

JAERI-M
7936

セメント固化体からのトリチウムの浸出

1978年10月

松鶴 秀夫・伊藤 彰彦

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、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

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.

セメント固化体からのトリチウムの浸出

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

松鶴 秀夫・伊藤 彰彦

(1978年10月3日受理)

トリチウム汚染廃液のセメント固化に関する安全性を評価するため、セメント固化体からのトリチウムの水相への浸出を検討した。浸出試験はIAEAの提案した方法に準拠して行った。トリチウムの浸出比は廃液セメント比(W_a/C)、浸出液の温度および養生期間を変えて求めた。

長期試験におけるトリチウムの浸出比はセメントの種類についてはつぎの順序で減少する。アルミナセメント>普通ポルトランドセメント>C種高炉セメント。浸出比は W_a/C の増加に伴って著しく増加し、浸出液の温度の低下および養生期間の増加に伴って減少する。模擬海中における浸出量は脱イオン水中におけるより若干低い。

以上に得られた知見からトリチウムの長期における浸出量を200ℓドラム缶大のセメント固化体について予測した。

JAERI-M 7936

Leaching of Tritium from a Cement Composite

Hideo MATSUZURU and Akihiko ITO

Division of Environmental Safety Research, Tokai Research
Establishment, JAERI

(Received October 3, 1978)

Leaching of tritium from cement composites into an aqueous phase has been studied to evaluate the safety of incorporation of the tritiated liquid waste into cement. Leaching tests were performed by the method recommended by the International Atomic Energy Agency. The Leaching fraction was measured as functions of waste-cement ratio (W_a/C), temperature of leachant and curing time.

The tritium leachability of cement in the long term test follows the order: alumina cement portland cement slag cement. The fraction of tritium leached increases with increasing W_a/C and temperature and decreasing curing period. A deionized water as a leachant gives a slightly higher leachability than synthetic sea water.

The amount leached of tritium from a 200 l drum size specimen was estimated on the basis of the above results.

Keywords: Tritium, Fixation, Cement composites, Leaching,
Curing time, Temperature dependence, Diffusion,
Dissolution

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	2
2.1 試料および試薬	2
2.2 操 作	3
3. 解析法	4
4. 結果と考察	5
4.1 セメントの種類	5
4.2 廃液——セメント比	10
4.3 養生期間	10
4.4 浸出液	12
5. 浸出量予測	12
6. 総 括	15
参 考 文 献	16

CONTENTS

1.	Introduction	1
2.	Experimental	2
2.1	Materials and reagents	2
2.2	Procedures	3
3.	Analytical method	4
4.	Results and discussion	5
4.1	Kinds of cement	5
4.2	Waste-cement ratio	10
4.3	Curing time	10
4.4	Leachant	12
5.	Prediction of amount leached	12
6.	Concluding remarks	15
	References	16

1. 緒 言

原子力エネルギー開発の進展に伴い環境へ放出されるトリチウムの量は増加の傾向にある。H.KoutsとJ. Long¹⁾によれば1970年における環境中の原子炉に起因するトリチウム量は概ね 10^6 Ciであるが、このままの状況が続けば1990年には約 10^8 Ciに増え、天然現象に起因するトリチウム量と同量になる事が予想されている。更に、研究開発が進められている核融合炉では、単位電気出力当りのトリチウムの発生量は通常の軽水炉の 10^5 倍になると考えられている。環境中のトリチウムが地球全体に均一に希釈分散されているとすれば、これによる被曝線量は1990年でも 10^{-6} rem/y程度とかなり低い。しかし、局地的なトリチウム汚染が起る事も考えられ、その場合には、原子力施設周辺人口の線量が問題となってくる。このような状況に鑑み、トリチウム放出低減化のための技術開発が米国を中心に進められている。²⁾³⁾ 我国でも同様の観点からトリチウムを分離濃縮および保管する技術を確立するためには多大の開発を要するため、³⁾ 早期に開発を進める必要がある。

今迄にトリチウムを処理処分するための方法がいくつか提案されているが、⁴⁾⁵⁾ 液態のトリチウム水(HTO)の固定法として、(I)水和物として固定、(II)有機物の炭素—水素結合として固定、および(III)水素化物として固定(HTOをHTに分解して後での固定)の三種類が考えられている。本報では水和物として固定する方法の一つであるセメントによる固定を先ず検討する。セメントは安価な材料であり、水和反応によってかなりの量の水を化学的に固定することができる。たとえば、ポルトランドセメントでは水和反応が完全に進んだとすると、セメント重量の約25%の水を固定する事ができる。さらに、セメント固化の工程は技術的に確立されているため、これをトリチウム水の固化に有効に利用できる。

トリチウム固化体の安全評価上重要な点は固化体からのトリチウムの浸出および漏出である。セメント固化体は多孔質であり、化学的に固定されていない水は細孔中にゲル水およびキャピラリー水として物理的に保持されている。これらの水は外部の水と交換可能であり、また細孔を通してセメント固化体のマトリックスの外に出る事ができる。このようなトリチウムの固化体からの放出速度を減少させるべく、セメント固化体の包装(Packaging)、被覆法の開発⁶⁾および高分子含浸法の開発⁷⁾⁸⁾が行われている。米国のMound研究所では、⁶⁾ トリチウム廃液を硬質ポリチレンで内張した30ガロン(115ℓ)のドラム缶中にセメント—石膏混合物で固化している。このドラム缶は更に55ガロン(210ℓ)ドラム缶に入れられ、アスファルトを隙間に充填している。Brookhaven 国立研究所では⁷⁾ セメント—シリカゲル固化体にスチレンを含浸させ放射線照射を施して高分子含浸固化体を作成している。これによりトリチウムの浸出比は約1/100に減少する事を見出している。このように適切な包装等を施す事によって、セメント固化体からのトリチウムの放出を低減化する事ができる。

上記の様に、トリチウム廃液のセメント固化は極めて有望な実用的な技術であり、米国において一部実際にトリチウム廃液の管理に用いられている。日本原子力研究所でも放射性廃液はセメントで固化されているが、廃液中の主要核種の一つにトリチウムが含まれる。

本報では、トリチウム廃液のセメント固化の安全評価の予備的検討として、セメント固化体からのトリチウムの水相への浸出を調べた。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

