

セメント固化体中 ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co の溶出機構について

ON THE MECHANISM OF LEACHING OF ^{137}Cs , ^{90}Sr AND ^{60}Co
FROM THE SOLIDIFIED WITH CEMENT

寺 島 泰*・青 山 純**・岩 井 重 久***・井 上 順 輝****

By Yutaka Terasima, Isao Aoyama, Shigeisa Iwai and Yoriteru Inoue

1. はじめに

原子力発電開発の急速な進展と使用済核燃料再処理の具体化とに伴い、放射性廃棄物管理の領域においては処理および最終処分方式の体系化が緊急に解決を要する課題となっている。現在、暫定的貯蔵や固型化処理、最終処分などの技術、安全評価、法体制などにかかる諸問題について調査・研究が進められているが、本報告ではなかでも中ないし低レベル廃棄物を対象とするセメント固化処理・処分方法に関する未解明の問題として、固化体中放射性核種の溶出の問題をとりあげる。すなわち主要放射性核種の溶出性とその機構について検討を加え、セメント固化体設計・製作を基準化し、また処分の安全解析を合理化するうえでの基礎資料を得ようとするものである。

処分に先立って廃棄物を固型化することの意図は、減容によって処理・処分の経済性を高めることにあるが、主として放射性物質を固相に安定化することによって処分前後における漏出の危険性を低減することにある。したがってまた固化体が具備すべき基準的性状は、最終処分として地中処分、深海投棄処分のいずれをとるかによって軽重の差はあるとしても、強度などの物理的性状が長期間安定であること、放射性核種の溶出性が低いこと、などとなる。セメント固化体の力学的性状については、処理対象となる濃縮廃液、化学処理沈殿物および脱水スラッジ、使用済イオン交換体などの化学的、物理的影響が問題となる。これらについては、容器を含めた投棄体に関する研究の一端として固化作業性と力学的諸性質に対する化学成分の影響を検討した土木学会原子

力関係コンクリート小委員会の報告¹⁾、同様な問題についての Lazzarini, Tognon らの研究²⁾があり、また筆者らも濃縮廃液（燃料再処理廃液）の固化について中和や濃縮度、配合条件などと作業性、増容性や強度との関係を明らかにし³⁾、さらに脱水スラッジやイオン交換体の固化作業性や高静水圧下における安定性などについても検討⁴⁾を加えている。このほか、スラッジ類の試験的固化に関する報告など^{5), 6)}もあるが、一般的にいって廃棄物の多様性が系統的な研究の実施を困難にしており、固化の力学的設計が基準化されるまでには至っていない。しかし総括的にみれば、力学的安定性を得ることに対する問題は本質的なものでなく、増容を低くおさえるという経済性の面からの要求を二義的なものとするなら、個々の廃棄物について解決可能なものといえる。

他方、固化体からの放射性核種の溶出は、被覆容器の密封性や固化体と容器とを含めた処分体の安定性に関連、依存はするが、廃棄物固型化の目的に直接かかわる現象であり、溶出性の大小は処分の安全性の評価、ひいては固化法自体の評価における重要な要素となる。セメント固化体の場合は、アスファルト固化体に比べて溶出性が低いといわれてはいるものの、厳密な比較をするに足る、また安全評価の基礎としる資料はきわめて少ない。欧米においてはすでにセメント固化、処分の実績があるが、処分に対する諸種の制約条件がわが国とは異なるという事情もあり、力学的性質や固化技術の場合と同様に基礎から積み上げた系統的な研究は行なわれておらず、実廃棄物を対象に固化体からの溶出性を調べたものや、さらに溶出抑制のための処理方法を検討した報告がわずかにみられるのみである。前者に属するものとしては含硝酸アンモニウム廃液の固化体からのウラン、プルトニウムの溶出を調べた White と Lahaise⁷⁾、スラッジのセメント一石灰系固化体からの核分裂生成物の溶出を調べた Branca 他⁸⁾、スラッジのセメント一珪酸ナトリウム系固化体についての Bonnetaud, Cohen ら⁹⁾の実験

* 正会員 工博 金沢大学助教授 工学部土木工学科

** 正会員 工修 京都大学助手 工学部衛生工学科

*** 正会員 工博 京都大学教授 工学部衛生工学科

**** 正会員 工博 京都大学教授 工学部衛生工学科

報告などがあり、後者にも属するものとしてはプルトニウムの溶出をバーミキュライト添加によって低減させることを試みた Emelity 他⁸⁾、珪酸ナトリウムによる固化体表面処理の効果を調べた Bonnetaud, Cohen ら⁹⁾の報告などがある。

これら従来の研究における最大の問題点は、溶出現象についての論議、把握が放射性核種の溶出量とその時間的变化のみに基づいており、したがって定性的な結論は別として、スケールアップされた場合の現象を長期的にも把握するための定量的な基礎とはなしえないことがある。溶出は固化体から環境水への移行過程であり、したがって固化体と環境水の物理的、化学的諸条件、放射性核種の化学的特性などによっておのずと決まる溶出の機構をまず明らかにし、一般性のある論議と安全解析との基礎となるような定量的資料を得ることが重要である。

すなわち、溶出現象を微視的にみると、固化体表面の溶解に基づく過程、固化体内部からの核種の移動に基づく過程などが予測されるが、いずれの過程が支配的となるかは放射性核種とセメントの化学的相互作用に依存するものと思われる。放射性核種のセメント水和物に対する結合性は核種によって異なり、寺島⁹⁾によれば、⁹⁵Zr, ⁶⁵Zn, ¹⁰⁶Ru, ⁶⁰Co など、アルカリ側で水酸化物コロイドを形成する核種の吸着性は高く、⁹⁰Sr は混晶形成によって一部がセメント水和物結晶中に移行するが、¹³⁷Cs にいたっては全く交換吸着されない。したがってセシウムやストロンチウムの一部はセメント固化体中においても溶出可能な形態で存在し、内部からの拡散移動によっても溶出が可能である。内部の移動には固化体の間げき構造が関与し、間げき構造は固化条件によって異なるであろう。さらに海洋投棄処分と地中処分との環境条件の相違と溶出との関連性なども実際的問題となる。

