

放射性固体廃棄物となるステンレス鋼等における Cl-36 の付着係数評価

本山光志*1 鈴木泰博*1 森本恵次*2 脇寿一*2 佐々木隆之*3

原子力発電所から発生する低レベル放射性固体廃棄物となるステンレス鋼材料等への Cl-36 の付着係数（水溶液中の Cl-36 放射能濃度に対する金属試料表面に存在する単位面積あたりの Cl-36 放射能の比）を評価するための模擬試験を行った。Cl-36 の付着係数はきわめて低く、液相の化学条件、金属表面の酸化状態、金属材質の違いに対して、試験的に有意な依存性は見られなかった。

Keywords: 放射性廃棄物, 原子力発電所, Cl-36, 付着, ステンレス鋼

A simulation test was done for confirming quantitative values of ratio of Cl-36 activity sorbed on metal specimen surface to Cl-36 concentration in liquid solution, i.e. sorption factor of Cl-36 on stainless steel materials etc. in LLW generated from nuclear power plant. The sorption factor is very small and the dependence of chemical condition of liquid phase, corrosion state of metal surface and difference of metal material on the sorption factor was not observed significantly.

Keywords: radioactive waste, nuclear power plant, Cl-36, sorption, stainless steel

1 はじめに

原子力発電所から発生し、現在埋設処分されている主な低レベル放射性廃棄物は、液体廃棄物（濃縮廃液）をセメント等で固型化したものと、固体状廃棄物（金属配管・機器等）をモルタルで固型化したものである。本報告で対象とする Cl-36 は、主に 1 次冷却材中の不純物である塩化物イオンの放射化反応で生成し、長半減期核種（半減期約 30 万年）であることから、低レベル放射性廃棄物の埋設処分における被ばく線量への影響を評価する必要がある。

液体廃棄物である濃縮廃液の実分析結果においては、低濃度ではあるが、Cl-36 が検出されている[1, 2]。固体状廃棄物を埋設処分した際の Cl-36 による被ばく線量の評価には、廃棄物に存在する Cl-36 の放射能を見積もる必要があるが、固体状廃棄物となる金属配管等への塩化物イオンの付着係数を評価した報告例はない。陰イオンの放射性核種の検討例として、I-129 の報告[3]があるが、1 次冷却材等から固体状廃棄物となる金属配管等にはほとんど移行せず、固体状廃棄物に含まれる I-129 の濃度はきわめて低い。なお、コンクリート等への塩化物イオンの付着が小さいことは、塩化物イオンのコンクリート媒体中の拡散挙動が吸着を考慮せずに解釈が可能なこと[4]、セメント系材料に対する収着分配係数が小さいこと[5]から推察されてきた。

このような背景のもと、固体状廃棄物への Cl-36 の付着経路として次の①～③が検討され、配管内面の Cl-36 の存在量が推算されてきた（Fig. 1 参照）[1]。

- ①配管内面等における陰イオンの Cl-36 の付着
- ②配管内面等におけるクラッド（1 次冷却材等に存在す

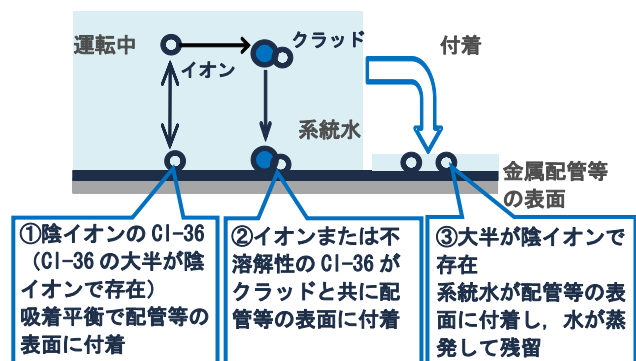


Fig. 1 Supposed transfer passes of Cl-36.

る腐食生成物)に同伴した Cl-36 の付着

- ③配管等の表面に付着したシステム水が蒸発することに伴う塩としての残留

このうち、付着経路②については、代表的な複数の実廃棄物から採取したクラッド中の Cl-36 と Co-60 の放射能の相関関係に基づき、スクレーピングファクタ法 [6]によって、クラッドに同伴した Cl-36 の付着量を求めることができる。

付着経路③については、配管等の表面に残留した付着水の厚さを想定することで求めることができる。この厚さは、表面状態（傷、酸化の有無）を模擬的に変えたステンレス鋼（SUS304、以下「SUS」という。）の板を、一旦溶液に浸漬して、引き上げた試験から、最大で $50\mu\text{m}$ と想定できることが示されている[7]。