セメントは普通ポルトランドセメント，C種高炉セメント，およびアルミセメントの3種類を使用した（セメントの化学組成はTable 1に示した）。トリチウム廃液はトリチウム水を脱イオン水で希釈して作成し，トリチウムの放射能濃度は供試体1個当りのトリチウム含有量が約250 μ Ciになるように調節した。トリチウム測定用シンチレーターには有機溶媒としてトルエンとエチルアルコールの混合液（重量比1：1）を，一次溶質として2,5-Diphenyl-oxazole（0.4wt%）を，二次溶質として1,4-Bis〔2-（5-Phenyl-oxazolyl）〕-benzene（0.01wt%）を用いた。浸出液として脱イオン水と模擬海水（組成はTable 2に示した）を用いた。試薬は市販の特級品をそのまま用いた。

Table 1 Chemical Composition of Cement (wt %)

Chemical components	Cement		
	Portland	Slag	Alumina
SiO ₂	21.8	28.7	3.3
Al ₂ O ₃	5.3	11.5	50.8
Fe ₂ O ₃	3.2	2.3	6.4
CaO	64.8	50.9	38.6
MgO	1.6	3.2	0.6

本報では、トリチウム廃液のセメント固化の安全評価の予備的検討として、セメント固化体からのトリチウムの水相への浸出を調べた。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

セメントは普通ポルトランドセメント、C種高炉セメント、およびアルミセメントの3種類を使用した(セメントの化学組成はTable 1に示した)。トリチウム廃液はトリチウム水を脱イオン水で希釈して作成し、トリチウムの放射能濃度は供試体1個当りのトリチウム含有量が約250 μ Ciになるように調節した。トリチウム測定用シンチレーターには有機溶媒としてトルエンとエチルアルコールの混合液(重量比1:1)を、一次溶質として2,5-Diphenyl-oxazole(0.4wt%)を、二次溶質として1,4-Bis[2-(5-Phenyl-oxazolyl)]-benzene(0.01wt%)を用いた。浸出液として脱イオン水と模擬海水(組成はTable 2に示した)を用いた。試薬は市販の特級品をそのまま用いた。

Table 1 Chemical Composition of Cement (wt%)

Chemical components	Cement		
	Portland	Slag	Alumina
SiO ₂	21.8	28.7	3.3
Al ₂ O ₃	5.3	11.5	50.8
Fe ₂ O ₃	3.2	2.3	6.4
CaO	64.8	50.9	38.6
MgO	1.6	3.2	0.6

Table 2 Composition of Synthetic Sea Water

Component	Concentration(wt%)
NaCl	2.72
MgCl ₂	0.381
CaSO ₄	0.126
MgSO ₄	0.166
K ₂ SO ₄	0.0863
CaCO ₃	0.0123
MgBr ₂	0.0076

2.2 操 作

試験に用いたセメント固化体の形状は I A E A の指針⁹⁾にしたがって 45mmφ×44mm の円柱体とした。

供試体はトリチウム廃液とセメントを廃液——セメント比 (W_a/C) 0.30~0.39 の範囲で均一に練り混ぜ、アクリル製の型枠に流し込んで作成した。これを内容積 300ml 程度の密閉容器に封入して空気中で養生した。養生期間は 7 日~80 日とした。養生中にセメント固化体からの遊離水の蒸発が起るが、Table 3 に示すように蒸発量は固化体の全水量にくらべて僅かである。即ち、ポルトランドセメント固化体では蒸発率は 0.5~1%、高炉セメント固化体では 0.5%、アルミナセメントでは 1% 程度である。固化体中のトリチウム初期量にはこの蒸発による補正を行ってある。

Table 3 Amounts of Water Evaporated from Composites During Curing

Curing time(days)	Amounts evaporated(wt%)		
	Portland	Slag	Alumina
7	0.529	0.511	0.475
28	1.04	0.586	1.44
50	0.985	0.487	1.49
80	0.15	0.501	1.33

浸出試験は I A E A の提案⁹⁾にしたがって一定容積系で行った。試験の直前に型枠から取り出した供試体を脱イオン水または模擬海水 750ml の入ったアクリル製容器に浸漬し、この容器を恒温水槽 (25℃ または 2℃) に保持した。測定の間隔は (i) 最初の 1 週間: 毎日定時に 1

回, (II)第2～第9週までの8週間:毎週1回, (III)それ以降は半月に1回である。測定時に浸出液の交換を行った。

トリチウムの測定には液体シンチレーション計数装置を用いた。

3. 解 析 法

浸出過程を記述するためにいくつかの理論式および実験式が提案されている。¹⁰⁾ IAEAは種々の条件下で行われた浸出試験の結果を比較検討できるように、試験結果の解析法を提案した。⁹⁾ 本報ではIAEAの提案した平面拡散源モデルによる速度式を用いる。これによると、表面積 S (cm^2), 体積 V (cm^3), および初期放射能 A_0 (Ci) の供試体から t (day) 時間後に積算で A_t (Ci) の放射能が浸出した場合、積算浸出比, f , は次式で示される。

$$f = \frac{A_t}{A_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{S}{V} \sqrt{Dt} \quad (1)$$

ここで, D (cm^2/day) は拡散係数である。拡散係数は浸出比 (f) と浸出時間の平方根 (\sqrt{t}) との直線関係の傾き, m , から求まる。

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

浸出期間を通して拡散係数の値が一定であれば、換言すれば浸出比と浸出時間の平方根との関係が直線的であれば、(1)式をそのまま用いて浸出試験の結果を解析する事ができる。

典型的なトリチウムの浸出曲線を Fig.1 に示す。この図に見られるように、 \sqrt{t} の増加に伴う浸出比の変化率は時間とともに変化しているので、(1)式を直接用いてトリチウムの浸出過程を記述する事はできない。このような現象はセメント固化体からの ^{137}Cs ¹¹⁾, ^{90}Sr ¹²⁾ および ^{60}Co ¹³⁾ の浸出においても観察されている。しかし、Fig.1 に作図したように浸出曲線は二つの直線から成り立っていると近似的に見做す事ができる。そこで著者らは(1)式に基づいたつぎのような実験式で浸出過程を記述する。初期の浸出過程を示す直線 i に対応する速度式は、

$$f = m_i \sqrt{t} \quad (3)$$

後期の浸出過程を示す直線 l に対応する速度式は次式で与えられる。

$$f = m_l \sqrt{t} + \alpha \quad (4)$$

ここで m_i および m_l はそれぞれ初期および後期における浸出比と \sqrt{t} との直線関係の傾き, α は $t = 0$ における f - 軸の切片で初期の浸出過程の寄与を示すものである。この方法は理論的に厳密ではないが浸出過程を近似的に記述する上で簡便である。したがって、本報では前期浸出過程の傾き m_i の値から(2)式を用いて求まる初期の拡散係数 D_i , 後期の浸出曲線の傾き m_l から得られる後期の拡散係数 D_l , ならびに α の三種類のパラメータを用いて浸出試験の結果を解析する。

