

固化体中放射性核種の浸出過程と その解析方法とについて*

ON THE LEACHING PROCESS OF RADIONUCLIDE FROM SOLIDIFIED WASTES AND ITS MATHEMATICAL ANALYSES

寺 島 泰**

By Yutaka Terasima

1. 緒 言

放射性廃棄物固化体が具備すべき特性のうち放射性核種の耐浸出性は、固型化技術と生成固体の性能との評価、また最終処分 of 安全評価の基礎としてきわめて重要な項目となっている。

浸出に関する従来の研究は、主として固化体の確性試験として行なわれてきており、個々の固化法について資料はしだいに蓄積されつつある。高レベル廃液の高温カ焼法による生成物の浸出性については岩井博士と筆者とが欧米の研究をまとめ¹⁾、中・低レベル廃棄物を対象とするアスファルト固化体、セメント固化体からの浸出については、科学技術庁主催による放射性廃棄物処理処分検討会が、内外の研究結果と研究の動向を詳細に報告²⁾している。なおセメント固化体については前報³⁾でも、また合成樹脂材料を用いるゲル化体の場合についても浸出に関する問題を検討⁴⁾した。

これらに共通して指摘される問題は、(1) 浸出試験方法が任意であったため、結果相互の定量的な比較検討が困難であるとともにそれ自体定性的な判断の基礎としかなりえない結果も多い、(2) 浸出現象の解釈の仕方に混乱があり、結果の表現方法もさまざまであるとともに浸出機構に基づく合理性を欠いているものも多い、(3) したがってまた、実験結果を合理的に解析する手法が不備であった、などのことがあげられる。

こうした状況のもとで浸出試験の国際標準化の努力が進められ、1965年国際原子力機構 (IAEA) 主催のドブナ会議で案作成が決議され、1966年に米国案が示されたが、試験結果の整理方法、すなわち米国の主張する浸

出率 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$) によるか、浸出を拡散現象とみなして拡散係数を定量的な指標とするかについて論議が生じた。その経緯は検討会報告書にくわしいが、主として前者の場合について、浸出機構に基づいた理論的基礎が不明確であることによる欠点が指摘されている。

この結果、IAEAは1968年に暫定的な指針として見解を示した⁵⁾が、その内容はガラス化体、アスファルト固化体、セメント固化体についての浸出試験方法を規格化したこと、浸出した放射量の固化体中初期量に対する比を浸出率 (leaching rate) と定義し、結果の相対的整理方法としたこと、アスファルト固化体からの浸出と無限厚平板内の拡散現象として解析する方法を示したこと、などである。

この暫定指針は各国に受け入れられつつあるが、一部には浸出率 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$) が用いられているほか、浸出を説明する他の定量的な指標の意義づけと表現方法とが未統一であり、浸出機構の微視的な解析方法や、溶解、境界膜拡散、固体内拡散などの浸出律速過程の相互の関係など、さらに追求されねばならぬ問題がある。特にガラス化体やセメント固化体については浸出試験結果の解析方法が未解決のままとなっている。

さらに、浸出試験の目的は処分の影響評価の基礎を得るところにもあるが、得られた資料を基に実際規模の固化体からの浸出を長期的に推定する手法についても、アスファルト固化体の場合を除いて未解決である。

以上のような観点から、本論文ではまず浸出の律速に関係する主要な速度過程について考察するとともに、浸出の機構に基づき、またIAEA暫定指針を勘案しつつ、浸出現象関連用語の統一を提案し、指標としての意義を明確にする。また境界層拡散律速の可能性を検討するとともに、ち密な固化体において溶解および固化体固相拡散が、また多孔性固化体において間隙内拡散が浸出を支配する場合の機構を、新たな係数も導入しつつ定式化し、IAEA指針による試験体および実際規模固化体を

* 土木学会第26回年次学術講演会 (昭.46) および原子力学会化学・化学工学分科会 (昭.46) で発表したものをとりまとめた。

** 正会員 工博 金沢大学助教授 工学部土木工学科

対象に浸出率を導き、溶解、拡散の2過程が同時に生じる場合も含めて、拡散係数、他の関連係数を決定する方法、さらに実際規模固化体について浸出の長期的変化を推定する方法などを考究する。

2. 浸出の律速過程について

放射性核種や各種の塩は、固化剤の成分と物理化学的に結びついて、あるいは単独の結晶、分子として固化体中に分散した状態で存在するが、これらが環境水に接触すると環境水中化学成分との反応や解離を生じ、溶解性の物質は液相に移行する。こうした現象は固化体がち密な構造をもつものであれば固化体表面のみにおいて生じるが、固化体が多孔質でその内部へ環境水の浸透を許すものであれば、表面のみならず内部間隙においても起こり、間隙の溶解成分は拡散によって外部へ浸出する。さらに微視的には、固化体がち密であっても結晶構造の不整部分や放射線損傷部分への水の侵入と水を媒体としての拡散移動が生じる。

このようにいくつかの物理化学的輸送現象からなる浸出の機構は、これを総合的に取り扱うことは困難であるが、多くの場合浸出に対して支配的な律速過程となる輸送現象が存在し、したがってまたそれぞれに基づいた解析が可能となる。

こうした観点から一般的に浸出の速度過程を取り上げてみると、Fig. 1 に示すように a) 固化体から内部間隙水への溶解、b) 内部間隙を通して外部への拡散、c) 固化体表面境界層における拡散、d) 固化体表面における溶解、e) 固化体表面結晶の不整部分を通しての拡散、などがあげられるが、a), d) の現象は関与する表面積が異なるのみで同一の機構として、また、b), e) もそれぞれを多孔体内拡散、固相内拡散としてみるかぎり類

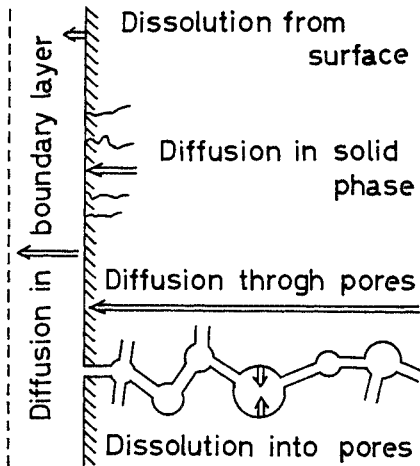


Fig. 1 Rate Control Processes of Leaching

似の機構として取り扱える。

3. 固化体表面での溶解速度、境界層拡散速度によって律速される浸出

(1) 溶解速度が律速する浸出過程

a) 浸出の過程と用語の定義

固化体内部の放射性核種が固化剤の成分と結合している場合（たとえばセメント固化体中における⁶⁰Co,⁹⁰）はもちろんのこと、溶解性の単独結晶として均一に分散している場合でも、ち密であって連続した間隙を持たない固化体（たとえばガラス化体）の表面からの長期的な浸出を対象とするなら、固化体の母材である物質の溶解速度によって放射性核種の浸出が律速される場合が生じる。すなわち、固化体内部の放射性核種は、固化体母材の溶解にとまってイオン、分子あるいはコロイド状態で離脱するが、次の過程である固化体、外囲水間の境界層における拡散の速度よりも溶解速度が相対的に小さい場合には、全体としての浸出は固化体母材の溶解によって律速される。放射性核種が固化体母材と結合状態になく、表面に露出している場合の浸出は、ごく短期間に終了する。

