九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

コンクリート及び天然土壌におけるトリチウム移行挙動に関する研究

古市，和也

https://doi.org/10.15017/1866334

出版情報：九州大学，2017，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：

コンクリート及び天然土壌における
トリチウム移行挙動に関する研究

古市 和也

目次

第 1 章　序論

1-1 エネルギー資源探索の歴史 **1**

1-2 核融合反応・核融合発電 **2**

1-2-1 トリチウムの性質 **3**

1-2-2 核融合燃料サイクル **4**

1-3 核融合発電実現への課題 **4**

1-3-1 トリチウムの多重閉じ込め **5**

1-3-2 原子力施設・核融合炉の安全性 **5**

参考文献 **6**

Figures **7**

第 2 章　コンクリートにおけるトリチウム挙動解析

2-1 緒言 **11**

2-1-1 コンクリート材料中の放射性物質の移行挙動に関するこれまでの研究 **11**

2-1-2 コンクリートの特性 **11**

2-1-2-1 コンクリートの性質 **11**

2-1-2-2 セメント-水の反応 **12**

2-1-2-3 コンクリート材料内部の水の分類 **13**

2-2 理論

2-2-1 コンクリートでの移行過程 **14**

2-2-2 水蒸気のコンクリート内拡散理論 **15**

2-2-3 水素・トリチウムガスのコンクリート透過理論 **16**

2-2-4 トリチウム水蒸気のコンクリート透過理論 **17**

2-3 実験方法

2-3-1 セメントペースト試料、モルタル試料の作成 **20**

2-3-2 セメントペーストおよびモルタルにおける水蒸気吸着実験 **20**

2-3-3 モルタルにおける水蒸気透過実験 **21**

2-3-4 セメントペーストおよびモルタルにおける重水蒸気透過実験 **21**

2-3-5 モルタルにおける軽・重水素透過実験 **22**

2-3-6 トリチウム雰囲気曝露実験 **22**

2-3-6-1 コンクリート材料 **22**

2-3-6-2 トリチウム全面曝露実験 **23**
2-3-6-3 小型試料でのトリチウム端面曝露実験 **23**
2-3-6-4 大型試料でのトリチウム端面曝露実験 **23**
2-3-6-5 モルタルからのトリチウム放出実験 **24**
2-4 実験結果・解析および考察
2-4-1 セメントペーストにおける水蒸気吸着実験結果および解析結果 **25**
2-4-2 モルタルにおける水蒸気吸着実験結果および解析結果 **25**
2-4-3 モルタルにおける水蒸気透過実験結果および解析結果 **27**
2-4-4 セメントペースト・モルタルにおける重水蒸気透過実験および解析結果 **29**
2-4-5 モルタルにおける軽・重水素透過実験および解析結果 **30**
2-4-6 トリチウム雰囲気曝露実験結果 **31**
2-4-6-1 トリチウム全面曝露実験結果および解析結果 **31**
2-4-6-2 小型試料でのトリチウム端面曝露実験および解析結果 **31**
2-4-6-3 大型試料でのトリチウム端面曝露実験 および解析結果 **32**
2-4-6-4 モルタルからのトリチウム放出実験 **32**
2-5 加速器施設におけるトリチウム汚染調査と挙動解析
2-5-1 汚染測定および除去 **33**
2-5-2 表面の汚染分布測定 **34**
2-5-3 コンクリートの除染 **34**
2-5-4 試料深さ方向でのトリチウム濃度分布測定手順 **35**
2-5-5 表面の汚染調査結果 **35**
2-5-6 深さ方向の汚染調査結果 **35**
2-5-7 コンクリート壁トリチウム深さ方向分布形成に関する考察 **36**
2-6 結言
2-6-1 物質移動パラメータ **38**
2-6-2 トリチウム移行特性 **39**
2-6-3 建屋コンクリートでのトリチウム汚染特性 **40**
参考文献 **41**
Figures & Tables **43**

第 3 章 土壌におけるトリチウム挙動解析
3-1 緒言 **83**
3-2 理論 **84**

3-2-1 土壌の性質 **84**
3-2-2 粘土鉱物の特性 **84**
3-2-3 粘土鉱物中の水分 **84**
3-2-4 土壌での透水モデル **85**
3-2-4-1 土壌中の水の移行 **85**
3-2-4-2 土壌中のトリチウム水の移行 **86**

3-3 実験方法
3-3-1 土壌サンプルの物性解析 **88**
3-3-2 天然土壌充填層におけるトリチウム水の透水実験 **88**
3-3-3 土壌試料からのトリチウム放出実験 **89**
3-3-3-1 トリチウム水保持土壌試料への蒸留水置換実験 **89**
3-3-3-2 トリチウム保持土壌の蒸留水への浸漬実験 **89**
3-3-3-3 湿潤環境下での昇温実験 **89**

3-4 実験結果および考察
3-4-1 トリチウム水の透水実験(水全体の挙動解析) **90**
3-4-2 トリチウム水の透過実験(トリチウム水の挙動解析) **91**
3-4-3 蒸留水置換実験 **92**
3-4-4 土壌試料の蒸留水への浸漬実験 **93**
3-4-5 湿潤環境下での昇温実験 **93**
3-4-6 同位体交換反応による総括物質移動係数の算出 **94**

3-5 結言 **97**

参考文献 **100**
Figures & Tables **101**

第 **4** 章　核融合炉トリチウム漏洩事故シミュレーション **141**
4-1 コンクリート壁からのトリチウムガス漏洩想定ケース **141**
4-1-1 トリチウム回収システム未稼働ケース **141**
4-1-2 トリチウム回収設備稼働ケース **142**

4-2 コンクリート壁からのトリチウム水蒸気漏洩想定ケース **143**
4-2-1 コンクリート壁における軽水蒸気とトリチウム水蒸気の挙動の違い **143**
4-2-2 トリチウム漏洩時のコンクリート壁におけるトリチウム水蒸気挙動解析 **143**

4-3 土壌へのトリチウム水漏洩を想定したケース **144**
4-3-1 検討前提条件 **145**
4-3-1-1 コンクリート床のひびからのトリチウム漏洩を想定したケース **145**
4-3-1-2 トリチウム漏洩後の軽水による除染検討ケース方法の有効性評価 **145**
4-3-2 検討結果および考察 **145**
4-3-2-1 コンクリート床のひびからのトリチウム漏洩を想定したケース **145**
4-3-2-2 トリチウム漏洩後の軽水による除染を行う場合の有効性評価 **146**

4-4 結言
4-4-1 コンクリート材でのトリチウム漏洩シミュレーション **147**
4-4-1-1 トリチウム水蒸気 **147**
4-4-1-2 トリチウムガス **147**
4-4-2 土壌でのトリチウム漏洩シミュレーション **147**

参考文献 **149**
Figures & Tables **151**

第 **5** 章 総括 **175**

謝辞 **179**

第 1 章　序論

1-1 エネルギー資源探索の歴史

人類は誕生してからこれまでより利便性のよい生活、効率的な生活、人よりもよい生活を求めて発展してきた。そのために道具を使うようになり、住環境も立地がよい場所に移動するなどして継続的な努力を行ってきた。このような欲求を満たすエネルギーによって技術は磨かれ、さらに快適な生活を手にすることになった。この人類の歴史の中でも不連続的に大きな技術のブレークスルーとなったのが、18 世紀の産業革命である。この時に人類は蒸気を活用する技術(後の電気・動力を得る術)の基礎を得た。

このことによって人類は移動距離や仕事量において飛躍的な向上を手にした。このエネルギー・電力の需要増加傾向は現代社会にも継続的にかつ指数的な伸びで繋がっており、今では先進国においてインターネットを活用する生活が欠かせなくなってきていることからもエネルギー・電力需要は伸び続けて無くてはならないものになっている。しかしその反面、産業革命の利益を得た人とその他との格差が大きくなり、利益を得た人は他人・他民族の生活を奪ってまでも自分の生活水準を向上しようとする欲がさらに強くなっていった。結果として、戦争や差別など現在にも繋がっている一面があると推察される。

この社会の負の一面の根底要素の一つとして、生活環境維持のための原点である一次エネルギー・化石燃料の偏在がある。この資源を巡る争いを軽減・撲滅するためには電力に頼る生活を諦めるか、化石燃料に頼らない&偏在しない一次エネルギーに頼る手段に切り替える方法が世界中で求められている。

現世界を見渡すと IoT(Internet of Things)や人工知能、電気自動車の普及などから、これまで一次エネルギーに頼ってきた分野はより一層の電力依存になっている。さらに、これまでそれほど一次エネルギーに頼らなかった農業や水の管理に関しても中東・アフリカを中心に植物工場や淡水設備導入などで一次エネルギーを利用した効率化の流れが出てきている。よって、これからの人類の生活において電力に頼ることを世界中の人々が諦めるのは非現実的と思われる。

このような背景から、化石燃料に頼らないまたは偏在しない一次エネルギーに関しては世界中で議論されている。しかし、候補の一つである自然エネルギーを利用した太陽光や風力などは天候に左右されるエネルギー源であり、電気ケーブルの延線や変動を抑えるために蓄電池装備の追加などが必要となると現状の安価な電力とは未だ安定性や経済性で競争領域でないという課題がある。よって、自然エネルギーを積極的に取り入れている欧州でも自然エネルギー源が現時点では主エネルギーになっているとは言い難い。

このような中で CO_2 排出量抑制や化石燃料への依存度を下げるという命題もある現代では、CO_2 排出量の点で利点の大きい原子力分野も取り入れたベストミックスの一次エネルギーが現実的な将来像の一つと言われている。しかし、原子力分野は東日本大震災以降において非常に風当たりが強く、稼動時の安全性の確保の問題と使用後の超長期的な放射性物質

の処理の二つの問題を中心とした大きな課題が多い。そこで燃料資源が豊富で偏在リスクが無く、少ない環境負荷で安定した大規模供給が可能でかつ超長期的な管理を要する放射性廃棄物を発生しない点から核融合による発電設備が注目されている。

1-2　核融合反応・核融合発電

核融合反応とは、二つの原子核が原子核の間にはたらく引力(核力)が静電気的な反発力(クーロン力)に打ち勝って十分近づくと、一つに融合し新しい原子核が誕生する反応のことをいう。身近な例で言えば太陽で起こっている現象のことであり、核融合反応の質量欠損によって放出される莫大なエネルギーを利用し、発電を行う仕組みが核融合発電である。核融合反応を比較的起こしやすい原子核としては、水素同位体である重水素(D：デューテリウム)や三重水素(T: トリチウム)、ヘリウム(He)の同位体であるヘリウム-3(^{3}He)が挙げられる。上記で記載した核融合の反応式を以下に示す。

$$D+T \rightarrow {}^4He+n+17.8MeV \quad (1\text{-}1)$$
$$D+D \rightarrow {}^3He+n+3.27MeV \quad (1\text{-}2)$$
$$D+D \rightarrow T+p+4.03MeV \quad (1\text{-}3)$$
$$D+{}^3He \rightarrow {}^4He+p+18.3MeV \quad (1\text{-}4)$$

燃料の重水素は海水中に D_2O や HDO という形で存在し(海水の 0.015%)、海水から重水素を得ることが可能である。また、もう一つの燃料のトリチウムは海水中に微量に存在するとともに、リチウム(Li)に中性子を照射して下記の反応を起こすことで人工的に製造が出来る。

$$n+{}^6Li \rightarrow T+{}^4He+4.8MeV \quad (1\text{-}5)$$
$$n+{}^7Li \rightarrow T+{}^4He+n-2.5MeV \quad (1\text{-}6)$$

式(1-1)は D-T 反応とも呼ばれ、他反応との比較で言えば①反応断面積が大きい②比較的低エネルギーで反応を起こしやすいという利点がある。式(1-2)、式(1-3)は重水素同士を反応させる D-D 反応と呼ばれ、各反応はほぼ同確率で起こる。この反応はトリチウムが不要な反応であるが、反応率が低く、十分な核反応を得るためには 10 億℃程度の高温を達成しなければならないという課題がある。式(1-4)の反応は、反応温度は高いながら中性子が生成せず、D-D 反応よりは反応が起こりやすいという特徴がある。しかし、ヘリウム-3 が地球上にほぼ存在しないため(月に存在)、近い将来での実用は難しいとされている。

上記より、核融合反応の中では D-T 反応を利用した核融合発電が最も実現早いと考えられている。①燃料の重水素 D が海水中に大量に存在するということで資源量の不安が少ない点および資源偏在のリスクがないという点、②もう一つの燃料のトリチウムの親物質で

あるリチウムも海に多く存在するため資源として偏在化していない点、③核分裂で問題となっている高レベル放射性廃棄物が発生しない点(トリチウム半減期 12 年)、④核兵器に転用することが難しい点、⑤核分裂と違い反応が連鎖的に起きない点、⑥温室効果ガス CO_2 を反応中に排出しない点などから核融合炉は、実現するための研究を積極的に進めるべき分野である。

1-2-1 トリチウムの性質

トリチウムは水素同位体である。天然に存在する水の中でのトリチウム量はおよそ H 原子 10^{18} 個に対して T 原子 l 個の割合で存在する。また半減期は約 12 年で ^{3}He になる。その β 線の最大エネルギーは 18 keV 、平均エネルギーは 5.7 keV である。トリチウム発生源は、自然での核反応、核爆発実験、原子力発電所などが挙げられる。

$$HT + H_2O \leftrightarrow HTO + H_2 \tag{1-7}$$

上記の式(1-7)の反応平衡定数は 25℃で約 6 である[1]。したがって、常温の自然環境化ではトリチウム水生成の方向に進行することになる。そのため環境内では、同位体交換反応速度にもよるが、トリチウムの形態はトリチウム水の方向に偏っているので、必ずトリチウム水のことも考慮しなければならない。更なるポイントとしてトリチウムは水素同位体と同位体交換反応を起こす。その概略図を Fig.1-1 に示す。同位体交換反応 l は式(1-8)、同位体交換反応 2 は式(1-9)で表される反応である。

$$HT(gas\ phase) + (-OH)(surface) \Leftrightarrow H_2\ (gas\ phase) + (-OT)(surface) \tag{1-8}$$

$$HTO(gas\ phase) + (-OH)(surface) \Leftrightarrow H_2O\ (gas\ phase) + (-OT)(surface) \tag{1-9}$$

同位体交換反応 1 は温度依存性が大きく、ブランケット使用条件等の高温下では重要となるが、室温付近では無視できるレベルである。しかし同性体交換反応 2 については、室温でも容易に交換反応を起こしてしまう[2]。そのため核融合炉の中でも室温でトリチウムを扱う施設建屋の壁のトリチウムインベントリーを考える際には分子状のトリチウムのほかにトリチウム水の挙動が大変重要となってくる。

トリチウムは経口摂取によって人体内に取り込まれ、取り込まれたトリチウムは水素原子と同位体交換反応により体内で炭水化物、タンパク質、RNA や DNA を含む生物学的分子内の非交換部位に取り込まれる[3]。体液として急速にそして一様に分布するために放射線安全上大きな問題となる。DNA の二重螺旋は内部に含まれる H 原子の水素結合によって保たれているが、この DNA 内の H が同位体交換反応を起こしてトリチウムに置換されると、トリチウムは β 線を放出するため DNA に直接的に危害を与える恐れがある。さらにトリチウムが、^{3}He に壊変することにより全く違った遺伝子と変わりうる危険性も存在し、人体に

対して遺伝的に悪影響を与えることが懸念される。よって、トリチウム取り扱い施設においては、環境中へのトリチウムの漏洩を防ぐために最大限の対策・対策案の検証が必要である。

1-2-2 核融合燃料サイクル

核融合炉において核融合反応を継続的に維持するために、燃料成分である重水素(以下 D)、トリチウム(以下 T)などの燃料成分は核融合炉心でプラズマ状態にされる。燃料は所定の密度以上に燃料粒子を必要時間以上閉じこめることが必要となる。所定の密度・必要時間はローソン条件と呼ばれ、約 1 億℃で 10^{14} 個/cm^3 以上であることを示している。ローソン条件が比較的達成しやすいのが D-T 核融合炉であり、現在研究がもっとも多く取り組まれている。Fig.1-2 に D-T 核融念炉の燃料サイクル概略図を示す。核融合燃料サイクルは主に下記 2 つの構成である。

①プラズマからの排ガスより未反応の燃料を回収、精製して燃料の再利用を行うプラズマ燃料サイクル
②ブランケット内でトリチウム燃料を増殖し回収、精製後に燃料として使用するブランケット燃料サイクル

プラズマ内のトリチウムと重水素のうち、反応に結びつくのは数%であり、残りはトリチウムと重水素のままプラズマからヘリウムとともに排気される。排ガス中のトリチウム、重水素を回収・再利用することが重要であり、燃料サイクルのマスバランス把握のためにも燃料サイクル以外への透過、蓄積を推算する必要がある。このことによって、より効率的かつ安全な燃料サイクルを設けることが可能である。

1-3 核融合発電実現への課題

核融合研究で解決すべき問題はまだ多くあり次の課題は大きなポイントであると認識されている。

1. 高エネルギー状態のプラズマの長時間維持方法
2. 中性子の照射に耐えうる第一壁材料の確立
3. 蓄積量も含めたトリチウムの取扱および安全閉じ込め技術の確立

1-3-1 トリチウムの多重閉じ込め

下記条件の D-T 核融合炉を想定すると、約 400 g/day(約 1.47×10^{17} Bq)の水素同位体・トリチウムが核融合炉の炉心へ注入されると予想される[3]。

電力の出力: 1.0 GW

発電効率：33 %

トリチウムは炉内での配管などからのトリチウムの潜在的な透過・漏洩などの危険性があるため、D-T 核融合炉では、多重閉じ込め方式が考えられている[4]。概略図を Fig.1-3 に示す。一次系はトリチウムを内蔵する装置の事(ブランケットなど)を意味し、二次系は不活性ガス雰囲気で、トリチウムを内蔵する装置(一次系)から定常的に透過・漏洩してくるトリチウム回収を目的に設置したグローブボックスを備えた閉じこめ装置である。三次系は緊急浄化システムを備えた、大気雰囲気の建屋となっている。三次系装置の外側は大気環境と接触しており、地上階床面はコンクリート等の建屋を介して環境下の土壌と接していることになる。各閉じこめ系に各々トリチウム回収装置が取り付けられており、各々の系を除染することができるようになっている。

1-3-2 原子力施設・核融合炉の安全性

核融合炉トリチウム取扱施設や核分裂炉はコンクリート建屋で一般環境下と隔離を行っている(境界を敷いている)。建屋の側面・上面においてコンクリートの外側は大気であり、底面は土壌と接している。よって、万が一の事故を想定した場合、放射性物質であるトリチウムのコンクリート・大気・土壌中での挙動を把握することは事故のインパクトを予測・把握する上で非常に重要となってきている(トリチウムの挙動把握を正確に行わないと、適切な対応策も出来ない懸念が発生する) 。また、コンクリートと土壌は核分裂炉においても共通した建屋材料・環境材料であり、核分裂炉でも冷却水中のホウ素やリチウム、重水素の放射化によりトリチウムは生成される。福島の原子炉事故時において、地下水の放射性物質をいかに拡散抑制し、環境や人間への影響を最小限にするか考える際にトリチウム含めた放射性物質の土壌中の拡散挙動把握の重要性は再認識された。

そこで本研究では、核融合研究で解決すべき大きな問題のうちトリチウムの取扱および安全閉じ込め技術の問題を化学工学的観点から解決するため研究を行うこととした。その研究対象として最終閉じ込め系材料やホットセル材料に考えられているコンクリートおよびコンクリート床と接する対象物として存在している土壌に注目した。

コンクリートや土壌中のトリチウム挙動を化学工学的手法で解析し、挙動把握・予想するための基礎的な手法を提案し、核融合発電炉の開発に安全性の観点から寄与することを目指した。

参考文献

[1] 日本原子力学会:トリチウム研究専門委員会報告書"トリチウムとその性質と挙動" (1992).

[2] K. Hashimoto, M. Nishikawa, et al., “Tritium inventory in Li_2TiO_3 blanket”, Fusion Eng. Des, 61-62 (2002) 375-381.

[3] M. Nishikawa, Tritium in fusion reactor, KNS-AESJ Joint Summer School 2005, Part II (2005) 79-90 (page 4).

[4] 池上　英雄　他：”核融合研究・核融合炉工学”、名古屋大学出版会 (1995).

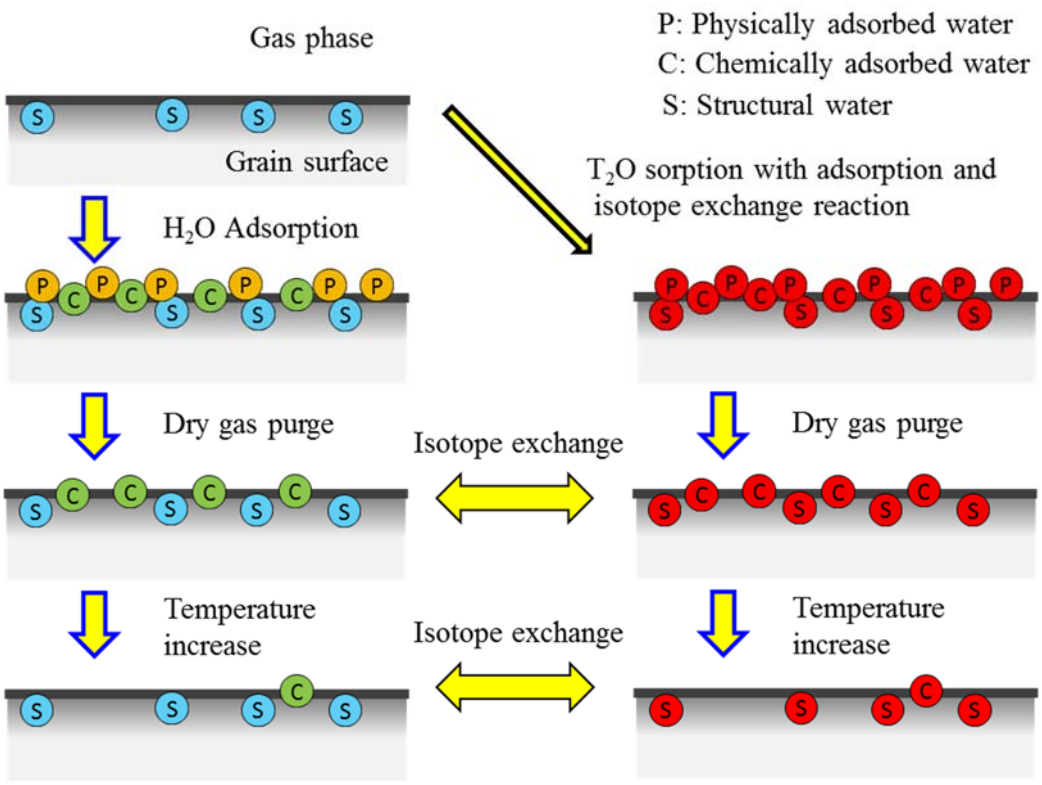


Fig.1-1 各種材料表面におけるトリチウム挙動

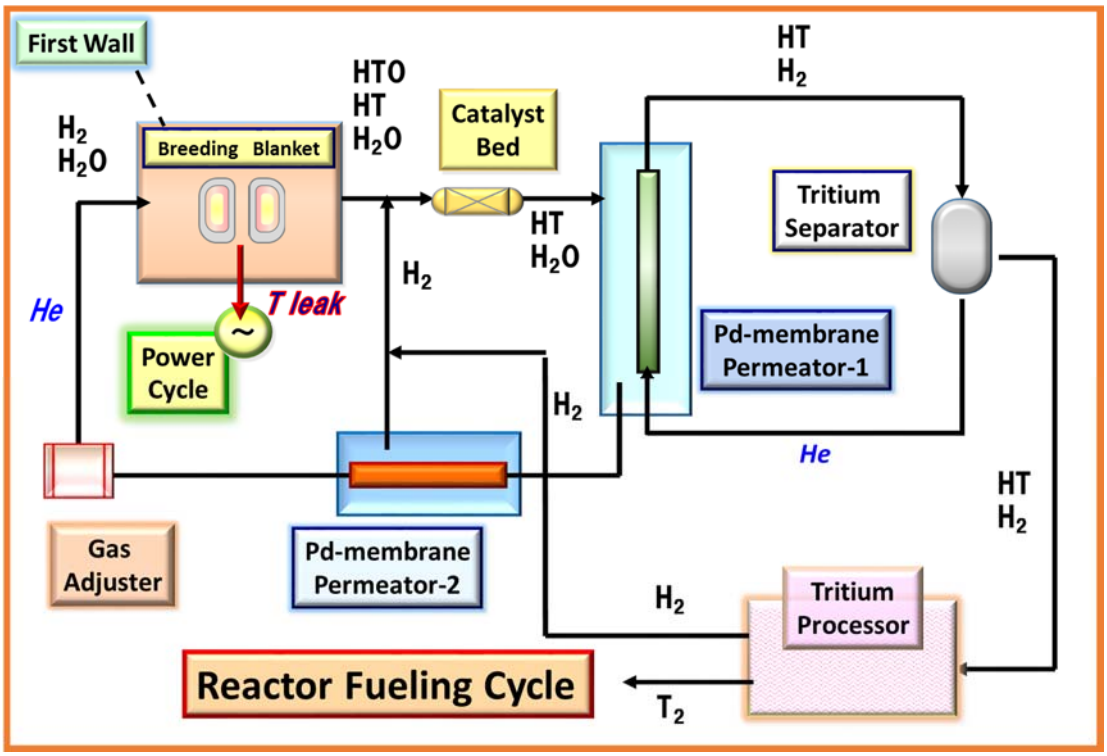


Fig.1-2 核融合炉燃料サイクル概念図

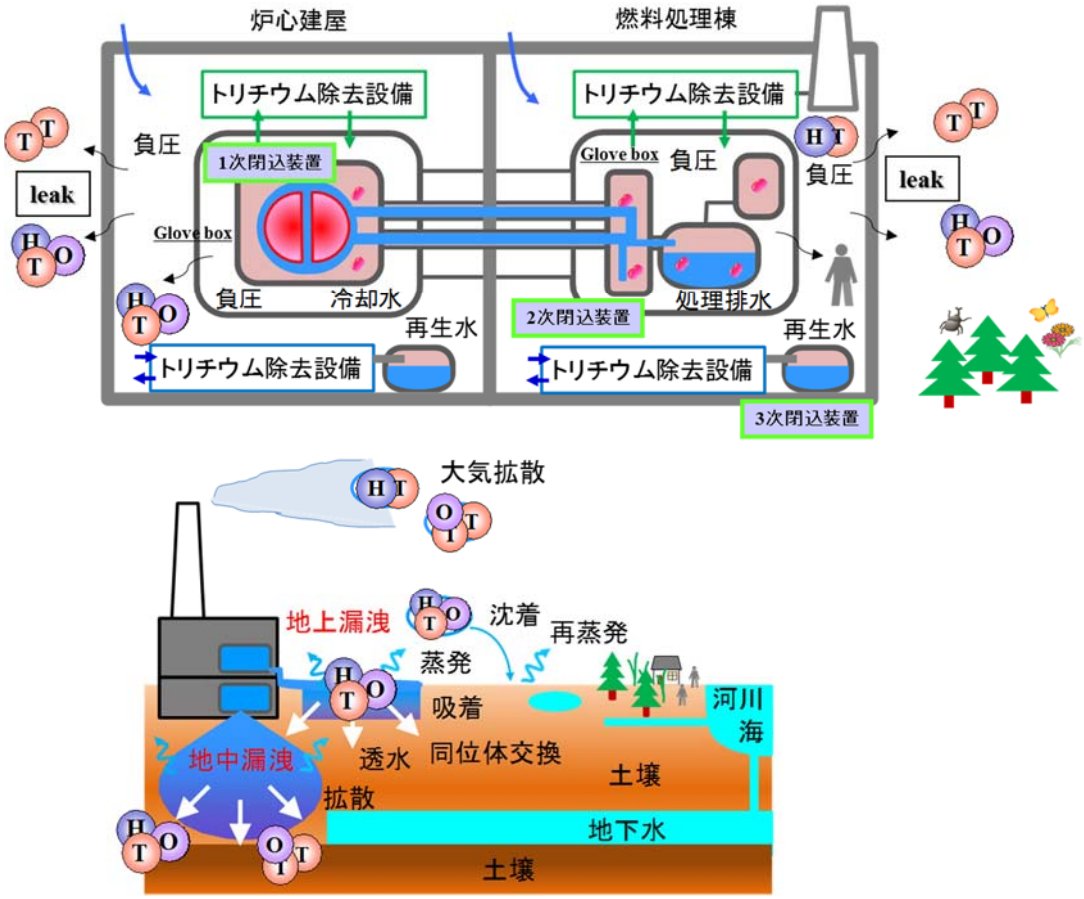


Fig.1-3 トリチウム取り扱い施設多重閉じ込め概念図

第 2 章　コンクリートにおけるトリチウム挙動解析

2-1 緒言

2-1-1 コンクリート材料中の放射性物質の移行挙動に関するこれまでの研究

コンクリートの強度などの基礎的な研究は、土木・建築分野を中心に、古くから研究が進められていた。一方で、透過や吸着などの物質移動現象に関わる物理化学的な研究は戦前から始まったものの[1,2]、放射性物質の移行挙動に関する研究は 1950 年代から徐々に研究報告が行われるようになった。

当初は核分裂炉を対象にラドンなどの放射性物質の研究が見られ[3]、放射性物質の廃棄問題が原子力分野で課題になるとコンクリート固化を目的とした研究の報告が始まっていった[4-9]。この報告の中には、トリチウムに関する論文もあるが[5-9]、核融合炉や大量トリチウム取扱施設で想定されるトリチウム移行挙動研究に活用するには、知見が相当不足していた。理由としてはコンクリート固化の研究では、実験条件が水溶液(液相)での実験・報告であり、本研究で対象とする核融合炉や大量トリチウム取扱施設でのトリチウムの存在条件(トリチウム水蒸気=気相)と相違があるためである。さらに過去の多くの報告は、トリチウムの移行挙動を拡散現象で総括的に定義しており、コンクリート表面でのトリチウム水蒸気の吸脱着現象やコンクリート中に多量に存在する水素とトリチウムとの同位体交換反応が考慮されていないため、例えば大気中の水分濃度のトリチウム挙動への影響などを正しく評価できない状況であった。HTO 水蒸気や HT ガスの移行挙動を対象とした研究は少なく[10-12]、コンクリート建屋の条件に近い環境(湿度:20~80 %)でのトリチウム挙動に関する報告 や、実際にトリチウムを含んだ水蒸気を用いた研究報告、砕いたセメント試料ではなく壁形状での実験報告等はほとんどない。

そこで本研究では、核融合炉や大量トリチウム取扱施設でのトリチウム移行現象の解明を目的として下記のステップで研究を進め、さらにコンクリート内でのトリチウムの移行挙動を予測できるような物質移動モデルの構築を試みた。

① トリチウムの透過に関する物理モデルを立てる(吸着、拡散、同位体交換反応、脱着)
② 各種実験により吸着や同位体交換反応などの基礎現象を定量化する(温度や水蒸気分圧、H/T 比などの違いを考慮した吸脱着係数、拡散係数、同位体交換反応定数など)
③ 実験により得られた各種物質移動パラメータを用いてトリチウム移行挙動の数値シミュレーションを実施する
④ 将来想定される核融合炉や大量トリチウム取扱施設でのトリチウム漏洩事故時のインパクトを検証する

2-1-2 コンクリートの特性

2-1-2-1 コンクリートの性質

ここでは研究対象の一つであるコンクリートの性質について述べる。コンクリートは、水、セメント、骨材からなる多孔質の水和物結晶体であり、種類としてはセメントに水を加えたのみの物質であるセメントペースト、セメントペーストに細骨材(φ5 mm 以下)を加えた物質(水+セメント+細骨材)をモルタル、モルタルに粗骨材(φ5 mm 以上)も加えて固めたコンクリートがある。コンクリートは、19 世紀以降その構造材としての優秀性と経済面の有効性から、多くの建造物に使用されている。原子力関連施設においては、放射線の遮蔽体としての役割も担う唯一無二の建屋材料となっている。

コンクリート中のセメント材(普通ポルトランドセメント)は、主成分が酸化カルシウム、二酸化ケイ素であり、Table 2-1 のような主要化合物、化合物組成となっている[13]。放射線の遮蔽を考えると、さらに下記のポイントを満たした材料が有効である。

・重量密度が大きい
・水分子が多い
・ホウ素原子を含む

実際に原子力関連施設において使用されているコンクリートは、重量密度をより高くするために、骨材として直径 6 mm 程度の鉄球が含まれている[14]。

本研究においては、コンクリートの基礎的な性質を決める要素となるセメントペーストと、12~16 mesh の細骨材を加えたモルタル、さらに粗骨材も加えたコンクリートを試料として用いた。セメントペーストでの実験データやデータ解析とモルタルやコンクリートの実験結果を比較することで今回の実験対象と違ったタイプ(セメント/水割合の違いなど)のコンクリート中のトリチウムの挙動も含めて解析していくことを目的とした。

2-1-2-2 セメント-水の反応

セメントに含まれる、Table 2-1 中の主要成分は各々で水と反応し水和物を形成する。セメントのそれら主要成分と水との化学反応式を Table 2-2 に示す。水和反応が進行し固化した後、セメント内部の水素原子は下記のような形で存在するとされている。

(1) 水分子の形で存在し、セメントの空隙内を比較的自由に移動し得る遊離水及びゲル水
(2) ケイ酸カルシウム水和物、アルミン酸水和物等の水素原子
(3) 水酸化カルシウムの水酸基の水素原子
(4) その他、結合に使われている水素原子

(1) の水分量の一部は、周辺環境の気相中水蒸気分圧に依存する。本研究では水蒸気圧によって可逆的に増減し、沸点以上(約 105℃)にセメント固化体を加熱することで消失するような上記(1)中の水を物理吸着水と呼んでいる[15]。また 105℃以上からの温度上昇によって脱

離される水を化学吸着水と総称した。内訳としては 250~300℃近辺まで加熱を行うと、(1)の残りの水分、及び(2) の水和物が脱離されると予想され、その後さらに昇温を続けると 400~700℃の間で(3)の水酸化カルシウムは分解されて、同じ昇温過程で(4)の一部も結合が外れると考えられる。また、試料を 900℃以上に昇温しても脱離されない水素については構造水として考えた。トリチウムは自らの吸脱着反応の他に、コンクリート中の H 原子(化学吸着水・構造水中の H 原子含む)との同位体交換反応を行う。Fig.2-1 (a), (b)にセメントペーストおよびモルタルの SEM 写真を示す。表面は複雑に入り組んだ多孔質体となっており、そのグレイン径はおよそ 2 - 10 μm であり、空隙の直径はおよそ 5 - 15 μm である。また、モルタルの SEM 写真では針状の物質が見られる。この針状の物質はエトリンガイト($3Ca \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)と呼ばれ、モルタルやコンクリートのように骨材が入ったときに見られる特有の三次元網目構造である。

一般的にコンクリートは十分な強度を確保するまでに養生期間と呼ばれる期間を 4 週間以上要する。この期間中はコンクリート内ではセメントと水との反応が進行し、セメント固化体内部の水分量及びセメント固化体試料の体積が変化する。Fig.2-2 に養生期間中におけるコンクリートの成分の経時変化を示す。また Fig.2-3 に実際に試料として用いたセメントペーストおよびモルタル(以下コンクリート材料と呼ぶ)の養生期間中におけるコンクリートの重量の経時変化を示した。水分はセメント成分と水和反応を起こし、また蒸発し徐々にその重量を減らしているが、この水分量の変化も養生期間が長くなると徐々に収束していき、最終的にはコンクリート材料質量は一定量となることが分かる。今回、実験に用いたコンクリート材料固化体は、全て水分蒸発による試料の質量変化が 0.1 %/month 未満になったものである。

2-1-2-3 コンクリート材料内部の水の分類

上記 2-1-2-2 に記載した本研究でのコンクリート材料中の水分の定義を下記に纏める。

物理吸着水: 水蒸気分圧の変化に対応する可逆的吸着反応によって捕捉され、吸着時と同じ温度で乾燥ガスをパージすることで脱着する吸着水である。ラングミュアー式によって記述される。

化学吸着水: 共有結合やイオン結合などにより温度的に不可逆な吸着反応により捕捉され、常温乾燥ガスによるパージでは残留するが、昇温を行うことにより脱着される吸着水である。

構造水　　: 結晶水等、材料と強く結合されているため脱着反応は生じず、同位体交換反応にのみ寄与する水である。900 ℃までの昇温によっても脱着されなかった水を示す。

これら 3 種類の水分量の総和が、試料内総水分量であり、下記の関係式で表される。

$$q_{total} = q_p + q_c + q_{str} \quad (2\text{-}1)$$

q_{total}	:試料内総水分量	[mol/g]
q_p	:物理吸着水量	[mol/g]
q_c	:化学吸着水量	[mol/g]
q_{str}	:構造水	[mol/g]

水(W)とセメント(C)の割合が 60(W/C=60*)のセメントペーストに関しては市川ら[16,17]の吸着実験により定量化がなされており、それぞれ以下の式で表すことができる。

$$q_{ad,p} = \frac{\{9.98\times10^{-8}\times P\times exp(21.4[kJ]/RT)\}}{\{1+3.79\times10^{-6}\times P\times exp(21.4[kJ]/RT)\}} \quad (2\text{-}2)$$

$$q_{ad,c} = \frac{\{3.31\times10^{-7}\times exp(52.5[kJ]/RT)\}}{\{1+4.54\times10^{-6}\times P\times exp(52.5[kJ]/RT)\}} \quad (2\text{-}3)$$

$$q_{ad,str} = 0.09 \quad (2\text{-}4)$$

$q_{ad,p}$	: 物理吸着水量	[g-H_2O/g]
$q_{ad,c}$	: 化学吸着水量	[g-H_2O/g]
q_{str}	: 構造水量	[g-H_2O/g]
P	: 大気中の水蒸気分圧	[Pa]
T	: 大気温度	[K]
R	: 気体定数	[kJ/mol/K]

*W/C とは、セメントペースト固化体を作成時に使用する水(water)とセメント(cement) の混合割合(water: cement) の百分率で表したものである。(W/C=60 なら water: cement=1:0.6 を示している) 上記式で表される通り、セメントペーストやコンクリートは非常に多くの水や水素化合物を有している事がこれまでの実験でも分かっている。

2-2 理論

2-2-1 コンクリートでの移行過程

多孔質セラミックス中をトリチウムが移行する場合、セラミックス内に吸着している水分や構造的に取り込まれている水素原子がトリチウム移行挙動に影響を与える重要な因子となる。コンクリートも多孔質セラミックスであり、コンクリート中の水分や水素原子がトリチウム移行挙動に影響を及ぼすと想定される。トリチウム水蒸気(HTO、T_2O)・トリチウムガス(HT、T_2)のコンクリートにおけるトリチウム透過モデル図を Fig.2-4 に示す。H_2、HT、T_2 及び H_2O、HTO、T_2O の各分子の移行過程を以下に記す。

(a) トリチウムガスおよび水素ガスの透過・・・拡散のみ
(b) 水蒸気の透過・・・コンクリート表面での吸脱着およびコンクリート内の拡散
(c) トリチウム水蒸気透過・・・コンクリート表面での吸脱着およびコンクリート内の拡散
　　コンクリート内に存在していた水との同位体交換反応

上記の考えによると、トリチウムはコンクリート中を拡散しつつ、一部はコンクリート内に捕捉される。トリチウムのコンクリート透過挙動を定量的に把握するためには、拡散速度や同位体交換容量、同位体交換反応速度等の物質移動パラメータを実験から求める必要がある。

2-2-2 水蒸気のコンクリート内拡散理論

水蒸気透過の律速がコンクリート内での水蒸気の拡散である場合、定常状態における一次元の拡散方程式は次式で表される。(移行過程-c)

$$\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\cdot\left(D_{H_2O}\cdot r\cdot\frac{\partial q_p}{\partial r}\right)=0 \qquad (2\text{-}5)$$

なお、拡散係数は次式のようにアレニウス型の式で表される。

$$D_{H_2O}=D_0\cdot exp(-E_D/RT) \qquad (2\text{-}6)$$

D_{H_2O} ：コンクリートにおける水蒸気の拡散係数 [m²/s]
E_D ：拡散の活性化エネルギー [kJ/mol]
q_p ：コンクリート表面に吸着している物理吸着水濃度 [mol/m³]
r ：拡散距離 [m]

ここでD_{H_2O}はコンクリート内では場所、濃度によらず一定とする。チューブ型試験体において、拡散現象は半径方向のみであると考えると、定常状態ではコンクリートでの半径方向のある点 r での水蒸気濃度 q は次式のようになる。

$$\frac{(q-q_1)}{(q_1-q_2)}=\frac{\ln(r/r_1)}{\ln(r_1/r_2)} \qquad (2\text{-}7)$$

r_1 ：コンクリート透過管の内径 [m]
r_2 ：コンクリート透過管の外径 [m]
q_1 ：透過一次側のコンクリート表面に吸着している物理吸着水濃度[mol/m³]
q_2 ：透過二次側のコンクリート表面に吸着している物理吸着水濃度[mol/m³]

2-7 式から、任意の位置 r における透過流束 Q は Fick の法則より下記の式で表される。

$$Q = -D_{H_2O} \cdot \left(\frac{dq}{dr}\right) = -D_{H_2O} \cdot \frac{(q_2 - q_1)}{\{r \cdot \ln(r_2/r_1)\}} \quad (2\text{-}8)$$

Q :水蒸気の透過流束 [mol/m^{2}s]

チューブ型試験体の厚みが薄い場合や、曲率が十分に大きい場合には代表半径として

$$r = \frac{(r_1 - r_2)}{\ln(r_1/r_2)} \quad (2\text{-}9)$$

を用いることで、透過流束は下記のように表される。

$$Q = D_{H_2O} \cdot (q_2 - q_1)/\Delta r \quad (2\text{-}10)$$

Δr :コンクリート厚み$(= r_1 - r_2)$ [m]

ここでコンクリート表面での吸着量 q_1 及び q_2 に対して、市川らによって求められたセメントペースト(W/C=60) における物理吸着水量の(2-2)式を用いると、透過流束 Q は水蒸気分圧を因子とした下記式で表されるようになる。

$$Q = \frac{D_{H_2O}}{\Delta r}\left\{\frac{9.98\times10^{-8}\times P_2 \cdot exp(21.4[kJ]/RT)}{\langle 1+3.79\times10^{-6}\times P_2 \cdot exp(21.4[kJ]/RT)\rangle} - \frac{9.98\times10^{-8}\times P_1 \cdot exp(21.4[kJ]/RT)}{\langle 1+3.79\times10^{-6}\times P_1 \cdot exp(21.4[kJ]/RT)\rangle}\right\} \quad (2\text{-}11)$$

P_1 :透過一次側の水蒸気分圧 [Pa]

P_2 :透過二次側の水蒸気分圧 [Pa]

2-2-3 水素・トリチウムガスのコンクリート透過理論

水素およびトリチウムガスの透過現象は、上記で記載した水蒸気透過と同様の理論で考えることができる。水素分子のコンクリートへの吸着、溶解は無視小であることやコンクリート表面での水素の酸化反応率(水素を水蒸気に変換する触媒作用)が 1%程度である[18]こと、透過速度が非常に速く同位体交換反応を考慮しなくてもいい領域であることが挙げられる。この点を考慮すると水素-トリチウムガスの拡散の Driving Force は一次側及び二次側のコンクリート表面における水素分圧差となり、(2-10) 式を以下のように表すことができる。(移行過程-a)

$$Q = D_{H_2}(q_2 - q_1/\Delta r) = D_{H_2}\left(\frac{P_{H_2,2}/RT - P_{H_2,1}/RT}{\Delta r}\right) = D_{H_2}\left(\frac{P_{H_2,2} - P_{H_2,1}}{\Delta r RT}\right) \quad (2\text{-}12)$$

$P_{H_2,1}$:透過一次側の水素分圧 [Pa]
$P_{H_2,2}$:透過二次側の水素分圧 [Pa]

W/C=60 のセメントペーストでは水蒸気および水素の拡散係数は、佐竹ら[19]の実験で検証され、以下の式で纏められる。

$$D_{H_2O} = 1.83 \times 10^{-8}\exp(-12.4 \times 10^3/RT) \quad [m^2/s] \quad (2\text{-}13)$$
$$D_{H_2} = 1.63 \times 10^{-5}\exp(-4.55 \times 10^3/RT) \quad [m^2/s] \quad (2\text{-}14)$$

2-2-4 トリチウム水蒸気のコンクリート透過理論

水蒸気状態のトリチウムまたは重水の移行現象を考える上では吸着、拡散に加えて起こる同位体交換反応を考慮する必要がある。コンクリートは水和物から形成されている事もあり、多量の水素原子を含んでおり、同位体交換反応はコンクリート固相内部で多く起こると考えられる。同位体交換反応の Driving Force となるのは、コンクリート内と透過する水蒸気の間での物理吸着水及び化学吸着水、構造水の水素原子 H とトリチウム原子 T の比の差によるものである。これを H/T 比と呼ぶことにする。コンクリート中の H/T 比は、接している気相中の H/T 比と同等になろうとする力が働く。気固相間のコンクリート表面での物理吸着水、化学吸着水及び構造水の物質収支式は下記のように表される。また、透過モデル図として示した Fig.2-4 や下記の式中では、トリチウム水の表記に関して HTO として存在するトリチウムも含め T_2O に換算して、金属表面やリチウムセラミックス材料表面を対象とした先行研究で用いられている[20,21] T_2O のみでの表記とした。

l. 物理吸着水として吸着する軽水(H_2O)

$$\frac{\partial q_{H_2O,P}}{\partial t} = K_{F,ad} \cdot a \cdot X_1 \cdot \left(C_{H_2O} + C_{T_2O} - C^*{}_{H_2O+T_2O,P}\right) \quad (2\text{-}15)$$

2. 物理吸着水として吸着するトリチウム水(T_2O)

$$\frac{\partial q_{T_2O,P}}{\partial t} = K_{F,ad} \cdot a \cdot X_2 \cdot \left(C_{H_2O} + C_{T_2O} - C^*{}_{H_2O+T_2O,P}\right) \quad (2\text{-}16)$$

3. 化学吸着水として吸着する軽水(H_2O)

$$\frac{\partial q_{H_2O,C}}{\partial t} = K_{F,ad} \cdot a \cdot X_1 \cdot \left(C_{H_2O} + C_{T_2O} - C^*{}_{H_2O+T_2O,C}\right) \quad (2\text{-}17)$$

4. 化学吸着水として吸着するトリチウム水(T_2O)

$$\frac{\partial q_{T_2O,C}}{\partial t} = K_{F,ad} \cdot a \cdot X_2 \cdot \left(C_{H_2O} + C_{T_2O} - C^*{}_{H_2O+T_2O,C}\right) \quad (2\text{-}18)$$

ここで、X_1, X_2 は下記の通りである。

$C_{H_2O} + C_{T_2O} - C^*{}_{H_2O+T_2O} \geq 0$のとき

$$X_1 = \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O}+C_{T_2O}}\ , \qquad X_2 = \frac{C_{T_2O}}{C_{H_2O}+C_{T_2O}} \tag{2-19}$$

$C_{H_2O} + C_{T_2O} - C^*{}_{H_2O+T_2O} \leq 0$のとき

$$X_1 = \frac{q_{H_2O}}{q_{H_2O}+q_{T_2O}}\ , \qquad X_2 = \frac{q_{T_2O}}{q_{H_2O}+q_{T_2O}} \tag{2-20}$$

a	: 比表面積	[m²/m³]
C	: 気相濃度	[mol/m³]
C^*	: 材料表面の物理吸着水に平衡な気相中水分濃度	[mol/m³]
$K_{F,ad}$	: 吸着に関する総括物質移動係数	[m/s]

添え字 p: 物理吸着、c: 化学吸着、s : 構造水

次にコンクリート材固相での物理吸着水、化学吸着水及び構造水の物質収支式は下記で記す。ここでD_{T_2O}はトリチウム水蒸気が水蒸気(H_2O)の挙動とは干渉せず移行挙動がなされているとして示したものであり、実質の値は$D_{T_2O} = D_{H_2O}$である。

1. 物理吸着水として存在する軽水(H_2O)

$$\frac{\partial q_{H_2O,P}}{\partial \mathrm{t}} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{H_2O} \cdot \frac{\partial q_{H_2O,P}}{\partial \mathrm{x}}\right) - \frac{\partial q_{H_2O,C}}{\partial \mathrm{t}} - \frac{\partial q_{H_2O,S}}{\partial \mathrm{t}} \tag{2-21}$$

2. 物理吸着水として存在するトリチウム水(T_2O)

$$\frac{\partial q_{T_2O,P}}{\partial \mathrm{t}} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{T_2O} \cdot \frac{\partial q_{T_2O,P}}{\partial \mathrm{x}}\right) - \frac{\partial q_{T_2O,C}}{\partial \mathrm{t}} - \frac{\partial q_{T_2O,S}}{\partial \mathrm{t}} \tag{2-22}$$

3. 化学吸着水として存在する軽水(H_2O)

$$\frac{\partial q_{H_2O,C}}{\partial \mathrm{t}} = K_{F,ex} \cdot a \cdot \left(q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}\right) \cdot \left\{\frac{q_{H_2O,P}}{q_{H_2O,P}+q_{T_2O,P}} - \frac{q_{H_2O,C}}{q_{H_2O,C}+q_{T_2O,C}}\right\} \tag{2-23}$$

4. 化学吸着水として存在するトリチウム水(T_2O)

$$\frac{\partial q_{T_2O,C}}{\partial \mathrm{t}} = K_{F,ex} \cdot a \cdot \left(q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}\right) \cdot \left\{\frac{q_{T_2O,P}}{q_{H_2O,P}+q_{T_2O,P}} - \frac{q_{T_2O,C}}{q_{H_2O,C}+q_{T_2O,C}}\right\} \tag{2-24}$$

5. 構造水として存在する軽水(H_2O)

$$\frac{\partial q_{H_2O,S}}{\partial \mathrm{t}} = K_{F,ex} \cdot a \cdot \left(q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}\right) \cdot \left\{\frac{q_{H_2O,P}}{q_{H_2O,P}+q_{T_2O,P}} - \frac{q_{H_2O,S}}{q_{H_2O,S}+q_{T_2O,S}}\right\} \tag{2-25}$$

6. 構造水として存在するトリチウム水(T_2O)

$$\frac{\partial q_{T_2O,S}}{\partial \mathrm{t}} = K_{F,ex} \cdot a \cdot \left(q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}\right) \cdot \left\{\frac{q_{T_2O,P}}{q_{H_2O,P}+q_{T_2O,P}} - \frac{q_{T_2O,S}}{q_{H_2O,S}+q_{T_2O,S}}\right\} \tag{2-26}$$

$K_{F,ex}$: 同位体交換反応に関する総括物質移動係数 [m/s]

D_{T_2O} : トリチウム水のコンクリート材における拡散係数 [m^2/s]

また、気相におけるトリチウム水と水蒸気の物質収支式は下記で示される。

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial \mathrm{t}} + u \cdot \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial \mathrm{z}} + \frac{A}{V_g} \cdot Q_{H_2O} = 0 \tag{2-27}$$

$$\frac{\partial C_{T_2O}}{\partial \mathrm{t}} + u \cdot \frac{\partial C_{T_2O}}{\partial \mathrm{z}} + \frac{A}{V_g} \cdot Q_{T_2O} = 0 \tag{2-28}$$

U : 空塔速度 [m/s]

z : 透過軸方向長さ [m]

A : 有効透過面積 [m^2]

V_g : 流路体積 [m^3]

Q_{T_2O} :気固相間の物質移動流束 [mol/m^2s]

セメントペースト(W/C=60) 材では、市川や佐竹[17,19]によって水蒸気の吸着式や吸着に関する総括物質移動係数、水蒸気および水素の拡散係数、同位体交換反応を解析する実験、トリチウム雰囲気曝露実験が行われてきた。また、モルタルにおいては本島[22]によって水蒸気の吸着現象や拡散現象、同位体交換反応現象の特定が進められてきた。

本研究では、セメントペーストにおいて同位体交換反応に関する総括物質移動係数の追加データを補完することで数値見直しを実施したとともに、セメントペースト壁が仮に核融合施設の建屋となった場合のトリチウム透過シミュレーションと汚染後の除染対策検討を行った。また、モルタルにおいては Fig.2-5 に以前行った曝露期間と同位体交換容量の関係を示す。砕いたような小さい試料では 30 日で同位体交換容量が飽和を迎えることを確認しているが、日本原子力研究開発機構で実施した実験と九州大学で実施した実験とで得られたトリチウムの同位体交換容量の値が異なっている点もあったため、基礎実験の追加により同位体交換容量の検証を行った。

モルタル材よりも骨材粒子が粗いものを使用したコンクリートに関しては、日本原子力研究開発機構と清水建設(株)の協力の元でトリチウム曝露実験を行った。さらに、これまでに得たセメントペーストに関する物質移動パラメータを用いてコンクリート中のトリチウム挙動を検証した。

2-3 実験方法

2-3-1　セメントペースト試料、モルタル試料の作成

セメントペーストおよびモルタル試料として使用した材料・作成方法などを下記に述べる。また、試料作成時は可能な範囲で JIS A 1138 の作成手順に則って作成した。

(1) 材料

・セメントペースト: ①普通ポルトランドセメント②純水の混合(混和剤未使用)。

・モルタル: 上記セメントペーストに、十分洗浄し塩分を除去した骨材を追加(骨材: 福岡・香椎浜で採取。32 mesh 以下の砂を使用。

・コンクリート(粗骨材): Table 2-3(a), (b)参照(トリチウム曝露実験に使用)。

(2) 材料の混合比

重量基準で水-セメント比が 100: 60 となるように調整、その後約 120 分間攪拌

(モルタルの場合: セメント比率中の砂-セメント比が 2:1 になるように調整)

(3) 養生

上述(2)で作成したコンクリート材をプラスチック製試験管(内径 13 mm) に流し込み、直後にその重量を測定した(空の試験管重量は測定済)。その後、大気圧雰囲気にて静置して水分蒸発による試料の質量変化が 0.1 %/month 未満になるまで養生。試料中に含まれる水分量＝試料作成時の導入した水分量 - 減少水分量とした。水分の蒸発率を計測した結果として、作成後 1 年以上経過した試験体を使用していることになった。