一方、付着経路①は、システム水中の Cl-36 溶解成分（イオン）が配管内面等と接触することで、システム水から配管表面に付着することを想定している。この際、陰イオンである塩化物イオンは溶解成分であるため配管等の表面に沈積することはなく、システム水中の Cl-36 の付着反応は平衡状態にあると考えられる。この溶液中の Cl-36 放射能濃度に対する単位面積あたりの配管等の表面の Cl-36 付着量の比は、一般に付着係数と定義されてきた。SUS に対する Cs-137 や Sr-85 の陽イオンの付着係数は報告例[8]があり、Cs-137 は $1 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{m}^2$ 、Sr-85 は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{m}^2$ である。しかし、陰イオンである Cl-36 には測定例がない

Study for sorption factors of Cl-36 on the surface such as stainless steel which become radioactive solid wastes by Mitsushi MOTOYAMA (motoyama.mitsushi@jgc.com), Yasuhiro SUZUKI, Keiji MORIMOTO, Toshikazu WAKI, Takayuki SASAKI

*1 日揮株式会社 第3事業本部 プロジェクト第1部
JGC Corporation third project headquarters project Part 1
〒220-0012 横浜市西区みなとみらい3丁目6番3号

*2 関西電力株式会社
The Kansai Electric Power Co., Inc.
〒530-8270 大阪市北区中之島3丁目6番16号

*3 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻
Department of Nuclear Engineering, Kyoto University
〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C3

(Received 17 March 2015; accepted 9 July 2015)

ため、付着経路①における Cl-36 付着量のこれまでの評価では、陽イオンである Cs-137 の付着係数が代用されてきた[2].

先に行われた旧原子力安全・保安院における六ヶ所低レベル放射性廃棄物の線量評価に係る意見聴取会（平成 23 年 9 月～平成 24 年 3 月）では、電気事業者および埋設事業者による分析データの取得および評価を受けて、低レベル放射性廃棄物の埋設処分における Cl-36 の被ばく線量への影響について、審議・検討がなされた[2]. 意見聴取会の結果、提示された旧原子力安全・保安院の報告では、「固体状廃棄物の Cl-36 濃度評価については、吸着・付着等を仮定した評価は不確実性が残るものの、報告書の記載方法よりもさらに保守的な評価を行っても線量評価に大きな影響を与えないことが確認できた」とされている[9]. すなわち、線量評価に影響は与えないと判断されているとはいえ、不確実性がある評価の信頼性の向上を図ることが必要である。そこで本報告では、付着経路①に係る Cl-36 の付着係数を評価するため、金属試料の表面状態や接触させる水溶液の化学条件等を、発電所で想定される条件、および、より保守的な条件に設定し、模擬試験を行った。

2 試験

2.1 浸漬試験

Cl-36 の付着係数を求めるための浸漬試験方法を Fig. 2 に示す。この試験方法は、日本原子力学会が提案している基本的な手順を参考にした[10]. Cl-36 トレーサを含む種々の化学条件の溶液に金属試料を浸漬し、振とう器（バリアブルミックスローターVMR-5、アズワン(株)）を用いて、60 rpm で 1 週間振とうした。ここで、溶液の液量は $1 \times 10^5 \text{ m}^3$ 、金属試料の重量は $2 \times 10^2 \text{ kg}$ を基本とした。浸漬後の試験液を分取し、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ の親水性 PTFE フィルタ（アドバンテック東洋製 DISMIC, 13HP045AN）を用いてろ過した後、Cl-36 放射能濃度を、液体シンチレーションカウンタを用いて定量した。後述の式(1)に従い、溶液の Cl-36 放射能濃度と金属試料表面に存在する濃度の比から付着係数を算出した。

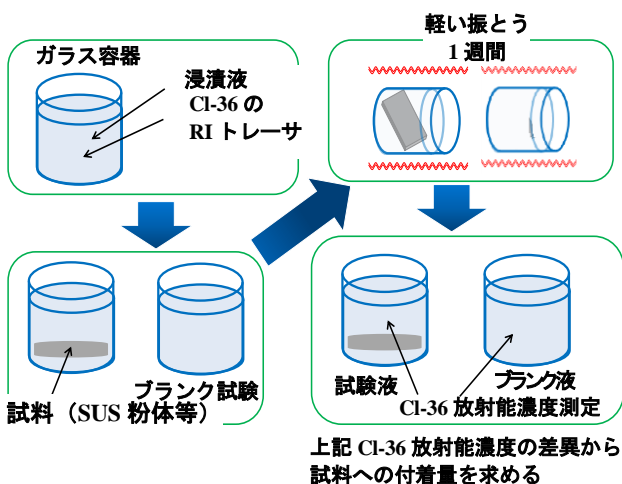


Fig. 2 Experimental method for sorption factors.