連続した間隙をもつ多孔性の固化体（たとえばセメント固化体、ゲル化体）でも、間隙内部への溶解が全体としての浸出を律速する場合も起こりうる。間隙表面での溶解の機構は同じであるとしても、関与する表面積を知ることが困難であるから、見かけのうえで固化体表面からの溶解として扱わざるをえない。しかし工学的には可能でありより実際的であるといえる。

さて、固化体表面の溶解は、加水分解や外囲水中化学成分との反応によって分子やイオンが液相に脱出する現象であるが、脱出した分子やイオンの一部が再び確率的に固相に復帰する過程も存在する。いま固化体単位体積当たりの分子数を n 、外囲水中での溶出分子濃度を n' 、分子が脱出、復帰する速度の平均的な値をそれぞれ k 、 k' とすれば、単位面積、単位時間当たりの実質的な浸出分子数 F_m は式 (1) のように表わされる。

$$F_m = kn - k'n' \dots\dots\dots (1)$$

しかし多くの場合、周囲の環境水はわずかながらも流動し更新されており ($n \gg n' \neq 0$)、また、ここでは溶解速度が境界層内拡散速度より小さいと考えているから、界面からわずかに離脱した分子やイオンは固相に復帰しえず ($kn \gg k'n'$)、見かけのうえでは固相からの脱出のみが進行し、 F_m は一定である。

n を密度 ρ におきかえうことは容易に理解できるが、この場合には式 (2) で示される F は、浸出物の重

量についてみた輸送束（たとえば $\text{g/cm}^2 \cdot \text{d}$ ）となる。

$$F = k \rho \dots\dots\dots (2)$$

また、放射性核種の浸出は固化体母材の溶解に伴うから、固化体中放射性核種の濃度を c_0 とし、核種の減衰を考慮すれば、単位時間、単位面積当たりの放射性核種の浸出量 $N(\text{Ci/cm}^2 \cdot \text{d})$ は式 (3) のようになる。

$$N = kc_0 e^{-\lambda t} = (c_0 e^{-\lambda t} / \rho) \cdot F = c_0' e^{-\lambda t} F \dots\dots\dots (3)$$

c_0' は重量基準の放射性核種濃度であるが、さらに固化体表面積を S 、体積を V 、重量を G 、時間 t までの放射性核種の浸出量を M 、固化体中初期量を M_0 とすれば、 N は式 (4) で求められるから、 $c_0 = M_0 / V$ 、 $\rho V = G$ より式 (5)、(6) が得られる。

$$N = (dM/dt) / S \dots\dots\dots (4)$$

$$k = \frac{d(M/M_0)}{dt} \cdot \frac{V}{S} \cdot e^{\lambda t} \dots\dots\dots (5)$$

$$F = \frac{d(M/M_0)}{dt} \cdot \frac{G}{S} \cdot e^{\lambda t} \dots\dots\dots (6)$$

ところで、浸出が固化体の溶解、境界層拡散、固化体内拡散などのうちのどの機構に基づくかには無関係に、 F のような単位 ($\text{g/cm}^2 \cdot \text{d}$) をもつ量は主として米国では“leaching rate”, “corrosion rate” などと表現されており、わが国で“浸出率”と呼んでいる例⁹⁾もある。IAEAの暫定指針では、浸出機構いかんにかかわらず M/M_0 を“leaching rate”と表現しており（筆者は溶出比と呼んできた）、これとの混同を避けるため、以下では浸出機構いかんにかかわらず F のような単位（たとえば $\text{g/cm}^2 \cdot \text{d}$ ）をもつ量を“浸出質量束 (leaching mass flux)”, N に相当する量（たとえば $\text{Ci/cm}^2 \cdot \text{d}$ ）を浸出放射能束 (leaching activity flux)”, M/M_0 (浸出放射能総量/初期量) を“放射能浸出率 (activity leaching rate)”と呼ぶ。また、 k を leaching rate と呼ぶ例もあるが、 k は速度の単位をもつ一種の物質移動係数であるから、“浸出速度係数 (coefficient of leaching velocity)”と呼ぶことにする。

b) ガラス化体、アスファルト固化体、セメント固化体の浸出質量束、浸出速度係数

固化体表面の溶解速度が律速因子となるような浸出は、固化体が硬質でち密なものの場合に適合するが、こうした浸出が生じる可能性の高いものはガラス化法による固化体である。たとえば、合成した TBP-25 の廃液にリン酸 2 水素ナトリウムと酸化鉛とを添加し、1000°C でカ焼生成せしめたガラス状固化体の F (corrosion rate と表現している) として $2.1 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}$ ⁹⁾、また Purex 法によって生成される含アルミニウム廃液のガラス化体については $2 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}$ ⁸⁾、流動カ焼法によって生成されるカ焼アルミナをリン酸 2 水素ナトリウム、酸化鉛と混合し、900°C でガラス化したものについては $5 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}$ ¹⁰⁾ などの値が測定され

ている。ガラス化体の密度を $2 \sim 3 \text{ g/cm}^3$ とすれば、 k は $1.6 \times 10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ cm/d}$ の値と推定される。さらに、廃棄物焼却後の灰や凝集沈殿処理後のスラッジを、硼砂や硼酸、酸化カルシウム、炭酸ナトリウムなどとともに 1100°C でカ焼した粒状ガラスの k (corrosion rate と表現している) として、純水中で $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ cm/week}$ 、沸とう海中では 10^{-4} cm/week ¹¹⁾ の値を得ている。また流動カ焼法による生成酸化物を石灰、硼砂または硼酸、珪酸塩とともにガラス化したものについて組成酸化物の比率と k (leaching rate と表現している) との関係⁹⁾ が調べられている。

以上の結果はガラス化体からの浸出を溶解によるものとしてまとめられているが、実際には浸出質量束 F は浸出放射能束 N を媒介に算出されるものであり、こうして求められた F が一定でなく、初期にいくぶん大きいことから、表面薄層内での拡散による浸出が生じている可能性が考えられる。しかし、こうした観点からの解析例は見当たらない。

アスファルト固化体はち密でアスファルト自体が難溶性であるが、なかには、浸出を表面の溶解として解析している例もある。すなわち、中レベルの蒸発濃縮液を Mexphalt と 200~230°C で混合して固化したものからの浸出質量束として水道水中で平均 $2 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}$ 、焼却残灰や種々のスラッジを含有率 40% でアスファルト固化したものでは、地下水中で約 1 年間の平均値が $1.1 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}$ 、海水中で $0.7 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}$ ¹²⁾ などと報告されている。しかしアスファルト固化体からの浸出は一般に時間とともに減少しており、後述するように内部拡散として解析するのがより合理的である。

セメント固化体の場合は、放射性核種とセメント水和物との結合の程度によって浸出の過程が異なることを明らかにしており、コバルト、ルテニウムのようにアルカリ側で吸着性の高い水酸化物コロイドを容易に形成する核種であると、セメント水和物の溶解に伴って浸出する。筆者は、水・セメント比 40%、50% のセメント固化体からの ⁹⁰Cs の浸出について、浸出速度係数 k の平均値として $2.3 \times 10^{-6} \text{ cm/d}$ ⁹⁾、水・セメント比 35% の固化体からの ¹⁰⁶Ru の浸出についてもほぼ同様な値 $1.01 \times 10^{-6} \text{ cm/d}$ ¹³⁾ を得ている。

c) 浸出率

各種固化体についての浸出速度係数が求められ、固化体形状が決まると浸出を長期的に推定することができる。固化体の表面積を S とすれば浸出量は次式で求められる。

$$M = \int_0^t N \cdot S \cdot dt = kc_0 \int_0^t S e^{-\lambda t} dt \dots\dots\dots (7)$$

