一般論文

含トリチウム水のセメントによる固定に 関する研究 (I)

—基礎的実験の結果と考察—

筒井天尊^{*1}, 西牧研壮^{*1}, 三宅千秋^{*1}

(1979年 8 月 17 日受理)

(1979年 10 月 13 日再受理)

Studies on the Fixation of Tritiated Water Using the Cement Hydration (I) —Result and Its Considerations of the Basic Experiments—

Tenson TSUTSUI,^{*1} Kenzo NISHIMAKI^{*1} and Chiaki MIYAKE^{*1}

Tritiated water is one of the radioactive wastes which are produced at atomic facilities. Tritiated water behaves as well as ordinary water and 'therefore' it is difficult to remove tritium from radioactive waste water alike other radioactive nuclides.

We thought that it is an effective method to fix tritiated water using the hydration of cement.

Generally, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ are mainly produced at the hydration of cement in which 25 weight percent water of cement is consumed. Therefore, making use of this action, it is expected that tritiated water would be fixed as the structure of these compositions in the hydrated cement.

Although it is already found with simple experiments that most tritiated water transfers to surrounding water, yet it is incorporated using the hydration of portland cement. We tried, accordingly, to investigate the mechanism of the transfer phenomenon of the tritiated water fixed with cement.

In this report, we showed the results and some considerations of basic experiments, concerning the effects of kind of cements, curing period, soaking period in water, presence of gel. water, and concentrations of salts and alkalis in surrounding water.

KEY WORDS: tritiated water, radioactive waste, hydration, cement, fixation, transfer, curing, soaking, gel. water.

I 緒 言

原子力施設から発生する放射性廃棄物の 1 つにトリチウムを含む廃水（以下トリチウム水と略記）がある。トリチウム水は水とその化学的、物理的挙動がほとんど同じため、凝集沈殿法、蒸発濃縮法等の従来の放射性廃水

の処理法が適用できず、また、そのまま放置しておくとき空気に蒸発したりする恐れがある。高濃度のトリチウム水の場合には、有機高分子化合物への変換法が開発されつつあるが、低濃度のトリチウム水の場合には、経済的見地から適用が困難であろう。

そこで、トリチウム濃度が低いトリチウム水をセメントの水和反応を利用してセメント固化体中に取り込み固定するのが有力な方法であると考え。通常、セメントの水和反応ではセメント重量の約 25% の水によってトバモライトゲル ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) と消石灰 (Ca

^{*1} 京都大学原子炉実験所廃棄物処理設備部門；大阪府泉南郡熊取町 (〒590-04)

Division of Waste Disposal, Research Reactor Institute, Kyoto University; Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka-fu.

(OH)₂) とが主として生成されるので¹⁾, トリチウム水をこの反応に用いると, トリチウムはこれら生成物の構成物質として取り込まれる。また, この他にセメント中にはセメント重量の約 15%¹⁾ に相当するゲル水と呼ばれるものが存在するので, 水と反応に使用するトリチウム水の一部はゲル水の形で取り込まれることが期待される。

ところが, トリチウム水のセメント固化による固定についてはすでに簡単な実験がいくらか行なわれており²⁾, トリチウム水をポルトランドセメントで固化した場合, 水中に約 60 週間固化体を投入しておくと, 固化体のトリチウムの約 70% が水中に移行し, トリチウムの固定にはあまり効果がないと報告されており, 固定効果を高めるために固化体を不透水性膜で保護することも研究されているが不透水性膜の安定性に問題が残る。

これら実験結果から, たとえばコンクリート等のセメント硬化体の構成物質である水と周囲の水とが自由に交換していると推定できるが, この交換現象を確めるためには, セメント硬化体の養生期間と交換量の関係等のセメントの水和反応と関係づけた系統的な実験が必要となる。そこで筆者らは, セメント硬化体中の水と周囲の水との交換現象に関する基礎的な実験を行ない^{3,4)}, さらに

はこの交換現象の機構の解明を行なうことにした。本報告はそのうちで, セメントの種類, 養生期間, 水中投入回数, ゲル水の有無, 水中の塩濃度, アルカリ濃度等の条件を変化させた場合の交換量に関して実験を行なった結果を示し, 得られた結果についての若干の考察について報告する。