回, (ii)第2～第9週までの8週間:毎週1回, (iii)それ以降は半月に1回である。測定時に浸出液の交換を行った。

トリチウムの測定には液体シンチレーション計数装置を用いた。

3. 解 析 法

浸出過程を記述するためにいくつかの理論式および実験式が提案されている。¹⁰⁾ IAEAは種々の条件下で行われた浸出試験の結果を比較検討できるように、試験結果の解析法を提案した。⁹⁾ 本報ではIAEAの提案した平面拡散源モデルによる速度式を用いる。これによると、表面積 S (cm^2), 体積 V (cm^3), および初期放射能 A_0 (Ci) の供試体から t (day) 時間後に積算で A_t (Ci) の放射能が浸出した場合、積算浸出比, f , は次式で示される。

$$f = \frac{A_t}{A_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{S}{V} \sqrt{Dt} \quad (1)$$

ここで, D (cm^2/day) は拡散係数である。拡散係数は浸出比 (f) と浸出時間の平方根 (\sqrt{t}) との直線関係の傾き, m , から求まる。

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

浸出期間を通して拡散係数の値が一定であれば、換言すれば浸出比と浸出時間の平方根との関係が直線的であれば、(1)式をそのまま用いて浸出試験の結果を解析する事ができる。

典型的なトリチウムの浸出曲線を Fig.1 に示す。この図に見られるように、 \sqrt{t} の増加に伴う浸出比の変化率は時間とともに変化しているので、(1)式を直接用いてトリチウムの浸出過程を記述する事はできない。このような現象はセメント固化体からの ^{137}Cs ¹¹⁾, ^{90}Sr ¹²⁾ および ^{60}Co ¹³⁾ の浸出においても観察されている。しかし、Fig.1 に作図したように浸出曲線は二つの直線から成り立っていると近似的に見做す事ができる。そこで著者らは(1)式に基づいたつぎのような実験式で浸出過程を記述する。初期の浸出過程を示す直線 i に対応する速度式は、

$$f = m_i \sqrt{t} \quad (3)$$

後期の浸出過程を示す直線 l に対応する速度式は次式で与えられる。

$$f = m_l \sqrt{t} + a \quad (4)$$

ここで m_i および m_l はそれぞれ初期および後期における浸出比と \sqrt{t} との直線関係の傾き, a は $t = 0$ における f - 軸の切片で初期の浸出過程の寄与を示すものである。この方法は理論的に厳密ではないが浸出過程を近似的に記述する上で簡便である。したがって、本報では前期浸出過程の傾き m_i の値から(2)式を用いて求まる初期の拡散係数 D_i , 後期の浸出曲線の傾き m_l から得られる後期の拡散係数 D_l , ならびに a の三種類のパラメータを用いて浸出試験の結果を解析する。

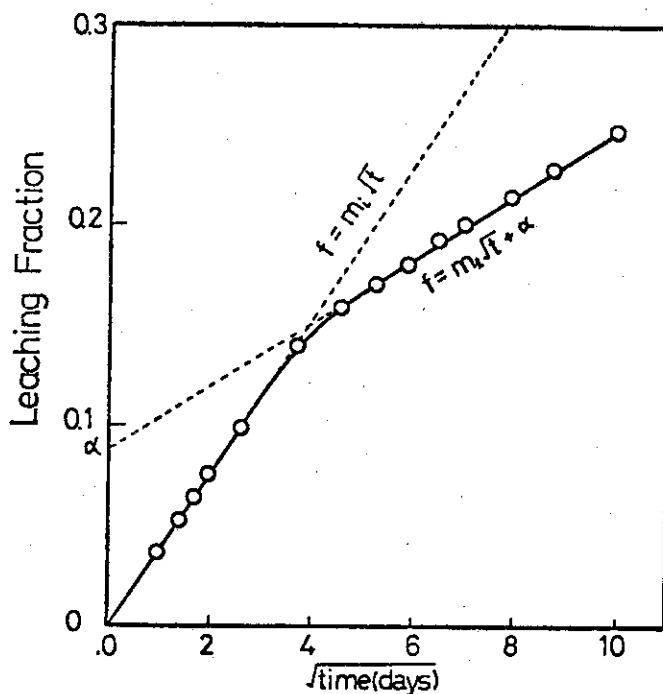


Fig. 1 Typical Leaching Curve
(Specimen No.12)

4. 結果と考察

D_i , D_l および α の三種類のパラメータで示した浸出試験の結果と浸出条件をTable 4に掲げる。

4.1 セメントの種類

原子力施設で従来から行われている廃液のセメント固化に於いては普通ポルトランドセメントが一般に用いられているようである。著者らは、しかし、高炉セメントの優れた性質、例えば高い耐透水性と耐化学的腐食性に注目しこれを普通ポルトランドセメントと共に浸出試験に用いてきた。その結果、 ^{137}Cs と ^{90}Sr の浸出においては高炉セメントの耐浸出性はポルトランドセメントに比べて若干優れている事が明らかとなった。アルミナセメントはポルトランドセメントにくらべて早強性と耐火性に優れたセメントであり、その重量の約50%の水を結合水として固定する事が知られている。この結合水の量はポルトランドセメントの約2倍である。Colomboらはこの点に着目して、アルミナセメントをトリチウムの固定材の一部に使用している。そこで、本報では三種類のセメント、普通ポルトランドセメント、C種高炉セメント、およびアルミナセメントを用いて、トリチウムの水相への浸出を比較した。

