

JAERI-M

8 8 6 4

アスファルト固化体の浸出性の改善

— 沸騰水型原子炉で発生する蒸発缶濃縮
廃液のアスファルト固化体の浸出性 —

1980年5月

松鶴秀夫・上尻 滋・森山 昇

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

アスファルト固化体の浸出性の改善
——沸騰水型原子炉で発生する蒸発缶濃縮廃液のアスファルト固化体の浸出性——

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部
松鶴秀夫・土尻 滋・森山 昇

(1980年4月25日受理)

沸騰水型原子力発電所で生ずる濃縮廃液（主成分： Na_2SO_4 ）のアスファルト固化体の浸出性を改善するため、アスファルト固化体の浸出を高くする原因の1つである膨潤性を低減化する方法を検討し、得られた固化体の浸出性を調べた。

アスファルトの膨潤の原因となる硫酸ナトリウムに塩化カルシウムを当量加え、硫酸カルシウムと塩化ナトリウムに変換したところ、アスファルト/硫酸ナトリウム比0.5の固化体ではほとんど膨潤が見られず、膨潤性の低減化が達成された。

膨潤性が低減化された固化体からの ^{137}Cs と ^{60}Co の浸出率を、IAEAの提案した試験方法に準拠した方法で求めた。塩化カルシウムを添加しない固化体からの ^{137}Cs と ^{60}Co の積算浸出比は、30日前後でそれぞれ0.65、0.20程度にも達するが、塩化カルシウムを添加した固化体では、この値は100日後においてもそれぞれ 5×10^{-4} 、 1×10^{-4} となり、極めて顕著な浸出性の低減化が達成された。さらに、このような固化体の表面をアスファルトで5mm厚に被覆したところ、100日前後の浸出時間では、浸出液には放射能がほとんど検出されなかった（検出限界： $1 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}$ ）。

Improvement of the Asphalt-Waste Products in Leachability
— Leachability of the Asphalt Products Containing
BWR's Evaporator Concentrate —

Hideo MATSUZURU, Shigeru DOJIRI and Noboru MORIYAMA

Division of Environmental Safety Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received April 25, 1980)

To improve in leachability of the asphalt products containing evaporator residue from BWR, a method of reducing the swelling of asphalt products, which is a major cause for increasing the leachability, has been developed. Leachability of the resultant asphalt products was examined by IAEA's method.

The reduction of swelling is achieved successfully by addition of an equivalent quantity of calcium chloride to the sodium sulfate contained in the residue; the sodium sulfate is converted to calcium sulfate and sodium chloride. The specimen (Asphalt/Na₂SO₄: 0.5) prepared by this improved method shows little swelling when immersed in water.

The specimen without addition of calcium chloride gives a cumulative leaching fraction of about 0.65 for ¹³⁷Cs and 0.20 for ⁶⁰Co in 30 days. On the contrary, the corresponding values in about 100 days of the specimen with calcium chloride added are 5×10^{-4} and 1×10^{-4} for ¹³⁷Cs and ⁶⁰Co, respectively. These results indicate that the method is promising for reducing the leachability. Coating of the specimen surface with a fresh bitumen further reduces the leachability to a negligibly small value.

Keywords: Asphalt Products, Evaporator Concentrates, Leachability, Swelling, Sodium Sulfate, Calcium Chloride, Cumulative Leaching Fraction, Cesium-137, Cobalt-60

目 次

1. 緒 言	1
2. アスファルト固化体の改善	2
3. 実 験	4
3.1 試料および試薬	4
3.2 アスファルト固化体の作成	5
3.3 浸出試験方法	5
4. 解 析 法	6
5. 浸出データ	8
5.1 塩化カルシウム添加の影響	8
5.2 廃棄物混入量と浸出性	11
5.3 浸出条件	12
5.4 表面被覆	12
参考文献	13

Contents

1. Introduction	1
2. Improvement of Asphalt Products.....	2
3. Experimental	4
3.1 Materials and Reagents	4
3.2 Preparation of Asphalt Products.....	5
3.3 Leaching Test	5
4. Analytical Method	6
5. Leaching Data	8
5.1 Addition of Calcium Chloride.....	8
5.2 Waste/Asphalt	11
5.3 Leaching Condition.....	12
5.4 Coating the Specimen Surface with Fresh Asphalt	12
Reference	13

1. 緒 言

沸騰水型原子炉（BWR）で発生する蒸発缶濃縮廃液は、従来よりセメントで固形化されている。セメント固化体はいくつかの優れた特色、例えば熱的安定性、耐候性、耐久性、耐放射線性、などを有するが、減容性に劣るという欠点がある。また、アクチノイド、希土類、遷移元素などのセメント固化体からの浸出は極めて低く、ガラス固化体の場合と同等である事が知られているが、アルカリ元素の浸出性が比較的高いという欠点も有する。¹⁾

これらの事に鑑みて、近年アスファルトによる濃縮廃液の固化が検討されるようになった。アスファルトは原油の蒸留残渣であり、化学的に安定でかつ加工性が良好であるため、固化材、接着材、および防食材として使用されてきた。アスファルトの化学的安定性に着目して、従来から再処理施設などにおける低中レベル放射性廃液の化学沈殿処理から生ずる残渣（水酸化鉄（Ⅲ）、リン酸カルシウム、フェロシアン化銅など）、ならびに蒸発缶残渣（硝酸ナトリウムなど）の固化にアスファルトが使用されている。^{2~3)} これらの廃棄物は水と接触した際に、結晶水をとって膨張する事はほとんどないため、これらに対しては高い減容性と低い浸出性が期待できる。^{4~5)}

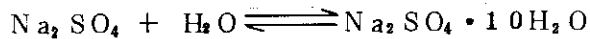
一方、現在アスファルト固化の対象として考慮されている廃棄物の一つであるBWRの蒸発缶濃縮残渣は、その主成分として硫酸ナトリウムを含んでいる。硫酸ナトリウムは 100°C 以上で無水塩（ Na_2SO_4 、比重：2.698）となるが、常温程度では水と接触する事により結晶水をとって10水塩（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、比重：1.464）に迄なり得る。したがって、通常 $160^{\circ}\sim 200^{\circ}\text{C}$ で行われるアスファルトとの混合過程で、硫酸ナトリウムは一旦無水塩となるが、製作した固化体を水に浸漬すると、無水塩は結晶水をとって膨張し固化体の体積増加を起こす。また、硫酸ナトリウムは水に容易に溶解するため、アスファルト固化体中で、膨張と溶解が同時に進行し、細孔が固化体内部に広がる。このため固化体全体が膨潤し、内部に封入した放射性物質が容易に浸出する結果となる。⁶⁾