II 実験および結果

1. 実験手順

実験は Fig. 1 に示した密閉できるガラス容器内に水を張り, この中にトリチウムを含んだセメント硬化体を浸漬しておき, 定期的に容器内の水を採取して, 水中へ移行したトリチウム量を測定する方法で行なったが, 本節では, 硬化体の作成, 養生, 浸漬方法等について述べる。

(1) 硬化体の作成および養生

あらかじめ所定の量のトリチウムを混入させた水を用意し, これを水セメント比が 0.3 になるようにセメントに加え, 十分に練り混ぜ, セメントペーストを作成する。

作成したペーストを直ぐに 50 ml ポリエチレンビーカー (高さ約 55 mm, 上部内径約 50 mm, 底部内径約 40

Fig. 1 Vessel for submerging.

mm) に入れ、Fig. 1 に示したようにフック用の針金を突き立て、容器を型枠として硬化を進行させ、この後、水分蒸発を防ぐため、ポリエチレンシートで密封して硬化体作成の手順を終了する。

Fig. 1 に示す浸漬容器（内容積約 1,000 ml）に水を入れない状態で、作成した硬化体（ポリエチレンビーカーおよびポリエチレンシートは外さない）を置き、容器を密閉し、所定の期間養生を行なう。養生開始時および終了後に硬化体重量を測定し、水分蒸発の程度を確認する。

(2) 浸漬および試料採取

養生終了後、ポリエチレンシートおよびポリエチレンビーカーを取り除き、硬化体を完全に露出させる。Fig. 1 に示したように浸漬容器に水を入れ（約 600 ml~700 ml）、硬化体を水中につるし、容器を密閉して放置する。浸漬開始後、所定の時間ごとに、浸漬容器上部サンプリング孔より、容器中の水を採取する。採水量は 1 回につ

き約 10 ml で、採水量と同量の水を新たに注入し、容器中の水量を一定に保つ。

採取した水を、セメントの微粒子等を除くため、濾紙で濾過した後、液体シンチレーションカウンタで水中のトリチウム濃度を測定した。

2. 実験条件および結果

前述の実験手順に基づいて、セメントの種類別、ゲル水の有無、養生期間、浸漬用の水（以下周囲水と略記）中の塩濃度、アルカリ濃度等の条件を変化させて実験を行なったので、以下実験条件と結果とを述べる。

(1) セメントの種類とトリチウム移行の関係

セメントの種類によってトリチウムが周囲水へ移行する状態がどのように影響されるかを調べることを目的とした実験結果を示す。

セメントとしては一般的な普通ポルトランドセメントと、堤防工事等に用いられ水密性がきわめて高いといわれている⁵⁾ 高炉セメント B 種、C 種とを用いた。

Table 1 Conditions of solidification.

Sample No.	Cement	Weight (g)	W/C	Curing period (days)	Amount of tritium (μCi)	Amount of surrounding water (g)
1	Portland	107	0.3	28	509	626
5	Blast furnace B	105	0.3	28	438	605
7	Blast furnace C	110	0.3	28	451	685

Fig. 2 Transfer ratio curves of tritium (1).
Effect of kind of cements.

養生期間は 28 日とし、浸漬実験開始後、適時周囲水の採水を行ない、トリチウム濃度の測定を行なった。**Table 1** に実験条件の一覧を、**Fig. 2** に実験結果を示す。**Fig. 2** において横軸は、浸漬開始後の経過日数であり、たて軸は、周囲水に移行したトリチウムの全量を浸漬開始時に硬化体中に存在したトリチウムの全量の比（以下移行比と呼ぶ）で表わしたものである。**Fig. 3** 以降も同じ表示法を採用している。

なお、普通ポルトランドセメントについては浸漬開始後 510 日で、高炉セメント B 種、C 種については 395 日で周囲水を全部取り除き、新しいイオン交換水を再び投入し、周囲水とした。

(2) ゲル水の有無とトリチウム移行との関係

セメント硬化体を構成する水のうち比較的遊離しやすい（105℃ で蒸発する）ゲル水を除去した状態で硬化体を水の中に浸漬させ、トリチウム移行の状態を調べることが目的とした実験結果を示す。