半径 R 、高さ H の円柱状固化体の場合、溶解による表面積変化が小さいものとして無視すると、浸出率は

$$\frac{M}{M_0} = \frac{2k}{\lambda} \left(\frac{1}{H} + \frac{1}{R} \right) (1 - e^{-\lambda t}) \dots\dots\dots(8)$$

となり、固化体内部における放射性壊変のため最終的な浸出率は 100% に達せず、

$$\frac{M_\infty}{M_0} = \frac{2k}{\lambda} \left(\frac{1}{H} + \frac{1}{R} \right) \dots\dots\dots(9)$$

となる。球形、直方体状固化体の場合も容易に浸出率や最終浸出率を求めることができる。

(2) 境界層拡散が律速する過程

固化体表面での溶解速度が境界層における拡散速度より大きい場合には、後者の過程によって浸出が支配される。いま、界面で飽和状態にある放射性核種の濃度を c_0 、液相拡散係数を D_l 、境界層厚を δ とし、境界層外の濃度は外囲水の流動によって 0 に保たれるとすれば、浸出放射能束 N は次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} N &= D_l \frac{c_0 e^{-\lambda t}}{\delta} = k_l c_0 e^{-\lambda t} \\ k_l &= D_l / \delta \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(10)$$

k_l は物質移動係数であるが、 D_l は溶質により大差なく、 δ は主として流速に依存するから、結局、 k_l は固化体の化学的特性には依存せず、主として環境の物理的条件によって決まる。Nernst によれば δ と流速 v との関係は $\delta = 1/v^n$ ($n = 0.5 \sim 1$) で、多くの場合 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ cm となり¹⁴⁾、また金属カドミウムとヨードとの反応の測定に基づいて 10^{-3} cm という値¹⁵⁾ も報告されている。一方、液相でのイオンや分子、またコロイド粒子の拡散係数は $10^{-5} \sim 10^{-8}$ cm²/s であるので、 k_l の値はおよそ $10^{-4} \sim 10^{-1}$ cm/s となり、ガラス化体やセメント固化体の場合の浸出速度係数 k ($10^{-14} \sim 10^{-11}$ cm/s) に比べてきわめて大きい。したがってこれらの固化体については境界層拡散に律速される浸出は生じないと考えてよい。なお、 $N = k c_0 = k_l c_0$ であるから、これらの固化体の場合には $c_0 \ll c_e$ となる。

セメント固化体のように多孔性で内部拡散係数が比較的大きい固化体の場合には、拡散による浸出を境界層内拡散が律速する可能性も考えられるが、この点については後述する。

4. 固化体内拡散の速度によって律速される浸出過程

(1) 非多孔性固化体からの浸出

a) 浸出放射能束および浸出率

固化体が非多孔性でち密な構造をもつ場合には、放射

性核種は固相での拡散移動によって外部へ浸出する。微視的には結晶構造の不整部分や放射線損傷部分、微細なき裂に侵入した水を媒体として拡散移動が生じると推定されるが、巨視的には固相拡散として扱える。ガラス化体の場合、表面溶解のみならず拡散による浸出も関与している可能性のあることは先に述べたが、アスファルト固化体の場合にはこうした機構が支配的と考えられている。

固相での拡散速度は一般にきわめて小さいから、粉体状、小粒状の固化体は別として、固化体表面の浅層にある放射性核種は拡散によって浸出するが、内奥部のはほとんど浸出に関与しないものと考えられる。したがって、第一段階として、このような浸出現象を近似的に半無限厚固体中の一次元拡散として解析する。ただし、拡散の過程で生じる放射性核種の減衰と物理化学的な捕捉作用とを考慮し、後者も濃度に比例して生じるものと仮定する。こうした現象を仮定することによってセメント固化体からの ⁹⁰Sr の浸出が定量的に説明されたことは、すでに報告したとおりである。また固化体の外囲水が自然対流を含めてわずかにでも流動しているとすれば、固化体表面の液相に拡散境界層が形成されるが、境界層での拡散速度に比べて固化体内拡散速度が小さいから、固化体表面の放射性核種濃度は固化体内濃度 c_0 に比べて相当低く、境界層外濃度は無視できる程度に低いとみなしてよいであろう。さらに固化体表面と境界層とにおいて浸出放射能束が等しいことを考慮し、式 (11) を式 (12) の初期、境界条件によって解くと、固化体内濃度分布は式 (13) のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \eta c \\ \eta &= \xi + \lambda \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(11)$$

$$\left. \begin{aligned} c(x, 0) &= c_0 \quad x \geq 0 \\ c(x, 0) &= 0 \quad x < 0 \\ D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} &= D_l \frac{c(0, t)}{\delta} = k_l c(0, t) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(12)$$

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\eta t} \left[\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \exp \left(\frac{k_l}{D} x + \frac{k_l^2}{D} t \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + k_l \sqrt{\frac{t}{D}} \right) \right] \dots\dots\dots(13)$$

D は固化体中での拡散係数、 ξ は捕捉作用の速度係数である。

ところで、ベルギーの Mol では、中レベルの凝集沈殿スラッジ、焼却灰灰や蒸発濃縮液などを Mexphalt によって固化するとともに、円柱状試料から地下水や海中へ浸出する核分裂生成物を約 1 年間測定し、後述する式 (17) を用いた解析により $10^{-10} \sim 10^{-7}$ cm²/d ($\equiv 10^{-5} \sim 10^{-12}$ cm²/s) の拡散係数¹⁶⁾ を得ている。ただし算出された D は必ずしも時間的に一定でなく、時間とともに

にいくぶん減少する傾向が認められるが、これは算出の根拠となる式が放射性核種の減衰、あるいは捕捉作用を考慮していないことによるものと考えられる。

さて、アスファルト固化体を対象にするとして $D \approx 10^{-15} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ の値が式 (13) にも適用できるものとし、 $t=10$ 日 ($\approx 10^6 \text{ sec}$) 以上の時点で有意な濃度変化の生じる層の厚さを約 1 cm 以下 ($1 \geq x$) と見込む(後述の推定ではさらに 2 けた以上小さい) と、 $k_1=10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ cm/s}$ と推定されるから $k_1 t \gg x$, したがって

$$k_1^2 t/D = k_1 t (k_1/D) \gg x (k_1/D) = k_1 x/D$$

$$k_1 \sqrt{t/D} = k_1 t / \sqrt{Dt} \gg x/2 \sqrt{Dt}$$

となる。 $t=10^6 \text{ sec}$ としても $k_1^2 t/D=10^{10} \sim 10^{20}$, $k_1 \cdot \sqrt{t/D}=10^5 \sim 10^{10}$ という大きな値となるから、式 (13) [] 中の第 2 項において $k_1 x/D$, $x/2 \sqrt{Dt}$ を無視し、また

$$\text{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-y^2} dy = \frac{e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{1}{z} - \frac{1}{2z^3} + \frac{1 \cdot 3}{2^2 z^5} - \dots + (-1)^{n-1} \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-3)}{2^{n-1} z^{2n-1}} \right]$$

$$+ (-1)^n \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{\sqrt{\pi} 2^{n-1}} \int_z^\infty \frac{e^{-y^2}}{y^{2n}} dy$$