以上のような観点から本研究では、最終処分の影響という観点から最重要視される ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co などのセメント固化体につき、定量的かつ一般性のある資料の取得を可能ならしめる実験手法上の工夫に基づいて溶出現を行ない、表面溶解や内部拡散に基づく溶出の機構を解析するとともに、溶出速度に関連する係数値と固化体の空げき性、固化条件との関係、環境条件の影響、固化体における存在形態などの基礎的問題を解明しようとした。

2. 含放射性核種試料固化体について

(1) 放射性核種の特性と練りませ水の調整

実験に使用した放射性核種とその特性を Table 1 に示す。核燃料物質の核分裂生成物 (F.P.) 壊変系列中に

Table 1 Characteristics of radionuclides used

Radio-nuclide	Chemical form	Half life	Max. energy (MeV)	MPC _w ($\mu\text{Ci}/\text{m}^3$)	Max. relative activity in F.P. and the time corresponding
⁹⁰ Sr- ⁹⁰ Y	chloride	28 y	(β ; 2.3)*	1×10^{-6}	25%, 25 y
¹³⁷ Cs- ¹³⁷ Ba	chloride	27 y	β ; 0.5(r ; 0.7)*	2×10^{-4}	34%, 100 y
⁶⁰ Co- ⁶⁰ Ni	chloride	5.2 y	r ; 2.5	3×10^{-4}	—

*; Energy emitted from daughter nuclide

生じてくる放射性核種のうちから ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs を、原子炉一次冷却水中に放射化生成物として生じる放射性核種のうちから ⁶⁰Co を選定したが、これらは原子力発電所や再処理工場からの廃棄物の最終処分に関連してその挙動と影響とが問題となる核種のうち最も代表的なものである。

これら放射性核種の適量をそれぞれ精製水に希釈し、塩酸によって pH を約 4 に調整するとともに、一部にはセシウム、ストロンチウム、コバルトそれぞれの硝酸塩のいずれかを担体として加え、濃度を 10^{-3} M/l とした。以下ではこれらを単に原液と呼ぶ。各原液の放射能強度は、塩酸酸性とした水道水あるいは海水によって希釈したものガスフローカウンターによって測定して求めた。これを Table 2 に示すが、溶出実験を水道水および海水で行なう場合には放射能測定に関する吸収条件が異なることを考慮し、固化試料中の放射能量を算出する際には、その試料の浸漬液と同一の液で希釈して求めた原液濃度を用いた。

Table 2 Characteristics of the liquid to be solidified

R.I.	Carrier and conc. (M/l)	Conc. of R.I. (cpm/mL)	Dilutant at the measurement of conc. of R.I.
¹³⁷ Cs	free	7.46×10^6	Tap water
	$\text{CsNO}_3 : 10^{-3}$	5.80×10^6	Sea water
⁹⁰ Sr	free	2.75×10^6	Tap water
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 : 10^{-3}$	2.60×10^6	Sea water
⁶⁰ Co	free	7.43×10^6	Tap water
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 : 10^{-3}$	4.53×10^6	Sea water

(2) 試料固化体の作成

水・セメント比 (W/C) を 35~60% にとって放射性核種を含む原液とポルトランドセメントを練りませ、塩化ビニール製円筒型わくに打設したのち、型わくの内径に等しい直径と小孔とを持つ塩化ビニール円板を上面から押し込み、試料の寸法を高さ 5 cm、直径 3.4 cm とした。型わくはそれぞれビニール袋に入れて密封し、1 週間室温養生したのちに試料を脱型してその上下面に塩化ビニール板を接着 (エポキシ樹脂系接着剤を使用) した。これらは水張りデシケータ中に保存して乾燥を防ぎ、いずれも総養生期間が 2 週間をこえない時期にそれ

ぞれ異なった溶出実験に供した。

試料中に含まれる放射性核種の量は次のようにして算出した。すなわち打込み直後と養生後に型わくを含めて試料の重量を測定し、水もれがなく重量に変化のないもののみを採用するとともに、試料重量と水・セメント比とから試料中の原液量を、したがって放射能量を算出した。プリージングを生じた試料は脱型前にこれを除去し、その量と放射性核種の濃度を測定して放射能量を算出し、これを差引いて試料中放射能量を求めた。その量は水・セメント比によって異なり、 2π ガスフローカウンターの測定効率を 50% とすれば、 ^{137}Cs の場合は 1 個当たりおよそ $18\sim22 \mu\text{Ci}$, ^{90}Sr の場合は $6\sim8 \mu\text{Ci}$, ^{60}Co の場合は $19\sim27 \mu\text{Ci}$ であった。

3. 溶出に対する境界層拡散速度の影響

固体中放射性核種が外囲水中に移行する過程としては、固体中における拡散、表面における溶解、表面境界層における拡散などが主要なものと考えられる。これらのうちのいずれかにおける移行速度が相対的に小さくなると、その過程が溶出を律速することになるが、まずセメント固化体からの ^{137}Cs と ^{60}Co の溶出について境界層拡散律速の有無を検討した。

(1) 溶出実験方法

^{137}Cs を含み水・セメント比が 40% の試料固化体を内径 3.8 cm の 4 本のガラス管内に同軸状に懸垂し、これらを恒温水槽 A 内に設置したのち定流量ポンプによって水道水を通水した。 ^{60}Co については、同一水・セメント比の試料を 800 ml の水道水を含むポリエチレン容器の内部に固定し、容器を恒温水槽 B に設置するとともに、水槽を振とう機によって往復運動させて容器内の浸漬液を振とうした。また ^{137}Cs あるいは ^{60}Co を含み水・セメント比が 40% の試料を容器中の 800 ml の水道水に浸漬し、容器を恒温水槽 A に設置して溶出実験を行なった。ついで適当な時間間隔で流出液を貯留し、また浸漬液を更新し、それぞれの放射能強度を測定するとともにこれに基づいて溶出量を算定した。なお流出液、浸漬液の濃度は、実験期間中 $20\sim23^\circ\text{C}$ に維持された。

(2) 考 察

セメント固化体からの射性核種の溶出において境界層拡散律速過程が存在するとすれば、次に述べるように境界層の状態によって、したがってまた外囲水の流速など境界層形成条件の変化に伴って溶出速度や溶出量が変化することになるが、Fig. 1, 2 に示す結果によれば、 ^{137}Cs , ^{60}Co の溶出については外囲水流動条件の変化に

