのような値である。

$$\text{BWR-供試体 (P-セメント)} : \sim 2 \times 10^{-4}$$

$$\text{BWR-供試体 (S-セメント)} : \sim 1 \times 10^{-3}$$

$$\text{PWR-供試体} : \sim 1 \times 10^{-4}$$

このことから、<sup>60</sup>Coの浸出に関与している部分は供試体の極く薄い表面層に限定されていることが予想される。浸出開始後1~2日の浸出量はかなり多く、100日後における浸出量のおよそ $1/2$ であることは上記の仮定を支持する。

えないことが明らかとなった。このことから、<sup>137</sup>Cs の浸出量低減化のために、<sup>60</sup>Co に対して吸着能を示さないゼオライト<sup>29)</sup>を添加しても、<sup>60</sup>Co の浸出を増加させずに、目的を達成できると言える。

PWR では普通ポルトランドセメントーバーミュキライト (1 : 8) 混合物で蒸発缶濃縮廃液を固化しているので、同じ混合物を用いてバーミュキライトの添加効果を調べた。その結果、バーミュキライトの添加は<sup>60</sup>Co の浸出にほとんど影響を与えないことがわかった。

## 5. 総括

### 5.1 <sup>60</sup>Co の浸出挙動

蒸発缶濃縮廃液中に含まれる可能性のある放射性核種をその化学的挙動によって分類するところになる。

- (1) セメントペーストの pH (1.2~1.3)において加水分解せず、セメントマトリックスの構成成分中に化学的に固定されない核種。<sup>137</sup>Cs, <sup>131</sup>I, <sup>51</sup>Cr (VI) など。
- (2) セメントペーストの pH において加水分解し、難溶性加水分解物の多量体を形成する核種。<sup>60</sup>Co, <sup>54</sup>Mn, <sup>144</sup>Ce, <sup>110m</sup>Ag など。
- (3) セメントペーストの pH において加水分解しないが、アルカリ性において難溶性の炭酸塩もしくは硫酸イオン共存下で難溶性硫酸塩を形成する核種。<sup>80</sup>Sr, <sup>140</sup>Ba など。
- (4) その他。<sup>106</sup>Ru など。

前報では分類(1)の代表的核種である<sup>137</sup>Cs について浸出性を検討した。本報ではひきつづき分類(2)の代表的核種である<sup>60</sup>Co の浸出を調べたので、得られた知見にもとづいて、その浸出挙動を述べる。

<sup>60</sup>Co の浸出比は Wa/C, 廃液塩濃度、および骨材の添加量にはほとんど依存しない。セメント固化体中の水の移動性はマトリックスの細孔構造に依存し、この細孔構造は Wa/C (W/C) の影響を支配的に受ける。このことから、<sup>60</sup>Co の浸出過程は<sup>137</sup>Cs の場合と異なり、マトリックス内における細孔構造を通しての水の移動によらないことが明らかとなった。

コバルトはセメントペーストの pH において加水分解し、重合および凝集などによって巨大分子を形成する。このような多量体はセシウムのような単純なイオンにくらべてその粒径が大きいため、細孔構造を通しての移動が困難である。さらに、加水分解物の溶解度は極めて低い。このようなことから、<sup>60</sup>Co の浸出量が<sup>137</sup>Cs にくらべて極めて少ないと説明される。浸出時間 100 日における浸出比はおおむねつきのような値である。

$$\text{BWR-供試体 (P-セメント)} : \sim 2 \times 10^{-4}$$

$$\text{BWR-供試体 (S-セメント)} : \sim 1 \times 10^{-3}$$

$$\text{PWR-供試体} : \sim 1 \times 10^{-4}$$

このことから、<sup>60</sup>Co の浸出に関与している部分は供試体の極く薄い表面層に限定されていることが予想される。浸出開始後 1 ~ 2 日の浸出量はかなり多く、100 日後における浸出量のおよそ  $1/2$  であることは上記の仮定を支持する。

養生期間が長くなるにしたがって、浸出量は減少するが、この効果は極く初期の浸出過程にのみ顕著である。したがって、養生の効果は供試体の内部構造（細孔構造）に対するものではなく、供試体表面層におけるコバルトの存在状態 ( $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Co(OH)}_3 \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) に対するものが主であると考えられる。

以上に得られた知見から浸出機作を考察すると  $^{60}\text{Co}$  の浸出は、

- (i) 供試体の表面層に存在し浸出液と接触し得る  $^{60}\text{Co}$  の溶解と水相への拡散、
- (ii) 供試体表面の溶解、表面に付着している微粒子の脱離とともに  $^{60}\text{Co}$  の水相への移動、によるものと考えられる。これらの過程が化学反応を伴なうことは明らかであるが、浸出の温度依存性（4.4 参照）が示すように、 $^{60}\text{Co}$  の浸出過程は拡散律速であると考えられる。