なる関係式において z がきわめて大きい場合には第 2 項以下が無視できることを考慮すると、

$$\exp(k_1^2 t/D) \cdot \text{erfc}(k_1 \sqrt{t/D}) \approx \exp(k_1^2 t/D) \cdot (1/\sqrt{\pi}) \cdot \exp(-k_1^2 t/D) \cdot (1/k_1 \sqrt{t/D})$$

$$= 1/(\sqrt{\pi} k_1 \sqrt{t/D}) \approx 10^{-5} \sim 10^{-10}$$

したがって、第 2 項を第 1 項に対して無視することが可能であり、結局アスファルト固化体のように D の小さなものの内部における濃度分布は、近似的に次式のように表わせることになる。

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\eta t} \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \dots\dots\dots (14)$$

これはまた、式 (11) を次の初期、境界条件で解いた解に等しく、

$$c(x, 0) = c_0 \quad x \geq 0$$

$$c(x, 0) = 0 \quad x < 0$$

$$c(0, t) = 0$$

内部拡散に比べて境界層拡散速度が大きいため、境界層外濃度のみならず、固化体表面濃度も 0 とみなせる程度に小さくなることを示している。

そこで、以下では式 (14) を採用するとすれば、まず、浸出放射能束は式 (15) のように求まる。

$$N = D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} e^{-\eta t} \dots\dots\dots (15)$$

浸出量 M は平面からの浸出を考えており表面積が一定であるから、式 (16), (17) のように算出される。

$\eta \neq 0$ のとき

$$M = c_0 S \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{e^{-\eta t'}}{\sqrt{t'}} dt' = c_0 S \sqrt{\frac{D}{\pi}} \text{erf} \sqrt{\eta t} \dots\dots\dots (16)$$

$\eta=0$ のとき

$$M = 2 c_0 S \sqrt{Dt/\pi} \dots\dots\dots (17)$$

したがって、非放射性物質で拡散の過程において吸着、他の作用によって全く捕捉されないもの ($\xi + \lambda = 0$) の浸出量は \sqrt{t} に比例して増加するが、放射性核種の浸出量は内部での減衰や、捕捉によって無限には増加せず、最終的な浸出量 M_∞ は

$$M_\infty = c_0 S \sqrt{D/(\xi + \lambda)} \dots\dots\dots (18)$$

となる。

ここで、拡散は小さな厚さの層で急激な濃度勾配のもとに生じると予想し、直線状勾配を仮定すると、浸出量 M に対応して浸出の進行した層の厚さとして、

$$d = 2 M / c_0 S \dots\dots\dots (19)$$

が定義できる。これをもって浸出進行度を近似的に示す指標とする。式 (18), (19) より放射性核種の浸出が進行する最終的な層厚 d_∞ は次式のように求まる。

$$d_\infty = 2 \sqrt{D/(\xi + \lambda)} \dots\dots\dots (20)$$

ここで、前記のアスファルト固化体中拡散係数を用い、 ^{90}Sr および ^{137}Cs ($\lambda \approx 6.33 \times 10^{-5} 1/d$) について $\xi = 0$ として d_∞ を求めると、 $2.6 \times 10^{-3} \sim 2.6 \times 10^{-2} \text{ cm}$ となり、アスファルト固化体の場合には浸出の生じる部分の厚さはきわめて小さい。したがって、表面が平面でない固化体の場合でも、一次元拡散に基づく解析手法は十分な精度のもとに適用可能と考えられる。ちなみに半径 R , 高さ H の円柱について、表面から深さ d_∞ の部分の体積と、円柱と同一表面積をもつ平板の深さ d_∞ の部分の体積との差の後者に対する割合は $d_\infty H / (2R(R+H))$ であり、IAEA 暫定指針による浸出試験体 ($2R = 4.5 \text{ cm}$, $H = 4.4 \text{ cm}$) の場合、アスファルト固化体に対する d_∞ を用いると、浸出に関与する部分の体積についてみた誤差は最大 0.4% 程度と推定される。

そこで、円柱状の非多孔性固化体からの浸出についても式 (16) を適用すると、浸出率は

$\eta \neq 0$ の場合

$$\frac{M}{M_0} = 2 \sqrt{\frac{D}{\eta}} \left(\frac{1}{H} + \frac{1}{R} \right) \text{erf} \sqrt{\eta t}$$

$$= \frac{2 + \phi}{\sqrt{\eta}} \text{erf} \sqrt{\eta t} \dots\dots\dots (21)$$

$\eta=0$ の場合

$$\frac{M}{M_0} = \left(\frac{1}{H} + \frac{1}{R} \right) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = \frac{2 + \phi}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{T} \dots\dots\dots (22)$$

$$T = Dt/R^2 \dots\dots\dots (23)$$

$$\eta = R^2 \phi / D \dots\dots\dots (24)$$

$$\phi = 2R/H \dots\dots\dots (25)$$

となる。上式はアスファルト固化体はもちろんのこと、ガラス化体からの拡散による浸出に対しても適合度は高いと考えられる。また、球形や立方体状固化体の場合の浸出率も、式 (16) によって容易に求めることができる。

b) 拡散係数の決定方法

アスファルト固化体のように拡散のみによって浸出が生じると見なされる固化体については、実験的に求めた M または M/M_0 を \sqrt{t} に対してプロットすることにより、直線が得られれば $\eta = \xi + \lambda = 0$ とみなしうるので、式 (17) または式 (22) (円柱状試料) から D を算出することができる。直線とならない場合 ($\eta \neq 0$) は式 (15) によって算出するのが簡明である。図解的に求めるには、 N/c_0 を $1/\sqrt{t}$ に対してプロットした曲線に対し、 $1/\sqrt{t}$ の大きな値において漸近する直線を原点から引くと、これは式 (15) において $\eta = 0$ とした場合の N の変化を示すから、勾配から D を算出し、ついで η は算術的に求める。

(2) 溶解および薄層内拡散が同時に生じる場合の浸出

ガラス化体の場合は、表面の溶解と同時に拡散による浸出が生じている可能性がある。このような場合の浸出放射能束は式 (26)、浸出量は式 (27) のようになる。

$$N = c_0(k + \sqrt{D/(\pi t)})e^{-\xi t}e^{-\lambda t} \dots \dots \dots (26)$$

$$M = c_0 S \{k(1 - e^{-\lambda t}) + \sqrt{D/\eta} \operatorname{erf} \sqrt{\eta t}\} \dots \dots (27)$$

浸出実験結果の解析方法としては、 $Ne^{\lambda t}/c_0 \sim 1/\sqrt{t}$ の関係をプロットした場合に直線が得られれば $\xi = 0$ であり、縦軸との交点から k を、勾配から D を求めることができる。曲線となった場合、縦軸まで延長した交点を通り、 $1/\sqrt{t}$ の大きな領域で曲線の漸近線となるような直線を引くことができれば、交点から k が、直線勾配から D が求まり、残る ξ は代数演算で容易に算出できる (Fig. 2)。

