

れる従って、核融合施設のトリチウム安全対策を保障するためには種々の条件下におけるトリチウムの透過・移行の挙動を移動現象論的に把握した汎用的解析コードの作成が要請されている。コンクリートにおけるトリチウムの挙動に関しては、これまでも軽水炉圧力容器のコンクリート中に生成されるとトリチウムの除去対策やコッククロフト加速器室の壁のトリチウム汚染対策等で除染を目的とした検討の対象になったことがあるが具体的な成果が得られないまま今に至っている。

2. 研究の目的

コンクリートの主成分はセメントペーストと砂利および小石であるが、その構造の中に多くの水を保持する親水性の多孔質体である。筆者は既にゼオライト、シリカゲル、活性アルミナ等の親水性多孔質吸着材やこれらを担体とした貴金属触媒へのトリチウム取り込み機構を吸・脱着反応や2種類の同位体交換反応ならびに粒子充填層中の拡散移行等の素過程を導入して、構造水、化学吸着水、物理吸着水からなる表面水モデルを構築して解析してきており、その手法を固体増殖材表面からのトリチウム放出挙動やトリチウムシステム配管表面におけるトリチウムの汚染・除染挙動の解析および燃料電池固体高分子膜における水の移行挙動に応用して多くの成果を挙げてきている。

本研究ではこれまでに筆者が確立してきたトリチウム挙動の解析手法をコンクリートにおけるトリチウム挙動の解明に応用しようとするものである。

3. 研究の方法

1) 重水素ガス、重水蒸気およびトリチウムガスを用いてのセメント透過実験を行い同位体交換反応の反応速度を定量する。透過してきた重水蒸気の定量には貴金属触媒による同位体交換反応塔を作成し、水分計および低温ガスクロの測定用セットを作成して用いる。トリチウムの測定は自作の電離箱システムを用いて行う。

2) 幾つかのセメント製円柱固化体を作成・養生し、その一端のみを水蒸気に曝露して種々の曝露時間に対してセメント固化体中の軸方向へのトリチウムの浸透速度を測定する。この実験は日本原子力研究機構トリチウム実験室のトリチウム水蒸気雰囲気を使用する。

3) 得られたトリチウムの移行に関連する物質移動諸特性値(吸着速度、吸着容量、拡散速度、同位体交換反応反応速度、同位体交換反応交換容量等)を用いて2)で得られた実験値について解析を行いコンクリート中HTならびにHT0の実効拡散係数を求める。

4) 何種類かの砂利、小石を含んだセメントペーストによる円柱固化体を用いたトリチウム浸透実験によりモルタルおよびコンクリート中のトリチウムの移動に与える小石の効果も検討する。

4. 研究成果

1. 各コンクリート試料におけるトリチウム分布の比較

曝露期間2ヶ月の場合の各コンクリート材料のトリチウム分布を求めたが、同位体交換容量の傾向と同様に、最も曝露面に近い一片のトリチウム捕捉量はセメントペーストが一番多かった。続いて、モルタル、CON1、CON2の順であった。これは各コンクリート試料の中に占めるセメントペーストの割合が、各コンクリート試料のトリチウム捕捉量に依存しているためと考えられる。またCON1とCON2の実験結果からは、骨材の最大粒径の違いによるトリチウム分布の大きな違いは見られなかった。CON4の試料においては、試料をトリチウム雰囲気へ曝露する直前まで1ヶ月間水に試料を浸けた後に、曝露した試料である。この試料(CON4)では、最も曝露面に近い一片のトリチウム捕捉量が他のコンクリート試料と比較して1/3程度になっていた。この原因を考えると、トリチウム捕捉量に大きな影響を及ぼす化学吸着水と構造水中のトリチウムの捕捉は、物理吸着水との同位体交換反応によりトリチウムを捕捉するのだが、試料中の空隙が水で埋められた状態になると以下の式から1gの試料あたり約0.02gの水が含まれることになり、セメントペーストの割合が0.24の試料では物理吸着水(約0.008g/g)の2.5倍の水が普通の試料より多く存在することになる。