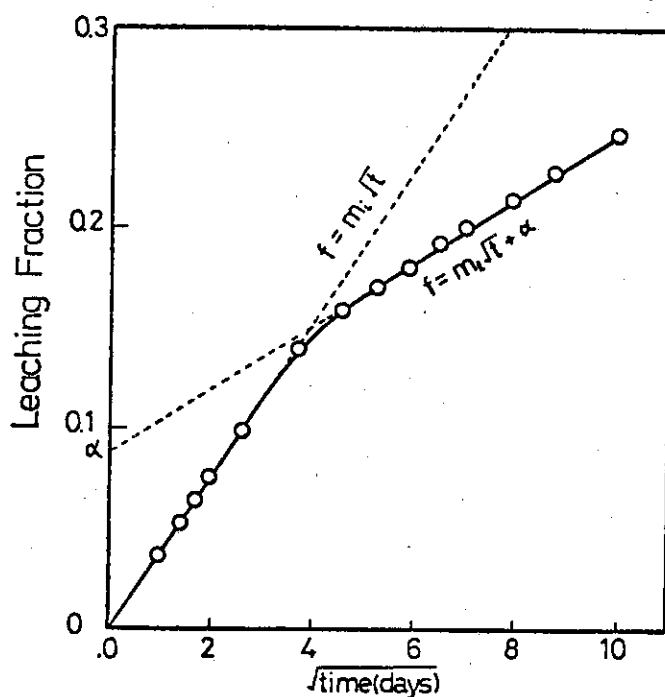


Fig. 1 Typical Leaching Curve
(Specimen No.12)

4. 結果と考察

D_i , D_l および α の三種類のパラメータで示した浸出試験の結果と浸出条件をTable 4に掲げる。

4.1 セメントの種類

原子力施設で従来から行われている廃液のセメント固化に於いては普通ポルトランドセメントが一般に用いられているようである。著者らは、しかし、高炉セメントの優れた性質、例えば高い耐透水性と耐化学的腐食性に注目しこれを普通ポルトランドセメントと共に浸出試験に用いてきた。その結果、 ^{137}Cs と ^{90}Sr の浸出においては高炉セメントの耐浸出性はポルトランドセメントに比べて若干優れている事が明らかとなった。アルミナセメントはポルトランドセメントにくらべて早強性と耐火性に優れたセメントであり、その重量の約50%の水を結合水として固定する事が知られている。この結合水の量はポルトランドセメントの約2倍である。Colomboらはこの点に着目して、アルミナセメントをトリチウムの固定材の一部に使用している。そこで、本報では三種類のセメント、普通ポルトランドセメント、C種高炉セメント、およびアルミナセメントを用いて、トリチウムの水相への浸出を比較した。

Table 4 Leaching Data

Specimen No.	Cement	Wa/C	Curing time(days)	Temperature	Leachant	D ₁ (cm ² /day)	D ₁ (cm ² /day)	α
1	portland	0.30	7	25°C	DW*	2.22×10 ⁻³	5.10×10 ⁻⁴	0.0902
2	"	0.33	"	"	"	2.79×10 ⁻³	7.22×10 ⁻⁴	0.0910
3	"	0.36	"	"	"	3.66×10 ⁻³	1.12×10 ⁻³	0.0893
4	Slag	0.33	"	"	"	1.71×10 ⁻³	1.23×10 ⁻⁴	0.155
5	"	0.36	"	"	"	1.99×10 ⁻³	1.48×10 ⁻⁴	0.160
6	"	0.39	"	"	"	2.25×10 ⁻³	2.05×10 ⁻⁴	0.154
7	alumina	0.36	"	"	"	1.28×10 ⁻³	—	—
8	"	0.39	"	"	"	2.04×10 ⁻³	—	—
9	Portland	0.30	28	"	"	1.25×10 ⁻³	3.54×10 ⁻⁴	0.0812
10	"	"	50	"	"	9.84×10 ⁻⁴	2.82×10 ⁻⁴	0.0670
11	"	"	80	"	"	1.01×10 ⁻³	3.03×10 ⁻⁴	0.0665
12	Slag	0.33	28	"	"	6.38×10 ⁻⁴	1.20×10 ⁻⁴	0.0925
13	"	"	50	"	"	5.84×10 ⁻⁴	9.65×10 ⁻⁵	0.0875
14	"	"	80	"	"	5.74×10 ⁻⁴	9.52×10 ⁻⁵	0.0870

Table 4 (continued)

15	alumina	0.33	28	25°C	DW	1.14×10^{-3}	—	—
16	"	"	50	"		1.35×10^{-3}	—	—
17	"	"	80	"		1.21×10^{-3}	—	—
18	portland	0.30	7	"	SW**	8.65×10^{-4}	1.85×10^{-4}	0.108
19	slag	0.33	"	"		5.23×10^{-4}	2.48×10^{-5}	0.140
20	alumina	0.33	"	"		1.05×10^{-3}	—	—
21	portland	0.30	50	2°C	DW	5.47×10^{-4}	1.57×10^{-4}	0.03626
22	slag	0.33	"	"		3.21×10^{-4}	5.29×10^{-5}	0.0482
23	alumina	0.33	"	"		7.11×10^{-4}	—	—

*DW: deionized water

**SW: synthetic sea water

***: In the case of alumina cement, the later slope could not be obtained within the period tested

Table 5 The leachability comparison of cements

Time(days)	Fraction leached per day (%)		
	Portland(No.1)	Slag(No.4)	Alumina(No.7)
1	7.25	6.30	5.52
2	2.88	2.46	2.24
3	2.20	1.88	1.73
4	1.76	1.68	1.46
5	1.32	1.26	1.31
7	1.08	0.863	1.11
14	0.721	0.451	0.848
21	0.444	0.202	0.651
35	0.332	0.153	0.484

7日間養生したセメント固化体からのトリチウムの1日当りの浸出量の経時変化をTable 5に示す。この表に見られるように、極く初期においては浸出量はつぎの順に減少している。ポルトランドセメント>高炉セメント>アルミナセメント。しかし、浸出時間5日以降では上記の序列は変化してつぎのようになる。アルミナセメント>ポルトランドセメント>高炉セメント。

一般にセメントの水和反応は極めて長期に亘って進行し、水和反応の進行に伴って硬化したセメントペーストの細孔構造が緻密になる。¹⁴⁾ アルミナセメントの水和反応はこれに反して速やかに進行し概ね24時間で完了する事が知られている。¹⁵⁾ したがって、アルミナセメント供試体では他のセメント供試体にくらべて比較的早期に細孔構造は稠密になるが、養生に伴って更に細孔構造が緻密になる事はなく、初期における細孔構造がそのまま維持されるものと考えられる。一方、ポルトランドセメントと高炉セメントでは、前述のように、水和反応は極めて遅く、徐々に細孔構造が緻密になるため初期においては必ずしも十分に稠密なものを得られない。これらの事から、Table 5に示したセメントの種類による浸出性の経時変化が理解される。