(3) 円柱状多孔性固化体からの浸出

セメント固化体のように多孔性で内部における拡散速度が比較的大きい場合には、内奥部からも拡散によって

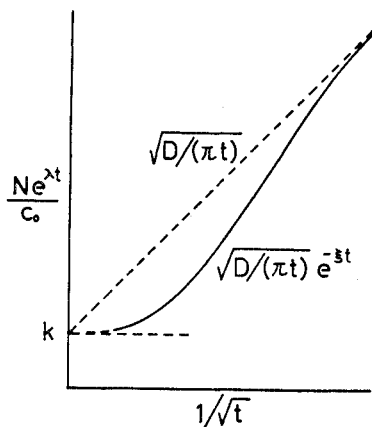


Fig. 2 Analysis of Leaching Activity Flux N

浸出するため、固化体の形状、寸法、表面境界条件によって浸出の程度が異なる。境界層拡散の浸出に対する影響については、セメント固化体の場合、外囲水が静止の状態でも流動状態でも有意な変化が生じないことを前報⁷⁾で示した。しかし、固化体が地中に埋設処分される場合も考慮し、拡散境界層が存在する一般的な場合について解析する。

a) 浸出放射能束、浸出率

セメント固化体中の放射性核種には、固化体母材との物理化学的な結合性がなく、ほとんどすべてが間隙を通して拡散移動しうるものと、結晶や組織と結合して拡散移動の困難なものがある。Cs は前者の例であり、Sr の約 10% は拡散可能な状態にあるが、90% 程度はセメント水和物結晶中において移動困難であるなどのことは前報で示した。

今、固化体中において浸出可能な状態にある放射性核種の、固化体中単位体積当たりの任意時間における濃度を c とすれば、円柱座標で表わした拡散方程式は、内部における放射性核種の減衰および拡散過程での捕捉作用を考慮して次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \eta c \\ \eta &= \xi + \lambda \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (28)$$

座標軸を Fig. 3 ようにとり、表面からの浸出が境界層内拡散に依存するとして r, z 方向の境界層厚を δ_r, δ_z 、固化体の表面における濃度を $c(R, z, t)$ 、 $c(r, h, t)$ 、液相拡散係数を D_l とすれば、境界層外の液相濃度は 0 とみなしうるから、境界条件は対象性を考慮して式 (29) ~ (31) となり、拡散可能な状態にある核種の固化体中初期濃度を c_m とすれば、初期条件は式 (32) のようになる。

$$\left. \begin{aligned} D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} &= -\frac{D_l}{\delta_r} c(R, z, t) = -k_r c(R, z, t) \\ k_r &= D_l / \delta_r \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (29)$$

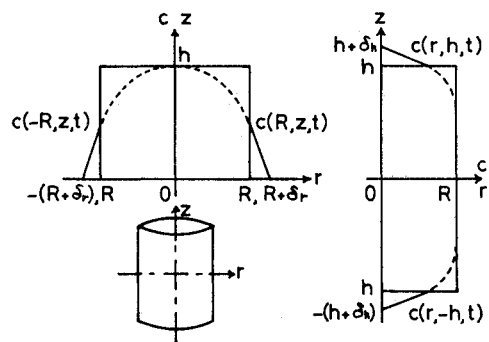


Fig. 3 Boundary Conditions

$$D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{z=h} = -\frac{D_l}{\delta_z} c(r, h, t) = -k_z c(r, h, t) \left. \vphantom{\frac{\partial c}{\partial x}} \right\} \\ k_z = D_l / \delta_z \dots\dots\dots (30)$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \dots\dots\dots (31)$$

$$c(r, z, 0) = c_m \dots\dots\dots (32)$$

なお、固化体中で固定されて移動不可能な核種の濃度を c_f とすれば、固化体中の初期濃度 c_0 は $(c_m + c_f)$ である。上記の条件のもとに式 (28) を解くと、

$$c = 4 c_m K_r K_z \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_0(r \alpha_n / R) \cdot \cos(z \beta_m / h)}{(K_r^2 + \alpha_n^2) J_0(\alpha_n) (K_z^2 + K_z + \beta_m^2) \cos \beta_m} \cdot \exp\{- (D \alpha_n^2 / R^2 + D \beta_m^2 / h^2 + \eta) t\} \dots\dots (33)$$

$$\alpha_n : \alpha J_1(\alpha) - K_r J_0(\alpha) = 0 \text{ の根} \dots\dots\dots (34)$$

$$\beta_m : \beta \tan \beta = K_z \text{ の正根} \dots\dots\dots (35)$$

$$K_r = k_r R / D \dots\dots\dots (36)$$

$$K_z = k_z h / D \dots\dots\dots (37)$$

J_0, J_1 : 第 1 種 0 次, 1 次の Bessel 関数

固化体の側面, 上下面における浸出放射能束 N_r, N_z は

$$N_r = -D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} = k_r c(R, z, t) \dots\dots\dots (38)$$

$$N_z = -D \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=h} = k_z c(r, h, t) \dots\dots\dots (39)$$

であるから、全面からの単位時間当たりの浸出量 N' は

$$N' = \int_{-h}^h 2\pi R N_r dz + 2 \int_0^R 2\pi r N_z dr \\ = 4\pi R k_r \int_0^h c(R, z, t) dz + 4\pi k_z \int_0^R r c(r, h, t) dr \\ = 16\pi R^2 h c_m K_r K_z \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{k_r K_z / R \beta_m^2 + k_z K_r / h \alpha_n^2}{(K_r^2 + \alpha_n^2) (K_z^2 + K_z + \beta_m^2)} \cdot \exp\{- (D \alpha_n^2 / R^2 + D \beta_m^2 / h^2 + \eta) t\} \dots\dots (40)$$

なお、演算の過程では式 (34), (35) の関係, また次の関係を用いて、

$$\int r J_0(\alpha_n r / R) dr = (Rr / \alpha_n) \cdot J_1(\alpha_n r / R)$$

整理している。放射能浸出束は固化体表面の位置によって異なるが、実験的に測定する浸出束は全表面の平均的な値であるから、平均放射能浸出束 \bar{N} を定義すると次のようになる。

$$\bar{N} = \frac{N'}{2\pi R(R+H)} = \frac{8\phi K_r^2 K_z^2 c_m D}{\phi + 2} \frac{1}{R} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1/\alpha_n^2 + 1/\phi^2 \beta_m^2}{(K_r^2 + \alpha_n^2) (K_z^2 + K_z + \beta_m^2)} \cdot \exp\{- (\alpha_n^2 + \phi^2 \beta_m^2 + \gamma) T\} \dots\dots (41)$$

なお、式 (21)~(25) に定義したように $\phi = 2R/H = R/h, \gamma = R^2 \eta / D, T = Dt/R^2$ である。

ここで、固化体中放射性核種のうち浸出可能な状態に

あるものを M_m , 初期全量 M_0 に対する M_m の割合を p , 時間 t までの浸出量を M とすれば、

$$M/M_0 = p \cdot M/M_m \dots\dots\dots (42)$$

であるが、浸出可能な状態にある放射性核種についてみた放射能浸出率 M/M_m は次のように求まる。

$$\frac{M}{M_m} = \frac{\int_0^t N' dt}{2\pi R^2 h c_m} = 8 K_r^2 K_z^2 \phi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1/\alpha_n^2 + 1/\phi^2 \beta_m^2}{(K_r^2 + \alpha_n^2) (K_z^2 + K_z + \beta_m^2) (\alpha_n^2 + \phi^2 \beta_m^2 + \gamma)} \cdot [1 - \exp\{- (\alpha_n^2 + \phi^2 \beta_m^2 + \gamma) T\}] \dots\dots (43)$$

b) 浸出過程における境界層拡散の影響度

境界層拡散を特性づける無次元数 K_r, K_z と M/M_m との関係を検討する。

$\underline{K_r \rightarrow 0, K_z \rightarrow 0}$: この場合は式 (36) と式 (29), 式 (37) と式 (30) の関係から $\delta_r \rightarrow \infty, \delta_z \rightarrow \infty$, すなわち境界層に濃度勾配がなく、浸出が生じない状態に相当する。式 (43) においても $M/M_m \rightarrow 0$ となる。