以上のような欠点を改善するためには、硫酸ナトリウムを他の化合物へ変換する必要がある。ここでは、硫酸ナトリウムへの塩化カルシウムの添加を試みた。この結果生成する化合物は塩化ナトリウムと硫酸カルシウムであり、塩化ナトリウムは水に可溶性であるが結晶水はとらず、硫酸カルシウムは水と接触して2水塩に迄なり得るが水には難溶性である。したがって、この場合は硫酸ナトリウム単独の場合にくらべて膨潤が顕著でない事が予想され、アスファルト固化体の浸出性改善が期待される。

本報では、硫酸ナトリウムに化学的に当量の塩化カルシウムを添加した濃縮廃液のアスファルト固化体について、 ^{137}Cs と ^{60}Co の浸出性を検討するとともに、固化体の重量ならびに体積変化を調べて膨潤性も併せて検討した。

2. アスファルト固化体の改善

BWRで発生する蒸発缶濃縮廃液の主成分である硫酸ナトリウムの無水塩は、水和によって結晶水を取り10水塩に迄なり得る。



この変化の転移点は概ね32.4°Cであり、この温度以下では硫酸ナトリウムは10水塩として安定に存在し得るが、この温度以上では除々に結晶水を失い、100°C付近で無水硫酸塩となる。

無水硫酸ナトリウム1 moleが結晶水をとって10水塩になると、これに伴う体積増加は次に示す通り、

Na_2SO_4 : 分子量 ; 142.02 , 比重 ; 2.698

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 分子量 ; 322.19 , 比重 ; 1.464

$$\frac{10 \text{ 水塩の体積}}{\text{無水塩の体積}} = \frac{322.19/1.464}{142.02/2.698} = 4.18$$

4.18倍にも達する。

さらに、硫酸ナトリウムは可溶性であり、例えば10水塩の溶解度は、0°Cで4.67g、5°Cで6.46g、25°Cで28.0gである。

したがって、硫酸ナトリウムを主成分とする蒸発缶濃縮廃液のアスファルト固化体を水に浸漬すると、溶融混合過程で一旦無水塩となった硫酸ナトリウムが結晶水をとって膨張し、これと同時に水に溶解する事が予想される。

そこで、アスファルト-硫酸ナトリウム固化体を用いて、耐水性および浸出性の予備的検討を行なった。アスファルト固化体(4.5cmφ×4.4cm、ストレートアスファルト(40~60)、廃棄物/アスファルト(Wa/A):40/60)からのイオン交換水中への¹³⁷Csおよび⁶⁰Coの浸出挙動をFig.1に示す。この図に見られるように、いずれの核種も浸出性は比較的高く、浸出時間35日前後における積算浸出比は¹³⁷Csで概ね0.7、⁶⁰Coで約0.2にも達している。セメント固化体では、固化条件等は必ずしも同一でないが、最も浸出性の高い核種の1つである¹³⁷Csの浸出比は浸出時間35日前後で約0.25~0.10であり、⁶⁰Coでは10⁻³~10⁻⁴程度である⁷⁾。したがって、硫酸ナトリウムを含むアスファルト固化体の浸出性はかなり劣ると言える。

固化体の膨潤も極めて顕著であり、水中での浸漬時間36日程度で固化体の見掛けの体積は約40%増加し、重量は最大で(浸漬時間16日前後)で30%程度増加する。この時の硫酸ナトリウムの浸出比は約0.7である事から、アスファルト固化体が膨潤して水を吸収している事がわかる。

アスファルト-硫酸ナトリウム固化体の耐水性、浸出性は前に述べたように比較的劣ってい

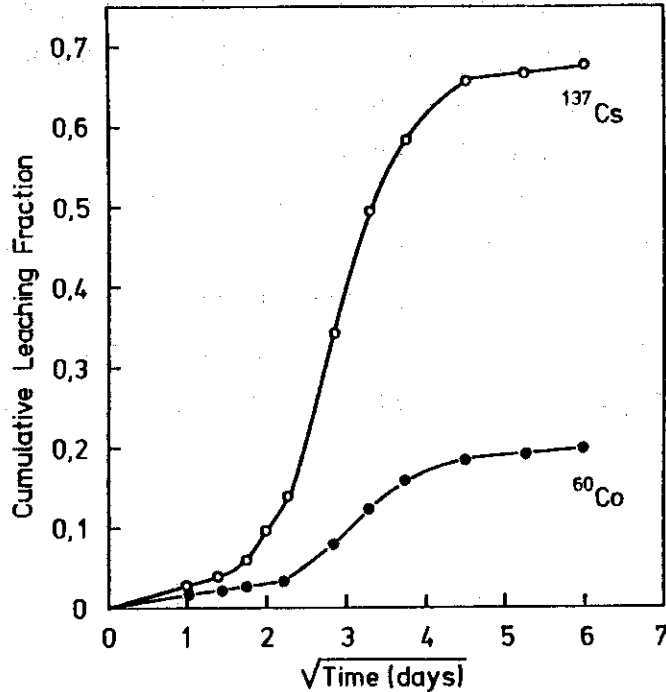
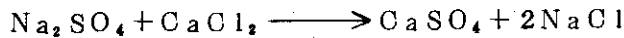


Fig. 1 Leaching of ^{137}Cs and ^{60}Co from Asphalt Product (Asphalt: Straight(40-60), Waste: Na_2SO_4 , Wa/A: 40/60, Leachant: Deionized water, Temp.: $2.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$)

るため、固化体の最終処分の際の安全性を確保するためには、固化体の改良が必要である。改良法としては種々考えられるが、ここでは、硫酸ナトリウムを膨潤性のない化合物へ変換する方法について検討する。

SO_4^{2-} はアルカリ土類元素と難溶性硫酸塩を形成するので、アルカリ土類元素の中で安価で多量に入手できるカルシウムを用いて、硫酸ナトリウムを硫酸カルシウムに変換する事ができる。カルシウムを塩化物として用いるとつぎのような反応が起こり、