実際の原子力施設で使われるコンクリート壁は、厚みが1m程度あるものが多く、そのコンクリート壁の中央部は資料によると水で埋まっているという考えが主流である。よってCON4の結果のように水で空隙が埋められた場合には、乾燥状態の試料(CON1)と比較してトリチウム分布に大きな違いが生じるならば、実際のコンクリート壁を考える際にはと表面数10cmはCON1の挙動に似たもので、さらに内側はCON4の挙動ようと、今後水の挙動とを関連させた議論が必要になってくると思われる。

さらに長期曝露した場合(6ヶ月)の結果を求めているが、長期曝露においてもセメントペーストが最もトリチウム捕捉量が多かった。また長期曝露では試料側面からペイントを透過してのトリチウムの漏れが問題となってくる可能性が見られたため、ペイントの透過挙動に与える効果については今後検討すべきと思われる。次に、各コンクリート試料内のトリチウム移行速度を比較するため、

曝露面に最も近い一片のトリチウム捕捉量をそれぞれの C_0 とし、曝露期間 2 ヶ月で C/C_0 を縦軸にとったときの図を求めた。この図からセメントペーストの移行速度は、他のコンクリート試料より少し速かった。またモルタル、CON1、CON2 ではほとんど同じ移行速度であった。この移行速度は、主にコンクリート中の水蒸気の拡散係数と空隙率が大きな影響を与えていると考えられ、さらに長期曝露したデータを集め、検討する必要がある。

2. 曝露期間の違いによるトリチウム分布の比較

セメントペースト(W/C60)、モルタル、コンクリート(CON1、CON2)それぞれの試料において曝露期間を変化させた場合でのトリチウム分布を各々図にして比較した。グラフの結果から、側面からの漏れと思われる部分を考慮すれば、最大 6 ヶ月間曝露した試料においても 4cm 程度しかトリチウムが進入してきていないことが分かる。これはコンクリートの交換容量が大きいためだと考えられる。またペイントを塗った底の面からトリチウムの分布が見られ、防水塗料をコンクリートに塗ってもトリチウムの進入は防げないことが分かった。セメントペースト(W/C60)と CON2 の結果においては、九大の実験データを生かしてさらに詳しい解析を行った。セメントペーストにおいて、解析に必要な実験データ(水分吸着式や D_{H_2O} 、 $K_{ad,ex}$ など)が九大の実験で揃っており、佐竹らのトリチウム実験で側面からの漏れを考慮すれば、九大の実験データを使ってトリチウム実験結果がうまく模擬できたことから、佐竹らの実験データがトリチウムの移行挙動にも応用できるとして実験データと今回のコア抜き実験の結果とのフィッティングを行った。使用したセメントペースト(W/C60)における物理吸着水の吸着式や化学吸着水の式、構造水量、水蒸気の拡散係数は、理論で求められた式を用いた。同位体交換反応の総括物質移動係数は、これまでに求められていた値を使い、同位体交換容量は実際にトリチウム雰囲気曝露した結果から得られた値、つまり化学吸着水と構造水の全量を同位体交換容量とした。子の考えに基づき計算したトリチウム分布と実験値は一致しなかった。しかし構造水中のトリチウム分布と実験結果は、良く一致している。これは実験において、コア抜きのドリル作業におけるドリル熱で温度が上がってしまい、物理吸着水や化学吸着水の多くが脱着してしまったためではないかと考えられる。実際に実験を行っている、作業しているフード内のトリチウム濃度はドリル作業の際に一桁以上高くなることもあり、外へ試料の粉が飛ばないように試料にかぶせている袋にもドリル作業で水滴がついてしまっている。また

メントペーストの水分放出曲線や次の実験のトリチウム放出実験結果から判断しても、ドリルで 200 程度まで温度が上がればかなりの化学吸着水が脱着してしまう。以上のことから、ドリルで多くの物理吸着水と化学吸着水が脱着してしまう可能性は高いものと考えられる。他の曝露期間の実験結果との比較も示したが、曝露期間 1 ヶ月の実験結果と構造水のトリチウム分布は 2 ヶ月同様良い一致がみられた。4 ヶ月の方は、最も曝露面に近い一片が粉々に砕けてしまった試料だったので検討が必要だが、構造水のトリチウム分布では一致せず化学吸着水の一部も加味する必要がある結果となった。6 ヶ月曝露においてはよい一致が見られたので、実験作業がうまくいけば一定の特性をもった分布になると思われる。セメントペーストの実験結果と計算結果の考察には、更に実験結果を増やしていく必要がある。