$\underline{K_r \rightarrow \infty, K_z \rightarrow \infty}$: この場合には $\delta_r \rightarrow 0, \delta_z \rightarrow 0$, すなわち $c(R, z, t) \rightarrow 0, c(r, h, t) \rightarrow 0$ の状態に対応する。次にこの状態に対応する M/M_m を導く。まず式 (34) において $K_r \rightarrow \infty$ とすれば、 $J_0(\beta), J_1(\beta)$ は $-1 \sim 1$ 間の減衰振動状の関数であるから、式 (34) が成り立つためには α_n は $J_0(\alpha) = 0$ の根でなければならず、また式 (35) の根 β_m は $(m-1/2)\pi$ に近づく。また $\alpha_n^2 / K_r^2 \rightarrow 0, \beta_m^2 / K_z^2 \rightarrow 0$ とみなしうるから、結局式 (43) は、

$$\frac{M}{M_m} = 8 \phi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1/(\alpha_n')^2 + 1/(\phi \beta_m')^2}{\{(\alpha_n')^2 + (\phi \beta_m')^2 + \gamma\}} \cdot [1 - \exp\{- ((\alpha_n')^2 + (\phi \beta_m')^2 + \gamma) T\}] \dots\dots (44)$$

$$\alpha_n' : J_0(\alpha) = 0 \text{ の根} \dots\dots\dots (45)$$

$$\beta_m' = (m-1/2)\pi \dots\dots\dots (46)$$

となる。上式は当然のことながら、拡散方程式 (28) を解くにあたって境界条件式 (29), (30) の代りに次の条件を用いて得られる解に一致する。

$$c(R, z, t) = c(r, h, t) = 0 \dots\dots\dots (47)$$

式 (43) と近似解式 (44) との差異は K_r, K_z の大きさによるが、いま減衰も吸着捕捉も無視できる ($\eta = \gamma = 0$) 場合につき、 $K_r = K_z = K = 10 \sim 10^3$ の値をとって式 (43), (44), すなわち式 (48), (49)

$$\frac{M}{M_m} = 8 K^4 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1 - \exp\{- (\alpha_n^2 + \phi^2 \beta_m^2) T\}}{\alpha_n^2 \beta_m^2 (K^2 + \alpha_n^2) (K^2 + K + \beta_m^2)} \dots\dots\dots (48)$$

$$\frac{M}{M_m} = 8 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1 - \exp\{- ((\alpha_n')^2 + (\phi \beta_m')^2) T\}}{(\alpha_n' \beta_m')^2} \dots\dots\dots (49)$$

を計算した。 $\alpha_n, \alpha_n', \beta_m, \beta_m'$ としては $n=m=100$ までの根を求めて用い、 $\phi = R/h$ の値としては IAEA 暫定指針による値 1.0227 を用いた。

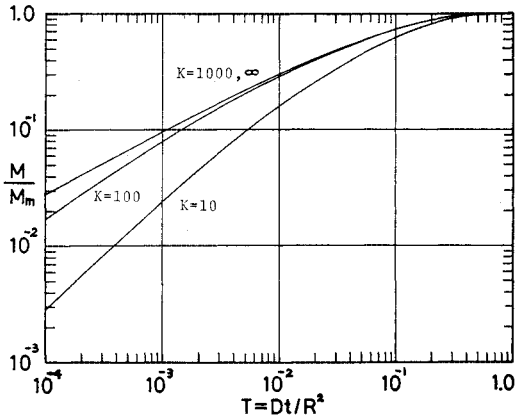


Fig. 4 Change of Leaching Rate M/M_m with the Parameter K Characterizing Boundary Layer Diffusion

計算結果 (Fig. 4) によれば、境界層拡散の影響を考慮して $K=10, 100$ とした場合は、境界層を無視した場合 ($K=\infty$ に相当) の浸出率との間に明らかな差が生じるが、 $K=1000$ の場合は両者はほとんど一致する。一方、境界層における物質移動係数 $k(=k_r=k_z)$ は前述のとおり $10^{-4} \sim 10^{-1}$ cm/s 程度であり、セメント固化体の D は $10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7}$ cm²/s 程度であるから、浸出実験規模の固化体として $R=2.25$ cm とすると、 $K=kR/D$ は約 $4 \times 10^2 \sim 2 \times 10^7$ の値となる。観測時間 t の最小値として 1 日をとると $T=Dt/R^2$ の最小値は約 2×10^{-4} となるが、この T に対して、 $K=400$ の場合の浸出率と $K=\infty$ の場合の浸出率との差は僅少とみてよく、さらに大きい t 、すなわち大きい T に対してはほとんど差が生じない。実際規模の固化体を想定して R

$=30$ cm とすると K は $6 \times 10^3 \sim 3 \times 10^8$ となり、またアスファルト固化体では D は $10^{-12} \sim 10^{-15}$ cm²/s であるので、 K はさらに大きくなり $K=\infty$ の場合にほとんど一致する。

以上のことから、ゲル化体など内部拡散係数の大きいもの¹⁷⁾を除けば、セメント固化体やアスファルト固化体、ガラス化体からの浸出の取りあつかいには、境界層拡散を考慮する必要はなく、浸出の解析は式 (44) ($\eta \neq 0$)、式 (49) ($\eta=0$) と式 (42) とによって行ないうるといえる。またこの結論は、セメント固化体からの ¹³⁷Cs の浸出について実験的に得た結果⁴⁾と一致する。

c) 拡散係数および関連する係数値の決定方法
主としてセメント固化体を対象に論議を進める。

$p=1$ の場合：固化体中放射性核種の全量が浸出可能な状態にある場合である。Cs などアルカリ金属の場合は $p=1$ 、さらに吸着捕捉がなくて実験期間中の減衰も無視しうるから ($\eta=0$)、実測の $M/M_0(=M/M_m)$ を式 (48) によって解析して拡散係数を決定することができる。Fig. 5 は $\phi=R/h$ として IAEA 標準試験体の値、Fig. 6 は $\phi=2/3$ として式 (44) ($\eta=r=0$ の場合として式 (49) を含む) を計算 ($n=m=100$) したものであるので、これらの寸法の試験体の場合は $r=R^2\eta/D=0$ の曲線により、時間 t における実測の浸出率 M/M_0 の値に相当する $T=Dt/R$ を図上で求めると D を算出できる。種々の t に対して求まる D が一定であれば、その浸出に対して式 (49) を適用できる根拠が示されたことになる。