金属試料を試験液から取り出すと、金属試料には、付着経路①の吸着平衡で付着している Cl-36 と付着経路③の金属試料に残留する試験液に含まれる Cl-36 とが共存すると考えられる。そこで本検討では、付着経路①の Cl-36 のみを評価するため、金属試料を浸漬しないブランク試験を同様に実施し、試験液とブランク液の Cl-36 放射能濃度との差異から、付着経路①により金属試料に付着した Cl-36 量を評価することとした。

試験条件を Table 1 に整理した。原子力発電所で通常想定される条件、および比較のために、より保守的に設定した条件での試験を行った。金属試料（粉体）と試験液の固液比は、付着係数が定量下限値をできるだけ下回らないよう、予察試験をもとに、 $2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 程度とした。なお、原則として試験の繰返し数は 3 回とした。

試験液の非放射性塩化物イオン濃度、pH、試験液の種類（共存塩の有無）、浸漬時の温度を以下のように変えて試験を実施した。塩化物イオン濃度は、試料表面での付着現象が飽和に達しないよう、できる限り抑えるべきである。そこで、付着時の検出下限を勘案し、それより 3 桁高い $1 \times 10^8 \text{ Bq/m}^3$ 程度とした。

Table 1 Experimental conditions of sorption factor measurement.

条件	材質	塩化物イオン濃度 [g/m ³]	試験液の初期 pH	参考:試験液の終了 pH	試験液中の種類	浸漬時の温度 [°C]	粉体の前処理
標準	SUS	6.1E-3	5.9	6.8	純水	25	なし
		6.2E-4	5.9	6.9			
		2.1E-2	-	6.7			
		9.2E-1	-	6.6			
		1.0E+2	-	6.7			
		3.0	6.2	H ₂ SO ₄			
		4.9	6.7				
		6.3	7.2				
		8.9	7.3	NaOH			
		11.9	10.6				
		6.1	6.8	Na ₂ SO ₄			
		11.9	11.8	NaBO ₂			
		5.7	7.1	純水	100		
		5.9	6.8		25	酸処理	
		5.9	6.7			熱処理	
5.9	6.8	熱処理					
炭素鋼		5.9	10.6			なし	

浸漬試料の形状は粉体である。予察試験として、標準条件（SUS）において板および球体を用いた試験を実施した。

2.1.1 試験液の塩化物イオン濃度

原子力発電所の 1 次冷却材中の塩化物イオン濃度の変動を考慮する必要がある。最大濃度は、1 次冷却材中の塩化物イオン濃度[11]と濃縮廃液に至る濃縮度[11]を勘案し、原子力発電所で発生する廃液を濃縮した濃縮廃液にて想定される $1 \times 10^2 \text{ g/m}^3$ とした。試験液に塩化ナトリウムを添加し、

この溶液の塩化物イオン濃度を測定し、これに Cl-36 の RI トレーサに含まれる担体、すなわち非放射線の塩化物イオン濃度 (約 $6.1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^3$) を加算して塩化物イオン濃度とした。なお、予察試験として、塩化物イオン濃度が標準条件の 1/10 となる場合の影響を検討することとし、Cl-36 の初期添加濃度を上記の 1/10 とした。

2.1.2 試験液の pH

1 次冷却材の pH は、通常は中性近傍となっているが、管理上限が 10.5 であること [12] から、その影響を検討した。ここでは、標準条件を純水 (中性 pH) とし、純水に硫酸または水酸化ナトリウムを添加し、浸漬前の初期 pH を 3.0~11.9 の範囲に調整した。なお、今回は、浸漬中に pH が変動しても再調整しないこととした。

2.1.3 試験液の種類 (共存塩の影響)

共存塩を含む溶液条件として、BWR の濃縮廃液に存在する硫酸ナトリウム濃度として保守的に、常温における飽和濃度である $2.5 \times 10^5 \text{ g/m}^3$ とした。また、PWR の濃縮廃液に存在するホウ酸ナトリウムを、ホウ素濃度で、 $2.5 \times 10^4 \text{ g/m}^3$ [11] となるよう、メタホウ酸ナトリウムを添加した。

2.1.4 試験液の温度 (参考)

原子力発電所運転時の 1 次冷却材は高温であるが、これに接触していた機器類が廃棄物となるまでには常温となる。このため、上記のように室温 ($25 \pm 5^\circ\text{C}$) での試験を標準条件としたが、参考までに、約 7 日間に亘り試験液を 100°C とする試験を行った (夜間は停止。煮沸時間は累計 40 時間)。試験液のろ過は、加熱停止後、数時間以内に室温下で行った。

2.2 金属試料の調製

2.2.1 金属の種類

金属試料の材質は、原子力発電所内で使用される 1 次冷却材が接触する機器類の大半を占める SUS とし、参考として、BWR の一部の機器類 (主に復水系) で使用されている炭素鋼も対象とした。

SUS は、原子力発電所で広範囲に用いられているオーステナイト系 SUS304 で代表した。最近では SUS316L (SUS304 に対して微量成分である Ni を増量し、Mo を添加したもの) が使用される部位が増加してきているが、主要な化学組成に大きな差異はない。また、炭素鋼は、JIS に準拠した粉体試料を入手できなかったため、試験用試薬として市販されている炭素含有率が 0.6%、粒度が 80~200 メッシュ (74~177 μm) の粉体試料 (三栄化工株) を入手した。

