

電力中央研究所 正員 馬原保典
" 正員 満木泰郎
(株)電力技術整備 正員 野村哲郎

核燃料再処理ならびに新燃料整形の際に排出される硝酸アンモニウム廃液は、多量のFPならびにPuおよびUを含んでいる。この廃液を液体のまま処分するにも長期にわたって保管するにも困難が多い。したがって最終処分および保管と行なう際には、何らかの方法で固化処理を施す必要がある。固化された放射性廃棄物は、長期にわたって固化体としての健全性が要求される。固化体として具備すべき健全性の中でも、長期にわたる固化体からの被固化物質の溶出特性については、十分に検討する必要がある。そこで本研究では、放射性核種と含まない硝酸アンモニウム模擬廃液を水酸化カルシウムで中和し得られた硝酸カルシウム廃液と普通ポルトランドセメントで固化処理を施した固化体について、70日間にわたる水道水中浸漬実験を行ない固化体からのカルシウムイオンの溶出量を測定しその結果を理論的に考察しセメント固化体からの被固化物質の溶出特性について検討を加えたものである。

まず硝酸カルシウムセメント固化体の水道水中浸漬実験について述べる。浸漬実験は、中和処理して得られた硝酸カルシウム模擬廃液と普通ポルトランドセメントで固化処理（普通ポルトランドセメント：3900g，水：1660g，

Table-1(a) 供試体形状と寸法

供試体 番号	供試体形状・寸法			供試体中の 硝酸カルシウム(g)
	直径(mm)	高さ(mm)	容積(cc)	
1	100	244	1916	433
2	100	96	754	170
3	50	190	373	84
4	50	190	373	84

硝酸アンモニウム：1100g，水酸化カルシウム：550g，ゼオライト：1500g，減水剤：11.7(cc)と施し得られた供試体と水道水10(L)の入ったポリバケツ内に浸漬し、一定時間ごとに浸漬水をサンプリングし水中のカルシウム濃度EDTA法で滴定定量した。各供試体の形状寸法ならびに浸漬実験条件をTable-1に、また実験結果をFig-1に示す。

Table-1(b) 各供試体浸漬実験条件

供試体 番号	浸漬実験条件	
	浸漬水水温(℃)	上下面のシール
1	20	なし
2	20	なし
3	20	なし
4	20	あり

これらの実験結果と理論的な考察結果と比較検討してみる。まずセメント固化体中では、硝酸カルシウムはすべて微細な間隙内の水溶液中に含まれ、微細な間隙毛管を伝わって外部へ拡散移動し得るものと仮定する。今固化体内部での物質の拡散移動に関するみかけの内部拡散係数Dを用いると、物質保存の基礎式は、円柱座標系で表わすと

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

となる。Cは単位体積当りに含まれる硝酸カルシウム濃度である。式(1)は、円柱固化体の上下面からの浸出を抑制し供試体側面からのみの物質移動を表わす基礎式である。これを固化体表面に表面境界層の存在を考察した次の境界条件

$$\left. \begin{aligned} C(r, 0) &= C_0 \quad 0 \leq r \leq R \\ \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \\ \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} &= -KC(R, t) \end{aligned} \right\} \quad \text{----- (2)}$$

の基で解き、その解を基に求めた任意時間までに浸出した全硝酸カルシウム量Mと固化体に含まれる初期硝酸カルシウム量M₀との比(%)は、次式

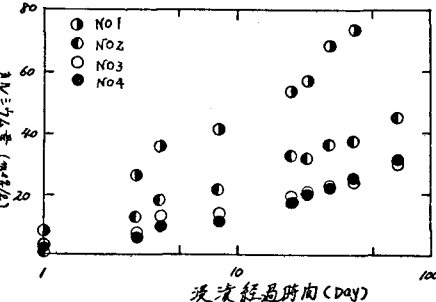


Fig-1 浸漬時間とカルシウム溶出量の関係

$$\frac{M}{M_0} = \frac{4}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1^2(\alpha_n R)}{(\alpha_n^2 + k^2) J_0^2(\alpha_n R)} (1 - \exp(-D \alpha_n^2 t)) \quad \text{---- (3)}$$

$$\alpha_n; -\alpha_n J_1(\alpha_n R) + k J_0(\alpha_n R) = 0 \text{ の根}$$

で与えられる。ここで(3)式を基に描いた理論浸出曲線と、No 4の供試体の浸出実験結果を比較することから内部拡散係数を決定した (Fig-2 参照)。それによると $D = 3.0 \times 10^{-3} (\text{cm}^2/\text{day})$ となり、

