

II-229 円柱状、直方体状多孔体内からの拡散溶出について

金沢大学工学部 正員 〇香島 泰
清水建設 決田 茂

はじめに

放射性廃棄物最終処分地の安全性は、処分された放射性物質が最終的に人間の生活環境に還元される程度に、評価されることになるが、放射性廃棄物を固型化のち深淵や地中に処分する場合の影響評価においては、還元の一の過程としての“溶出”が明らかにしておく必要はない。セメントや石灰硬化樹脂による固型体からの放射性核種の溶出性やその機構、多孔性固型体における拡散係数測定法と実験例などについてほかで発表してきたが、今回は ^{137}Cs や ^{90}Sr など主要な核種の拡散溶出を定量的かつ長期的に把握することを目的として、円柱状および直方体状多孔体について溶出過程を解析し、実験によって検証することとに溶出機構を影響評価に結びつけるための考察を加える。

拡散溶出(全固)の計算

円柱状放射性核種の場合には多孔体内拡散の過程で吸着滞留を伴う可能性があり、とくにセメント固型体中 ^{90}Sr の場合には濃度に比例した吸着抑止機構を確認している¹⁾ので、放射性廃棄物の一時的にこうした機構を考慮係数を与える。またガラス体やアスファルト固型体に比べて内部拡散係数が数桁大きいセメント固型体でも、固型体表面における境界層拡散は律速過程とならないので、固型体表面における放射性核種濃度は環境水中の濃度に等しい、すなわち $C_s = C_0$ の場合等に選ぶ。

(1) 円柱状多孔体

半径 R 、高さ H の円柱状多孔体内の放射性物質初期濃度を C_0 、内部拡散係数を D とすると、拡散の基礎式と初期・境界条件とは多孔体中心を原点とする円柱座標を用いて(1)、(2)次のように示される。

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

$$\left. \begin{aligned} C(r, z, 0) &= C_0 & C(R, z, t) &= 0 \\ C(r, \pm H/2, t) &= 0 & \partial C / \partial r|_{r=0} &= \partial C / \partial r|_{r=R} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここで $C = C_r(r, t) \cdot C_z(z, t) e^{-\lambda t}$ なる変数分離を行う、 C_r 、 C_z についての拡散式を解くと、濃度分布 C は次のようになる。

$$C = \frac{8C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\frac{r}{R} \alpha_n\right) (-1)^{m-1} \cos\left(\frac{2m-1}{H} \pi z\right)}{\alpha_n J_1(\alpha_n) (2m-1)} \exp\left\{-\left(\frac{D}{R^2} \alpha_n^2 + \frac{D(2m-1)^2 \pi^2}{H^2} + \lambda\right)t\right\} \quad (3)$$

上式を側面および上下面における溶出速度 $N_r = -D \partial C / \partial r|_{r=R}$ 、 $N_z = -D \partial C / \partial z|_{z=\pm H/2}$ と計算すると、全固からの溶出速度 N は(4)次のように、単位時間当たりの溶出量の初期量に対する比(溶出比)は(5)次のように示す。

$$N = \int_{-H/2}^{H/2} 2\pi R N_r dz + 2 \int_0^R 2\pi r N_z dr = \frac{32 M_0 D}{H^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\alpha_n^2} + \frac{1}{\beta_m^2} \right) \exp\left\{-(\alpha_n^2 + \beta_m^2 + \lambda k)T\right\} \quad (4)$$

$$\frac{M_k}{M_0} = \frac{\int_0^T N dt}{\pi R^2 H C_0} = 32 \beta^2 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\alpha_n^2} + \frac{1}{\beta_m^2} \right) \left(\frac{1}{\alpha_n^2 + \beta_m^2 + \lambda k} \right) \left[1 - \exp\left\{-(\alpha_n^2 + \beta_m^2 + \lambda k)T\right\} \right] \quad (5)$$

ここに、 J_0, J_1 : 第1種0次, 1次のBessel函数, d_n : $J_0(x) = 0$ の根
 B_m : $(2m-1)\pi/2$, δ : R/H , T : $t/k = Dt/R^2$, k : R^2/D
 $\eta = \lambda + \varepsilon$ (λ : 壊変定数, ε : 吸着抑止に関する速度係数), M_0 : 初期量,