硫酸カルシウムと塩化ナトリウムが生成する。硫酸カルシウム（分子量：136.14，比重：2.96）は水と接して結晶水を取り2水塩 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （分子量：172.17，比重：2.32）となる。2水塩は163°C以上で無水塩となる。したがって、生成した硫酸カルシウムはアスファルトとの熔融混合過程で無水塩となるが、水と接触すると2水塩となる。この時の体積膨張は概ね1.61倍となり、硫酸ナトリウムの場合にくらべて若干低い。さらに、硫酸カルシウムは難溶性であり、例えば2水塩の溶解度は0°Cで0.223，50°Cで0.257である。塩化ナトリウムは可溶性であるが、結晶水をとらないため膨張性がない。

以上の事から、硫酸カルシウムと塩化ナトリウムの混合物は、硫酸ナトリウムの場合に見られるような膨張と溶解とによってアスファルト内に水の浸透の原因となる細孔網が形成されて、アスファルト全体が膨潤するような現象を起さないものと考えられる。

塩化カルシウムを添加して硫酸ナトリウムを他の化合物とする改良法の欠点は、固化すべき

廃棄物の量が増加する事である。因に、硫酸ナトリウム 1 g を固化しようとする時、塩化カルシウムの添加によって硫酸カルシウム 0.959 g と塩化ナトリウム 0.823 g が生成するので、約 1.78 g の混合塩を固化しなければならなくなる。例えば、硫酸ナトリウム/アスファルト = 50/50 の場合は、廃棄物（硫酸カルシウムと塩化ナトリウム）/アスファルト = 64/36 となる。しかしながら、膨潤が顕著には起こらないような硫酸ナトリウム-アスファルト固化体を作成するためには、 W_a/A は 40/60 以下としなければならない事が予備的検討によって明らかにされている。したがって、例えば $W/A=60/40$ 程度のアスファルト固化体が塩化カルシウム添加の場合に作成でき、かつ固化体の耐水性および浸出性が前記の硫酸ナトリウム-アスファルト固化体より優れていれば、塩化カルシウム添加による改良固化法は経済的にも優れていると言えよう。

3. 実 験

3.1 試料および試薬

BWR の蒸発缶濃縮廃液は、硫酸ナトリウムの所定量を水に溶解し、pH を 9 ~ 10 に調節し、 ^{137}Cs もしくは ^{60}Co を所定量加えて調製した。濃縮廃液の硫酸ナトリウム濃度は 20 wt % になるようにし、放射性核種の濃度はいずれの場合もアスファルト固化体 1 個当たり 100 μCi 程度になるようにした。

実験に用いたアスファルトはストレート (Shell 製) で針入度 40 ~ 60 のものである。アスファルト固化体を浸漬する浸出液としてイオン交換水と模擬海水 (組成を Table 1 に示す) を用いた。その他の試薬は市販の特級品をそのまま用いた。

Table 1 Composition of Synthetic Sea Water

Component	Concentration (wt%)
NaCl	2.72
MgCl ₂	0.381
CaSO ₄	0.126
MgSO ₄	0.166
K ₂ SO ₄	0.0863
CaCO ₃	0.0123
MgBr ₂	0.0076

廃棄物の量が増加する事である。因に、硫酸ナトリウム 1 g を固化しようとする時、塩化カルシウムの添加によって硫酸カルシウム 0.959 g と塩化ナトリウム 0.823 g が生成するので、約 1.78 g の混合塩を固化しなければならなくなる。例えば、硫酸ナトリウム/アスファルト = 50/50 の場合は、廃棄物（硫酸カルシウムと塩化ナトリウム）/アスファルト = 64/36 となる。しかしながら、膨潤が顕著には起こらないような硫酸ナトリウム-アスファルト固化体を作成するためには、 W_a/A は 40/60 以下としなければならない事が予備的検討によって明らかにされている。したがって、例えば $W/A=60/40$ 程度のアスファルト固化体が塩化カルシウム添加の場合に作成でき、かつ固化体の耐水性および浸出性が前記の硫酸ナトリウム-アスファルト固化体より優れていれば、塩化カルシウム添加による改良固化法は経済的にも優れていると言えよう。

3. 実 験

3.1 試料および試薬

BWR の蒸発缶濃縮廃液は、硫酸ナトリウムの所定量を水に溶解し、pH を 9 ~ 10 に調節し、 ^{137}Cs もしくは ^{60}Co を所定量加えて調製した。濃縮廃液の硫酸ナトリウム濃度は 20 wt % になるようにし、放射性核種の濃度はいずれの場合もアスファルト固化体 1 個当たり 100 μCi 程度になるようにした。

実験に用いたアスファルトはストレート (Shell 製) で針入度 40 ~ 60 のものである。アスファルト固化体を浸漬する浸出液としてイオン交換水と模擬海水 (組成を Table 1 に示す) を用いた。その他の試薬は市販の特級品をそのまま用いた。

Table 1 Composition of Synthetic Sea Water

Component	Concentration (wt%)
NaCl	2.72
MgCl ₂	0.381
CaSO ₄	0.126
MgSO ₄	0.166
K ₂ SO ₄	0.0863
CaCO ₃	0.0123
MgBr ₂	0.0076

