

京大工 正員 岩井重久 井上頼輝

金沢大工 正員 寺島 泰 京大工 学生員 〇青山 勲

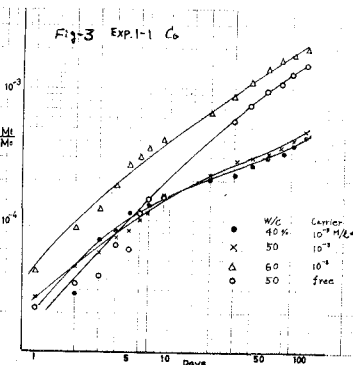
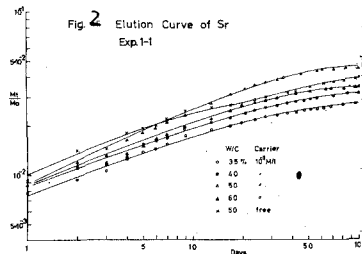
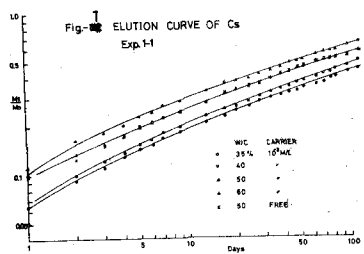
序言 原子力産業の進展にともない近い将来に生成される放射性廃棄物は飛躍的に増大するものと予想される。その有効な処分法としてセメント固化による海洋投棄処分が考えられ、ゆれゆれもそれに関連する一連の研究を進めており、前年度本講演会においてセメント固化体中における放射性核種の存在形態や無機イオン交換剤添加による固定性の改良効果について報告した。今回はセメント固化体中の ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{60}Co の溶出機構について実験的検討するとともに理論的な考察した結果について報告する。放射性廃液やスラッジをある種の固化剤によって固化すると、放射性核種や各種の塩は固化剤成分との物理化学的な結合により、あるいは単独の結晶として固化体内に分散して存在する。この固化体が海水の浸漬を受けると化学反応や解離により溶離性の物質は液相に移行する。固化体が多孔隙質であると溶離性物質は拡散によって外部へ溶出してくると考えられる。

実験方法

無担体の ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{60}Co およびこれに 10^3M/l の担体を加えたものを含む水溶液を練り混ぜ水とし、水セメント比(以下W/Cと書く)を35~60%にとり、直径3.4cm、高さ5.0cmの固化体試料を作製した。固化体は打込み後1日目に脱型し、上下面に塩化ビニール板を接着した後7日間湿度100%で室温養生した。その後300mlの水道水および海水に浸漬し、初期には1日毎に、後期には1週間毎に浸漬液を更新し、同時にその放射能濃度を測定して浸漬期間中の放射性核種の溶出量を求め、また累加溶出量と初期に固化体中に含まれていた量より溶出比を算出した。固化体中の初期放射性核種の量は、核種が固化体全体に均一に分布しているものとして、打込み後の重量、W/C、脱型時のbreeding水量、練り混ぜ水中の核種濃度、breeding水中の核種濃度をもとにして算出した。浸漬液は実験中約20日に保った。

実験結果

図1-3にそれぞれ ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{60}Co 固化体を水道水に浸漬させた場合の溶出比曲線を表わす。 ^{137}Cs および ^{90}Sr は固化体のW/Cによって溶出比の差異が明瞭に現われており、その傾きもほぼ平行である。 ^{60}Co の溶出比は ^{137}Cs の約千分の一であり、また固化体のW/Cにより溶出比の差が顕著に現われるとはいいがたい。この原因は、アルカリ金属である ^{137}Cs は広いpH領域で