## 5.2 $^{60}\text{Co}$ の浸出量予測

放射性廃棄物固化体の海洋投棄の安全評価において、投棄後 10 年迄は固化体は健全で放射性物質の浸出がなく、それ以降、廃棄物中の放射能が同時に全量でてしまうと仮定してきた<sup>31)</sup>。Webb らはさらに安全側の評価をするため、廃棄物中の放射能は投棄開始後 10 年間で全量が浸出するとの仮定を行った<sup>32)</sup>。トリチウムについては上記の仮定は必ずしも安全側でないで、投棄体が海底に達すると同時に廃棄物中に含まれるトリチウムの全量が浸出するとの仮定がなされている<sup>33)</sup>。このように、安全評価においてはより安全側の仮定が採られているが、さらに原子力利用が増進し、それに伴って処分しなければならない放射性廃棄物の量が増加すると、より現実的な仮定に基づく安全評価を行う必要が生じてくることが予想される。そこで、今迄に得られた知見に基づいて 200 ドラム缶づめセメント固化体からの  $^{60}\text{Co}$  の浸出量の予測を試みる。

セメント固化体はドラム缶（JIS-G3131 又は -G3310 に準じた軟鋼板製）につめられている。ドラム缶の保管状況が良く鋼板の腐食がなく、ドラム缶の蓋のパッキングが劣化しないければ、高水圧（500 kg/cm<sup>2</sup>）下でかなりの水密性が期待できる<sup>33)</sup>。しかし、保管状況が悪く雨水等と容易に接触し得る状態または海岸近くで風送塩（海塩の飛沫によるもので塩化ナトリウムが主成分<sup>34)</sup>）と接触し得る状態に保管されると鋼板の腐食が起こる。また保管期間が長くなるとパッキングの劣化も起こる。このようなことはすでに日本原子力研究所の保管施設で経験していることであるが、腐食および劣化の程度は保管状況によって異なるので時間の関数としてこれを一義的に定量化することは困難である。したがって、ここではドラム缶がない場合について考える。

$^{60}\text{Co}$  の浸出量予測を行うにあたって、簡単のためにつきのような仮定を行う。

- (1) セメント固化体中には 1 mCi の  $^{60}\text{Co}$  が均一に分布している。
- (2)  $^{60}\text{Co}$  の浸出量はつきの式にしたがう。

$$Q = [ 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} (\frac{S}{V}) + \alpha ] e^{-\lambda t} \quad (4)$$

ここで  $\lambda$  は  $^{60}\text{Co}$  の崩壊定数で  $3.61 \times 10^{-4} \text{ day}^{-1}$ <sup>35)</sup> である。(4)式は(3)式に  $^{60}\text{Co}$  の崩壊による減衰の補正を行なったものである。種々の条件（Table 8）において浸出量予測を行なった

結果をTable 8に示す。なお、この計算に用いた $\alpha$ の値は、4.5 cm $\phi$  $\times$ 4.4 cmの試料について得られた値を200との固化体(5.6 cm $\phi$  $\times$ 8.0 cm)に対して換算したものである。

この表に見られるように、 $^{60}\text{Co}$ の浸出量は極めて低く10年後においても浸出比は $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$ 程度である。このことから、IAEA<sup>31)</sup>およびWebb<sup>32)</sup>らの仮定は $^{60}\text{Co}$ については明らかに極めて過大な浸出量を与えることがわかる。

Table 8 Estimation of the amount leached of  $^{60}\text{Co}$  from cement composites

Sample No	$m\ell(\text{day}^{-\frac{1}{2}})$	$\alpha$	Amount leached(mCi)			
			1 year	10 years	50 years	100 years
4	$3.56 \times 10^{-6}$	$3.08 \times 10^{-5}$	$8.66 \times 10^{-5}$	$6.58 \times 10^{-5}$	$7.01 \times 10^{-7}$	$1.34 \times 10^{-9}$
8	$5.54 \times 10^{-7}$	$4.46 \times 10^{-6}$	$1.32 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-5}$	$1.22 \times 10^{-7}$	$2.07 \times 10^{-10}$
12	$3.98 \times 10^{-7}$	$3.13 \times 10^{-6}$	$9.38 \times 10^{-6}$	$7.26 \times 10^{-6}$	$7.80 \times 10^{-8}$	$1.49 \times 10^{-10}$
19	$2.44 \times 10^{-6}$	$2.72 \times 10^{-5}$	$6.47 \times 10^{-5}$	$4.66 \times 10^{-5}$	$4.89 \times 10^{-7}$	$9.27 \times 10^{-10}$
20	$3.90 \times 10^{-7}$	$3.83 \times 10^{-6}$	$9.90 \times 10^{-6}$	$7.31 \times 10^{-6}$	$7.74 \times 10^{-8}$	$1.47 \times 10^{-10}$
21	$2.72 \times 10^{-7}$	$2.71 \times 10^{-6}$	$6.98 \times 10^{-6}$	$5.11 \times 10^{-6}$	$5.40 \times 10^{-8}$	$1.03 \times 10^{-10}$
22	$3.62 \times 10^{-6}$	$1.20 \times 10^{-5}$	$7.12 \times 10^{-5}$	$6.19 \times 10^{-5}$	$6.86 \times 10^{-7}$	$1.32 \times 10^{-9}$
23	$5.52 \times 10^{-7}$	$1.52 \times 10^{-6}$	$1.55 \times 10^{-5}$	$9.31 \times 10^{-6}$	$1.04 \times 10^{-7}$	$2.00 \times 10^{-10}$