円柱供試体の全面からの硝酸カルシウムの溶出を予測するには、奇島¹⁰⁾がセメント固化体からの放射性核種の浸出量を理論的に解析した式

$$\frac{M}{M_0} = 8krkz \phi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\frac{1}{\alpha_n^2}) + (\frac{1}{\phi^2 \beta_n^2})}{(kr^2 + \alpha_n^2)(\beta_n^2 + k^2) + k^2(\alpha_n^2 + \phi^2 \beta_n^2)} (1 - \exp(-\alpha_n^2 \phi \beta_n^2 T)) \quad \text{---- (4)}$$

$$\alpha_n; \alpha_n J_1(\alpha_n R) - kr J_0(\alpha_n R) = 0 \text{ の正根}$$

$$\beta_n; \beta_n \tan \beta_n = k_z \text{ の正根}$$

を用いることとした。

Fig-3, 4, 5 に供試体 No 1, 2, 3 の浸出実験結果と(4)式を基に描いた理論溶出曲線の関係を示す。これらの結果をみると、パラメータ ϕ が、40~246 の範囲で、また固化体表面での表面境界層の影響が幾分あると考えられる $kr = k_z = 10$ 程度の場合に実験結果と解析結果が比較的良好に一致することが分かった。

以上の結果をまとめて整理すると次のようになる。

硝酸カルシウム・セメント固化体からの硝酸カルシウムの浸出については、セメント固化体内部に、硝酸カルシウムは間隙水中に溶存し外部へ拡散浸出可能な状態にある。その浸出量の予測は、従来放射性核種のセメント固化体からの浸出を予測評価した多孔体内での内部拡散理論を任意形状の円柱固化体に対して適用が可能であると考えられる。今回の結果では、セメント固化体内での内部拡散係数の大きさは、温度、水-セメント比、材令などによって異なるが、水温 20℃、水-セメント比 40(%)、材令 30 日での内部拡散係数は、 $D = 3.0 \times 10^{-3} (\text{cm}^2/\text{day})$ であった。また浸漬条件による硝酸カルシウム浸出に及ぼす影響としては、浸漬水の水温の変化が最も大きく、その他固化体表面のシールおよび浸漬水の流動特性等の物理的条件を上げることが出来る。今回の解析結果から、固化体表面における表面境界層内拡散が、浸漬水中の硝酸カルシウム濃度の増加に伴い律速条件となり得るものと見られる。

(記号)

J_0, J_1 ; 第 1 種 0 次及び 1 次 Bessel function

R ; 供試体半径, h ; 供試体高さ $\times \frac{1}{2}$

$\phi = \frac{h}{R}$, $kr = \frac{k_r}{D}$, $k_z = \frac{k_z}{D}$, $T = D \alpha_n^2 t$

t ; 浸出時間

(3) 参考文献

(1) 奇島泰「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 209, 1973, 1

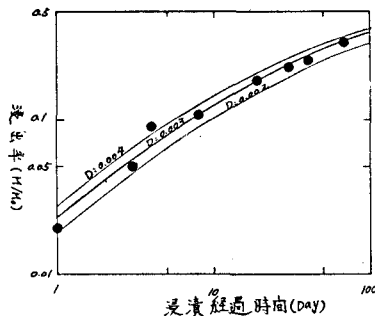


Fig-2. 内部拡散係数の大きさと理論溶出曲線および浸出実験結果の関係

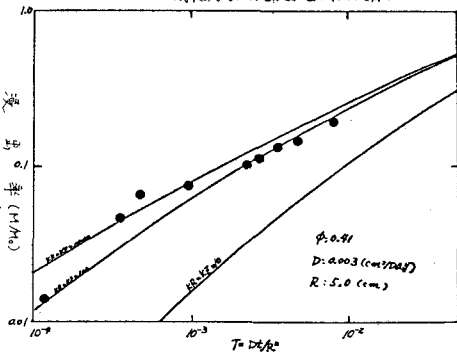


Fig-3 理論溶出曲線と No1 供試体 溶出実験結果の関係

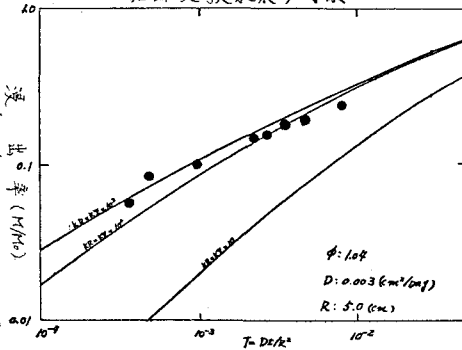


Fig-4. 理論溶出曲線と No2 供試体 溶出実験結果の関係

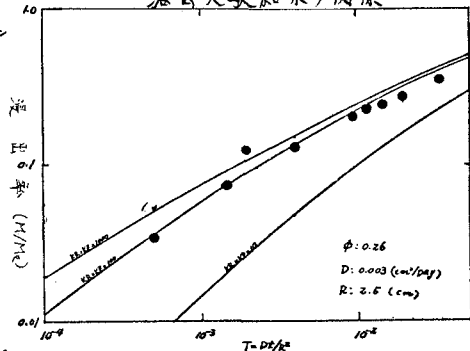


Fig-5. 理論溶出曲線と No3 供試体 溶出実験結果の関係