3.2 アスファルト固化体の作成

アスファルト固化体を作成するため、Fig.2に模式的に図示した回分式の装置（容量1ℓ）

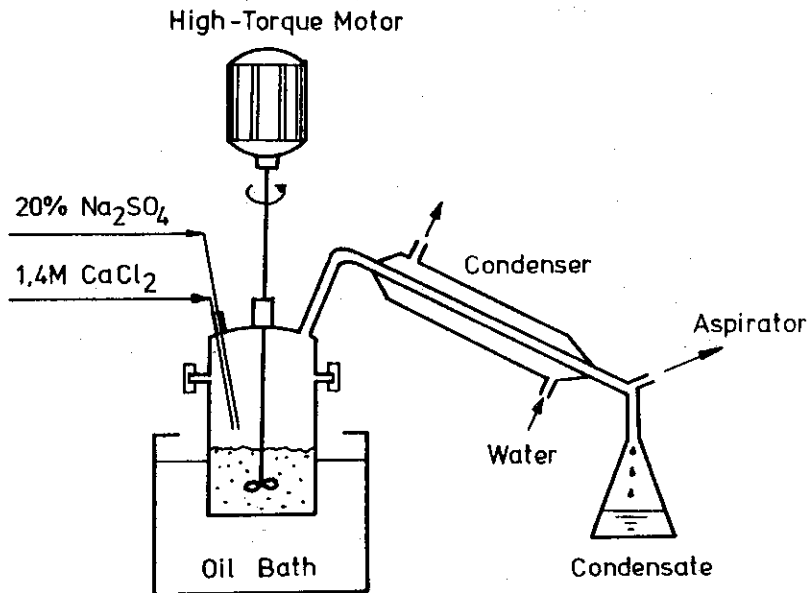


Fig. 2 Schematic Diagram of Apparatus for Preparing Asphalt-Waste Products

を用いて、アスファルトと廃液とを混合加熱した。まず、1ℓの耐熱ガラス製セパラブル三口フラスコにアスファルトを所定量取り、これを油浴中に固定して160～180°Cに保持した。溶解したアスファルトは、三口フラスコの中央の口を通して差し込んだ攪拌棒で十分に攪拌を行う。つぎに、定量ポンプ（マイクロチューブポンプ）を用いて、攪拌されているアスファルトの中に50°C程度に予熱した20wt%Na₂SO₄と1.41M CaCl₂とを同一の流速で添加した。コンデンサーに凝縮する水がほとんどなくなるまで、アスファルト混合物中の水分を十分に蒸発させたのち、アスファルト混合物をポリエチレン製型枠中に流し込んだ。この際、アスファルト固化体の形状は出来るかぎり、4.5cmφ×4.4cmの円柱状になるようにした。1～2時間放冷後、固化体は0～2°Cの冷蔵庫中に保管し、固化体中での塩の沈降を防止した。

アスファルト固化体の表面を新しいアスファルトで被覆する実験では、上記の方法で作成したアスファルト混合物を100mℓのガラスビーカーに採り、放冷後その上から新しいアスファルトを厚さ5mmになるように流し込んで供試体を作成した。この供試体の接液面積は概ね12.5cm²である。このようにして作成した固化体も、0～2°Cに保った冷蔵庫中に保管した。

3.3 浸出試験方法

型枠をはずした供試体をイオン交換水または模擬海水750mℓの入ったアクリル製容器中に静置浸漬し、これを2°Cに温度を一定に保った恒温水槽中に保持した。温度25°Cにおける浸出試験は、裸の供試体では軟化し形状が変化するので、ガラス製ビーカーづめの供試体をそ

のまま浸漬して、一面のみが水と接する状態で行った。

浸出量の測定のため、浸出液は所定の交換頻度で全量交換し浸出量の測定に供される。浸出液の交換頻度は、最初の1週間は毎日定時に1回、2週目から8週目の間は1週間に1回、それ以降は2週間に1回とした。交換用の浸出水は前もって温度を25°Cもしくは2°C前後にしておいた。

さらに、浸出液の交換時に固化体の体積および重量を測定し、固化体の膨潤挙動を調べた。

浸出液中の放射能の測定試料には浸出容器中の浸出液をそのまま容器ごと全量用い、シンチレーションカウンター（検出器：NaI (Tℓ) 5" φ×4") を測定器として用いた。⁶⁰Co のように廃棄物中でイオンとしては存在していないと思われる核種の場合は、浸出液中での濃度分布が均一にならないおそれがあるので、浸出液中より一定量を分取して測定試料とする事は実験精度を低下させる事も考えられる。これをさけるため、ここでは浸出液の全量を測定試料とした。

4. 解 析 法

浸出過程を記述するため、今迄にいくつかの理論式および実験式が提案されてきたが、ここでは国際原子力機関 (IAEA) が提案した方法⁸⁾の1つである平面拡散源モデルによる速度式を用いる。これによると、単位面積から時間 t (day) の間に拡散する物質の量 Mt は、次式で与えられる。

$$M_t = 2 C_0 \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \quad (1)$$

ここで、 C_0 は拡散する物質の初期濃度、 D (cm^2/day) は拡散係数である。上記の関係式から、表面積 S (cm^2)、体積 V (cm^3)、拡散物質の初期量 M_0 の供試体からの積算浸出比は t 時間後で、

$$\begin{aligned} f &= \frac{M_t S}{M_0} = \frac{2 S (M_0/V) \sqrt{D t/\pi}}{M_0} \\ &= 2 \left(\frac{S}{V} \right) \sqrt{D t/\pi} \quad (2) \end{aligned}$$

(2)式の関係から、積算浸出比を浸出時間の平方根に対してプロットしたものは直線となり、その直線の傾き、 m 、からの拡散係数を求める事ができる。

$$D = \frac{\pi m^2 V^2}{4 S^2} \quad (3)$$

拡散係数の値が一定であれば、即ち f と \sqrt{t} との関係が直線的であれば、浸出過程は(2)式で表示する事ができる。アスファルト固化体からの放射性核種の浸出の場合、Figs. 1 および 3 に示すように、浸出量が極めて多い場合と極めて少ない場合とでは浸出曲線がかなり異なる。

のまま浸漬して、一面のみが水と接する状態で行った。

浸出量の測定のため、浸出液は所定の交換頻度で全量交換し浸出量の測定に供される。浸出液の交換頻度は、最初の1週間は毎日定時に1回、2週目から8週目の間は1週間に1回、それ以降は2週間に1回とした。交換用の浸出水は前もって温度を25°Cもしくは2°C前後にしておいた。

さらに、浸出液の交換時に固化体の体積および重量を測定し、固化体の膨潤挙動を調べた。

浸出液中の放射能の測定試料には浸出容器中の浸出液をそのまま容器ごと全量用い、シンチレーションカウンター（検出器：NaI (Tℓ) 5" φ×4"）を測定器として用いた。⁶⁰Coのように廃棄物中でイオンとしては存在していないと思われる核種の場合は、浸出液中での濃度分布が均一にならないおそれがあるので、浸出液中より一定量を分取して測定試料とする事は実験精度を低下させる事も考えられる。これをさけるため、ここでは浸出液の全量を測定試料とした。