伴う有意な変化は認められない。

境界層における物質移動は Fick の法則を適用して取り扱われるが、いま固液界面での放射性核種の濃度を C_e 、境界層外では C_u 、液相拡散係数を D_l 、境界層厚を δ とすれば、単位時間、単位面積当たりの移動量 N (輸送束；以下では溶出速度と呼ぶ) は次式で表わされる。

$$N = D_l(C_e - C_u)/\delta = k(C_e - C_u) \quad \dots \dots \dots (1)$$

溶出量 M は表面積 S と N との積の時間積分であるが、Nernst によれば境界層厚 δ と外囲水流速 v との間には

$$\delta = 1/v^n \quad (n=1/2 \sim 1) \quad \dots \dots \dots (2)$$

なる関係がある¹⁰⁾。境界層拡散が溶出を律速する場合には外囲水流速の変化による界面濃度の変化は小さいはずであり、また実験条件として境界層外濃度と表面積の変化も無視できるから、固化体中初期量 M_0 をもって規準化した溶出比 M/M_0 と流速 v との関係はある時間後においておよそ

$$M/M_0 \propto v^n \quad \dots \dots \dots (3)$$

となるはずである。

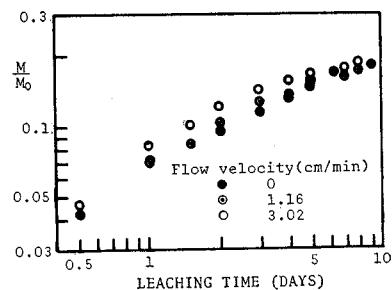


Fig. 1 Influence of flow on the leaching of ^{137}Cs from cement paste

Fig. 1 は固化体表面流速を変えた場合の ^{137}Cs の溶出比を示したものであるが、静置実験による表面流速 0 の場合と流速 1.16 cm/min の場合とでは 9 日間にわたって溶出比に差が生じていない。表面流速がさらに 2.6 倍になると溶出比は 9 日後において約 10% 増加しているが、境界層拡散が律速しているとすれば 60~100% 程度の増加となるはずである。さらに固化体中の ^{137}Cs は約 20% 溶出しており、表面状態に変化のないことも考慮すると、内部の ^{137}Cs が拡散によって溶出していると考えられるが、内部拡散速度が小さいために表面境界層における拡散が溶出の全過程に影響する度合はきわめて小さいといえる。

Fig. 2 は ^{60}Co を含む固化体の浸漬液を振とうあるいは静置した場合の溶出比を示したものである。静置したものに比べて振とうしたものの溶出比はいくぶん大きいが、振とう速度の変化による溶出比の変化は有意でない。また 20 日間で 0.05% が溶出するにすぎず、これ

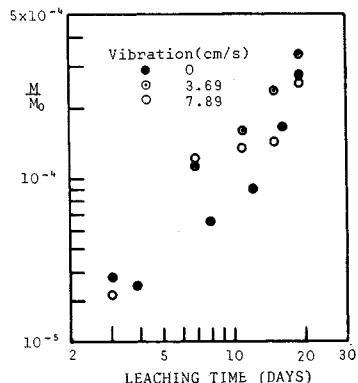


Fig. 2 Influence of shake on the leaching of ^{60}Co from cement paste

らのことから固化体表面の溶解や微視的な破壊によって溶出速度が支配されて、境界層拡散は律速過程でなく、振とうによる溶出量の増加は固化体表面への物理的な影響の結果であるといえる。

4. 長期溶出性

溶出の長期的な様相について、固化条件、環境条件との関連のもとに主として定性的に把握しようとした。

(1) 溶出実験方法

^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co のいずれかを含み水・セメント比が 35~60% の試料固化体を 300 ml の水道水あるいは海水に浸漬し、一部はそのまま放置し、他は初期には 1~3 日ごとに、後期には 1~2 週間ごとに浸漬液を更新して溶出量を測定した。容器は恒温水槽に入れて約 100 日間の実験期間を通じて 20~25°C に水温を維持した。

(2) 長期溶出実験結果についての全般的な考察

試料固化体のうち水道水に浸漬したものは、約 1 年後（溶出量の測定は約 100 日間）においても外観上の変化は認められなかったが、海水中に浸漬したものうち水・セメント比が 35% 以外のものは、固化体表面に何らかの変化が生じた。すなわち浸漬後 2~3 日で固化体表面に白色結晶が析出し、その程度は水・セメント比が大きく海水の交換を行なわないものほど顕著で

あった。特に海水非交換、水・セメント比が 65% の固化体のうちの一部のものは、約 1 か月後には結晶層にきれつが生じ、以後きれつの進行とともに結晶層と固化体表面とのはく離も生じてついには全面が崩壊するにいたった。一般にモルタルやコンクリートが海水に接触するとセメントパチルス ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が表面や間げき中で形成され、表面腐食の一因となる¹¹⁾が、上述の結果もこの種の結晶生成によるものと考えられる。

(3) ^{137}Cs の溶出

浸漬液として水道水、海水を用いこれを交換した場合の ^{137}Cs の溶出比をそれぞれ Fig. 3, 4 に示す。いずれの場合においても ^{137}Cs の溶出は固化体の水・セメント比によって異なり、水・セメント比の小さいものほど溶出比が小さい。水・セメント比はセメントペーストの空げき性を支配するものであるから、 ^{137}Cs の溶出は固化体の空げき率によって支配されるといえる。また両対