2.2.2 金属試料の形状

付着係数の測定精度を高めるためには、金属試料の表面積が大きい粉体試料を用いることが望ましい。そこで、粉体試料を入手し、篩を用いて 100 メッシュ (150 μm) 以下に調整した。ただし、実際の固体状廃棄物の形状は板状に近いので、予察試験として板状および球状の金属試料 (SUS) で試験を実施した。この予察試験は Table 1 の標準条件と同じとし、板については、溶体量 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 、金属試料重量 $7.7 \times 10^{-2} \text{ kg}$ 、球体については、溶体量 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 、金属試料重量 $4.2 \times 10^{-2} \text{ kg}$ とした。

2.2.3 試料の前処理方法

金属試料表面は入手した状態で用いることを標準条件とし、試料表面の状態が付着係数に及ぼす影響を検討するため、SUS について表面を 2 通りの方法で酸化処理した。ただし、原子力発電所の運転時は 1 次冷却材に接触する機器類が腐食しないように管理しているため、この前処理は酸化反応を促進させるための過度な条件である。

① 酸処理: 金属試料を 6 規定の塩酸に 2 時間浸漬し、純水で洗浄した。

② 熱処理: 金属試料を大気開放下 600°C で 3 時間加熱した。なお、本処理は 2 回実施した。

2.2.4 試料の表面積等の測定方法

2.2.2 で述べたように付着係数の測定精度を高めるため、金属試料は比表面積が大きい粉体を用いた。試料の表面積の測定は BELSORP-mini (マイクロトラック・ベル株) を用いて BET 法により行った。BELPREP-vac II (マイクロトラック・ベル株) により 120°C で 8 時間真空脱気を行った後、窒素吸着温度は 77K、飽和蒸気圧は実測、平衡待ち時間は 500sec として測定した。また、参考までに金属試料の粒径分布を回折式粒度分布測定装置 (島津製 SALD-1100) により測定し、面積平均径から幾何形状の比表面積を算出した。さらに、金属試料の表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製 JAX-8800M) にて観察した。

3 結果と考察

3.1 付着係数の評価

付着経路①の付着係数 K [m^3/m^2] を評価するための計算方法について述べる [13]。 K は式(1)で定義される。

$$K = \frac{C_S}{C_I} \quad (1)$$

K : 付着係数 [m^3/m^2]

C_S : 金属試料の単位面積当たりの Cl-36 放射エネルギー [Bq/m²]

C_I : 試験液の Cl-36 放射エネルギー [Bq/m³]

試験液とブランク液の濃度差から、式(2)により金属試料の単位面積当たりの Cl-36 放射エネルギーを求めた。

$$C_S = \frac{(C_{BL} - C_I)V}{AG} \quad (2)$$

C_{BL} : ブランク液の Cl-36 放射エネルギー [Bq/m³]

V : 試験液量 [m³]

A : 金属試料の比表面積 [m²/kg]

G : 金属試料質量 [kg]

試験液とブランク液の濃度差に対する定量下限値は式(3)から求めた。

$$\Delta C_{BL-I} = \sqrt{(\Delta C_{BL})^2 + (\Delta C_I)^2} \quad (3)$$

ΔC_{BL-I} : 試験液とブランク液の濃度差に対する定量下限値 [Bq/m³]

ΔC_{BL} : ブランク液測定時の不確かさ [Bq/m³]

ΔC_I : 試験液測定時の不確かさ [Bq/m³]

上記の不確かさは式(4)および式(5)から求められる。

$$\Delta C_{BL} = \sqrt{\{(\Delta D_{BL})^2 + (\Delta Q_{BL})^2 + (\Delta V_{BL})^2\}} \times C_{BL} \quad (4)$$

$$\Delta C_I = \sqrt{\{(\Delta D_I)^2 + (\Delta Q_I)^2 + (\Delta V_I)^2\}} \times C_I \quad (5)$$

ΔD_{BL} : ブランク液の放射能測定値の不確かさと測定値との割合 [-]

ΔQ_{BL} : ブランク液の放射能測定におけるクエンチング補正の不確かさと測定値との割合 [-]

ΔV_{BL} : ブランク液の分取時の不確かさと測定値との割合 [-]

ΔD_I : 試験液の放射能測定値の不確かさと測定値との割合 [-]

ΔQ_I : 試験液の放射能測定におけるクエンチング補正の不確かさと測定値との割合 [-]

ΔV_I : 試験液の分取時の不確かさと測定値との割合 [-]

また、付着係数の測定結果の不確かさは式(6)から求めた。

$$\Delta K = \sqrt{\left\{ \left(\frac{\Delta C_{BL-I}}{C_{BL} - C_I} \right)^2 + (\Delta V)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta G)^2 \right\}} \times K \quad (6)$$

