

短期海外出張報告書

放射性廃棄物のビッチェルン固化プロセスに関する安全性及び
挙動評価に関する国際ワークショップ参加報告及び発表資料

(会議報告)

1999年10月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

核燃料サイクル開発機構 東海事業所

運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Information Section,

Administration Division,

Tokai Works,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194,

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

1999

短期海外出張報告書

放射性廃棄物のビチューメン固化プロセスに関する安全性及び挙動評価に関する
国際ワークショップ参加報告及び発表資料

報告者 加川 昭夫*

要旨

1999年6月29日から7月2日までチェコ近郊の Rez 原子力研究所で、放射性廃棄物のビチューメン固化プロセスに関する安全性及び挙動評価に関する国際ワークショップが開催された。ワークショップの目的は、ビチューメン固化処理プロセスの実用的経験、新しいビチューメン固化処理技術の研究、開発及び実証、ビチューメン固化処理プロセスの安全性評価、中間貯蔵及び最終処分環境でのビチューメン固化体の安全性と適合性に関する情報交換である。本ワークショップでは、27件の研究成果の発表と討議が行われた。

当方の発表題目は、「Influence of chemical and radiolytic degradation of bitumen on disposal」であり、機構におけるビチューメン固化体の処分に向けての研究成果を発表した。一方、他研究機関におけるビチューメン固化体の長期安定性に関する情報の収集を行った。また、ワークショップ終了後、チェコ、ベルギー、フランス、イギリスの原子力施設の見学を行った。本報告は、当方が発表し、聴講したセッションのビチューメン固化体の長期間の評価に関する報告と施設訪問の概をまとめたものである。

*核燃料サイクル開発機構 東海事業所

環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分材料研究グループ

目次

I. ワークショップ参加報告	1
1. ワークショップ概要	1
2. 発表及び質疑応答内容	1
3. 他機関の研究内容の概要	3
4. 所感	6
5. 参考文献	8
II. 発表資料	9
Influence of chemical and radiolytic degradation of bitumen on disposal	10
III. 他機関訪問概要	39
1. チェコ、Dukovany (原子力発電所及びアスファルト固化処理施設)	39
2. ベルギー、Belgoprocess ガラス固化処理施設	39
3. フランス、Cogema UP-3	39
4. イギリス、BNFL THORP	40

I. ワークショップ参加報告

放射性廃棄物のビチューメン固化プロセスに関する安全性及び挙動評価に関する国際ワークショップ「International Workshop on the Safety and Performance Evaluation of Bituminization Processes for Radioactive Wastes」へ参加した結果を報告する。

1. ワークショップ概要

今回のワークショップは、6月29日から7月2日の4日間、Rez(Nuclear Research Insititute Rez、チェコ)で開催された。ワークショップの目的は、ビチューメン固化処理プロセスの工業的適応性、新しいビチューメン固化処理技術の研究、開発及び実証、ビチューメン固化処理プロセスの安全性評価、ビチューメン固化体の中間貯蔵及び最終処分に関する固化体の長期安定性等に関する情報交換を目的として開催された。本ワークショップでは、27件の研究成果の発表と討議が行われた。その内訳は、チェコ6件、ベルギー5件、日本4件、ロシア2件、スイス2件、スロバキア1件、デンマーク1件、リトアニア1件であった。発表は、以下の4つのセッションに分かれて1室で順に行われた。

セッション1：ビチューメン固化処理プロセスの工業的適応性、セッション2：ビチューメン固化処理のR&D、セッション3：ビチューメン固化処理プロセスの安全性評価、セッション4：ビチューメン固化体の長期間の評価。筆者はセッション4で発表を行なった。

2. 発表及び質疑応答内容

発表内容及び質疑応答内容について報告する。

1) 発表内容

処分におけるビチューメン固化体の化学的劣化と放射線劣化の影響の研究成果をまとめ報告した。⁽¹⁾ (内容の詳細は、II章の発表論文を参照のこと。) 以下に、概要を示す。

- (1) 大気雰囲気下と低酸素還元雰囲気下でのビチューメン固化体の化学的劣化試験から、ビチューメン固化体の劣化は、酸素による酸化分解が支配的であることが考えられた。化学的劣化により発生する主要な可溶性有機成分は、ギ酸、酢酸であることが分かった。
- (2) ビチューメン固化体の劣化度合いを表す全有機炭素量の結果から、ビチューメン固化体の放射線劣化は、化学的劣化よりも小さく、放射線劣化での主要な可溶性有機成分はシュウ酸であることが分かった。
- (3) ビチューメン固化体の処分環境条件は、低酸素で還元条件が想定され、ビチューメン固化体の化学的劣化は限定されることが予想される。また、