セメントは前項と同様に普通ポルトランドセメントと

高炉セメント B 種、C 種とを用いた。

養生期間は 28 日とし、養生終了後固化体を恒温槽に入れ 105℃ で 24 時間乾燥させた。乾燥終了後、硬化体の重量を測定し、蒸発したトリチウム量を計算した。測定および計算結果は、実験条件と併せて **Table 2** に示した。

以上の手順終了後、浸漬実験を行ない、周囲水中のトリチウム濃度の測定を行なった。**Fig. 3** に実験結果を示す。**Fig. 3** の両軸の意味は **Fig. 2** と同じであるが、たて軸の移行比を示す場合の分母は、乾燥終了後、硬化体に残存したトリチウムの全量である。本実験においても普通ポルトランドセメントについては浸漬開始後 509 日、高炉セメント B 種、C 種については 394 日で周囲水の全交換を行なった。

(3) 養生期間とトリチウム移行の関係

種々の養生期間の経過した硬化体を水中に浸漬させ、トリチウムの移行の状態を調べることが目的とした実験結果を示す。セメントは普通ポルトランドセメントと高

Table 2 Conditions of solidification.

Sample No.	Cement	Weight (g)	Weight after drying (g)	W/C	Curing period (days)	Amount of tritium (μCi)	Amount of tritium after drying (μCi)	Amount of surrounding water (g)
2	Portland	84	73	0.3	28	398	175	600
6	Blast furnace B	109	92	0.3	28	450	140	700
8	Blast furnace C	107	89	0.3	28	429	114	606

Fig. 3 Transfer ratio curves of tritium (2).
Effect of presence of gel. water.

炉セメントB種, C種とを用いた。養生期間は **Table 3** に示すように短いもので 28 日, 長いものでは約 800

Table 3 Curing period.

Sample No.	Cement	Curing period (days)
1	Portland	28
3	Portland	41
10	Portland	340
22	Portland	795
5	Blast furnace B	28
11	Blast furnace B	376
20	Blast furnace C	824

日とした。なお, 硬化体の重量, 周囲水の量等の実験条件は **Table 1** に示したものと大差がないので, ここでは表示しない。養生終了後, 浸漬実験を開始, 結果は **Fig. 4, 5** に示す。

(4) 周囲水中の塩濃度およびアルカリ濃度とトリチウム移行の関係

周囲水中の塩濃度およびアルカリ濃度を高めた場合にトリチウムの移行の状態がどのように変化するかを調べることを目的とした実験結果を示す。セメントは普通ポルトランドセメントを用い, 養生期間は28日とした。硬化体は作成条件の同じものを2個作り, そのうち1個を塩濃度またはアルカリ濃度を高めた周囲水に浸漬し, 他の1個をイオン交換水に浸漬し, 両者のトリチウム移行

Fig. 4 Transfer ratio curves of tritium (3).
Effect of curing period (1).

Fig. 5 Transfer ratio curves of tritium (4).
Effect of curing period (2).

Fig. 6 Transfer ratio curves of tritium (5).

Effect of concentrations of salts in surrounding water.

Fig. 7 Transfer ratio curves of tritium (6).

Effect of concentrations of alkalis in surrounding water.

の状態を比較した。塩濃度の影響を調べる実験には周囲水として 27% NaCl 溶液を用い、アルカリ濃度の影響を調べる実験には 1N NaOH 溶液を用いた。実験条件は Table 1 に示したものと大差がなく、かつ比較に用いたイオン交換水による浸漬実験を同一条件で行なったので、ここでは表示しない。

実験結果はそれぞれ、Fig. 6, 7 に示す。

III 結果の考察

1. セメントの種類とトリチウム移行の関係

Fig. 2 によれば、高炉セメントB種、C種についてのトリチウムの挙動はほぼ同じである。一方、普通ポルトランドセメントについては高炉セメント両種よりもそ

の移行比が早く増す、すなわち移行の速度が速い。しかし浸漬後約 1,000 日で移行比は約 85% となり、みかけ上平衡に達する。この現象は高炉セメントについては、まだ平衡に達していないので断定できないが、最終的には同じような移行比で見かけ上平衡に達すると推定できる（実験は現在継続中である）。