吸着実験試験体：粉体試料。養生後試料を粉砕し、ふるい分けで 12-16 mesh の試料

透過実験試験体：チューブ管型試料。養生後の試料を旋盤でチューブ管型に加工。

チューブ管型モルタル試料は Fig.2-6 に画像で添付した。各実験と試料の関係は Table 2-4 に示す。

2-3-2　セメントペーストおよびモルタルにおける水蒸気吸着実験

本実験では、セメントペースト粒子およびモルタル粒子への水蒸気吸着量の定量および水蒸気吸着に関する総括物質移動係数の定量を目的とする。

セメント粒子を充填した実験体を用いて様々な水蒸気圧・温度などで吸着実験を行い、結果として得られた吸着破過曲線を用いて吸着に関する総括物質移動係数 $K_{F,ad}$ を定量する実験を行った。すべての実験に水/セメント比 0.6 で混合して 3 ヶ月程度養生した普通ポルトランドセメントペーストを使用した。 実験体としては 12-16 メッシュのセメント粒子を 0.5 g 分用意して直径 8 mm の石英管に充填し、試料床の高さを 13 mm とした。水吸着実験装置の模式図を Fig.2-7 に示す。セメント実験体に N_2 ガスを通して実験体を乾燥してセメント実験体出口の水蒸気が 1 Pa 未満になった後、H_2O/ N_2 ガスを 400 cc/min の流量でセメント実験体に導入した。40 Pa から 1000 Pa の領域で水蒸気分圧を変動させて水蒸気吸着実験を行っ

た。まず定常の蒸気圧をセメント層に供給・維持するために H_2/ N_2 ガスを 573 K に加熱保持された CuO 充填層に通過させ、酸化反応により H_2O/ N_2 ガスに変える装置群とした。水蒸気導入後の出口ガス中の水蒸気濃度の変化は、セメント実験体上の水蒸気の吸着が平衡状態になるまで、湿度計によって経時的に測定した。セメント粒子サンプルについての他の実験データを Table 2-5 に示す。モルタル試料においても同様な実験を実施した。

2-3-3 モルタルにおける水蒸気透過実験

本実験では、モルタル中での水蒸気拡散係数の定量を目的とする。

コンクリート材中のトリチウム移行挙動を把握する上で水蒸気拡散速度の定量は重要である。佐竹らにより、セメントペーストによる水蒸気拡散係数の定量は実施されている[17]。そこで、セメントペーストに骨材として砂を添加したモルタルを試料として、水蒸気拡散係数を定量するための透過実験を実施した。

水蒸気透過実験装置の概略図を Fig.2-8 に示す。実験毎に異なった濃度の H_2/Ar ガスを用い、一定流量(400 cc/min)で実験した。試料ガスは、氷水で 0℃付近に冷やした吸着材充填塔に通して不純物水蒸気を除去した後、CuO 充填塔に流通させ、酸化反応を利用して、H_2/Ar ガスを H_2O/Ar に転換し、目的の水分濃度でコンクリート材試験体に導入した。コンクリート材透過試験部は 2 重管構造となっており、内側はモルタルチューブ試料管、外側は石英管で、内管側を H_2O/Ar ガスが通る実験装置となっている。試験体部の写真を Fig.2-9 に示す。シリコン充填剤でモルタル試料と銅配管とを接合、固定する仕組みを採用した。反応管は恒温槽内に設置し、試験体内で温度差のないよう構成した。試験体を出た試料ガスはオンライン水分計に流通させ、内管側の水蒸気濃度および透過した外管側水蒸気濃度をそれぞれ測定できるように設計した。また、試料ガスの反応管入口濃度も測定できるよう試験体バイパスラインを設けた。

実験温度で試験体を十分乾燥後、透過一次側の流路に H_2/Ar ガスを、二次側の流路に Ar ガスを流通させた。350℃に昇温した CuO 充填塔に試料ガス(H_2/Ar ガス)を流通させ H_2O を生成し、試験体バイパスの経路で反応管入口水分濃度を測定した。その後、流路を切り替え、モルタル試料管一次側及び二次側経路に試料ガスを流通して 30 分おきに一次側出口からの経路と二次側出口からの経路で切り替え、両側の経路での試料反応管出口での水蒸気濃度を経時測定した。出口水蒸気濃度変化が定常に達するまでこの作業を実施した。上記実験方法を様々な水素分圧の試料ガスを用いて、試験体の各設定温度も変化させて実施した。

2-3-4 セメントペーストおよびモルタルにおける重水蒸気透過実験

本実験では、セメントペーストおよびモルタル中の水素同位体交換容量の定量および水素同位体交換反応に関する総括物質移動係数の定量を目的とする。

セメントペーストあるいはモルタルで 2-3-3 項で示した実験装置を用いて、試験体内を内管側から外管側へ通過する軽・重水蒸気の透過実験を実施した。Fig.2-8 に示す透過実験装

置を用いた。 透過部は二重管構造で、石英管(外側)と試験体(内側)で構成され、2-3-3 項同様に試験体の外径 13 mm、内径 6 mm、長さは 40 mm である。乾燥 He ガスを用いて、各流路(内管側、外管側)の出口の水蒸気分圧が 4 Pa 以下になるまで試験体を乾燥させた。その後、吸着実験と同様に D_2/ He を CuO 充填塔で D_2O/He ガスに転換し、試験体の内側経路に流通させた。試験体の外側には、乾燥 He ガスを流通させ、内側から透過してき水蒸気濃度の経時変化を測定した。H_2O、HDO および D_2O の合計の濃度は湿度計で測定した。HDO および D_2O の濃度は、H_2 との同位体交換反応を利用して測定した。Fig.2-10 に触媒装置概略図を示す。出口ガスと高濃度の H_2/He ガスを 473 K で Pd-テフロン触媒充填塔に通すことによって、HDO および D_2O を D_2, HD と H_2 に変換した。触媒塔出口ガスをサンプリングし、D_2 および HD 濃度を、液体窒素温度の低温ガスクロマトグラフで分離測定した。実験は、試験体を通過する重水蒸気濃度が定常になるまで続けた。試験体のサイズ、物性等を Table 2-6 に示す。

2-3-5 モルタルにおける軽・重水素透過実験

本実験では、モルタル中の軽水素拡散係数および重水素拡散係数の定量を目的とする。

軽・重水素透過実験は水蒸気透過実験同様 Fig.2-8 に示す装置を用いた。試験体の外径は 13 mm、内径 6 mm は、長さは 40 mm である。この実験では、2-3-3 項で作られたモルタルのチューブ管型試験体を使用した。所定の温度で乾燥 Ar ガスを用いて試験体を乾燥させた後、所定の温度で H_2 / Ar ガスおよび Ar ガスを試験体の内側および外側にそれぞれ導入した。水蒸気を内側または外側のみに流通させる条件、両側に流通させる条件でも実験を行なった。これは、試料ガスに含ませる水蒸気の濃度も実験パラメータとして変化させて、水蒸気分圧がモルタル壁を通る水素の透過速度に及ぼす影響を評価するためである。低湿度の試料ガスを得るためには、CuO 充填塔を用いた。高湿度の試料ガスを得るためには、恒温の水バブラーを用い、バブラー温度での飽和水蒸気圧に相当する水蒸気も試料ガスに添加させた。モルタル試験体の両側の流路出口における水素濃度はガスクロマトグラフを用いて測定した。ガス流体中の湿度の変化はオンラインの湿度計を使用して測定した。また、重水素ガスを用いた透過実験を行い、拡散係数の同位体効果を調べた。

2-3-6 トリチウム雰囲気曝露実験

セメントペースト、モルタル、コンクリート試料へのトリチウム雰囲気曝露実験は、日本原子力研究開発機構(現 量子科学技術研究開発機構)の TPL(Tritium Process Laboratory)と清水建設(株)との協力研究の下で実施した。

2-3-6-1 コンクリート材料

実験に使用した円柱状のコンクリート材料の試料は、重量比で水対セメント比（W/C=60）が 0.6 の普通ポルトランドセメントを用いて作成した。コンクリート試験体を型枠に流し込

んで作成した後、すべての試験片を実験前に 20.5℃で 1 ヶ月以上養生させた。小型試料はセメントペーストおよびモルタルであり、サイズは直径 13 mm、長さ 55 - 100 mm とした。粗骨材が入ったコンクリートを試料として比較するため大型試料をセメントペースト、モルタル、コンクリートそれぞれ作成した。サイズは直径 100 mm、長さ 100 mm とした。試料の化合物割合は Table 2-1 (a), (b)に示す。

2-3-6-2 トリチウム全面曝露実験

本実験では、トリチウムを用いてセメントペーストおよびモルタルにおける水素同位体交換容量を定量することを目的とする。

実験の流れを Fig.2-11 に示す。直径 13 mm、長さ 10 mm のセメントペーストまたはモルタルの試験体を数週間トリチウム水蒸気に曝露した。また、この研究でコンクリート材料試料作成に使用したモルタル用の砂粒子自体もトリチウム水蒸気に曝露した。なお、砂粒子の形状はほぼ球形であった。曝露雰囲気中のトリチウム水蒸気濃度は 410 Bq/cm^3 であり、水蒸気(H_2O)の分圧は 950.1 Pa であった。このトリチウム水蒸気の T/H 比は計算から 7.55×10^5 となった。所定の時間曝露後、試料を純水に浸漬し、不定期に水をサンプリングしてトリチウム濃度を液体シンチレーションカウンター（LSC : Aloka、LSC-5100, 以下全て同じ装置を使用）で測定した。シンチレーターカクテルには Parkinelmer 社製 Emulsifie-Safe を使用した。トリチウム濃度が定常に達した時、試料に捕捉されていたトリチウムの大部分が水に移行したと見なして、水中のトリチウム総量を試料に捕捉されたトリチウム量とした。

2-3-6-3 小型試料でのトリチウム端面曝露実験

本実験では、セメントペースト中の深さ方向のトリチウム濃度分布から、①トリチウムの移行速度を各コンクリート材で比較・定量化する②これまでの実験で得られた定数・係数がトリチウム曝露実験で活用できるかの確認を目的としている。試験体は円柱型のセメントペーストおよびモルタルで作成されており、実験の流れは Fig.2-11 に示している。試験体の一方の端面のみをトリチウム水蒸気に曝露させ、その他の面は防水塗料およびテフロンテープでシールし、トリチウムに曝されないようにした。トリチウム水蒸気の濃度は 407 Bq /cm^3 であり、水蒸気(H_2O)の分圧は 950.1 Pa であった。室温でトリチウム水蒸気に所定時間コンクリート試験体を曝露した後、防水塗料とテフロンテープを試験片から除去した。そして、試料体を円柱の軸方向に約 1 cm の長さで数枚切り出した。各試料片を純水に浸漬して、以降は全面曝露実験と同様に液体シンチレーションカウンターを用いて各切断試料中に捕捉されていたトリチウム量を測定した。

2-3-6-4 大型試料でのトリチウム端面曝露実験

本実験では、コンクリート中の深さ方向のトリチウム分布を調べ、これまでの実験で得られた物質移動パラメータがコンクリートに対して適用できるか検証することを目的とする。

実験の流れは Fig.2-11 に示す。トリチウム水蒸気に試験体の一方の端面のみをトリチウム水蒸気に曝露させ、その他の面はエポキシ塗料で塗装し、トリチウムに曝されないようにした。トリチウム水蒸気濃度は 740-1,110 Bq/cm^3 であり、水蒸気(H_2O)分圧は数週間ほぼ一定で 1,000 Pa であった。室温変動範囲は 288-298 K であった。大型試験体の中心部を、専用のドリルで、直径 33 mm、長さ 100 mm にコア抜きした。試験体のトリチウム濃度分布は、小型試料と同じ手順を用いて測定した。切り取った各試験片の厚さは約 15 mm であった。

2-3-6-5 モルタルからのトリチウム放出実験

Fig.2-12 に実験装置概要を表す。本実験は九州大学箱崎キャンパスのトリチウム実験室で行われた。モルタルの粉体を試料として用いた。次にトリチウム曝露条件を示す。

- 曝露雰囲気中のトリチウム水蒸気濃度：27.3 μCi/cc＝1.01 x 10^6 Bq/cm^3
- 曝露雰囲気中の水蒸気濃度：約 1,312 Pa

上記条件でのトリチウム捕捉濃度が平衡になるまで曝露を続けた。なお、予備実験でトリチウム吸着の経時変化を測定し、平衡になった事を事前確認した。その後、試料を取り出して石英管に充填し、乾燥ガス(N_2 ガス)と昇温用電気炉付きの経路に接続した。試験体の出口に、水バブラーを設置し、試験体から昇温により放出されるトリチウム水蒸気は、水との同位体交換反応によってバブラー内に捕集した。

まず室温(11℃)状態のブランク実験を行ってシステム効果[23]をあらかじめ評価した。その後、乾燥ガスを試料に流通させ、試料に吸着する物理吸着水を取り除いた。このときにバブラー内にトリチウムが計測されれば物理吸着水に入っていたトリチウムと特定される。一時間毎にバブラー内のトリチウム濃度を測定していき、トリチウム濃度が変化しなくなった時点で、試料を電気炉で 800℃まで段階的に昇温させた(実験の都合上、化学吸着水の上限 900℃まで昇温不可であった)。この際のバブラー内のトリチウム量は化学吸着水中のトリチウムの脱着によるものと特定されることになる。次に 800℃を維持してバブラー内トリチウム濃度の変化が無くなった時点で、室温に戻してから水蒸気ガスに切り替える作業を行った。ここで検出されたトリチウム濃度は構造水中にあったトリチウムと特定される。トリチウム濃度がこの状態を維持しても変化しなくなった時点で加熱を終了した。また、念のため純水を入れたバイアルに実験後の試料を浸し、バイアル内のトリチウム濃度上昇がないことを確認した。トリチウム濃度測定には、液体シンチレーションカウンターを用いた。測定手順は 2-3-6-2 項～2-3-6-4 項のトリチウム雰囲気曝露実験と同様な方法で実施した。

2-4 実験結果・解析および考察

2-4-1 セメントペーストにおける水蒸気吸着実験結果および解析結果

セメントペースト中の物理吸着水量、化学吸着水量、構造水量および温度・圧力に依存した吸着特性は高田らによって研究されている[17]。今回は吸着特性を用いて吸着の総括物質移動容量係数を求めた。Fig.2-14 は、抜粋としてセメント粒子の充填層を用いた実験で得られた 40 Pa・H_2O 蒸気の破過曲線を示す。物理現象から考察された式(2-15)、(2-19)、(2-20)および(2-27)を適用した計算式の曲線を実験データを示した図に追加すると、吸着の総括物質移動容量係数$K_{F,ad} \cdot a$の全体の 25.0 s^{-1} の値が、 実験データに良好な一致を得た。

$$K_{F,ad} a = 25.0 \qquad [s^{-1}] \qquad (2\text{-}31)$$

吸着の総括物質移動容量係数$K_{F,ad} \cdot a$の値は、他の水蒸気条件にも適用される。 セメントペーストの粒度は、Fig.2-1(a), (b)に示す走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて測定し、比表面積 a(m^{-1})は、

$$a = 1.91 \times 10^5 \qquad [m^{-1}] \qquad (2\text{-}32)$$

したがって、$K_{F,ad}$は以下の値で与えられる。

$$K_{F,ad} = 1.31 \times 10^{-4} \qquad [m/s] \qquad (2\text{-}33)$$

2-4-2 モルタルにおける水蒸気吸着実験結果および解析結果

モルタル試料で実施した水蒸気吸着実験結果を Fig.2-15 で試料出口水分濃度の経時的な変化という形で示す。モルタル試料での Total の水分吸着量としては供給した水蒸気濃度に対して試料出口の経時変化の差を計算し、その積分値を使用した。モルタル試料の吸着等温線を Fig.2-16 に示す。モルタル試料での水蒸気吸着の挙動は一般的に広く用いられている吸着式のひとつである Langmuir 式(有限な数 N の吸着サイトに吸着質分子と結合)で示せることが分かった。よってセメントペースト試料と同様な挙動と推察され、モルタル試料表面への水分吸着としてはある水蒸気濃度までは単分子吸着であり、それ以上の高濃度水蒸気領域では 3 分子の層厚のような多分子層吸着(BET 吸着)していると考えられる。また実験結果から求めた飽和吸着量は約 0.017 g/g-mortar であった。

セメントペースト (W/C=60) の飽和吸着量(約 0.035 g/g-cement)と比較すると、モルタルではセメントペーストの約 50 %の吸着量であった。

化学吸着量を求めるために実施した経時的な昇温実験により試料から放出した水蒸気濃度の結果を Fig.2-17 に示す。昇温方法は 20℃から 50℃/min で 900℃まで昇温させた。また

各昇温温度で放出した水蒸気量を積算して求めた化学吸着水量を Fig.2-18 に示す。昇温実験結果(Fig.2-17)から化学吸着水は 2 回の大きな放出挙動が見られ、これは 2-1-2-2 項の結合例(1)-(4)で示したように水とセメント間の化学結合に様々な形態があるため、結合が切断される温度に違いが存在するためと考察される。モルタル試料では化学吸着水はほぼ全量が 400℃程度で放出される結果となった。これはセメントペーストの実験結果でも同様な挙動であった。化学吸着水量がセメントペーストと比べ 40 %程度であることおよび水分放出特性がセメントペーストと同様であったことから、モルタル中の水分放出はほぼモルタル中の骨材を除いたセメントペーストの部分からの水分放出と推察される。化学吸着水も Langmuir 式で表せ、モルタル試料での Total の化学吸着水量は 0.0286 g/g-mortar であり、セメントペースト(W/C=60: 0.0729 g/g-cement)に比べ 、40 %程である。

モルタル中の骨材材料である砂利には水を吸着しにくい特性がある石英が主であることが SEM 写真と X 線回析(Fig.2-19)からも分かり、モルタルの物理吸着水量と化学吸着水量がセメントペーストと比較して少ないことの証明となっている。また石英は多孔質体でもないことからセメントペーストと比べて比表面積も小さいことも物理吸着水量が少ない要因と考えられる。モルタル試料の構造水については、セメントペースト時と同様に試料作成時のデータと実験より求めた物理吸着水量、化学吸着水量の差分から構造水を算出した。

$$q_s = \frac{(w_0 - w_{eva})}{M} - q_p - q_c \qquad (2\text{-}34)$$

q_s	: モルタルの構造水量	[g/g-mortar]
w_0	: 試料作成時に加えた水の量	[g]
w_{eva}	: 蒸発した水の量	[g]
M	: 養生後の試料重量	[g]
q_p	: モルタルの物理吸着水量	[g/g-mortar]
q_c	: モルタルの化学吸着水量	[g/g-mortar]

(2-34)式より求めた構造水量は 0.0953 g/g-mortar でセメントペースト(W/C=60)の構造水量 0.09 g/g-cement とほぼ同等であった。この結果からモルタルは構造水割合が相対的にセメントペーストよりも高く、dry ガス流通や昇温では脱着しない水分のため、トリチウムが一旦モルタルに捕捉されると、トリチウム除去作業がより困難になることも予想される。
上記までの実験結果を纏めると、下記の通りとなる。

$$q_{ad,P} = \frac{2.46\times10^{-7}\cdot P\cdot exp(2.80\times10^{5}/RT)}{1+1.05\times10^{-5}\cdot exp(2.80\times10^{3}/RT)} \qquad \text{[g/g-mortar]} \qquad (2\text{-}35)$$

$$q_{ad,C} = \frac{5.15\times10^{-6}\cdot exp(35.0\times10^{3}/RT)}{1+1.8\times10^{-4}\cdot exp(35.0\times10^{3}/RT)} \qquad \text{[g/g-mortar]} \qquad (2\text{-}36)$$

$q_s = 0.0953$ [g/g-mortar] (2-37)

P : 気相水蒸気圧 [Pa]

物理吸着水や化学吸着水、構造水の成分や蒸発・非蒸発性については市川[16]が詳しくまとめている。

2-4-3 モルタルにおける水蒸気透過実験結果および解析結果

チューブ型モルタル試料を用いて水蒸気透過実験を実施し、チューブ型試料出口における水分濃度を経時的に測定した。定常状態で透過した水分を水分計の測定値から算出すると各水蒸気圧、温度に対する水蒸気のチューブ型モルタル試料への透過量は求められる。その透過量を式(2-11)および(2-35)より総括の拡散係数を算出した。経時変化の例を Fig.2-20 に示す。

透過１次、２次側の透過量を次式で表す。

$$Q_1^* = \frac{(C_{1,in} - C_{1,out})\cdot V_1}{A} \quad (2\text{-}38)$$

$$Q_2^* = \frac{(C_{2,in} - C_{2,out})\cdot V_2}{A} \quad (2\text{-}39)$$

A	: 有効透過断面積	[m^2]
$C_{1,in}$, $C_{1,out}$	: 透過１次側水蒸気の入口濃度、出口濃度	[mol/m^3]
$C_{2,in}$, $C_{2,out}$	: 透過２次側水蒸気の入口濃度、出口濃度	[mol/m^3]
Q_1^*, Q_2^*	: 透過１次側および２次側の透過流束	[mol/m^{2}s]
V_1, V_2	: 透過１次および２次側の体積流量	[m^3/s]

全体透過流束 Q は通常、Q_1^*とQ_2^*との算術平均を使用するが、Q_1^*とQ_2^*の値の⊿が大きい場合には測定誤差の関係から低濃度側を使用することとした。ここで有効透過面積 A は１次側の透過面積 A_1 と２次側の透過面積 A_2 を用いて対数平均することにより求めた。

$$A = \frac{A_1 - A_2}{\ln\left({A_1}/{A_2}\right)} \quad (2\text{-}40)$$

A_1, A_2 :透過 1 次および 2 次側の透過面積 [m^2]

実験値から算出した透過流束Qより拡散係数 D が求まるが、ここで１次側、２次側それぞれの水蒸気分圧である P_1 及び P_2 は１次側、２次側の入口と出口における水蒸気濃度を対数平均したものを採用した。

$$P_1 = \frac{P_{1,in} - P_{1,out}}{\ln(P_{1,in}/P_{1,out})} \tag{2-41}$$

$$= \frac{C_{1,in}/RT - C_{1,out}/RT}{\ln\{(C_{1,in}/RT)/(C_{1,out}/RT)\}}$$

$$P_2 = \frac{P_{2,in} - P_{2,out}}{\ln(P_{2,in}/P_{2,out})} \tag{2-42}$$

$$= \frac{C_{2,in}/RT - C_{2,out}/RT}{\ln\{(C_{2,in}/RT)/(C_{2,out}/RT)\}}$$

P_1, P_2　：透過１次、２次側の水蒸気分圧　　[Pa]

P_1, P_2 と(2-11)式を用いて、モルタルでの水蒸気拡散係数D_{H_2O}は次式で表される。

$$D_{H_2O} = \frac{Q}{q_2 - q_1} \cdot \Delta r \tag{2-43}$$

実験結果より求めたモルタルでの水蒸気拡散係数を Fig.2-21 に示す。実験より得られた拡散係数を(2-7)式中の D_0 及び E_D を因子として、最小二乗法で最適化を行って拡散係数を決定した。

$$D_{H_2O-motar} = 8.50 \times 10^{-9} \cdot exp(-12.4 \times 10^3/RT) \tag{2-44}$$

上記式より求めたモルタルでの水蒸気拡散係数は、空気中の水蒸気拡散係数[24]及び、水蒸気中の自己拡散係数[25]がそれぞれ下記のような数値であり、これらと比較すると温度依存性は大きな差異は無かったが数値として非常に小さい数値であった。

$$D_{H_2O-Air} = 1.87 \times 10^{-10} \cdot T^{2.072} = 2.30 \times 10^{-4} exp(-5.50 \times 10^3/RT) \tag{2-45}$$

$$D_{H_2O-H_2O} = 2.00 \times 10^{-9} \tag{2-46}$$

これは、セメントペーストやモルタルは多孔質体であり(Fig.2-1(a)、(b)参照)、細孔内部が複雑で、水蒸気の拡散現象をこのモルタル(コンクリート材)特有の構造が大きく阻害していると考えられる。また、佐竹らが求めたセメントペースト(W/C=60) 中の水蒸気拡散係数[19]と比較を行っても半分ほどの値であった。この違いとしては、モルタルで加えた骨材(砂利)が高密度であって気体が透過するような空隙が少ない性質を有している事、モルタル中で骨材とセメントペーストの境界部分に、セメントペーストでは無かった三次元網目構造で針状の物質(エトリンガイト)が多く生成され、構造をより複雑にしているためと考えられる。この傾向は、後述する水素透過実験の結果でも同様の傾向があった。コンクリート材料含め、

様々な物質中での水蒸気の拡散係数を Fig.2-21 に纏める。

2-4-4 セメントペースト・モルタルにおける重水蒸気透過実験結果および解析結果

Fig.2-22(a), (b)は、He ガスを流している内側流路(１次側)、外側流路(２次側)において、一次側だけ特定の重水蒸気(D_2O)蒸気圧：1263.6Pa のガスを導入した場合の外側流路(２次側)へ透過する重水蒸気も含む全水蒸気および重水蒸気の時間変化を示している。Fig.2-22(a)がセメントペースト、Fig.2-22(b)がモルタルである。実験の初期段階では、いずれも一次側から導入した水蒸気・重水蒸気のうち水蒸気(H_2O)のみが 2 次側出口で観察された。この原因は重水蒸気の D 原子は試料(セメントペースト/モルタル)の構造の中で試料が持つ水素原子と同位体交換反応を行っているため 2 次側出口における重水蒸気濃度が遅れて検出されると考えられる。試料中の同位体交換反応が平衡状態に近づくにつれ D_2O 濃度が増加したと考えられる。水蒸気(H_2O)の破過曲線(1)は、水蒸気のみが一次側に導入されたときに得られた破過曲線と一致する。

Fig.2-22(a)中で示した計算より求めた水蒸気の破過曲線は、変数因子として同位体交換に関する総括物質移動係数 $K_{F,ex}$ を用いて式(2-15)-(2-28)を数値的に解くことによって得られた。この計算では、拡散現象として同位体効果は無視出来る領域で水蒸気拡散と重水蒸気拡散の係数としては違いが無いと考察し、前章で求めた水蒸気の拡散係数(m^2/s)を重水蒸気(D_2O)の拡散係数としても用いた。計算により算出した破過曲線と実験データでの破過曲線との比較では、変数因子の$K_{F,ex} \cdot a$を 3.0 s^{-1} とすることで実験結果と良好な一致を示した破過曲線が得る事が出来た。

$$K_{F,ex} \cdot a = 3.0 \qquad [s^{-1}] \qquad (2\text{-}47)$$

$K_{F,ex}$は、比表面積 a が式 2-32 で求まっている事から次式の通りとなる。

$$K_{F,ex} = 1.57 \times 10^{-5} \qquad [m/s] \qquad (2\text{-}48)$$

水蒸気透過と重水蒸気透過を行った実験で得られた式(2-31)および(2-47)の比較を実施する事で分かる事象としては、同位体交換反応が起こることで吸着反応のみである水蒸気透過より約 1 桁小さい係数 $K_{F,ex}$であることが分かった。

セメントペースト中の同位体交換容量 S は、Fig.2-22 中の Total の水蒸気の破過曲線(1)と D_2O の曲線(2)との間の差を積分することによって計算した。同位体交換容量とは、化学吸着水および構造水において同位体交換反応として使用される水の総量を意味する。

$$S = 1.24 \times 10^{-3} \qquad [mol/g\text{-}cement] \qquad (2\text{-}49)$$

この研究で算出された同位体交換容量は、本共同著者の以前の論文[17]で報告された化学吸着水および構造水全体量の約 15 %であり、Numata らによる報告値の約 20 %である[11] 。また、Fig.2-22(a)の曲線（1）から推定される物理吸着水の吸着量は、著者らのグループの以前の論文[17]で報告された吸着等温線からの推定量のわずか 24 %である。同位体交換容量が小さく、物理吸着水の量も少ないことから、セメントペーストのチューブ型試料中に水蒸気が通過しやすい短絡経路が存在しているため全ての化学吸着水・構造水が交換容量になっていない可能性もあると推察される。またモルタル試料についても同様な傾向であった。

2-4-5 モルタルにおける軽・重水素透過実験結果および解析結果

水素ガスの拡散係数を推定するため求めた透過流束は、管の内外で観察された透過量と良好な一致を示した。この計算ベースとして定常状態条件下で内管側および外管側から観測された水素の透過量を平均することによって得られた。

Fig.2-23 は、モルタル中の水素ガスの拡散係数の観測値を示しており、この実験結果から以下の式が得られた。

$$D_{H_2-mortar} = 3.27 \times 10^{-6} \cdot exp(-4.55 \times 10^3/RT) \qquad [\mathrm{m^2/s}] \qquad (2\text{-}51)$$

この図から、モルタル中の拡散係数は、Marrero らの研究[24]で報告されている水素 - 空気系で観察された拡散係数の約 1/150 であることが分かった。セメントペーストでの拡散係数と比較すると 1/5 程度の値であった。一方で温度依存性は空気系含め同じ傾向であったことからモルタル中でも水素ガスは空隙透過し、吸脱着作用は起きていないと推察される。上式のモルタル中での水素拡散係数が、セメントペーストでの水素拡散係数(式 2-14)と比べて小さい理由としては、水蒸気の場合と同様に、骨材の空隙の少なさや網目構造のエトリンガイト生成が影響していると推察される。骨材による空隙率の減少と気体の拡散係数の減少の関係性については、放射性物質ラドンの透過を検証した Culot ら(15)や、トリチウム水の透過を行った Eichholz ら(21)も同様の報告をしており、方向性としては妥当だと思われる。

一般的に多孔質材料中の拡散係数と自由媒体中の拡散係数との関係は、下記で示させる。

$$D_{H_2-mortar} = D_{H_2-air} \cdot (\delta/\tau^2) \cdot \{\varepsilon/(\varepsilon + \rho \cdot kd)\} \qquad [\mathrm{m^2/s}] \qquad (2\text{-}52)$$

ここで δ はセメント母材中の多孔質体の圧縮率であり、τ は空隙の屈曲、ρ は密度、kd は吸着に関する総括物質移動係数、δ / τ^2 は幾何学的因子(geometrical factor)と呼ばれ、屈曲の割合を示している。

モルタル表面への水素の吸着は見られないので、上記の式(6)は簡略化されて、

$$D_{H_2-cement} = D_{H_2-air} \cdot (\delta/\tau^2) \qquad [\mathrm{m^2/s}] \qquad (2\text{-}53)$$

この実験結果として、モルタル壁を通る水素透過の場合として上記で定義出来ると考えられ、モルタルの幾何学的阻害因子(δ / τ^2)度合いは 1/150 と分かった。この値は、水に浸されたコンクリート構造中にセシウムまたはストロンチウムが浸透する時の幾何学的阻害因子度合いとして報告された 1/1000～1/10000 の値よりもはるかに大きい値である[4]。コンクリート材料の幾何学的要素に対する水または水蒸気の影響度合いについては、さらに議論・追加研究も必要であると考察する。

モルタル中の水素同位体拡散係数における同位体効果は、重水素ガスで観察された透過性能が軽水素について観察された性能と差異を示さなかったので、無視できるレベルの効果であると考えられる。このことからトリチウムガスにおいても同位体効果や同位体交換反応は無いと考えられ、軽水素のデータでトリチウムガスの漏洩検証が模擬できると考えられる。セメントペーストおよびモルタルでの実験結果から、粗い骨材を使用するコンクリートでのトリチウムガス透過はモルタルより拡散係数は小さくなると推察される。

2-4-6 トリチウム雰囲気曝露実験結果

2-4-6-1 トリチウム全面曝露実験結果および解析結果

セメントペーストおよびモルタル試験体のミニサイズの試験片を用いて得られたトリチウム捕捉能力(以下、同位体交換容量とする)の実験結果を、H/T 比も合わせて Table 2-7 に示した。この実験において得られる同位体交換容量は、コンクリート材料において同位体交換反応として使用出来るコンクリート中の水の総量を意味する。セメントペーストおよびモルタルの同位体交換容量は、核融合設備の中核に使用される金属材料の捕捉能力よりもはるかに大きいことが分かった[26]。

さらにセメントペースト材料とモルタル材料の比較においては、セメントペースト試料の同位体交換容量は、モルタルの約 2 倍であり、砂の約 10 倍であった。この結果は、モルタルの同位体交換容量が主にセメントペーストの比率によって決定され、モルタル全体へのトリチウム捕集能力が以下の式によって推算可能という結果になった。

$$S_{mortar} = S_{cement} \times x_{cement} + S_{sand} \times x_{sand} \qquad (2\text{-}50)$$

S: 同位体交換容量

x : cement および sand の配合比率

(2-50)式から算出されたモルタルの同位体交換容量(1.80×10^{13} Bq/g-mortar)は、実験結果の Table 2-7 とほぼ一致している。今回の粒子や骨材の条件以外でも同様な結果が出るか今後確認する必要がある。また、Numata ら[11]によるセメントペーストへのトリチウム捕捉量に関する報告があったが、同位体交換容量の影響は考慮されていないため、総括のトリチウム捕捉能力は過小な数値となっていたと推察される。

2-4-6-2 小型試料でのトリチウム端面曝露実験結果および解析結果

セメントペースト試験体(小サイズ円柱)の実験時間経過に伴うトリチウム分布の変化を Fig.2-24 に示す。Fig.2-24 に示すように、同位体交換反応はトリチウム移動に大きな影響を及ぼす。これはセメントペーストが上記のように同位体交換容量が大きく、試験体深さ方向にトリチウムが移動する途中でセメントペースト中の水素原子とトリチウムは同位体交換反応して深さ方向へのトリチウム進行速度としては見かけ上遅いように見えることになる。また小サイズのセメントペースト試験体のトリチウム濃度プロファイルは、1 章の理論で報告されている物質移動特性の種々の数式(物理モデル)から算出された濃度プロファイルと比較出来る事になる。物理モデルより算出した濃度プロファイルは Fig.2-24 の曲線(1)～(3)で示す。Fig.2-24 の算出した濃度プロファイル結果と実運転の比較の結果として多少違いがあるが、この違いはある量のトリチウムが曝露面でない側面と底面を通ってセメントペースト試験体に浸透していることがトリチウム分布結果に影響していると考えられる。

2-4-6-3 大型試料でのトリチウム端面曝露実験結果および解析結果

2 つ目の実験結果として、大型の枠に型取られたセメントペースト、モルタル、コンクリート各々の試験体に捕捉されたトリチウムの深さ方向の濃度分布結果は Fig.2-25 で示す。トリチウムのコンクリート材料内への侵入は 2 ヶ月で曝露表面から 30 mm 程度であった。この結果からトリチウムの移動速度は非常に遅いことが分かり、これはコンクリート材料の同位体交換容量が大きくトリチウムがコンクリートに捕捉されながら内部に進行していくためと考えられる。また曝露面以外である底部にもトリチウムの濃度分布が示された。理由としては、底部に塗布したエポキシ塗料を透過して侵入してきたと考えられる。このトリチウムが透過する事象や吸着する事象は他の論文でも報告されている[27-30]。Fig.2-26 で物理モデルから算出したトリチウム濃度プロファイルと実験結果を比較した。Fig.2-26 から計算値と実験結果を比較すると総合的(図中 Total tritium conc.)とは一致しないが、構造水に捕捉されたトリチウムの推定値と実験値は良好に一致するという結果となった。これは試験体を掘削する時のドリルと試験体の摩擦による温度上昇で物理吸着水、化学吸着水として捕捉されたトリチウムを放出した可能性があると考えられる。トリチウム曝露時間毎のコンクリート内の構造水におけるトリチウムの浸透速度および濃度分布を Fig.2-27 に示す。

構造水にトラップされた推定量が観測値と良好に一致していること、総合的なトリチウム濃度分布は化学吸着水領域での熱の入熱で説明出来ることから、著者が考えている物理モデルは妥当でありコンクリート中のトリチウム水蒸気の挙動を模擬できると考えられる。

2-4-6-4 モルタルからのトリチウム放出実験

コンクリート材料に同位体交換反応等で捕捉された全トリチウムを除染する方法検討の実験結果を Fig.2-28 に示す。沼田ら[11]による類似の報告があるが、沼田らの実験は水に浸す

実験であった。

除染順序は下記の通りである。

(a) 常温で乾燥ガスを流す → 物理吸着水の除去(物理吸着水中のトリチウム除去)
(b) 乾燥ガス送風で温度を上昇させる
→化学吸着水の除去(化学吸着水中のトリチウム除去)
(c) 常温で水蒸気を含んだガスでの除染 → 構造水中のトリチウム除去

トリチウム雰囲気に曝露していたセメントペーストのトリチウム捕捉量が飽和に達したことを経時的な計測結果から確認した後、試料をトリチウム雰囲気から実験装置の石英管にすぐに移して実験を行った。

Fig.2-28 の結果より操作(a)で全体総量の 30 %程度のトリチウムが除去され、操作(b)の600℃までの温度上昇で残トリチウムの大部分が除去された。最後の工程(c)ではトリチウムは微量しか検出されなかった。工程(c)後、試料を純水に浸してトリチウムの残存有無を確認し、10 Bq 程度の検出であった。構造水領域のトリチウムが工程(c)や浸水であまり検出されなかった原因として、工程(a), (b)の乾燥ガスを作る際にコールドトラップで水分を十分除去する対応をしたが、完全に水蒸気が除去できず数 ppm の水が 30 時間以上試料に流通してしまったためと考えられる。数 ppm の水蒸気とコンクリート中のトリチウムは同位体交換反応で工程(a), (b)の中でガス側に流れてしまったと考えられる。実験で試料から除去されたトリチウム量全体は、定量した物理吸着水や化学吸着水・構造水の値から H/T 比を使って計算したトリチウム捕捉量の総量とほぼ同じ値となったので原因分析としては妥当と考えられる。

2-5 加速器施設におけるトリチウム汚染調査と挙動解析

九州大学ではキャンパス移転に伴う放射線施設の廃止措置が進められ、その廃止措置の一環としてコッククロフト加速器施設についてトリチウム汚染調査並びに解体が行われた。建屋コンクリート壁内側表面(建屋内側の表面を以下では”表面”と記載)および深さ方向のトリチウム汚染調査はスミヤ法により行われた。本研究では、2-2 節で示したコンクリート中のトリチウム移行モデルによるシミュレーションを行い、加速器施設コンクリート壁におけるトリチウム汚染状況を考察した。さらに核融合炉を含む大量トリチウム取扱施設におけるトリチウム漏洩や汚染に対する安全対策について検討した[32]。

2-5-1 汚染測定および除去

日本の放射線施設の廃止措置においては、放射線障害防止法施行規則第 26 条第 1 項第 3 号に「放射性同位元素による汚染を除去すること」と規定されている。本施設においても、コンクリート建屋の表面におけるトリチウム汚染調査を行い、有意な汚染が検出された場

合、汚染が検出されない状態となるまで斫りによる除染操作が行われた。

廃止措置対象である加速器施設は、1961 年に建設され、1980 年頃までトリチウムターゲット（チタン合金製）を使用した加速器実験が行われていた施設である。しかしながら、1961 年当時はトリチウムターゲットを密封線源として使用されていたことから、ターゲットからのトリチウムの放出に対する考慮はなされておらず、汚染状況の検討に必要なトリチウム総使用量、装置の運転時間さらには建屋の温度や湿度といった環境に関する情報等は残されていない。

2-5-2 表面の汚染分布測定

本廃止措置におけるトリチウムの汚染測定並びに汚染除去は、無塗装のコンクリート表面である床面、四方の壁面および天井面について行われた。 なお床面の測定は、リノリウムシートを取り除いた後に行われた。側壁では、床面に近い箇所は測定の除外とした。これは側壁の床面近くはコンクリートに塗装が施されており、他の側面部分とは異なる表面特性となっているためである。

コンクリート表面のトリチウム汚染調査は、JISZ4504(2008）の「ふき取り試料の採取方法」に基づき、スミヤ濾紙での拭き取りによるスミヤ法で行われた。スミヤ濾紙に付着したトリチウム量の測定には、液体シンチレーションカウンター（LSC：Aloka、LSC-5100）を使用した。また、シンチレーターカクテルには Parkinelmer 社製 Emulsifie-Safe を使用した。

トリチウム汚染調査は以下の手順で進められた。

(1) 床 1 m×1 m、壁 2 m×1 m、天井 2 m×2 m に区分する。
(2) 表面をスミヤ濾紙で拭き取り、液体シンチレーションカウンターで測定する。（1 回目測定）
(3) (2)で有意な汚染が検出された場合、検出された(1)の区分けを 0.25m×0.25m で再区分する。
(4) 再区分された各区画の表面をスミヤ濾紙で拭き取り、液体シンチレーションカウンターで測定する。（2 回目測定）

2-5-3 コンクリートの除染

前述の測定によってトリチウムによる有意な汚染が検出された区画のコンクリートは、斫りにより除去された。トリチウムを含む除去された部分は、非圧縮性の放射性廃棄物として処分された。汚染が検出された区画のコンクリート除去は以下の方法により行われた。

(5) 上記工程の(4)で有意な汚染が検出された場合、コンクリート表面から 10 mm 斫る。（2 回目斫り）
(6) 斫り面をスミヤ法により汚染測定する。（3 回目測定）

(7) 上記工程の(6)で再び有意な汚染が検出された場合、コンクリート表面から 30 mm 斫る。（3 回目斫り）
(8) トリチウム汚染が検出されなくなるまで測定と斫り(6)(7)を繰り返す。

2-5-4 試料深さ方向でのトリチウム濃度分布測定手順

建物コンクリートの内壁表面のトリチウム汚染を測定した後、深さ方向のトリチウム測定を行い、表面濃度の測定値と相関させた。深さ方向のトリチウム濃度測定は以下の手順で行われた(Fig.2-13)。

(a) 有意な汚染が検出された床面の区画から 4 点、汚染が検出されなかった床面の区画から 1 点を任意に選択する。
(b) 各選択された点から円筒形のコンクリートコア試料を抽出する。
(c) 1 つの円筒形コンクリートコアサンプルにつき、8 等分に切断する。
(d) 分割した 1 片を 5~10 メッシュに粉砕する。
(e) 砕いたコンクリート片から 3 g をランダムに取り、液体シンチレーションカクテルに浸す。
(f) トリチウム濃度の測定を濃度が定常値になるまで行う。

2-5-5 表面の汚染調査結果

Table 2-8 に汚染測定と斫りを行った回数と、全測定点ならびに全内表面積に対する斫りを行った割合を示す。最初の表面汚染測定において、各測定点のトリチウムによる表面汚染密度はバックグラウンド値と比較して著しく高い値ではなかったが、全表面測定点の 86 % でトリチウムによる汚染が検出された。一番高い表面汚染密度は、南側の壁において 38 Bq /cm^2 であった。そのため、建屋の全ての内表面積の 73 %に対して、建物の内表面の汚染を除去するための斫りが行われた。トリチウム汚染を完全に除去するために、最大 70 mm の削り取りが必要な箇所もあった。この測定結果は、取扱施設に設置された設備からトリチウムが建屋内に放出または漏洩してしまうとすると、建物の内表面に部分的でなく全面的な汚染を引き起こす可能性があることを示している。

2-5-6 深さ方向の汚染調査結果

Fig.2-29 に、5 本のコンクリートコア試料から得られた深さ方向でのトリチウム濃度分布を示す。コア試料の深さ方向のトリチウム濃度分布は、トリチウムによる汚染が内表面、つまり 1 層目に検出されなかった場合（C5）には、2 層目以下の内部において有意なトリチウム汚染が検出されなかった。コア試料の C1 および C4 で示されるように、表面上にトリチウム汚染が検出された場合には、一般的にはトリチウム濃度が最も高い箇所は表面の点であると考えられる。しかし本測定結果では、C2 コア試料の表面から 6 層目、8 層目や、C3

試料の 8 層目に示された 3 つの測定点については、試料表面よりも内部のトリチウム濃度が明らかに高い結果を得た。

トリチウム濃度が一番高いポイントが、壁の内表面よりも内部に存在したコアサンプルの測定結果は、以下のように考えることができる。加速器の運転期間中に、加速器のトリチウムターゲット設置部分から漏洩あるいは透過により室内へ移行した高濃度のトリチウムは、コンクリート壁表面から内部へと浸透していった。加速器実験の停止後は、室内空気中のトリチウム濃度が低下するため、濃度差がトリチウム侵入時とは逆方向(コンクリートから室内側)になり、コンクリート壁に侵入したトリチウムは、壁から室内空気中へ徐々に脱離した。結果として、最も高いトリチウム濃度が壁の内部に生じた。

トリチウム濃度の一番高い地点が壁の内部に存在するという測定結果は、3 つの測定点で観測された。ホットスポットのような現象も考えられるが、本研究では、この壁の内部に最高濃度点が存在する可能性を 2-2 節で述べたセメントペースト壁を介したトリチウム水蒸気の透過モデルを用いて、数値シミュレーションにより再現できないかという考察も試みた。

2-5-7 コンクリート壁トリチウム深さ方向分布形成に関する考察

コンクリート中のトリチウム挙動を表した Fig.1-1、Fig.2-4 を基にして、室内にトリチウムが放出された場合のコンクリート壁から空気中へのトリチウム透過モデルを Fig.2-30 に示す。透過モデルに基づく本文中式(2-15)～式(2-28)のマスバランス式を数値的に解き、想定されうる環境下でのトリチウム深さ方向分布を予測した。水蒸気の吸着速度を表す吸着に関する総括物質移動係数、コンクリート中のトリチウム水蒸気と水との同位体交換反応に関する総括物質移動係数、コンクリートの比表面積、およびコンクリート壁における水蒸気の拡散係数などの値は 2-4-7 項までの研究で実験的に得られたものを用いた。コンクリート中の物理吸着水、化学吸着水および構造水については西川らの論文において定義したものであり[31]、本計算においても、これまでに得られた物理吸着水、化学吸着水、構造水の同位体交換容量を参照した。

ここでの計算は、以下の条件の下で行なっている。コンクリート中に化学吸着水または構造水中として存在するトリチウム水は、表面から内部のセルに拡散して来た物理吸着水との同位体交換反応によってより深い方向に移動する。物理吸着水の量は、化学吸着水および構造水の量よりも小さい。コンクリート表面における水蒸気の吸着および脱着は、コンクリート中のすべてのトリチウム移動現象の中で速度律速となっているステップの 1 つであり、吸脱着両方の速度は同じである。T_2O または H_2O に曝露される間のコンクリートの温度は 25℃一定である。

Fig.2-31 は、トリチウム水蒸気濃度(T_2O)が 4×10^8 Bq/m^3 のトリチウム水蒸気に 30 日曝露した後に 1,000 Pa の水蒸気(H_2O)に 5 - 30 日間曝露した時のコンクリート深さ方向のトリチウム濃度の分布の計算結果である。T_2O に 30 日間暴露した後、雰囲気ガスを H_2O に変え、

5 日および 30 日間曝露した結果では、Fig.2-31 中の点線の円 A、B、C に示すように、設備内表面から約 1 cm の深さにおいて最も高いトリチウム濃度となった。加速器施設停止後 30 年以上の間の温度や湿度などのコンクリート中のトリチウム移動速度を決定する正確な環境条件は不明である。しかしながら本計算結果は、ある条件下におけるコンクリート中のトリチウム濃度が、加速器施設建屋のコンクリートのコア抜きにより得られた測定結果と同様に、コンクリートの内部に一番高い部分現れる可能性を定性的に示した。定常的にあるいは事故時などの非定常的な場合に関わらず、コンクリートがトリチウムによって汚染されるような状況においては、表面に対する測定だけでなく、深さ方向のトリチウム分布について考慮する必要があることが示された。

2-6　結言

2-6-1 物質移動パラメータ

本研究では、コンクリート材料であるセメントペースト、モルタル、コンクリートにおけるトリチウム物質移動パラメータを定量した。これにより、室内の湿度や、コンクリート材料中の軽水素とトリチウムとの同位体交換容量および同位体交換反応速度等を考慮したトリチウム挙動予測を可能にした。定量された物質移動パラメータを以下に示す。

セメントペーストでの水蒸気吸着に関する総括物質移動容量係数

$K_{F,ad}a = 25.0$ [s^{-1}]

セメントペースの比表面積

$a = 1.91 \times 10^5$ [m^{-1}]

上記より$K_{F,ad}$は以下の値で与えられる。

$K_{F,ad} = 1.31 \times 10^{-4}$ [m/s]

同位体交換容量とは、化学吸着水および構造水において同位体交換反応として使用される水の総量を意味し、下記の数値が得られた。

$S_{cement} = 1.24 \times 10^{-3}$ [mol/g-cement]

化学吸着水および構造水全体量の約 15 %であり、Numata らによる報告値の約 20 %である事が分かった。

モルタルでの物理吸着水量、化学吸着水量、構造水量

$q_{ad,P} = \frac{2.46\times10^{-7}\cdot P\cdot exp(2.80\times10^5/RT)}{1+1.05\times10^{-5}\cdot exp(2.80\times10^3/RT)}$ [g/g-mortar]

$q_{ad,C} = \frac{5.15\times10^{-6}\cdot exp(35.0\times10^3/RT)}{1+1.8\times10^{-4}\cdot exp(35.0\times10^3/RT)}$ [g/g-mortar]

$q_s = 0.0953$ [g/g-mortar]

モルタルでの水蒸気拡散係数

$D_{H_2O-motar} = 8.50 \times 10^{-9} \cdot exp(-12.4 \times 10^3/RT)$ [m^2/s]

求めたモルタルでの水蒸気拡散係数は、空気中の水蒸気拡散係数及び、水蒸気中の自己拡散係数と比較すると非常に小さい数値であった。

モルタルでの同位体交換反応に関する総括物質移動容量係数

$K_{F,ex} \cdot a = 3.0$ [s^{-1}]

$K_{F,ex}$は、a が前章で求まっている事から

$K_{F,ex} = 1.57 \times 10^{-5}$ [m/s]

モルタルの同位体交換容量

$S_{mortar} = 1.80 \times 10^{13}$ [Bq/g-mortar]

本研究で用いたモルタル試料の同位体交換容量は下記の数式で推算できる事が分かった。

$S_{mortar} = S_{cement} \times x_{cement} + S_{sand} \times x_{sand}$ [mol/g-cement]

S: 同位体交換容量

x : cement および sand の配合比率

セメントペースト中の軽水素拡散係数

$D_{H_2} = 1.21 \times 10^{-10} \cdot T^{1.75}$ [m^2/s]

または

$D_{H_2} = 1.63 \times 10^{-5} \cdot \exp(-4.55 \times 10^3/RT)$ [m^2/s]

セメントペースト中の軽水素拡散係数は、空気中で観察される軽水素拡散係数の 1/30 程度であった。セメントペースト壁を透過する水素同位体において同位体効果は観察されなかった。よって、軽水素の拡散係数は、重水素やトリチウムの拡散係数としても適用できることがわかった。

2-6-2 トリチウム移行特性

トリチウム曝露実験により以下のことがわかった。

(1) セメントペーストの非常に大きな同位体交換容量は、コンクリートがトリチウム水蒸気に曝されたときのコンクリート材料へのトリチウム捕捉および浸透に重要なファクターとなっている。

(2) セメントペースト中のトリチウム水蒸気の吸着、拡散、同位体交換反応などの物質移行特性を用いたシミュレーション計算は、実験結果とよく一致する。

(3) 本研究で用いたテフロンシールやエポキシ塗料は、コンクリート材料へのトリチウム水蒸気の浸透を完全に妨げるものではないことがわかった。

2-6-3 建屋コンクリートでのトリチウム汚染特性

加速器施設建屋コンクリートのコア抜き試料から得られたトリチウム汚染の深さ方向分布において、いくつかの試料については、コンクリート表面ではなく内部に、最も高いトリチウム汚染が見られた。この結果は、本研究で提案するトリチウム移行モデルに基づく数値シミュレーションにより定性的に説明された。トリチウムがコンクリート建屋内に放出あるいは漏洩した場合、表面汚染のみならず、コンクリート内部の汚染にも配慮した対応が必要である。

参考文献

[1] R.L. Blaine and H.J.Valis, “Surface Available to Nitrogen in Hydrated Portland Cement”, J.Research National Bureau of Standards, 42, 257-267 (1949) Research Paper RP 1967.

[2] R.H. Mills, “Molecular Sieve Effect in Concrete”, Proc. 5th Int. Syp. on the Chemistry of Cement, Part 3, Japan.

[3] M.V.J. Culot, H.G. Olson, and K.J. Schiager, “Effective diffusion coefficient of radon in concrete, theory and method for field measurements”, Health Physics Pergamon Press, 30 (1976) 263-270.

[4] A. Atkinson and A.K. Nickerson, “Diffusion and sorption of cesium, strontium, and iodine in water-saturated cement”, Nucl. Technol., 81 (1988) 100-113.

[5] M. Nishikawa and H. Kido, “Wax solidification of drying agents containing tritiated water”, Nulcear and chemical waste management, 5 (1984) 101-111.

[6] J.Tits, A.Jakob, E.Wieland and P.Spieler, “Diffusion of tritiated water and ^{22}Na+ through non-degraded hardened cement paste”, J. Contaminant Hydrology 61 (2003) 45-62.

[7] M. Nishioka and N. Yamasaki, “Immobilization of tritiated water by hydrothermal hot-pressing”, Waste Management 12 (1992) 373-378.

[8] Y. Terashima and T. Kumaki, “Effective diffusion coefficient of 3H2O in several porous materials”, Japanese Journal of Health Physics, 11 (1976) 309-314.

[9] G. G. Eichholz, W. J. Park and C. A. Hazin, “Tritium penetration through concrete”, Waste Management, 9 (1989) 27-36.

[10] F. Ono, S. Tanaka and M. Yamawaki, “Tritium sorption by cement and subsequent release”, Fusion Eng. Des., 28 (1995) 378-385.

[11] S. Numata, H. Amano, M. Okamoto, “Tritium inventory in Portland cement exposed to tritiated water vapor”, J. Nucl. Mater., 171 (1990) 350-359.

[12] S. Numata, Y.Fujii and M. Okamoto, “Evaluation of tritiated water retention capacity of fusion reactor concrete bullding”, Fusion Technol., 21 (1992) 821-826.

[13] 山田 順司、有泉 昌:"わかりやすいセメントとコンクリートの知識"鹿島出版会 (1976).

[14] 藤原 忠治 他："コンクリートのはなし" 技報堂出版 (1993).

[15] 岡田 清："コンクリートの耐久性" 朝倉書店 (1986).

[16] 市川 達也：平成 12 年度九州大学修士論文.