放射線劣化も限定されることが予想される。また、ピチューメン固化体の劣化生成物と核種との錯体生成による核種溶解度の影響は小さいことが考えられる。

2) 質疑応答内容

- (1) 質問：ピチューメン固化体の化学的劣化試験と放射線劣化試験で使用したピチューメンは、東海事業所のピチューメン固化処理施設で使用されたピチューメンと同一成分なのか？

回答：今回の試験で使用したピチューメンは、東海事業所のピチューメン固化処理施設で使用した成分と同一である。ただし、放射性廃液を含まない非放射性的のピチューメンである。

- (2) 質問：ピチューメン固化体の低酸素還元雰囲気下の試験期間の 50 日は、大気雰囲気下の化学的劣化試験期間に比べて短いと考えられるが、低酸素還元雰囲気下の劣化試験はこれで終了したのか。

回答：ピチューメン固化体の低酸素還元雰囲気下の劣化試験での全有機炭素量の顕著な濃度変化が 50 日で確認されなくなったので試験は終了した。しかし、現在、低酸素還元雰囲気下でより過酷な条件での長期劣化試験を継続している。

なお、ワークショップ開催期間中に、ピチューメン固化体の処分研究の実施状況などについて、ベルギー、デンマーク、スイス、イギリス、ロシア、チェコの研究者に対して質問を行ない、帰国後にベルギー、デンマーク、スイスの研究者の方から回答を頂いた。主な質問は、①地層処分対象となる再処理工場などから発生するピチューメン固化体の今後の発生状況。②ピチューメン固化体中のインベントリー評価はどのように行なっているのか。③処分環境下でのピチューメン固化体の微生物の劣化に伴って発生する有機成分は何か。等である。回答は、①については、ベルギーは 2003 年までは、ユーロピチューメン固化処理を継続する予定となっているので、再処理系のピチューメン固化体はそれまでは発生する。デンマークは非 TRU ピチューメン固化体のみでの発生となるので地層処分の対象となるピチューメン固化体は発生しない。スイスは、日本と同様にフランスの cogema から返還されるピチューメン固化体がある。②については、ベルギーは実処理工程でのキプリングによりピチューメン固化体中の核種濃度を評価、デンマークは、γスペクトロメトリーで key 核種を測定し評価する。スイスは、cogema のインベントリーを採用。③については、ベルギーは二酸化炭素、メタン、窒素が発生することが評価されている。デンマークは微生物劣化に関する研究は未実施。スイスは、メタン、二酸化炭素が発生するが人工バリア材の破壊などに影響するガス圧にはならないと評価している。

3. 他機関の研究状況の概要

当方が発表し、聴講したセッション4の他機関の研究状況を報告する。(1)

1) ACCEPTABILITY OF BITUMEN WASTE FORMS FOR DISPOSAL
IN SWITZERLAND: CRITERIA ON THE LONG-TERM BEHAVIOUR
AND PRACTICAL IMPLICATIONS

M. Schweingruber, National Cooperative for the Disposal of Radioactive
Waste(Nagra),5430 Wettingen, Switerland

スイスにおける放射性廃棄物の処分場への受入基準の報告が行われた。この受入基準には、ビチューメン固化体も含まれる。スイスでのビチューメン固化体は、国内の原子力発電所から発生したものとフランスのコジュマ、ラ・ハーグの再処理工場にてスイスの使用済み燃料の再処理によって発生した返還ビチューメン固化体の2種類である。スイスの原子力発電所では、1980年からエクストルーダによるビチューメン固化処理が行われ、1983年以降は、樹脂と濃縮廃液を固化したビチューメン固化体の海洋投棄が検討されたが、1984年に海洋投棄が禁止されたが、その後もビチューメン固化処理の運転は継続され、ビチューメン固化体は貯蔵されている。

ビチューメン固化体を含む放射性廃棄物の処分場への受け入れ基準は、大きく4つの基準から構成されており、更に、各基準は詳細な基準が決められている。基準は以下の通りである。