4. 解 析 法

浸出過程を記述するため、今迄にいくつかの理論式および実験式が提案されてきたが、ここでは国際原子力機関 (IAEA) が提案した方法⁸⁾の1つである平面拡散源モデルによる速度式を用いる。これによると、単位面積から時間 t (day) の間に拡散する物質の量 Mt は、次式で与えられる。

$$Mt = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1)$$

ここで、 C_0 は拡散する物質の初期濃度、 D (cm^2/day) は拡散係数である。上記の関係式から、表面積 S (cm^2)、体積 V (cm^3)、拡散物質の初期量 M_0 の供試体からの積算浸出比は t 時間後で、

$$\begin{aligned} f &= \frac{MtS}{M_0} = \frac{2S(M_0/V)\sqrt{Dt/\pi}}{M_0} \\ &= 2\left(\frac{S}{V}\right)\sqrt{Dt/\pi} \end{aligned} \quad (2)$$

(2)式の関係から、積算浸出比を浸出時間の平方根に対してプロットしたものは直線となり、その直線の傾き、 m 、からの拡散係数を求める事ができる。

$$D = \frac{\pi m^2 V^2}{4 S^2} \quad (3)$$

拡散係数の値が一定であれば、即ち f と \sqrt{t} との関係が直線的であれば、浸出過程は(2)式で表示する事ができる。アスファルト固化体からの放射性核種の浸出の場合、Figs. 1および3に示すように、浸出量が極めて多い場合と極めて少ない場合とでは浸出曲線がかなり異なる。

浸出量が多い場合は、Fig.1に見られるように浸出曲線はS字状となり、見掛け上浸出時間の初期に誘導期間があり、その後浸出比は急激に増加し、さらに浸出比の増加率は徐々に減少する。一方、浸出量が少ない場合は、Fig.3に見られるように初期を除けば f と \sqrt{t} との関係は直線となる。初期における浸出量の急激な増加は、固化体表面に付着していた放射性核種が洗い流されたものによると考えられる。Figs. 1 および 3 を比較する際に注意すべき事は、浸出比の桁がかなり違うという事であり、Fig.3における初期の浸出量の急激な増加は、Fig.1においてはほとんど無視される程の量である。

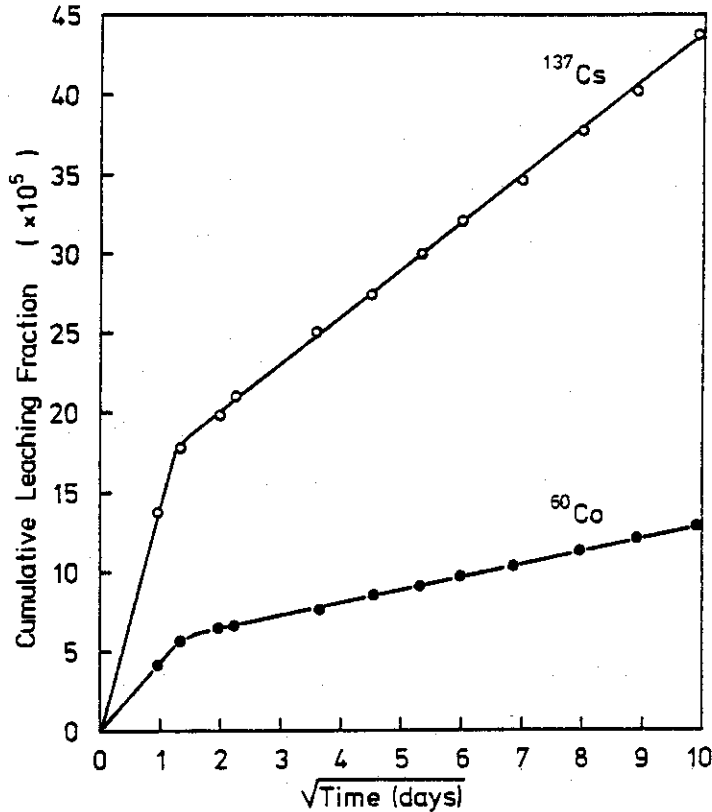


Fig. 3 Leaching Curves for ^{137}Cs and ^{60}Co from the Asphalt Products Incorporating Na_2SO_4 and CaCl_2 (W_a/A: 60/40, Leachant: Deionized water, Temp.: 2°C)

ここでは、本報の主旨から、Fig.3で示される様な浸出挙動をとる場合について考える。この場合、前述の如く、初期を除けば f と \sqrt{t} とは直線的であるため、厳密には(2)式は適用できないが、次式で浸出過程を記述できる。

$$f = m\sqrt{t} + \alpha \quad (4)$$

ここで α は、時間 $t = 0$ に直線関係を内挿した時の f 一軸の切片である。

(4)式を用いて浸出過程を記述する方法は理論的には厳密とは言えないが、近似的な解析を行う上では簡便である。したがって、本報では m および α の二種類のパラメータを用いて浸出試験の結果を示す方法と、積算浸出比の時間の平方根に対するプロットで図示する方法とを併用する。

5. 浸出データ

5.1 塩化カルシウムの添加の影響

塩化カルシウムを添加せず、廃棄物として硫酸ナトリウム（20 wt % 水溶液）を含むアスファルト供試体の浸出曲線は、Fig.1に示す如くであり、 ^{137}Cs と ^{60}Co の浸出比は、極めて高い値が得られている。

一方、硫酸ナトリウムと化学的に当量の塩化カルシウムを添加した場合、アスファルト固化体からの放射性核種の浸出比は、Fig.3に見られるように極めて低く、約100日後の積算値は、 ^{137}Cs で概ね 5×10^{-4} 、 ^{60}Co で約 1×10^{-4} となる。以上の事から、硫酸ナトリウムに化学的当量の塩化カルシウムを添加することによって、これらの核種の浸出性が顕著に低減化される事が明らかとなった。

さらに、上記の固化体について、1日当りの ^{137}Cs の浸出量の経時変化をFig.4および5に示す。塩化カルシウム添加固化体では、極く初期の1日当りの浸出比は比較的高く、1日目で 1×10^{-4} 、2日目で 5×10^{-5} 程度の値となる。然し、この値は時間とともに急激に減少し、浸出時間35日前後では 2×10^{-6} と極めて低い値となる。前に述べた様に、極く初期に於ける浸出比の急激な増加は、固化体表面に付着していた放射性核種が浸出水中に溶解または分散したものと考えられる。この極く初期を除けば、Fig.3に見られるように、浸出過程は(1)式に従っていると見做せる。