[17] H. Takata, T. Motoshima, S. Satake, M. Nishikawa, “Study about tritium behavior in cement paste”, Fusion Sci. Technol., 48 (2005) 589-592.

[18] S. Numata, Y. Fujii and M. Okamoto, “Conversion of tritium gas to tritiated water by cement materials”, Fusion Technol., 26 (1994) 248-254.

[19] 佐竹 晋平：平成 14 年度九州大学修士論文 (2003).

[20] M. Nishikawa, K. Munakata, S. Izumi and T. Takeishi, “Behavior of tritium in a Pt-MS 5A catalyst bed”, J. Nucl. Mater., 161 (1989) 182-189.

[21] A. Baba, M. Nishikawa T. Eguchi, T. Kawagoe, “Isotope exchange reaction on solid breeder materials”, Fusion Eng. Des., 49-50 (2000) 483-489.

[22] 本島　隆史：平成 15 年度九州大学修士論文 (2004).

[24] T. R. Marrero and E.A. Mason, “Gaseous diffusion coefficients“, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1 (1972) 3-85.

[25] 化学工学会：化学工学便覧 (改訂六版).

[26] R.S. Dickson, J.M. Miller, Fusion Technol., 21 (1992) 850-855.

[27] D.F. Holland, R.A.Jalbert, in: Proceedings of the Eleventh Symposium on Fusion Engineering, November 18-22, Austin Texas, vol.I., p.638.

[28] S. Fukada, Y. Edao, K. Sato, T. Takeishi, K. Katayama, K. Kobayashi, T. Hayashi, T. Yamanishi, Y. Hatano, A. Taguchi, S. Akamaru, “Transfer of tritium in concrete coated with hydrophobic paints”, Fusion Eng. Des., 87 (2012) 54-60.

[29] Y. Edao, S. Fukada, Y. Nishimura, K. Katayama, T. Takeishi, Y. Hatano, A. Taguchi, “Effect of hydrophobic paints coating for tritium reduction in concrete materials”, Fusion Eng. Des., 87 (2017) 995-998.

[30] S. Fukada, Y. Edao, K. Sato, T. Takeishi, K. Katayama, K. Kobayashi, T. Hayashi, T. Yamanishi, Y. Hatano, A. Taguchi, S. Akamaru, “Tritium transfer in porous concrete materials coated with hydrophobic paints”, Fusion Sci. Technol., 60 (2011) 101-1064.

[31] M. Nishikawa, N. Nakashio, T. Shiraishi, S. Odoi, T. Takeishi, K. Kamimae, “Tritium trapping capacity on material surface”, J. Nucl. Mater., 277 (2000) 99-105.

[32] T. Takeishi, K. Furuichi, K. Katayama, Y. Kawabata, S. Fukada, Disposal procedure for contaminated surface of tritium handling facility in the decommissioning operation, Fusion Eng. Des. (2017) in Press.

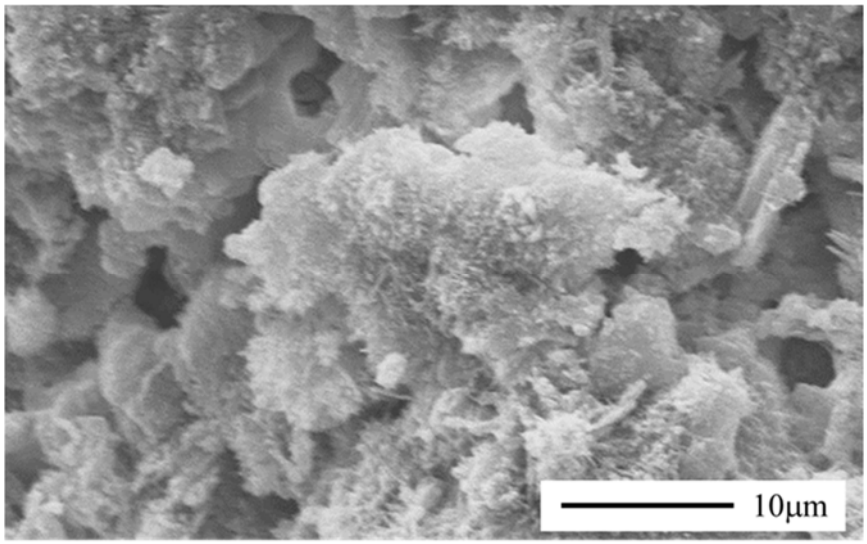


Fig.2-1 (a) セメントペースト SEM 写真

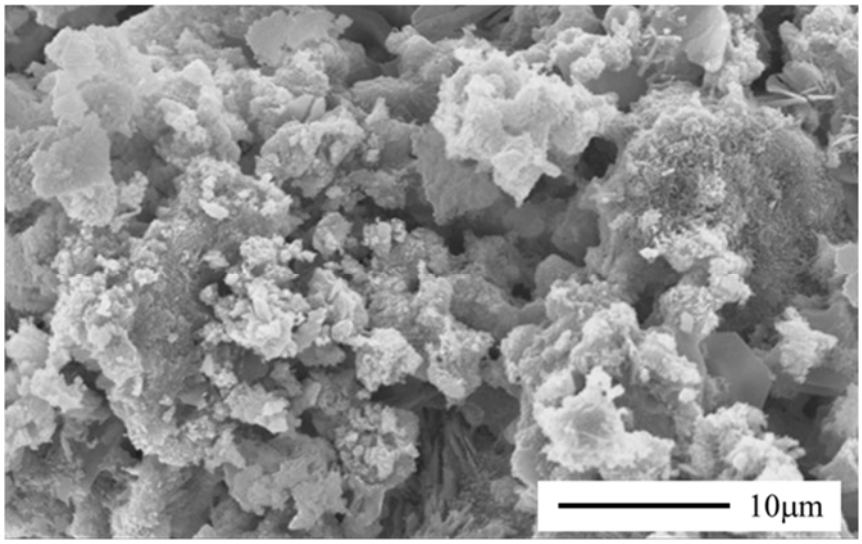


Fig. 2-1 (b) モルタル SEM 写真

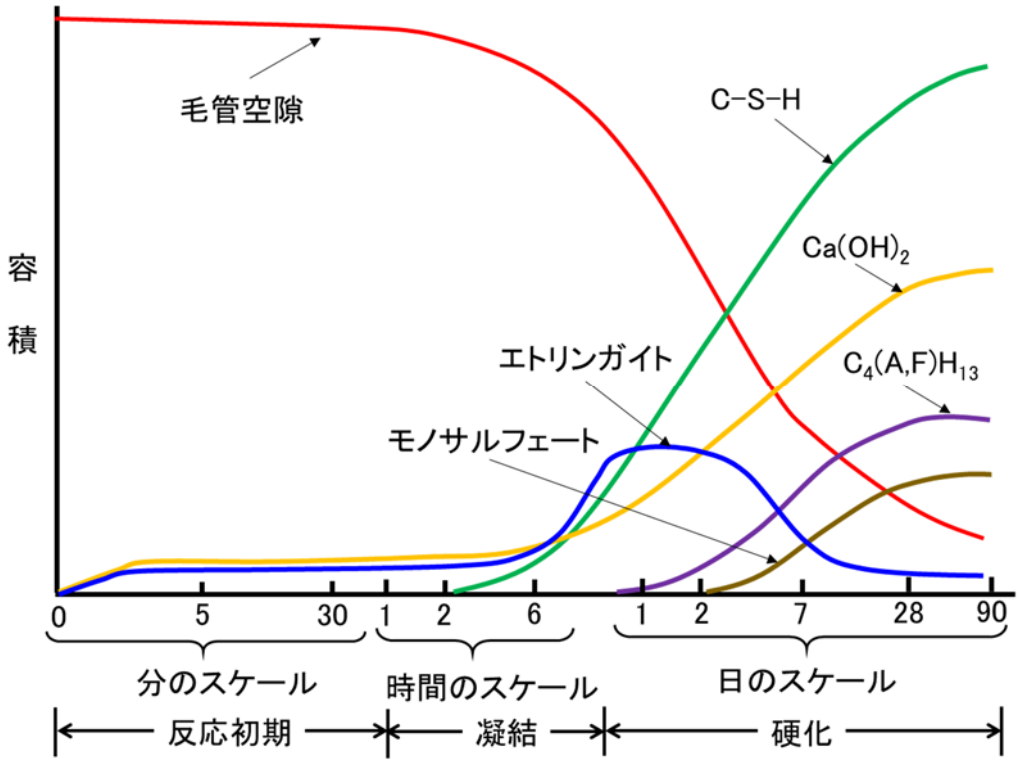


Fig.2-2　養生期間中におけるコンクリートの成分の経時変化

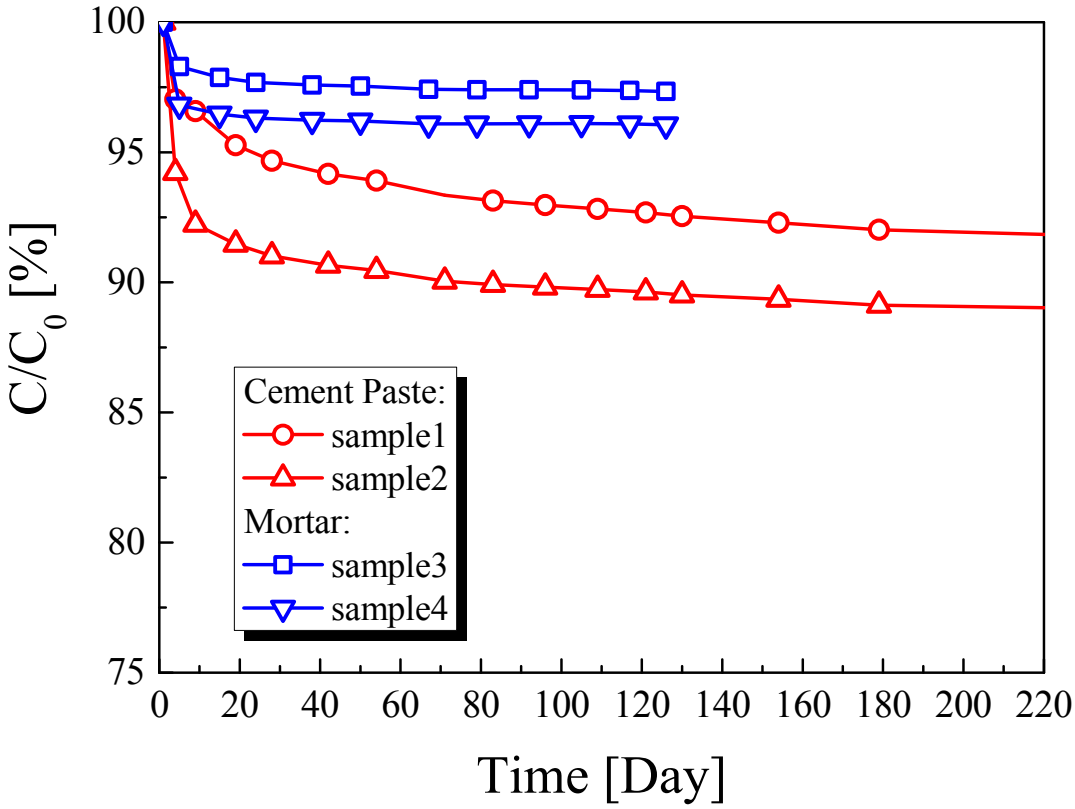


Fig.2-3 養生期間における重量の経時変化

C: ある時間での試料全質量[g]

C_0: 作成時の試料全質量[g]

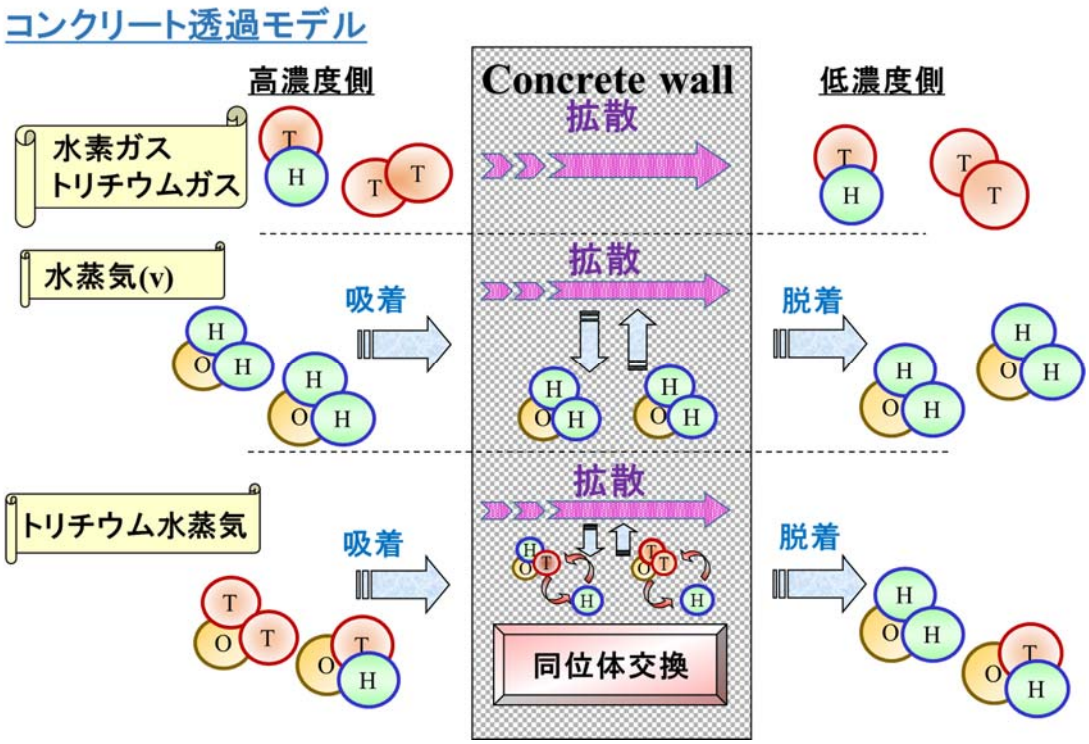


Fig.2-4 コンクリートにおけるトリチウム透過モデル

[参照：K. Furuichi, H. Takata, K. Katayama, T. Takeishi, M. Nishikawa, T. Hayashi, K. Kobayashi, H. Namba , “Evaluation of tritium behavior in concrete”, Journal of Nuclear Materials, 367-370, B, (2007) 1243-1247.]

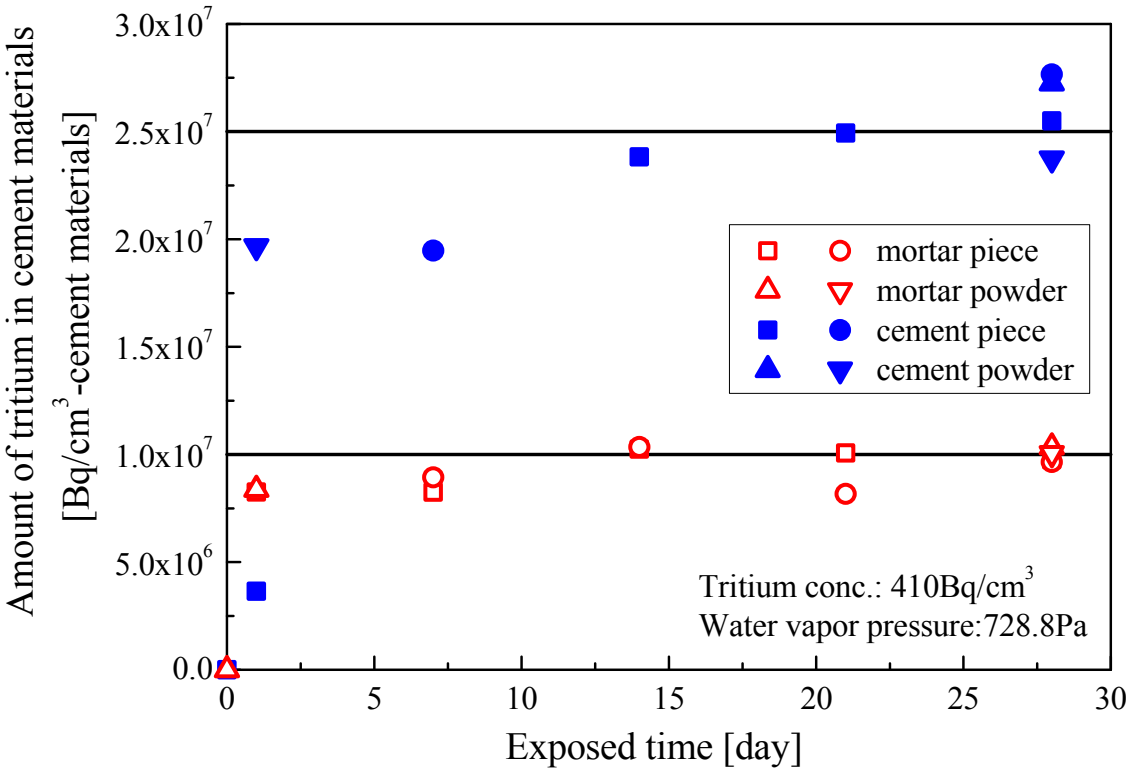


Fig.2-5 セメントペーストおよびモルタルのトリチウム同位体交換容量

Fig.2-6 チューブ管型モルタル試料

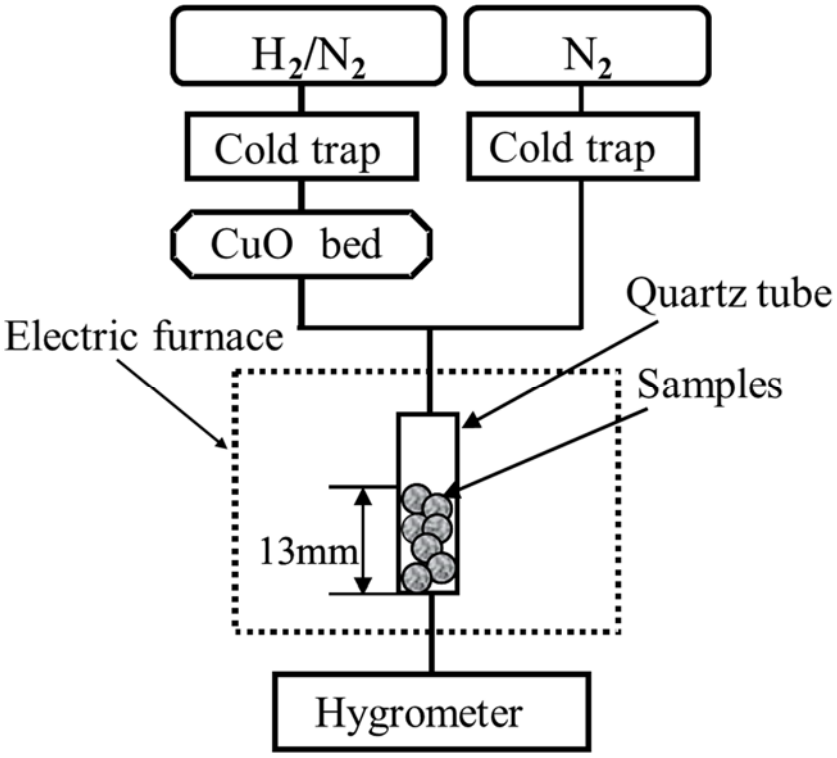


Fig.2-7 水分吸着実験装置概略図

参照：K. Furuichi, H. Takata, T. Motoshima, S. Satake, M. Nishikawa, “Study on behavior of tritium in concrete wall”, Journal of Nuclear Materials, 350, 3, (2006) 246-253.

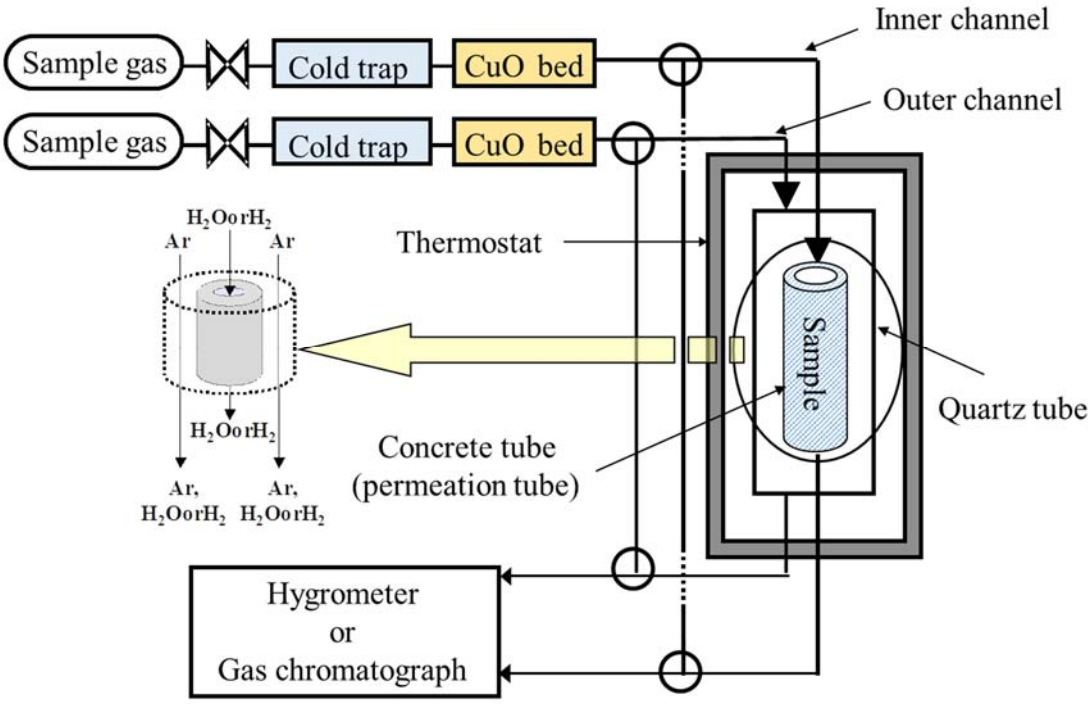


Fig.2-8 水蒸気/水素透過実験装置概略図

Fig.2-9 透過実験試料

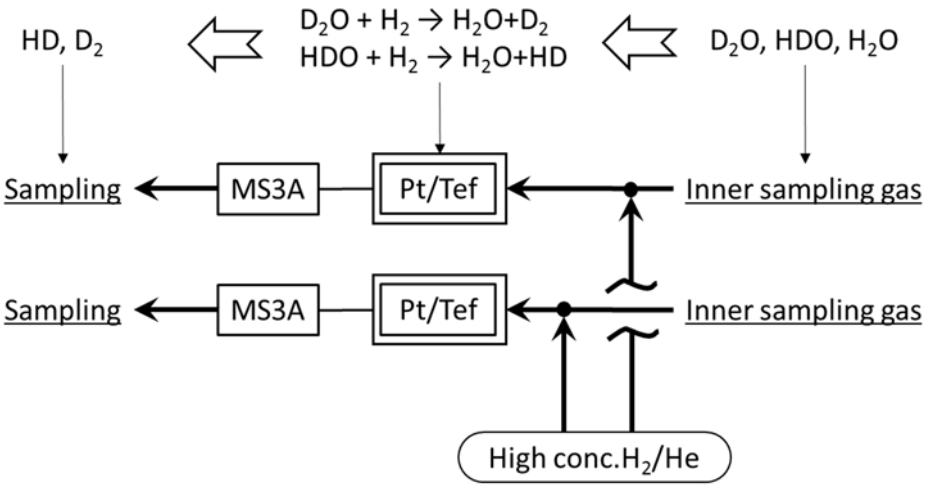


Fig.2-10 重水蒸気透過実験触媒装置概略図

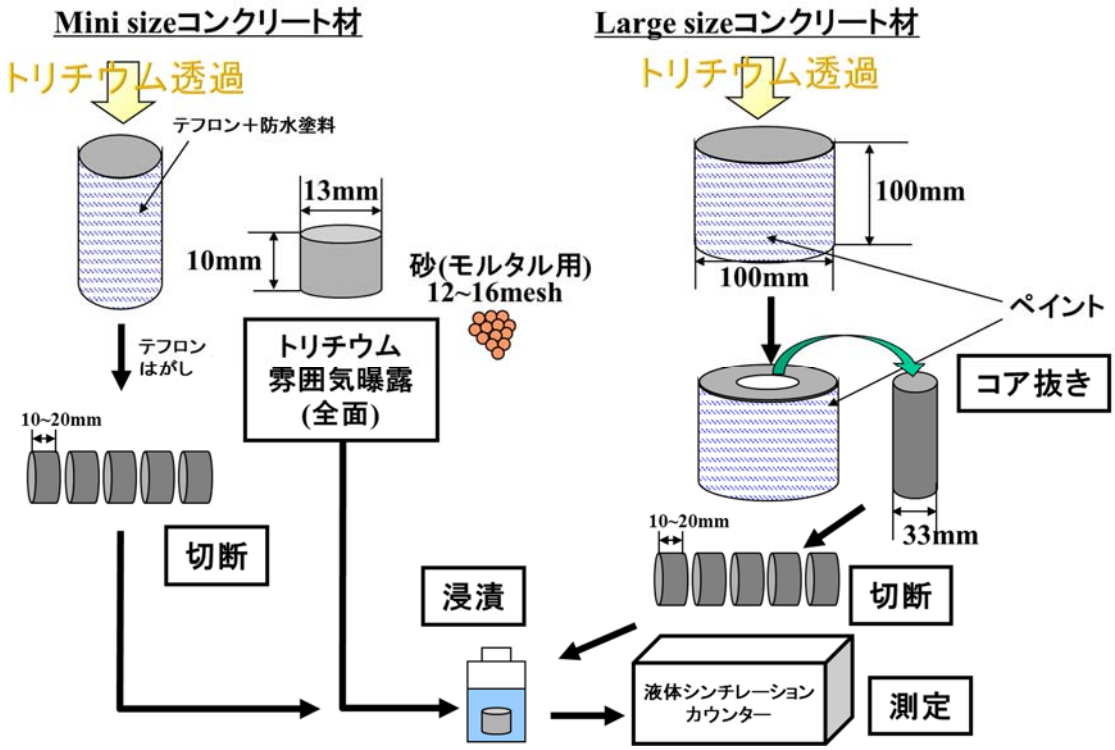


Fig.2-11 トリチウム雰囲気実験概要図

[参照：K. Furuichi, H. Takata, K. Katayama, T. Takeishi, M. Nishikawa, T. Hayashi, K. Kobayashi, H. Namba , “Evaluation of tritium behavior in concrete”, Journal of Nuclear Materials, 367-370, B, (2007) 1243-1247.]

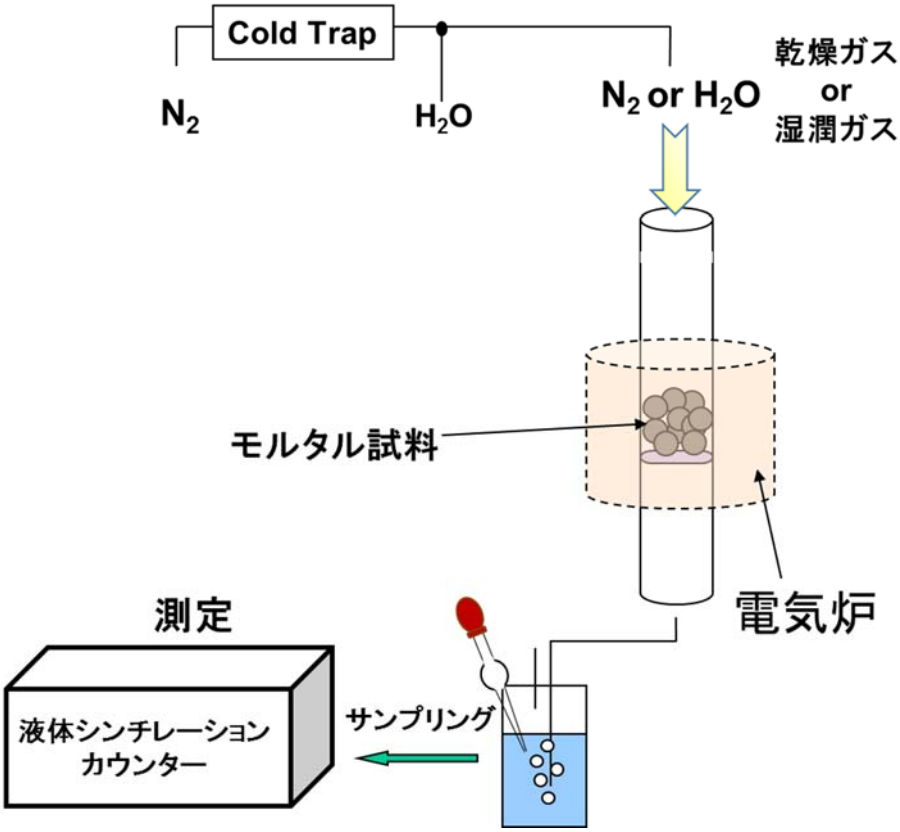


Fig.2-12 トリチウム放出実験概要図

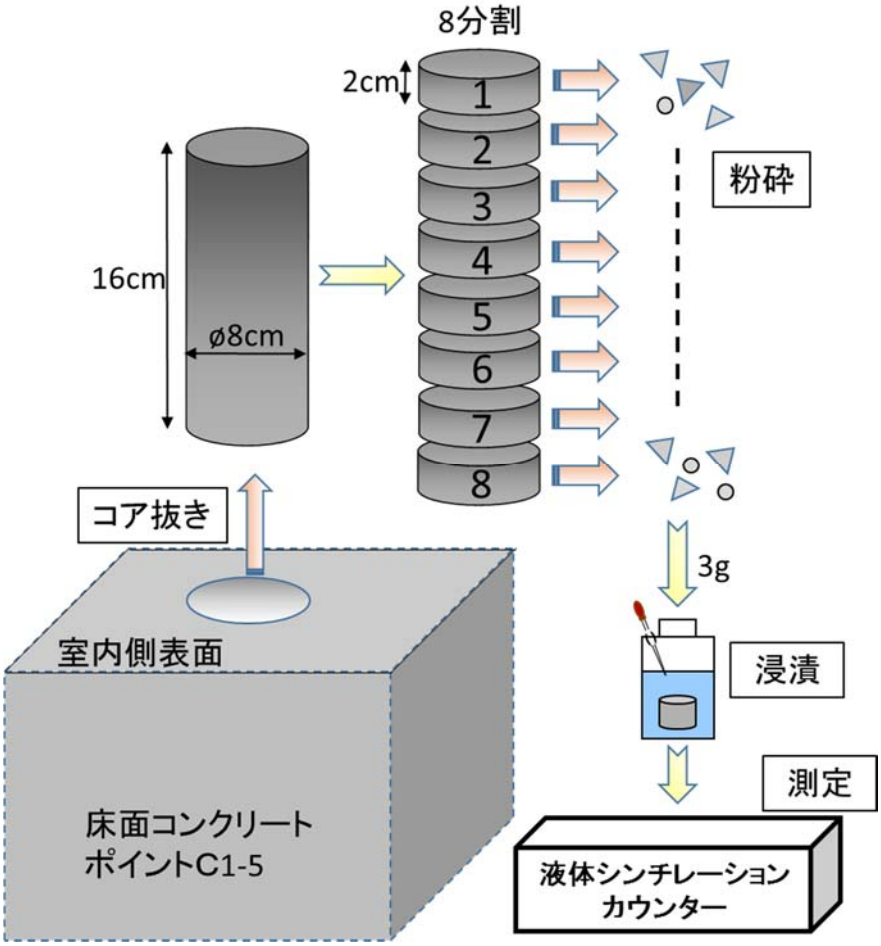


Fig.2-13 トリチウム汚染壁のトリチウム濃度分布測定実験概要図

[参照：T. Takeishi, K. Furuichi, K. Katayama, Y. Kawabata, S. Fukada, “Disposal procedure for contaminated surface of tritium handling facility in the decommissioning operation”, Fusion Eng. Des (2017) in press.]

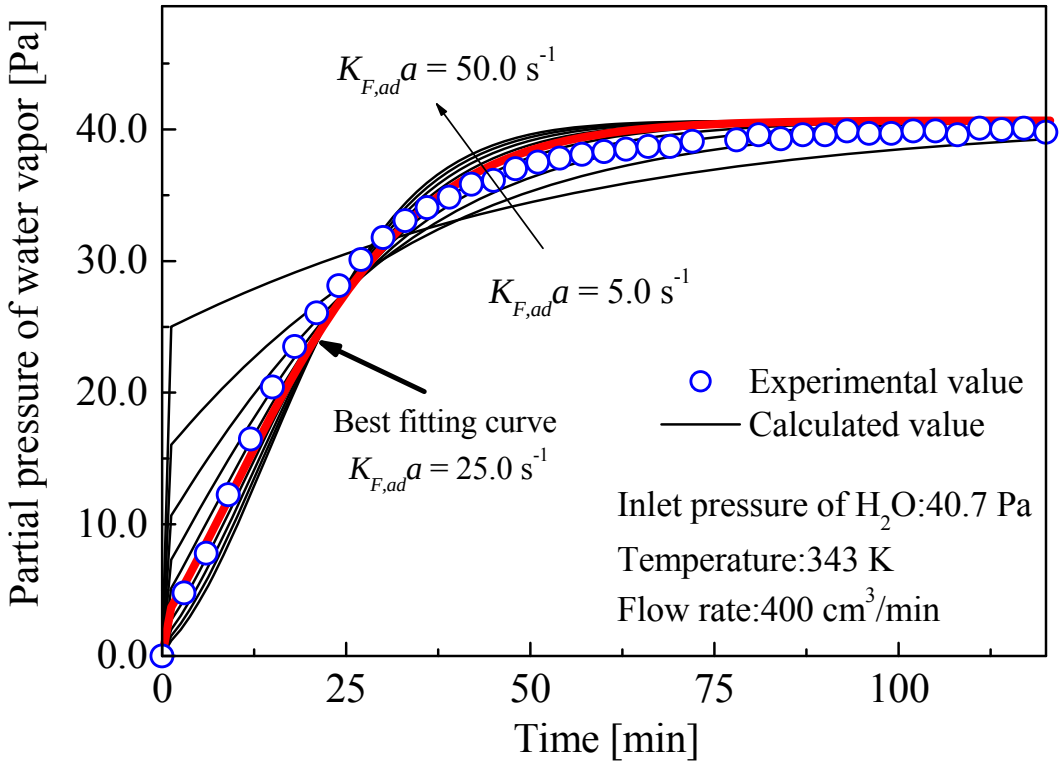


Fig.2-14 セメントペーストでの水蒸気吸着破過実験結果と計算値との比較

[参照：K. Furuichi, H. Takata, T. Motoshima, S. Satake, M. Nishikawa,“Study on behavior of tritium in concrete wall”, Journal of Nuclear Materials, 350, 3 (2006) 246-253.]

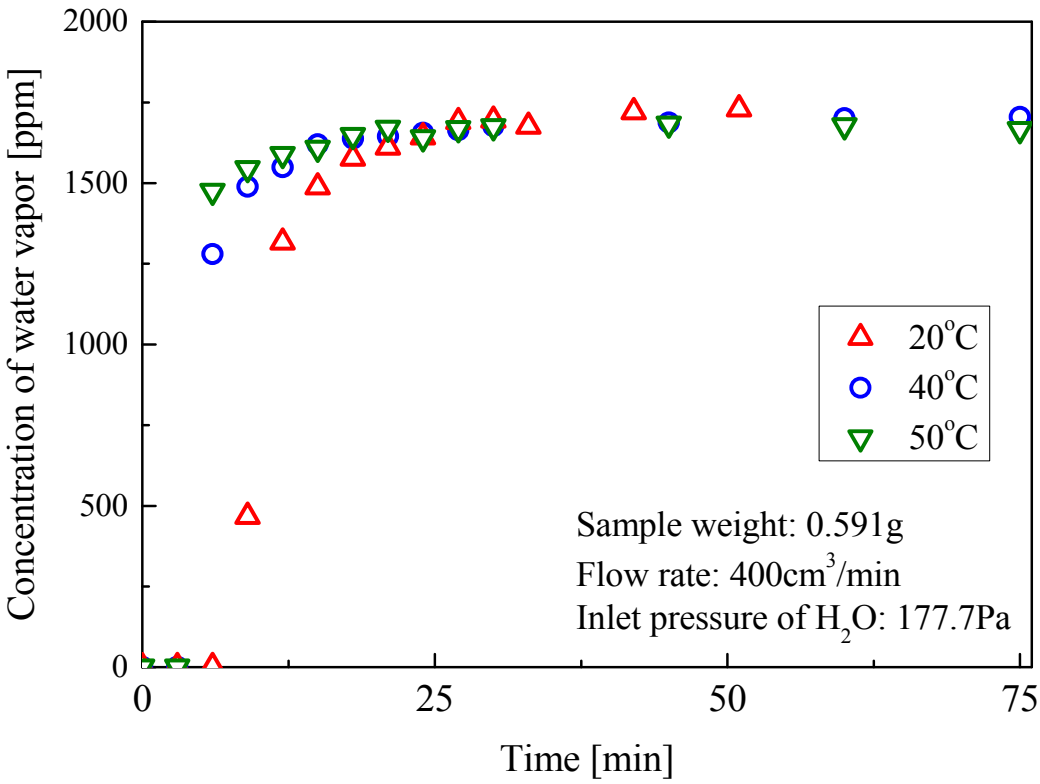


Fig.2-15 モルタル吸着実験結果

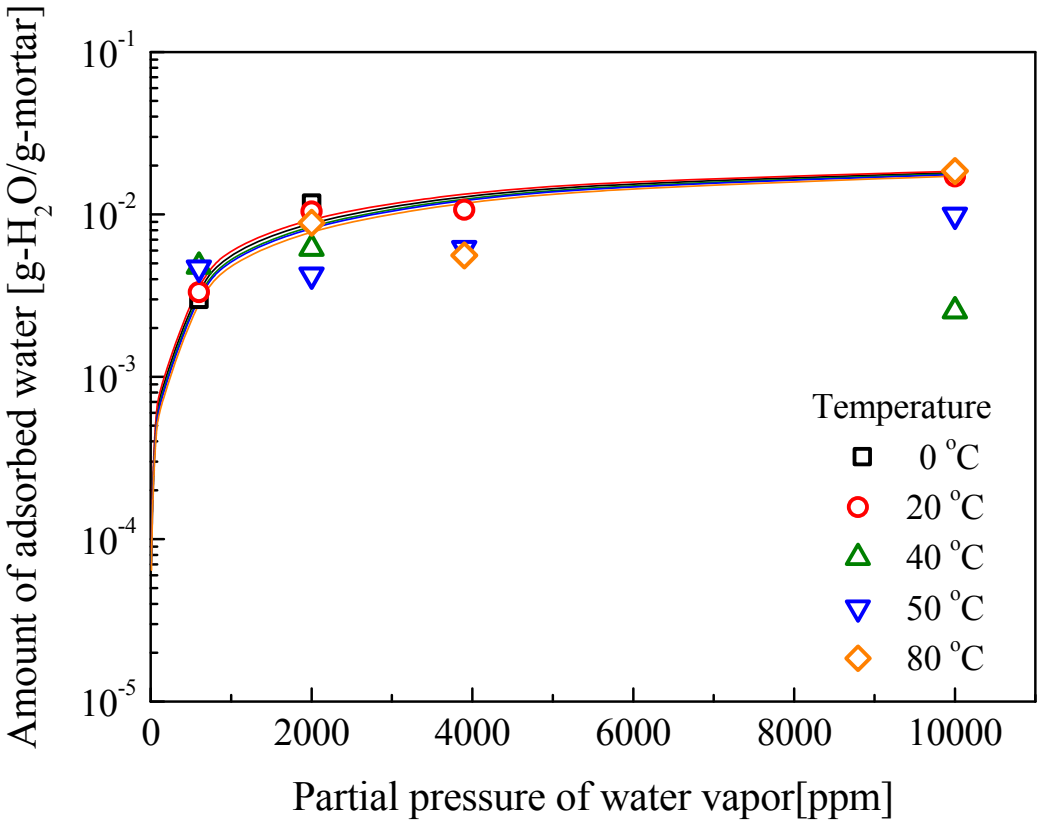


Fig.2-16 モルタル試料での吸着等温線

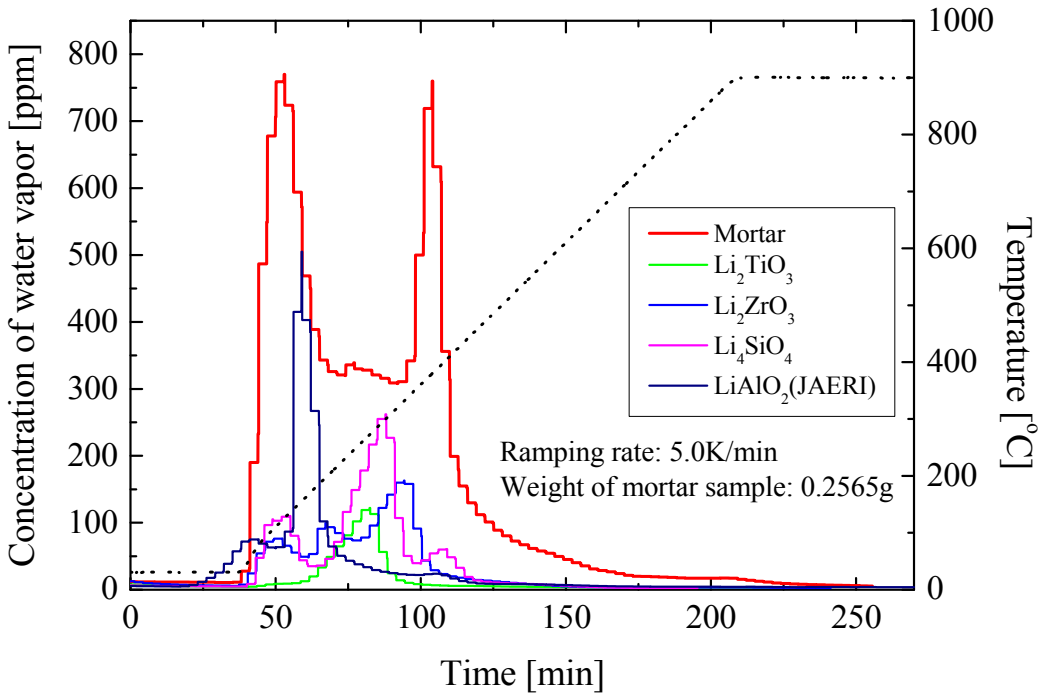


Fig.2-17 モルタル試料での昇温時水分放出経時変化

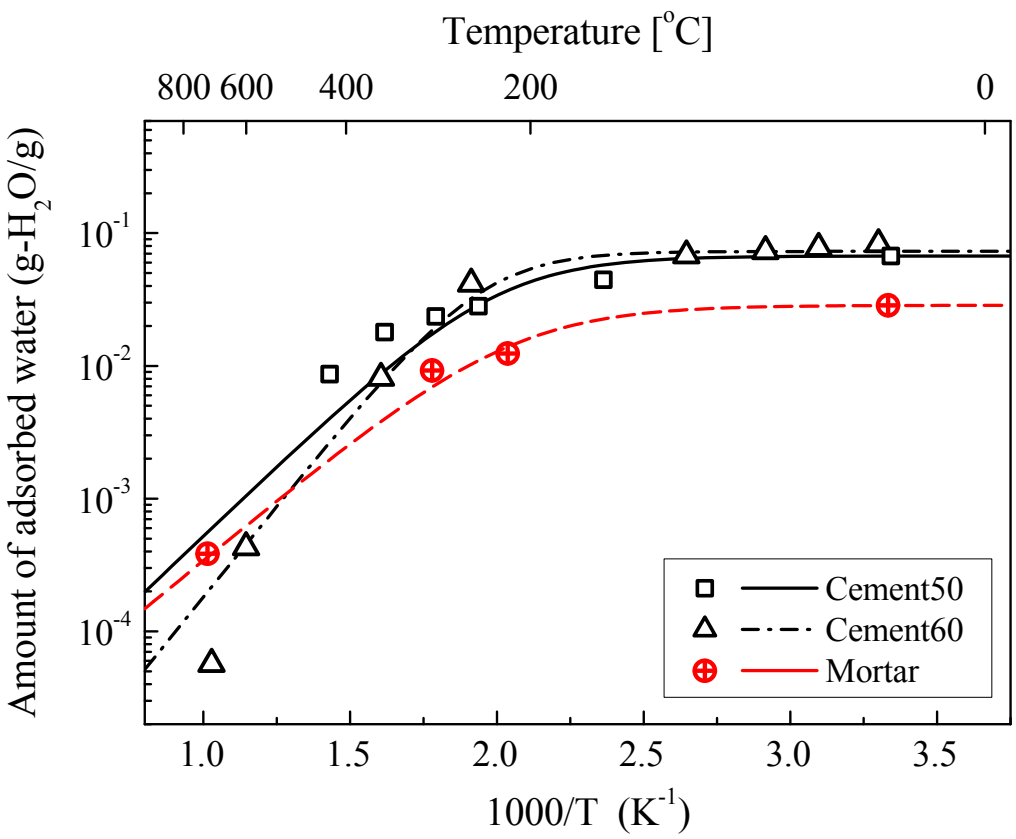
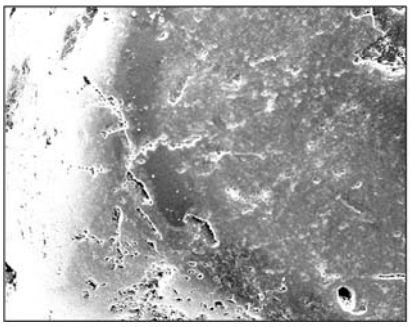


Fig.2-18 セメントペースト、モルタル試料での昇温時水分放出量積分値

Element	Wt%	At%
C	23.34	41.44
O	21.57	28.75
Al	07.55	05.97
Si	22.10	16.79
Au	10.13	01.10
Pd	06.93	01.39
K	08.38	04.57



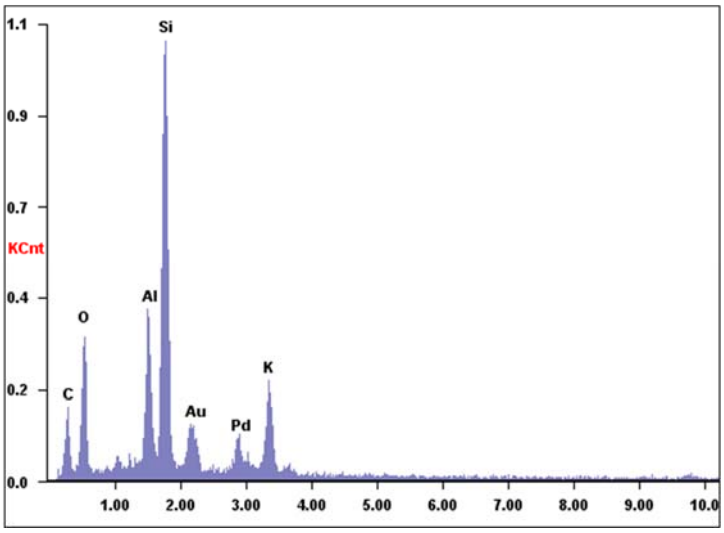


Fig.2-19 モルタル試料で使用している石英砂の SEM 写真/ X 線解析
(C は試料固定用のカーボンペーパーに起因し、Au 及び Pd は試料表面の SEM 観察のためのコーティング材に起因する。)

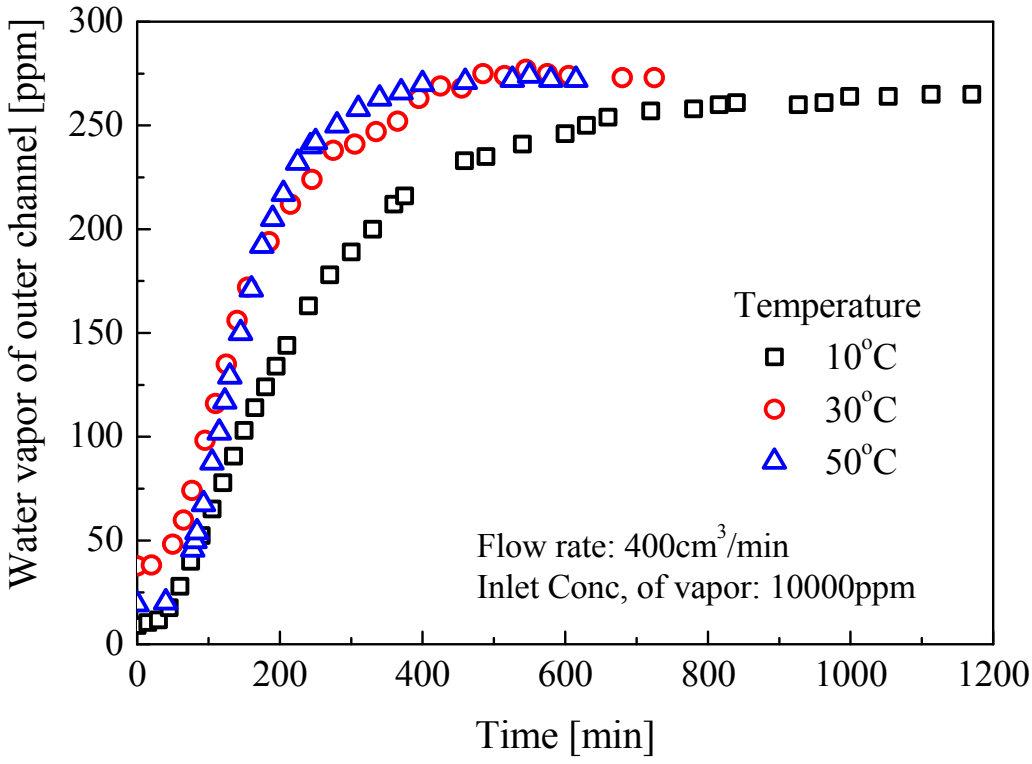


Fig.2-20 モルタルの水蒸気透過実験経時変化

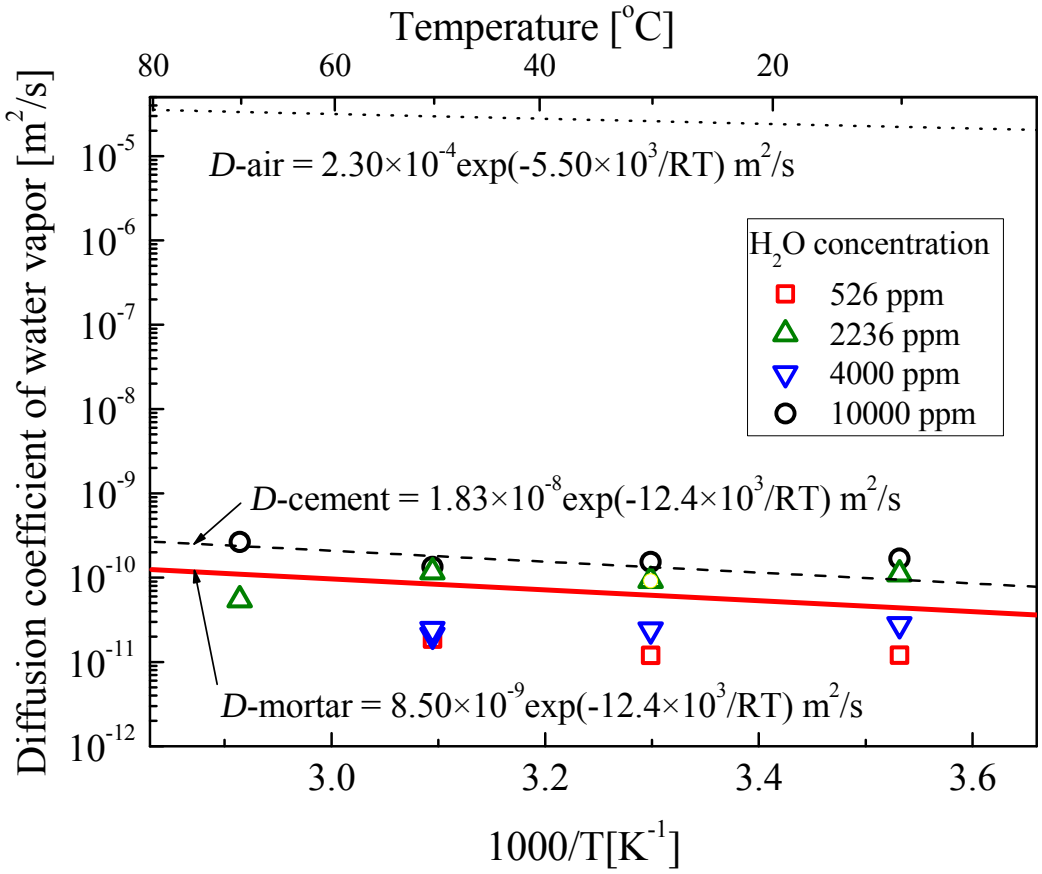


Fig.2-21 モルタル試料における水蒸気の拡散係数

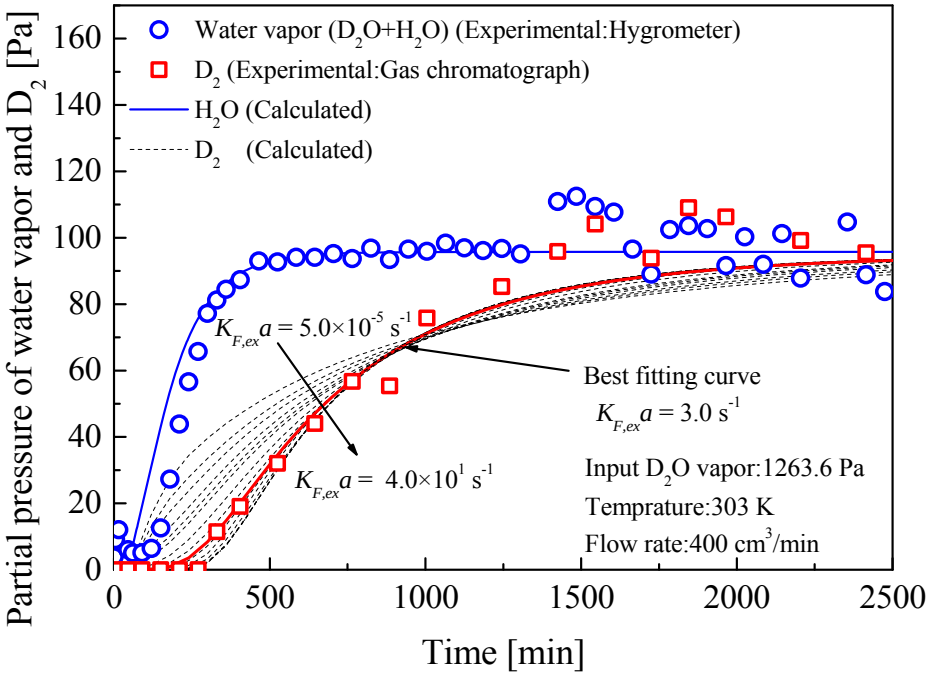


Fig.2-22 (a) セメントペースト試料における重水蒸気の透過実験結果

[参照：K. Furuichi, H. Takata, T. Motoshima, S. Satake, M. Nishikawa,“Study on behavior of tritium in concrete wall”, Journal of Nuclear Materials, 350, 3 (2006) 246-253.]