### 謝　　辞

本報告書を作成するにあたり、種々の御指導を賜わった宮永一郎博士に感謝する。また、本試験の実施にあたり種々の協力をいただいた廃棄物処理処分開発室の諸氏に感謝する。

### 6. 文　　献

- 1) Witte, H., Herzog, J., and Christ, R.: Disposal of radioactive wastes from nuclear power plants, ORNL-TR-2684 (1972).
- 2) IAEA Technical Report Series No 82: Treatment of low-and intermediate-level radioactive waste concentrates, p. 101 (1968). , and Hespe, E. D.: Leach testings of immobilized radioactive waste solids-A proposal for a standard method, At. Energy Rev., 9(1),

結果をTable 8に示す。なお、この計算に用いた $\alpha$ の値は、4.5 cm $\phi$  $\times$ 4.4 cmの試料について得られた値を200との固化体(5.6 cm $\phi$  $\times$ 8.0 cm)に対して換算したものである。

この表に見られるように、 $^{60}\text{Co}$ の浸出量は極めて低く10年後においても浸出比は $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$ 程度である。このことから、IAEA<sup>31)</sup>およびWebb<sup>32)</sup>らの仮定は $^{60}\text{Co}$ については明らかに極めて過大な浸出量を与えることがわかる。

Table 8 Estimation of the amount leached of  $^{60}\text{Co}$  from cement composites

Sample No.	$m\ell(\text{day}^{-\frac{1}{2}})$	$\alpha$	Amount Leached(mCi)			
			1 year	10 years	50 years	100 years
4	$3.56 \times 10^{-6}$	$3.08 \times 10^{-5}$	$8.66 \times 10^{-6}$	$6.58 \times 10^{-5}$	$7.01 \times 10^{-7}$	$1.34 \times 10^{-9}$
8	$5.54 \times 10^{-7}$	$4.46 \times 10^{-6}$	$1.32 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-5}$	$1.22 \times 10^{-7}$	$2.07 \times 10^{-10}$
12	$3.98 \times 10^{-7}$	$3.13 \times 10^{-6}$	$9.38 \times 10^{-6}$	$7.26 \times 10^{-6}$	$7.80 \times 10^{-8}$	$1.49 \times 10^{-10}$
19	$2.44 \times 10^{-6}$	$2.72 \times 10^{-5}$	$6.47 \times 10^{-5}$	$4.66 \times 10^{-5}$	$4.89 \times 10^{-7}$	$9.27 \times 10^{-10}$
20	$3.90 \times 10^{-7}$	$3.83 \times 10^{-6}$	$9.90 \times 10^{-6}$	$7.31 \times 10^{-6}$	$7.74 \times 10^{-8}$	$1.47 \times 10^{-10}$
21	$2.72 \times 10^{-7}$	$2.71 \times 10^{-6}$	$6.98 \times 10^{-6}$	$5.11 \times 10^{-6}$	$5.40 \times 10^{-8}$	$1.03 \times 10^{-10}$
22	$3.62 \times 10^{-6}$	$1.20 \times 10^{-5}$	$7.12 \times 10^{-5}$	$6.19 \times 10^{-5}$	$6.86 \times 10^{-7}$	$1.32 \times 10^{-9}$
23	$5.52 \times 10^{-7}$	$1.52 \times 10^{-6}$	$1.55 \times 10^{-5}$	$9.31 \times 10^{-6}$	$1.04 \times 10^{-7}$	$2.00 \times 10^{-10}$

### 謝　　辞

本報告書を作成するにあたり、種々の御指導を賜わった宮永一郎博士に感謝する。また、本試験の実施にあたり種々の協力をいただいた廃棄物処理処分開発室の諸氏に感謝する。

### 6. 文　　献

- 1) Witte, H., Herzog, J., and Christ, R.: Disposal of radioactive wastes from nuclear power plants, ORNL-TR-2684 (1972).
- 2) IAEA Technical Report Series No 82: Treatment of low-and intermediate-level radioactive waste concentrates, p. 101 (1968). , and Hespe, E. D.: Leach testings of immobilized radioactive waste solids-A proposal for a standard method, At. Energy Rev., 9(1),

195 (1971).