ΔK : 付着係数の測定結果の不確かさ [m^3/m^2]

ΔV : 試験液添加時の計量の不確かさと測定値との割合 [-]

ΔA : 金属試料の比表面積の測定における不確かさと測定値との割合 [-]

ΔG : 金属試料添加時の計量の不確かさと測定値との割合 [-]

3.2 金属試料の状態

Fig. 3 に前処理後の金属試料 (SUS) の外観写真 (白黒) と SEM 画像 (2,000 倍) を示す。酸処理した試料は表面がやや赤みを帯びて変色し、表面に Fe_2O_3 が生成したと考えられる。一方、熱処理した試料は表面が黒味を帯びて変色したため、表面に Fe_3O_4 等が生成したと推察され、両者の酸化鉄の化学状態は異なるものと考えられる。SEM 画像において、酸処理した試料では酸化膜の溶解により生じたと考えられる金属表面のくぼみが見られ、熱処理した試料では、酸化物の析出と考えられる表面状態の変化が観察された。

浸漬試験に用いた前処理をしていない粉体金属試料の比表面積の測定値または算定値を Table 2 に示す。本検討では、試料表面の分子レベルの凹凸を考慮して付着係数を検討するため、BET 法により求めた浸漬後の比表面積を用いて評価した。これらの値は粒径分布測定や篩のメッシュサイズから算定した値より大きいことがわかった。

比表面積の比較結果を Table 3 に示す。SUS の比表面積は浸漬後に 10~20% 程度増加した。なお、熱処理 A は浸漬後の試料量を十分確保できなかったため、浸漬前の比表面積を用いて付着係数を評価した。比表面積を低く見積もることは、付着係数を大きく見積もることになるため、工学的にはより保守的な方法である。

一方、炭素鋼の比表面積を浸漬前後で比較すると、5 倍程度増加した。ここで、Table 1 の試験前後の pH を比較すると、SUS は 5.9 から 6.7~6.9 で微増であるのに対し、炭

素鋼は 5.9 から 10.6 に大きく増加していることから、炭素鋼の方がより腐食しやすく、試験液中の水の還元反応に伴い、pH を高めていると考えられ、浸漬中に炭素鋼の方がより多く酸化腐食して表面が変質し、比表面積が増加したものと推察される。

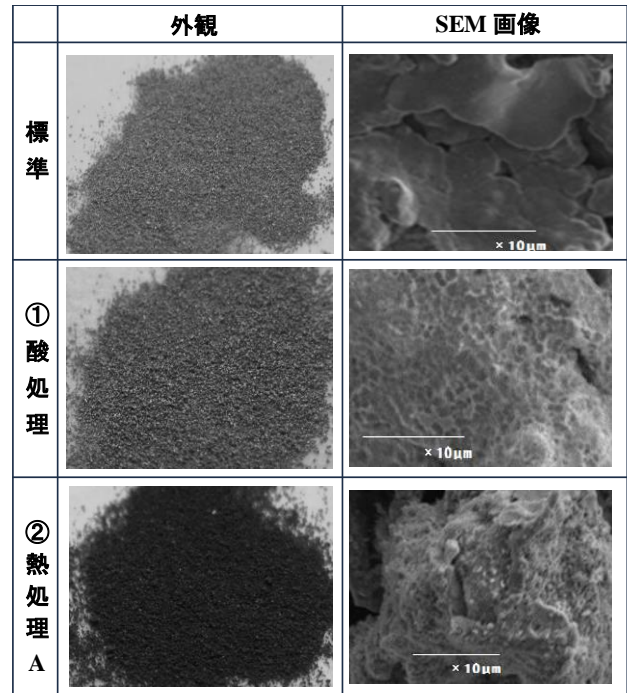


Fig. 3 Photos of samples after surface treatment.

Table 2 Measured specific surface area of metal samples.

比表面積の測定・算定方法	試料の比表面積 [m^2/kg]		備考
	SUS	炭素鋼	
BET 法	102	1310	分子レベルでの試料表面の凸凹を含む。
(参考 1) 粒径分布測定装置で測定した平均粒径から算定	18.4	12.0	分子レベルの表面凹凸を考慮しない幾何形状に相当。
(参考 2) 粒径調整用の篩のメッシュから算定	5.04	3.08	篩を通過する最大粒径の粉体の幾何形状に相当。

Table 3 BET specific surface area of metal samples.