(2) 通気多孔体

3辺がA, B, Cの通気多孔体の場合には, 基礎式, 初期・境界条件は(6), (7)のようになる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - \eta C \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} C(\pm A/2, y, z, t) &= C(x, \pm B/2, z, t) = C(x, y, \pm C/2, t) = 0 \\ C(x, y, z, 0) &= C_0 \quad \left. \begin{aligned} \partial C / \partial x|_{x=0} &= \partial C / \partial y|_{y=0} = \partial C / \partial z|_{z=0} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (7) \end{aligned}$$

変数分離を行うと各座標における拡散方程式の解と各濃度分布は(8)のようになる。また溶出速度 N , 溶出比 M_t/M_0 は(9), (10)式のようになる。

$$C = \frac{4^3 C_0}{\pi^3} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+m+n-3}}{(2l-1)(2m-1)(2n-1)} \cos \frac{(2l-1)\pi}{A} x \cdot \cos \frac{(2m-1)\pi}{B} y \cdot \cos \frac{(2n-1)\pi}{C} z \\ \cdot \exp \left\{ -\pi^2 D \left(\frac{(2l-1)^2}{A^2} + \frac{(2m-1)^2}{B^2} + \frac{(2n-1)^2}{C^2} \right) t - \eta t \right\} \quad (8)$$

$$N = \frac{5/2 C_0 D}{\pi^3} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{AB}{C(2l-1)^2(2m-1)^2} + \frac{BC}{A(2m-1)^2(2n-1)^2} + \frac{CA}{B(2n-1)^2(2l-1)^2} \right\} \\ \cdot \exp \left\{ -\pi^2 D \left(\frac{(2l-1)^2}{A^2} + \frac{(2m-1)^2}{B^2} + \frac{(2n-1)^2}{C^2} \right) t - \eta t \right\} \quad (9)$$

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{5/2}{\pi^6} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A^2 B^2 (2n-1)^2 + B^2 C^2 (2l-1)^2 + C^2 A^2 (2m-1)^2}{(2l-1)^2 (2m-1)^2 (2n-1)^2 \left\{ B^2 C^2 (2l-1)^2 + C^2 A^2 (2m-1)^2 + A^2 B^2 (2n-1)^2 + A^2 B^2 C^2 \eta / \pi^2 D \right\}} \\ \cdot \left[1 - \exp \left\{ -\pi^2 D \left(\frac{(2l-1)^2}{A^2} + \frac{(2m-1)^2}{B^2} + \frac{(2n-1)^2}{C^2} \right) t - \eta t \right\} \right] \quad (10)$$

溶出実験

円柱状セメント固化体からの ^{137}Cs の溶出について実験を行った。

(1) 実験方法

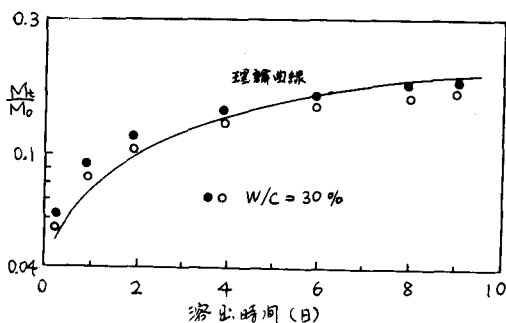
^{137}Cs の適量を水道水に希釈し、そのを練り混ぜ水とし、水・セメント比30%の割合で練り混ぜ、内径3.5 cm, 内高さ5.3 cmの内筒試料容器に打ち込んだ。3日後に脱型し、2つを1日後と4日後の2つの中、300 mlの水に試料を浸漬して、以後は数日間隔で水道水を更新して放射性核種の溶出量を測定・算出した。2つの試料の重量は107.9 g, 107.5 g, 練り混ぜ水含有量は24.90 ml, 24.81 ml 放射性核種含有量は 1.617×10^7 , 1.611×10^7 cpmであり、練り混ぜ水 ^{137}Cs 濃度は649350 cpm/mlであり、 ^{137}Cs の測定はワレタインシンチレーションカウンタで行った。