他方、塩化カルシウムを添加しない固化体では、1日当りの浸出比は時間とともに増加し、7日前後で最大となり、その後指数関数的に減少する。無論、Fig.5に示した試料の場合でも、分または時間単位で極く初期の浸出比の経時変化を測定すれば、Fig.4と同様な最大値が得られているはずである。しかし、この様な極く初期の現象を除けば、一般に単位時間当りの浸出比は、時間とともに減少すると考えられる。しかし、Fig.4に見られる様に、この供試体では、単位時間当りの浸出比は10日前後迄増加し続け、 ^{137}Cs の積算浸出比は概ね0.70にも達する。これは、廃棄物としてアスファルトの内に封じ込めた硫酸ナトリウムが、水と接して結晶水を取り、膨張しアスファルトを膨潤させ、浸出過程を除々に促進させるためと考えられる。

Fig.6に示したアスファルト固化体の浸漬時の重量増加からわかるように、硫酸ナトリウムの浸出によって供試体の真の重量は減少していると思われるにもかかわらず、見かけの重量は逆に増加する傾向を示し、除々に飽和値に達する。この見掛けの重量増加は、硫酸ナトリウムが結晶水をとるためと考えられる。ここで硫酸ナトリウムと ^{137}Cs (CsNaSO_4)の浸出挙動がほぼ同等であると仮定すると、アスファルト中に吸収、吸蔵された水の量は、10日前後ではじめの供試体重量の55%となる。このことから、極めて顕著な膨潤が起きている事がわかる。

供試体が水を吸収して膨潤する事による体積変化をFig.7に示すが、重量増加の傾向とほぼ一致した傾向が見られる。

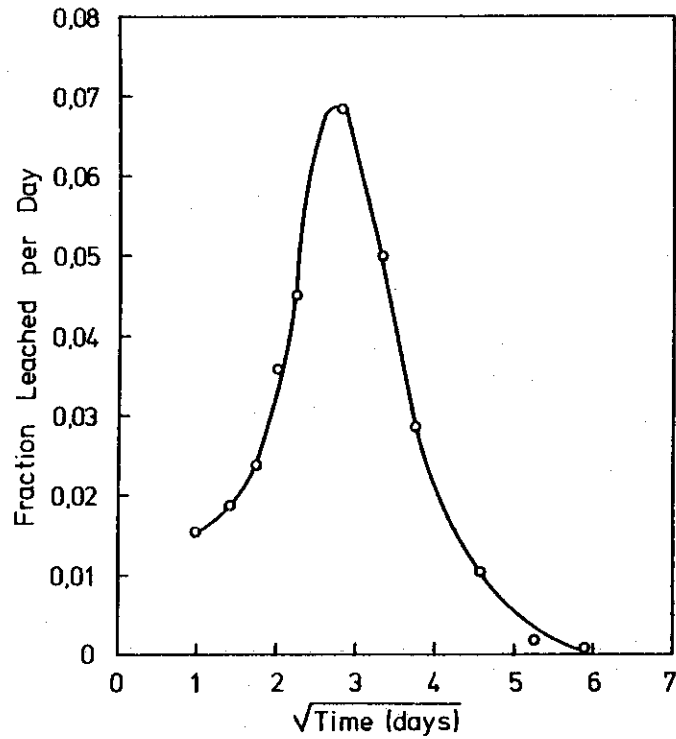


Fig. 4 Differential Leaching Curve for ^{137}Cs (Asphalt: Straight(40-60), Waste: Na_2SO_4 , Wa/A: 40-60, Leachant: Deionized water, Temp.: $2.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$)

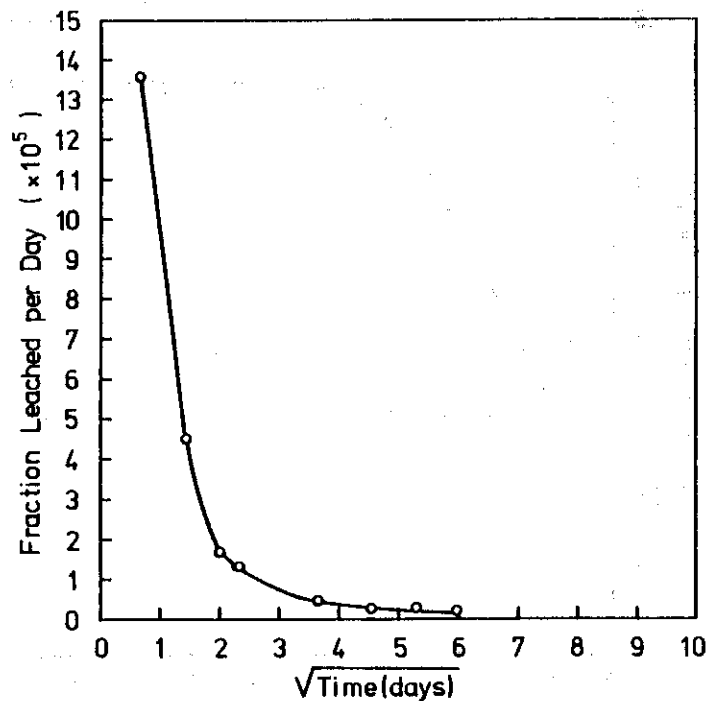


Fig. 5 Differential Leaching Curve for ^{137}Cs (Asphalt: Straight(40-60), Waste: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2$, Wa/A: 60/40, Leachant: Deionized water, Temp.: 2°C)

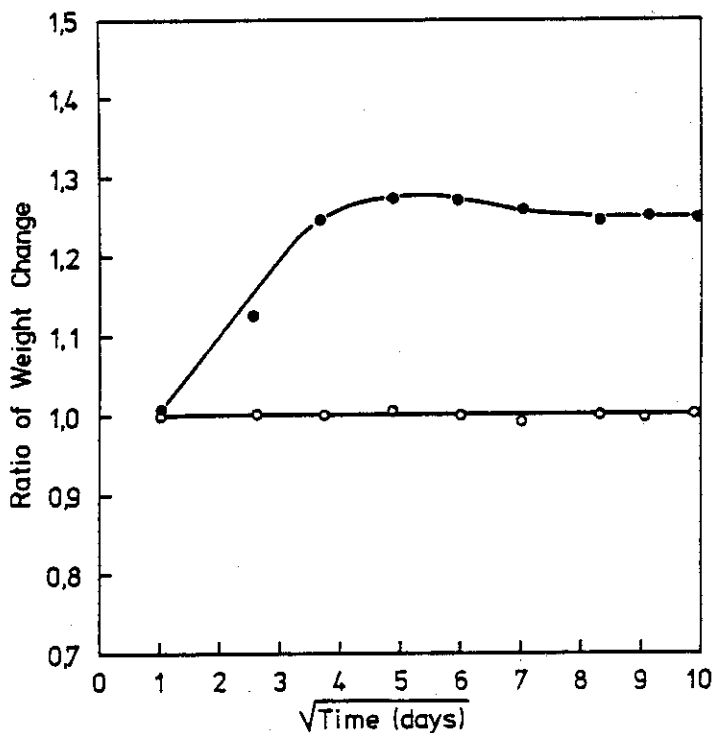


Fig. 6 Weight Change of Asphalt Products during Immersion in Deionized Water (25°C)
 ○ ; Waste: Na₂SO₄ + CaCl₂, Wa/A: 60/40
 ● ; Waste: Na₂SO₄, Wa/A: 40/60