三種類のセメントについて典型的な浸出曲線をFig. 2に示す。アルミナセメント供試体では浸出比と時間の平方根との間の直線性は比較的長時間維持され、浸出時間50日前後からこの直線性は維持されなくなる。一方、普通ポルトランドセメントとC種高炉セメント供試体の場合、 f と \sqrt{t} との間の直線関係は9日~16日前後から変化しする。このように、いずれのセメントも f の \sqrt{t} への直線的依存性が浸出時間に伴って変化している。これは時間とともに浸出に寄与する層が厚くなり、この層を通しての拡散過程の速度が変化するためと考えられる。Spinksら¹⁶⁾は硬化したポルトランドセメントペースト内における ^{22}Na 、 ^{45}Ca 、 ^{131}I および $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ の拡散過程の研究において、同様の現象を観察した。

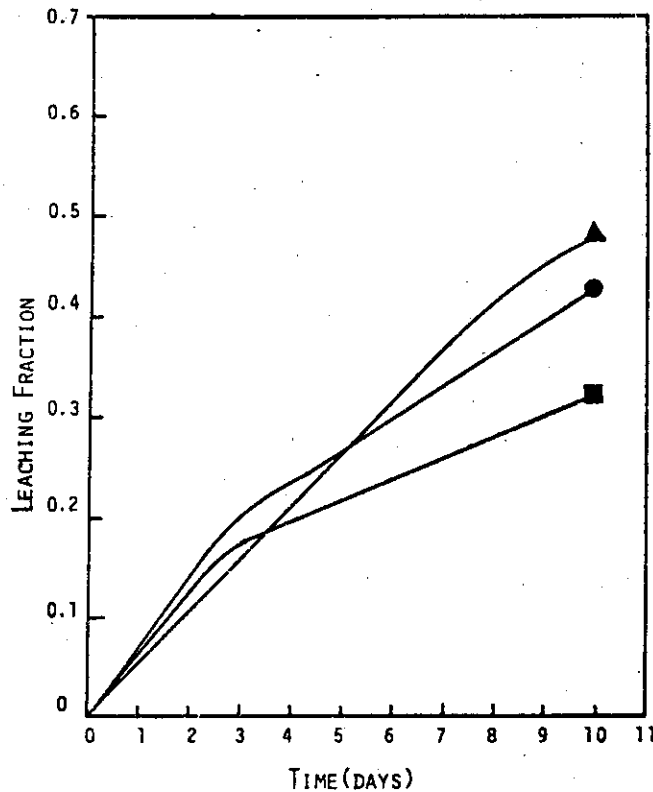


Fig. 2 COMPARISON OF LEACHING CURVES

- : Specimen No. 1 (Portland cement)
- : Specimen No. 4 (Slag cement)
- ▲ : Specimen No. 7 (Alumina cement)

アルミナセメントの場合は他のセメントにくらべて、 f と \sqrt{t} との直線関係が比較的長期間維持されている。これは、硬化したアルミナセメントペーストの細孔構造が他のセメントにくらべて粗であるためと考えられる。

高炉セメントはポルトランドセメントにくらべて若干低い浸出比を与える。例えば試料番号2のポルトランドセメント供試体の100日前後における浸出比は概ね0.50であり、試料番号4の高炉セメント供試体ではこの値は約0.32となる。トリチウム(THO)の浸出は硬化したセメントペースト内における細孔構造を通しての水の移動に支配されるので、細孔構造がより緻密な高炉セメント供試体の浸出比がより低くなったものと考えられる。同様のことが、浸出挙動が硬化したセメントペースト内での水の移動性に支配されると見做せる ^{137}Cs と ^{90}Sr において観察された。^{11), 12)}すなわち、試料番号2(ポルトランドセメント)と類似の固化条件および浸出条件下での100日前後における浸出比は ^{137}Cs では約0.32、 ^{90}Sr では0.019であるが、試料番号4(高炉セメント)と類似の条件下でのこの値は ^{137}Cs では概ね0.11、 ^{90}Sr では0.0097となった。

4.2 廃液—セメント比

Table 4 に掲げた試料番号 1～8 の拡散係数と α の値からわかるように、いずれの供試体も浸出量は廃液—セメント比 (W_a/C^*) の増加に伴って増している。即ち、高炉セメント供試体では W_a/C を 0.33 から 0.39 に増加させると 100 日前後における浸出比は 0.32 から 0.37 に増加し (約 16% 増加)、ポルトランドセメント供試体では W_a/C を 0.30 から 0.36 に増加させるとこの値は 0.43 から 0.59 に増加し (約 37% 増加)、アルミナセメント供試体では W_a/C を 0.33 から 0.36 に増加させるとこの値は 0.49 から 0.62 に増加 (約 26% 増加) する結果になる。したがって浸出量の W_a/C 依存性は、高炉セメント < ポルトランドセメント < アルミナセメントの順に大きくなっていると見做せる。

一般に水—セメント比 (W/C) の増加に伴ってセメントペーストの細孔構造は粗になる事が知られている。¹⁷⁾ このことから高炉セメントは他のセメントに比べて W_a/C が増加しても比較的稠密な細孔構造を維持する事がわかる。

W_a/C の増加に伴ってトリチウムの浸出量が増加していることから、硬化したセメントペーストの耐浸出性を向上させるためには W_a/C を低くする必要がある。 W_a/C を低くすると、一方、硬化していないセメントペーストの workability が低下し十分な混練ができず、大きな空隙を含まない良好な固化体を作成する事ができない。したがって、実際のトリチウムの廃液の固化では耐浸出性と workability の双方を考慮して各々のセメントについて適切な W_a/C を選択する必要がある。

Colombo¹⁸⁾ は化学的に結合されない水の量を最少限にするため W_a/C を 0.20 程度にしたセメントペーストを作成した。このようなペーストは流動性が乏しく通常の混練器では十分に混合できないため “end-over-end drum tumbler” によるドラム缶内における混合法を採用している。本試験では小規模 (4.5 cm ϕ \times 4.4 cm の円柱体) な均一固化体を作成するため、通常の攪拌方式の混練装置を用いて供試体を作成した。このため、可能な最少の W_a/C は高炉セメントでは 0.33、ポルトランドセメントでは 0.30、およびアルミナセメントでは 0.36 である。今後、さらに W_a/C を低くし得る混練法を検討する必要がある。

4.3 養生期間

トリチウムの浸出に対する固化体の養生期間の影響を調べるため養生期間 7 日、28 日、50 日および 80 日の供試体を用いて試験を行った (Table 4 の試料番号 1, 4, 7, 9~17)。供試体の養生期間について IAEA⁹⁾ の指針では 7 日、Hespe¹⁹⁾ の提案では 28 日となっている。