次にコンクリート試料の実験結果においては、セメントペーストの実験データや同位体交換容量の結果を用いてシミュレーションで模擬できないかを検討した。シミュレーションには一例として CON1 の 2 ヶ月曝露の結果を用い、同位体交換容量は求めた値をもとに算出した。まず、同位体交換容量以外のセメントペースト(W/C60)での実験データをそのまま使用すると、計算値の方がトリチウム分布より速かった。そこでセメントペーストからコンクリートに試料が変わったことで、変化する可能性がある実験データを検討した。検討した結果、骨材による試料全体の比表面積の減少も含めて同位体交換反応速度が遅くなる可能性と、水蒸気の拡散係数が空隙率の減少によって小さくなる可能性を考えた。まず、同位体交換反応速度の減少についてのシミュレーション結果を求めた。結果としては、同位体交換反応の総括物質移動係数 $K_{F,ex}$ を様々変化させてみたが、実験結果との良い一致は見られなかった。次に、水蒸気の拡散係数 D_{H_2O} を変化させた場合結果を検討してみた。結果として拡散係数をセメントペーストで実験的に求められた値の $1/3$ 程度に小さくした値 $D_{H_2O} = 5.0 \times 10^{-11} [m^2/s]$ で実験結果と一致が見られた。他の曝露期間における実験結果との比較も、こちらの拡散係数を使用することで良い一致がみられたことから拡散係数がセメントペーストより $1/3$ 程度下がると考えるのは妥当ではないかと思われる。本研究で行ったモルタルの水素透過実験でもセメントペーストより水素の拡散係数が $1/3$ 程度下がったことや、文献でもセメントペーストとコンクリートの比較で同様の傾向が見られたことからこの考えは妥当ではないかと思われる。水蒸気の拡散係数にはコンクリート材料の空隙率が大きな影響を及ぼしてい

ると考えられ、セメントペーストの空隙率が20%程度あるのに対してコンクリートにおいては5~10%に減少していることが大きな要因と思われる。この計算値にはドリルの熱の影響は考慮されていないが、熱の影響の大きいセメントペーストの割合が、コンクリートにおいては2割弱しか含まれないのでコンクリート全体に及ぼす影響も大きくないものと考えられる。これらの結果から、コンクリート内のトリチウムの移行挙動は、コンクリート中に占めるセメントペーストの割合からコンクリートの同位体交換容量を概算し、空隙率などのデータからコンクリートにおける水蒸気の拡散係数を求めることで九大でも実験データをもとにトリチウムの透過挙動が考えられるのではないかとと思われる。

3. トリチウム放出実験

除染順序としては、(a)始め常温で乾燥ガスを流す方法を行い、(b)次に乾燥ガスを流した状態で温度を上昇させる方法を行って、(c)最後に常温で水蒸気を含んだガスを流して除染する方法をとった。(a)の方法によって物理吸着水に含まれるトリチウム水を除染して、(b)では化学吸着水に含まれるトリチウム水を除染して、(c)では構造水に含まれるトリチウム水を除染できると考えられる。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確認した後、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始めた。求められた結果から常温で乾燥ガスを流したとき、全体の総量の1/3程度が放出され、次の温度上昇作業で残りのトリチウムのほとんどが放出された。また、温度上昇作業では600℃までの温度上昇でトリチウムの放出がほとんど完了し、水を含んだガスを流したさいには微量しかトリチウムが放出されなかった。実験後、試料を純水の入ったバイアル瓶に入れ、ガスの流通では放出されなかったトリチウムが存在するかを確認したが、この結果でも10Bq程度しか検出されなかった。構造水から放出されるはずのトリチウムが放出されなかった原因としては、先に行った乾燥ガス流通のときにコールドトラップで水分を十分除去したはずであったが、必ず数ppmの水蒸気が除去できずに試料に流通してしまうのでこれらの水蒸気と同位体交換反応によって乾燥ガス流通時に放出されてしまったことが考えられる。今回の実験で試料から放出されたトリチウムの総量を算出すると、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。よって乾燥ガス流通時に構造水に含まれていたトリチウムが放出されてしまった可能性は高いと考えられる。市川が行った同様の実験でも、同様の結果が得ら