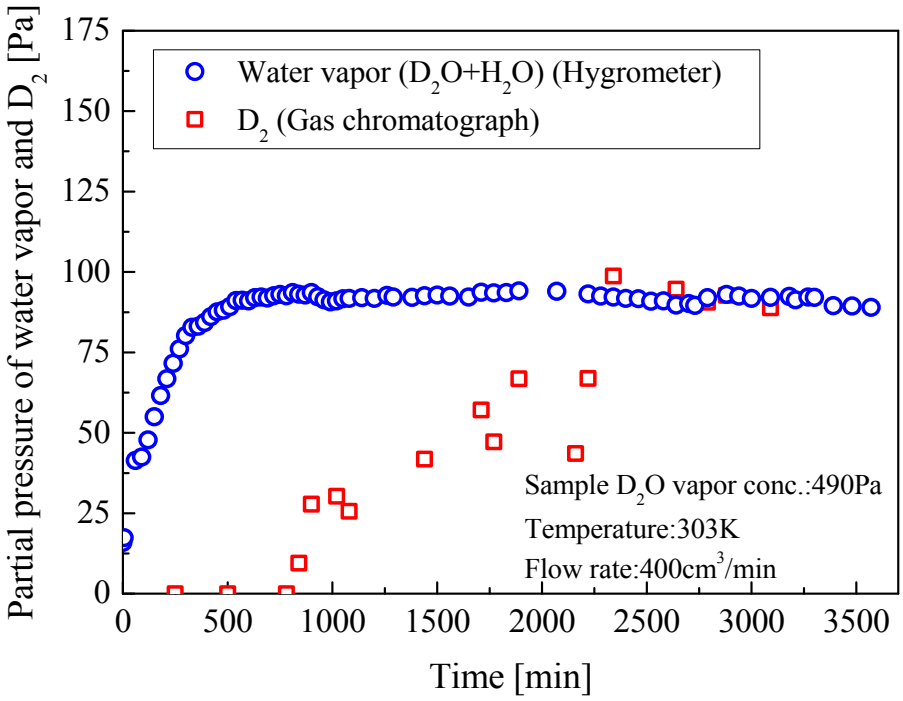


Fig.2-22 (b) モルタル試料における重水蒸気の透過実験結果

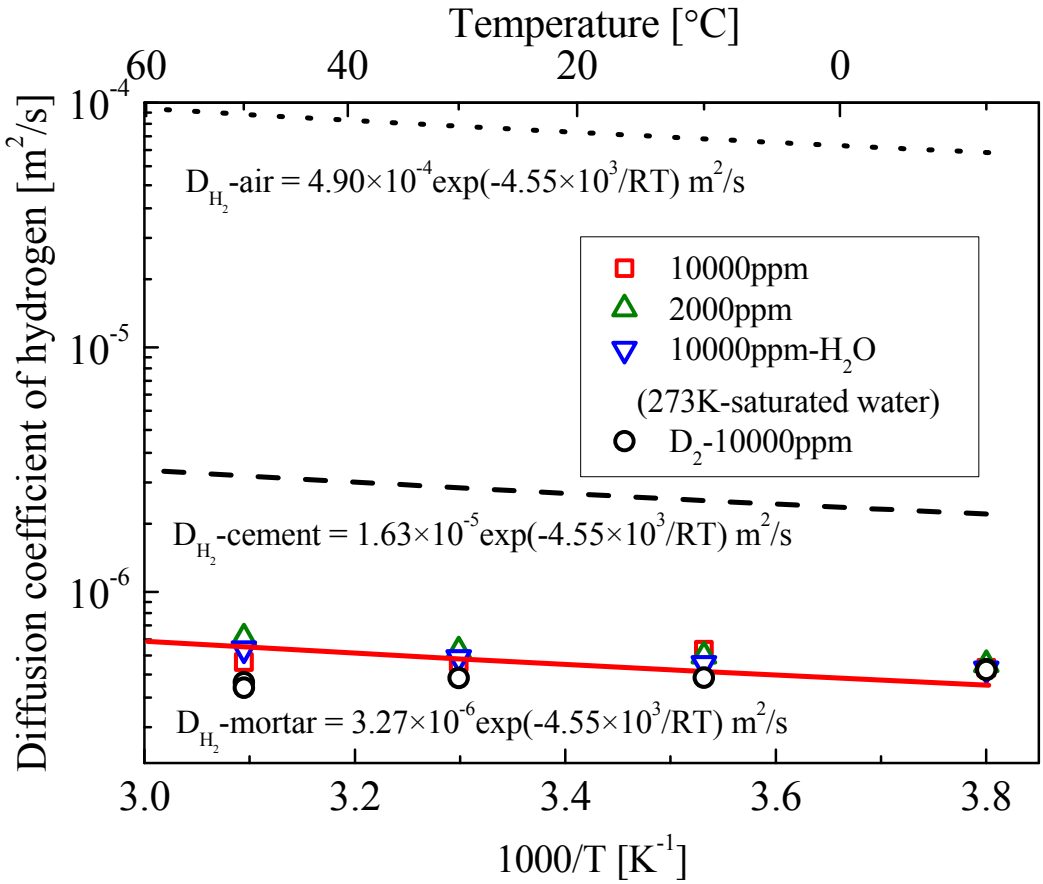


Fig.2-23 モルタル中の水素拡散係数

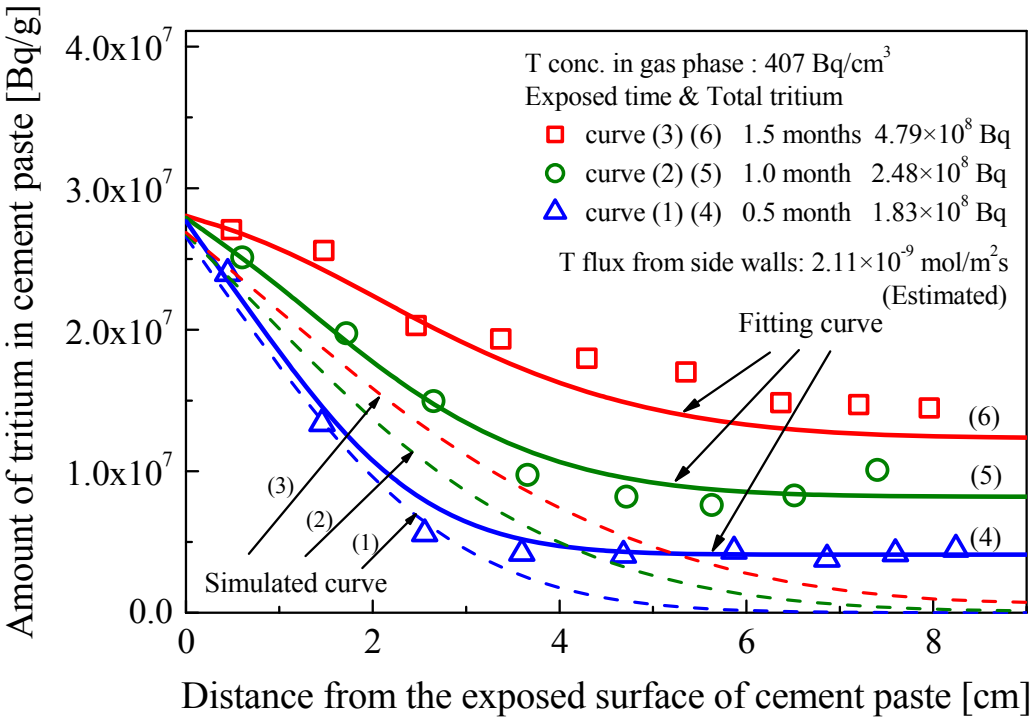


Fig.2-24 セメントペースト試料(小型)内でのトリチウム濃度分布

[参照：K. Furuichi, H. Takata, K. Katayama, T. Takeishi, M. Nishikawa, T. Hayashi, K. Kobayashi, H. Namba , “Evaluation of tritium behavior in concrete”, Journal of Nuclear Materials, 367-370, B, (2007) 1243-1247.]

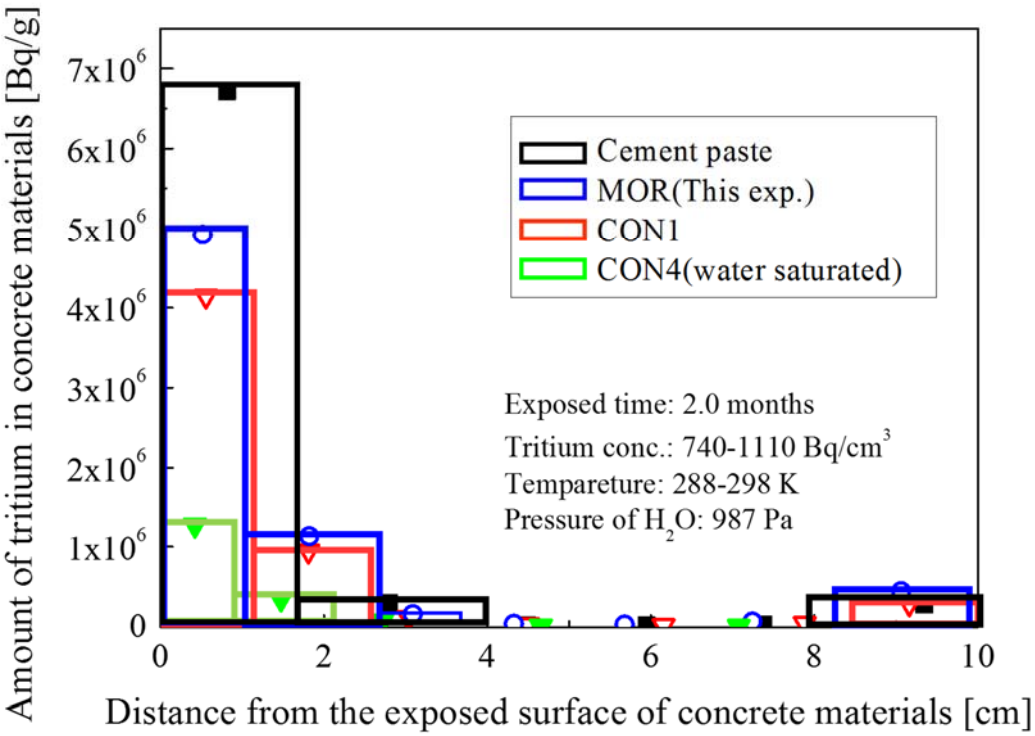


Fig.2-25 各コンクリート材料(大型)におけるトリチウム濃度分布(2ヶ月間曝露)

[参照：K. Furuichi, H. Takata, K. Katayama, T. Takeishi, M. Nishikawa, T. Hayashi, K. Kobayashi, H. Namba , “Evaluation of tritium behavior in concrete”, Journal of Nuclear Materials, 367-370, B, (2007) 1243-1247.]

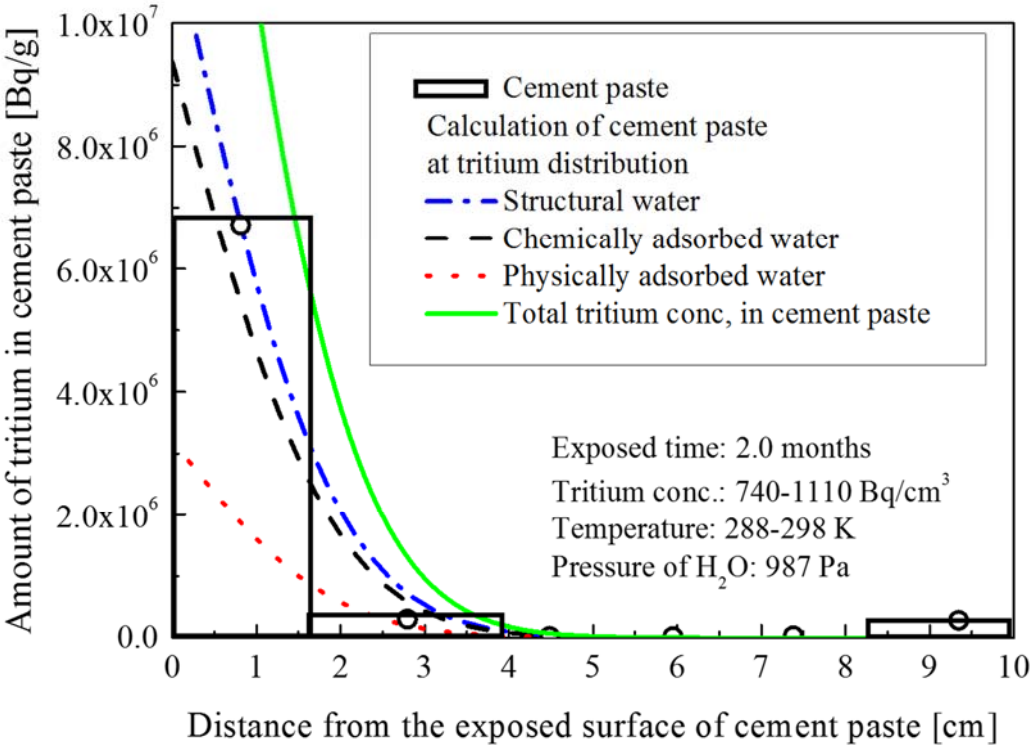


Fig.2-26 セメントペーストにおける実験結果と計算結果の比較(2 ヶ月間曝露)

[参照：K. Furuichi, H. Takata, K. Katayama, T. Takeishi, M. Nishikawa, T. Hayashi, K. Kobayashi, H. Namba , “Evaluation of tritium behavior in concrete”, Journal of Nuclear Materials, 367-370, B, (2007) 1243-1247.]

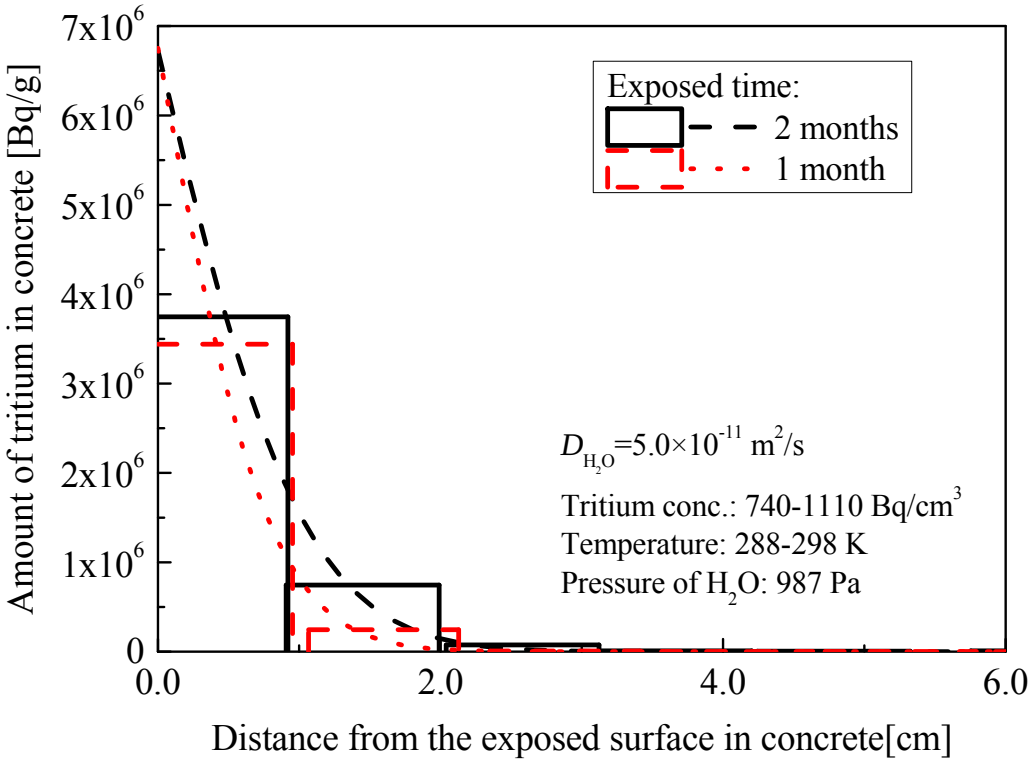


Fig.2-27 コンクリート実験結果と計算結果(構造水)の濃度分布比較

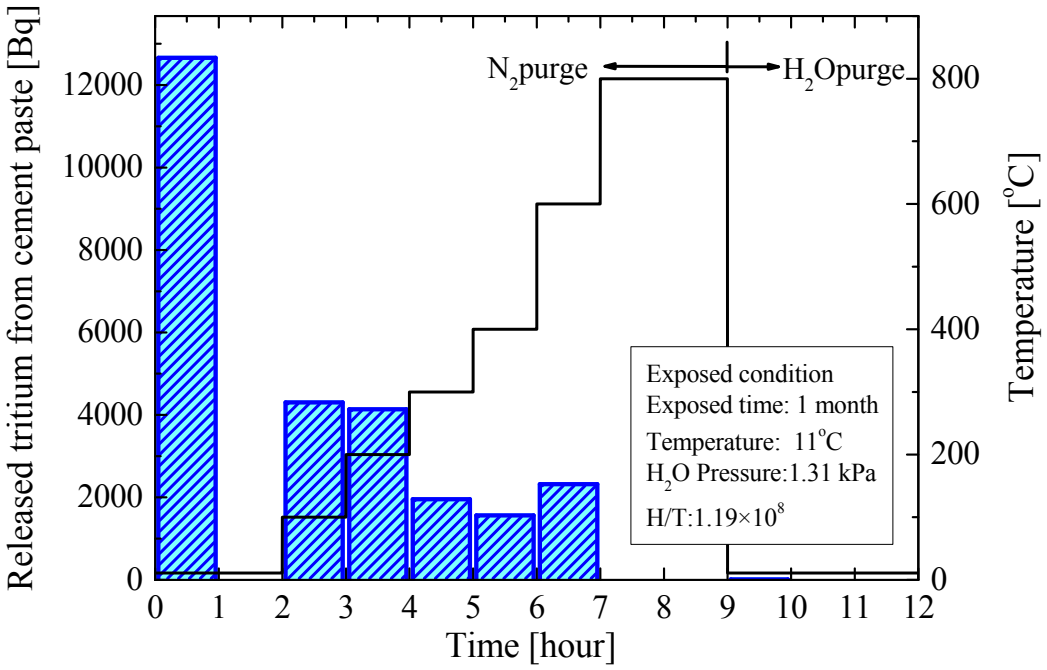


Fig.2-28 トリチウム放出実験

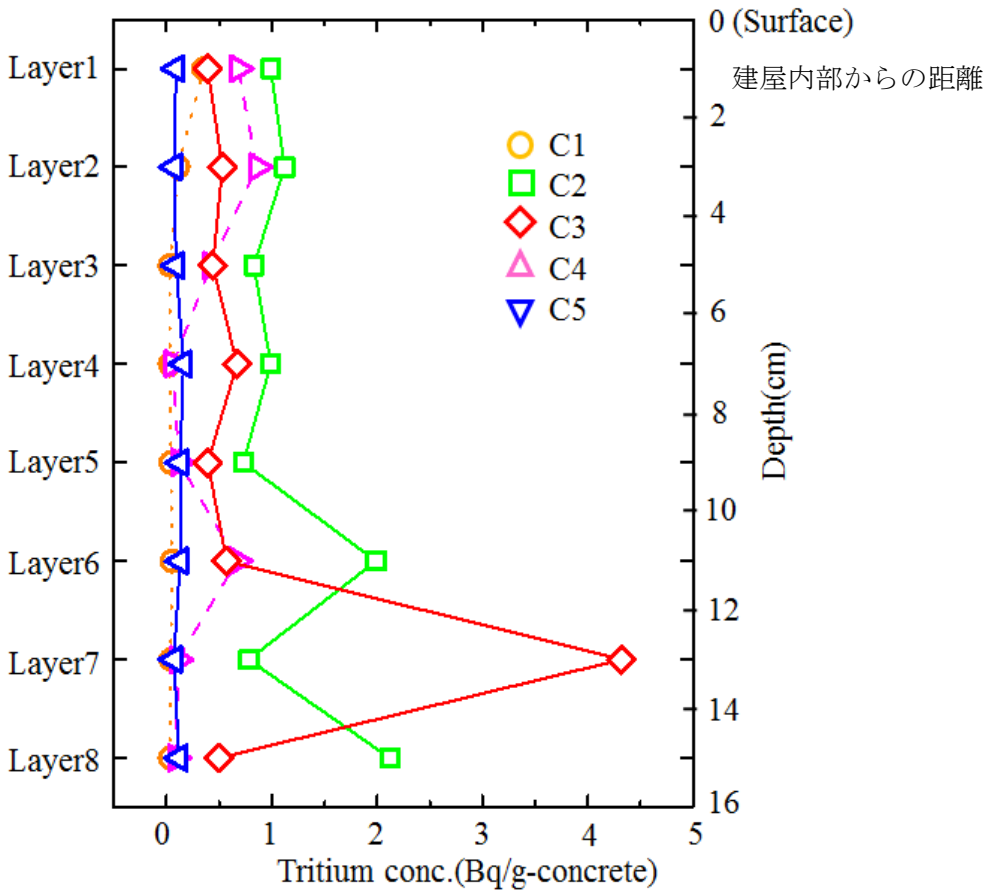


Fig.2-29 トリチウム汚染壁のトリチウム濃度分布測定実験結果

[参照：T. Takeishi, K. Furuichi, K. Katayama, Y. Kawabata, S. Fukada, “Disposal procedure for contaminated surface of tritium handling facility in the decommissioning operation”, Fusion Eng. Des. (2017) in press.]

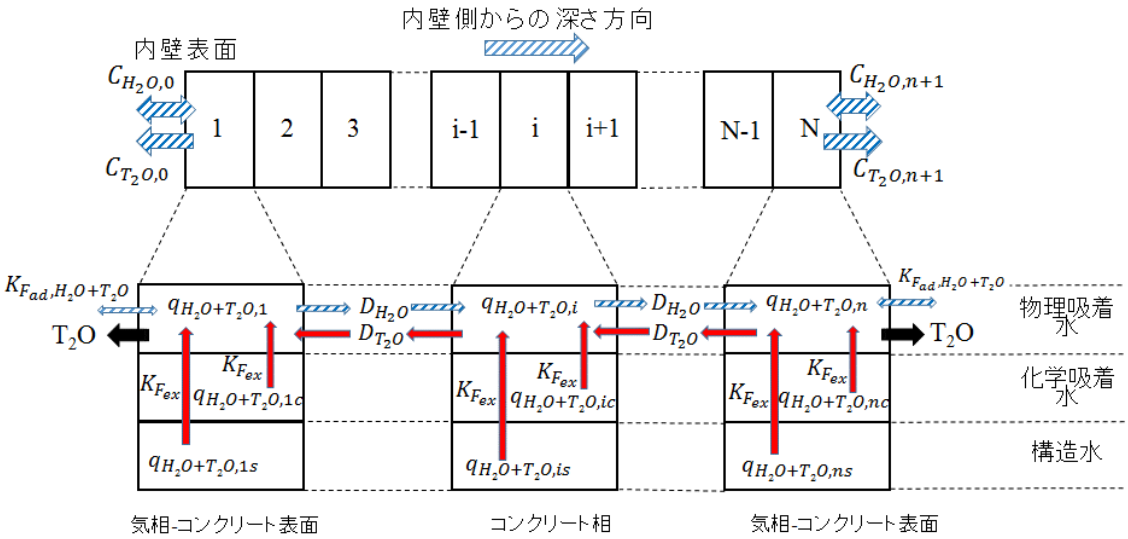


Fig.2-30 コンクリート壁から大気へのトリチウム放出モデル

[参照：T. Takeishi, K. Furuichi, K. Katayama, Y. Kawabata, S. Fukada, “Disposal procedure for contaminated surface of tritium handling facility in the decommissioning operation”, Fusion Eng. Des. (2017) in press.]

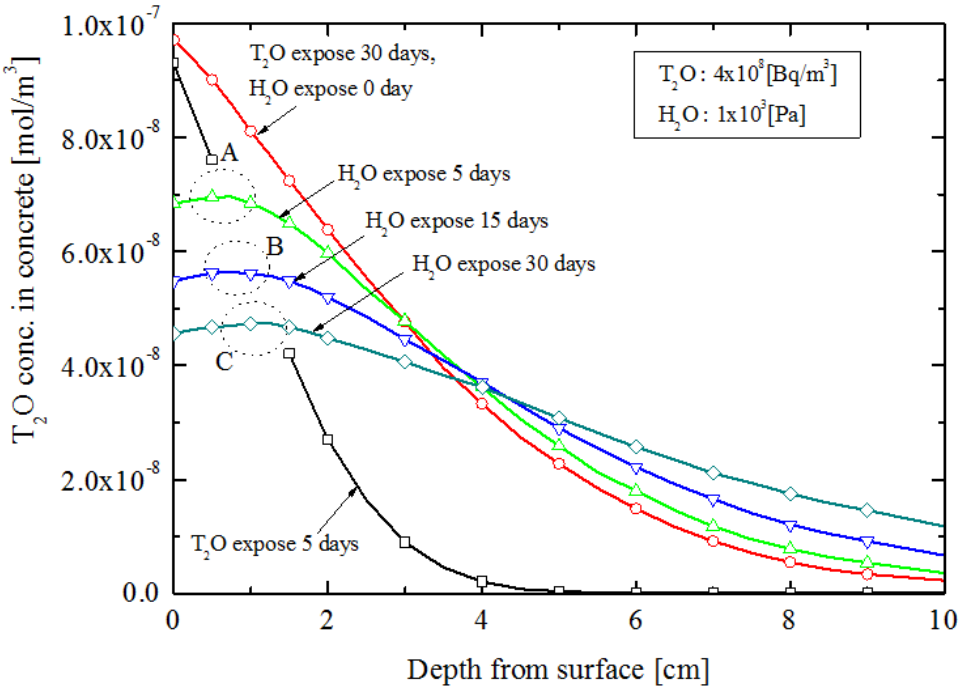


Fig.2-31 大気へのトリチウム放出モデル

[参照：T. Takeishi, K. Furuichi, K. Katayama, Y. Kawabata, S. Fukada, “Disposal procedure for contaminated surface of tritium handling facility in the decommissioning operation”, Fusion Eng. Des. (2017) in press.]

Table 2-1　普通ポルトランドセメント中に含まれる主要 4 成分

化合物名	組成式	略称
エーライト	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S
ビーライト	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S
アルミネート相	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A
フェライト相	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF

Table 2-2　普通ポルトランドセメント化合物組成(重量%)

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
50	26	9	9

※MgO、石膏、硫酸アルカリ等の微量成分が存在するため 100%には足らない

Table2-3 (a)　トリチウム曝露実験試料

記号	材料	W/C [%]	s/a [%]	単位量 [kg/m^3]				
				水	ｾﾒﾝﾄ	細骨材	粗骨材	空隙率
MOR	モルタル	50	100	285	569	1284	-	0.05
CON1	コンクリート(最大骨材径:15mm)	50	47	180	360	815	914	0.04
CON2	実コンクリート(最大骨材径:25mm)	50	45	175	360	789	960	0.04
CON3	コンクリート(最大骨材径:15mm)乾燥養生	50	47	180	360	815	914	0.04
CON4	コンクリート(最大骨材径:15mm)水中養生	50	47	180	360	815	914	0.04

*全ての試料において混和剤 0.25%、AE 剤 202 を原液の 100 倍に希釈し、3cc/kg-cement を混入した。

Table 2-3(b)　トリチウム曝露実験試料

使用材料	種類	産地	密度
セメント	普通ポルトランドセメント	太平洋セメント（株）	3.16
細骨材*	山砂	千葉県市原産	2.59
	砕砂	栃木県葛生産	2.67
粗骨材	陸砂利 25mm	栃木県西方町産	2.61
	陸砂利 15mm	栃木県西方町産	2.61

*山砂：砕砂：6:4

Table 2-4　各実験と使用した試料取り組み合わせ

	水分吸着	水分放出	水蒸気透過	水素透過	重水蒸気透過	トリチウム交換容量	トリチウム分布	トリチウム放出	シミュレーション
セメントペースト		○				○	○	○	○
モルタル	○	○	○	○	○	○	○		○
コンクリート						○（骨材のみ）	○		

Table 2-5 粉体試料の物性値

	水分吸着用試料
W/C [-]	0.6
試料密度 [g/cm^3]	2.08
充填層高さ[cm]（放出実験時）	1.01（0.438）
粒子径 [mm]	1.0 – 1.41
流量 [m^3/min]	4.0 × 10^{-4}
空隙率 [-]	0.44
試料重量 [g]（放出実験時）	0.591（0.2565）

Table 2-6 チューブ型試料の物性値

	透過用試料
W/C [-]	0.60
試料密度 [g/cm^3]	2.08
透過試料高さ[cm]	3.03
試料厚み[mm]	3.50
流量 [m^3/min]	4.00×10^{-4}
2 重管内径 [mm]	6.00
2 重管外径 [mm]	13.0

Table 2-7 コンクリート材料の同位体交換容量

	同位体交換容量 [Bq/g]
セメントペースト	3.97×10^{13}
モルタル１	1.50×10^{13}
砂	6.12×10^{11}

H/T 比：7.55×10^{5}

[参照：K. Furuichi, H. Takata, K. Katayama, T. Takeishi, M. Nishikawa, T. Hayashi, K. Kobayashi, H. Namba ,“Evaluation of tritium behavior in concrete”, Journal of Nuclear Materials, 367-370, B, (2007) 1243-1247.]

Table 2-8 計測箇所と各計測箇所の削り取った割合

No. in text	operation	floor	north	east	south	west	roof	total
(1)(2)	1st measurement points	80	36	38	36	38	35	263
	Contaminated points	47	33	37	35	38	35	225
	Contamination ratio (%)	58.8	91.7	97.4	97.2	100	100	85.6
(3)(4)	2nd measurement points	752	856	1032	880	1048	1280	5848
(5)(6)	1st scraping and 3rd measurement points	233	518	861	695	777	1193	4277
(7)(6)’	2nd scraping and 4th measurement points	4	2	1	2	1	15	25
(7)’(6)’	3rd scraping and 5th measurement points	0	0	0	0	0	3	3
	Scraping ratio (%)	18.1	57.8	82.2	79.0	74.1	81.0	73.0

[参照：T. Takeishi, K. Furuichi, K. Katayama, Y. Kawabata, S. Fukada, “Disposal procedure for contaminated surface of tritium handling facility in the decommissioning operation”, Fusion Eng. Des. (2017) in press.]

第 3 章　土壌におけるトリチウム挙動解析

3-1 緒言

近年、放射性物質取扱施設にはより一層の安全性向上が求められており、核融合炉開発においても、より安全性の高いトリチウム閉じ込めシステムを追求する必要がある。また同時に、万が一トリチウムが施設外に漏洩した場合の、周辺環境および公衆への影響評価も求められている。そのためには、漏洩したトリチウムの挙動を正しく把握することが重要であり、まずはトリチウムの基本的な移動現象を的確にモデル化して、精度よく予測する技術の開発が課題となっている。核融合炉、トリチウム取扱設備や核分裂炉はコンクリート建屋で周辺環境と隔離されている。建屋コンクリートの地上部分は大気と接しており、地下部分は土壌と接している。よって、万が一の事故を想定した場合、放射性物質であるトリチウムのコンクリート・大気・土壌中での挙動を把握することは事故の影響を評価する上で非常に重要である。トリチウムの挙動を正しく把握しなければ、周辺環境や公衆への影響を最小限に抑えるための適切な放射線防護策や影響緩和策は構築できない。

東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故後の対応において、現在、大量のトリチウム汚染水がタンクに蓄積され続けている。現状では、万が一汚染水が土壌に流出した際の信頼性の高いトリチウム挙動予測は困難であり、土壌におけるトリチウム移行モデルの構築は喫緊の課題であると言える。

核融合研究分野では、スタックから放出されるトリチウムの大気中移行モデルの構築と周辺環境への影響評価に関する研究は古くから行われており、いくつか放射線影響評価計算コードも開発されている。しかしながら、土壌中でのトリチウムの移行挙動に関しては研究報告がほとんどない。これは、核融合研究において、まずは多重閉じ込めシステムによって、周辺環境へトリチウムを放出させないための技術開発が優先されてきたためと考えられる。トリチウム閉じ込めに関する基本的な考え方は確立されており、各国の大量トリチウム取扱施設では、トリチウムを安全に取り扱うための経験が積まれてきた。今後は、万が一のトリチウム環境漏洩時の影響についても、科学的根拠に基づいて社会に誠実に説明していくことが求められている。

本研究では、天然土壌におけるトリチウム移行に注目した基礎的な実験で観測された現象を、化学工学的手法で解析し、トリチウム移行モデルの構築と挙動予測計算コードの開発を目的とする。本研究を通じて得られる成果は、将来の核融合炉のみならず、既設の核分裂炉施設や使用済み燃料取扱施設、加速器施設等トリチウムを含む放射性物質取扱施設の安全性向上に資する。

3-2 理論

土壌は、多重閉じ込め方式の最終閉じ込め系を担っているコンクリートと接している。土壌におけるトリチウム移行モデルの構築は、地下水へのトリチウム漏洩予測や有効なトリ

チウム拡散防止策の提言に不可欠である。本節では、まず土壌や土壌を形成する粘土鉱物などの特性を紹介した後、トリチウム水に注目した土壌中での物質収支式を説明する。

3-2-1 土壌の性質

土壌は単一の相のみで存在しているわけでなく、砂や土本体を表す固相、水の通り道で最終的には地下水等に繋がる液相、水蒸気や空気などが土の隙間などに存在している状態である気相(ガス)から成る。土壌はさらに多くの生物群が存在する事もある複雑な媒体である。土壌はそもそも植物を育てる環境であり、いかに水分を保って、窒素分等の栄養源や呼吸用の酸素を供給するといった役割を担っている。こうした土壌の物質移動に関わる性質は、土の固相が持つ粒径分布や粘土鉱物組成などにより強く影響を受ける。最終的には、土壌の性質分類ごとにトリチウム移行挙動を評価することが望ましいが、まずは基本的なトリチウム移行モデルの構築を目指して、複数の天然土壌試料を用いた実験を行い、一般的な天然土壌におけるトリチウム移行挙動を把握することが妥当であると考える。

土壌での固相は、砂などの無機物と植物由来の有機物から成り、さまざまな大きさや形、化学組成の粒子を含む。鉱物の起源は、土粒子岩石が風化したものや、火山の噴出したものなどとされ、石英、長石、輝石、などの一次鉱物と雲母類などから構成されているケースが多い。地盤工学会によると、土は粒子径によって分類され、2.0 mm 以上のものを礫、0.075~2.0 mm のものを砂、0.005~0.075 mm のものをシルト、0.005 以下のものを粘土と分類される。二次鉱物といわれる 0.002 mm 以下の土粒子は、この粘土鉱物が主体である。

3-2-2 粘土鉱物の特性

粘土鉱物には、多くの種類があるが、その多くは含水ケイ酸塩である。主な特性は層状構造を持った層状ケイ酸塩であり、同位体交換反応でも比較的反応が早いと推察される。層状構造でない粘土鉱物は、以下に示すような諸性質を持っている。

(1) 一般に微粒であり、単位重量あたりの表面積が大きい特性がある。また、コロイド的な挙動を示し、環境の変化に感度がよく、材質が変わりやすい。
(2) 水は OH あるいは、H_2O の形で存在し、結晶構造および粘度等の物理化学的性質の上からトリチウム移行モデルでは大きな働きをすると考えられる。また、水分子が粘土鉱物の表面、構造層の層間などに水分子膜を形成するのが一般的で、粘土と水の諸現象に深く関与する。

このような理由から、土壌中に存在する粘土鉱物は、水の移行に重要な役割を果たすと言える。

3-2-3 粘土鉱物中の水分

粘土鉱物中に含まれる水分は、大きく分けて次の３つに分類される。吸着水や層間水は室

温～300℃で放出され、構造水は、500℃～700℃で放出されるものが多い[1]。

(1) 吸着水：粘土鉱物粒子の表面あるいは結晶破面に吸着された水で H_2O の形で存在する。通常の水より粘性や密度が高く、粘土粒子表面から 3~10 分子層(0.8~2.8 nm)の比較的短い距離に存在すると考えられている。
(2) 層間水 : 粘土鉱物結晶の層間に存在する水で H_2O の形で存在し、水分子同士の水素結合や底面酸素との間の水素結合によって、層間で規則的な配列をしているものと考えられている。
(3) 構造水：粘土鉱物結晶の層内に OH の形で存在するもので、約 500℃以上で加熱すると $\mathrm{OH} + \mathrm{OH} \rightarrow \mathrm{H_2O} + \mathrm{O}$ の反応で水として放出され、ケイ酸塩層の基本構造が破壊される。

土壌中をトリチウムが移行する過程で同位体交換反応によって、これらの水にトリチウムが移行すると考えられる。

3-2-4 土壌での透水モデル

3-2-4-1 土壌中の水の移行

土壌中の間隙の大きさには分布がありさまざまな形状をもつが、これは水や空気が流れる流路の幅に分布があることを意味する。つまり、土壌中での流体の移動速度は、土壌を構成する粒子間隙のサイズや形状、空隙率等に依存する。しかしながら、これらを正確に知ることはできないため、通常適用されるニュートンの粘性法則が適用できない。これらの影響を透水係数と呼ぶ定数に集約し、単純な式によって移行速度を表現したものに Darcy の経験式がある。サンプル長さ L とサンプル断面積 A の充填層に対して、静圧差 (水柱ベース) $\Delta P = P_2 - P_1$ が生じると、単位時間あたりの流水量 Q は次式で表せ[2]、Darcy の法則と呼ばれている。

$$Q = \frac{kA\Delta P}{\mu \cdot L} \qquad (3\text{-}1)$$

Q	：流水量	[m^3/s]
k	：透過度	[m^2]
A	：断面積	[m^2]
μ	：流体の粘性率	[Pa・s]
L	：土壌層長さ	[m]
ΔP	：始点・終点間の圧力差(静圧含む)	[Pa]

Darcy の式は 2 点間の水の全ポテンシャルが分かっていれば、土壌層の任意の 2 点間に適用可能である。ただし、土壌中の固体粒子は容積変化せず、水で満たされ、水の流路には半透膜等の障害や不純物はないと仮定する。このときの、水飽和状態の土壌中の水のポテンシャ

ルは、静水圧ポテンシャルと重力ポテンシャルの和となる。土壌中の水の流れが鉛直方向のときは、上向きを z 軸とすれば、以下の式で表すことが出来る。

$$J_w = -K_s \frac{H_2 - H_1}{z_1 - z_2} \tag{3-2}$$

J_w	：水の透水流束	[m/s]
z_1, z_2	：土壌始点・終点位置 (基準点より)	[m]
H_1, H_2	：土壌始点・終点位置での水のポテンシャル(基準点より)	[m]

3-2-4-2 土壌中のトリチウム水の移行

土壌層におけるトリチウム水の透水挙動は、上記理論から、主に透過(拡散)・同位体交換反応の２つの移行プロセスで考えることが出来る。コンクリート中のトリチウム水の透水挙動にも同様のモデルを適用できることが前章の研究から確認されている。

（a）Darcy の法則をもとにした水とトリチウム水の土壌への浸透。
（b）水中のトリチウムと土壌中の水素との同位体交換反応。

西川らは、各種材料の表面水を物理吸着水、化学吸着水、構造水に分類している[4]。実際にはコンクリ同様、吸着・透水・層内拡散・同位体交換反応の Step が考えられるが、土壌層が水ですばやく満たされる場合は吸着と層内拡散は自由水で他の挙動に比べて速い速度のため概念として無視してよいと考えられる。

土壌の研究でも西川らの研究で定義された物理吸着水、化学吸着水および構造水を用いる[4]。本研究において、室温大気中で行ったトリチウム水の透水実験では、昇温によって除去される水と除去しきれない水の区分けはできないため、土壌中の化学吸着水と構造水を合わせて全体の構造水と定義する。トリチウム回収の観点では、脱離量の温度依存性も重要な要素となるため、化学吸着水と構造水とを区別することが望ましい。

Fig.3-1 に本研究で提案するトリチウム移行モデルを示す。トリチウム水は、同位体交換反応によって土壌にトリチウムが捕捉され、結果として水(自由水)中のトリチウム濃度は減少する。トリチウムが含有した水は土壌充填層を通って浸出し、最後に流出液をトレイで捕集する。Fig.3-1 中の“Ph”は物理吸着水を示しており、”St”は土壌充填層の構造水を意味する。Fig.3-1 に示す記号は、以下に説明する物質収支式で示される。

透水実験における水の物理解析モデルを Fig.3-2 に示す。水分で飽和土壌充填層の重力方向への流れは、3-2-1-4 項の通り Darcy の法則に従う。これまでの研究では、Darcy の法則での挙動は式(3-1), (3-2)で示される。*Ks* は下記の式で展開される。

$$Ks = \frac{L}{(t_1 - t_0)} \ln \frac{b_0 + L}{b_1 + L} \tag{3-3}$$

ここで、t は時間であり、b_0 および b_1 は時間 t_0 および時間 t_1 における水位(mm)である。以下の式は、式(3-3)から導かれる。 時間に伴う水位の変化は実験的に測定することができる。

$$b_{(t)} = (b_0 + L)\exp(-\frac{K_s}{L}t) - L \tag{3-4}$$

液相中の水およびトリチウム水の物質収支式を以下に示す。

$$J_W \frac{\partial q_{H_2O,P}}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial q_{H_2O,P}}{\partial t} + K_{F,ex} \cdot a \cdot \left(q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}\right) \times \left\{ \frac{q_{H_2O,P}}{q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}} - \frac{q_{H_2O,S}}{q_{H_2O,S} + q_{T_2O,S}} \right\} = 0 \tag{3-5}$$

$$J_W \frac{\partial q_{T_2O,P}}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial q_{T_2O,P}}{\partial t} + K_{F,ex} \cdot a \cdot \left(q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}\right) \times \left\{ \frac{q_{T_2O,P}}{q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}} - \frac{q_{T_2O,S}}{q_{H_2O,S} + q_{T_2O,S}} \right\} = 0 \tag{3-6}$$

土壌粒子中の軽水としての構造水およびトリチウム水としての構造水の物質収支式は下記の通りである。

$$a \frac{\partial q_{H_2O,S}}{\partial t} - K_{F,ex} \cdot a \cdot \left(q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}\right) \times \left\{ \frac{q_{H_2O,P}}{q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}} - \frac{q_{H_2O,S}}{q_{H_2O,S} + q_{T_2O,S}} \right\} = 0 \tag{3-7}$$

$$a \frac{\partial q_{T_2O,S}}{\partial t} - K_{F,ex} \cdot a \cdot \left(q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}\right) \times \left\{ \frac{q_{T_2O,P}}{q_{H_2O,P} + q_{T_2O,P}} - \frac{q_{T_2O,S}}{q_{H_2O,S} + q_{T_2O,S}} \right\} = 0 \tag{3-8}$$

ここで、$q_{H_2O,P}$は充填層中の物理吸着水の軽水濃度(mol/m^3)、$q_{T_2O,P}$は充填層中の物理吸着水におけるトリチウム水の濃度(mol/m^3)、$q_{H_2O,S}$は土壌粒子構造水中の軽水濃度(mol/m^3)、$q_{T_2O,S}$は土壌構造水中のトリチウム水濃度(mol/m^3)、$K_{F,ex}$は同位体交換反応に関する総括物質移動係数[m/s]、a は 土壌粒子での比表面積(m^2/m^3)、$K_{F,ex} \cdot a$は、同位体交換反応に関する総括物

質移動容量係数(s^{-1})である。 上記の方程式の下付き文字 P および S は、それぞれ物理吸着水および構造水の現象を意味する。 同位体交換反応は、浸透する水と構造水との H/T 比の差がある場合に、浸透水と土壌の構造水との間で起こる現象である。

3-3 実験方法

3-3-1 土壌サンプルの物性解析

実験用天然土壌サンプルは、九州大学箱崎キャンパス内の 6 箇所で採取した。 Fig.3-3 に採取した土壌サンプルの写真を示す。

＜粒度分布＞

金属製網ふるいによるふるい分析と土粒子混濁液の密度測定による沈降分析により、試料の粒度分布を測定した（JIS_A_1204 土の粒度試験方法）。結果を Fig.3-4 に示す。

＜表面構造観察＞

走査型電子顕微鏡（SEM：SS-550、SHIMAZU 社）により試料土壌の表面観察を行った。試料 6 個の表面 SEM 像を Fig.3-5 に示す。 天然土壌は様々なサイズの粒子が含まれていることがわかる。

＜元素組成＞

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（EDX：Genesis2000、EDAX Inc.）により、元素分析を行った。試料 6 の分析結果を Table 3-1 に示す。

＜含水率＞

110±5℃の温度での乾燥土の重量に対する損失水の重量の比として定義される（日本土木学会：JGS 0121）。対象の土壌から試料採取した約 20 g の 6 つの測定試料をオーブンで同時に乾燥し、その後の土壌の質量平均値を得た。対象の土壌の水が 110℃で重量の減少がほぼ無くなる(完全に蒸発する)までに約 18 時間かかることがわかった。

＜粒子密度＞

比重瓶法（JIS A1202）により測定した。 対象の土壌から採取した約 10 g の 6 つの測定サンプルを比重計で水に別々に約 20 時間浸漬し、1 時間煮沸して気泡を放出させた。

＜BET 表面積＞

自動比表面積測定装置（TriStar-II3020、SHIMAZU Co.）によって測定した。各土壌から採取した 6 つの測定試料を乾燥後に測定した。

なお、本研究で用いた SEM と EDX は、九州大学中央分析センターに設置されているものである。

3-3-2 天然土壌充填層におけるトリチウム水の透水実験

実験装置の概略図を Fig.3-6 に示す。約 40 g の試料土壌を内径 22 mm、長さ 300 mm のフ

ッ素樹脂チューブに充填した。 0.55～0.87 MBq/cc のトリチウム水をすばやく充填層の上部に注ぎ、透過した水は電子天秤に置かれたトレイに捕集される。トレイ質量の経時変化をモニターして流出水量を測定した。 なお、電子天秤の測定感度は、0.01 mg である。 トレイ内に排出された水を適宜採取し、トリチウム濃度を液体シンチレーションカウンター（LSC: Aloka、LSC-5100）で測定した。 実験はグローブボックス内で行った。注がれたトリチウム水の液面高さの経時変化をビデオカメラでモニターした。 試料土壌特性および実験条件を Table 3-2 に示す。

3-3-3 土壌試料からのトリチウム放出実験

3-3-3-1 トリチウム水保持土壌試料への蒸留水置換実験

試料 6 については、トリチウム水注水後に蒸留水を透水させることによる、トリチウムの蒸留水置換実験を行った。

3-3-2 項のトリチウム水の透水実験の後、54.1 g のトリチウムを含んでいない蒸留水を迅速に充填層の上部に注いだ。土壌充填層から排出された水は前述の実験とは別のトレイに捕集し、トリチウム水透水実験と同様にトレイ重量を経時変化をモニターした。またトレイ内の水のトリチウム濃度も同様の手法で測定した。

3-3-3-2 トリチウム保持土壌の蒸留水への浸漬実験

蒸留水を流通させることによる土壌充填層中のトリチウムの回収を試みた 3-3-3-1 項の蒸留水置換実験を実施した後、土壌試料を実験装置から取り出し、室温で 40.6 cc の蒸留水中に浸漬し、直ちに 0.1 cc の蒸留水のサンプリングを実施し、トリチウム濃度を測定した。 その後、土壌試料が浸された蒸留水を適宜採取し、トリチウム濃度を測定した。

3-3-3-3 湿潤環境下での昇温実験

上記 3-3-3-2 項の実験で蒸留水に浸していた土壌の一部を浸漬開始から 237 日後に取り出し、できるだけ水を取り除いて石英管に充填した。土壌層は石英ウールで固定した。
Ar、O_2、H_2O およびわずかな H_2 の混合物を本実験中のパージガスとして使用した。実験装置の概略図を Fig.3-7 に示す。1 mol%の H_2/Ar ガスと 20 mol%の O_2/Ar ガスを Pt-SDB 触媒層に通して H_2 を H_2O に変換した。各混合ガスの流量は、mass flow controller によって調整した。石鹸膜流量計により、合計流量は 102 cc/min と測定された。ガスクロマトグラフ（GC-8A、島津製作所）により、Pt-SDB 充填層前の混合物中の水素濃度が 7,780 mol-ppm であり、Pt-SDB 充填層下流に予め設定された流量で水素濃度が 250 mol-ppm に減少するよう調整した(水: 7,530 mol-ppm、O_2: 19.6 mol%、H_2: 250 mol-ppm)。これは、Pt-SDB 触媒層下流のパージガス中の H_2O 濃度が 7,530 mol-ppm、O_2 濃度が約 196,000 mol-ppm となり、残りの H_2 濃度が 250 mol-ppm の混合ガスであることを示している。実験初期として、土壌充填層を室温で 100 分間、上記パージガスによりパージし、次いで土壌を乾燥させるための初期昇温ステ

ップとして 110℃まで加熱した。 その後、土壌充填層を 300℃に加熱した。 加熱方法にはリボンヒーターを使用した。 次に試料土壌を別の石英管に再充填し、電気炉で 1000℃に加熱した。

放出されたトリチウムは、二連の水バブラーで捕集した。 バブラー水を定期的にサンプリングし、トリチウム濃度を液体シンチレーションカウンター（LSC：Aloka、LSC-5100）で測定した。 ガスラインには、Fig.3-7 に示すように電離箱を設置したが、トリチウム濃度が低いことから有意なシグナルは検出されなかった。

3-4 実験結果および考察

3-4-1 トリチウム水の透水実験(水全体の挙動解析)

充填層の上部に注がれた水の水柱高さの経時変化を Fig.3-8 に示す。点で表記しているポイントは実験値であり、線で表しているのが 3-2 節中で示された式(3-4)から求めた計算値である。水面高さの経時的な計測で実験設備であるフッ素樹脂管を支持する器具と重なっている高さ領域に関しては水面の位置をカメラで認識出来ない時間帯もあった。Fig.3-8 の中では上記の例として Sample 1 では 29 分から 43 分、Sample 2 では 35 分後に水面の位置をビデオカメラで認識できないポイントになっている。透水速度は、各試料の飽和透水係数の値として測定する。充填層上部における水柱高さの経時変化に関して式(3-4)より求めた計算値と実験値を Fig.3-9(a)のようにフィッティングすることで計算式の飽和透水係数 Ks として妥当な値を推定する手法を用いた。飽和透水係数、Ks (mm/s)は、各土壌サンプルのパラメータとして変化する。下記に説明する注入の際の時間遅れや空隙の変化などを考慮したフィッティング結果により、結果として下記の飽和透水係数 K_S が得られた。

$K_s = 0.0295$ mm/s (サンプル 1) (3-9)

$K_s = 0.0220$ mm/s (サンプル 2) (3-10)

$K_s = 0.0041$ mm/s (サンプル 3) (3-11)

$K_s = 0.0785$ mm/s (サンプル 4) (3-12)

$K_s = 0.0820$ mm/s (サンプル 5) (3-13)

$K_s = 0.0250$ mm/s (サンプル 6) (3-14)

得られた飽和透水係数を用いて、土壌充填層から透過し排出された水量の経時的な蓄積変化を計算した。実験値と計算式から算出された数値を Fig.3-9(a), (b)で比較する。実験初期には Fig.3-9(a), (b)で示すとおり実験結果と計算値は結果の全範囲においてあまり良好な一致を示す事はなかった。式 Fig.3-9(b)を例とすると、図中の曲線”Non-adjusted curve”は、注水前の各土壌サンプルの充填条件の下で予測・算出した曲線を示す。曲線”Non-adjusted curve”は実験点の経時変化と一致しなかった。土壌サンプルの充填高さや空隙率などの充填条件は、水で浸させることによって充填度合いが変更される。さらに、$t = 0$ は水注入の開始時間

を意味するが、水が図中で $t = 0$ で検出されず遅れて排出されている。理由としては水が土壌試料内を満たすと表面張力により、土壌粒子間隔が圧縮されるためと考えられる。したがって、水の排出遅れ時間が実験値と整合が取れるようにするために妥当な土壌試料の高さや空隙率を補正した。充填高さや空隙率の変化を考慮した補正数値と与えることで計算された曲線は実験点と良好な一致を示した。各土壌サンプルでこの補正を行った後の計算値と実験データの比較を Fig.3-9(c)で纏めた。

次に、飽和透水係数 K_S と粒径との関係について調べた。対象全粒子サイズ分布の径が小さい側から 20%領域（D_{20}）と関連付けした式が Creager によって提唱されているため、この点について検証を行った。各土壌サンプルの D_{20} の値は粒度分布から得られ、得られた D_{20} の数値および式(3-10, 11, 12)で求めた K_S を Creager の式を表した Fig.3-10 上にプロットし比較した。実験で得られた K_S の値は粒子サイズから算出される Creager の式の K_S 値と一致している[3]。

この実験結果で求めた飽和透水係数 K_S および平均粒径から、大量のトリチウム水が環境に流出した事故があった際の環境下の土壌における浸透水準を予測することに上記の検証結果は役立つと考えられる。またより詳細な検証には粘土質な成分の影響なども確認する必要がある。

3-4-2 トリチウム水の透水実験(トリチウム水の挙動解析)

粒子密度、含有水分量および各試料の BET 表面積を Fig.3-11、Table 3-2 に示す。一般的な土壌の粒子密度は、2.5～2.8 g/cm^3 と言われており、今回の各土壌サンプルの得られた粒子密度は一般的な粒子密度と言える。土壌中の含水量で大きな値を示したのは庭の中の林から採取したサンプルであった。これは林内の土壌は一般的に湿度が高いためと考えられている。