(2) 実験結果と解析

溶出比の時間変化を図-1に示す。 ^{137}Cs は ^{106}Ru , ^{60}Co などと異なり、セメント水和物との物理化学的結合性がないため、セメントペースト間隙を拡散し、移動して外部に溶出するが、10日後の溶出率は約30%であり、溶出の速度は比較的大きい。ところがこの実験では吸着抑止は生じず、放射性使

量も無理であるので、 $\eta=0$ としてよい。さらに $\delta=R/H=1/3$ とし $m=70, m=100$ まで計算して(15)式を計算すると、図-2中の $\eta=0$ の場合の曲線が得られる。実験結果から時間 t に対して M_t/M_0 が求まると、図-2より δ と相当する $T=Dt/R^2$ が求まるので、拡散係数は $D=TR^2/t$ として算出できるが、 $t=0.5\sim 9$ 日における拡散係数の値は、2試料について9の平均値として $3.89 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} \sim 1.49 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、この期間中の平均値は $2.59 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、すなわち側面溶出実験よりセメント比35%の場合の D の値として、約100日間の平均値 $2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ を得ているが、これは本実験(全周溶出)で得られた D を平均値と見なす。 $D=2.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用い、任意の時間 t に対して無次元時間 T を算出し、図-2より、 M_t/M_0 を求めるという手法で理論上の溶出比曲線を導き、図-1中の実験値と示す。実験の後半において実験値は理論値と幾分か異なるが、水温度低下による拡散係数の減少が影響しているものと考えられる。こうした考慮のもと、全体的には良好な妥当性を認めてよいであろう。

図-1. 円柱状セメント固化体からの ^{137}Cs の溶出(全周)



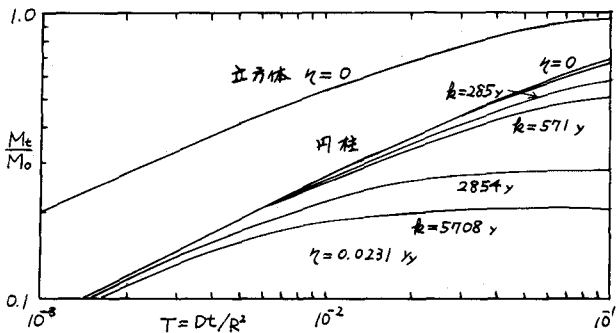
溶出の長期的様相について

溶出率や溶出量度の長期的な変化を把握しておくことは、処分場の影響評価を進めよう之にも、国策化処理の安全設計を行なう上にも必要である。ここでは主として円柱状(ドラム缶状)セメント固化体を対象とし ^{137}Cs 、 ^{90}Sr の溶出率、溶出速度、最終溶出率などについて検討する。

(1) 溶出比、最終溶出比

図-2. Cs の溶出比

円柱状固化体の場合は、 $\delta=R/H=1/3$ 、 ^{137}Cs に対して $\eta=\lambda=0.0231(1\%)$ 、 ^{90}Sr に対して $\eta=\lambda+E=0.0231+12.629=12.63(1\%)$ (E は側面溶出の場合の実験値)とし、 λ は $\lambda=R^2/D$ をパラメータとして(15)式を計算し、また λ と λ を立方体固化体と同じ扱い(40)式において $A=B=C=h$ とし、 $\eta=0$ の場合について $T=t/\lambda=Dt/h^2$ として M_t/M_0 を計算し、 ^{137}Cs の場合の結果の一部を図-2に示す。セメント固化体については、水・セメント比35~60%の範囲において水道水中、湧水中浸漬の場合の拡散係数の実験値がそれぞれ $2.7 \times 10^{-8} \sim 6.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $2.4 \times 10^{-8} \sim 5.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、重量当量濃度0.5Mの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に $W/C=40\%$ のセメント固化体では $1.7 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、4M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に $W/C=75\%$ の固化体では $3.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ と得られており、こゝろを基に円柱状セメント固化体についての D は $10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ と考へてよい。ここで $R=30 \text{ cm}$ とするとパラメータ $\lambda=R^2/D$ は2854~571(y)の値となり、 λ と $D=5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ を代表値としてとると図は $t=R^2/T/D=0.6 \sim 60(\text{y})$ の範囲の变化を示していることになる。



最終的な溶出比 M_∞/M_0 についてみると、セメント固化体($R=30 \text{ cm}$)からの ^{137}Cs の M_∞/M_0 は $\log R^2/D$