れたことから今後実験方法を改良する必要があると思われる。

4. セメントペースト壁を通過するトリチウム水蒸気挙動の概算

引き続き、実際にセメントがトリチウム取扱施設の壁に使われた場合、トリチウムがどのようにして透過するかを実際の環境状態に似た状態でシミュレーションしてみた。トリチウム挙動をみる上で、モデル図からもトリチウムガスとトリチウム水蒸気の挙動は大きく違うので、まずはトリチウム水蒸気について検討した。シミュレーションには、これまで行ってきた一連の水蒸気や重水蒸気で求めた実験データを用いた。同位体交換容量を化学吸着水、構造水の全量とすることで、トリチウム雰囲気曝露実験でのトリチウム分布とフィッティングできたことから、重水素とトリチウムの同位体効果はないと考えられ、重水蒸気から求めた同位体交換反応の総括物質移動係数をトリチウムとの同位体交換反応にも用いた。一つ目のシミュレーションでは壁厚を0.05mとし、室温25℃で高濃度側から低濃度側へセメントペースト(W/C60)壁を介して、透過する形をとった。また拡散現象における物質収支式は平面なので次元拡散式式(x :壁での内側からの距離)を用いた。

まず比較のため水蒸気の場合を考えてみた。高濃度側を25℃の飽和水蒸気圧3167Paで保ち、水蒸気圧0.0Paの低濃度側へ水蒸気透過する際のセメントペースト壁中の水蒸気濃度分布変化を求めた。このシミュレーション図から、壁厚が0.05mでも水蒸気の透過は定常に1ヶ月以上要することがわかった。また、研究補助者の本島の概算では、壁厚1.0mでの水蒸気透過の定常には数年以上かかることがわかる。

同じシミュレーション条件で、トリチウム水蒸気3167Paが壁を介して0.0Paの方へ透過する場合の計算も行った。曝露期間は1ヶ月とした。この比較から、トリチウム分布では化学吸着水と構造水の存在(同位体交換容量)によって濃度分布の高さが水蒸気の場合よりも高くなっていることがわかった。この原因としては、水蒸気の分布では、化学吸着水などは作用せず、物理吸着水の分布を示していることになるのに対して、トリチウム水蒸気の分布では、同位体交換反応があるため化学吸着水なども分布に作用する結果、トリチウム分布濃度が結果として高くなるためである。これらの比較から同位体交換反応によって化学吸着水や構造水から出てきた物理吸着水中の水素と物理吸着水中のトリチウムとの合計分布は、水蒸気透過シミュレーションのときの水蒸気分布挙動と非常に似ている事もわかった。この結果から、トリチ

ウム除染のため除染装置を発動させて乾燥により除染させたとしても実は効果的な除染でなく、セメントペースト中の物理吸着水のトリチウムのみを除染しただけを意味している。よって除染には水も使った除染方法がより効果的であると思われるが、壁厚が厚いものでは水蒸気の拡散係数が小さいため、徐々にしか除染できず除染が非常に長期間に及び、また除染し終わったと判断してもまだトリチウムが壁内に残っている可能性もあることから、とても慎重に取り扱わなければならないことが分かった。