t の増大とともに D が小さくなる場合は、原因は別として実用的には 0 でない r 、すなわち η の値を選ぶ

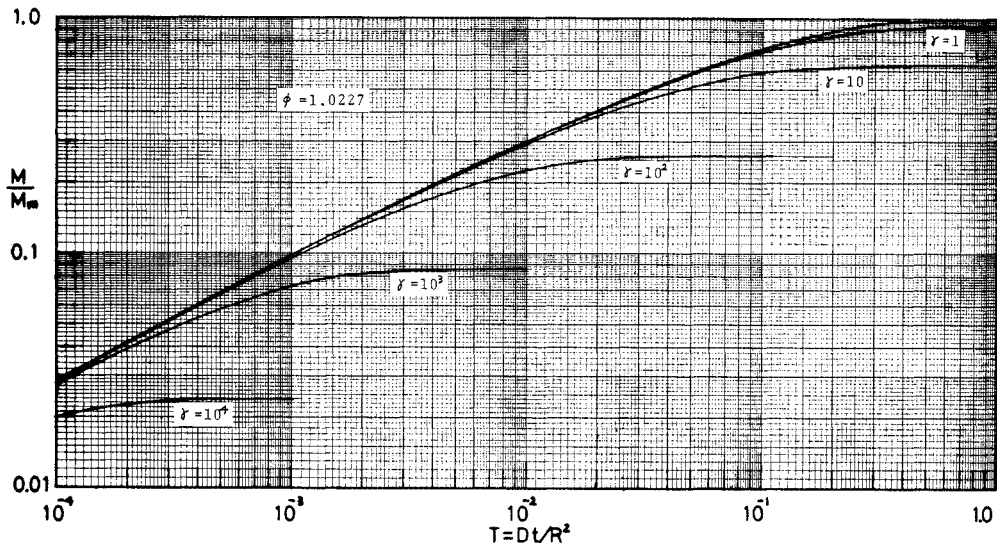


Fig. 5 Change of Leaching rate M/M_m with Dimensionless Time T for the Test Piece Standardized by IAEA

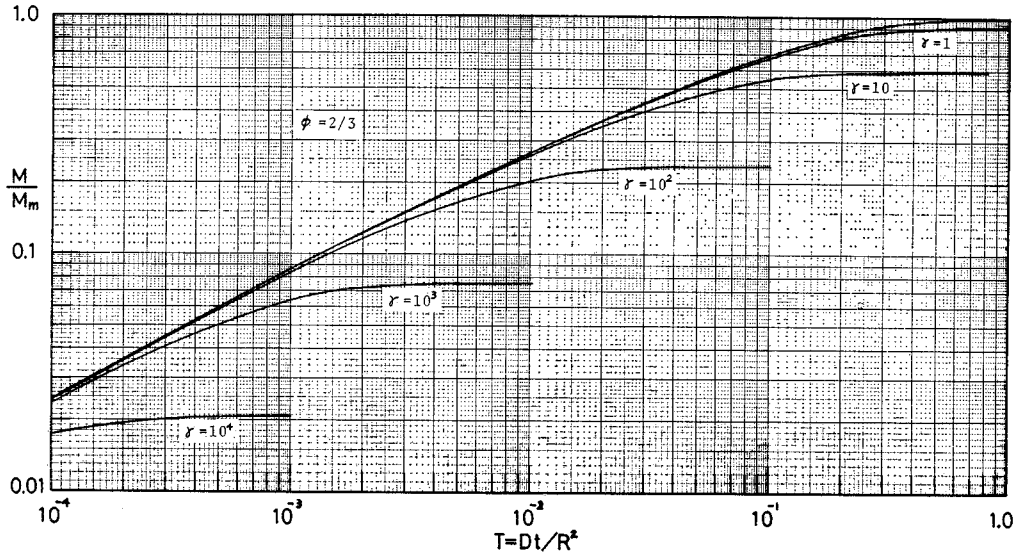


Fig. 6 Change of Leaching rate M/M_m with Dimensionless Time T for the Solidified Wastes Having the Shape of a Drum

ことによって一定ないしは一定に近い D を求めることができ、この場合は式 (44) に基づいて現象を説明することになる。

t の増大とともに D も増大する場合は、溶解が関与していると見なさざるをえず、この観点からの検討が必要である。

$p < 1$ の場合: Sr などアルカリ土類金属、その他多くの元素について可能性が大きい。この場合には、 M/M_m についての D, η と p とをなんらかの方法で推定し、これらの特性値と式 (44) ($\eta=0$ の場合は式 (49)), 式 (42) によって現象 (M/M_0) を説明するのが正しいが、実験的に得られる M/M_0 を $p=1$ として式 (44) で解析する便宜的な方法も実用的には可能である。

問題とする核種 A についての M/M_m の推定、すなわち p, η を推定する方法は次のとおりである。すなわち、その核種を含む試験体の固化条件と同一条件で作った ^{137}Cs を含む試験体、あるいは核種 A と ^{137}Cs との混合試験体により、 ^{137}Cs の浸出を同時に測定し、 $p=1, r=0$ の場合の解析方法によって Cs の固化体内拡散係数 D_C を求める。Cs の液相拡散係数を D_{Cs-l} とすれば、 D_C/D_{Cs-l} は diffusivity ε であって拡散物質によらず、固化体間隙率やその連続性、形状などによってのみ決まる値であり、核種 A のうちの拡散性のものについても適合する。したがって、A の液相拡散係数を D_{A-l} とすれば、 D_{Cs-l} や D_{A-l} は実測値がそろっているから、次式の関係によって A の固化体中拡散係数 D_A を算出することができる。

$$\varepsilon = D_C/D_{Cs-l} = D_A/D_{A-l} \dots\dots\dots (50)$$

D_A が決まれば式 (44) 中の未知数は r のみとなるの

で、実測の M/M_0 と M/M_m との比 p が、無次元時間 T あるいは t に対して一定となるように Fig. 5, 6 を用いて r 、したがって η を決定すればよい。具体的にはまず $r=0$ と仮定し、この場合の理論上の M/M_m-t 曲線 (Fig. 5, 6 の $r=0$ の曲線を用いて求める) と実測の M/M_0-t 曲線における初期の値の比から p を求め、各時間 t における比も一定となるように r を決めるという手順になる。セメント固化体中 ($W/C=40\%$) ^{90}Sr の固化体側面からの浸出については、基本的には同様な方法によって解析し、 $p=0.1, \eta=3.5 \times 10^{-2} 1/d$ を得ている⁴⁾。

一方、実用上の便宜的な方法として $p=1$ 、すなわち $M_m=M_0$ とみなして実験的に得られた M/M_0 を前述の方法で解析し、 D, η を決定することもできる。この場合は、固相にあって拡散不可能なものから間隙にあって移動可能なものについての加重平均的な D が求まることになり、 M/M_m の解析によって得られる D よりも小さくなる。また、 $\eta (= \varepsilon)$ は吸着捕捉という現象とはかかわりなく、単に浸出現象を理論上の拡散現象に適合させるためのパラメーターの意味しかもたない。なおアスファルトやガラス化体の場合は p を求めることが困難であるので、固化体形状を考慮した上述の拡散理論を適用するとしても、固相拡散とみなし、 $p=1$ として M/M_0 を解析せざるをえない。

d) 長期的浸出の推定

固化条件に対応した D, η, p が実験的に求まり、円柱状固化体の実際寸法が決まれば、 M/M_m は式 (44) により、ついで式 (42) により浸出の長期的変化 M/M_0 を推定することができる。Fig. 5, 6 はそれぞれ $\phi =$

1.0227, $\phi=2/3$ (ドラム缶状固化体) の場合の M/M_m を, $r=D\eta/R^2$ をパラメーターとして示したものであり, これを用いて長期的な M/M_0-t 曲線を得ることができるが, 実際例については別報で述べる予定である。

固化体からの最終的な浸出率 M_∞/M_0 は, 固化体の浸出特性を表わす指標として用いるものでもあり, また別報で述べる予定であるが海洋投棄処分にかかる許容投棄量決定の際に用いられる重要な値でもある。これは式 (42), (44) より

$$\frac{M_\infty}{M_0} = 8p \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(\alpha_n')^2 + (\phi\beta_m')^2}{(\alpha_n'\beta_m')^2 \{ (\alpha_n')^2 + (\phi\beta_m')^2 + r \}} \dots\dots\dots (51)$$