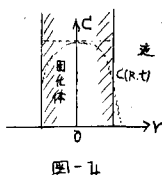
イオン状態で存在し、セメント水和物との交換、吸着性は少く、セメント固化体内においてもほとんどイオン状態で存在すると推定されるため、水道水や海水に固化体が浸漬されると空隙中を拡散により移動し溶出すると考えられる。 ^{90}Sr はセメント水和物結晶生成の段階でCaと同形置換の形で一部が固化体内にお吸着固定されるために溶出比は ^{137}Cs の約十分の一と小さく、また傾きもいく分緩やかである。 ^{60}Co はセメントミルク中で水酸化コロイドを形成し、セメント成分と固く付着、結合し、水道水や海水の浸漬にあっても容易に溶けない。これらの事から ^{137}Cs や ^{90}Sr のようにイオン状態で固化体内に存在しているものは、液の浸入により、固化体内空隙から拡散によって溶出するが、 ^{60}Co のように付着性の強いコロイドを形成する核種は多くは固化体内部にヒどまり、溶出は表面あるいはその近くの浅い層のセメントの溶離にともなって起るものと考えられる。

理論的解析 (1) 拡散溶出の場合

円柱状固化体からの拡散によって核種が溶出する場合、拡散の基礎式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \lambda C \quad \text{--- (1)}$$

で表わされる。ここに C :放射能濃度 (cpm/ml) D :拡散係数 (cm^2/sec) λ :崩壊定数 ($1/\text{sec}$)
 t :時間 (sec)



これを「つぎ」のような初期および境界条件のもとで解くと解として(5)式を得る。

$$C(r, 0) = C_0 \quad (0 \leq r \leq R) \quad \text{--- (2)} \quad D \frac{\partial C}{\partial r} \bigg|_{r=R} = -\frac{D}{\delta} C(R, t) = -\alpha C(R, t) \quad \text{--- (3)}$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} \bigg|_{r=0} = 0 \quad \text{--- (4)}$$

$$\frac{C}{C_0} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2 J_0 \left(\frac{r}{R} \beta_m \right)}{(\beta_m^2 + R^2) J_0(\beta_m)} e^{-\left(\frac{D \beta_m^2}{R^2} + \lambda \right) t} \quad \text{--- (5)}$$

$\beta_m: J_0(\beta) - h J_1(\beta) = 0$ の根
 J_0, J_1 : 第1種0次, 1次Bessel函数
 $h = \frac{\alpha R}{D}$

溶出比 M_t/M_0 は(6)式のように表わせる。

$$\frac{M_t}{M_0} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4 \left\{ 1 - \exp \left(- \left(\frac{D \beta_m^2}{R^2} + \lambda \right) t \right) \right\}}{(\beta_m^2 + 1) (\beta_m^2 + R^2) / D} \quad \text{--- (6)}$$

(3)式で境界層における濃度を $C(R, t)$ と考えたが、外部の液が流動し、

絶えず新しい液とおきかえられる場合 $C(R, t) = 0$ と仮定できるなら、溶出比 M_t/M_0 は

$$\frac{M_t}{M_0} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4D}{(D \beta_m^2 + R^2 \lambda)} \left\{ 1 - \exp \left(- \left(\frac{D \beta_m^2}{R^2} + \lambda \right) t \right) \right\} \quad \text{--- (7)}$$

となる。

(2) 表面における溶出の場合

(i) 表面における溶解が律速する場合

分子が固相から液相へ移る確率を ν 、その逆の確率を k とすると、

$$\frac{dN}{dt} = \nu M_0 S - k C S \quad \text{--- (8)} \quad \text{平衡状態では } \frac{dN}{dt} = 0 \text{ となるから (8) 式は、}$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kS}{V} (C_\infty - C) \quad \text{--- (9)} \quad \text{したがって } C_t = C_\infty \left(1 - \exp \left(- \frac{kS}{V} t \right) \right) \quad \text{--- (10)}$$

(iii) 境界層における拡散が律速する場合

$$\text{Fickの法則から } \frac{dC}{dt} = \frac{D}{\delta} S (C_\infty - C) \quad \text{--- (11)} \quad \text{したがって } C_t = C_\infty \left(1 - \exp \left(- \frac{DS}{\delta V} t \right) \right) \quad \text{--- (12)}$$

$D/\delta = k$ とおくと、(12)式は(10)式と同じ形で表わすことができる。このことから k という溶解速度定数を考えると、この2つの過程では、現象論的に同じ式で溶出量を定量することが可能である。

実験結果および理論的解析との対比など詳細は講演時に発表する。