また、施設内と外部の水蒸気濃度を变化させた条件での壁内のトリチウム濃度分布の経時変化を求めてみた。求めたグラフでは外部と施設内の水蒸気濃度の差によって生じる水蒸気の透過方向では違いがあるのだが、このときトリチウム挙動にも影響が生じるのかについて検討した。結果として、たとえば水蒸気透過方向とトリチウムの移行方向が逆であってもトリチウム挙動に影響がなかったことから、水蒸気の透過方向は、トリチウムの移行挙動に影響を及ぼさないことが分かった。これは他に計算して求めた施設内トリチウム濃度の経時変化からも観測することができる。またトリチウム水蒸気の破過時間 t_b は水蒸気の場合より5倍程度長くかかることや、外部の水蒸気圧が高くなれば、トリチウムの移行挙動を促進して t_b が速くなることが分かった。これは同位体交換反応の中で物理吸着水の項の値が大きくなり、結果として同位体交換反応が促進されていると思われる。よって環境下の湿度が高い(梅雨や雨の日など)と、トリチウムの透過が進むことになる可能性があると思われる。しかし円柱固化体のトリチウム水浸透実験において CON4 試料の実験結果のように水が壁中にどっぷり入っていると、挙動が変化する可能性があることも考慮には入れておかなければいけない。モルタルにおいても実験データをもとに ($K_{F,ad}$ と $K_{F,ex}$ はセメントペーストの場合と同じとした)同様のシミュレーションを行ったが、破過時間などは遅くなるものの、挙動としてはセメントペーストの場合と同じ挙動を示したのでここではそれ以上詳細に行わなかった。

5 . セメントペースト壁を通過するトリチウムガス挙動の概算

5 - 1) トリチウムガス除染装置がない場合

トリチウムガス(以後 HT ガス)においてもトリチウム水蒸気同様、どのように HT ガスがセメントペースト壁内を透過するのかをシミュレーションしてみた。使用する実験データとしては、実験で求めた拡散係数相関式で記したセメントペースト中の水素拡散係数を用いた。また透過挙動で用いた物質収支

式は平面を透過するときとした。佐竹らの実験結果から、常温付近では水蒸気は水素の拡散に影響しないので水蒸気濃度はシミュレーション条件に考慮しなかった。また重水素の実験においても水素の拡散結果と違いが生じなかったことから、同位体効果や同位体交換反応は起きないと考え HT ガスの透過にも水素の拡散係数をそのまま用いた。シミュレーション条件は、トリチウム水蒸気同様に一辺が 10m の立方体のトリチウム取扱施設を壁厚 0.1m のセメントペースト壁の建屋で覆っているとして、外部(環境)には体積 10^7 m^3 の空間を設けた。施設内および外部空間内は完全混合状態であるとした。シミュレーションのときの初期トリチウム濃度は、施設およびセメントペースト壁内、外部空間のそれぞれ $1.0 \times 10^{10} [\text{Bq}/\text{m}^3]$ 、 $0.0 [\text{Bq}/\text{m}^3]$ 、 $0.0 [\text{Bq}/\text{m}^3]$ とし、破過時間はトリチウム水蒸気のと様定の定義で、施設内のトリチウム初期総量の 1% が外部に漏洩するのにかかる時間 t_b とした。この HT ガス透過シミュレーションの際のセメント内 HT ガス濃度分布を示す。この壁厚 0.1m の場合では、HT ガス拡散が定常になるまでに 2 分程度かかった。これはトリチウム水蒸気の場合と比較すると、非常に早く定常に達していることがわかる。これに対応する施設内 HT ガス濃度の経時変化を求めて図として比較した。この図から、壁内の HT ガス濃度分布が定常になるまでは施設内の HT ガス濃度が急激に減少することがわかり、壁内の分布が定常に達した以降は、施設内の HT ガス濃度降下の速さは減少した。また、この図から、建屋の壁厚が薄くなると施設内の HT ガス消失速度も速くなることがわかった。さらに壁厚 1.0m では、HT ガスの 5% が施設から消失する時間は 1 時間以内であり、10% の消失には 3 時間もかからないことがわかった。またシミュレーションでは破過時間 t_b と壁厚の関係を示した。比較としてモルタルでの水素拡散係数も使って行った結果も示した。0.2m の壁厚でセメントペーストの場合は破過時間までに 2 時間、モルタルでは 5 時間という短い時間しかかからなかった。また原子力施設で使われている壁厚 1.0m ではセメントペーストで 11 時間、モルタルで 3 日もかからなかった。これらの結果からトリチウムガスの漏洩問題は、トリチウム水蒸気とは逆で、とても短期間に起こる問題への対応となることがわかった。従って、トリチウム除染装置を導入した場合について次の章で考察した。また、モルタル壁にした場合についても同様に行ったが、トリチウム水蒸気のと様 t_b は大きく変化するものの、挙動としてはセメントペーストの場合と変化がない。