サンプル 2 および 4 だけでなくサンプル 6 の値も相対的に高く、サンプル 5 の値は比較的小さかった。 Fig.3-11 からは、明らかにその BET 表面積に依存する傾向が確認された。採取した際の大気環境としては、夏の晴れた日の午後に採取されており林内の湿度と運動場の湿度は大きな違いは無いと考えられる。

Fig.3-12(a)および(b)に土壌充填層を通過した水の質量および排水中トリチウム濃度の経時変化を示す。Fig3-12(a)において 2 つの土壌サンプル(サンプル 1, 4)において水浸透速度は大きく異なる結果となった。 これは、それぞれの土壌サンプルで粒度分布が大きく異なる事が主な要因と考えられる。 次に Fig.3-12(a)および(b)から各々の土壌サンプルについて、土壌サンプル排水(充填層下流)でのトリチウム濃度は土壌に注入したトリチウム水の濃度よりも低く、次第に注入濃度まで徐々に上昇する傾向が観測された。これは、一定量のトリチウムが土壌粒子に同位体交換反応で捕捉されたためと考えられる。

水およびトリチウムの物質収支は Table 3-3 で示す。Table 3-3 の水及びトリチウム物質収支から計算すると、注入されたトリチウム水の中でトリチウムが土壌層に捕捉されている

割合は、注入されたトリチウム水の中で蒸留水が土壌層に捕捉されている割合よりも多いことが分かった。2 つの試料土壌（サンプル 1 とサンプル 4）について、水とトリチウムの保持率はサンプル 1 では 20.4 wt% (水分全体)と 33.7 wt%(トリチウム)、サンプル 4 では 14.3 wt%(水分全体)と 18.2 wt% (トリチウム)であった。これらの土壌サンプルでは、トリチウムの保持率は保水率よりも大きかった。 サンプル 6 では水分全体としては 13.0 g の水が土壌層に保持され、それは注入水の 22.8 wt%である。トリチウムとしては 7.1 MBq のトリチウムが土壌層に保持され、注入トリチウムの 22.5 wt%である。 水とトリチウムの保持率はよく一致している。重量変化を引き起こすトリチウム水の土壌への吸収に加えて、重量変化を引き起こさない土壌中の水素原子と水中のトリチウム原子との間での同位体交換反応により、トリチウムが土壌粒子中に捕捉されたと考えられる。注入されたトリチウム水中の H/T 比とトリチウム捕捉率の関係から、土壌の同位体交換容量は推算される。各土壌サンプルの同位体交換容量をセメントペースト、モルタル、および Mole Sieve (Pt-MS5A)の値と比較した結果を Fig.3-13 に示す[5,6]。なお、セメントペーストやモルタル、Mole Sieve はトリチウム水ではなくトリチウム水蒸気により得られた数値である。土壌粒子間の比較では試料 4 の同位体交換容量は他サンプル試料よりも大きかった。これは、試料中に含まれる粘土鉱物の種類や含水分量によると考えられる。粘土鉱物毎の個別の同位体交換反応容量の測定は今後の課題である。試料 1 では、同位体交換容量は小さく、同位体交換反応があまりトリチウム移行挙動に影響を及ぼさない結果を導いたと考えられる。土壌中の有機物割合や充填密度が小さく自由水割合が多くなる場合に同位体交換容量に影響を与えることも考慮する必要がある。今後、サンプル数を増やして確認を行う手法や再度同じサンプルで充填密度を変えて確認すること必要である。

3-4-3 蒸留水置換実験

土壌充填層下流にあるトレイに排水された水中のトリチウム濃度の変化と排水全体量の経時変化を Fig.3-14 に示す。 土壌層がトリチウム水で満たされていたため、3-4-2 項に示した実験のような流出水の時間遅れは観察されなかった。 排水中の初期のトリチウム濃度は、上記 3-3-2 項の実験で行ったトリチウムの注入濃度に近い値であった。これは、土壌充填層の細孔間を満たしているトリチウム水が蒸留水によって押し出されたためと考えられる。トレイ内のトリチウム濃度は、トリチウム濃度の低い蒸留水の流入によって徐々に減少した。 排出水内トリチウム濃度は 45 分経過時点で最小になった後、徐々に増加した結果となった。これは、排水の不完全な混合が原因であり、実際のトリチウム濃度は徐々に減少していると考察している。水収支およびトリチウム収支は Table 3-3 にまとめる。 土壌層に注がれたすべての蒸留水は計算上排水されていることが確認された。 保持されたトリチウムの 70 %である 5 MBq のトリチウムは、室温状態で蒸留水パージによってトレイへ放出されていた。 トリチウムのバランスから、保持されたトリチウムの 30 %である 2.1 MBq のトリチウムが土壌層に残っていると考えられる。

3-4-4 土壌試料の蒸留水への浸漬実験

土壌層に蒸留水を注いでパージ実験実施した後、土壌充填層をテフロン容器に取り出した。取り出した試料に速やかに蒸留水に浸した。蒸留水のトリチウム濃度経時変化を Fig.3-15 に示す。 浸漬直後の速やかな放出は、土壌粒子間に残留するトリチウムと土壌粒子の表面に付着したトリチウムの脱離によるものと考えられる。その後の上昇は、層間水または構造水に捕捉されたトリチウムによって引き起こされていると推察される。 トリチウムの脱離速度は時間とともに減少する傾向がある。これは、トリチウムの脱離速度が土壌粒子のトリチウム濃度に比例することを示唆している。この場合、トリチウムの累積放出量 q (Bq/g) は、以下の式で表される。

$$q = q_r\{1.0 - exp(-K_W \cdot t)\} + q_0, \qquad (3\text{-}15)$$

ここで、q_r は土壌中に保持されている放出可能なトリチウム量(Bq/g)、K_W は室温での水中トリチウム放出を表す物質移動容量係数(d^{-1})、t は時間(d)、q_0 は水浸漬によって急速に放出されるトリチウム量(Bq/d)である。q_r と q_0 の値は、トリチウムの吸着条件（トリチウム濃度、曝露時間、温度など）によって異なる。最小 2 乗法でのフィッティングにより、q_r 及び K_W は、それぞれ 382 Bq/g 及び $1.67\text{x}10^{-3}$ d^{-1} と決定された。 BET 比表面積 $A_{BET} = 3.82$ m^2/g、粒子密度 $\rho = 2.52$ g/cm^3 を用いた場合、比表面積 a_v は 9.63×10^6 m^2/m^3 となる。これより、物質移動係数 k_W (m/s)（$K_W = kw \cdot a_v$）は 2.01×10^{-15} m/s と求められた。放出可能なトリチウム推定量 q_r は 4.27 kBq であり、実験結果から算出した土壌として保持されているはずである 2.1 MBq のトリチウムと比較してかなり小さい。室温条件で水浸漬することにより土粒子中に捕捉されたトリチウムを回収することは困難であることが分かった。この結果から、蒸留水中でのトリチウム脱離の速度の律速となっている現象は、土壌粒子内部でのトリチウムの物質移動現象であると考えられる。

3-4-5 湿潤環境下での昇温実験

蒸留水に 237 日間浸漬した土壌サンプル 2.82 g を取り出した後、石英管に土壌試料粒子を充填し、室温から 110℃→300℃と昇温しながら湿潤酸素雰囲気下でパージ実験を実施した。一連の実験過程におけるトリチウム放出挙動を Fig.3-16 に示す。トリチウムの脱離は 300℃条件において 55 時間で終了した。 トリチウムの総脱着量は 6.08 kBq/g であり、この総量はトリチウムの吸着条件によって異なる。この結果から、300℃までの加熱によって放出されたトリチウムの総量は、土壌 38.3 g に対して 0.23 MBq であることが分かった。この値は、土壌中に保持されたトリチウムの 11% (Total 2.1 MBq)であった。

各温度帯(室温、110℃、300℃)でのトリチウムの脱離速度を分析した。Fig.3-17 は、室温(14℃)でのトリチウム放出曲線を示す。トリチウムの脱離速度は時間とともに減少する傾向

があるので、実験的な放出曲線は、水浸漬におけるトリチウム放出と同じ方法によって分析した。室温での湿潤酸素雰囲気下での放出可能なトリチウムの量: q_r およびトリチウム放出を表す物質移動容量係数$K_w \cdot a$は、それぞれ 394 Bq/g および 1.13 h^{-1} であると決定された。物質移動係数 k_W [m/s]は、比表面積 a が分かっているため 3.26×10^{-11} [m/s]と求められる。室温でのトリチウム放出は、土壌中の自由水に存在するトリチウムの脱離によって引き起こされていると考えられる。

続いて実験温度条件を室温から 110℃および 300℃に昇温した場合でのトリチウム放出曲線を Fig.3-18, 3-19 に示す。トリチウムの放出量は時間・温度変化に比例して増加した。
一般に、室温～300℃で土壌表面付近の吸着水と粘土層間にある層間水が放出され、500℃以上で脱水反応により土壌内の構造水が放出されると言われている。加熱によるトリチウム脱離の速度律速の工程は、土壌粒子内の脱水反応であると考えられる。実験におけるパージ流量とガス拡散が関係因子である脱水反応の速度定数は、それぞれ 110℃において$K_{d,110} = 379$であり、300℃においては$K_{d,300} = 86.9$という定数を実験から導き出す事が出来た。
実験の最終工程として、300℃に加熱した土壌を 1000℃まで加熱した。1000℃まで加熱した場合のトリチウム放出挙動を Fig.3-20 に示す。トリチウムの放出量は、110℃および 300℃と同様に時間に比例して増加した。Fig.3-21 は、温度を 1000℃に維持した状態でのトリチウム放出挙動を示す。1000℃における脱水反応の速度定数 K_d(Bq/g/)]は$K_{d,1000} = 305$であった。トリチウム放出は物質収支から考えると 1000℃までの加熱では完了していないということが分かった。 室温から 1000℃まで 5 時間で昇温した際のトリチウムの放出総量は 2,460 Bq/g で、土壌 38.3 g では 0.09 MBq に相当する。この値は、土壌中に捕捉されたトリチウムの 4 %である。捕捉されたすべてのトリチウム(2.1 MBq)が上記実験で求めた 1000℃保持状態での推定脱離速度で放出されるとすると、約 180 時間かかる。他の文献でのトリチウム脱離総量とは違いがあることも分かった。この差は、曝露されたトリチウム濃度の違いが主であると推測される。この現象の理解を深めるためには、今後も実験を重ねることが必要であると考えている。

3-4-6 同位体交換反応に関する総括物質移動係数の算出

Fig.3-22(0)は、3-4-2 項で示したトリチウム透過実験で土壌層を透過した排水トレイ内の水のトリチウム濃度の変化に対する実験結果と計算値を比較させた結果を示す。 Fig.3-22(0) の計算から得た破過曲線は、式(3-5)～式(3-8)の計算式上で$K_{F,ex} \cdot a$を変数パラメータとして計算した結果である。 この計算では、透水実験の結果で得られた式(3-14)の飽和透水係数を用いた。同位体交換反応に関する総括物質移動容量係数$K_{F,ex} \cdot a$は、実験データに以下の値の場合に良好な一致を示した。

$$K_{F,ex}a = 6.0\times10^{-4} \quad [1/s] \qquad (3\text{-}16)$$

Fig.3-22(0)中での排水トリチウム濃度の変化についてどのような物理現象が起きているか詳しく考察を行う。まず全体として実験結果と Fitting した計算曲線は、土壌中のトリチウム移動現象の 3 つの物理的ステップが寄与した結果であると分析できる。

Fig.3-22(0)中で Step 1 として記載した point “a”は、乾燥土壌状態になっている土壌サンプルに注入された水およびトリチウム水の土壌への充満後の透過現象がこの Step では重要な現象であることを示している。この透過速度は速いので、透過してきた水が土壌層の下端に到達すると、土壌層の端部で水と合わせて注入した濃度に近い濃度のトリチウム水が検出される。しかし、point ”a”の領域での計算上で求められるトリチウム濃度のピーク点(ピーク濃度)は、同位体交換反応に関する総括物質移動容量係数を表す$K_{F,ex} \cdot a$の数値によって変化する。

Fig.3-22(0)中での Step2 の点である point ”b”では、透過水がサンプル土壌層の末端に到達したことを排水トレイで確認した後、排水中のトリチウム濃度が注入されたトリチウム水の初期濃度よりも下がったことが分かった。この挙動は、土壌の同位体交換反応に関する総括物質移動容量係数の$K_{F,ex} \cdot a$の値が大きい数値の方が実験値の結果と良好な一致を示したことから、土壌内細孔での土壌とトリチウム水間の同位体交換反応が行われたことが point”b”で排水のトリチウム濃度の大幅な低下を招いたと推察される。これは、透過水中のトリチウムが土壌内部に滞留したことを意味する。

Fig.3-22 (0)の Step 3 である point “c”では point”b”で一旦下がった排水のトリチウム濃度が注入トリチウム濃度まで徐々に増加する Step である。モデルシミュレーションを活用すると、この Step において、$K_{F,ex} \cdot a$の値が大きい方がトリチウム濃度の急激な変化率を示すことが分かり、短期間で注入トリチウム濃度に達する事が分かる。$K_{F,ex} \cdot a$の数値が小さい場合の挙動の特徴としては、排水のトリチウム濃度の変化率が point”b”も含めても少なく、point”c”では注入トリチウム濃度に長期間後においても達していない挙動となる。この挙動は、土壌の同位体交換反応容量が大きくないために$K_{F,ex} \cdot a$の値が大きいと、土壌のトリチウム捕捉能力の限界に素早く到達して土壌出口のトリチウム濃度が注入トリチウム濃度と素早く同等になる現象で説明出来る。注入トリチウム濃度と排水中のトリチウム濃度との差の積分値が土壌の同位体交換反応容量を示しており、$K_{F,ex} \cdot a$の数値が違った場合でもこの積分値は各土壌サンプルで変化ないことになる。

Fig.3-22 (0)で実験結果と良好な一致を示した$K_{F,ex} \cdot a = 6.0 \times 10^{-4}$ s^{-1}において、BET 比表面積および充填密度から求める比表面積 a を用いて、土壌サンプル 6 での$K_{F,ex}$を求めると下記の通りとなる。

$$K_{F,ex} = 1.07 \times 10^{-10} \quad \text{[m/s]} \qquad (3\text{-}17)$$

同様な手法で他土壌サンプルの実験結果と計算結果をフィッティングより求めた結果を Fig.3-22(a)-(e)で示す。飽和透水係数 Ks は 3-4-1 項で記載したトリチウム水注入時の補正も

反映した数値を使用している。土壌サンプル 6 についてトリチウム水注入時の補正も反映した数値を使って再度検討した結果を Fig.3-22(f)で示す。各土壌サンプルとも上記$K_{F,ex}$をフィッティングする手法で実験結果と計算結果が良好な一致を示す点が見出せた。

土壌サンプル 1:

$K_{F,ex} = 1.0 \times 10^{-9}$ [m/s] (3-18)

土壌サンプル 2:

$K_{F,ex} = 1.0 \times 10^{-9}$ [m/s] (3-19)

土壌サンプル 3:

$K_{F,ex} = 1.0 \times 10^{-8}$ [m/s] (3-20)

土壌サンプル 4:

$K_{F,ex} = 1.0 \times 10^{-10}$ [m/s] (3-21)

土壌サンプル 5:

$K_{F,ex} = 3.0 \times 10^{-7}$ [m/s] (3-22)

土壌サンプル 6:

$K_{F,ex} = 1.0 \times 10^{-9}$ [m/s] (3-23)

Fig.3-23 で、今回の各土壌サンプルといくつかの材料の同位体交換反応に関する総括物質移動係数$K_{F,ex}$の値の比較を記載する。土壌では比表面積 a を求めた結果を反映させている。各土壌サンプル間で$K_{F,ex}$の数値で違いが生じている理由としては、土壌内部の構造上の違いによるものと思われる。また、セメント、ステンレス鋼（SUS304）およびアルミニウムの値は、トリチウム水蒸気と材料表面での同位体交換反応に関する総括物質移動係数である[5-9]。得られた土壌の$K_{F,ex}$は、これらの物質の中で最も小さい。この違いは、材料構造が大きく起因していると考えられる。鉱物・有機物組成との関係性や比表面積（構造の複雑さ）との関係性の解明も今後の検討課題である。

3-5 結言

トリチウム水の透水実験

本研究では、天然土壌の充填層にトリチウム水を注ぎ、トリチウムの捕捉挙動を観察し、トリチウムの捕捉・脱着速度を定量した。

土壌中のトリチウムの滞留率は、水分の吸収により土壌中に取り込まれる事が主なため、蒸留水の滞留率とほぼ同等であった。蒸留水でパージすることにより、保持されたトリチウムの 70% (5 MBq)が放出されたが、30% (2.1 MBq)が土壌層に残った。土壌層の細孔に残留しているトリチウムは蒸留水パージ作業で即座に水分を放出したが、土壌粒子に捕捉されたトリチウムは放出されず土壌中に残存したと考えられる。土壌を蒸留水に 531 日間浸漬したが、蒸留水に放出されたトリチウムの量はわずかであった(0.04 MBq)。

湿った酸素雰囲気下での 300℃の約 50 時間加熱維持によるトリチウム放出では、保持されたトリチウムの 11% (0.23 MBq)が放出された。1000℃の状態で約 5 時間加熱維持することにより、さらに 4% (0.09 MBq)が放出された。

室温での蒸留水によるトリチウム水の置換作業と、湿った酸素ガスで 300℃でパージする作業によって土壌粒子に閉じ込められたトリチウムを回収することは困難であることが分かった。汚染土壌からトリチウムを回収するには、1000℃で長時間加熱する必要がある。

蒸留水でのトリチウム水の置換工程と室温での湿った酸素ガスパージでのトリチウム脱離速度は、土壌中の放出可能なトリチウム濃度に比例する。律速段階は、土壌粒子内部のトリチウム原子の移動である。一方、高温での脱離速度は一定であることが分かった。律速段階は土壌内の層間水と構造水の脱水反応である。

また実験で得られたトリチウム挙動を把握するために必要な係数を下記に示す。

飽和透水係数として以下の値を得た。

$K_s = 0.0295$ mm/s (サンプル 1)

$K_s = 0.0220$ mm/s (サンプル 2)

$K_s = 0.0041$ mm/s (サンプル 3)

$K_s = 0.0785$ mm/s (サンプル 4)

$K_s = 0.0820$ mm/s (サンプル 5)

$K_s = 0.0250$ mm/s (サンプル 6)

トリチウム水の透過実験に使用された各土壌サンプルについて、飽和透水係数は Creager の推定値ともよく一致した。

同位体交換容量として以下の値を得た。

Q_{ex} = 5.20 x 10^{-4} mol/g (サンプル 1)

Q_{ex} = 1.13 x 10^{-3} mol/g (サンプル 2)

Q_{ex} = 1.00 x 10^{-3} mol/g (サンプル 3)

Q_{ex} = 2.45 x 10^{-3} mol/g (サンプル 4)

Q_{ex} = 1.51 x 10^{-3} mol/g (サンプル 5)

Q_{ex} = 1.52 x 10^{-3} mol/g (サンプル 6)

同位体交換反応に関する総括物質移動係数として以下の値を得た。

$K_{F,ex}$ = 1.0 x 10^{-9} m/s (サンプル 1)

$K_{F,ex}$ = 1.0 x 10^{-9} m/s (サンプル 2)

$K_{F,ex}$ = 1.0 x 10^{-8} m/s (サンプル 3)

$K_{F,ex}$ = 1.0 x 10^{-10} m/s (サンプル 4)

$K_{F,ex}$ = 3.0 x 10^{-7} m/s (サンプル 5)

$K_{F,ex}$ = 1.0 x 10^{-9} m/s (サンプル 6)

トリチウムの同位体交換反応を基にした移行/吸着モデルを提唱し、実験から得られた上記の物質移動パラメータを用いる事で実験結果と良い一致を示す事ができた。この研究と以前の報告[7]を基にすると、土壌が大量のトリチウムを捕捉し、同位体交換反応によってトリチウムをゆっくりと放出するため、大気条件ですべてのトリチウムを除去することができない。よって土壌からのトリチウム除去方法については、今後も検討を重ねる必要があるというのが現状である。

トリチウム水が漏洩後の対策として蒸留水を注ぐことは土壌のトリチウム汚染除去において一時的な手法としては有効な方法の 1 つである。しかし、汚染除去後の土壌中の浸透水の処理方法も合わせて適切に考慮しないといけない。漏洩事故後にトリチウム水を土壌に保持したまま長時間経過すると物理吸着水と土壌内の構造水との同位体交換反応が絶え間なく進行して土壌内にトリチウムが多く捕捉されることになるため、事故後はできるだけ早く汚染土壌を浄化する必要がある。しかし、トリチウムの完全な除去においては、軽水置換や加熱の方法では完全除染は非常に困難であることが分かっている。土壌には、水として軽水素が多数存在することから、トリチウムの移行挙動においては、同位体交換反応は重要である。これは、セシウム等他の放射性物質の土壌中での移行と比較して、特徴的な点であると言える。

土壌中のトリチウム挙動のさらなる研究のために、一般的な土壌の種類ごとの BET 比表面積、気孔率、構造水の比を調べておくとより予測の精度が向上すると推察される。今回の研究結果から土壌に関して、対象の土壌で都度全てのトリチウム実験をする必要は無く、必要な次の係数の推算方法は今回の研究から得る事が出来たと考えている。

- 飽和透水係数 *Ks*: 粒子分布より Creager の式から推算可能
- 同位体交換反応に関する総括物質移動係数 $K_{F,ex}$: 初期推算としては 1.0 x 10^{-8}～10^{-10} m/s で対応可能と考える。
- 同位体交換反応の交換容量 Q_{ex}: 実験必要あり。初期推算としては 0.5～2.5 x 10^{-4} mol/g で対応可能と考える。

参考文献

[1] 粘土ハンドブック　日本粘土学会編　第 3 版

[2] ウィリアム・ジュリー，ロバート・ホートン著、取出伸夫　監訳　井上光弘、長裕幸、西村拓、諸泉利嗣、渡辺晋生 訳："土壌物理学　土中の水・熱・ガス・化学物質移動の基礎と応用" 築地書館 (2006).

[3] W.P. CREAGER, J.D. JUSTIN and J. Hands, Engineering for Dams, Vol.III, Earth, Rock-fill, Steel and Timber dams, John Wiley & Sons, Inc. N.Y.645 (1945).

[4] M. Nishikawa, N. Nakashio, T. Shiraishi, S. Odoi, T. Takeishi, K. Kamimae, “Tritium trapping capacity on material surface”, J. Nucl. Mater., 277 (2000) 99-105.

[5] K. Furuichi, H. Takata, T. Motoshima, S. Satake and M. Nishikawa, “Study on behavior of tritium in concrete wall”, J. Nucl. Mater., 350 (2006) 246-253.

[6] M. Nishikawa, K. Numata, S. Izumi and T. Takeishi, “Behavior of tritium in a Pt-MS 5A catalyst bed”, J. Nucl. Mater., 161 (1989) 182-189.

[7] N. Nakashio, “System effect of tritium in the piping system of D-T fusion reactor”, Kyushu University, 1998 (PhD dissertation)

[8] K. Katayama, H. Kashimura, T. Hoshino, T. Takeishi, S. Matsuda, M. Nishikawa and S. Fukada, “Sorption and desorption behavior of tritiated water on lithium titanate with additional Li”, Fusion Eng. Des., 88, 9-10 (2013) 2400-2403.

[9] N. Nakashio and M. Nishikawa, “Study on quantification of the system effects of tritium”, Fusion Technology 33 (1998) 287-297.

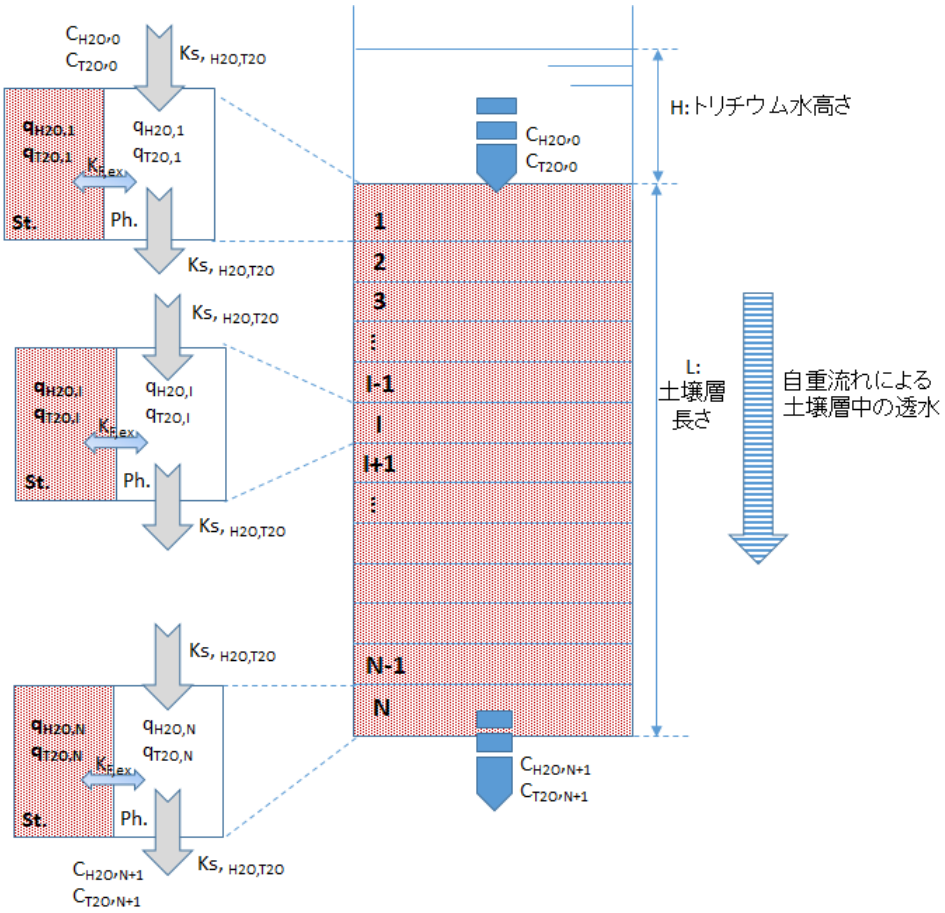


Fig.3-1 土壌層内のトリチウム移行モデル

[参照: K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Sorption Behavior on the Percolation of Tritiated Water into a Soil Packed Bed”, Fusion Engineering and Design, 109-111, B (2016) 1371-1375.]

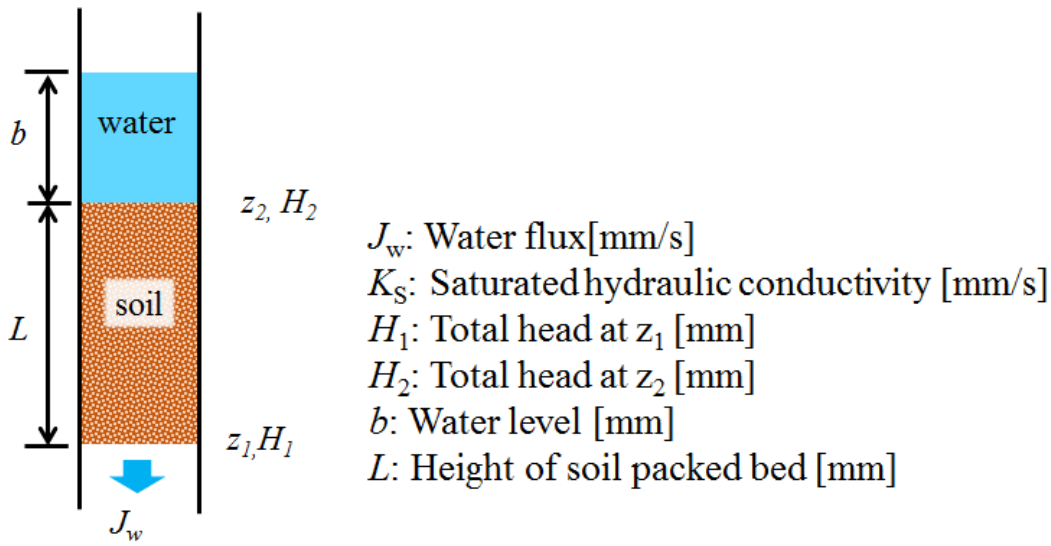


Fig.3-2 水の透水実験での解析モデル

[参照: K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada, Tritium Sorption Behavior on the Percolation of Tritiated Water into a Soil Packed Bed”, Fusion Engineering and Design, 109-111, B (2016) 1371-1375.]

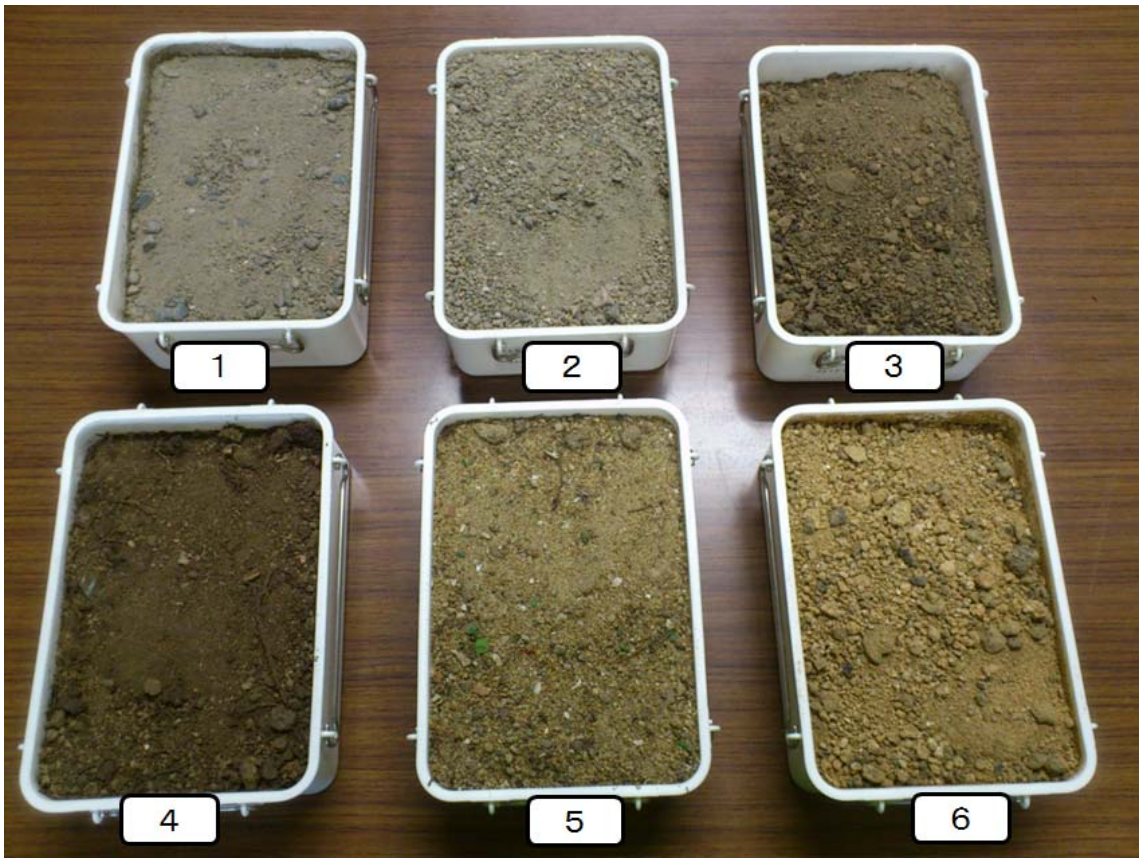


Fig.3-3 土壌サンプル写真

土壌サンプル採取場所

九州大学箱崎キャンパス内
1：未舗装歩道上
2：正門近くの林の中
3：アイソトープセンター脇
4：農学部松林の中
5：文系地区林の中
6：貝塚グラウンド

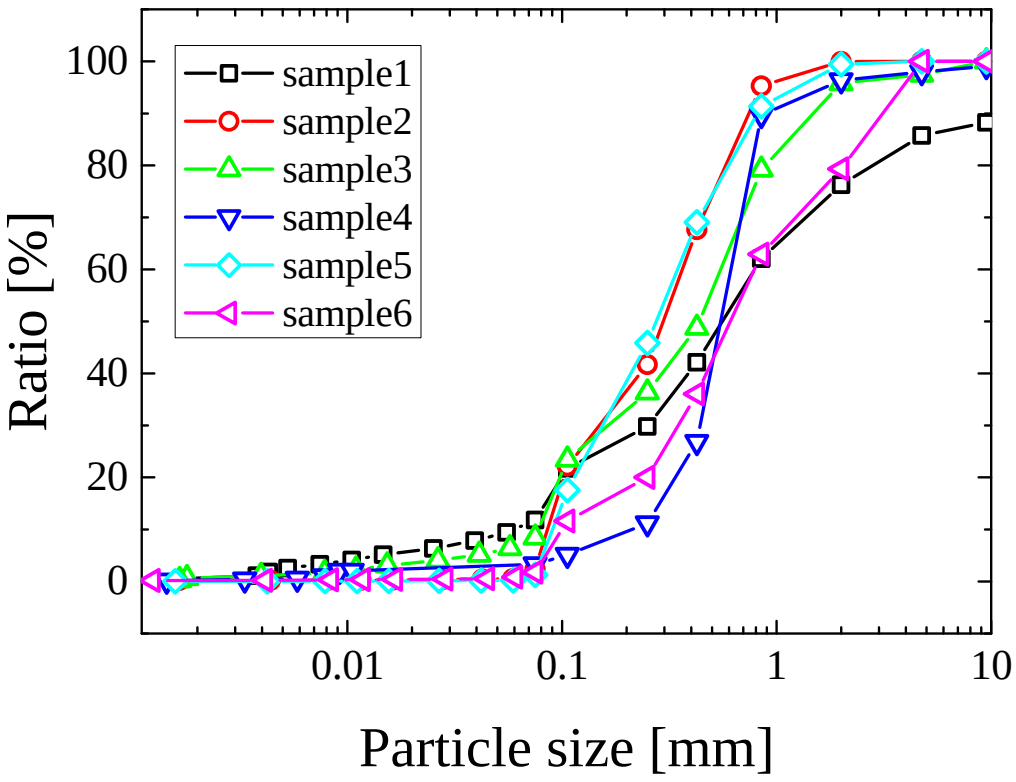


Fig.3-4 土壌サンプルのふるい結果

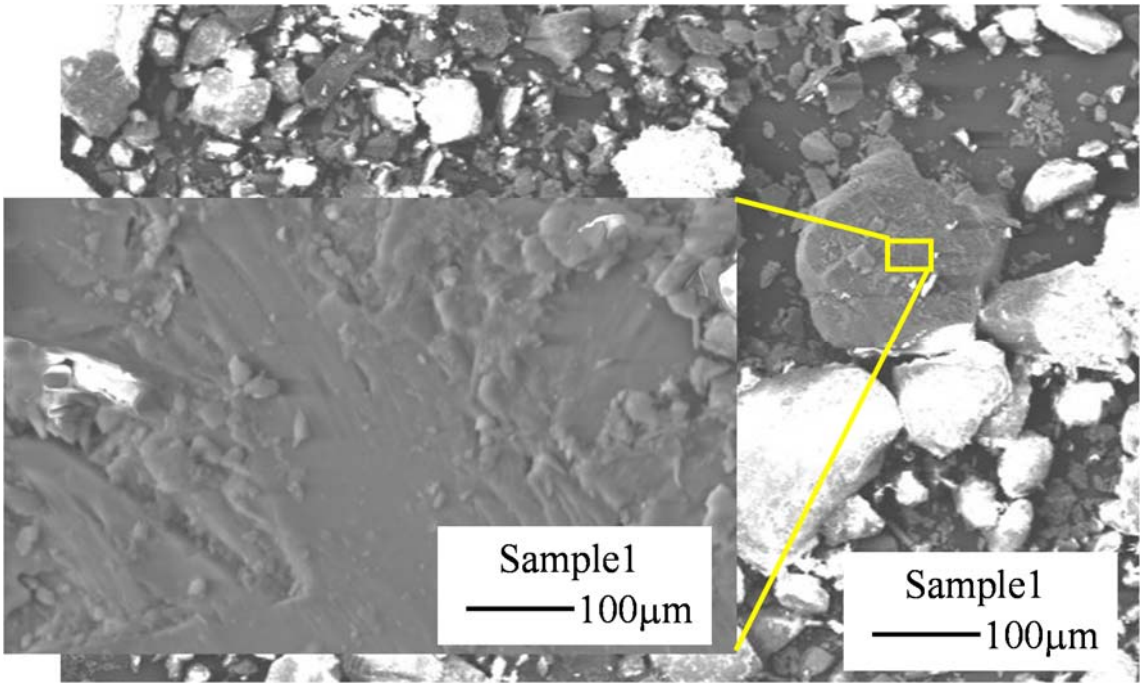


Fig.3-5 (a) 土壌サンプルの SEM 写真画像- sample 1

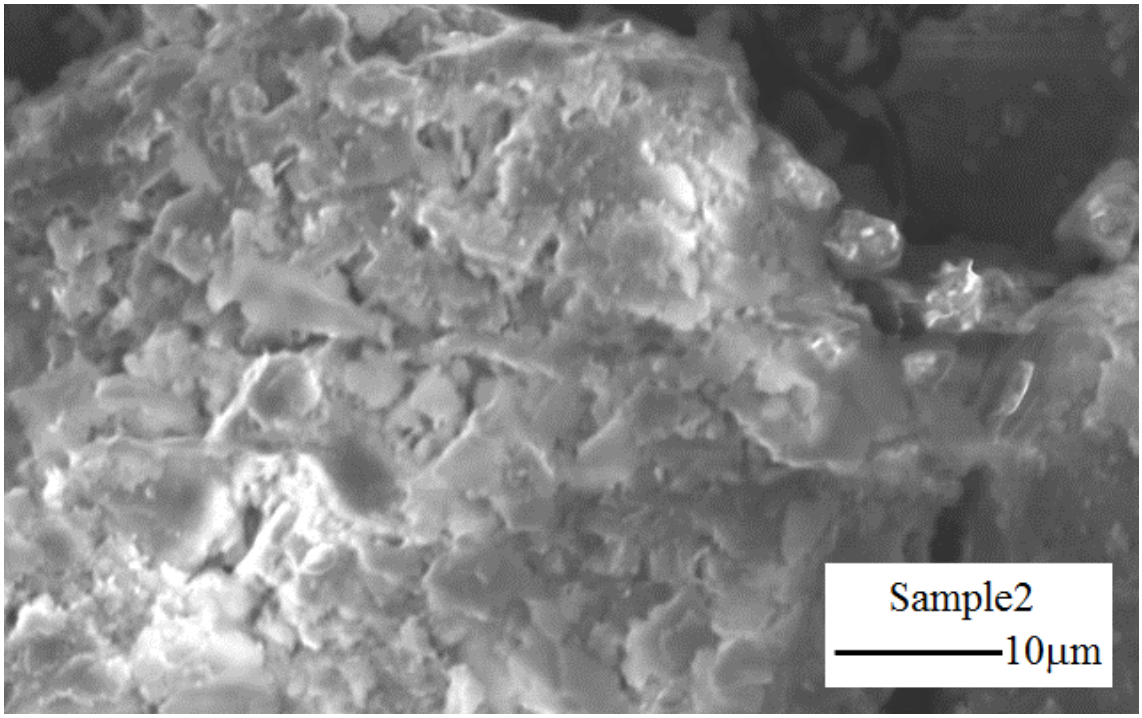


Fig.3-5 (b) 土壌サンプルの SEM 写真画像- sample 2

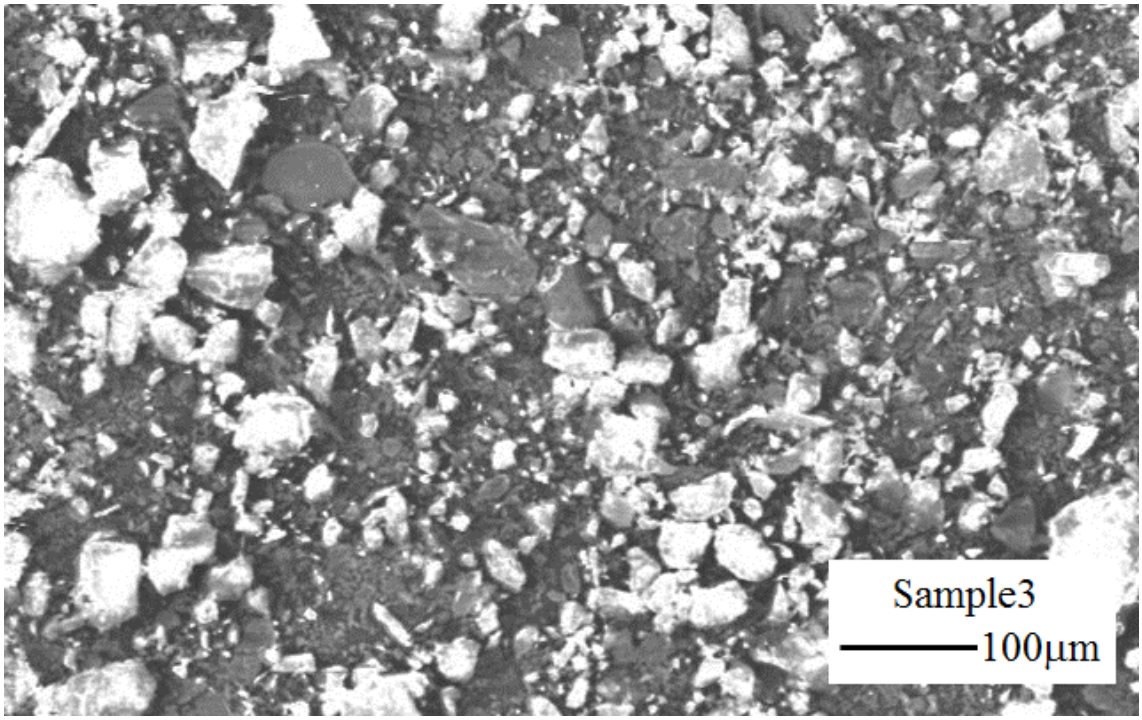


Fig.3-5 (c) 土壌サンプルの SEM 写真画像- sample 3

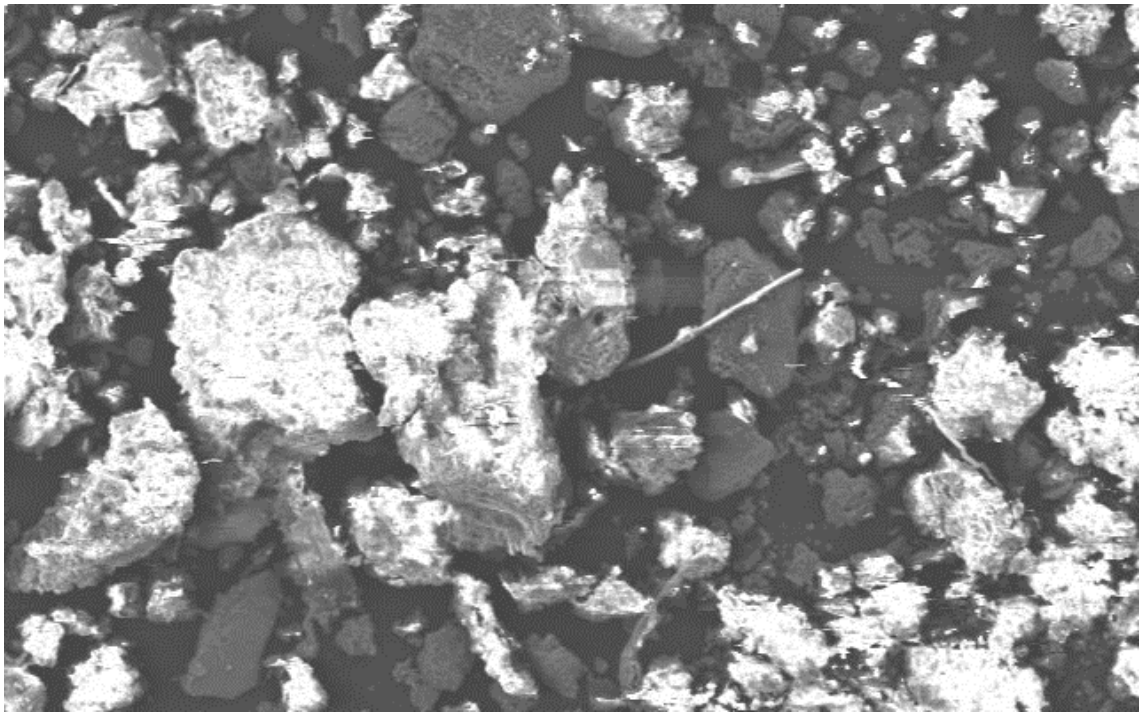


Fig.3-5 (d) 土壌サンプルの SEM 写真画像- sample 4

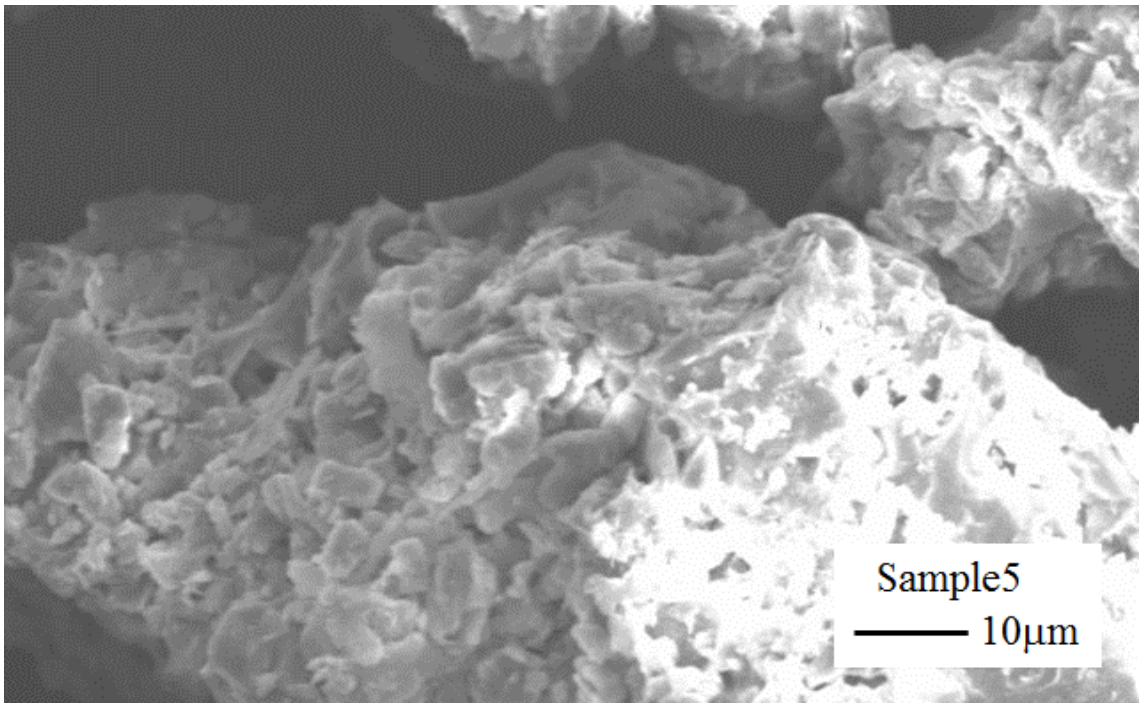


Fig.3-5 (e) 土壌サンプルの SEM 写真画像- sample 5

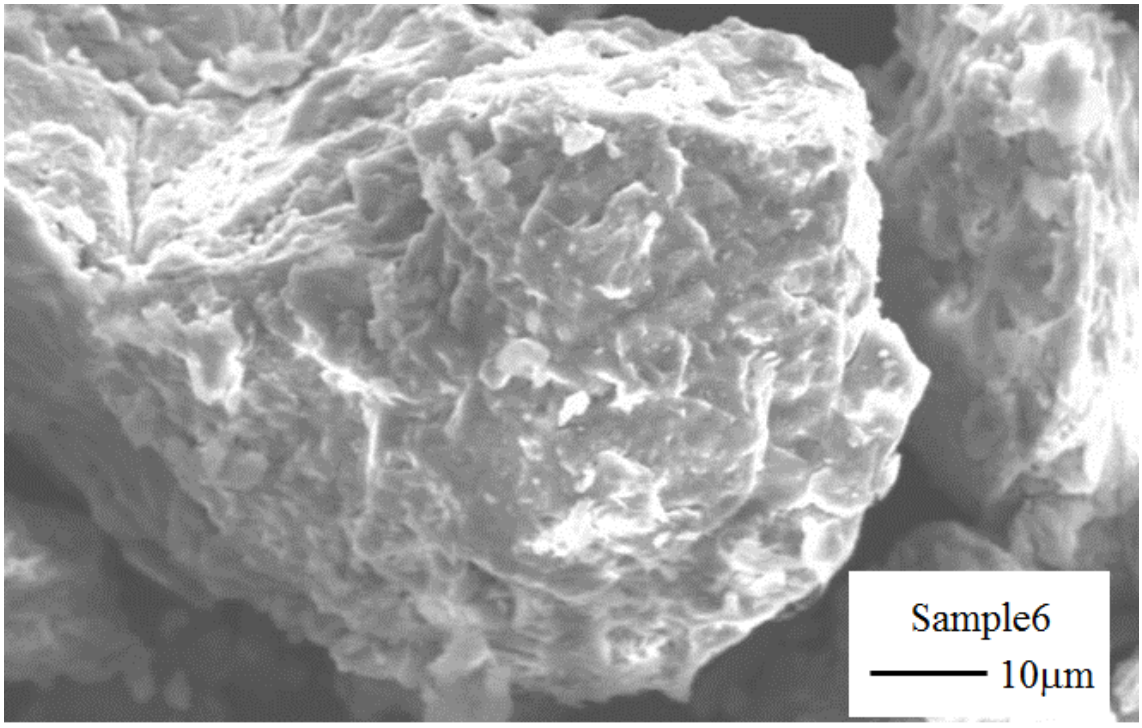


Fig.3-5 (f) 土壌サンプルの SEM 写真画像- sample 6

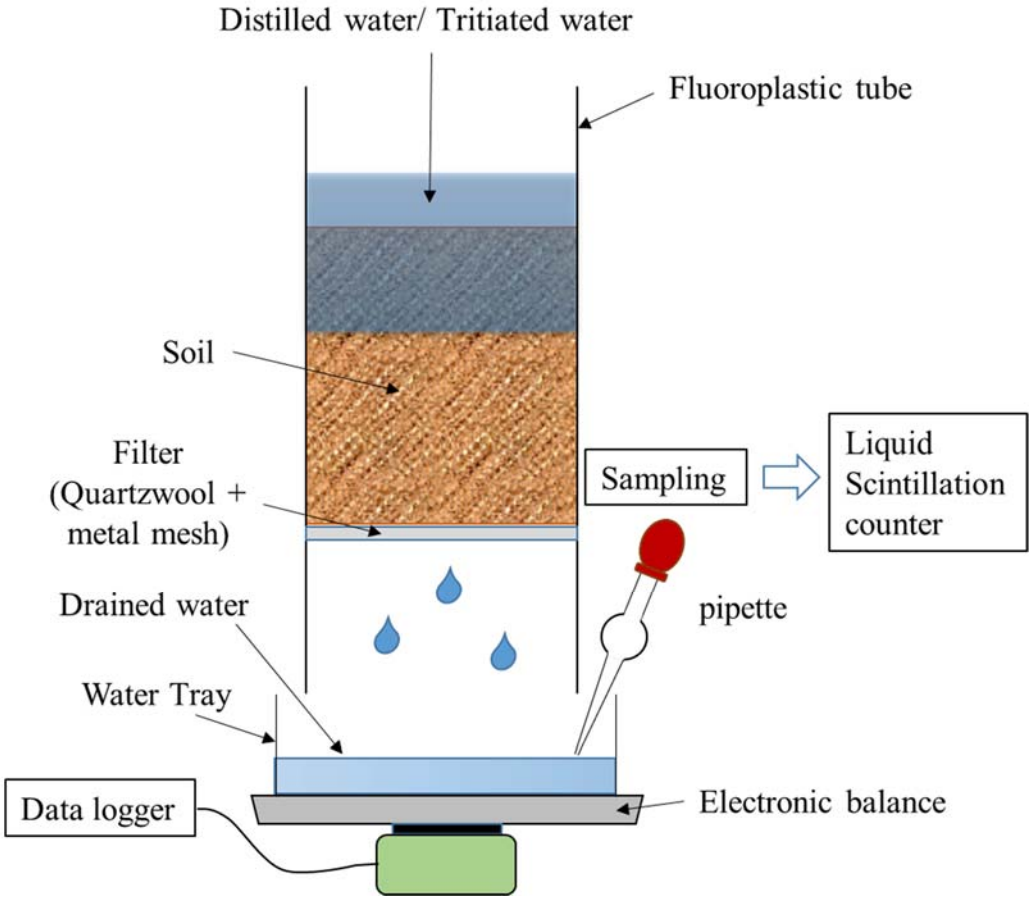


Fig.3-6 トリチウム水の透過実験装置の概略図

[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Desorption Behavior from Soil Exposed to Tritiated Water”, Fusion Science and Technology, 68, 2 (2015) 458-464.]