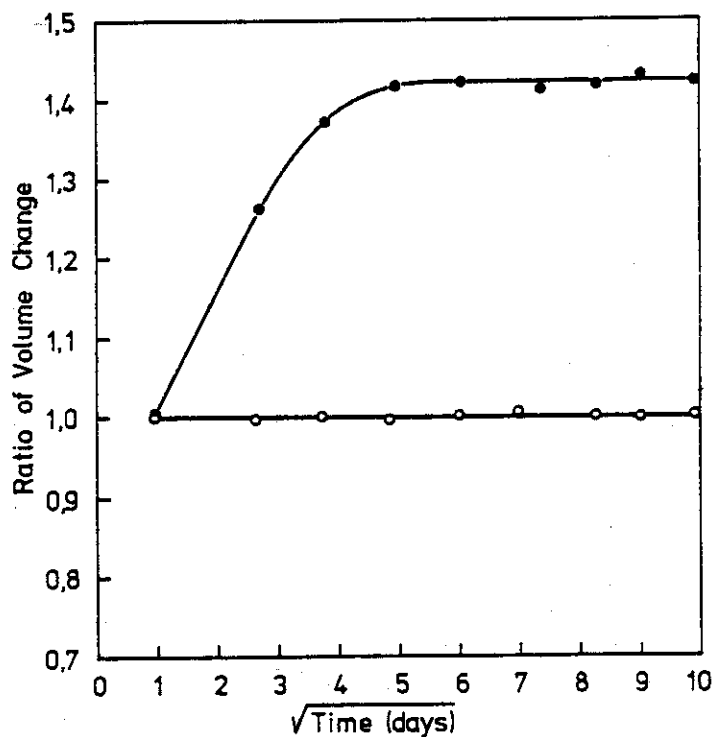


Fig. 7 Volume Change of Asphalt Products during Immersion in Deionized Water
 ○ ; Waste: Na₂SO₄ + CaCl₂, Wa/A: 60/40
 ● ; Waste: Na₂SO₄, Wa/A: 40/60

一方、塩化カルシウムを添加した供試体では、Fig.6および7に示した様に、顕著な体積増加および重量増加は見られない。したがって、塩化カルシウムの添加によって、アスファルト固化体の膨潤が防止できる事が明らかとなった。

5.2 廃棄物混入量と浸出性

アスファルト中に廃棄物をどの程度まで混入できるかを評価すべく、硫酸ナトリウム+塩化カルシウムとアスファルトの比を40/60, 50/50, 60/40, 70/30と変化させて、固化の可能性と浸出性を調べた。硫酸ナトリウム+塩化カルシウム/アスファルト比を硫酸ナトリウム/アスファルト比に換算すると、40/60, 50/50, 60/40および70/30 はそれぞれ273/727, 34/66, 46/54および567/433となる。

Fig.2に示した装置を用いて、上記の混合比で加熱混合を試みたところ、本実験で用いた160~180°Cの温度範囲では、Wa/Aが40/60~60/40の混合比のものは良好な流動性を示したが、70/30の混合比のものは十分な流動性を示さなかった。そこで、ここではWa/Aを40/60~60/40の範囲にとって、浸出試験を行なった。勿論、エクストルーターの様に剪断力の強い混合法を用いれば、Wa/Aがかなり高くとも十分な混合、押出しが可能と考えられる。

Table 2に示すように、 ^{137}Cs および ^{60}Co のいずれも廃棄物混入量の増加によって浸出量

Table 2 Amounts of Waste Incorporated and Leachability
(Leachant: deionized water, Temp.: 2°C)

Wa/A*	Nuclide	m (day ^{-1/2})	α	D (cm ² /day)
40/60	^{137}Cs	1.33×10^{-5}	6.58×10^{-5}	7.71×10^{-11}
50/50	"	2.01×10^{-5}	9.73×10^{-5}	1.76×10^{-10}
60/40	"	2.98×10^{-5}	1.43×10^{-4}	3.87×10^{-10}
40/60	^{60}Co	5.88×10^{-6}	3.40×10^{-5}	1.51×10^{-11}
50/50	"	7.13×10^{-6}	4.18×10^{-5}	2.22×10^{-11}
60/40	"	8.00×10^{-6}	4.75×10^{-5}	2.79×10^{-11}

*(Na₂SO₄ + CaCl₂)/Asphalt

は増加する。 ^{137}Cs の場合、廃棄物の混入量を約1.5倍増加させると浸出量は概ね2.2倍に増加したが、 ^{60}Co ではこれにともなう浸出量の増加は1.4倍程度であった。このことから、 ^{137}Cs の浸出量のWa/A依存性は、 ^{60}Co より若干大である事が明らかとなった。

本実験条件では、アスファルト固化体では ^{137}Cs と ^{60}Co の浸出比の比は概ね3.5であり、若干 ^{137}Cs の浸出性が高い程度である。一方、セメント固化体の場合この比は約 2×10^3 にも達し、顕著に ^{137}Cs の浸出性が高くなる。 ^{60}Co の浸出性はアスファルト固化体（塩化カルシウム添加）とセメント固化体とも同等であるが、 ^{137}Cs の浸出性が両固化体で著しく異なっている。

5.3 浸出条件

アスファルト固化の対象となる低、中レベル廃棄物の処分法としては、海洋投棄と地中埋設とが考えられる。処分の際の固化体の安全評価を行うという本報の主旨から、浸出液として模擬海水とイオン交換水を用い、浸出液の温度は2°C及び25°Cとした。ただし、25°Cにおいてアスファルト供試体は軟化して除々にその形状を失うので、ガラス製のビーカー内に廃棄物—アスファルト混合物をとり、そのまま放冷したものを供試体とした。