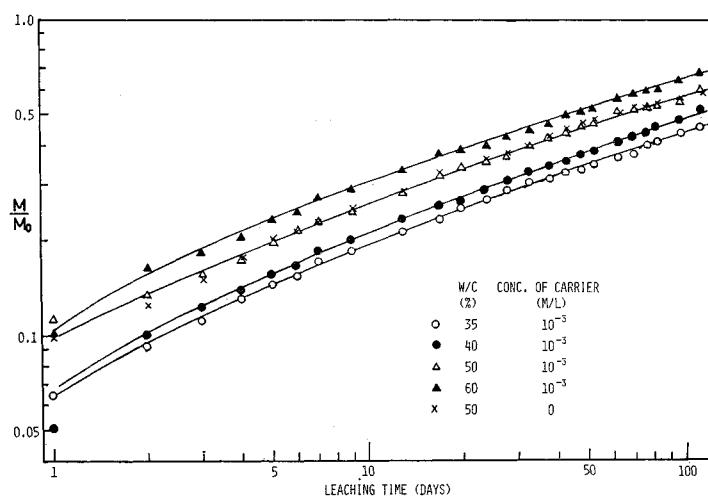


Fig. 3 Leaching of ^{137}Cs into tap water

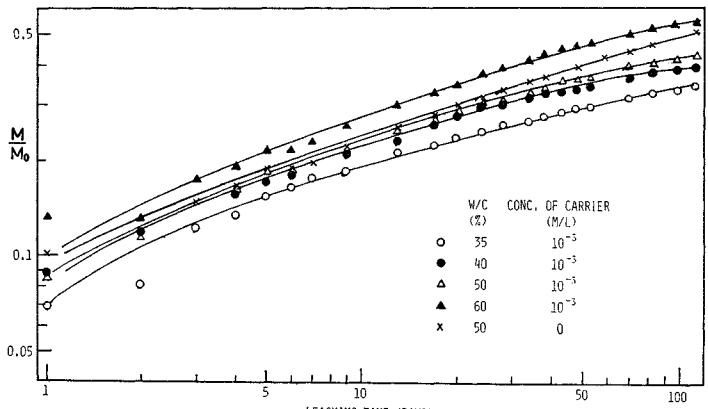


Fig. 4 Leaching of ^{137}Cs into sea water

数紙上に示した溶出比曲線は水・セメント比の大きさ、浸漬条件にかかわらずほぼ平行であり、溶出が同様な機構に基づくものであることを示している。また担体共存の有無は ^{137}Cs の溶出に無関係である。これはセメント中には Cs と化学的性質の類似した K, Na が存在するためであり、また 10^{-3} M/l 程度の Cs 濃度では固化体の物理的構造に差異が生じないためである。

浸漬条件と溶出との関係をみると、海水中に浸漬したものの方が液の交換、非交換（溶出比曲線は省略）にかかわらず同一時点での溶出比が小さい。この原因としては、海水の溶存塩の濃度が高いために固化体から液側への濃度勾配に基づく溶出が抑制される、また海水中化学成分とセメント成分との反応の結果、固化体の細孔構造が変化する、などのことが考えられる。したがって固化体が海水に接触する場合の問題点は、海水に対するコンクリートの耐食性に限定される。

いずれにしても ^{137}Cs はセメント水和物への交換・吸着性がないため溶出性が大きく、100 日後における溶出率は水道水の場合に 40~65%，海水の場合に 35~55% にも達する。しかも表面に破壊がないから、 ^{137}Cs の溶出は固化体内部からの拡散によるものと考えられる。また、浸漬液の交換、非交換にかかわらず溶出比が各時点ではほぼ同一、すなわち溶出速度がほぼ等しく、固化体表面から浸漬液中へかけての濃度勾配が溶出速度に無関係であること、すなわち境界層が存在するとしてもそこにおける拡散が溶出を支配するものではないことを示し、これはまた前節における結論と一致する。

(4) ^{90}Sr の溶出

^{137}Cs の場合と同様に水・セメント比が大きい場合に溶出比（Fig. 5, 6）も大となり、 10^{-3} M/l の濃度の担体が共存しても溶出には影響がなく、また溶出比の増加の傾向も一部の試料を除けば浸漬条件にかかわらずほぼ同一である。100 日後の ^{90}Sr の溶出率は、水道水中で 3~5%，海水中で 5~8% であり、 ^{137}Cs の場合に比べて約 1/10 となっている。著者の一人はセメントミルク中における ^{90}Sr の挙動を調べた結果、セメント水和物結晶生成の過程でストロンチウムは水酸化物として、またカルシウムとの同型置換によって、結晶中に取りこま

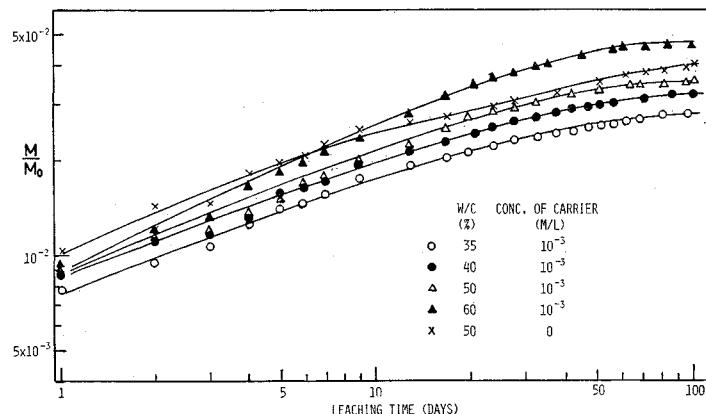


Fig. 5 Leaching of ^{90}Sr into tap water

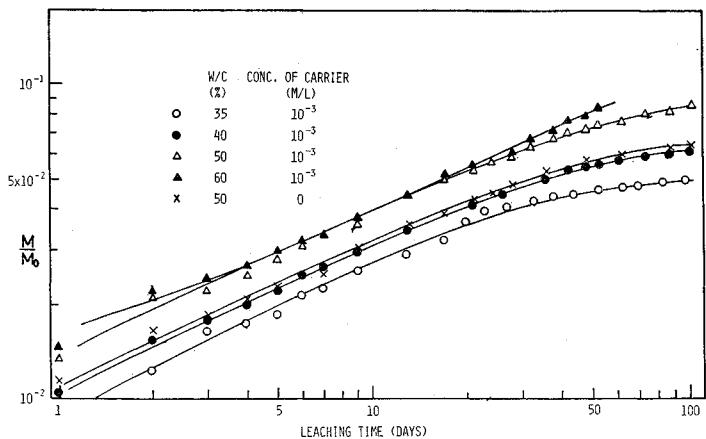


Fig. 6 Leaching of ^{90}Sr into sea water

れうることを明らかにした⁹⁾。本実験の結果も ^{90}Sr の多くがセメント固化体中において移動しえない状態、すなわち固相に固定された状態で存在することを示している。したがってまた固化体内にあってセメント水和物と結合状態にないものが、 ^{137}Cs の場合と同様に内部拡散によって溶出するものと考えられる。しかし ^{137}Cs に比べ、全般的に溶出比の増加の割合（すなわち溶出速度）がわずかに低く、 ^{90}Sr の拡散過程では ^{137}Cs に対するとは異なった何らかの影響が作用していると推定される。