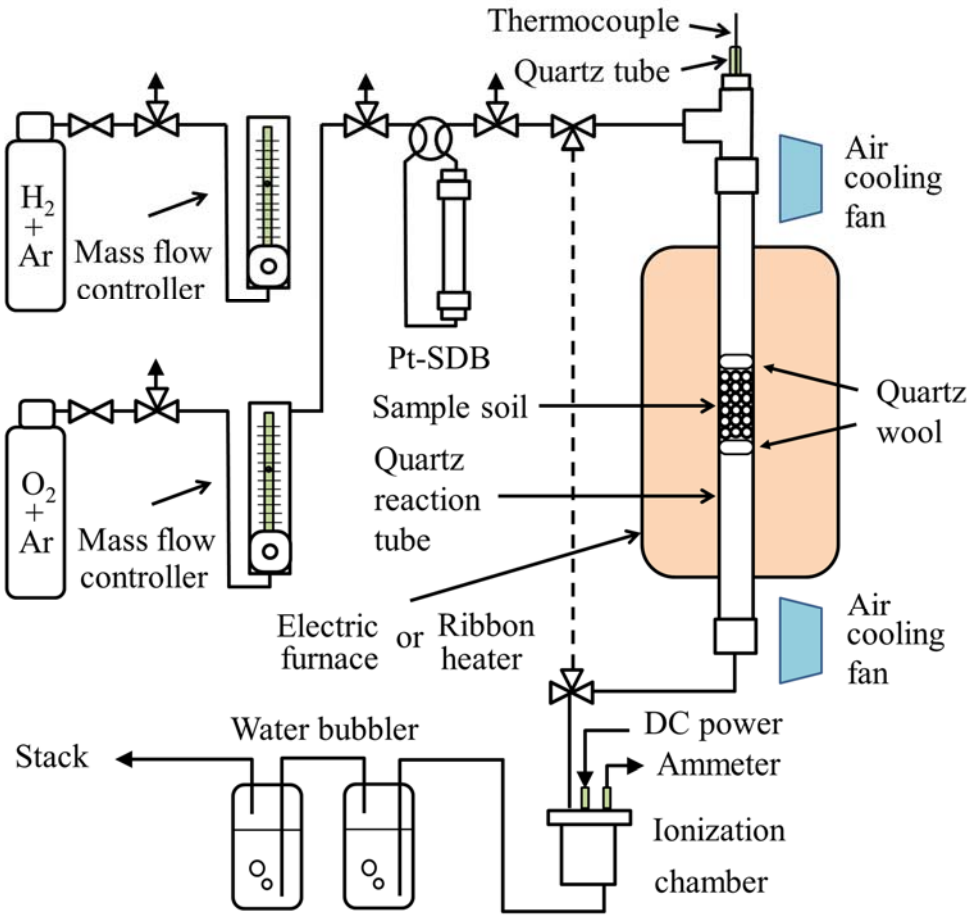


Fig.3-7 トリチウム含有土壌のトリチウム脱着実験装置概略図

[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada, Tritium Desorption Behavior from Soil Exposed to Tritiated Water”, Fusion Science and Technology, 68, 2 (2015) 458-464.]

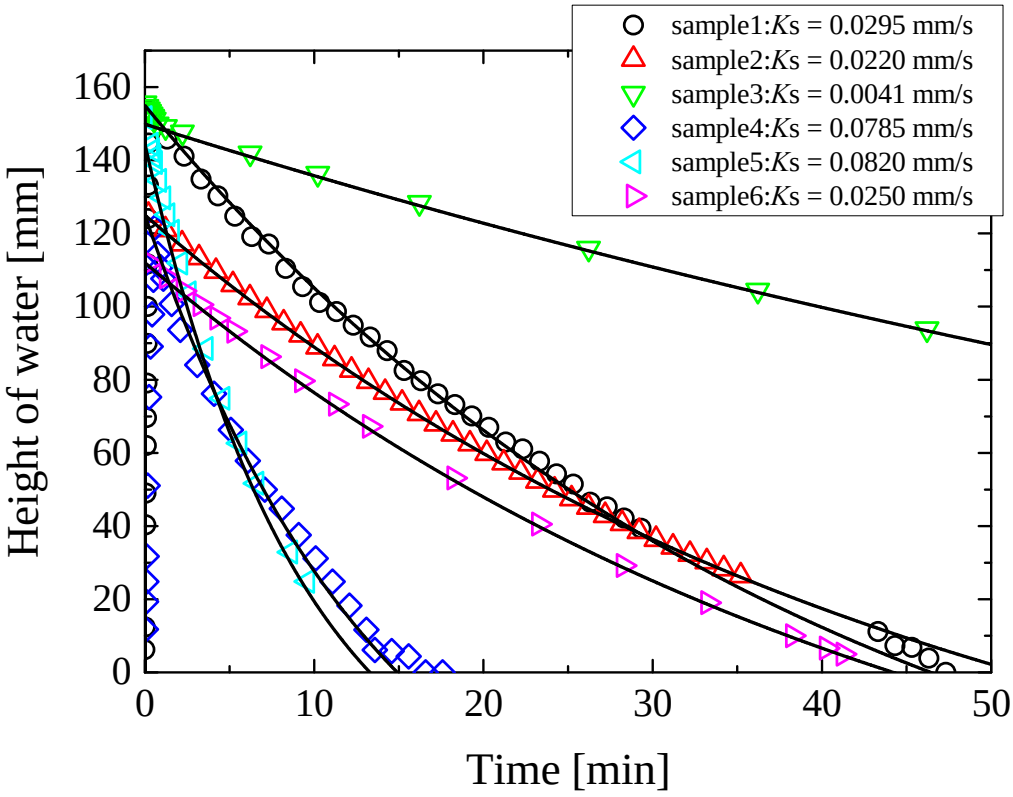


Fig.3-8 土壌充填層上部の水柱高さの経時変化

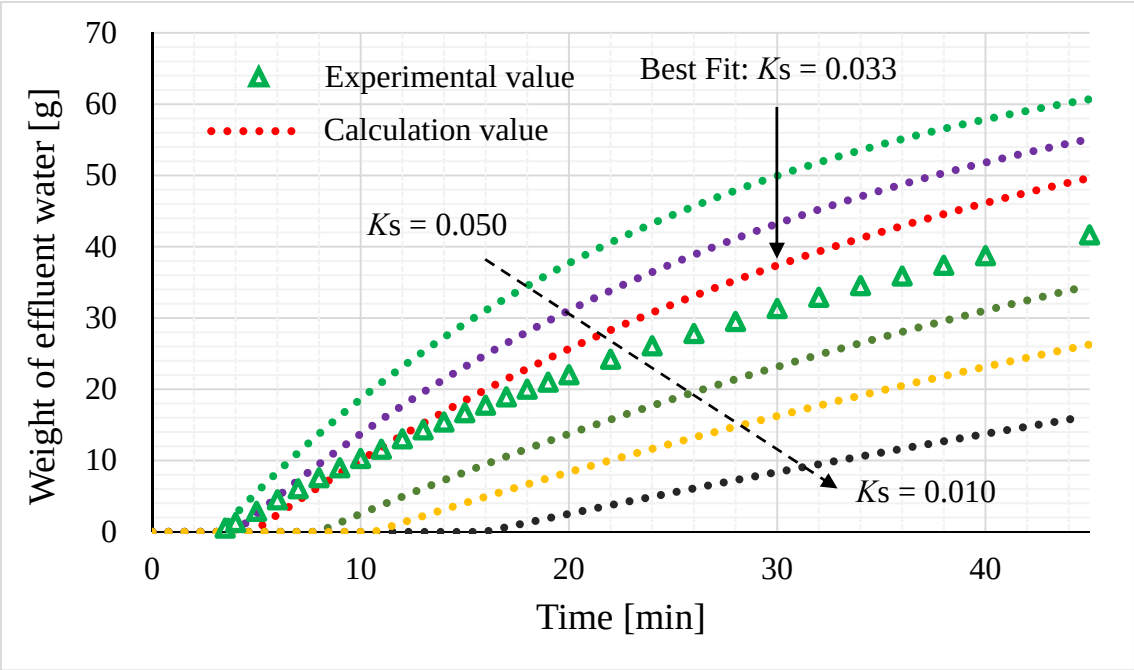


Fig.3-9(a)土壌充填層透過した水の経時質量変化

(実験結果と計算値の比較- 例：Sample 6 [補正前])

[参照: K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Sorption Behavior on the Percolation of Tritiated Water into a Soil Packed Bed”, Fusion Engineering and Design, 109-111, B (2016) 1371-1375.]

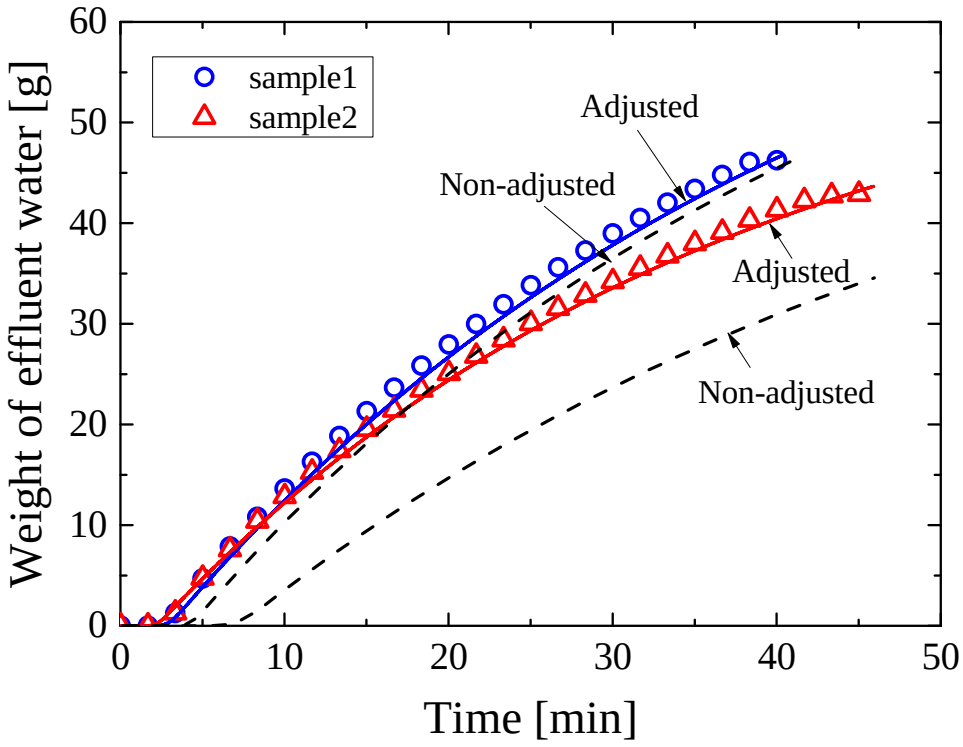


Fig.3-9 (b) 土壌充填層透過した水の経時質量変化

(補正前後- sample 1, 2)

*補正ごと補正前の比較

（水面高さから求めた透水係数を使うと流出する水の量を再現できない。注入の際の時間遅れや表面張力による空隙の変化等によると考えられる。そのための調整を行った。）

[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Hyuga, S. Fukada,“Evaluation of Tritium Sorption Rate in Soil Packed Bed by Numerical Analysis”, Plasma and Fusion Research, 11 (2017) 2405050-1 - 2405050-4.]

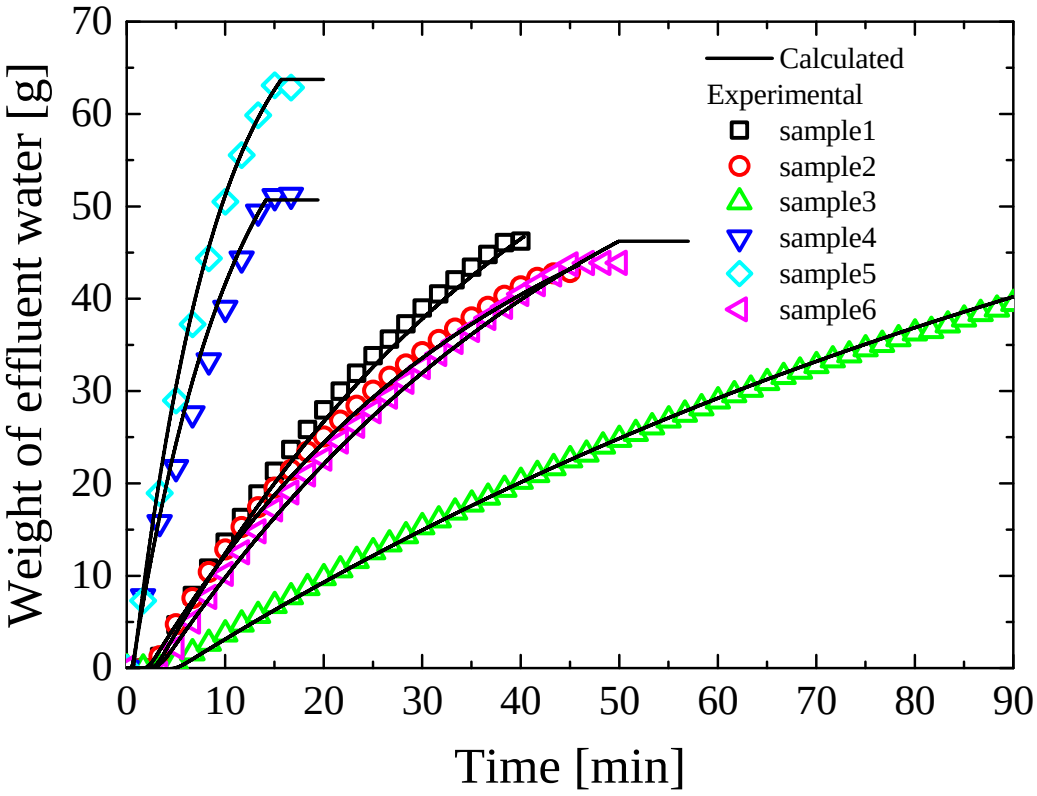


Fig.3-9 (c) 各土壌 Sample の土壌充填層透過した水の経時質量変化
[補正後の計算値と実験データの比較]

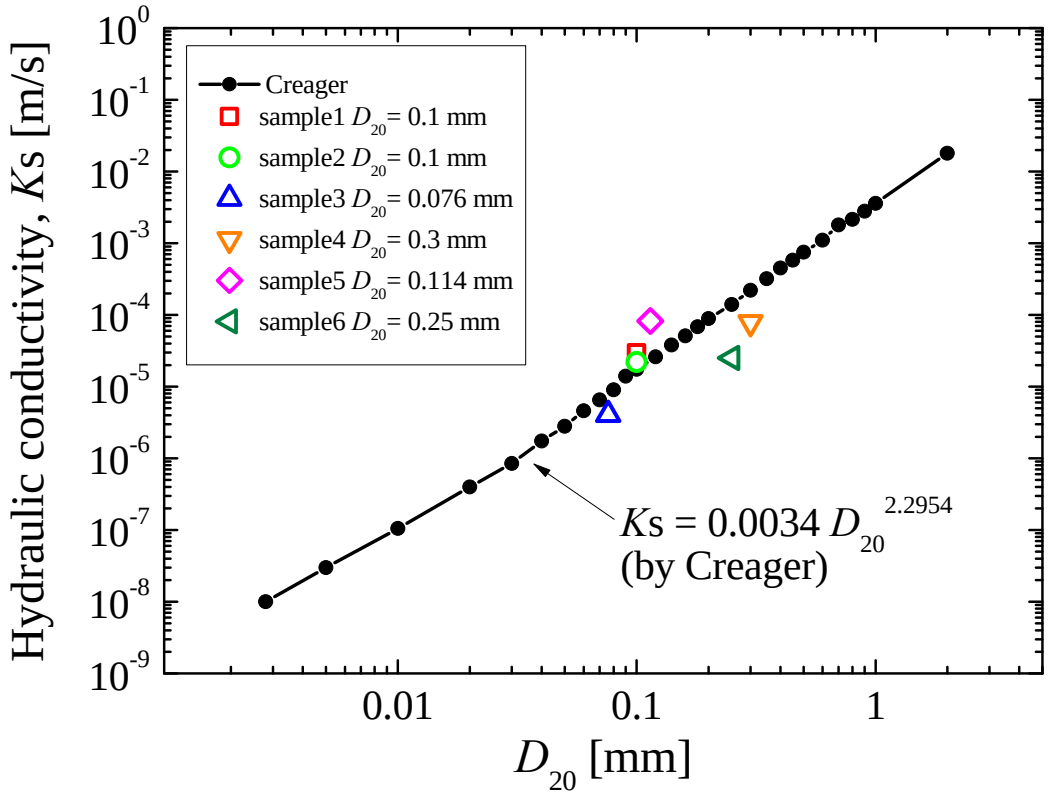


Fig.3-10 飽和透水定数 *Ks* の Creager の式と実験値の比較

[参照:T. Honda, K. Katayama, K. Uehara, T. Takeishi, S. Fukada, “Percolation Behavior of Tritiated Water into a Soil Packed Bed”, Fusion Sci. Technol., 67, 2 (2015) 382-385.]

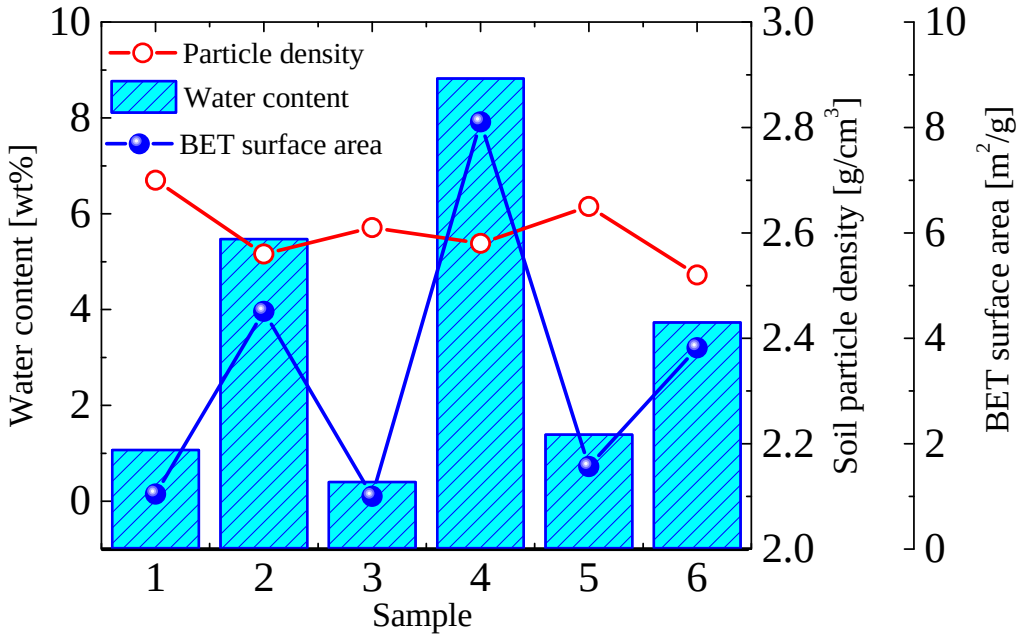


Fig.3-11 各土壌サンプルの粒子密度、含有水分量、表面積の比較

[参照:T. Honda, K. Katayama, K. Uehara, T. Takeishi, S. Fukada, “Percolation Behavior of Tritiated Water into a Soil Packed Bed”, Fusion Sci. Technol., 67, 2 (2015) 382-385.]

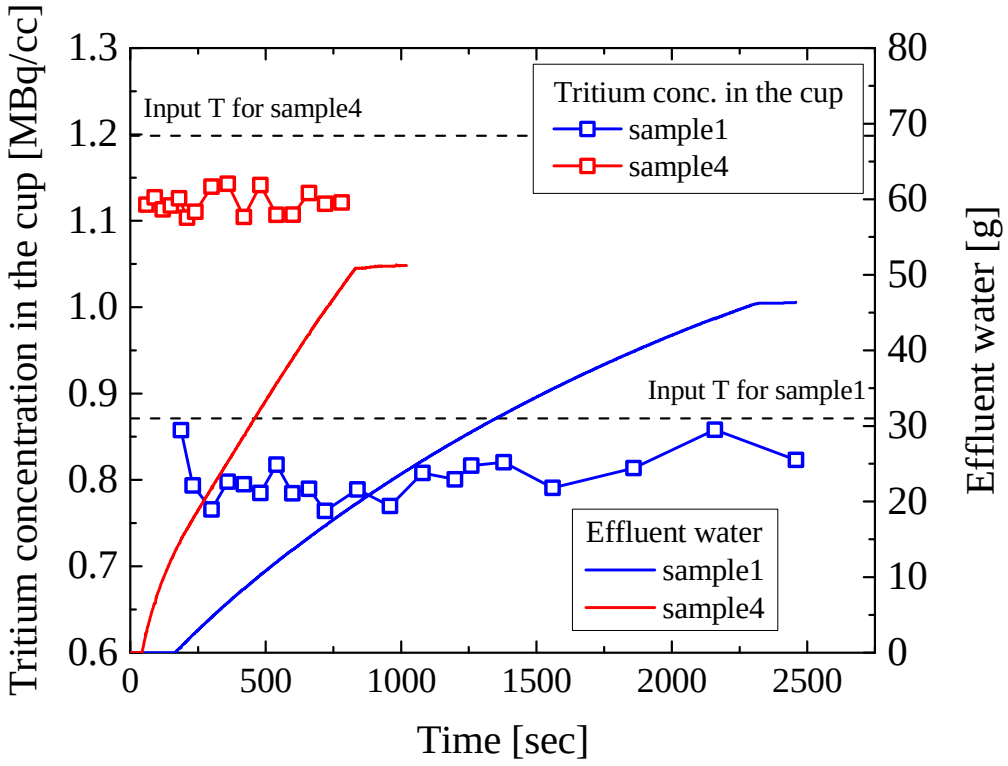


Fig.3-12(a)トリチウム水透過実験結果(土壌サンプル 1, 4)排水中トリチウム濃度
および水質量の経時変化

[参照:T. Honda, K. Katayama, K. Uehara, T. Takeishi, S. Fukada, “Percolation Behavior of Tritiated Water into a Soil Packed Bed”, Fusion Sci. Technol., 67, 2 (2015) 382-385.]

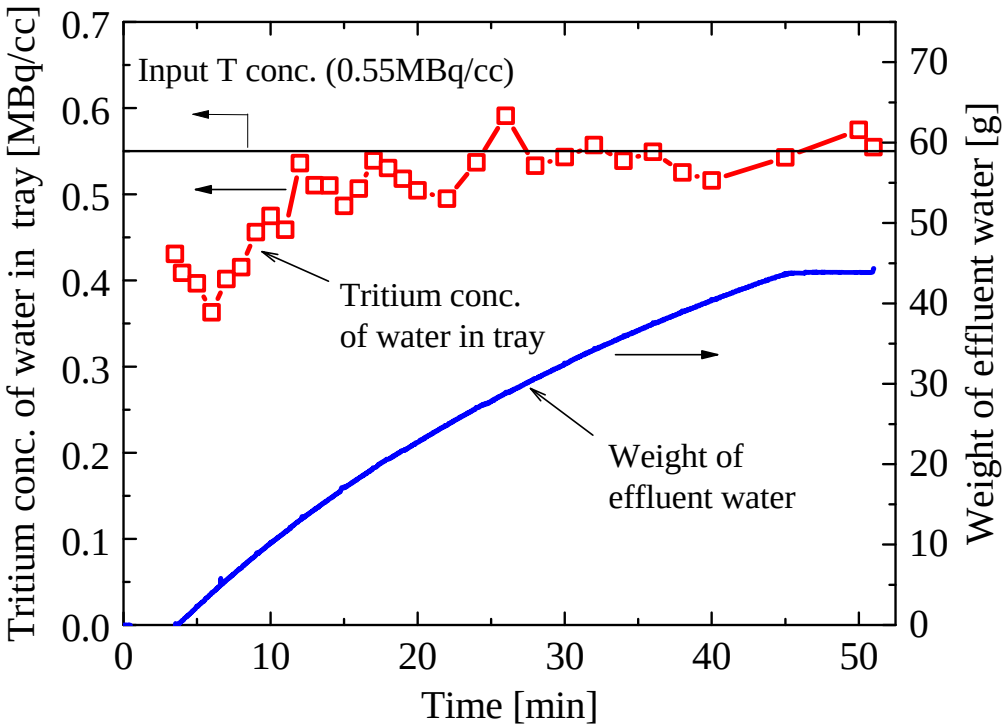


Fig.3-12(b)トリチウム水透過実験結果(土壌サンプル 6)排水中トリチウム濃度
および水質量の経時変化

[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Desorption Behavior from Soil Exposed to Tritiated Water”, Fusion Science and Technology, 68, 2 (2015) 458-464.]

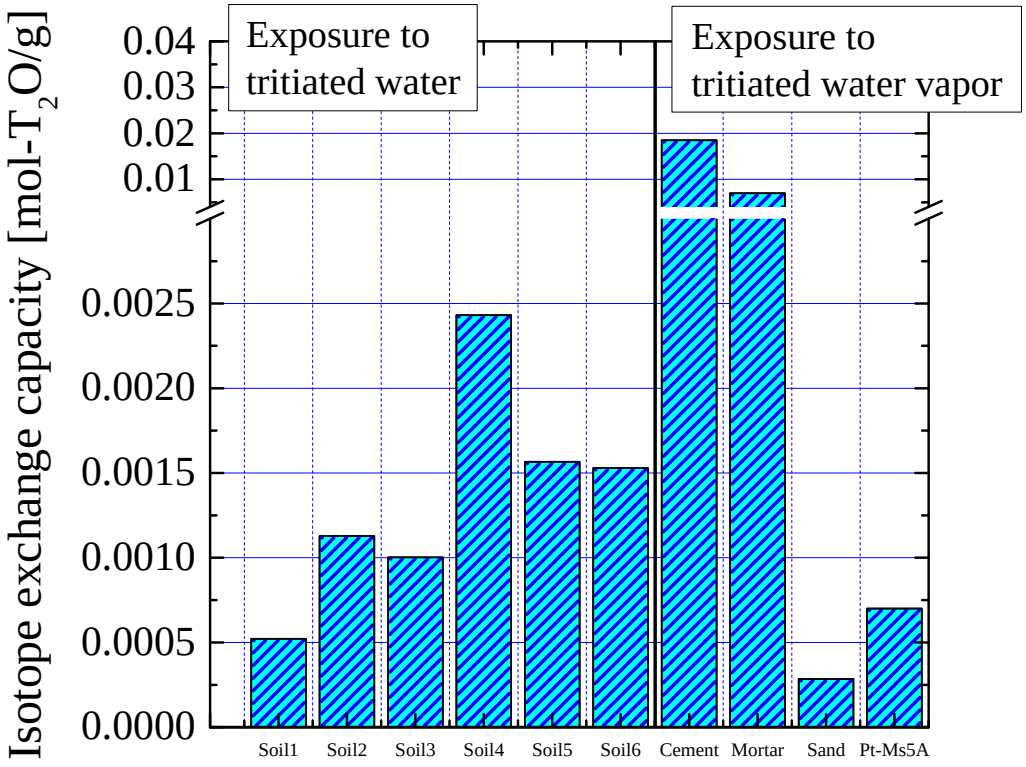


Fig.3-13 各材料における同位体交換容量の比較

[参照:T. Honda, K. Katayama, K. Uehara, T. Takeishi, S. Fukada, “Percolation Behavior of Tritiated Water into a Soil Packed Bed”, Fusion Sci. Technol., 67, 2 (2015) 382-385.]

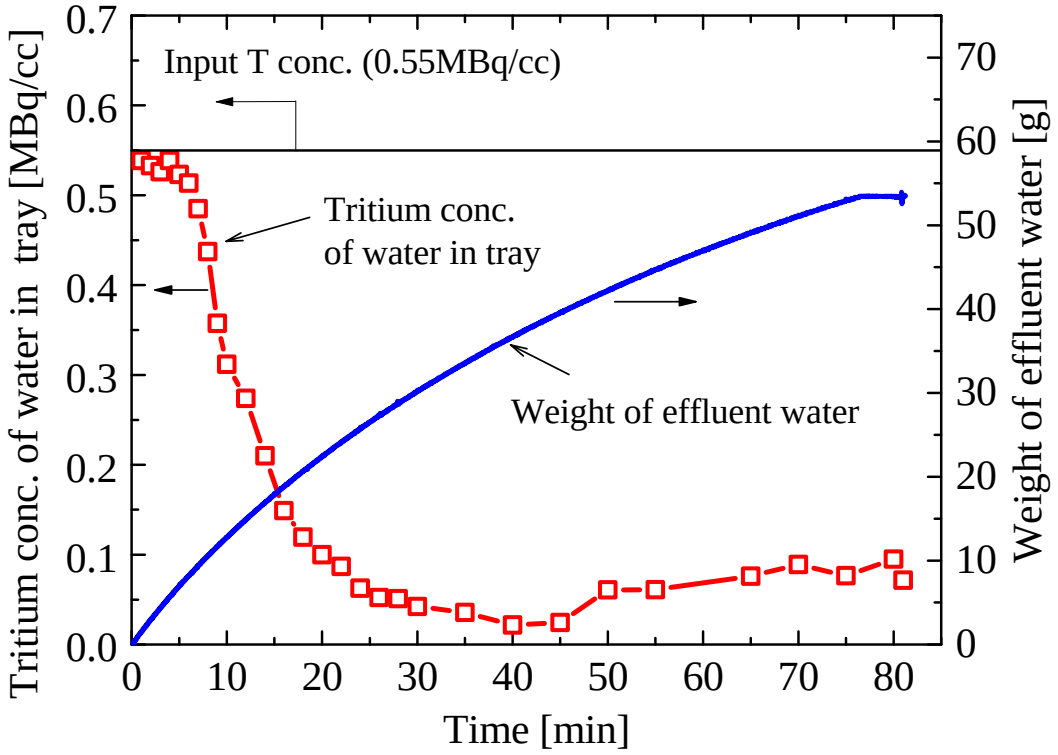


Fig.3-14 蒸留水透過実験結果での排水中トリチウム濃度および水質量の経時変化(sample 6)
[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Desorption Behavior from Soil Exposed to Tritiated Water”, Fusion Science and Technology, 68, 2 (2015) 458-464.]

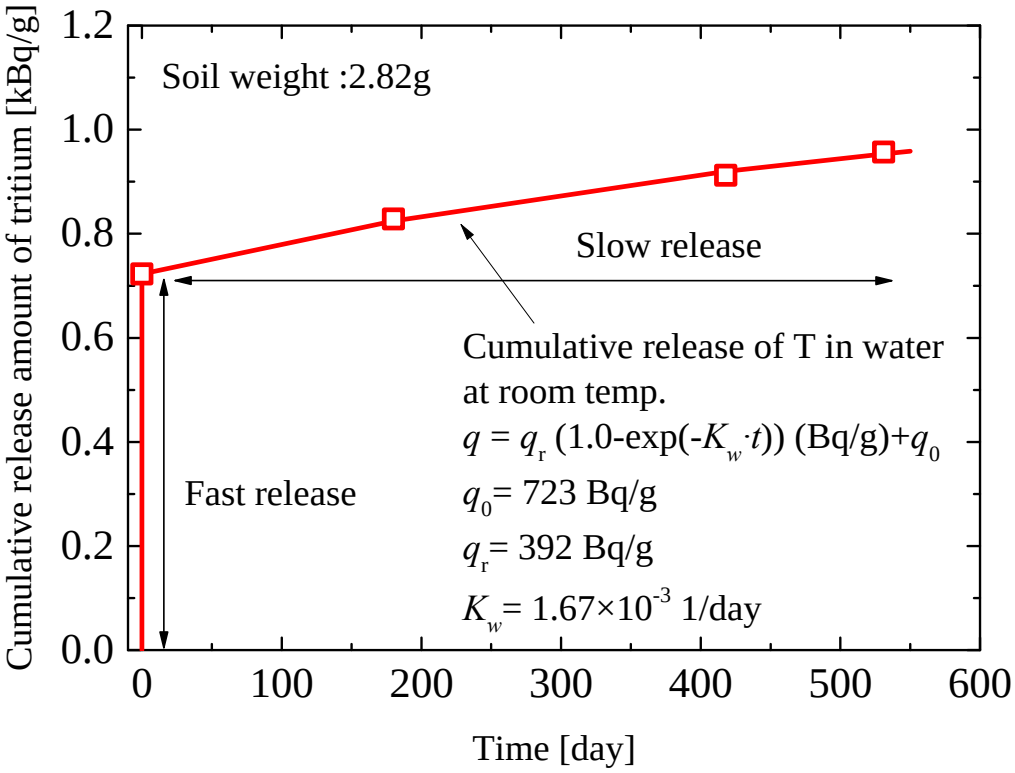


Fig.3-15 土壌サンプルの蒸留水浸漬実験での蒸留水中トリチウム濃度経時変化(sample 6)
[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Desorption Behavior from Soil Exposed to Tritiated Water”, Fusion Science and Technology, 68, 2 (2015) 458-464.]

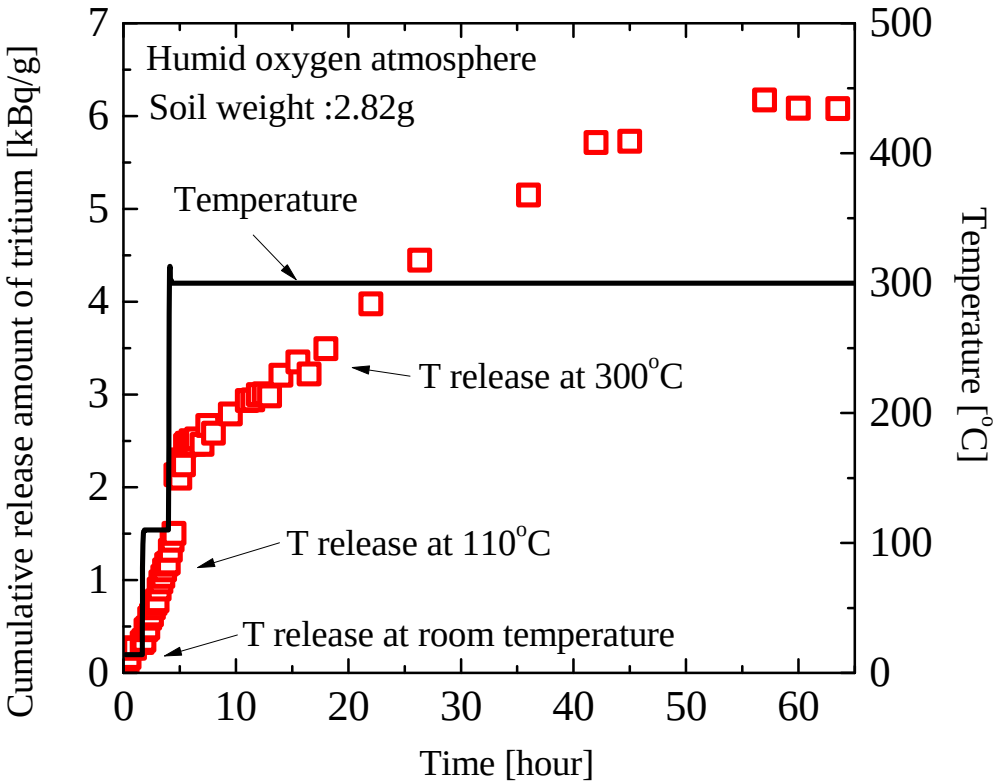


Fig.3-16 土壌サンプルの昇温実験におけるトリチウムの放出量変化 (sample 6)
[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Desorption Behavior from Soil Exposed to Tritiated Water”, Fusion Science and Technology, 68, 2 (2015) 458-464.]

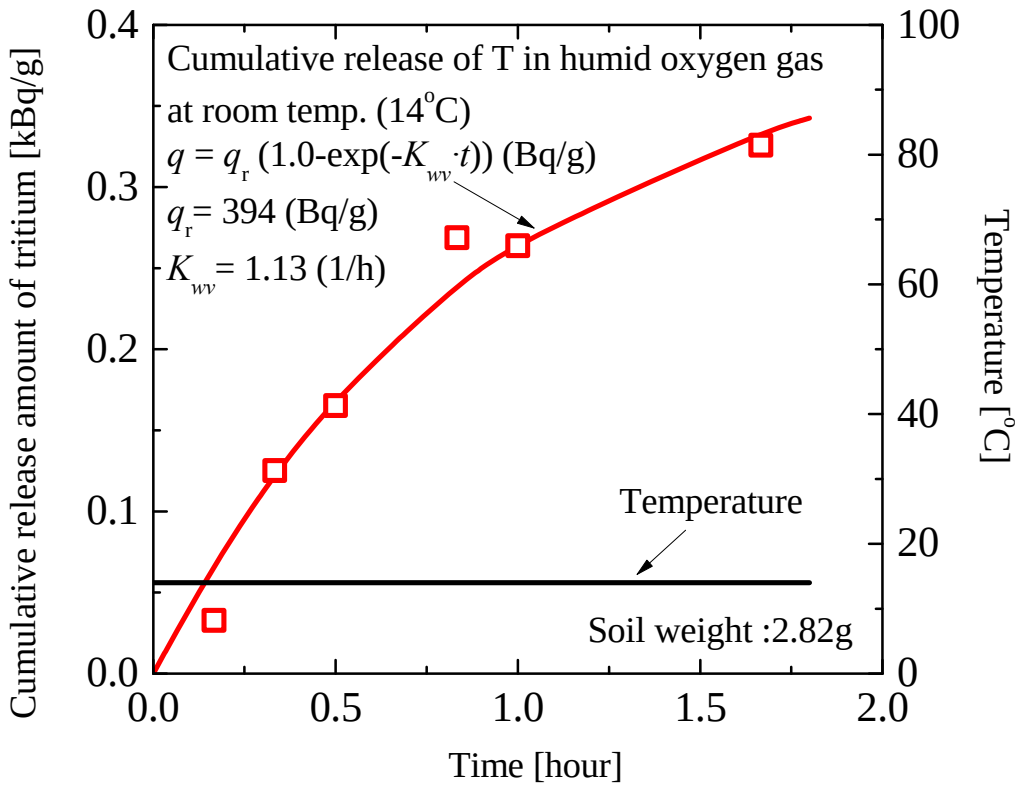


Fig.3-17 常温状態の浸漬実験での土壌サンプルからのトリチウム放出量変化 (sample 6)
[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Desorption Behavior from Soil Exposed to Tritiated Water”, Fusion Science and Technology, 68, 2 (2015) 458-464.]

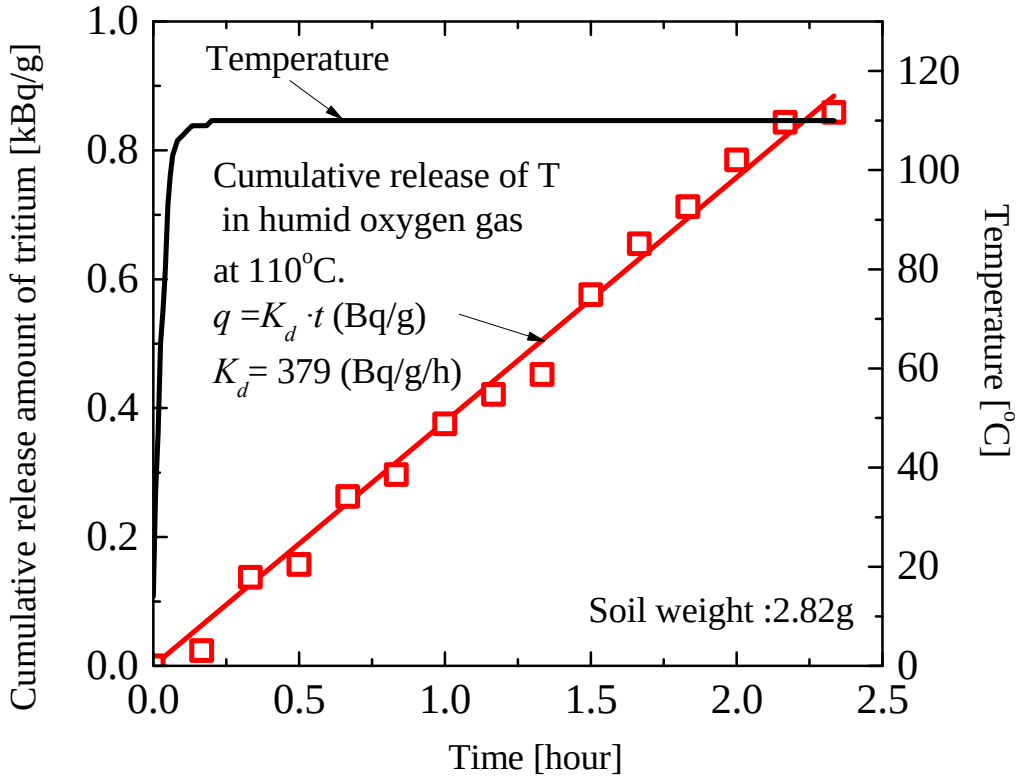


Fig.3-18 実験温度 110℃での土壌サンプルからのトリチウム放出量変化 (sample 6)
[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Desorption Behavior from Soil Exposed to Tritiated Water”, Fusion Science and Technology, 68, 2 (2015) 458-464.]

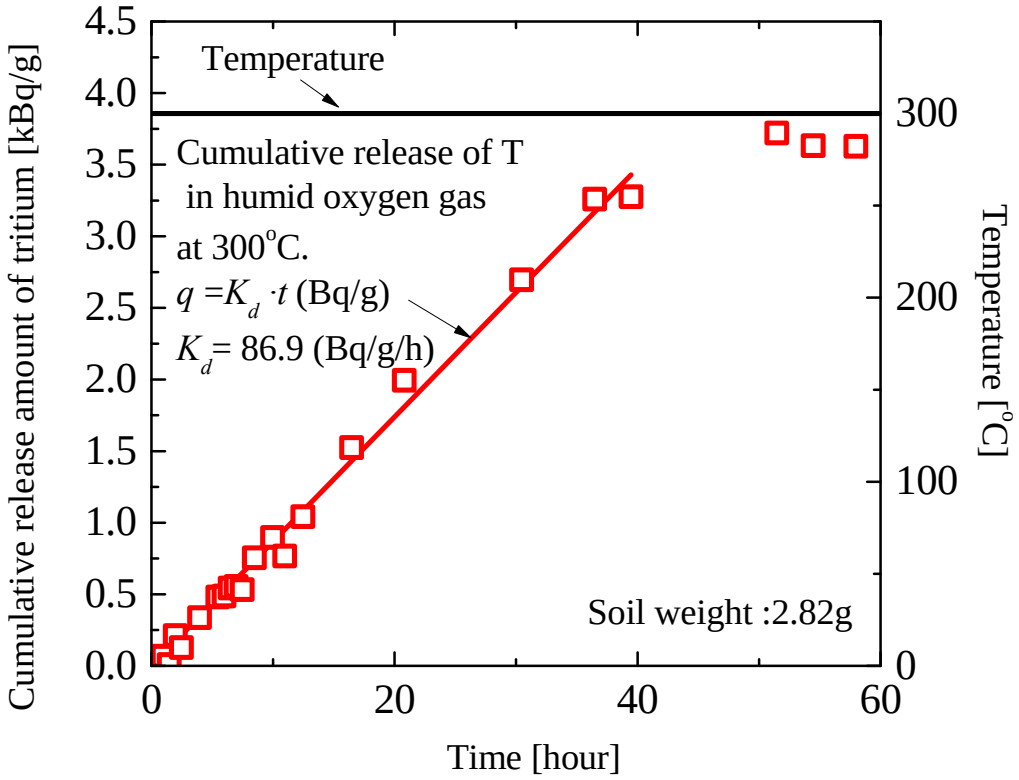


Fig.3-19 実験温度 300℃での土壌サンプルからのトリチウム放出量変化 (sample 6？)
[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Desorption Behavior from Soil Exposed to Tritiated Water”, Fusion Science and Technology, 68, 2 (2015) 458-464.]

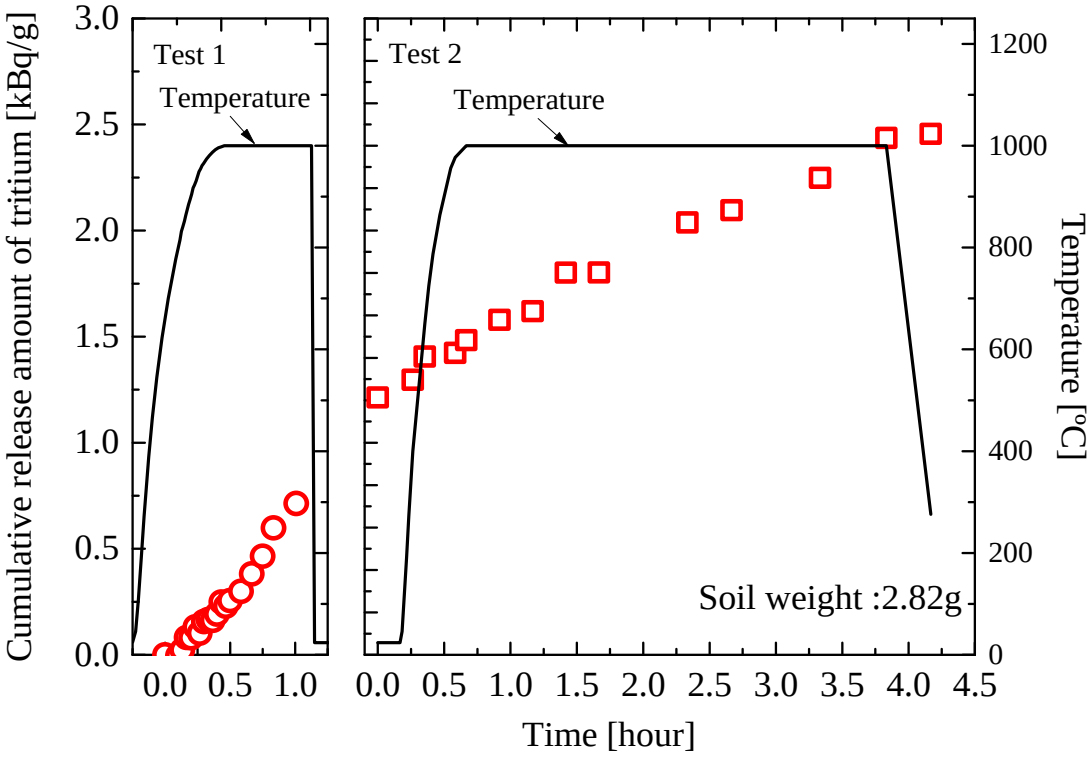


Fig.3-20 実験温度 1000℃まで昇温した場合の土壌サンプルからのトリチウム放出量変化 (sample 6)

[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Desorption Behavior from Soil Exposed to Tritiated Water”, Fusion Science and Technology, 68, 2 (2015) 458-464.]

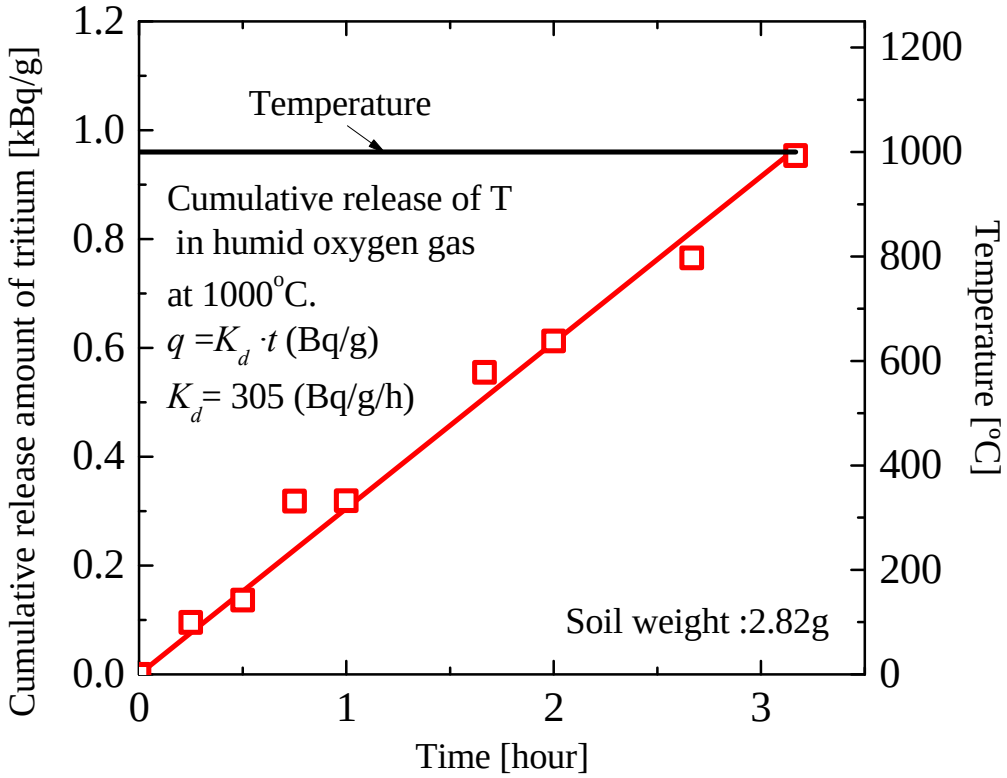


Fig.3-21 実験温度 1000℃での土壌サンプルからのトリチウム放出量変化
[開始３時間] (sample 6)
[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Desorption Behavior from Soil Exposed to Tritiated Water”, Fusion Science and Technology, 68, 2 (2015) 458-464.]

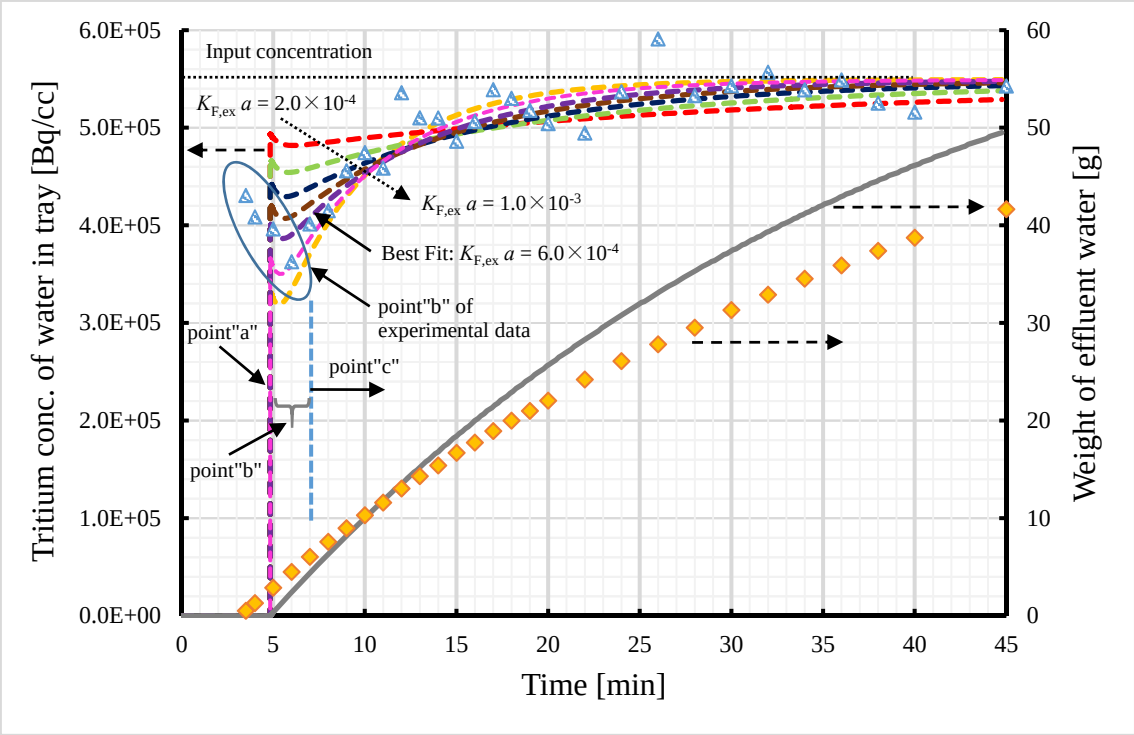


Fig.3-22 (0) 透水実験結果と計算値の比較 (Sample 6)

[参照: K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada,“Tritium Sorption Behavior on the Percolation of Tritiated Water into a Soil Packed Bed”, Fusion Engineering and Design, 109-111, B (2016) 1371-1375.]

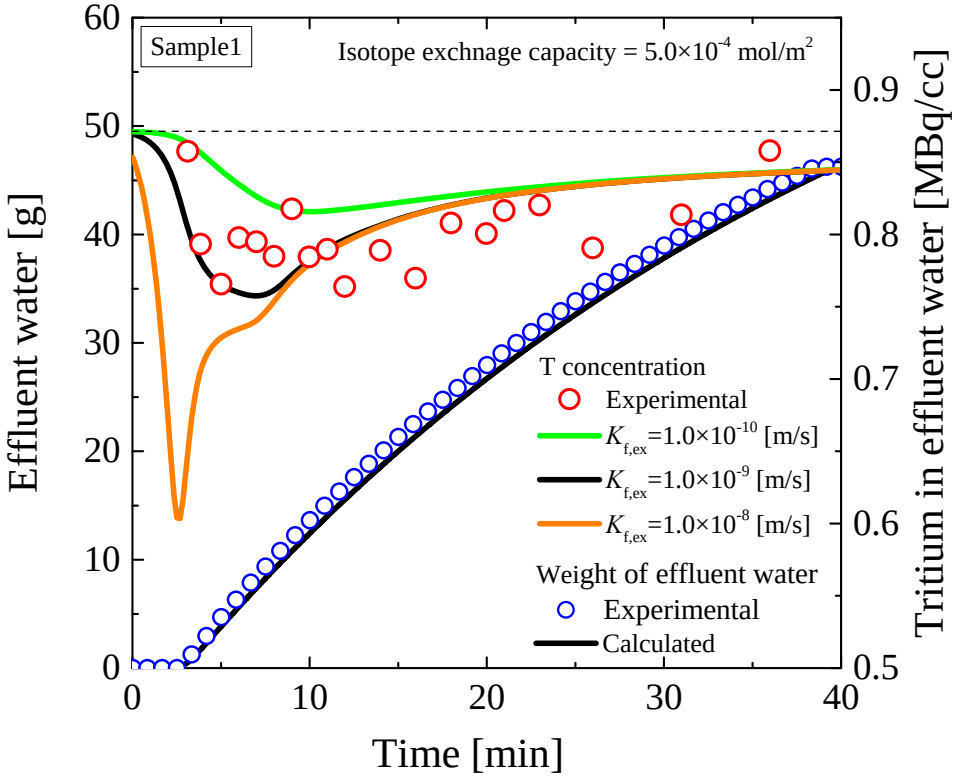


Fig.3-22 (a) 透水実験結果と計算値の比較 (Sample 1)

[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Hyuga, S. Fukada,“Evaluation of Tritium Sorption Rate in Soil Packed Bed by Numerical Analysis”, Plasma and Fusion Research, 11 (2017) 2405050-1 - 2405050-4.]