高炉セメントとポルトランドセメントでは浸出量は養生期間の増加に伴って減少している。これらのセメント固化体では浸出量は養生期間の増加に伴って減少している。これらのセメ

* 本報では廃液として脱イオン水を用いているので廃液—セメント比の値は水—セメント比 (W/C) と一致する。

ント固化体では初期浸出過程の拡散係数 D_i は養生期間に顕著に依存するが、後期の浸出過程における拡散係数 D_e の養生期間への依存性は若干低くなっている。一方、アルミナセメント供試体では実験に用いた養生期間内において浸出量は概ね養生期間に依存していないと見做せる。

セメントの水和反応は遅く養生中に徐々に進行する。Bogue²⁰⁾によると、例えば、ポルトランドセメントの場合常温におけるセメントの水和度は1日で24%、7日で42%、28日で51%、90日で60%、および1年で95~98%となっている。したがって、ポルトランドセメントと高炉セメント供試体では養生中に水和反応が進み、硬化したセメントペーストの細孔構造がより稠密になる。これにより供試体の透水性が低下しトリチウムの浸出量が養生に伴って減少したものと考えられる。また、後期における浸出過程に対して養生の効果が顕著でないことから、浸出液中で養生が効果的に進み供試体の耐浸出性が改善された事が予想される。

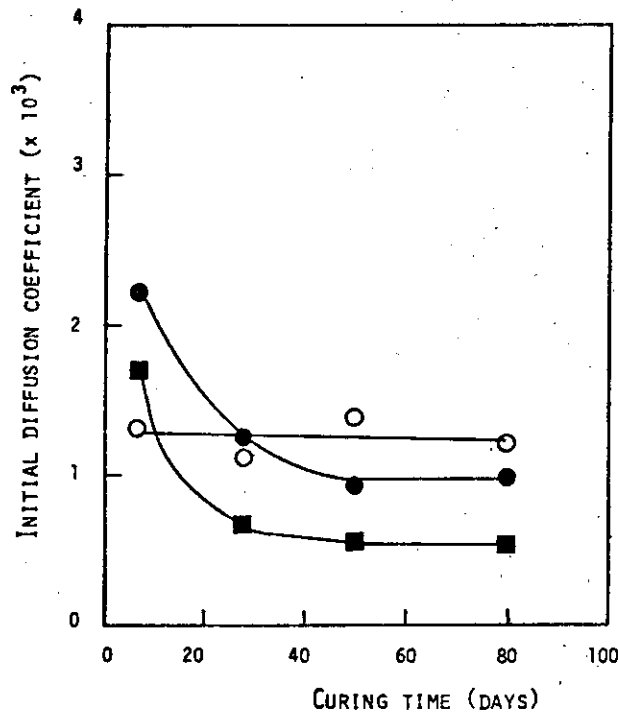


FIG. 3 VARIATION OF DIFFUSION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF CURING TIME
 ●: Specimen No. 1,9,10,11. (Portland cement)
 ■: Specimen No. 4,12,13,14. (Slag cement)
 ○: Specimen No. 7,15,16,17. (Alumina cement)

Fig. 3に示したように、養生期間50日以降では養生に伴う浸出性の低減化が顕著に観察されないので養生効果が飽和している事がわかる。

アルミナセメントの場合、前述のように、水和反応は速やかに進み1~2日でほとんど完了するため養生効果が観察されなかったものと考えられる。

4.4 浸出液

本報では浸出液として脱イオン水と模擬海水を用いた。Table 4に見られるように(試料番号1, 4, 7, 18~20)いずれの供試体の場合も、脱イオン水における浸出量は模擬海水におけるより若干高い値となる。同様の現象が¹³⁷Cs, ⁹⁰Srおよび⁶⁰Coの浸出においても見られた。^{11)~13)}

トリチウムの浸出は供試体内にゲル水およびキャピラリー水として存在するトリチウムのマトリックス外への拡散と、トリチウムを水和水として含む硬化したセメントペーストの溶解とから成ると考えられる。硬化したセメントペーストの溶解は水酸化カルシウムの浸出液への溶解によって進行する。²¹⁾したがって、この溶解作用は浸出液の水酸化カルシウムに対する溶解能に依存する。脱イオン水にくらべて模擬海水はカルシウムイオンを多く含むので、脱イオン水の硬化したセメントペーストに対する溶解能は模擬海水より大きい。また、拡散速度は濃度勾配に依存するので、水酸化カルシウムで飽和されたゲル水とキャピラリー水のマトリックス外への拡散は、イオン濃度の極めて低い脱イオン水においてその速度は、より大きくなる。これらの事から、脱イオン水におけるトリチウムの浸出がより大きくなったものと考えられる。

浸出に対する温度の影響を調べるため、温度25℃および2℃において浸出量を求めた(Table 4の試料番号10, 13, 16, 21, 22, 23)。いずれの供試体の場合も浸出温度が低い方が浸出量は小さい。一般に拡散律速反応では賦活エネルギーは化学反応律速の場合にくらべて低く、3~6 Kcal/mol程度の値が報告されている。²²⁾拡散係数の温度依存性から見掛けの賦活エネルギーを求めると、高炉セメント供試体で4.3 Kcal/mol, ポルトランドセメントで4.5 Kcal/mol, およびアルミナセメントで4.2 Kcal/molなる値がそれぞれ得られた。これらの値はトリチウムの硬化したセメントペーストからの浸出過程が拡散律速である事を示す。

5. 浸出量予測

一般の原子力施設ではセメント固化体は200ℓドラム缶(JIS-G3131または-G3310に準じた軟鋼板製)につめられ施設内に保管されている。これを海洋投棄する際の安全評価の項目として浸出性があげられる。ここでは小規模供試体(4.5 cmφ×4.4 cmの円柱体)で得られた知見に基づいて、200ℓのドラム缶大のセメント固化体からの浸出量予測を試みる。

ドラム缶はその保管状況が良く鋼板の腐食がなく、かつドラム缶の蓋のバックリングが劣化していなければ高水圧下(500 kg/cm²)でもかなりの水密性が期待できる。²³⁾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と接触し得る状態で保管されていると鋼板の腐食が起り得る。また保管期間が長くなるとバックリングの劣化も起り得る。これらの腐食や劣化の程度は保管状況によって異なるので、これらを時間の函数として一義的に定量化する事は困難であろう。さらに、海底において当然ドラム缶の腐食も起る。²⁴⁾した

