

金沢大学工学部 正員 寺島 泰

緒言

アクリルアミドなどの他の水溶液重合体である含水硬化樹脂は、塩や不溶物が夾存する場合でも安定に、しかも比較的簡単な操作により形成させることができ、濃縮放射性廃液やスラッジなどをゲル化するという特殊な目的に対していくつかの有望な条件を備えている。そこで水硬化化2鉄現像、炭酸カルシウム現像、シアン鉄塩現像などとともに ^{60}Co , ^{106}Ru , ^{90}Sr , ^{137}Cs を含水硬化樹脂中に封入し、これらの溶出性を調べ、ゲル中より現像物を取り出し、こゝではゲル化後の安定性を検討した。

実験方法

1) ゲルの調製 ^{60}Co , ^{106}Ru を含むゲル：実態水処理により生成された水硬化化2鉄スラッジ(比重1.025)45mlを約6cmのガラス製容器に入れ、 ^{60}Co あるいは ^{106}Ru を加えてからマクネテックスターラーにより攪拌し、こうにアクリルアミドを主剤とする共重合剤、デメチルアミノプロピオニトリル、過硫酸アンモニウムをそれぞれ5%, 2%, 1%の濃度にしたるうに添加し、反応開始の直前に攪拌を止めて表面の平滑なゲルを形成せしめた。ゲル中の放射能量は、添加したそのと同量の ^{60}Co , ^{106}Ru をpH約3にして水道水で500倍に希釈し、その濃度を2元ガスフローカウンターにより測定して求めた。 ^{90}Sr を含むゲル：水道水48mlと ^{90}Sr の原液1mlを容器に入れて攪拌し、これより1mlを採取してから4Nの Na_2CO_3 あるいは CaCl_2 を1mlずつ加え、5分間急速攪拌、20分間緩速攪拌した。こうに攪拌状態で現像結晶を含む液5mlを採取し、これを凍結した Na_2SO_4 で凍結するしともに、容器内の液を迅速に同様の方法により、ゲル化した。その初期の採取液はこうに100倍に希釈し、これより過剰な ^{90}Sr の濃度を測定し、薬剤添加や凍り採取による流量変動を考慮して除去率しゲル中の放射能量とを求めた。 ^{137}Cs を含むゲル： ^{137}Cs を含む水道水48mlと ^{137}Cs の原液1mlを容器に入れて攪拌し、これより1mlを採取してから0.2Nの $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ と $\text{N}_2(\text{NO}_3)_2$ を1mlずつ加え、以後は ^{90}Sr の場合と同様に攪拌、凍り採取、ゲル化を行ない、その初期の採取液の希釈、放射能測定も同様に行ない、除去率やゲル中の放射能量を求めた。

2) 溶出実験 ゲルの上面から容器の内面を一定量の水道水により洗淨し、新たに水道水100mlを加えて容器を恒温(20℃)水槽に入れ、以後は定期的に水道水と交換して液の放射能を測定した。ゲル中の初期の放射能量は洗淨により除去した量と差を引いて求め、溶出量と初期量から溶出比を算出した。初期の放射能量は、2元ガスフローカウンターの測定効率と50%をすれば、 ^{60}Co , ^{106}Ru , ^{90}Sr , ^{137}Cs の場合にそれぞれ5.51 μCi , 6.02 μCi , 3.59 μCi , 3.68 μCi であり、

実験結果の解析および考察

1) 解析方法 含水硬化樹脂は耐酸、耐アルカリ性能が高く、したがってゲル中の放射性核種が溶出する場合は内部拡散によるものと考えられる。一次元の拡散の基礎式は(1)式であるが、本実験ではゲル上の液と交換していることを考慮すると、初期境界条件は(2)~(4)のようにならなければならない。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{---(1)} \quad C(x, 0) = \begin{cases} C_0 & 0 \leq x \leq L \\ 0 & L \leq x \end{cases} \quad \text{---(2)} \quad C(L, t) = 0 \quad \text{---(3)} \quad \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad \text{---(4)}$$

以上の式と交換していることを考慮すると、初期境界条件は(2)~(4)のようにならなければならない。

り濃度分布を、フイバゲル表面からの溶出速度 $N = -D \frac{\partial C}{\partial x}|_{x=L}$ を求め、これとこれに溶出比 M_t/M_0 と算出する(5)式を用いる。

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \left[1 - \exp\left\{ \frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} T \right\} \right], \quad T = \frac{Dt}{L^2} \quad \text{----- (5)}$$

ここにCおよび C_0 はゲル中の任意時間および初期の放射性核種の濃度、Lはゲル層の厚さ、Dは拡散係数、 M_0 はゲル中の初期放射能である。

2) 結果と考察 約70日間にある溶出実験の結果を図に示す。溶出比は ^{90}Sr 、 ^{60}Co 、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs の順で大きい。いずれも数十日以後では増加割合が減少して平衡値に近づく最終溶出比に達する傾向がみられる。この値を図上で推定し、逆に最終的に内部に固定されたものの割合を求める。上記の核種の順でそれぞれ80%、99%、99.5%、99.5%となる。水酸化カルシウムスラッジとともにゲル相に分散した ^{60}Co 、 ^{106}Ru は、ゲル中において約99%が固定されており、スラッジに吸着しすぎに液相に存在したものの、あるいは吸着しすぎていたもののうちごくわずかな部分が溶出するにすぎない。 ^{90}Sr の場合には、炭酸カルシウムの沈殿(Na_2CO_3 、 CaCl_2 の濃度は0.08N)による初期の除去率が93.4%であり、これにもかかわらず、ゲル相での固定率は約80%であり、ゲル形成の際に一部の炭酸カルシウムの安定性が失われたようである。 ^{137}Cs の場合には、フェリスアン化ニッケル現酸($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 NiNO_3 の濃度は0.004N)による初期の除去率は98.3%であるが、ゲル相での固定率はわずかながら増大し、99.5%となる。

図 含水硬化樹脂中放射性核種の溶出

フェリスアン化ニッケルの現酸結晶はきわめて微細であるが、ろ紙No.5Cを通過するような微細なものでもゲル相では効果的でないことを示すものと考えられる。ゲル相で固定された放射性核種は拡散を経て溶出するが、図においてそれぞれ溶出比曲線を上に平行移動してみると、 ^{90}Sr 、 ^{60}Co 、 ^{106}Ru の場合には $D = 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ とし理論曲線に類似の曲線が得られるが、初期と後期とを除けば一致の度合は低く、特に ^{137}Cs の場合には一致する理論曲線が存在しない。ゲル中にはそれぞれ放射性核種に対して吸着性、あるいは化学的結合性のある水酸化物や現酸結晶が分散しており、核種が拡散溶出する過程では、それらによる補捉作用も影響していると考えられる。(1) 図においてこうした除去機構を考慮すれば、溶出比理論曲線の分散は後期においてさらに小さくなり、結果上の一致度は向上する。