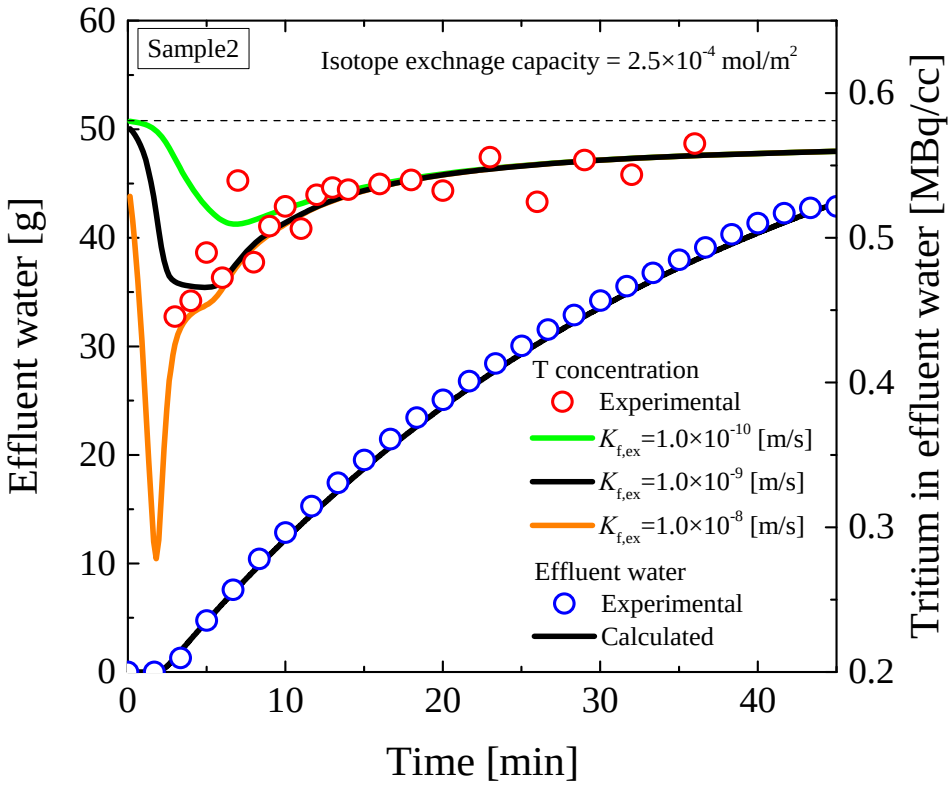


Fig.3-22 (b) 透水実験結果と計算値の比較 (Sample 2)

[参照:K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Hyuga, S. Fukada,“Evaluation of Tritium Sorption Rate in Soil Packed Bed by Numerical Analysis”, Plasma and Fusion Research, 11 (2017) 2405050-1 - 2405050-4.]

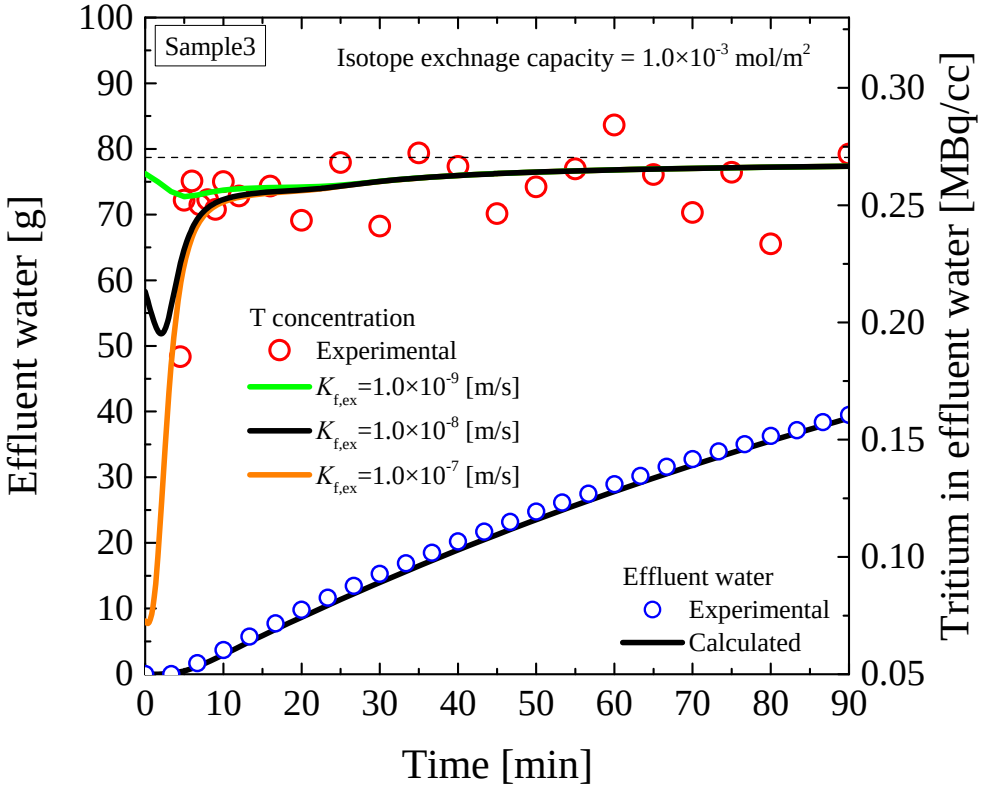


Fig.3-22 (c) 透水実験結果と計算値の比較 (Sample 3)

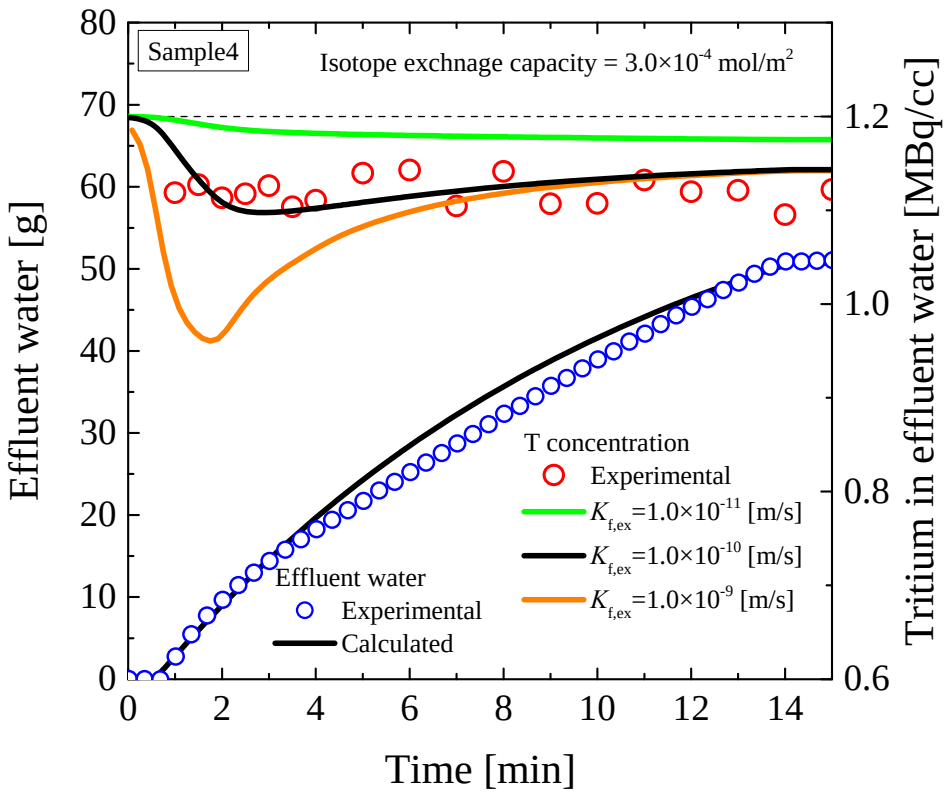


Fig.3-22 (d) 透水実験結果と計算値の比較 (Sample 4)

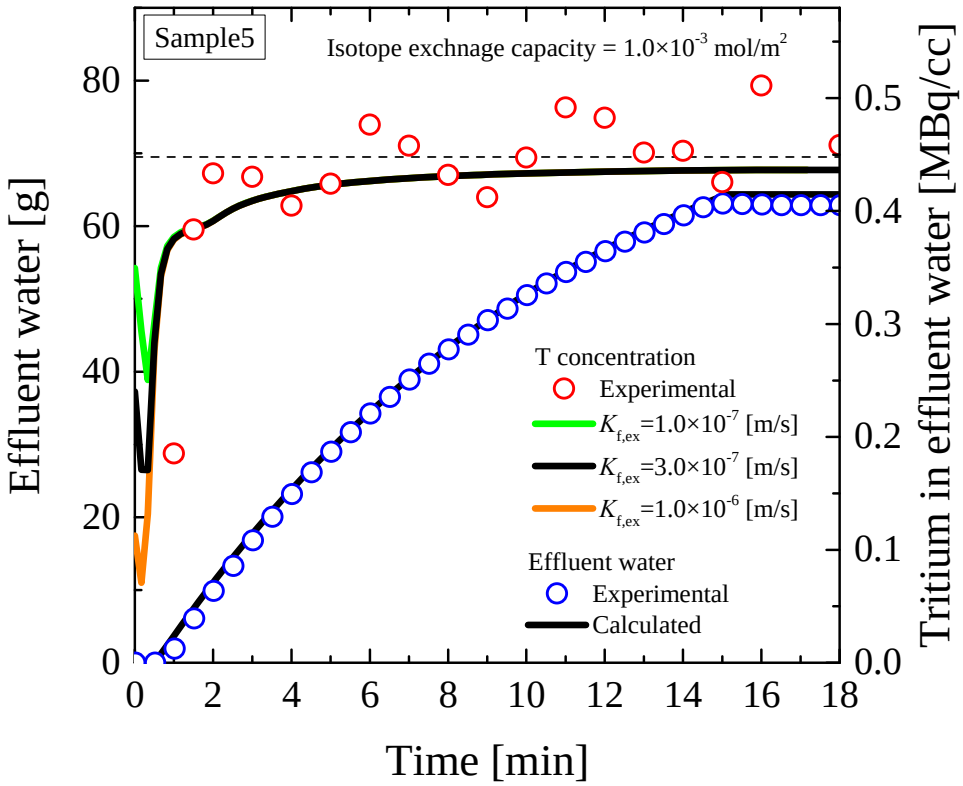


Fig.3-22 (e) 透水実験結果と計算値の比較 (Sample 5)

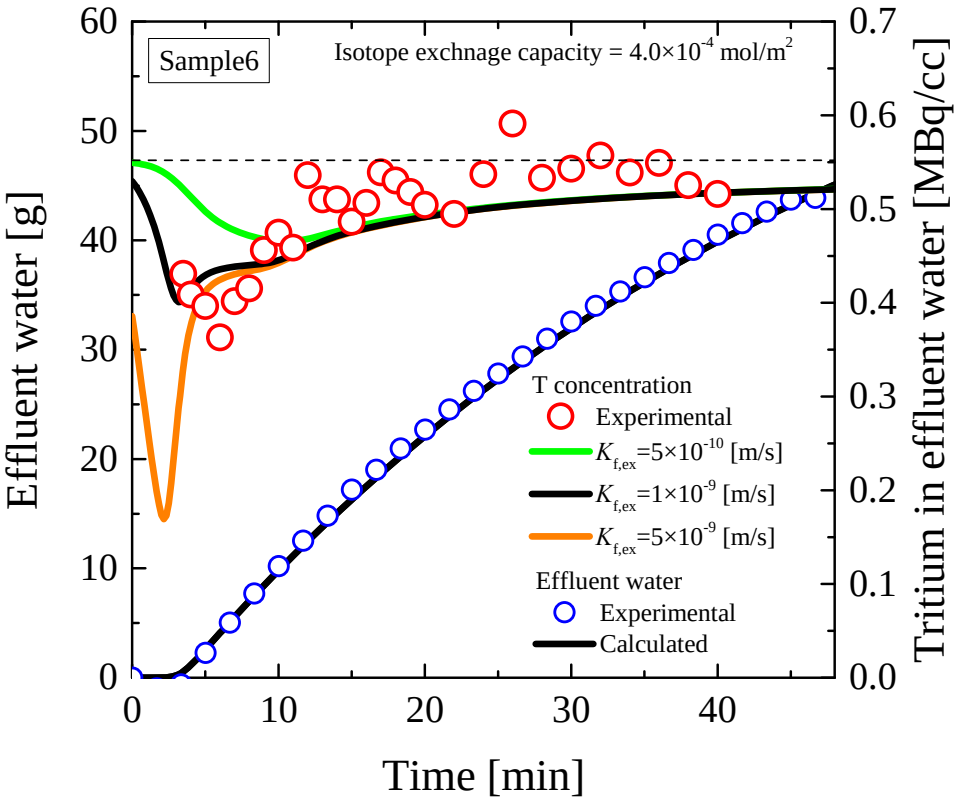


Fig.3-22 (f) 透水実験結果と計算値の比較 (Sample 6 Ks 補正後)

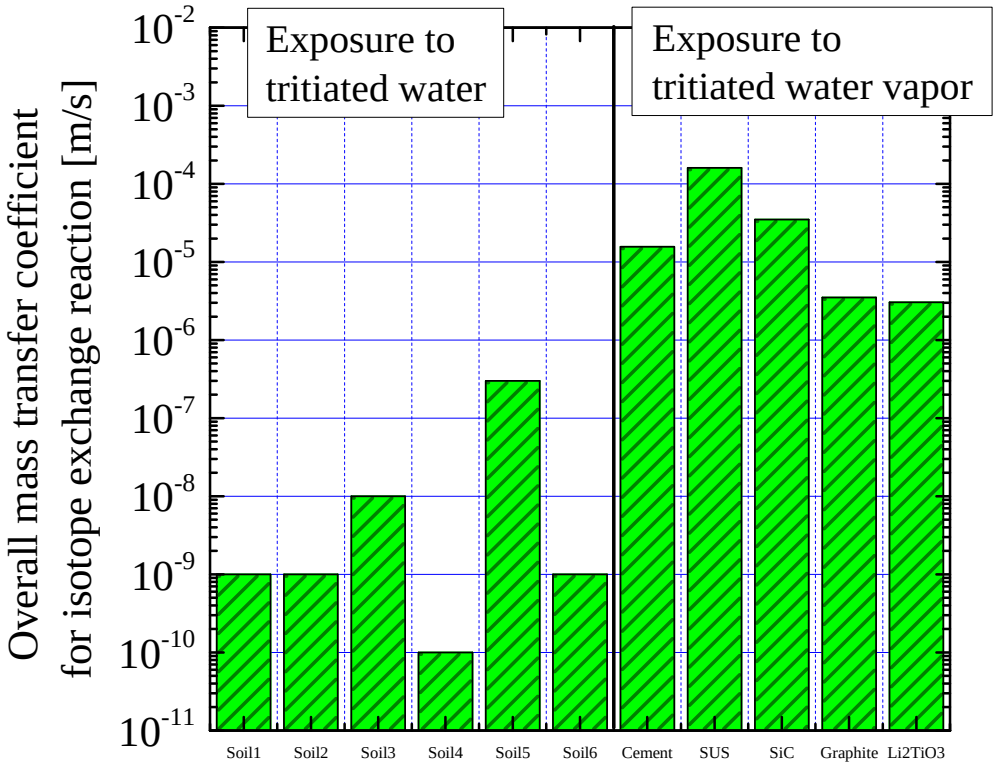


Fig.3-23 各材料における同位体交換反応の総括物質移動係数の比較

Table 3-1 土壌サンプルの元素割合（エネルギー分散型蛍光 X 線分析の結果）

Element	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5	Sample6
O	60.2	67.8	57.7	65.4	70.0	65.3
Na	2.2	0.0	2.4	0.0	0.0	2.0
Mg	2.2	1.0	2.0	1.4	1.2	1.4
Al	7.2	11.9	9.0	10.5	7.9	10.4
Si	21.9	17.6	23.8	18.0	16.2	16.6
K	1.4	0.8	1.6	0.6	0.0	1.1
Ca	2.4	0.8	1.7	1.1	1.3	0.0
Fe	2.6	0.0	1.9	3.0	3.5	3.2

Table 3-2 土壌サンプルの性質および実験条件

Sample Name	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5	Sample6
Soil particle density [g/cm^3]	2.70	2.56	2.61	2.58	2.65	2.52
Moisture content [wt%]	1.07	5.47	0.40	8.82	1.39	3.73
BET surface area [m^2/g]	1.04	4.51	1.00	8.11	1.57	3.82
HTO percolation experiment						
Sample weight [g]	49.3	28.5	19.1	25.6	29.5	38.3
Height of the packed bed [cm]	7.09	6.13	3.02	6.62	4.61	6.84
Fluoroplastic tube inner diameter [cm]	2.2					
Fluoroplastic tube length [cm]	30.0					
Volume of the packed bed [cm^3]	26.5	22.9	11.3	24.7	17.2	26.0
Packing density [g/cm^3]	1.86	1.24	1.69	1.04	1.71	1.47
Packing factor [%]	69.0	48.6	64.8	40.1	64.7	58.3
Void fraction [%]	31.0	51.4	35.2	59.9	0.353	41.7
Input HTO concentration [MBq/cm^3]	0.871	0.581	0.270	1.20	0.448	0.550
Input HTO amount [cm^3]	58.2	50.7	79.3	59.9	76.1	57.1

Table 3-3 トリチウム水透水実験での水・トリチウム水の物質収支

	Input		Drained		Sampled		Retained		Retain/Input	
	Water	Tritium	Water	Tritium	Water	Tritium	Water	Tritium	Water	Tritium
Unit	[g]	[MBq]	[g]	[MBq]	[g]	[MBq]	[g]	[MBq]	[%]	[%]
Sample1	58.2	50.7	36.9	31.0	9.5	2.7	11.8	17.0	20.3	33.5
Sample2	50.7	29.5	40.6	23.2	2.2	1.2	7.9	5.1	15.6	17.3
Sample3	79.3	21.4	68.7	17.8	3.9	1.0	6.7	2.6	8.4	11.9
Sample4	59.9	71.8	49.0	56.4	2.2	2.3	8.7	13.1	14.5	18.2
Sample5	76.1	34.1	61.9	27.4	1.9	0.8	12.3	5.9	16.2	17.3
Sample6	57.1	31.5	41.0	22.8	3.2	1.6	12.9	7.1	22.6	22.5

第４章　核融合炉トリチウム漏洩事故シミュレーション

第 2 章、第 3 章に記述したようにトリチウム実験を含む基礎実験結果から、トリチウム挙動を予測するための物質移動パラメータを取得した。本章では、これらの結果を用いて将来の核融合施設等、トリチウム取扱施設において想定される建屋サイズでのトリチウム漏洩事故シミュレーションを行い、事故時のトリチウム挙動を把握するとともに、トリチウム移動現象に寄与する因子を明らかにした。

ここでは、第 2 章に記載の仕様・成分のコンクリートを前提とした。つまり、セメントペースト試料およびモルタル試料は、およそ 3 ヶ月養生したものを用い、コンクリート試験体では、1 ヶ月から 1 年程度養生したものを用いて得られた実験結果に基づくシミュレーションである。通常、放射性物質取扱施設では、放射性物質の環境への漏洩を抑制するため常に建屋内を負圧管理している。しかしながら、事故によっては、負圧管理が困難になる場合や加圧状態も想定されうる。ここでは、より安全側の評価となるよう、建屋内は負圧でなく、大気圧を仮定してシミュレーションを行った。また、土壌に関しては、第 3 章に記載の九州大学箱崎キャンパスで採取した天然土壌を前提とした。つまり、キャンパス内 6 箇所で採取された土壌を用いて得られた実験結果に基づくシミュレーションである。

4-1 コンクリート壁からのトリチウムガス漏洩想定ケース

4-1-1 トリチウム回収システム未稼動ケース

セメント壁で囲まれたトリチウム取扱建屋からの分子状トリチウム (HT または T_2、以降トリチウムガスと呼ぶ) が漏洩した場合の透過挙動を数値シミュレーション結果に基づいて議論する。2 章に示したように、セメントペーストにおける重水素ガス透過実験(D_2 or DH、以降重水素ガスと呼ぶ)で観測された拡散係数が軽水素ガス透過実験(H_2、以降軽水素ガスと呼ぶ)で観測された拡散係数とほぼ一致した値を示したことから、本計算では、拡散における同位体交換は小さいと判断し、トリチウムガスの拡散係数として水素ガスの拡散係数を用いた。Fig.4-1 は、この事故想定における単純化された建屋モデルの構成を示す。5 つのセメントペースト壁で囲まれた体積 1000 m^3 の建屋から、外部周辺環境空間 1.0 x 10^7 m^3 の領域へ、トリチウムが漏洩した際の評価を行った。各壁の表面積は 100 m^2 とした。トリチウム取扱施設での漏洩初期トリチウム濃度は 1.0×10^{10} Bq/m^3 と想定したケースを実施条件とし、セメント壁内部や外部周辺環境空間では初期トリチウム濃度はゼロとした。また本計算では、気相中の気体成分濃度について、完全混合を仮定した。セメント壁面におけるトリチウムガスの透過性能は、以下の式で与えられる

$$\delta C_{HT}/\delta t = D_{HT} \cdot \delta^2 C_{HT}/\delta x^2 \qquad (4\text{-}1)$$

x は壁内面からの距離を表している。なお、セメント壁でのトリチウム拡散挙動の計算には、

有限差分法を用いた。

Fig.4-2 は、セメント壁内のトリチウムガス(HT)濃度分布の経時変化を示す。セメント壁内のトリチウムガス拡散が定常状態に達すると図中では直線の濃度勾配となるが、セメント壁の厚さが 0.1 m の場合では、定常状態に達するまでに数分程度であった。また漏洩元であるトリチウム建屋内トリチウム濃度が初期濃度の 95 %になるのに掛かる時間は Fig.4-2 条件では開始後 1 時間であった。

Fig.4-3 は、トリチウム取扱施設建屋内の HT ガス濃度の経時変化を示す。この図から、建屋内濃度減少速度が定常状態(濃度減少速度の支配 Step)となる前の時間(開始 5 分程度)には、急速に HT 濃度が低下し、定常状態となった時間以降(開始 5 分程度以降)で、セメント壁面内の濃度分布が直線上に展開された後は建屋内の HT 濃度減少率が小さくなることが分かる。建屋内でのトリチウム減少率は、Fig.4-3 に示す通り壁厚が薄いほど大きくなる。また、壁厚が 1 m であってもトリチウム取扱施設建屋内に漏洩した初期 HT ガス濃度の 5 %以上が 1 時間以内に減少し、10 %程度が 3 時間以内に減少することが分かる。

Fig.4-4 は、漏洩初期トリチウム濃度の 1 %が外部周辺環境へ漏洩するのに要する時間(t_B)に及ぼすセメント壁厚みの影響を示している。図に示すように、壁厚が 0.2 m の場合は 1 時間、壁厚さが 1 m の場合は 11 時間と比較的短期間での現象である事が分かる。以上の結果から、コンクリート壁に囲まれた建屋に放出された HT ガスまたは T_2 ガスの全体が、セメント・コンクリート壁を介してかなり短い期間に周辺外部環境空間に漏洩することがあきらかにされた。また、トリチウムガスの透過速度が速いことから、コンクリート壁を厚くすることによるトリチウム透過量抑制対策は効果的ではない。施設内にトリチウム回収システムを設置するなど、透過 1 次側のトリチウム濃度を迅速に低下させることが推奨される。

4-1-2 トリチウム回収設備稼働ケース

トリチウム回収システムが稼働する建屋内へ漏洩したトリチウムの濃度の変化を Fig.4-5 に示す。なお、比較のため、回収システムを稼働させない場合も示す。トリチウム回収システムの性能としては室内空気交換速度が 1 時間あたり 3.6 回の条件で計算している。Fig.4-5 から、トリチウム回収システムに適切な汚染除去性能が与えられると、内部空間に放出されたトリチウムの大半が回収されるため、トリチウム回収システムの設置外部周辺環境空間へのトリチウムガス漏洩量を抑制する効果があることが示された。回収システム（除染係数：10、室内換気率：1 時間あたり 3.6 回）が設置されている場合のセメント壁内のトリチウム濃度分布の経時変化を Fig.4-6 に示す。トリチウム回収システムの稼働による室内のトリチウム濃度減少の評価は、回収設備の無い条件での結果 Fig.4-2 および Fig.4-3 と、回収設備のある条件での結果 Fig.4-5 および Fig.4-6 を比較することにより明らかである。建屋内のトリチウム濃度は回収設備があると指数的に減少し、セメント壁内のトリチウム濃度分布においても建屋側(壁厚 0.0 付近)の壁面の濃度が回収設備稼働直後に強制的に壁面のトリチ

ウムは回収され濃度が急激に落ちている事が分かる。

Fig.4-7 では、室内空気交換速度(回収設備能力)が外部周辺環境空間へのトリチウム漏洩に及ぼす影響を比較している。この図から、回収システムの除染係数が 10 である場合に、厚さ 0.1 m のセメント壁を通るトリチウムの漏洩量をトリチウム取扱建屋内初期トリチウム量の 1 %未満にするには、1 時間当たり 7.5 回の換気速度が必要であることが分かり、壁厚が 0.2 m の場合は、1 時間あたりに 4 回の換気速度に減少出来る。

Fig.4-8 と Fig.4-9 は、外部周辺環境空間へのトリチウムの漏洩量に対する除染係数の影響を示している。除染係数が 10 以上では Fig.4-8 に示すように換気回数の効果が小さい。

Fig.4-4～Fig.4-9 に示したように、コンクリート壁を透過して外部周辺環境空間へのトリチウムの漏洩を抑制するためには、適切な回収性能を有するトリチウム回収システムを設置することが重要である。Fig.4-9 から、10 以上の汚染除染係数と 1 時間当たり 5 回以上の室内空気交換速度であれば、セメント壁の厚さが 0.1 m の場合でも、外部周辺環境空間へのトリチウムの漏洩量を全トリチウム漏洩量の 1 %未満にすることができる。

4-2 コンクリート壁からのトリチウム水蒸気漏洩想定ケース

4-2-1 コンクリート壁における軽水蒸気(H_2O)とトリチウム水蒸気(HTO)の挙動の違い

本項では、セメントペーストを透過する軽水蒸気とトリチウム水蒸気の挙動の違いを比較する。2-4-4 項で示した重水蒸気の同位体交換反応に関する総括物質移動係数等が 2-4-6 項で示したトリチウム実験の結果をよく再現できることから、同位体効果は小さく、トリチウム水蒸気の挙動予測においては、重水蒸気実験結果で得られた物質移動パラメータを用いた。同位体交換容量としては、化学吸着水および構造水の総量とした。

セメントペースト中の軽水蒸気濃度の経時変化を Fig.4-10 に示す。水蒸気シミュレーションの計算条件として、水蒸気分圧が 3,167 Pa の建屋内と水蒸気の無い乾燥した空気との間に厚さ 0.05 m の乾燥セメントペーストの壁を配置した場合を仮定した。この図より、厚さ 0.05 m のセメントペースト壁において水蒸気透過が定常に達するまでに 1 ヶ月以上を要することがわかる。なお、他の研究者による論文では、壁厚みが 1.0 m の場合は水蒸気透過の定常状態を得るのに数年以上かかると報告されているものもある。

次に同計算条件下で、セメントペースト壁中のトリチウム水蒸気濃度の変化を Fig.4-11 に示す。Fig.4-10 と Fig.4-11 の比較から、同位体交換反応に寄与する化学吸着水および構造水の存在によって、トリチウム捕捉量がかなり大きくなることが分かる。なお、同位体交換反応により化学吸着水と構造水へ保持されるトリチウムとの入れ替わる形で細孔に放出される軽水蒸気は、その水蒸気濃度勾配に応じて、細孔内を拡散移行する。

物理的に壁に吸着されたトリチウム水は乾燥ガスパージで回収除去することができる。しかしながら、同位体交換反応容量である化学吸着水量および構造水量が多いコンクリート壁においては、乾燥によるトリチウム除染効果は限定的であり、水蒸気を含むガスによる同位体交換反応を利用した除染が有効である。

4-2-2 トリチウム漏洩時のコンクリート壁におけるトリチウム水蒸気の挙動解析

本項では、セメント壁で囲まれた建屋に放出されたトリチウム水蒸気の透過挙動について考察する。シミュレーションで使用したトリチウム取扱施設建屋は、長さ 10 m 四方の立方体であり、セメントペーストでできた厚さ 0.1 m の壁とする。また、5 つの壁面が外部周辺環境空間への水蒸気の透過に有効な面であるとする。本シミュレーションの前提条件を Fig.4-12 および Table 4-1 にまとめる。なお、初期に放出された建屋内のトリチウムの 1 %が外部大気に漏洩するのに要する時間を破過時間 t_B と呼び、t_B に達した時点で計算を停止した。Fig.4-13 および Fig.4-14 は、トリチウム水蒸気が 1000 m^3 の建屋に放出された場合のセメントペーストの壁内のトリチウム濃度分布の経時変化を示す。外部周辺環境空間は 10^{10} m^3 のスペースを想定して計算する。トリチウム漏洩時の雰囲気中水蒸気濃度の効果を Fig.4-13 および Fig.4-14 に示す。建屋内雰囲気中の水蒸気濃度は、セメント壁へのトリチウムの浸透速度にはほとんど影響を及ぼさなかった。Fig.4-15 は、トリチウムが漏洩した建屋内の初期水蒸気分圧の効果を示す。漏えい事故時の建屋内の水蒸気濃度は、空間中のトリチウム濃度変化にもほとんど影響しないことがわかった。様々な条件で得られたトリチウムの破過時間 t_B を Table 4-1 に示す。トリチウム水蒸気の破過時間 t_B が軽水蒸気の破過時間 t_B の 5 倍であることが分かった。物理吸着水の増加がトリチウム拡散の推進力を大きくするので、外部周辺環境空間の水蒸気圧が高い方が、建屋内漏洩トリチウムの外部への移動を促進することも示している。これは、空気の湿度が高いほど環境雰囲気へのトリチウム水蒸気の透過が大きくなることを意味する。なお、セメントペーストの骨材を混ぜたコンクリート材での事故想定シミュレーションやトリチウム回収装置が設置された場合の検討に関しては、高田によって報告されている[1]。

4-3 土壌へのトリチウム水漏洩を想定したケース

トリチウム取扱施設でトリチウム漏洩事故が起きた場合の地下土壌・地下水への影響および土壌におけるトリチウム移行の特性を把握するために、トリチウム水透水実験等の基礎実験で得られた飽和透水係数や同位体交換反応に関する総括物質移動係数を用いて、漏洩事故の数値シミュレーションを行った。基本的なトリチウム移行挙動を把握することを目的として、単純化された体系を仮定した。

土壌の性質によってトリチウム移行特性に違いがあるため、これまでの土壌サンプルの中で飽和透水係数・同位体交換反応速度が平均的な試料であるサンプル 1 および 2 で主に検証し、トリチウム水の透水は全サンプルで比較も行った。。シミュレーションで検証した項目は下記の通りである。使用した土壌サンプルおよび各係数は Table 4-2 の通りである。

① 土壌深さ方向で漏洩事故発生からの経過時間とトリチウム浸透深さの関係
② 軽水を上から供給した場合の除染回数と土壌中トリチウム濃度の関係(数日後)

この検討では、土壌の横方向のトリチウム水・軽水の移行は考慮せず、深さ方向のみの一次元移行条件で検討した。また、土壌への水の浸透は、重力ポテンシャルのみによると仮定した。

4-3-1 検討前提条件

4-3-1-1 コンクリート床のひびからのトリチウム漏洩を想定したケース

コンクリート床の一部にひびが入り、その箇所からトリチウム漏えいが起きたケースにおける土壌中のトリチウム移行挙動を評価した。シミュレーション前提は Table 4-3 に示している。コンクリートの深さ方向に土壌に達するまでひびが入っている場合を想定しており、コンクリート内でのトリチウム水の挙動は考慮せず、従って、コンクリート壁の厚みもトリチウム挙動に影響しない。

4-3-1-2 トリチウム漏洩後の軽水による除染検討ケース方法の有効性評価

上記検討 4-3-1-1 を実施した後、その土壌に軽水を注いでトリチウムを含んだ土壌の除染を実施した場合の有効性について評価した。シミュレーションの前提は Table 4-4 に示す。

4-3-2 検討結果および考察

4-3-2-1 コンクリート床のひびからのトリチウム漏洩を想定したケース

土壌の深さ方向に対する構造水中のトリチウム濃度の経時変化を Fig.4-16 で示した。土壌中のトリチウム浸入は開始から 30 分、1 時間、2 時間経過後でそれぞれ 0.3 m、0.5 m、1.0 m の深さまで到達していることが分かった。この移行速度は 4-2 節で示したコンクリート中のトリチウム水蒸気の移行速度と比較するとかなり速い。これはコンクリートと土壌の実験では水蒸気と水の違いであることおよび空隙率の違いが主な要因と考えられる。コンクリートの場合は水蒸気のため、コンクリート層内の透過(拡散)の他にコンクリート層表面での吸脱着の挙動も考慮しなければならないが、土壌サンプルは液相で自重の方向と順方向で検討を行っているため、吸着過程が無視出来るレベルであり、空隙率も 50 %以上である。

また Fig.4-17 で土壌の深さ方向における物理吸着水中の軽水・トリチウム水の濃度分布を示している。物理吸着水中の軽水(H_2O)の移行速度とトリチウム水の移行速度にそれほど大きな違いはないことが分かった。これは水の透過速度が同位体交換反応速度と比較して非常に速いこと、Table 4-5 で示す通り物理吸着水・構造水の割合では土壌では物理吸着水の占める割合が多いことが要因として考えられ、コンクリートのように同位体交換反応によるトリチウム水の移行速度の遅れは目立たないと推察される。

Fig.4-18 で各土壌サンプル間でのトリチウム水透過時のそれぞれの時間での深さ方向への自由水・構造水内のトリチウム濃度分布を示す(左側：自由水中のトリチウム、右側：構造水中のトリチウム)。トリチウム水が漏洩してから 0.5 時間後(0.5H)のトリチウム濃度分布

から、各土壌サンプルで Fig.3-8、3-13、3-23 で示された飽和透水係数や同位体交換反応容量、同位体交換反応に関する総括物質移動係数の違いがトリチウム濃度分布に大きく影響している事が分かる。構造水中のトリチウム濃度進行速度としては、各サンプルの飽和透水係数が大きく寄与していると考えられ、一番速いサンプル５と一番遅いサンプル３では 8 倍以上の進行速度差があることが分かった。また同位体交換反応容量が大きく同位体交換反応に関する総括物質移動係数が小さい土壌サンプル４では構造水中のトリチウム濃度は他サンプルより大きい傾向である他に、自由水中のトリチウム濃度分布形状と異なり濃度勾配が緩やかである。これは同位体交換容量は大きいが、同位体交換反応に関する総括物質移動係数が小さくて移行挙動の律速段階となり構造水中の濃度分布が他サンプルと違う結果になっていると推定される。よって、詳細な検討の際には飽和透水係数や同位体交換反応容量、同位体交換反応に関する総括物質移動係数それぞれの定量が重要であると言う事が分かる。

4-3-2-2 トリチウム漏洩後の軽水による除染を行う場合の有効性評価

Fig.4-19 および Fig.4-20 は、それぞれ 1 時間後の土壌中の物理吸着水および構造水のトリチウム濃度を示す。上記検討で実施した漏洩トリチウム水を含んだ土壌に同じ量の軽水を土壌へ注ぎ込んだ場合は、0.4 m の深さまでトリチウム濃度を低下させる作用があることが分かった。土壌中の物理吸着水中のトリチウム除去は、主に今回の検討で注入された軽水によるピストンフロー(押出し流れ)が主な効果と考えられ、土壌中の構造水での除染作用は物理吸着水中の軽水との同位体交換反応によるものであると考えられる。 Fig.4-19 の 0.1 m～0.4 m（点 2）のトリチウム濃度勾配の変化点は、同位体交換反応により構造水中のトリチウムが物理吸着水に移行している作用が働いているためと予想される。土壌中の物理吸着水の割合がコンクリートの物理吸着水割合よりも大きいため、土壌への軽水による除染効果はコンクリートよりも大きい。 しかし、実際に土壌の除染を行う場合は汚染除去操作後の土壌中のトリチウムを含有する浸出水の取り扱いにも十分考慮すべきである。

4-4 結言

4-4-1 コンクリート材でのトリチウム漏洩シミュレーション

4-4-1-1 トリチウム水蒸気

本研究で得られたトリチウム物質移動パラメータを用いて計算すると、セメントペースト中の同位体交換容量は、コンクリート内のトリチウムの移行挙動をより複雑にし、コンクリートでのトリチウム捕捉量をより大きくすることが分かった。

本研究のシミュレーション結果からは、環境中の湿度はある程度トリチウムの移行挙動に影響を与えているものの、建屋内の湿度は、コンクリート壁を介して外部周辺環境へ放出されるトリチウムの透過速度にほとんど影響を与えないことが分かった。

トリチウム漏洩事故後の対策としても長期的な対応が必要で、一度表面のトリチウム濃度が低下してもコンクリート壁内でトリチウムが残存している可能性があることから、年単位での対応が必要である。

4-4-1-2 トリチウムガス

本研究で得られた拡散係数を用いたトリチウム漏洩シミュレーションでは、コンクリート壁で囲まれた部屋に分子状のトリチウム HT または T_2 が放出されると、分単位でトリチウムのかなりの量が外部周辺環境へ透過することが分かった。

適切な除染性能を有するトリチウム回収システムの設置は、外部周辺環境へのトリチウムの漏洩を最小限に抑えるために有効な手段である事が分かった。10 前後の除染係数と 1 時間あたり約 5 回の空気交換速度を用いれば、十分な建屋内トリチウム回収とトリチウムの外部環境への漏洩抑制効果を発揮する。

建屋内へ漏洩したトリチウムはコンクリート壁を秒から分単位で透過して外部周辺環境へ漏洩する事から、トリチウム漏洩を瞬時に感知することも含めた即時的な対応が必要である。トリチウム取扱施設の安全設計上は、建屋内のトリチウムが全量瞬時放出されても、コンクリート壁を透過して周辺環境へ漏洩するトリチウム量が規制値以下となるように、通常時から十分な負圧維持とトリチウム回収設備による循環換気を行うこととなる。

4-4-2 土壌でのトリチウム漏洩シミュレーション

汚染除去活動後の土壌中の浸透水の取り扱い方法が適切に考慮されれば、軽水を注ぐことによる土壌のトリチウム汚染除去も有効な方法の 1 つである。物理吸着水と土壌中の構造水との同位体交換反応が絶えず進行しているため、トリチウム漏れ事故が起こった後、蒸発等による大気への拡散抑制の観点からは、できるだけ早く汚染土壌に軽水を注入し、土壌深部へ移行させる必要がある。しかし、その場合、事故対応用に除染のための軽水を用意する必要性と土壌を通過してくるトリチウム水を集約する地下廃水対策を事前に施しておく必要がある。その後、土壌を回収し必要に応じて、除染作業を行う。土壌の構造水に対するトリチウムの除去は、3-4-5 項で示したように軽水置換や加熱の方法では非常に困

難であるため、軽水を汚染土壌に注ぐことのみでは、土壌中のトリチウムを完全に除去することはできない。

放射性物質の土壌への漏洩事故を考える上で、同位体交換反応は、トリチウムを対象とする際に極めて重要な現象である。これは、土壌の水素原子と同位体交換反応を起こすトリチウム特有の現象であり、他の放射性物質では考えにくいためである。

土壌中のトリチウム挙動のさらなる研究のために、BET 比表面積、気孔率、および土壌の種類ごとの構造水の影響を調べなければならない。また、漏洩したトリチウム水は土壌内を分から時間単位で浸透していく事から、即時的な対応が必要である。

参考文献

[1] H. Takata, K. Furuichi, M. Nishikawa, S. Fukada, K. Katayama, T. Takeishi, K. Kobayashi, T. Hayashi, H. Namba, “CONCENTRATION PROFILES OF TRITIUM PENETRATED INTO CONCRETE”, Fusion Sci. Technol., 54 (2008) 223-226.

[2] K. Furuichi, K. Katayama, H. Date, T. Takeishi, S. Fukada, “TRITIUM DESORPTION BEHAVIOR FROM SOIL EXPOSED TO TRITIATED WATER”, Fusion Sci. Technol., 68 (2015) 458-464.

[3] K. Furuichi, T. Honda, K. Katayama, T. Takeishi, M. Nishikawa, T. Hayashi, K. Kobayashi, H. Namba, “Evaluation of tritium behavior in concrete”, J. Nucl. Mater., 367-370 (2007) 1243-1247.

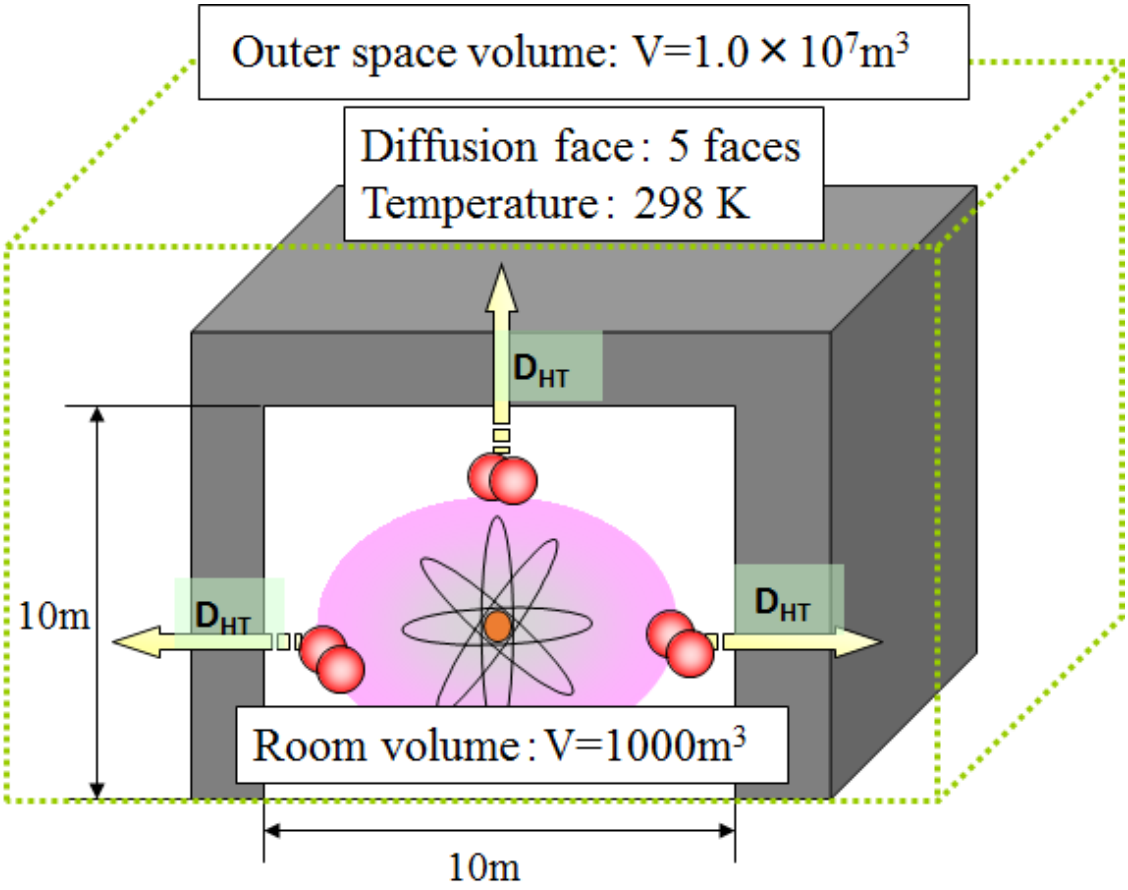


Fig.4-1 トリチウム取扱施設建屋のトリチウムガス漏洩シミュレーション条件図
[参照: M. Nishikawa, K. Furuichi, H. Takata, “STUDY ON PERMEATION BEAHAVIOR OF GASEOUS TRITIUM THOUGH CONCRETE WALLS”, Fusion Science and Technology, 50 (2006) 521-527.]

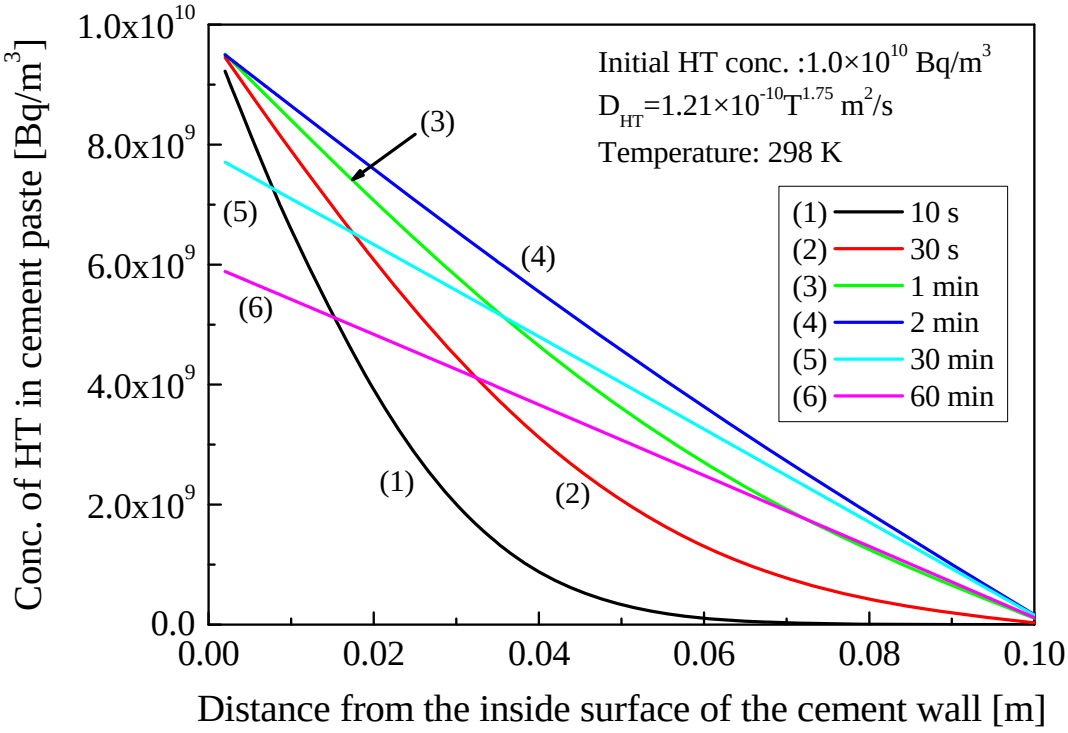


Fig.4-2 コンクリート壁内のトリチウム濃度分布経時変化

[参照: M. Nishikawa, K. Furuichi, H. Takata, “STUDY ON PERMEATION BEAHAVIOR OF GASEOUS TRITIUM THOUGH CONCRETE WALLS”, Fusion Science and Technology, 50 (2006) 521-527.]

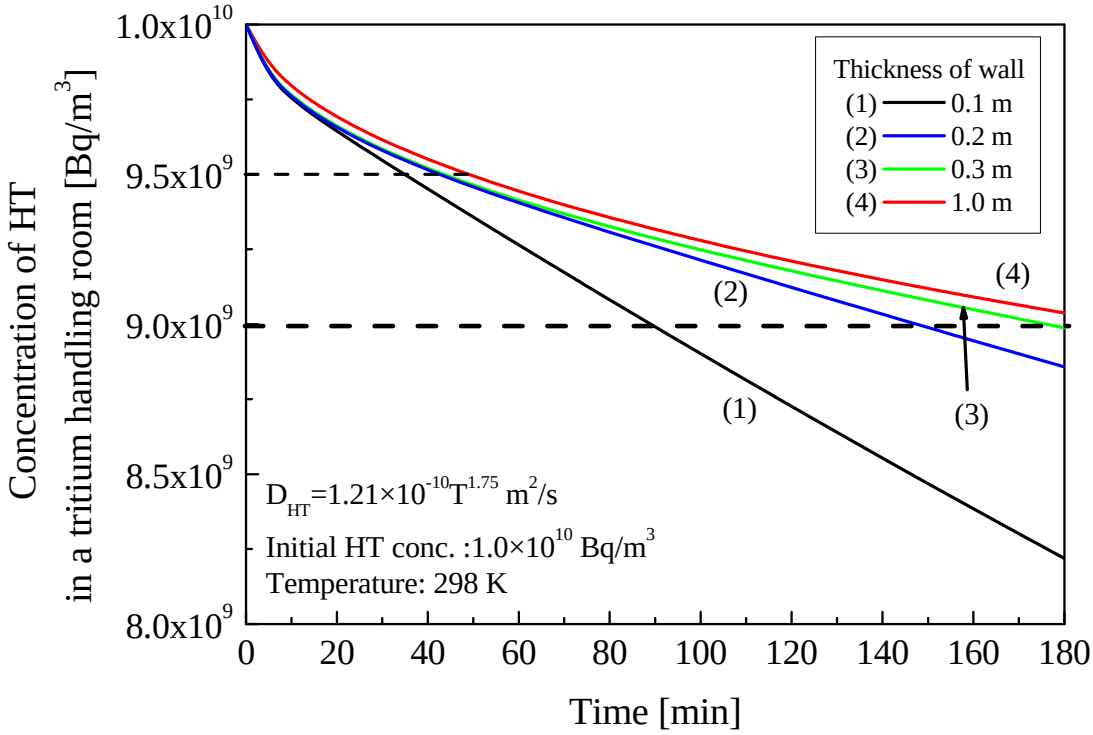


Fig.4-3 仮想トリチウム取扱施設建屋内のトリチウム濃度経時変化

[参照: M. Nishikawa, K. Furuichi, H. Takata, “STUDY ON PERMEATION BEAHAVIOR OF GASEOUS TRITIUM THOUGH CONCRETE WALLS”, Fusion Science and Technology, 50 (2006) 521-527.]

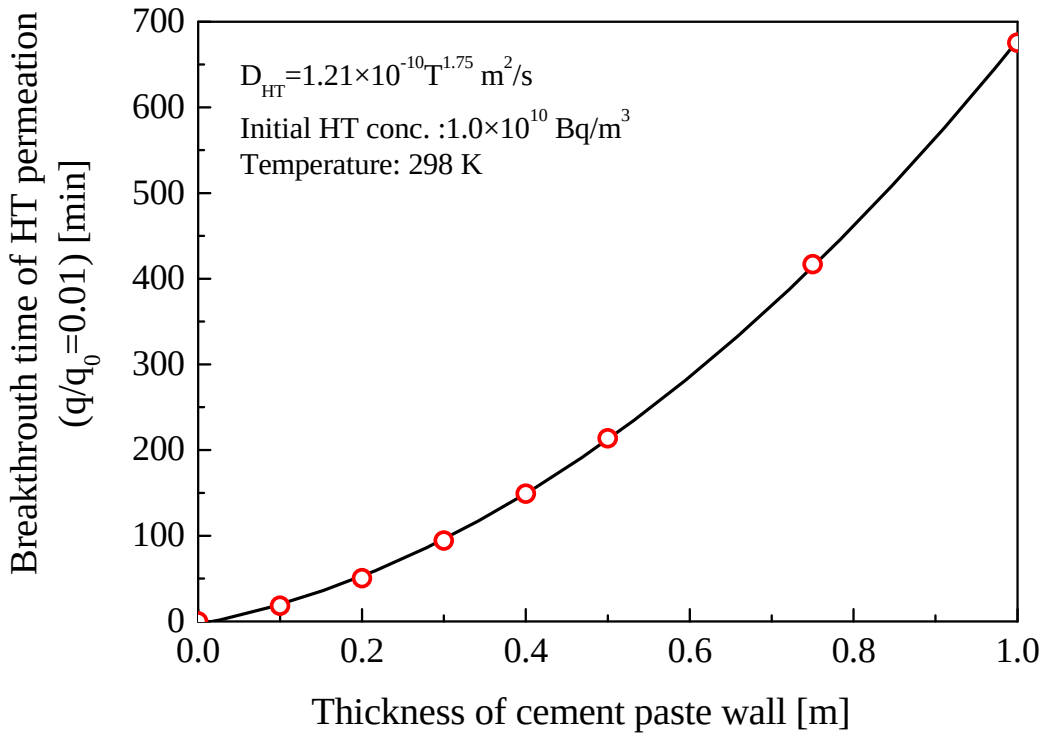


Fig.4-4 セメント壁厚み vs 初期トリチウム濃度の 1%が環境下へ漏洩するのに要する時間
[参照: M. Nishikawa, K. Furuichi, H. Takata, “STUDY ON PERMEATION BEAHAVIOR OF GASEOUS TRITIUM THOUGH CONCRETE WALLS”, Fusion Science and Technology, 50 (2006) 521-527.]

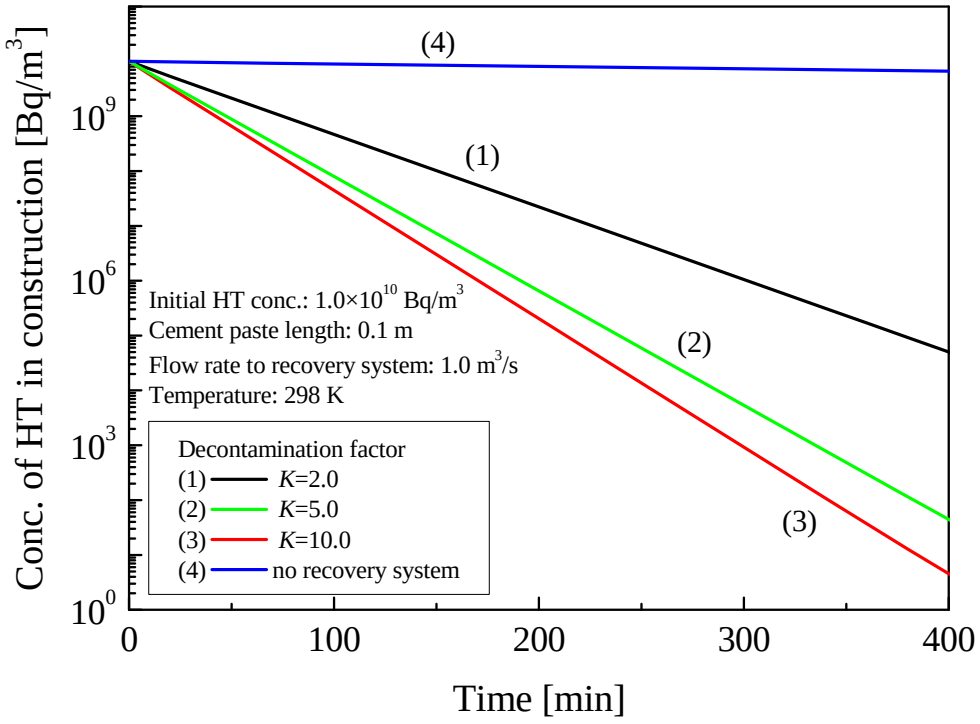


Fig.4-5 トリチウム回収設備稼働による仮想トリチウム取扱設備建屋内の
トリチウム濃度経時変化

[参照: M. Nishikawa, K. Furuichi, H. Takata, “STUDY ON PERMEATION BEAHAVIOR OF GASEOUS TRITIUM THOUGH CONCRETE WALLS”, Fusion Science and Technology, 50 (2006) 521-527.]