4.4 浸出液

本報では浸出液として脱イオン水と模擬海水を用いた。Table 4に見られるように(試料番号1, 4, 7, 18~20)いずれの供試体の場合も、脱イオン水における浸出量は模擬海水におけるより若干高い値となる。同様の現象が¹³⁷Cs, ⁹⁰Srおよび⁶⁰Coの浸出においても見られた。^{11)~13)}

トリチウムの浸出は供試体内にゲル水およびキャピラリー水として存在するトリチウムのマトリックス外への拡散と、トリチウムを水和水として含む硬化したセメントペーストの溶解とから成ると考えられる。硬化したセメントペーストの溶解は水酸化カルシウムの浸出液への溶解によって進行する。²¹⁾したがって、この溶解作用は浸出液の水酸化カルシウムに対する溶解能に依存する。脱イオン水にくらべて模擬海水はカルシウムイオンを多く含むので、脱イオン水の硬化したセメントペーストに対する溶解能は模擬海水より大きい。また、拡散速度は濃度勾配に依存するので、水酸化カルシウムで飽和されたゲル水とキャピラリー水のマトリックス外への拡散は、イオン濃度の極めて低い脱イオン水においてその速度は、より大きくなる。これらの事から、脱イオン水におけるトリチウムの浸出がより大きくなったものと考えられる。

浸出に対する温度の影響を調べるため、温度25℃および2℃において浸出量を求めた(Table 4の試料番号10, 13, 16, 21, 22, 23)。いずれの供試体の場合も浸出温度が低い方が浸出量は小さい。一般に拡散律速反応では賦活エネルギーは化学反応律速の場合にくらべて低く、3~6 Kcal/mol程度の値が報告されている。²²⁾拡散係数の温度依存性から見掛けの賦活エネルギーを求めると、高炉セメント供試体で4.3 Kcal/mol, ポルトランドセメントで4.5 Kcal/mol, およびアルミナセメントで4.2 Kcal/molなる値がそれぞれ得られた。これらの値はトリチウムの硬化したセメントペーストからの浸出過程が拡散律速である事を示す。

5. 浸出量予測

一般の原子力施設ではセメント固化体は200ℓドラム缶(JIS-G3131または-G3310に準じた軟鋼板製)につめられ施設内に保管されている。これを海洋投棄する際の安全評価の項目として浸出性があげられる。ここでは小規模供試体(4.5cmφ×4.4cmの円柱体)で得られた知見に基づいて、200ℓのドラム缶大のセメント固化体からの浸出量予測を試みる。

ドラム缶はその保管状況が良く鋼板の腐食がなく、かつドラム缶の蓋のバックリングが劣化していなければ高水圧下(500kg/cm²)でもかなりの水密性が期待できる。²³⁾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と接触し得る状態で保管されていると鋼板の腐食が起り得る。また保管期間が長くなるとバックリングの劣化も起り得る。これらの腐食や劣化の程度は保管状況によって異なるので、これらを時間の函数として一義的に定量化する事は困難であろう。さらに、海底において当然ドラム缶の腐食も起る。²⁴⁾した

がって、ここではドラム缶が無い200ℓドラム缶大のセメント固化体についてトリチウムの浸出量予測を行う。また簡単のためにトリチウム(半減期: 12.3年²⁵⁾)の崩壊による衰減の補正は行わない。これらの仮定により安全側(conservative)の浸出量予測が得られる事になる。

小規模供試体で得られた知見を用いて200ℓ大のセメント固化体からの浸出量を予測するためには、供試体の形状と浸出量との関係を明確にする必要がある。著者ら²⁶⁾は¹³⁷Cs, ⁹⁰Srおよび⁶⁰Coを用いて、形状Xの供試体の浸出比 f_x と形状Yの供試体の浸出比 f_y との関係は実験条件が同一であればつぎのように示される事を確認した。

$$f_x = f_y \left(\frac{S}{V} \right)_x / \left(\frac{S}{V} \right)_y \quad (5)$$

ここで $\left(\frac{S}{V} \right)_x$ と $\left(\frac{S}{V} \right)_y$ は形状XおよびYの供試体の表面積(S)と体積(V)の比である。小規模供試体の S/V は1.34、200ℓドラム缶大の固化体の S/V は約0.096であるので、小規模供試体の浸出比 f と200ℓ大固化体の浸出比 f' との関係はつぎのように与えられる。

$$f' = f \times 0.072 \quad (6)$$

この関係式がトリチウムの浸出においても成立すると仮定して、種々の条件において浸出量予測した結果をTable 6に示す。この表に見られるようにトリチウムの浸出比に10年後において0.1程度である。

放射性廃棄物固化体の海洋投棄の安全評価において、IAEAは²⁷⁾投棄後10年迄は固化体は健全で核種の浸出はなく、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。Webbら²⁸⁾はさらに安全側の評価をすべく、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。トリチウムについては上記の仮定が必ずしも安全側でないとして、固化体が海底に達すると同時に全量が浸出すると仮定した。²⁸⁾さらに近年Webbら²⁹⁾はパッケージが海底に達すると同時にトリチウムも含めて全ての放射性核種が可溶性の化学形で海水中に浸出すると仮定した。

ここでの浸出量予測によればIAEAおよびWebbらの仮定は、最も浸出性が高いと思われるトリチウムについても明らかに極めて過大な浸出量を与える事がわかる。

安全評価においてはあらゆる項目について安全側の仮定がなされている。安全側に過ぎる仮定が積み重なっていくと、結果として極めて過大な制限が課せられる事になる。廃棄物処分についても、原子力利用の増進に伴い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事が予想される。

Table 6 Estimation of the fraction of tritium leached from the cement composites of 200 1 drum size

Specimen No.	Controlling coefficient m_1 ($\text{day}^{-1/2}$)	α	Leaching fraction*			
			1 year	10 years	50 years	100 years
9	2.0×10^{-3}	5.8×10^{-3}	4.4×10^{-2}	0.13	0.28	0.39
12	1.1×10^{-3}	6.7×10^{-3}	2.8×10^{-2}	7.3×10^{-2}	0.16	0.20
18	1.5×10^{-3}	7.8×10^{-3}	3.6×10^{-2}	9.8×10^{-2}	0.21	0.29
19	5.4×10^{-4}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	4.3×10^{-2}	8.3×10^{-2}	0.11
21	1.4×10^{-3}	2.6×10^{-3}	2.9×10^{-2}	8.7×10^{-2}	0.19	0.27
22	7.9×10^{-4}	3.5×10^{-3}	1.9×10^{-2}	5.1×10^{-2}	0.11	0.15

* These values were uncorrected for the decay of tritium.