の増加とこれに伴う直線的な減少。 $D=5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ の場合 $M_0/M_\infty = 0.89$, $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ の場合 $M_0/M_\infty = 0.28$ となる。 ^{90}Sr の場合も同様の関係が成り立ち、 $D=5 \times 10^{-7}$, $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ に対して M_0/M_∞ は $Y+Y'$ と 0.09 , 0.01 となる。

同柱状固化体、立方体状固化体からの溶出 $Q=0$, 面固化体体積は等しいという条件のもとで比較すると、 $\delta=R/H=1/3$, $R=30 \text{ cm}$ に対して $h=63 \text{ cm}$ となるが、 $D=5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ とし、 $t=0.5 \text{ y}$ における面固化体からの溶出比は $0.08, 0.09$, $t=10 \text{ y}$ においては $0.35, 0.39$ である。立方体状固化体からの溶出がわずかに大きい。

(2) 溶出速度

同柱状固化体からの単位時間当りの溶出量 N の初期含有量に対する割合 $d(M_0/M_\infty)/dt = N/M_0$ を ^{137}Cs , ^{90}Sr の場合について計算した。 Y と Y' は図-3, 4 に示す。

^{137}Cs の N/M_0 は、初期においては $T=D/R^2 \cdot t$ の中数に近比例する。こうした近似的取り扱い方は、 $R=30 \text{ cm}$, $D=5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ の場合には約10年間とわけて可能である。パラメータ $k=R^2/D$ の増大に伴って N/M_0 の減少の割合は下となるが、この場合にも中数に近似的として安全側の近似となる。

^{90}Sr の場合は、初期における N/M_0 の値が ^{137}Cs の場合よりも低減したことが当然であるが、急速に減少し、 Y の減少の割合は k の値とこれと急増する。さらに $R=30 \text{ cm}$, $D=5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($k=571 \text{ y}$) の場合には、 $t=0.5 \text{ y}$

図-4 Sr の溶出速度

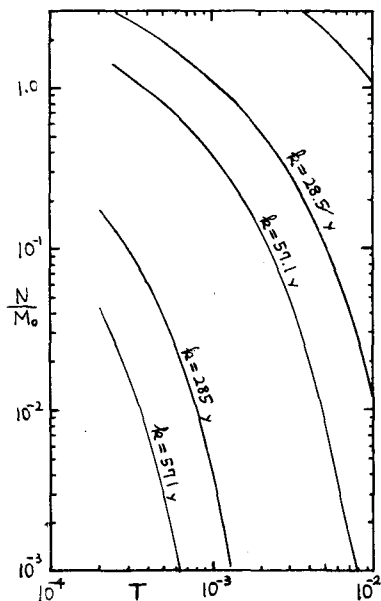
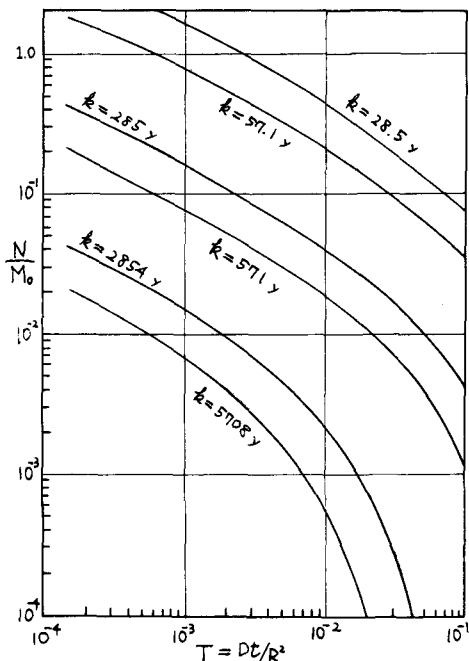


図-3 Cs の溶出速度



における ^{90}Sr の N/M_0 は ^{137}Cs の場合の約 $1/650$ しかない。

^{90}Sr の場合 N/M_0 を T の中数に近似的にとることは困難があるが、安全側と立、近似することは不可能である。

溶出速度の簡略近似化は、理論における輸送の初期境界条件を取りあつかうことが容易であるという観点で重要であるが、安全側となつてどのような形で近似化するかは、理論での輸送の機構との関連のもととくに検討されるべきでない。