5 - 2) トリチウムガス除染装置がある場合

次にトリチウムガス除染装置が取り付けられたトリチウム取扱施設の場合について検討した。

まず、換気回数 $3.6[h^{-1}]$ の除染能力を持った除染装置が設置してあるトリチウム取扱施設内の HT ガス濃度の経時変化を求めてみた。この得られた図から除染装置の設置は施設内の除染には効果的な役割を果たしていることがわかる。次に除染装置(除染能力: $K=10.0$, $Q_T/V_C=3.6[h^{-1}]$)を設置した場合の壁内 HT ガス濃度分布の経時変化をシミュレートしてみた。除染装置のない場合の壁内 HT ガス濃度分布と比較すると、施設内の HT ガス濃度が除染装置により急激に減少したため、大きく違った分布結果がみられた。外部空間へのトリチウム漏洩率と換気回数との関係に注目して比較を行った。このシミュレーションで得られた図から除染係数が 10.0 で壁厚が $0.1m$ のときは、漏洩率を 1% 以内に抑えるには換気回数が 7 回/h 必要で、 $0.2m$ のときは換気回数が 4 回/h 必要であることがわかった。換気回数 1.0 回/h で壁厚が $0.1m$ のときの外部空間へのトリチウム漏洩率と除染係数の関係を求めてみた。除染係数を大きくすれば漏洩率も減少するが、除染係数が 10 以上になると漏洩率を減少割合がほとんどなくなっていた。このことから漏洩率を抑えるために適正な値が存在し、その値以上に除染係数を向上させても効果的な結果を得られない。最後に漏洩率と除染係数、換気回数の相関関係を示した。このシミュレーションで得られたグラフから、 $0.1m$ の壁厚で抑えたい漏洩率さえ決めれば、それに必要な換気回数と除染係数がわかることになる。よって例えば、 1% に抑えたいければ換気回数 5 回/h 以上で、除染係数 10 以上の能力が必要である。以上の結果から拡散係数さえわかれば、本研究によって壁厚や初期トリチウム濃度がいろいろ変化しても、トリチウムガスの挙動を把握することができ、適正な除染能力が把握できることが可能となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

M. Nishikawa, K. Furuichi, H. Takata, Study on permeation behavior of gaseous tritium through concrete walls, Fusion Science and Technology, Vol. 50, 521-527(2006). 査読有

K. Furuichi, H. Takata, M. Nishikawa, Study on behavior of tritium in concrete wall, Journal of Nuclear Materials, Vol. 350, 246-253(2006). 査読有

K. Furuichi, H. Takata, K. Katayama, M. Nishikawa, et al., Evaluation of tritium

behavior in concrete, Journal of Nuclear Materials, Vol. 360-370, 1243-1247(2007). 査読有

H. Takata, K. Furuichi, M. Nishikawa, et al., Concentration profile of tritium penetrated into concrete, Fusion Science and Technology, Vol. 54, 223-226(2008). 査読有

K. Suematsu, M. Nishikawa, et al., The effect of water on tritium release behavior from solid breeder, Fusion Science and Technology, Vol.54, 561-564(2008). 査読有

〔学会発表〕(計1件)

H. Takata, K. Furuichi, M. Nishikawa, et al., Concentration profile of tritium penetrated into concrete, 8th International Conference on Tritium Science and Technology, September 20, 2007, Rochester, NY, USA. 査読有

〔図書〕(計1件)

西川正史、深田智、渡辺幸信、水素 - 将来のエネルギーを目指して -、養賢堂、総ページ数 310 (2006)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西川 正史 (Nishikawa Masabumi)

九州大学・名誉教授

研究者番号：90026229