- 3) Choi, S.K., Fan, L.T., and Erickson, L.E.: Simultaneous dispersion and decay of radioactive wastes, *Health Phys.*, 22, 177 (1972).
- 4) Brownell, L.E., Issacson, R.E., Ogren, W.E., et al.: Durability evaluation of radioactive waste in ceramic form, ARH-SA-178 (1974).
- 5) Godbee, H.W., and Joy, D.S.: Assessment of the loss of radioactive isotopes from waste solids to the environment.  
Part 1, Background and theory, ORNL-TM-4333 (1974).
- 6) Moriyama, N., Matsuzuru, H., Dojiri, S., and Wadachi, Y.: Analytical evaluation on the leaching of radionuclides from waste solids, JAERI-M-6302 (1975).
- 7) 寺島泰: 固化体中放射性核種の浸出過程とその解析方法について, 土木学会論文報告集, 209, 51 (1973).
- 8) Jost, W.: "Diffusion in solids, liquids, gases", 3rd ed., P. 35, Academic Press (1960).
- 9) Older, I., Hagymassy, J., Bodor, E.E., et al.: Hardened cement pastes of low porosity, *Cement and Concrete Research*, 2, 577 (1972).
- 10) Sillen, L.G., and Martell, A.E.: "Stability constants of metal-ion complexes," p. 54, Chem. Soc. London (1964).
- 11) Healy, T.M., James, R.O., and Cooper, R.: *Adv. Chem. Ser.*, No 79, "Adsorption from aqueous solution", ed. by Gould, R.F., p. 62 (1968).
- 12) Giblett, F.G.R.: "Inorganic polymer chemistry", p. 77, Butterworth (1963).
- 13) 近藤連一: コンクリートジャーナル, 10(8), 28 (1972).
- 14) Lehmann, V.H., and Roesky, W.: Festigkeitsentwicklung and Hydratation von Portland- und Hüttenzementen bei 20°, 50°, und 1°C, *Tonindustrie-Zeitung und Keramische Rundschau*, 89, 337 (1965).
- 15) Romberg, H.: idid, 95, [4], 105~115 (1971).
- 16) 近藤和吉, 藤井二郎: セメントの初期水和における水酸化カルシウムの過飽和溶解, 窯業協会誌, 82, 333 (1974).
- 17) Bougue, R.H.: "The chemistry of portland cement", p. 715, Reinhold (1955).
- 18) Czernin W.: "Zementchemie für Bauingeniere" Bauverlag (1964); 德根吉郎訳 "建設技術者のためのセメントコンクリート化学" p. 139, 技報堂 (1969).
- 19) Weast, R.C. (Ed): "Handbook of chemistry and physics", 51 st ed., p. B-77, Chemical Rubber (1972).
- 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) Latimer, W.M.: "Oxidation potential" p. 260, Prentice Hall (1962).
  - 22) Bailar, J.C., Eméléus, H.J., Nyholm, R., et al.: "Comprehensive inorganic chemistry", Vol. 1, p. 448 and p. 882, Pergamon Press (1973).
  - 23) 比佐勇, 大内康喜: 未発表資料 (1975).
  - 24) Charlot, B.: "L'analyse qualitative et les réactions en solution", Masson (1957), 曽根興三, 田中元治訳: "定性分析化学ー新しい理論と方法ー" p. 113, 共立出版 (1958).
  - 25) 文献 18) の p. 129。
  - 26) 千谷利三: "一般物理化学" 下巻, p. 593, 内田老鶴園 (1954).
  - 27) 千谷利三: "無機化学" p. 1225, 産業図書 (1964)
  - 28) Mikhail, R.Sh., and Abd-El-Enein, S.A.: Water and nitrogen adsorption on hardened cement pastes, I", Cement Concrete Res., 2(4) 401 (1972).
  - 29) Sherry, H.: "The ion-exchange properties of zeolite" p. 89, Marcel Dekker (1966).
  - 30) Shedov, V. P.: Radiokhimiya, 12, 784 (1970).
  - 31) IAEA Safety Series No 5: Radioactive waste disposal into the sea, (1961).
  - 32) Webb, G.A., and Morley, F.: "Assessment of limits for deep ocean disposal of radioactive waste", National Radiological Protection Board, (1973).
  - 33) 伊藤彰彦: 未発表資料 (1975).
  - 34) 菅原健, 半谷高久: "地球化学入門" p. 157, 丸善 (1964).
  - 35) 文献 19) の p. B-263 の半減期 ( $\tau = 5.26 \text{ y}$ ) の値から算出.