Table 3 Leaching Conditions and Leachability
(Wa/A*: 60/40)

Leachant	Temp. (°C)	Nuclide	m (day ^{-1/2})	α	D (cm ² /day)
SW**	2	¹³⁷ Cs	2.13 × 10 ⁻⁵	9.53 × 10 ⁻⁵	1.98 × 10 ⁻¹⁰
SW	2	⁶⁰ Co	1.63 × 10 ⁻⁶	9.41 × 10 ⁻⁶	1.16 × 10 ⁻¹²
DW***	2	¹³⁷ Cs	2.98 × 10 ⁻⁵	1.43 × 10 ⁻⁴	3.87 × 10 ⁻¹⁰
DW	2	⁶⁰ Co	8.00 × 10 ⁻⁶	4.75 × 10 ⁻⁵	2.79 × 10 ⁻¹¹
DW	25	¹³⁷ Cs	2.43 × 10 ⁻⁵	1.22 × 10 ⁻⁴	2.57 × 10 ⁻¹⁰
DW	25	⁶⁰ Co	4.21 × 10 ⁻⁶	2.64 × 10 ⁻⁵	7.73 × 10 ⁻¹²

*(Na₂SO₄ + CaCl₂)/Asphalt

**Sea water

***Deionized water

Table 3に示した様に、模擬海水中における¹³⁷Csおよび⁶⁰Coの浸出比は、イオン交換水中における値より若干低い値である。アスファルト固化体からのこれらの核種の浸出が、アスファルト層の細孔を通しての拡散に律せられると仮定すれば、上述の結果はつぎの様に説明される。すなわち、イオン等の拡散速度はそれらの濃度勾配に依存するため、イオン交換水中における浸出比が高くなったものと考えられる。

浸出液の温度の影響は、Table 3に見られるように、25°Cで求めた浸出比は2°Cで求めた値よりわずかに低く、拡散に対する温度の影響に関する知見と一致しない。しかしながら、ここで注意すべき事は、温度の影響がアスファルト固化体の物理的性質にも及ぶという事である。例えば、前述の如く25°Cでは、アスファルトが若干軟化するため固化体の表面被覆能が増し、細孔等の水路が出来にくくなるであろう。さらには、廃棄物の沈降により、表面層の放射能含有率が低下する事も考えられる。したがって、試験を行った範囲では、拡散に対する温度の影響より固化体の物理的性質に対する影響が顕著である事が明らかとなった。

5.4 表面被覆

著者らは、前報における結果に基づいて、供試体表面を透水性の低い物質で被覆すれば、固

化体の浸出を低減化できる事を示唆した。そこで、アスファルトと廃棄物の均一固化体の表面をさらにアスファルトで被覆し、その浸出性を調べた。その結果、本実験法では浸出液中にはほとんど放射能が検出されず、用いた放射能測定装置の検出限界から、いずれの核種の積算浸出比も100日後において 10^{-6} を越えない事が明らかとなり、5 mm程度の表面被覆が極めて有効に浸出性を低減化する事がわかった。

謝 辞

本報告書を作成するにあたり、種々の御助言を賜った天野恕環境安全研究部長ならびに和達嘉樹低レベル廃棄物処理処分研究室長に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Godbee, H.W., Moore, J.G., Kibbey, A.H., and Joy, D.S. : "Leach Behavior of Cementitious Grouts Incorporating Radioactive Wastes", Conf-750535 (1975).
- 2) OECD/NEA : "Proceeding of Seminar on the Bituminization of Low and Medium Level Radioactive Wastes", (1976).
- 3) 森山昇：放射性廃棄物用アスファルト固化体の安全性，日本原子力学会誌，18 (11)，691 (1976)。
- 4) Amarantos, S.G., Peteropoulos, J.H., : DEMO 72/11, (1972).
- 5) Smith, A.J. : "Leaching of Radioactive Sludges Incorporated in Cement and Bitumen", AERE-M2223 (1969).
- 6) 森山昇，他：アスファルト固化体の浸出試験—予備的検討—未公開資料。
- 7) Moriyama, N., Matsuzuru, H., Dojiri, S. and Wadachi, Y. : "Analytical Study on the Leaching of Radionuclides from Waste Solids", JAERI-M 6302 (1975).
- 8) IAEA Technical Report Series No82 : Treatment of Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes Concentrates, p101 (1968).

化体の浸出を低減化できる事を示唆した。そこで、アスファルトと廃棄物の均一固化体の表面をさらにアスファルトで被覆し、その浸出性を調べた。その結果、本実験法では浸出液中にはほとんど放射能が検出されず、用いた放射能測定装置の検出限界から、いずれの核種の積算浸出比も100日後において 10^{-6} を越えない事が明らかとなり、5 mm程度の表面被覆が極めて有効に浸出性を低減化する事がわかった。

謝 辞

本報告書を作成するにあたり、種々の御助言を賜った天野恕環境安全研究部長ならびに和達嘉樹低レベル廃棄物処理処分研究室長に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Godbee, H.W., Moore, J.G., Kibbey, A.H., and Joy, D.S. : "Leach Behavior of Cementitious Grouts Incorporating Radioactive Wastes", Conf-750535 (1975).
- 2) OECD/NEA : "Proceeding of Seminar on the Bituminization of Low and Medium Level Radioactive Wastes", (1976).
- 3) 森山昇：放射性廃棄物用アスファルト固化体の安全性，日本原子力学会誌，18 (11)，691 (1976)。
- 4) Amarantos, S.G., Peteropoulos, J.H., : DEMO 72/11, (1972).
- 5) Smith, A.J. : "Leaching of Radioactive Sludges Incorporated in Cement and Bitumen", AERE-M2223 (1969).
- 6) 森山昇，他：アスファルト固化体の浸出試験—予備的検討—未公開資料。
- 7) Moriyama, N., Matsuzuru, H., Dojiri, S. and Wadachi, Y. : "Analytical Study on the Leaching of Radionuclides from Waste Solids", JAERI-M 6302 (1975).
- 8) IAEA Technical Report Series No82 : Treatment of Low-and Intermediate-Level Radioactive Wastes Concentrates, p101 (1968).