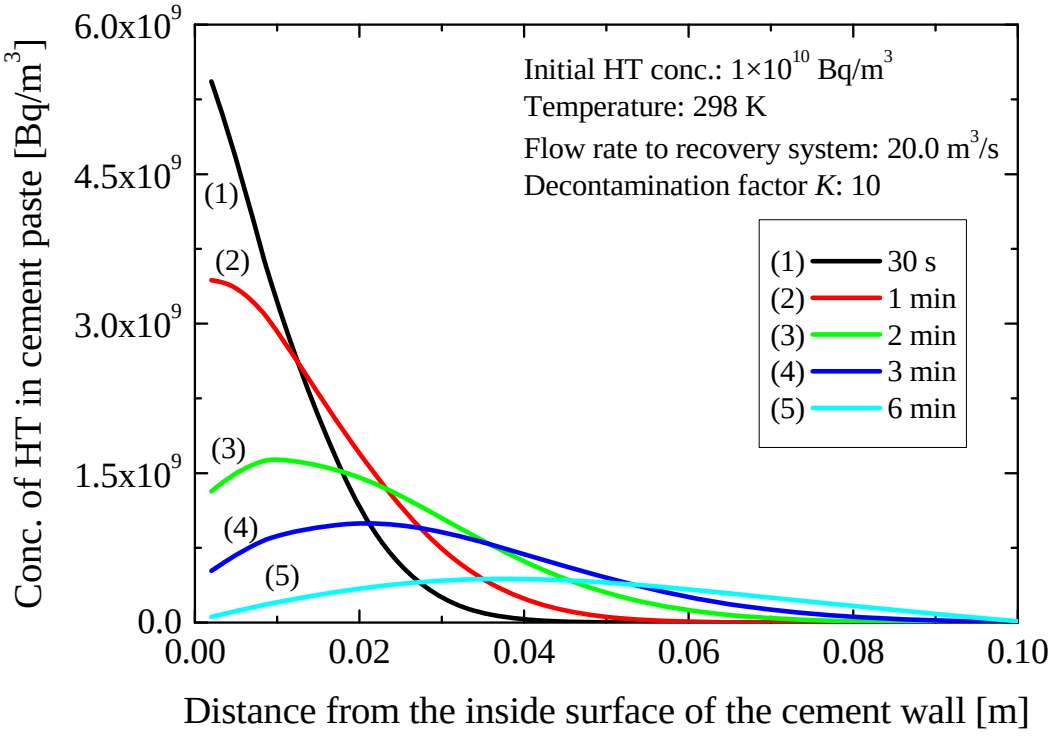


Fig.4-6 トリチウム回収設備を備えた場合のコンクリート壁内トリチウム濃度分布経時変化
[参照: M. Nishikawa, K. Furuichi, H. Takata, “STUDY ON PERMEATION BEAHAVIOR OF GASEOUS TRITIUM THOUGH CONCRETE WALLS”, Fusion Science and Technology, 50 (2006) 521-527.]

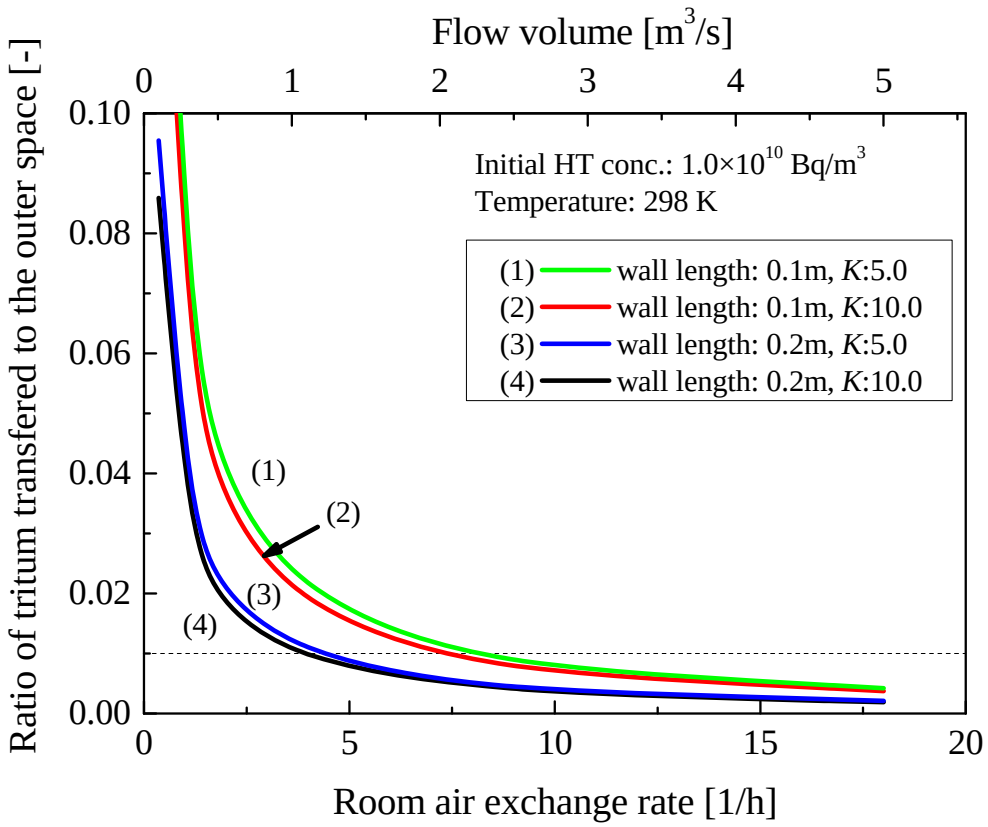


Fig.4-7 トリチウム回収設備能力 vs トリチウムの外部漏洩割合

[参照: M. Nishikawa, K. Furuichi, H. Takata, “STUDY ON PERMEATION BEAHAVIOR OF GASEOUS TRITIUM THOUGH CONCRETE WALLS”, Fusion Science and Technology, 50 (2006) 521-527.]

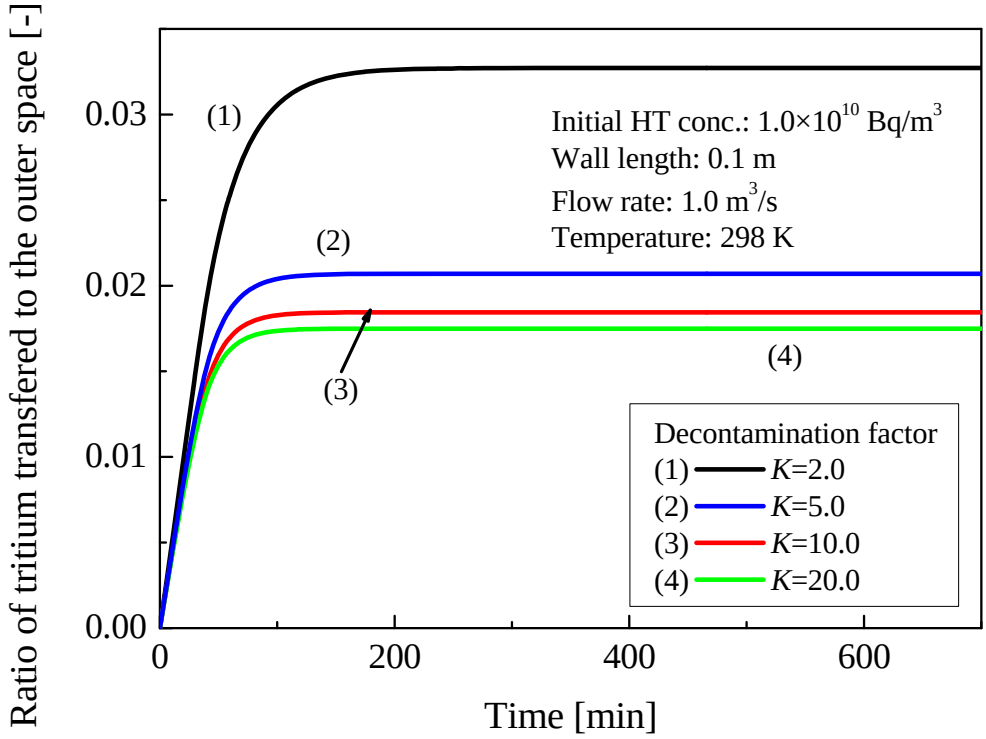


Fig.4-8 トリチウム汚染除去係数が トリチウムの外部漏洩割合に与える影響評価
[参照: M. Nishikawa, K. Furuichi, H. Takata, “STUDY ON PERMEATION BEAHAVIOR OF GASEOUS TRITIUM THOUGH CONCRETE WALLS”, Fusion Science and Technology, 50 (2006) 521-527.]

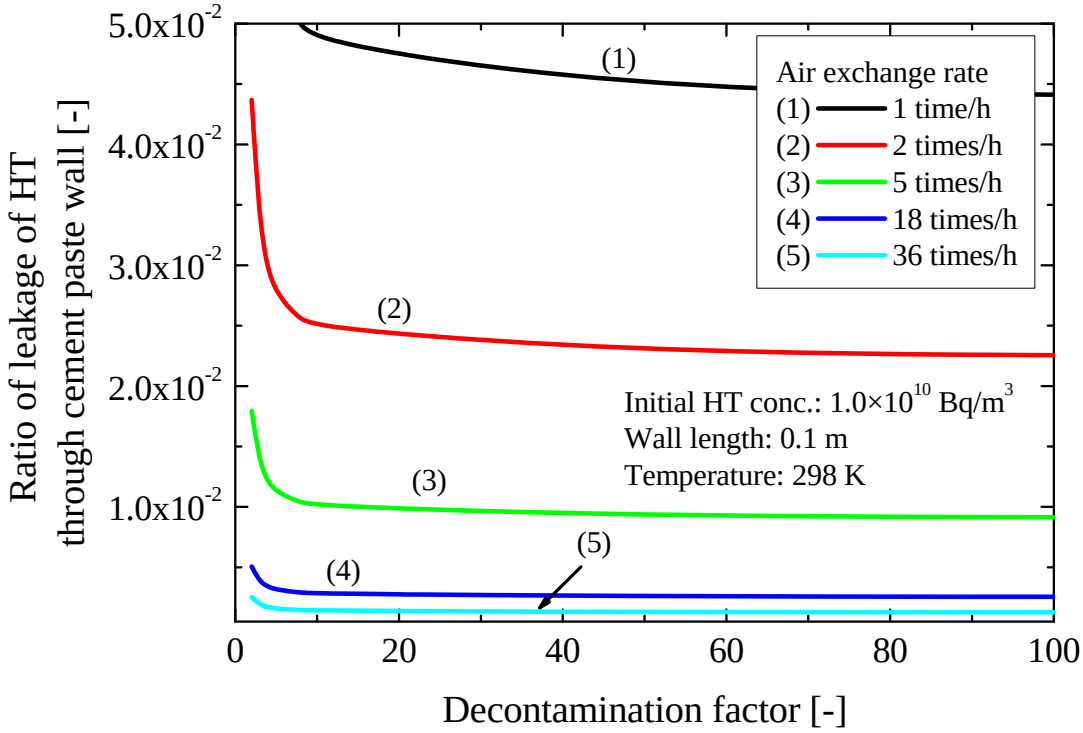


Fig.4-9 トリチウム室内空気交換速度 vs トリチウムの外部漏洩割合

[参照: M. Nishikawa, K. Furuichi, H. Takata, “STUDY ON PERMEATION BEAHAVIOR OF GASEOUS TRITIUM THOUGH CONCRETE WALLS”, Fusion Science and Technology, 50 (2006) 521-527.]

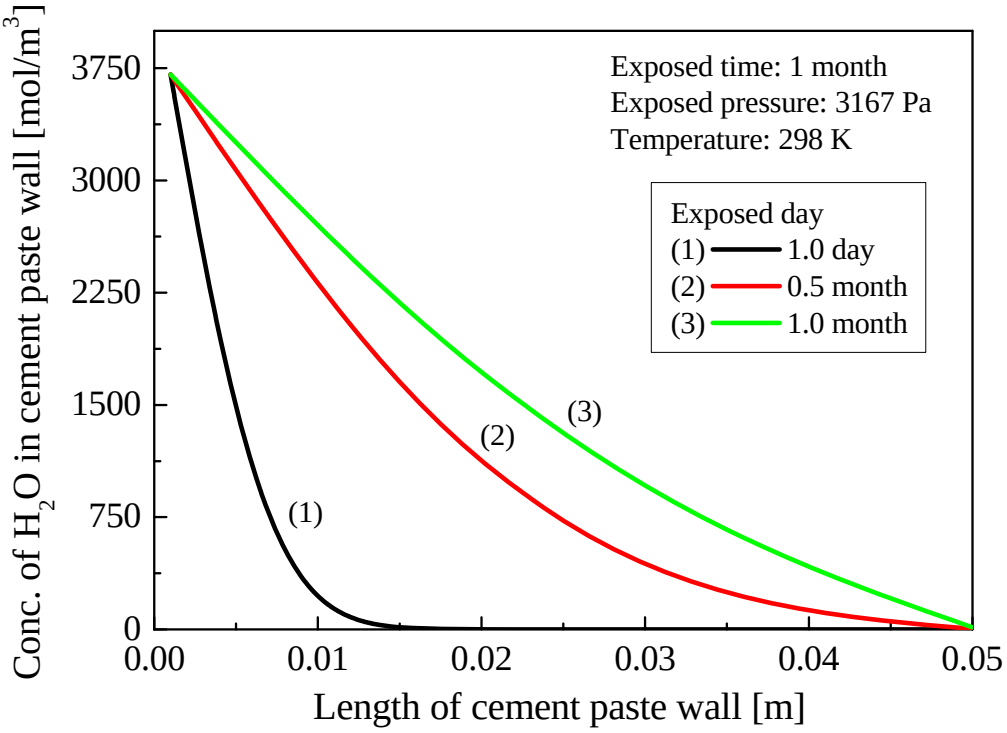


Fig.4-10 セメント壁における水蒸気濃度分布の経時変化

[参照：K. Furuichi, H. Takata, T. Motoshima, S. Satake, M. Nishikawa,“Study on behavior of tritium in concrete wall”, Journal of Nuclear Materials, 350, 3 (2006) 246-253.]

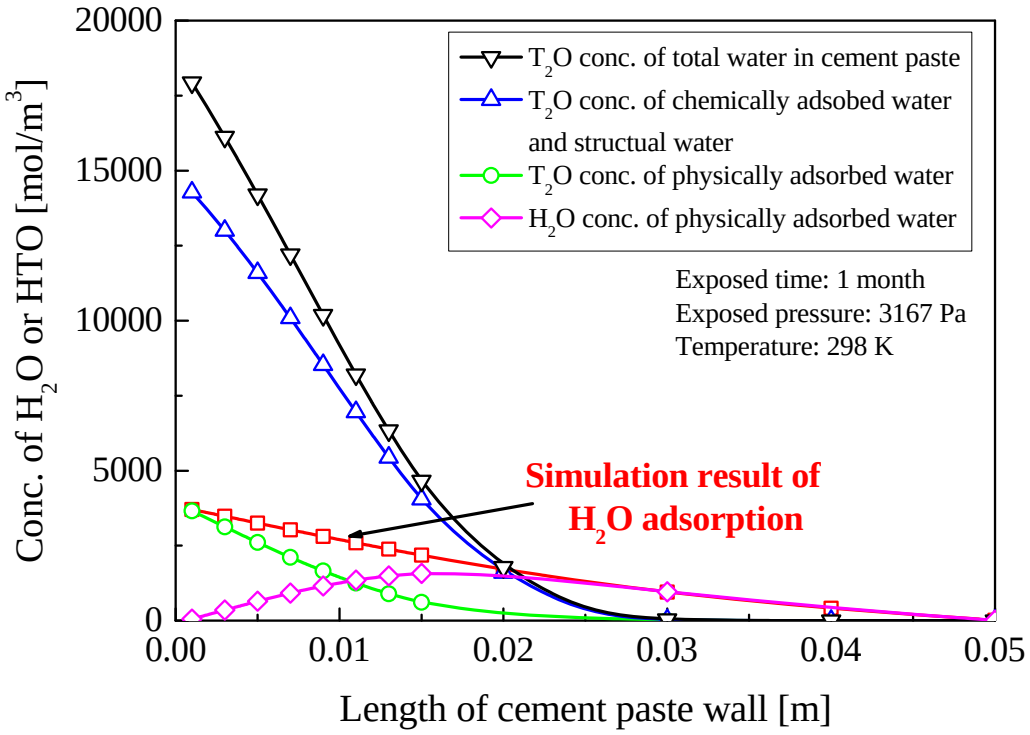


Fig.4-11 セメント壁におけるトリチウム水蒸気濃度分布(曝露期間 1 ヶ月)

[参照:K. Furuichi, H. Takata, T. Motoshima, S. Satake, M. Nishikawa, “Study on behavior of tritium in concrete wall”, Journal of Nuclear Materials, 350, 3 (2006) 246-253.]

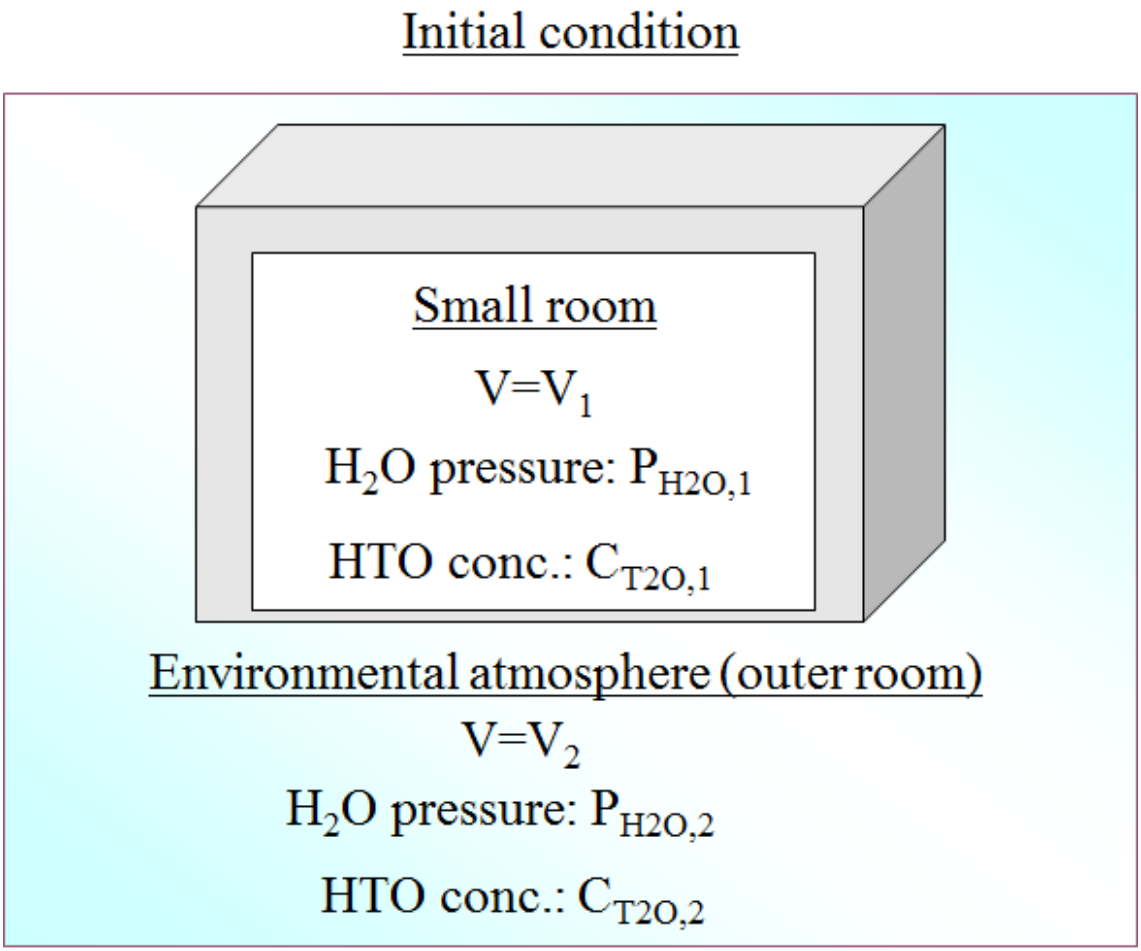


Fig.4-12 トリチウム取扱施設建屋へのトリチウムガス漏洩シミュレーション条件図
[参照:K. Furuichi, H. Takata, T. Motoshima, S. Satake, M. Nishikawa, “Study on behavior of tritium in concrete wall”, Journal of Nuclear Materials, 350, 3 (2006) 246-253.]

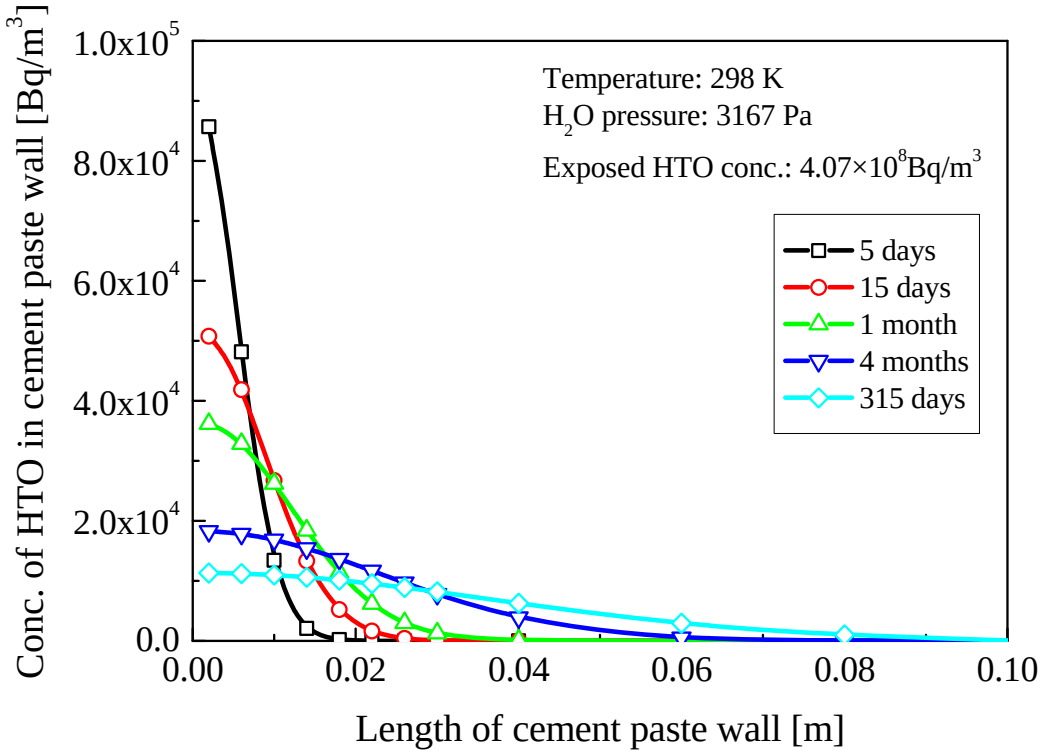


Fig.4-13 セメントペースト壁におけるトリチウム水蒸気濃度分布経時変化

(H_2O 濃度・高ケース)

[参照: K. Furuichi, H. Takata, T. Motoshima, S. Satake, M. Nishikawa,“Study on behavior of tritium in concrete wall”, Journal of Nuclear Materials, 350, 3, (2006) 246-253.]

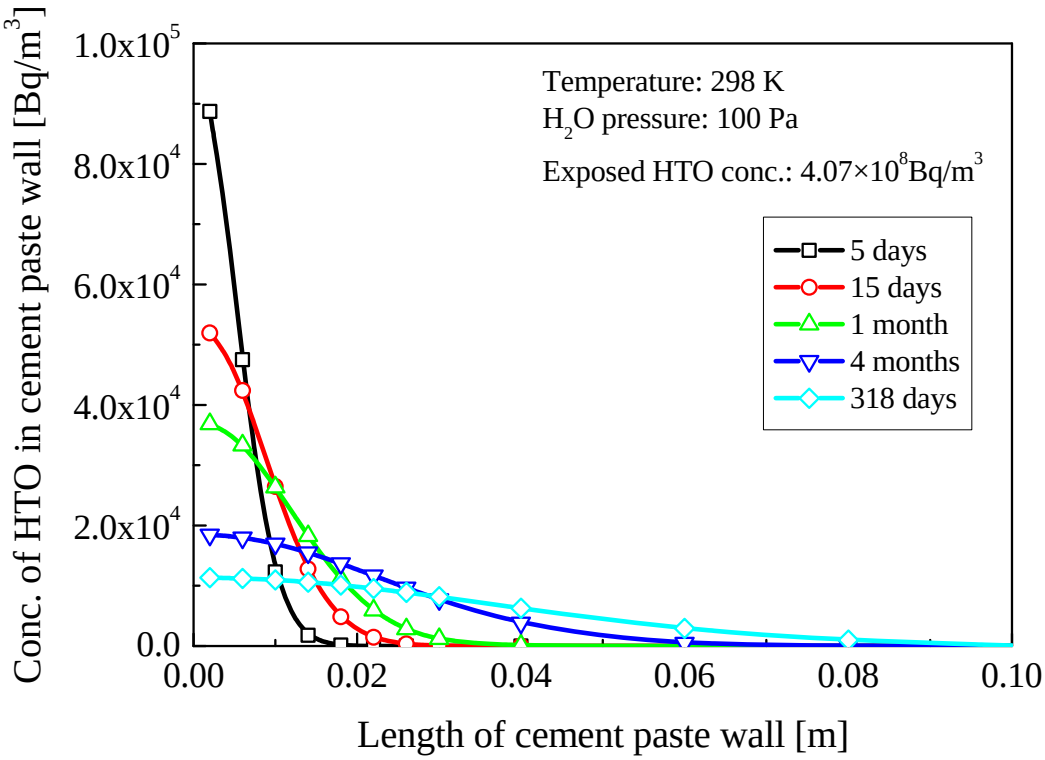


Fig.4-14 セメントペースト壁におけるトリチウム水蒸気濃度分布経時変化

(H_2O 濃度・低ケース)

[参照: K. Furuichi, H. Takata, T. Motoshima, S. Satake, M. Nishikawa,“Study on behavior of tritium in concrete wall”, Journal of Nuclear Materials, 350, 3 (2006) 246-253.]

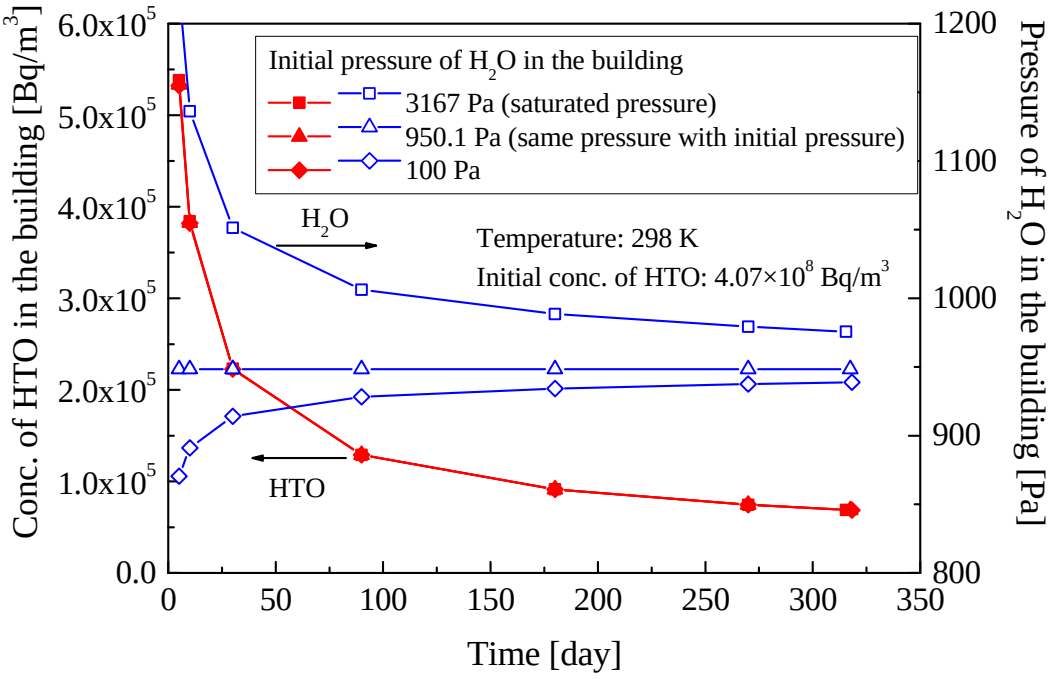


Fig.4-15 仮想トリチウム取扱施設建屋内のトリチウム濃度経時変化

[参照: K. Furuichi, H. Takata, T. Motoshima, S. Satake, M. Nishikawa,“Study on behavior of tritium in concrete wall”, Journal of Nuclear Materials, 350, 3 (2006) 246-253.]

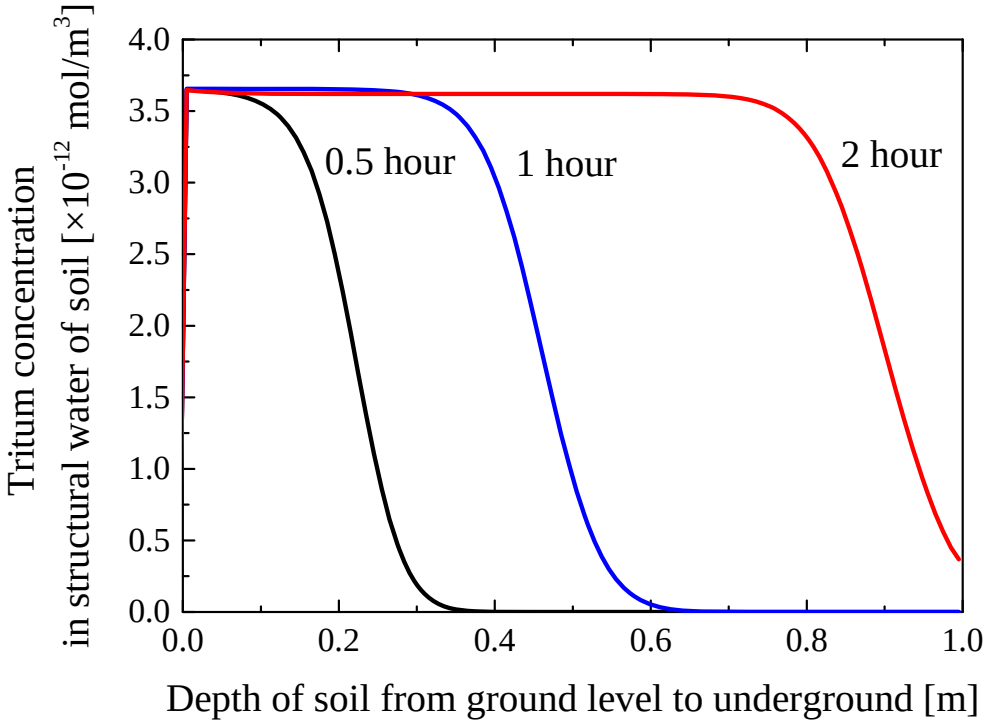


Fig.4-16 土壌の深さ方向における構造水中のトリチウム濃度経時変化

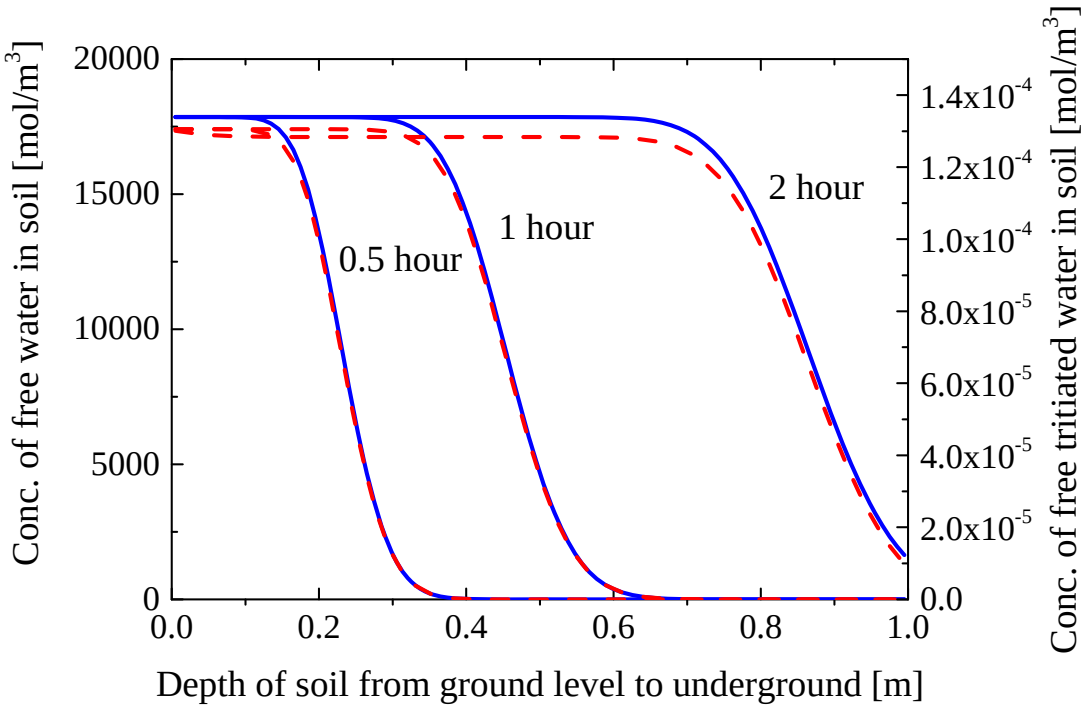


Fig.4-17 土壌の深さ方向における透水中の軽水・トリチウム水の濃度分布

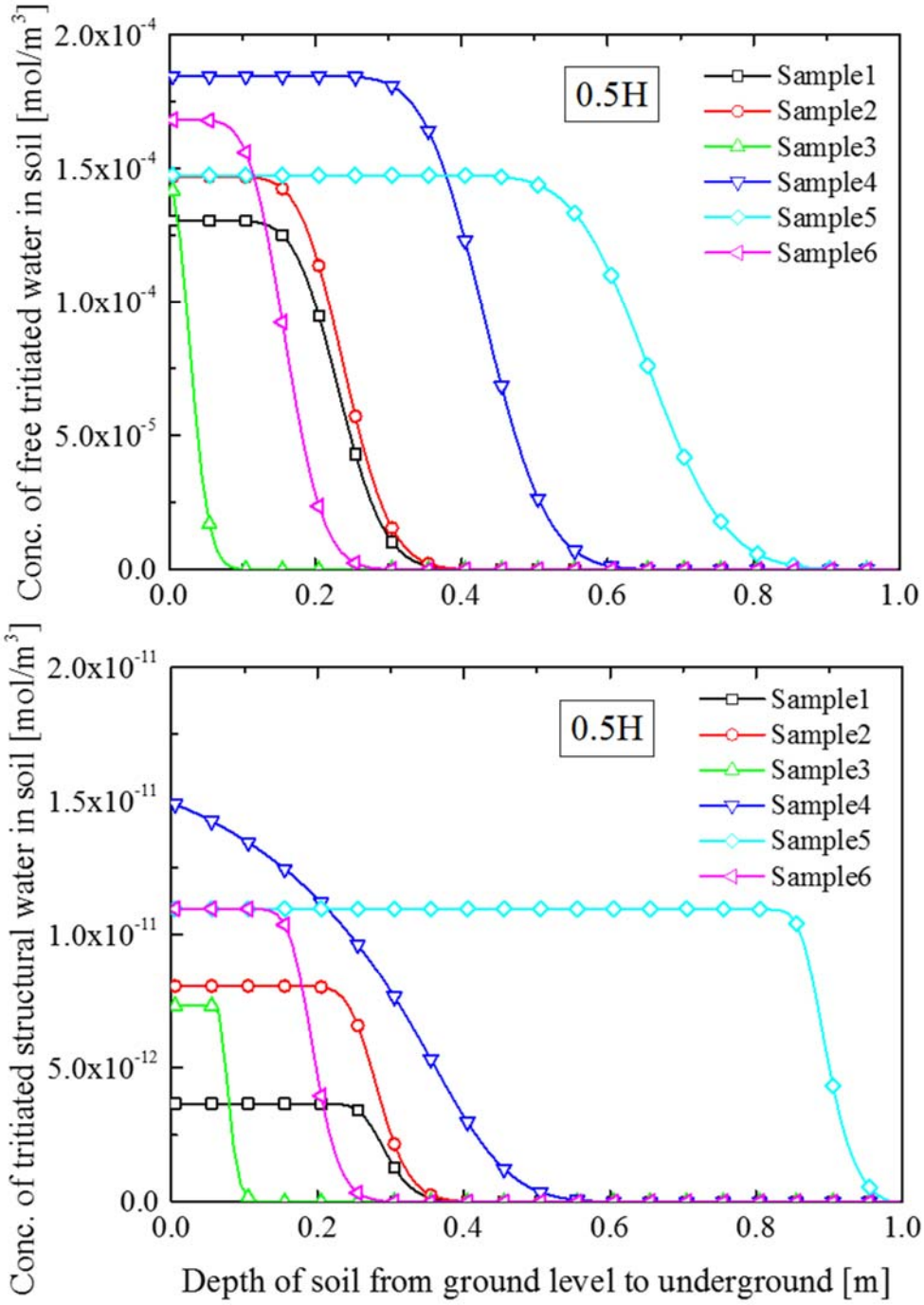


Fig.4-18 トリチウム透水中の土壌の深さ方向における透水中のトリチウム水の濃度分布
(全土壌サンプル)

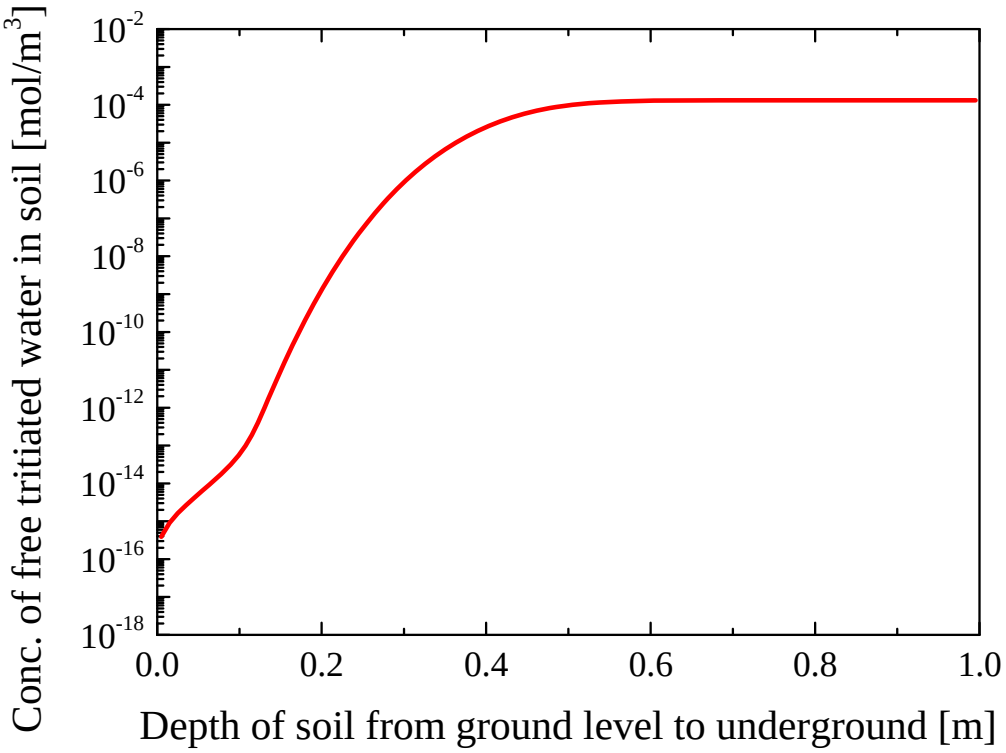


Fig.4-19 土壌中の物理吸着水における土壌深さ方向のトリチウム濃度分布
(土壌サンプル 1 ベース)

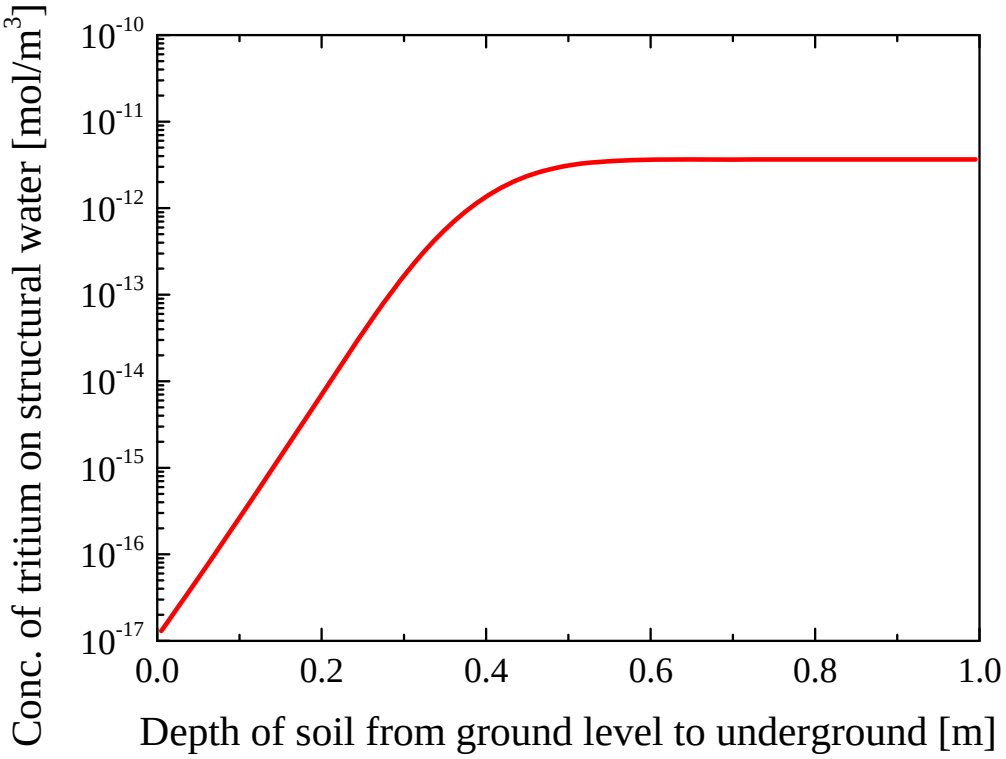


Fig.4-20 土壌中の構造水における土壌深さ方向のトリチウム濃度分布
（土壌サンプル 1 ベース)

Table 4-1 各条件での 1%トリチウム漏洩時間

	$P_{H_2O,1}$	$C_{HTO,1}$	$P_{H_2O,2}$	$C_{HTO,2}$	Breakthrough time t_B (1% of initial amount)
	[Pa]	[Bq/m^3]	[Pa]	[Bq/m^3]	[in days]
1	3167	0.0	950.1	0.0	73.6
2	3167	4.07×10^8	950.1	0.0	315.5
3	950.1	4.07×10^8	950.1	0.0	317.5
4	100	4.07×10^8	950.1	0.0	318.3
5	3167	4.07×10^8	2533	0.0	287.7
6	950.1	4.07×10^8	2533	0.0	288.1
7	100	4.07×10^8	2533	0.0	289.7

Temperature: 298 K, Length of cement paste wall: 0.1 m, V1 = 1000 m^3, V2 = 1010 m^3

[参照: K. Furuichi, H. Takata, T. Motoshima, S. Satake, M. Nishikawa,“Study on behavior of tritium in concrete wall”, Journal of Nuclear Materials, 350, 3 (2006) 246-253.]

Table 4-2 土壌サンプルの性質および検証前提条件

Soil property		
	Sample 1	Sample 2
Soil particle density (Bulk density) [g/cm^3]	2.70	2.56
Moisture content [wt%]	1.07	5.47
BET surface area [m^2/g]	1.04	4.51
Packing density (Loading density)[g/cm^3]	1.86	1.24
Packing factor [vol%]	61	49

Table 4-3 トリチウム水漏洩検討ケースの計算前提条件

	Sample 1	Sample 2
Temperature [^{o}C]	20.0 (*1)	20.0 (*1)
Tritium concentration in leaked water [Bq/cc]	8.71×10^{5} (*1)	5.81×10^{5} (*1)
T_2O/H_2O ratio in leaked water [-]	1.37×10^{8} (*1)	2.05×10^{8} (*1)
Depth of soil layer [m]	1.0	1.0
Initial water height [cm]	46.5 (*2)	119 (*2)
Leaked water amount [kg]	0.2	0.5
Saturated hydraulic conductivity, K_S [mm/s]	0.03 (*1)	0.02 (*1)
Overall mass transfer coefficient representing the isotope exchange reaction, $K_{F,ex}$ [m/s]	1.0×10^{-9} (*1)	1.0×10^{-9} (*1)
Remarks	*1:Same as previous experimental condition *2:At least filling water into into porosity of all soil layer (1.0 m)	

Table 4-4 軽水透水検証の計算前提

	Sample 1	Sample 2
Temperature [^{o}C]	20.0	20.0
Tritium concentration in pure water [Bq/cc]	0.0	0.0
Depth of soil layer [m]	1.0	1.0
Initial water height [cm]	46.5 (*2)	119 (*2)
Pure water amount [kg]	0.2	0.5
Saturated hydraulic conductivity, K_S [mm/s]	0.03 (*1)	0.02 (*1)
Overall mass transfer coefficient representing the isotope exchange reaction, $K_{F,ex}$ [m/s]	1.0×10^{-10} (*1)	1.0×10^{-9} (*1)
Remarks	*1:Same as previous experimental condition *2:Same as initial height of leaked water	

Table 4-5 各サンプルにおける同位体交換反応容量から推察した物理吸着水、構造水の割合

	Soil	Concrete
Physical adsorbed water	70 % (Free water)	33 % (water vapor)
Structural water (chem. Adsorbed water is include in structural water)	30 %	67 %
Remarks	Referred from previous report [2]	Estimated from previous report [4]

第 5 章　総括

本研究では、将来のエネルギー源と期待される核融合炉施設、ならびに既設の核分裂炉、核燃料取扱施設、加速器施設等のトリチウム取扱施設における安全面の信頼精度向上のため、トリチウム多重閉じ込め方式の最終障壁を担っているコンクリート材と、周辺環境土壌におけるトリチウムの移行速度を定量化し、トリチウム移行モデルの構築と挙動予測計算コードの開発を行った。

まずコンクリート材、土壌においてトリチウム移行に関連する物質移動現象を化学工学的観点から考察し、基本的なトリチウム移行モデルを提案した(Fig.2-4, Fig.3-1)。

次に提案したトリチウム移行モデル中の素過程の移行速度、移行量(吸着、拡散、透過、同位体交換反応など)を定量化するために必要な係数・容量を得るための各種基礎実験を行った。定量した係数や容量を用いて物質収支式を数値的に解き、算出された計算値や移行曲線が、各種実験(トリチウム雰囲気曝露実験、トリチウム水透過実験など)で観測されたトリチウム移行挙動と良好な一致を示すことを確認し、トリチウム移行モデルの妥当性を検証した。トリチウム移行モデルの妥当性が確認された後、その係数・容量等を使用して実際の核融合炉施設などを想定したトリチウム取扱施設において、トリチウム放出を伴う重大事故が発生した場合のトリチウム移行挙動予測と有効な対策案の検討を実施した。

＜コンクリート材＞

一般に、セメントペーストに骨材を混ぜたものをモルタルと呼び、粗骨材を混ぜたものをコンクリートと呼ぶ。本研究では、セメントペースト、モルタル、コンクリートそれぞれにおけるトリチウムガスおよびトリチウム水蒸気の挙動を把握するために必要な各種係数および容量を基礎実験を通じて定量した。コンクリートの基本素材であるセメントペーストの挙動を詳細に把握する事で、モルタルやコンクリート等のより実際の建材に近い材料でのトリチウム挙動を模擬できることを示した。特に、トリチウム挙動に影響を与える重要な因子である同位体交換容量を適切に求めることが重要である。これにより混入される粗骨材が異なるコンクリート材それぞれに対して、トリチウム捕捉容量定量のための実験を行わずとも、トリチウム移行の予測挙動をある程度把握出来ることが示された。

トリチウム漏洩事故想定シミュレーションの検討から、セメントペーストを含めコンクリート材の非常に大きなトリチウムインベントリーがトリチウム挙動に強く影響しており、一度コンクリートに捕捉されたトリチウム水蒸気は、脱着や周辺環境への移行挙動が非常に遅く、定常に達するまでに月単位以上を要することを認識して、対策を講じる必要がある。有効な手段の一つとして、エポキシペイントをコンクリート壁建屋側に塗布することで、コンクリート材へトリチウムが吸着・透過することを抑制することが可能である事が、深田や枝尾らの研究により示されている。またトリチウム回収システムを設けた場合においてトリチウム水蒸気の環境への漏洩がどの程度まで抑制できるかについては、高田も検討し報

告している。

トリチウムガスについては分単位で、コンクリート壁を透過することから、迅速な対応が必要である。十分な性能を有するトリチウム回収システムを常時稼働させる事が有効な対応策となることも分かった。

以上、コンクリート内でのトリチウムガスおよびトリチウム水蒸気の移行挙動を定量化し、コンクリートにおけうトリチウム移行モデルを提案した。さらに、得られた知見を数値シミュレーションコードに集約し、トリチウム漏洩時のトリチウム挙動を予測して有効な対策を提言した。

＜天然土壌＞

天然土壌に関してはトリチウム水が土壌内を透水する挙動およびトリチウムを捕捉する現象を把握するために必要な各々の係数・容量を基礎実験から定量化した。また採取場所の異なる複数の土壌サンプルを用いて実験を行うことで各々の必要係数・容量において標準的な指標および数値を求める事が出来た。これにより、初期の大まかなトリチウム水の土壌中の移行現象を把握するために必要な知見が得られたとともに、天然土壌におけるトリチウムの物質移動に関わるパラメータの値の範囲を把握することが出来た。特にトリチウム水が地下水などに到達する時間を概算するのに重要な因子となる飽和透水係数は、Greagerの推算式を用いて土壌の粒経分布から推算出来ることを確認できた。

トリチウムを捕捉した土壌の特徴として、昇温を行っても捕捉されたトリチウムを完全に取り除く事は難しく、粘土鉱物中の層間水の存在や化学的な構造の中に存在する水素原子と同位体交換反応を介して捕捉されていることを考慮する必要がある。

トリチウム水の透水実験結果と構築した移行モデルを用いて算出したシミュレーション結果が良好な一致をしていた事から、本研究で提案したトリチウム水移行モデルの妥当性が確認出来た。土壌中でのトリチウム水の浸透現象において、同位体交換反応速度に比べて、水の浸透速度が非常に速いことから土壌下層から排出されるトリチウム水の経時的な濃度変化では、土壌中の透水が支配現象となって検出される最初のトリチウム濃度のピークと、土壌との同位体交換反応の影響による二つ目のトリチウム濃度のピークがあることが分かった。

トリチウム水漏洩事故想定シミュレーションの結果から、トリチウム水が漏洩した場合は分単位または時間単位での対応策が必要である事が分かった。また一度軽水を流通させるなどで除染を行った場合でも完全には除染出来ず、捕捉されたトリチウムの一部は土壌内に残存する。どのような形態で残存し、どうすれば回収できるかについては今後の課題である。上記土壌中でのトリチウム移行特性の傾向を把握した上で、今後トリチウム拡散抑制や効果的な除染方法など有効な対策を考える必要がある。例えば、①土壌の充填密度を密にすればトリチウムが地下水側へ透水する時間は遅らせることは可能である。しかし除染対策は別に考慮する必要がある。②また、トリチウムが水とともに地下深くまで浸透すること

を抑制するため、比較的大きな同位体交換容量を有するモレキュラシーブ等の吸着材、或いは大きなトリチウム水捕捉容量を有するモンモリロナイト等の膨潤性粘土鉱物を土壌に混在することも有効であると考えられる。③さらに施設側の対策としては施設に多少の勾配を持たせ、万が一漏洩しても回収設備に自然と汚染水が回収できる仕組みにして、汚染水が施設に滞留しないことも考えられる。これら有効性を評価するための実験は、今後の課題であり、トリチウムを多く含んだ対象物の処理も並行して考慮する必要がある。

以上、本研究により、同位体交換反応を考慮したこれまでにないトリチウム移行モデルを構築し、コンクリートおよび土壌におけるトリチウム移行挙動の評価技術開発に進展をもたらした。今後の具体的な対策構築を行うことで本研究が微力ながらでも核融合施設等、トリチウム取扱施設での安全面の信頼精度向上に寄与すれば幸いである。

謝辞

ここに博士論文を執筆し終えることが出来ましたのは、多くの協力者の方々のご指導、ご鞭撻によるものであります。本論文を書き終えるにあたり感謝の意を表したいと思います。

本研究において博士課程の入学から研究の進め方、研究のサポート、投稿論文・博士論文作成の直接的なご指導を頂きました片山一成准教授に深く感謝いたします。

また、博士課程の入学当初から多大なる研究のサポート、仕事との両立に理解を示していただき、多くのご指導・ご鞭撻をいただいた深田智教授に深く感謝いたします。

修士課程で実験方法、考察、ゼミ等のあらゆる面で直接ご指導頂き、今回の博士課程の研究の礎を築くきっかけをいただきました故・西川正史教授に感謝いたします。

本研究に関して、様々な観点から貴重なご助言を頂き、数々の実験・論文のサポートをして頂きました竹石敏治技官に感謝いたします。

本研究の実験に関して非常に多くのご協力をいただいた伊達宏行様、日向達郎様に心より感謝いたします。

最後に、これまで様々な形で支えてくれた両親、家族、友人および会社の方々に感謝の意を捧げまして本論文の謝辞とさせていただきます。