6. 総 括

セメント固化体からのトリチウムの浸出に影響を与える各種条件について検討した結果を要約するとつぎのようになる。

トリチウムの浸出比は W_a/C の増加に伴って著しく増加し、浸出温度の低下および養生期間の増加に伴って減少した。また模擬海中における浸出量は脱イオン水におけるよい低い値となった。本試験では三種類セメントを用いた。トリチウムの耐浸出性はつぎの順序で減少した。

高炉セメント>ポルトランドセメント>アルミナセメント。

最良の条件下でのトリチウムの浸出率は小規模固化体の場合100日間の浸出時間で数十%にも達する。この値は浸出性の高い ^{137}Cs の場合にくらべて10~20%程度高い。したがって、セメントはトリチウム水の固定材として優れたものとは言えない。しかし、トリチウム濃度が比較的低く多量に発生する廃液の固化には適用できるであろう。即ち、水の状態でトリチウム廃液を保管するより、セメントで固形化しておく方がトリチウムの飛散を低減化できる。さらに、Mound Lab.で行われているように、水の透過性が極めて低い材料でセメント固化体を包装することによって浸出(または逃散)率を低くする事ができるので、長期保管ないしは処分に適したパッケージを作る事もできよう。

本実験で用いた小規模供試体で得られた知見に基づいて、200ℓドラム缶大のセメント固化体からのトリチウムの浸出を予測した。その結果、10年間後の積算浸出比は0.1程度であった。

謝 辞

本研究を開始するに際し多大の御援助を賜った宮永一郎東海研究所副所長に感謝致します。また種々の御助言を賜った天野恕環境安全研究部長ならびに荒木邦夫高レベル廃棄物処理処分研究室長に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Kouts, H. , Long, J. : Tritium Production in Nuclear Reactors in "Tritium" ed. by Moghissis, A. A. , Carter, W. , p. 38, Messenger Graphics (1973).
- 2) Rhinehammer, T. B. , Lamberger, P. H. : Tritium Control Technology. WASH-1269 (1973).
- 3) Ward, W. E. : Tritium Control Technology, GEPP-104 (1973).
- 4) Burger, L. L. , Ryan, J. L. : The Technology of Tritium Fixation and Storage, BNWL-1807 (1973).
- 5) Brown, R. A. : Management of Tritium and Carbon-14, Private communication.
- 6) Mershed, E. A. , Thomasson, W. W. , Dauby, J. J. : Packaging of Tritium-contaminated Liquid Waste, Nucl. Technol. , 32, 53 (1977).
- 7) Colombo, P. , Steinberg, M. , Manowitz, B. : Tritium Storage Development No. 8, April-June 1976, BNL-50583 (1976),
- 8) 笠原佑倭, 荒木邦夫, 吉田健三, 他: 放射線硬化法による肉厚コンクリート容器のPICに関する研究 (1977).
- 9) IAEA Technical Report Series No. 82 : Treatment of Low- and Intermediate-level Radioactive Waste Concentrates p. 101 (1968).
- 10) Moriyama, N. , Matsuzuru, H. , Dojiri, S. , Wadachi, Y. : Analytical study on the Leaching of Radionuclides from Waste Solids JAERI-M6302 (1975).
- 11) Matsuzuru, H. , Moriyama, N. , Wadachi, Y. , Ito, A. : Leaching Behavior of Cs-137 in Cement-waste Composites, Health Phys. , 32, 529 (1977),
- 12) Matsuzuru, H. , Ito, A. , : Leaching Behaviour of Sr-90 in Cement Composites. Ann. Nucl. Energy, 4, 465 (1977).
- 13) Matsuzuru, H. , Moriyama, N. , Wadachi, Y. , Ito, A. ; Leaching Behavior of Co-60 in Cement Composites, Atomkernenergie, 29, 287 (1977),
- 14) Odler, I. , Hagymassy, J. , Boder, E. E. , Yudenfreund, M. , Brunauer, S. : Hardened Portland Cement Paste of Low Porosity, Cement and Concrete Research, 2, 577 (1972).
- 15) Czernin, W. : 建設技術者のためのセメント, コンクリート化学 (徳根吉郎訳) " p181, 技報堂 (1969).
- 16) Spinks, J. W. , Baldwin, H. W. , Thorvaldson, T. : Tracer Studies of Diffusion in Set Portland Cement, Canadian J. Technol., 30, 20 (1952)

- 17) 文献15)のp59.
- 18) Colombo, P., Neilson, R., Steinberg, M. : The Fixation of Aqueous Tritiated Waste in Polymer Impregnated Concrete and in Polyethylene, BNL-20898 (1975).
- 19) Hespe, E. D. : Leach Testings of Immobilized Radioactive Waste Solids—A Proposal for a Standard Method, At. Energy Rev. 9, 195 (1971).
- 20) Bouge, R. H. : The Chemistry of Portland Cement, 2nd ed., p. 674, Reinhold (1955).
- 21) 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).
- 22) 千谷利三 : 一般物理化学, 下巻, p 593, 内田老鶴園 (1954).
- 23) Miyanaga, I., Sakata, S., Ito, A., Amano, H. : Development of Radioactive Waste Management at JAERI, IAEA-CN-36/165 (III. 2). (1977).
- 24) 伊藤彰彦 : 未発表資料 (1977).
- 25) U.S. Department of Health, Education, and Welfare : Radiological Health Handbook, p. 231 (1970).
- 26) Matsuzuru, H., Ito, A. : Effect of Dimension of Specimen on Amounts of Cesium-137, Strontium-90 and Cobalt-60 Leached from Matrix of Hardened Cement Grout, J. Nucl. Sci. Technol., 15, 296 (1978).
- 27) IAEA Safety Series No. 5 : Radioactive Waste Disposal into the Sea, (1961).
- 28) Webb, G. A., Morley, F. : Assessment of Limits for Deep Ocean Disposal of Radioactive Waste, National Radiological Protection Board, (1973).
- 29) Webb, G. A., Grimwood, P. D. : A revised Oceanographic Model to Calculate the Limiting Capacity of the Ocean to Accept Radioactive Waste, NRPB-R 58 (1976).