ところで、トリチウムをセメント水和反応に用いた水のトレーサとして考察を進める。ダム等のセメント構造物は周知のとおり、水中でもその性状は安定している。すなわち、水中でセメント水和生成物が分解するとは考えられない。しかるに、水和反応に用いられた水の動きを示すトリチウムが周囲水中に移行している事実より、セメント硬化体を構成する水の大半は、周囲水と容易に

交換すると推定できる。本実験はいわゆるバッチ実験なので一度周囲水に移行したトリチウムによってラベルされた水は再びセメント硬化体を構成する水と交換する。最終的には交換可能な硬化体を構成する水と周囲水中とのトリチウム濃度とは等しくなり、見かけ上、トリチウムの移行比は平衡値に達する。また、一度途中で周囲水を全部新しい水に入れ換えたが、この時点で周囲水中のトリチウムがなくなるので、見かけ上トリチウムの移行比の増加率がそれ以前より大きくなる。この現象は Fig. 2 で容易に判読できる。

普通ポルトランドセメントに関する移行の速度が高炉セメントのそれよりも早いということは、硬化体を構成する水と周囲水との交換の速度が前者の方が大きいことを意味している。その原因としてはセメントの組成の違いが考えられる。なお、交換の速度に関するモデルとそれについての考察はここでは行なわない。

硬化体を構成する水のうちの何%が交換可能かについて、概算を行なう。Fig. 2 の普通ポルトランドセメントに関してみれば、トリチウム移行比は約 85% で平衡に達している。Table 1 に示したように、周囲水の重量は約 600 g、セメント硬化体を構成する水の重量は約 30 g なので、かりに硬化体を構成する水の 100% が交換するとして計算すると移行比は約 95% で平衡に達するはずである（この値は周囲水の交換を行なわない時の値で、実際には一度全量交換を行なったので、値はこれより少し大きくなる）。しかるに実際には約 85% で平衡に達した。したがって一部交換しない部分があるとして計算すると、硬化体作成時に用いた水の約 10%（セメントは必ずしも組成が一定しないので厳密な値は用いない）が交換しないことがわかった。この傾向は高炉セメントについても同じで、かつ次に述べる Fig. 3 の考察においても示される。

2. ゲル水の有無とトリチウム移行との関係

Table 2 によれば各硬化体とも作成時投入水量の 55～70%の水が蒸発した。前述したようにゲル水の量はセメント重量の約 15%、投入水量の約 35% なので¹⁾、この場合蒸発量はゲル水量よりも多く、これは養生期間が 28日のため、水和反応が十分に完了していなかったためと考えられる。

Fig. 3 によれば、高炉セメント B 種、C 種の場合のトリチウムの挙動が同じであることや、普通ポルトランドセメントの場合の方がトリチウムが早く移行する傾向は、Fig. 2 のゲル水有りの場合と同じである。最大の相違点は、浸漬開始後約 1,000 日経過の時点での移行比の値が Fig. 2 の場合よりも小さい事である。しかし、

これは移行比を算出する場合の分母の値として、105°C 乾燥後のトリチウム量を用いたためで、最終的に交換されずに硬化体構成物質として保持された水の量は Fig. 2 の場合と一致する。すなわち、いま普通ポルトランドセメントについて例を示す。乾燥により投入量の約 55% が蒸発し、残量の約 65% が周囲水に移行したので最終的には投入量の約 15% が硬化体構成物質として保持される。このうち周囲水からの再交換分を差し引くと、交換しない水は硬化体作成時の約 10% で Fig. 2 より得た値と一致する。高炉セメントについても同様の事がいえる。

3. 養生期間とトリチウム移行の関係

セメントの水和反応は時間の経過とともに進行する。したがって、浸漬実験に用いる硬化体の養生期間の長いものほど、交換可能な水の割合が少なくなる。すなわちトリチウムの移行比が小さくなることが予測できる。実際、一部このような傾向が見られることを示したデータがある⁶⁾。しかし、このデータの場合、養生期間、浸漬日数ともに、本実験ほど大きくは取っていない。さて、Fig. 4 は普通ポルトランドセメント、Fig. 5 は高炉セメント B 種、C 種に関するものであるが、両図から明らかなように、養生期間が長くなっても、トリチウムの移行比は小さくならない。むしろ、見方によっては養生期間の長いものの方が移行の速度は早くみえる。