となる。 $r=D\eta/R^2$ を変数, ϕ をパラメーターとした場合の計算結果 ($n=m=100$) を Fig. 7 に示す。

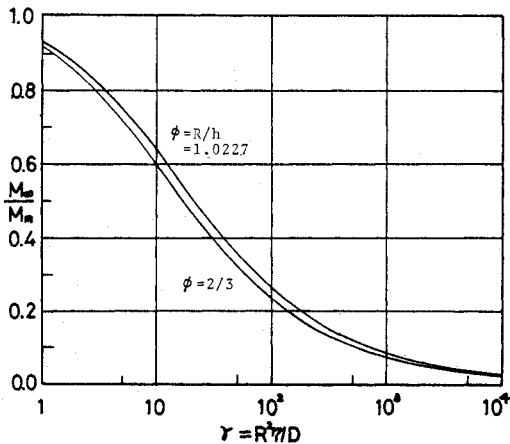


Fig. 7 Relation Between Final Leaching Rate M_∞/M_m and the Characteristic Value r of Diffusional Leaching for the Wastes Solidified Cylindrically

なお, $p=1, r=0$ のとき $M_\infty/M_0=1$ であるから, 式 (52) が得られ, 式 (53) の関係から α_n' については式 (54) が得られる。

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(\alpha_n'\beta_m')^2} = \frac{1}{8} \dots\dots\dots (52)$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(\beta_m')^2} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(m-1/2)^2\pi^2} = \frac{1}{2} \dots\dots\dots (53)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(\alpha_n')^2} = \frac{1}{4} \dots\dots\dots (54)$$

ちなみに, $n=m=100$ までの α_n', β_m' による式 (52) の計算結果と理論値との差は 8.613×10^{-4} であった。

5. 結 論

本研究において得られた主要な結果と結論はおよそ次のとおりである。

放射性廃棄物固化体からの放射性核種の浸出に関連する主要な速度過程につき, その機構を考察, モデル化する

るとともに, 浸出に関する表現用語が統一されていない現状を考慮し, IAEA における動向をも勘案しつつ, 浸出質量束 ($g/cm^2 \cdot d$), 浸出放射能束 ($Ci/cm^2 \cdot d$), 放射能浸出率 (浸出総量/初期量), 浸出速度係数 (cm/d) などの表現を提案した。

ガラス化体中放射性核種やセメント固化体中 Co, Ru などの浸出においてみられるような固化体表面での溶解速度によって律速される浸出については, 機構を定量的に表現する基本的な指標は浸出速度係数であることを示し, 従来の浸出実験データをこれに基づいて評価することを試みるとともに, 円柱状固化体を対象とした場合の浸出率を式 (8) で示した。

アスファルト固化体, ガラス化体など密な構造をもつ固化体を対象に, 固相内拡散に基づく浸出の解析方法をまとめ, アスファルト固化体において ^{90}Sr や ^{137}Cs が浸出する最終的な深さは $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} cm$ のごく薄い層厚であると推定した。これらの結果に基づき, 表面溶解が同時に生じる場合も含めて浸出放射能束 (式 (26)), 浸出量 (式 (27)) を示し, 浸出実験結果から固相拡散係数, 吸着捕捉作用の速度係数や浸出速度係数を決定する方法も述べた。

セメント固化体のような多孔性固化体からの浸出については, まず円柱状のものを対象に, 内部間隙を拡散移動する放射性核種が全表面の境界層を通して浸出する過程を解析し, 平均浸出放射能束 (式 (41)), 浸出率 (式 (42), (43)) を求めた。ついでセメント固化体程度の空隙性の固化体における無次元数 K_r, K_s (式 (36), (37)) は数百の値となることを推定し, こうした K に対する浸出率は K が無限大の場合の浸出率にほとんど等しいこと, これはまた境界層拡散を無視した場合の浸出率に相当することを示し, 前報で示した実験結果の理論的根拠を与えるとともに, より簡明な形の浸出率を式 (44) で示した。

さらに IAEA 暫定指針による浸出実験用試料を対象として浸出率変化を図化 (Fig. 5) し, これを用い, 固化体中で拡散移動可能な状態にある放射性核種を対象として, その割合, 内部拡散係数, 吸着捕捉に関する速度係数などを求めるより厳密な実験解析方法と, 固化体中全放射性核種を対象として拡散係数, 吸着捕捉速度係数を求める便宜的な方法を述べた。

また, 実際規模の円柱状固化体についても浸出率を一般図化 (Fig. 6) し, 核種の化学的特性と固化条件とによって決まる諸係数値により, 浸出の長期的変化を推定する方法を述べた。さらに固化体の特性を表わす重要な指標として最終浸出率 (式 (51)) を示し, 形状や諸係数値との関係を図示 (Fig. 7) した。

なお, 本研究結果は, 放射性核種に限らず一般有害重

金属を含む廃棄物の固化体からの浸出解析にも適用できる。

参 考 文 献

- 1) 岩井重久・寺島 泰：高放射性廃液の固化処理（I），水处理技術，4 卷 10 号，昭和 38 年。
- 2) 同上（II），水处理技術，4 卷 11 号，昭和 38 年。
- 3) 放射性廃棄物処理処分検討会：同報告書（上・下），実業公報社，昭和 46 年。
- 4) 寺島 泰・青山 勲・岩井重久・井上頼輝：セメント固化体中 ^{137}Cs ， ^{90}Sr ， ^{60}Co の溶出機構について，土木学会論文報告集，第 201 号，昭和 47 年。
- 5) 寺島 泰：液状放射性廃棄物のゲル化について（I），保健物理，6 卷 2 号，昭和 46 年。
- 6) 同上（II）。
- 7) International Atomic Energy Agency：Treatment of low and intermediate level radioactive waste concentrates, Technical Reports Series No. 82, 1968.
- 8) Bonniand, R. and Sonbret, C.：The present state of research on the vitrification of concentrated solution of fission products, NSA, Vol. 16, No. 19, 1962.
- 9) Blanco, R.E. and Struxness, E.G.：Waste treatment and disposal progress Report for October and December, 1961, NAS, Vol. 16, No. 10, 1962.
- 10) Paige, B.E.：Leachability of glass prepared from highly radioactive calcined alumina waste, AEC Research and Development Report, Waste Disposal and Processing, TID-4500, 1966.
- 11) Rastogi, R.C., Sehgal, T.D. and Thomas, K.T.：Investigation of materials and method for fixation of low and medium level radioactive waste in stable solid media, TID-22531, 1965.
- 12) Dejonghe, P. et al.：Asphalt conditionig and underground storage of concentrates of medium activity, Proc. of the Third Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 14, 1965.
- 13) 寺島 泰：円柱状セメント固化体からの ^{137}Cs ， ^{106}Ru の溶出，日本原子力学会昭和 46 化学・化学工学分会予稿集，昭和 46 年。
- 14) Levich, V.G.：Physicochemical hydrodynamics, Prentice-Hall, 1962.
- 15) 広田鋼藏：反応速度論，岩波講座現代化学，1956.
- 16) Belchim, S.A.：Insolubilization of radioactive concentrates by asphalt coating, EURAEC-695, 1963.
- 17) 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 卷 1 号，昭和 45 年。

(1972. 6. 23・受付)