金属試料		比表面積 [m^2/kg]	
材質	前処理	浸漬前	浸漬後
SUS	なし	92.3	102
SUS	酸処理	431	440
SUS	熱処理 A	347	347 ¹⁾
SUS	熱処理 B ²⁾	98.6	125
炭素鋼	なし	188	1310

1) 未測定のため、浸漬前の値を用いた。

2) 熱処理 A と同じ熱処理を行ったが、浸漬前の比表面積の差が大きいため金属試料を A と B と区別し、両者の付着係数を測定した。

3.3 予察試験結果

予察試験として、板状の SUS 試料で付着係数の試験を行った。その結果、比表面積が小さい板状金属試料への Cl-36 の付着量がきわめて少ないため、ブランク液と試験液の濃度差の不確かさ（上記式(6)の右辺第 1 項）が大きくなり、濃度の変化を有意に観測することが難しく（試験液の濃度がブランク液の濃度より小さくなった）、式(6)から求めた付着係数の定量下限値は $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{m}^2$ 程度となった。

試料形状を比表面積がより大きい球状試料にして、試験を行ったところ、ブランク液と試験液の濃度差の不確かさは減少したが、球状試料を試験液に十分に浸すための試験液量が多くなり、固液比が小さくなったため、結果として付着係数の定量下限値は $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{m}^2$ 程度と変わらなかった。

さらに、比表面積の大きい粉体とすること（試料と試験液の固液比は $2 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ とした）で、試料の表面積/溶液の液量が板の場合の約 $1 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ から、約 $2 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ （BET 法で測定した比表面積とした場合、幾何形状の比表面積とする場合は、この約 1/5 となる (Table 2)）に増加し、式(6)から求めた付着係数の定量下限値は $1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2$ 程度まで低下できることがわかった。このため、本試験では粉体状の試料を用いることとした。

3.4 付着係数の液性依存性

3.4.1 塩化物イオン濃度の影響

SUS 試料の付着係数に対する試験液の塩化物イオン濃度依存性の試験結果を Fig. 4 に示す。本試験条件では、塩化物イオン濃度の変化による付着係数への影響は有意に観測されなかった。これは、金属試料の単位面積当たりの塩化物イオン吸着量が試験液中の塩化物イオン濃度に比例して増加したことを意味しており、塩化物イオンが固相表面で吸着平衡にあると考えられる[14, 15]。

標準条件として想定した SUS に対する純水での試験は、実施時期等を変えて 4 回実施したが、そのうち 1 回は定量下限未満となり、得られた値は定量下限に近い。また、これまでの評価[8]では、Cl-36 の付着係数は、同じようにイオンとして存在する Cs-137 の付着係数の文献値で代用されてきた。この値は幾何形状の比表面積 (Table 2 の参考 1 と同様の方法) をもとに計算したものに相当すると考えられ、標準条件での Cl-36 の付着係数を幾何形状の比表面積で計算して比較すると、Cs-137 の付着係数に比べて 2 桁程度小さい値となる。

3.4.2 試験液の pH の影響

試験液の pH 依存性に関する試験結果を Fig. 5 に示す。浸漬初期の pH が 3.0~11.9 の範囲になるよう硫酸溶液または水酸化ナトリウム溶液により調整したが、浸漬後の試験液の pH は 6.2~10.6 となった (Table 1)。pH の酸性から中性側へのシフトは、浸漬中で SUS が腐食する際、試験液中の水が還元されたことに起因すると考えられる[16]。

Fig. 5 に示すように Cl-36 の付着係数は、狭い pH 範囲(6.2~7.3)ではあるが、pH 依存性が見られなかった。また、発電所での管理上限(pH 10.5)に近い pH 10.6 では、付着係数

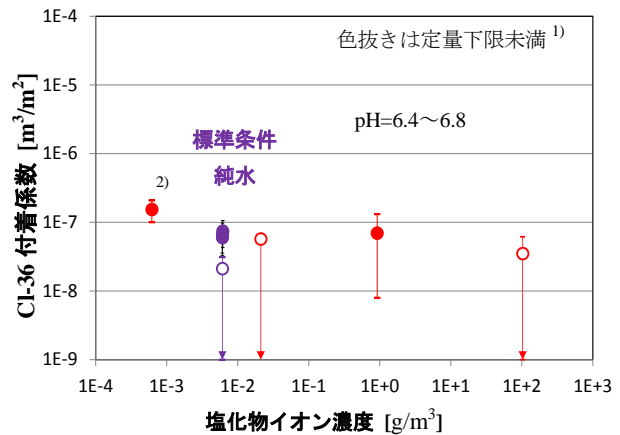


Fig. 4 Dependence of chloride ion concentration in the solution at pH 6.4-6.8.