(5) ^{60}Co の溶出

^{60}Co の溶出速度はきわめて遅く、100 日後の溶出率は水道水、海水の場合にそれぞれ 0.04~0.2%，0.05~0.09% となっており（Fig. 7, 8），これは同一時点における ^{137}Cs の溶出率の約 1/500~1/200 にあたる。全体的にみて水・セメント比の大きいものの溶出率、しかも水道水中における溶出率が大きいが、なかには順位の逆転するものもあり、また溶出速度の変動の著しいものも

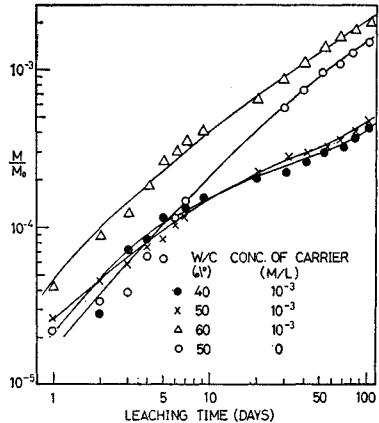


Fig. 7 Leaching of ^{60}Co into tap water

ある。

また 10^{-3} M/l の担体が共存することの影響は明確でない。他方、水・セメント比が 60% で海水中に放置したもの溶出比(図省略)は、表面の崩壊により 100 日後には 0.3% となり、崩壊の生じなかった他のものに比べて大きい値を示した。しかし崩壊部分の体積から計算した溶出比と実測溶出比とは約 2 けた異なり、崩壊が生じても崩壊部分に含まれていた大部分の ^{60}Co はひき続き固相にあることがわかる。

^{60}Co はセメントミルク中で水酸化物コロイドを形成し、セメント水和物結晶に強固に結びつきうる核種であり、セメント固化体中では移動性に乏しく、溶出は主として固化体表面の溶解や破壊によって起こると考えられる。したがってまた水・セメント比による溶出速度の差異は、水・セメント比によってセメント水和物の物理化学的特性が異なることを示すものである。

5. 溶出の機構

(1) 固化体内部拡散が律速する溶出の解析

前述の実験結果によれば、セメント固化体中セシウムのほとんどすべて、ストロンチウムの一部は固化体中間げきでの拡散によって外部へ移動するとともに、内部拡散が全体としての溶出を強度に律速しているものと推定される。さらにストロンチウムの拡散過程にみられる作用を濃度に比例した捕捉作用と仮定すれば、試料固化体中の両元素の挙動は次の拡散方程式で表わされる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - (r + \lambda) C \quad \dots \dots (4)$$

C は固化体中放射性核種の濃度、 D は内部拡散係数、 r は捕捉に関する速度係数、 λ は崩壊速度定数である。また特に、溶出が完全な内部拡散律速過程であるから固化

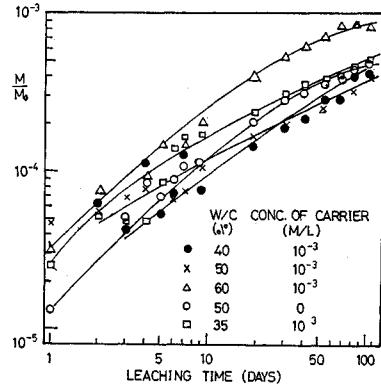


Fig. 8 Leaching of ^{60}Co into sea water

体表面濃度を0に近似でき、したがって初期・境界条件は次式のように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} C(r, 0) &= C_0 & |r| \leq R \\ C(R, t) &= 0 \\ \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

Fig. 1. The aging time of ^{60}Co into sea water.

ここに, R は固化体の半径, C_0 は固化体内部の初期濃度である。内部拡散係数 D を一定とし, 式 (4) をこれらの条件に基づいて解くと, 内部の濃度分布は式 (6) となるが, これをもとに固化体側面

$$\frac{C}{C_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 J_0 \left(\frac{r}{R} \beta_n \right)}{\beta_n J_1(\beta_n)} \exp \left\{ - \left(\frac{D \beta_n^2}{R^2} + \eta \right) t \right\}$$

$$N = -D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2C_0 D}{R} \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{D \beta_n r^2}{R^2} + \eta \right) t \right\} \dots \dots \dots (7)$$

$$\frac{M}{M_0} = \frac{\frac{2\pi Rh}{\pi R^2 h C_0} \int_0^t N dt}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{4D}{(D\beta_n^2 + R^2\eta)}} = \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{D\beta_n^2}{R^2} + \eta \right) t \right\} \right] \dots \dots (8)$$

ここに, h は固化体の高さ, J_0, J_1 はそれぞれ第 1 種 0 次, 1 次の Bessel 関数, β_n は

の根である。

(2) ^{137}Cs の溶出機構

^{137}Cs は液相ではイオン状で存在するから、内部間げきにおいて吸着その他の捕捉作用を受けない ($\gamma \neq 0$) と仮定すると、式 (9) の η は ^{137}Cs の崩壊速度定数 λ のみによって定まり、 $\eta = \lambda = 1.898 \times 10^{-3} \text{ 1/d}$ となる。さらに試料固化体の半径 R を 1.7 cm とし、式 (10) の根 β_n として β_1 から β_{60} までの値を用い、時間 t をパラメーター、拡散係数 D を変数として式を計算した。その結果を Fig. 9 に示す。パラメーター t の値に対する M_t/M_0 を実験的に求めるならば、その値に対応する D が曲線上で求まるとともに、溶出が式 (4), (5) で説明されるものであるならば、 t の異なる値に対して求め

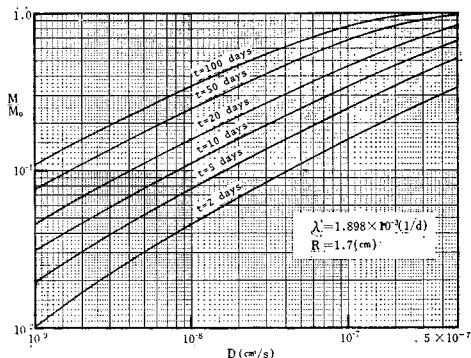


Fig. 9 Theoretical relation between diffusion coefficient and rate of leaching

た D はそれぞれ一致するはずである。

Table 3 には、水道水および海水中に浸漬して液を交換した場合について、上述の方法によって求めた拡散係数を示す。溶出時間 2~100 日に対して拡散係数は必ずしも一定でなく、後期に得られる値は初期の約 1/2 となっているが、通常拡散係数はそのオーダーが問題とされるものであり、上記のような変動範囲にあれば比較的