したがって、養生期間をいくら長くにとって、水和反応を進行させても、周囲水と交換しない水の量は増加しないことが判明した。

4. 周囲水中の塩濃度およびアルカリ濃度とトリチウム移行の関係

浸漬実験を開始すると周囲水の pH は 1 日経過後で約 12 に、50 日経過後で約 13 と高くなる。アルカリ溶出現象がトリチウムの移行、すなわち硬化体構成物質の水の交換を促進する原因の 1 つではないかと考えられる。そこで周囲水の pH をあらかじめ高めておき、その時のトリチウム移行が遅れるか否かをみれば、おのずと答は明らかになる。Fig. 7 はこの目的で行なったものであるが、周囲水として 1 N-NaOH を用いたにもかかわらず、周囲水にイオン交換水を用いたものと、トリチウム移行に関して大きな差異がない。したがってアルカリ濃度はトリチウム移行にほとんど影響を与えないし、硬化体からのアルカリ溶出はトリチウム移行の推進力であるとはいえない。

セメント硬化体の最終処分先として海底を考えると、海水中へのトリチウム移行も調べておく必要がある。模擬海水として NaCl 溶液を用い、NaCl 濃度を約 5%か

ら約 30% まで変化させて実験を行なったが、本項では 27% NaCl 溶液について行なったものを示した。Fig. 6 が実験結果であるが、模擬海中でのトリチウム移行は、イオン交換水中のそれとほとんど差異がないことが判明した。

IV 結 論

本報告はセメントによるトリチウム水の固定に関して実験的研究を行なったものであるが、特にセメント硬化体の養生期間を最長のもので約 800 日と、また水中への浸漬日数も約 1,000 日と長くとり、大局的にセメント硬化体中のトリチウムの水中への移行を把握できた。なお、トリチウムを水のトレーサという点から見て、セメント硬化体を構成する水の挙動もあわせて知ることができた。

以下、得られた知見を列挙する。

- 1) セメント硬化体の構成物質として固定されたトリチウム（もちろん水も）は、一部を除き、大部分が周囲水と交換する。
- 2) 周囲水と交換しない硬化体構成物質としてのトリチウムおよび水の割合は硬化体作成時に用いたものの約 10%、硬化体重量の約 3% である。
- 3) 高炉セメント B 種、C 種からのトリチウム移行の速度は、普通ポルトランドセメントからよりも遅いが、最終的に交換しうるトリチウムおよび水の割合は、ほとんど等しい。
- 4) あらかじめゲル水を除去した固化体を用いても、最終的に交換されずに硬化体構成物質として保持されたトリチウムおよび水の量は、ゲル水がある場合と等しい。
- 5) 養生期間を約 800 日と長くしても、トリチウム移

行の様子は養生期間 28 日の場合と差は見られない。

6) 周囲水中のアルカリ濃度を高めて (1 N-NaOH 溶液) も、トリチウム移行の様子は、イオン交換水を用いた場合と差は見られない。

7) 周囲水中の塩濃度を高めて (27% NaCl 溶液) も、トリチウム移行の様子は、イオン交換水を用いた場合と差は見られない。

本報は基礎的な実験結果を示したもので、トリチウム移行の速度、すなわち水の交換現象に関する数値的な解析については論じていないが、これについては次報でくわしく述べる。

最後に、トリチウムの測定にあたりご協力下さった、京都大学原子炉実験所 小出裕章助手に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 土木学会編；“土木工学ハンドブック”，p. 851 (1975)，技報堂，東京。
- 2) R.A. BROWN；“Management of Tritium and Carbon-14,” CONF-76-0701, p. 364, 377 (1976)。
- 3) 筒井天尊，西牧研壮，三宅千秋；“トリチウム水のセメント固化に関する研究 (I)”，土木学会第 31 回年次学術講演会講演集 2, p. 532 (1976)。
- 4) 三宅千秋；“セメントによる含トリチウム水の固定に関する基礎的研究”，京都大学修士学位論文 (1979)。
- 5) 土木学会編；“土木工学ハンドブック”，p. 809 (1975)，技報堂，東京。
- 6) 松鶴秀夫，伊藤彰彦；“セメントによるトリチウム水の固定”，原子力学会年会予稿集, p. 163 (1978)。