- 1) 付着係数が定量下限未満のものは実測値を色抜きのプロットで示す。下矢印は付着係数が定量下限未満であることを表す。（これ以降の Fig も同様の表記とする）。
- 2) 標準条件より塩化物イオン濃度が低いデータは、Cl-36 の RI トレーサ濃度を 1/10 にして取得したものである。

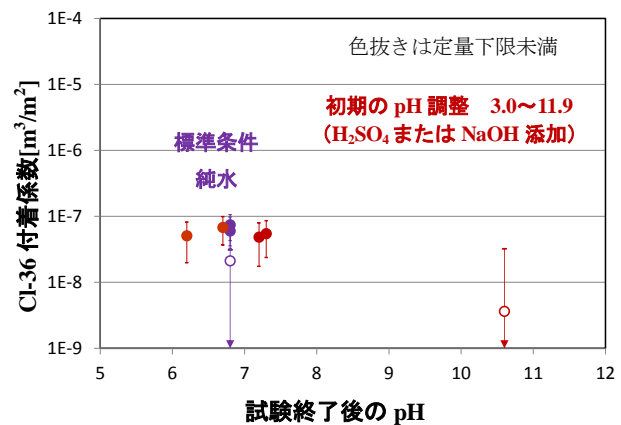


Fig. 5 Dependence of pH value of solutions.

が定量下限未満となり、中性 pH での値より増加しなかった。これは、アルカリ性領域で溶液中の水酸化イオン濃度が高く、塩化物イオンと試料表面において競合しているためと推察される。

3.4.3 その他の影響

a) 試験液に硫酸ナトリウムまたはホウ酸ナトリウムを添加した結果、ブランク液と試験液の濃度に有意な差はなく、付着係数は定量下限値 ($3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2$) 未満であった。水酸化イオンと同様、陰イオンである硫酸イオンおよびホウ酸イオンが存在すると、試料表面で塩化物イオンとの競合が起きるものと考えられる。

b) 浸漬期間中、試験液を 100°C で加熱した結果、ブランク液と試験液の濃度に有意な差はなく、付着係数は定量下限値 ($3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2$) 未満となった。すなわち、浸漬温度が一時的に 100°C になった場合でも、室温での付着係数より有意に上昇することはなかった。

3.5 金属試料の表面状態と材質の影響

金属試料表面の酸化処理の有無および、SUS と炭素鋼の

材質の違いに関する試験結果を Fig. 6 に示す。酸処理後の SUS の試料は、BET 法で測定した比表面積が未処理の場合と比較して 4 倍程度増加した (Table 3) が、この比表面積から求めた付着係数に有意な変化は見られなかった。

また熱処理後、比表面積が 3.5 倍程度増加した SUS の試料 (A) と、ほとんど増加しなかった SUS の試料 (B) の付着係数には、有意な差異は見られなかった。

炭素鋼の粉体試料において、標準条件 (純水、室温) にて試験を実施した。前述のように、BET 法で測定した比表面積は浸漬前後で 5 倍程度比表面積が増加した (Table 3) が、浸漬後の比表面積から求めた SUS と炭素鋼の付着係数に顕著な差は観測されなかった。なお、試験中に比表面積が増加したが、付着係数は浸漬後の濃度から求めるので、比表面積も浸漬後のものを使用した。

以上の結果から、金属試料の表面の酸化状態および金属試料の材質が、Cl-36 付着係数に大きな変動はなく、BET 法で測定した金属試料の分子レベルの表面積の大きさと規格化できると考えられる。これは、塩化物イオンが金属試料に付着する際の付着係数は、金属試料の化学的な状態に依存せず、分子レベルの表面積にのみ依存している物理的な吸着平衡になっている [15] と考えると矛盾しない。

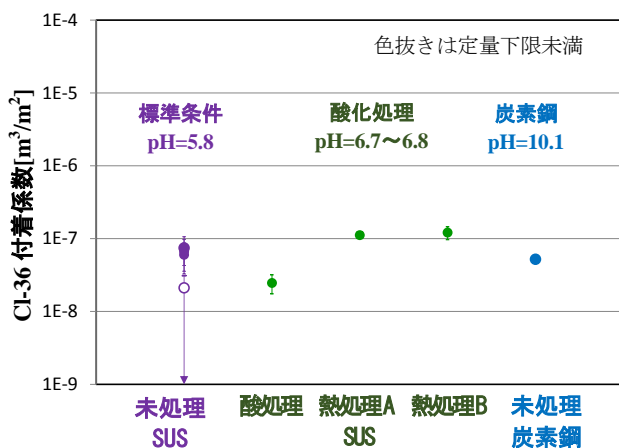


Fig. 6 Different surface states of metal samples.