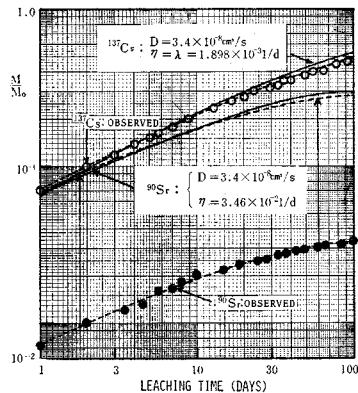


Fig. 10 Leaching of ^{137}Cs and ^{90}Sr into tap water—observed data and theoretical curves

よい一致を示しているものと解釈できる。いま水・セメント比が 40% の固化体を水道水に浸漬した場合に得られた拡散係数の平均値、 $3.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を用いて理論溶出比を計算し、実測の溶出比曲線と比べてみると、**Fig. 10** に示すように両者は 100 日もの長期の間きわめてよく一致している。時間別に得た拡散係数の変動幅からみて水・セメント比や浸漬条件が異なる場合でも、平均値を用いて計算された理論溶出比は実測値によく一致するものと推定される。

以上のことからセメント固化体中の ^{137}Cs の溶出は、Fick の法則に基づく固化体内拡散によって起こると同時に拡散のみによって律速され、また拡散の過程で物理化学的な捕捉作用を受けないことなどが明らかである。

(3) 固化体空げき性状と拡散性との関連性

内部拡散を支配するものは拡散係数であるが、これはまた固化体の細孔構造によって異なり、水・セメント比の大きいもの、したがって空げき率の大きいものほど拡散係数も大きい。セメントペーストの水・セメント比と空げき率との関係はすでに実測している¹²⁾ので、これに基づいてそれぞれの固化体の空げき率と拡散係数との関係を **Fig. 11** に示す。一般に多孔体内における拡散は

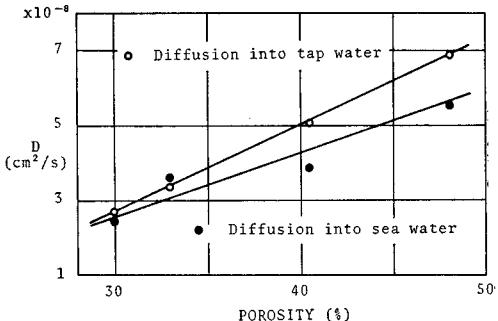


Fig. 11 Relation between the porosity of cement paste and the diffusion coefficient in it

Table 3 Diffusion coefficients of ^{137}Cs in cement pastes

Medium	Water cement ratio (%)	Diffusion coefficient (cm^2/sec)						Average	
		Time of measurement (day)							
		2	5	10	20	50	100		
Diffusion into tap water	35	3.5×10^{-8}	3.4×10^{-8}	2.9×10^{-8}	2.6×10^{-8}	2.1×10^{-8}	1.9×10^{-8}	2.7×10^{-8}	
	40	4.5×10^{-8}	4.2×10^{-8}	3.6×10^{-8}	3.2×10^{-8}	2.6×10^{-8}	2.3×10^{-8}	3.4×10^{-8}	
	50	7.1×10^{-8}	6.0×10^{-8}	5.4×10^{-8}	5.0×10^{-8}	3.8×10^{-8}	3.3×10^{-8}	5.1×10^{-8}	
	50*	6.4×10^{-8}	6.0×10^{-8}	3.5×10^{-8}	5.0×10^{-8}	3.8×10^{-8}	3.3×10^{-8}	4.7×10^{-8}	
	60	9.0×10^{-8}	8.5×10^{-8}	7.4×10^{-8}	6.8×10^{-8}	5.2×10^{-8}	4.6×10^{-8}	6.9×10^{-8}	
Diffusion into sea water	35	2.8×10^{-8}	4.0×10^{-8}	2.9×10^{-8}	2.4×10^{-8}	1.5×10^{-8}	1.0×10^{-8}	2.4×10^{-8}	
	40	6.0×10^{-8}	4.7×10^{-8}	4.2×10^{-8}	3.3×10^{-8}	2.0×10^{-8}	1.4×10^{-8}	3.6×10^{-8}	
	50	5.5×10^{-8}	5.5×10^{-8}	4.7×10^{-8}	3.6×10^{-8}	2.4×10^{-8}	1.7×10^{-8}	3.9×10^{-8}	
	50*	5.5×10^{-8}	5.8×10^{-8}	4.7×10^{-8}	3.9×10^{-8}	3.0×10^{-8}	2.4×10^{-8}	4.2×10^{-8}	
	60	7.0×10^{-8}	7.5×10^{-8}	6.2×10^{-8}	5.3×10^{-8}	4.0×10^{-8}	3.0×10^{-8}	5.5×10^{-8}	

*: carrier free

空げき率のみならず空げきの形状や連続性によっても支配されるが、これらを考慮して多孔体内拡散の難易を表わす指標として diffusivity ϕ , tortuosity factor τ などが次式のように定義されている。

ここに、 D は多孔体内拡散係数、 \bar{D} は液相拡散係数、 f は空げき率である。Cs の液相拡散係数は 20°C で $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、本実験で得たセメントペースト中拡散係数は、水・セメント比が 35~60% の範囲で $2.4 \times 10^{-8} \sim 6.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるから、diffusivity ϕ は $1.2 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-3}$ となる。さらに空げき率を用いて tortuosity factor τ を求めると $1.3 \times 10^2 \sim 2.5 \times 10^2$ 、平均値として 1.9×10^2 となる。

上式からも明らかなように、 τ は多孔体内拡散の難易を支配する因子のうち空げき率以外のもの、たとえば空げき形状や連続性などの影響を定量的に表わしているが、セメントペーストではほぼ一定であるので、セメントペースト中の Cs の拡散係数は空げき率を知れば容易に求まることになる。また τ はイオンの種類にはほぼ無関係と考えられるので、他のイオン性物質を含めて、セメントペースト中拡散係数の近似値は次式で求めることができる。

$$D = \bar{D} f / \tau = 5.26 \times 10^{-3} \times \bar{D} f \quad \dots \dots \dots \quad (12)$$

(4) ^{90}Sr の溶出機構

^{90}Sr の溶出比は全般的にみて ^{137}Cs の場合の約 1/10 であり、また溶出比曲線の勾配がいくぶんゆるやかであることなどが特徴的である。いま、固化体内部の ^{90}Sr はすべて溶出可能な状態にあるとし、一例として水・セメント比が 40% の固化体を水道水に浸漬し、液を交換した場合の実測の溶出比に対応する内部拡散係数を Fig. 9 を用いて求めると、 $t=2, 5, 10, 20, 50, 100$ 日における値はそれぞれ 1.1×10^{-9} , 7×10^{-10} , 4.5×10^{-10} , 3.3×10^{-10} , 2.0×10^{-10} , $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり、初期と後期とにおいて大きさに 1 けたの差異が生じるとともに ^{137}Cs の内部拡散係数に比べると約 2 けた小さい。しかしすでに述べたとおり、 ^{90}Sr は ^{137}Cs と異なり、セメント水和物結晶生成の段階でいくぶんかが固相に移行するから、硬化したセメントペースト内では相当部分が結晶内にほぼ固定されており、間げき水中にあるものや結晶から比較的離脱しやすいものが内部拡散によって溶出すると考えるのが妥当であろう。

いま固化体内にある ^{90}Sr の初期量 M_0 のうち固相に固定されているものを M_f , 溶出可能な状態にあるものを M_m , また溶出量を M_t とすれば, 溶出可能な ^{90}Sr についてみた溶出比 M_t/M_m は

$$\frac{M_t}{M_m} = \frac{M_t/M_0}{1 - M_f/M_0} = \frac{1}{\epsilon} \frac{M_t}{M_0} \quad \dots \dots \dots (13)$$

となる。ここで ϵ は溶出可能な ^{90}Sr の割合 ($0 < \epsilon \leq 1$) であるが、 M_t/M_m と M_t/M_0 との関係を両対数紙上でみると、 M_t/M_0 曲線を対数目盛上で $\log(1/\epsilon)$ に相当する長さだけ溶出比の軸にそって上方に平行移動したもののが M_t/M_m 曲線となる。

ところで溶出可能な ^{90}Sr が内部拡散のみによって溶出するものとすれば、イオンの種類による内部拡散係数の差異は小さくて、 ^{90}Sr と ^{137}Cs との拡散係数はほぼ等しいとみなすことができ、また両者の崩壊速度定数もほとんど等しいから、 M_t/M_m は ^{137}Cs の M_t/M_0 曲線にほぼ一致するはずである。そこで水・セメント比が 40% の固化体を水道水に浸漬し、液を交換した場合の ^{90}Sr の M_t/M_0 曲線を、同様な条件のもとで得た ^{137}Cs の M_t/M_0 曲線と初期（1日後）において一致するよう、上向きに平行移動して ^{90}Sr の M_t/M_m 曲線を求めると、Fig. 10 中に点線で示す曲線となる。すなわち ^{90}Sr の M_t/M_m 曲線は ^{137}Cs の M_t/M_0 曲線と比べて勾配が小さく、時間とともに下方へずれている。この原因としては、固化体の間げきが主として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の過飽和液で占められていることから、溶出可能な ^{90}Sr のうちにはコロイド状の $^{90}\text{Sr}(\text{OH})_2$ も存在し、これらのうちのある部分が間げき壁への衝突、吸着によって拡散の過程で除去されるような機構の存在が考えられる。

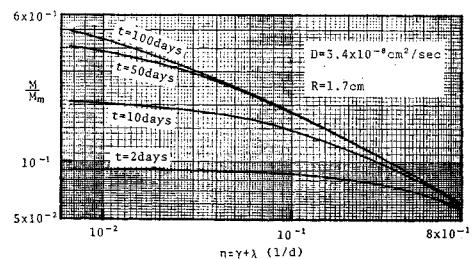


Fig. 12 Theoretical relation between M/M_m and η

そこで ^{90}Sr の内部拡散係数を $3.4 \times 10^{-8}(\text{cm}^2/\text{sec})$, $R=1.7(\text{cm})$ とし, t をパラメーター, η を変数にとって ^{137}Cs の場合と同様に式(8)を計算し, Fig. 12 に示すような $M_t/M_m - \eta$ 曲線を作成するとともに, 実測の M_t/M_0 曲線を平行移動して得た M_t/M_m 曲線 (Fig. 10) 上で $t=2, 10, 50, 100$ (日) に対応する M_t/M_m を求め, さらにこれらの値に対応する η の値を $M_t/M_m - \eta$ 曲線上で読み取ると, 上記のそれぞれの t に対して η は $2.3 \times 10^{-2}, 4.9 \times 10^{-2}, 3.4 \times 10^{-2}, 3.2 \times 10^{-2}$ ($1/\text{d}$) となる。これらの変動幅は比較的小さく, これはまた ^{90}Sr の拡散溶出の過程で濃度に比例した何らかの除去が行なわれていることを示すが, η の平均値 3.46

$\times 10^{-2}(1/\text{d})$ と上述の D および R の値を用いて計算した M_t/M_m 曲線も、実測に基づく M_t/M_m 曲線によく一致する (Fig. 10)。

以上の解析結果を要約すれば、セメント固化体中の ^{90}Sr のうちにはイオンないしはコロイド状で存在して溶出可能なものと、固相に固定されて溶出には無関係なものとがあり、前者は Fick の法則に基づく拡散によって溶出するが、その過程には濃度に比例した捕捉機構が存在するということになる。水・セメント比が 40% の固化体の場合では、内部に固定されている ^{90}Sr の割合を求めるとき約 90% (式 (13) および Fig. 10 をもとに算出)、捕捉作用に関する速度定数 $r (= \kappa / \lambda)$ は約 $3.3 \times 10^{-2}(1/\text{d})$ となる。セメントペースト硬化体中の Ca はほとんどが結晶中の成分であり、遊離の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も多くが固体として存在するから、Ca と化学的性質の類似した Sr の大半が固相にあるという結果は妥当なものと考えられる。

(5) ^{60}Co の溶出機構

^{60}Co の溶出速度は ^{137}Cs や ^{90}Sr の場合に比べてきわめて小さく、内部からの拡散溶出として説明することは全く不可能である。いま水・セメント比が 40% および 50% の固化体を海水に浸漬し、液を交換した場合につき、 ^{60}Co の溶出速度指標として単位面積、単位時間当たりの溶出量と初期量との比 N/M_0 を求めると、Fig. 13 に示すように N/M_0 は時間とともに減少して約 30 日以後には一定となる。この事実は初期には固化体表面薄層からの拡散溶出も起こるが、30 日以後には、表面の溶解あるいは離に基づく溶出が支配的であることを示している。