4 まとめ

本検討は、埋設施設における Cl-36 の被ばく線量評価を行うために、一般的な分析では確認できないほど小さい固体状廃棄物の Cl-36 の放射能を把握するため、Cl-36 の金属試料への付着係数を試験的に求めることを目的として実施した。本検討から、以下のことが示された。

- ①比表面積が小さい板状の金属試料を用いた場合、Cl-36 の付着係数の値はきわめて小さく、試験的に求めることは困難であった。そこで粉体の金属試料を用いることより、定量下限値として $1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2$ 程度となる Cl-36 の付着係数を求めることに成功した。
- ②原子力発電所では 1 次冷却材に接触する機器類が過度に腐食しないように管理して運転されているが、ここでは、影響を調べるため、原子力発電所では想定されない条件で、過度の酸処理と熱処理で作製した試料を用いて試験

を行った。この結果、BET 法で測定した表面積から求めた付着係数としては、金属試料の表面状態 (酸化処理の有無) および材質に依らず、大きな違いがないことを確認した。

- ③液相条件 (塩化物イオン濃度, pH, 塩濃度) について、原子力発電所の 1 次冷却材に想定される条件より保守的に設定した場合 (塩化物イオン濃度: $1 \times 10^2 \text{ g/m}^3$, pH: 10.5, 硫酸ナトリウム濃度: $2.5 \times 10^5 \text{ g/m}^3$, ホウ酸ナトリウム: ホウ素濃度 $2.5 \times 10^4 \text{ g/m}^3$) においても、付着係数の増加は見られなかった。

以上の結果、Fig. 1 の付着経路①に係る Cl-36 の付着係数を直接評価することができた。本検討で考慮した溶液条件であれば、SUS および炭素鋼の金属材料に対して、BET 法で測定した分子レベルの表面積から求めた Cl-36 付着係数、約 $1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2$ を適用することができると考えられる。これに、分子レベルの比表面積と幾何形状の比表面積の比を乗じることにより、幾何形状の表面積当たりの付着係数が求められ、これを用いて原子力発電所の固体状廃棄物の評価を行うことができるものと期待される。固体状廃棄物となる金属配管は、粉体試料に比べて幾何形状が単純で、平滑度が優れているので、金属配管の分子レベルの比表面積と幾何形状の比表面積の比は、粉体試料の比より小さくなると考えられる。したがって、本検討の粉体試料で求めた分子レベルの比表面積と粒径分布測定装置から求めた幾何形状の比表面積の比 (Table 2) を用いることでも、保守的な評価を行うことができると考えられる。

参考文献

- [1] 日本原燃株式会社: 日本原燃(株)六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターにおける低レベル放射性廃棄物の線量評価と今後の対応の報告について. (2011).
- [2] 原子力安全・保安院: 六ヶ所低レベル放射性廃棄物の線量評価に係る意見聴取会. 2011 年 9 月~2012 年 3 月 (2012).
- [3] 独立行政法人原子力安全基盤機構: I-129 のスケールリングファクタの継続使用に係る判断方法について. JNES-SS-0806 (2008).
- [4] 小倉孝道, 池津和弘, 下村匠: 各種方法で求めたコンクリートの塩化物イオン拡散係数の比較. 土木学会第 60 回年次学術講演会 5-190 (2005).
- [5] 核燃料サイクル開発機構東海事業所: セメント系材料に対する核種の着着データベースの整備 (研究報告). JNC TN8400 2001-029 (2002).
- [6] 一般社団法人日本原子力学会: 日本原子力学会標準ピット処分およびトレンチ処分対象廃棄物の放射能濃度決定に関する基本手順: 2011. AESJ-SC-F022: 2011 (2012).
- [7] 脇寿一 他: ピット処分対象低レベル放射性固体廃棄物における Cl-36 放射能濃度に関する検討 (3) 低レベル放射性固体廃棄物の Cl-36 放射能濃度の評価. 日本原子力学会 2013 年秋の大会, 八戸, 9 月 3~5 日, O27 (2013).

- [8] E.Raber, J.Garrison, and V.Oversby: The sorption of selected radionuclides on various metal and polymeric materials. *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle. Vol.4(1)* (1983).
- [9] 原子力安全・保安院: Cl-36に係る「日本原燃(株)六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターにおける低レベル放射性廃棄物の線量評価と今後の対応の報告について」に対する評価を事業者に求める対応. (2012).
- [10] 社団法人日本原子力学会: 収着分配係数の測定方法－浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順:2002. AESJ-SC-F003:2002 (2002).
- [11] 原子力安全・保安院放射性廃棄物規制課: 六ヶ所低レベル放射性廃棄物の線量評価に係る第4回意見聴取会参考資料1理論計算による濃縮廃液のCl-36放射能濃度上限値評価. (2012).
- [12] 日本原子力学会編: 原子炉水化学ハンドブック. コロナ社, 東京, p.118 (2000).
- [13] R J. Serne, D. Rai, M. J. Mason and M. A. Molecke: Batch Kd Measurements of Nuclides to Estimate Migration Potential at the Proposed Waste Isolation Pilot Plant in New Mexico. Battelle Pacific Northwest Laboratories Report, PNL-2488 (1977).
- [14] 慶井富長: 吸着. 共立全書 157, 共立出版株式会社, 東京, pp.3-6 (1983).
- [15] 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫: 吸着の科学第2版. 丸善出版, 東京, pp.34-42 (2014).
- [16] 腐食防食協会編: 材料環境学入門. 丸善株式会社, 東京, pp.11-16 (1997).