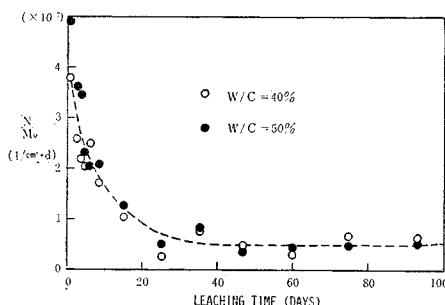


Fig. 13 Leaching rate of ^{60}Co into tap water

一方、表面における溶解が律速し、本実験におけるように外囲水が更新される場合の溶出速度は、表面物質の確率的離脱を考慮し、溶解速度係数 α を定義することによって式 (14) のように表わされる。

$$N = \alpha C_0 = \alpha \frac{M_0}{V} \quad \dots \dots \dots (14)$$

C_0 は固化体中濃度、 V は固化体体積である。Fig. 13 によって 30 日以後における N/M_0 の値は水・セメント比が 40%, 50% のいずれの場合も約 $5 \times 10^{-8}(1/\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ であるから、これを用い式 (14) の関係によって α を算出すると、 $2 \times 10^{-6}(\text{cm}/\text{d})$ となる。この値はセメントペーストの溶解速度を示すものとみてよく、したがって ^{60}Co のみならず、セメント水和物との結合性が高いため、水和物結晶の溶解にともなって溶出すると推定される ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{95}Zr などについても適用できよう。

6. 結論

本研究において得られた主要な結果は次に述べるようなものである。

セメント固化体からの ^{90}Sr や ^{137}Cs の溶出に対し、外囲水の流動状態、したがってまた境界層拡散速度はほとんど影響しない。 ^{60}Co の場合は溶出速度がきわめて小さく、微視的には流動による固化体表面への物理的な影響があらわれる。

またセメント中にはセシウム、ストロンチウムに対して化学的性質の類似したカルシウム、カリウムやナトリウムが存在するため、 ^{137}Cs や ^{90}Sr の溶出に対して担体共存の有無は無関係である。

^{137}Cs の溶出は Fick の法則に基づく固化体内拡散によって起こり、その過程で物理化学的な捕捉作用を受けない。内部拡散の難易を表す指標は内部拡散係数であるが、この大きさは固化体の細孔構造、すなわち空げき性や空げきの連続性、形状などに依存している。空げき性を支配するものとして水・セメント比に着目すれば、水・セメント比が 35~60% の範囲で内部拡散係数は $2.4 \times 10^{-8} \sim 6.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。固化体に接する液が水道水の場合と海水の場合とでは、内部拡散係数の差異はきわめて小さい。

また内部拡散係数と液相拡散係数との比として定義される diffusivity ϕ は $1.2 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-3}$ となり、さらに空げき性を考慮した tortuosity factor τ は $1.3 \times 10^2 \sim 2.5 \times 10^2$ であった。任意の配合のセメントペーストについての内部拡散係数は、空げき率と τ の値とから容易に推定することができる。この推定方法は、Cs に限らず他の多くのイオンについても適用できる。

セメント固化体中の ^{90}Sr のうちには、イオンないしコロイド状で存在して溶出可能なものと、セメント水和物結晶中に固定されて、また結晶と物理化学的に結合して溶出には無関係なものとがある。前者は Fick の法則に基づく拡散によって溶出するが、その過程には濃度に比例した捕捉機構が存在する。水・セメント比が 40% の固化体の場合、内部に固定されている ^{90}Sr の割合は

約90%,捕捉作用に関する速度定数 τ は約 3×10^{-2} (1/d)である。

^{60}Co の場合は、初期には固化体表面浅層からの拡散も生じるが、長期的に見れば、表面の溶解あるいははく離に基づく溶出が支配的である。溶出速度係数としては、水・セメント比40%, 50%の固化体の平均値として 2.3×10^{-6} cm/dが得られた。この値はセメント水和物の溶解速度を示すものとみてよく、 ^{60}Co のみならずセメント水和物との結合性の高い他の放射性核種の溶出解析にも近似値として適用できる。

参考文献

- 1) 国分正胤・村田二郎(土木学会原子力関係コンクリート小委員会)：海洋投棄用容器の研究、第3回原子力総合シンポジウム予稿集、昭和40年2月。
- 2) Lazzarini, E. and Tognon, G. : Disposal of fission products in concrete, Energia Nucleare, Vol. 10, No. 3, 1963.
- 3) 岩井重久・井上頼輝・寺島泰・青山勲：高放射性廃液のセメント固化に関する研究、保健物理、1巻1号、昭和41年。
- 4) 岩井重久・寺島泰：放射性廃棄物セメント固化体の高静水圧下安定性について、保健物理投稿中。
- 5) Bonnetaud, R. and Cohen, P. : Etude la solidification des radioactives, CEA-1639-1-7(7), 1961.
- 6) Branca, G., D'Elia, P. and Mendia, L. : Esperienze sulla solidificazione di fanghi contaminati da radioattività mediante inglobamento in calcestruzzo cementizio, RT/PROT (63) 2, 1963.
- 7) White, J.M. and Lahaie, G. : Ultimate fission products disposal II. The disposal of moderately radioactive solutions in a cement mortar, AECL-1085, 1960.
- 8) Emelity, L.A., Christenson, C.W. and Fowler, E. B. : Disposal of ^{241}Am - ^{239}Pu raffinate solutions by fixation with cement, TID-4500, 1965.
- 9) 寺島泰：放射性廃棄物固化体中の放射性核種の溶出に関する研究—セメントミルク中における放射性核種の挙動について—、保健物理、6巻3号、昭和46年。
- 10) Levich, V.G. : Physicochemical hydrodynamics, Prentice-Hall, 1962.
- 11) 近藤泰夫・坂静雄：コンクリートハンドブック、朝倉書店、昭和32年。
- 12) 寺島泰・岩井重久・井上頼輝・福井正美：放射性廃棄物固化体中の放射性核種の溶出に関する研究—モルタルその他の多孔体中におけるイオンの有効拡散係数—、保健物理、5巻1号、昭和45年。

(1971.10.18・受付)