①固化処理方法(6項目)、②廃棄物パッケージ(18項目)、③廃棄物組成(5項目)、④容器(3項目)。

2) APPLICATION OF THE PARALLEL-PLATE SQUEEZING-FLOW
TECHNIQUE FOR QUALITY CONTROL OF BITUMINIOUS SAMPLES

H.P.ZIMMERMANN, Paul Scherrer Institut (PSI), Switerland

ビチューメン固化処理工程において、ビチューメンの品質を管理することは、処分の観点から重要である。この報告は、ビチューメンの品質管理測定項目の内、重要となるビチューメンの粘性測定方法に関するものである。

ビチューメンのサンプル(厚さ4mm、直径20mm)を鋼製の治具で上下を挟みロードセルにてビチューメンサンプルに荷重を加え、ロードセル先端部の検出器にて圧力を測定することにより、ビチューメンの粘性を測定するものである。この方法により、従来の粘性測定方法であるリングアンドボール法で発生する治具の洗浄用に使用する有機溶媒の発生量が少なく、なお且つ、リングアンドボール法の測定温度より低温で測定ができるなどの利点を有するとしている。

3) LONG-TREM BEHAVIOUR OF BITUMINIZED WASTES

N.V. OJOVAN, Scientific and Industrial Association 'Radon', the 7-th

Rostovsky Lane 2/14, Moscow, RF

ロシアでは、1965年から蒸発濃縮廃液や沈殿物のスラッジの固化として、ピチューメン固化処理が行われている。本報告では、これらピチューメン固化体の処分（浅地層処分）に向けてのピチューメン固化体の長期安定性に関する評価試験である。

評価試験は、オープンサイト（敷地面積約 300m²）と浅地層処分サイト（敷地面積約 900m²）で行われている。オープンサイトでは、地上から 60cm の高さの場所に 52cm×52cm サイズのステンレス製のトレイ上にピチューメン固化体を設置し、トレイ内貯まる凝結水を回収し、ピチューメン固化体から浸出する化学成分や放射性物質濃度の分析を行い、暴露雰囲気でのピチューメン固化体の長期安定性評価を行っている。なお、試験条件は次の通りである。①平均温度:6.4℃、②湿度:12月 87%、5月 66%、③平均凝結水量:566mm/y。

また、浅地層処分サイトでは、地下 2~2.4m のローム層中に 52cm×52cm サイズのステンレス製のトレイ上に設置したピチューメン固化体を埋設し、トレイに流れ込む地下水を回収し、ピチューメン固化体から浸出する化学成分や放射性物質濃度の分析を行い、地中でのピチューメン固化体の長期安定性評価を行っている。なお、試験条件は次の通りである。①湿度:20~30%、②地層のバルク密度:2.1~2.3g/cm³、③透水係数:0.3~0.8cm/d、④地中温度 3~14℃。

以上の評価試験を行い、①時間における地下水中の放射性物質濃度変化、②ピチューメン固化体の浸出率の測定を行っている。現在までに得られた試験結果から、ピチューメン固化体は多重の人工バリアを用いることにより浅地層処分は十分安全であるとしている。

4) THE FINAL DISPOSAL OF BITUMINIZED RADIOACTIVE WASTE IN A DEEP CLAY FORMATION: A CRITICAL EVALUATION

E. VALCKE, Waste and Disposal Department, SCK · CEN, Boeretang 200, B-2400, Mol Belgium

ベルギーでは、原子力発電所や原子力研究機関などから発生する低中レベルの沈殿物やスラッジの固化処理として、ピチューメン固化処理を行っている。これらピチューメン固化体は将来、同国内の deep clay と呼ばれる地層中に最終処分される計画となっている。本報告は、ピチューメン固化体の処分に向けての評価試験と実施したピチューメン固化体から発生するガスに関する評価である。

試験は、ピチューメン固化体から発生するガスは、地下水の上昇を発生させ性能評価に与える影響が大きいため、ベルギー国内から発生したユーロピチューメン（ベルギーの再処理工場から発生したピチューメン固化体）の模擬ピチュ

ーメン固化体に α 線照射(11MGy)と $\beta\gamma$ 照射(0.1MGy)を行い、発生するガスの成分分析及び発生量を評価したものである。

放射線照射によってピチューメン固化体から発生する主要なガス成分は、水素ガスであることが分かった。水素ガス発生量は、 α 線照射(11MGy)では、 $3\text{m}^3/216\text{kg}\cdot\text{ピチューメン}$ 、 $\beta\gamma$ 照射(0.1MGy)では、 $0.01\text{m}^3/216\text{kg}\cdot\text{ピチューメン}$ となった。また、微生物によるガス発生の評価も行っており、嫌気性雰囲気での微生物によるピチューメン固化体の劣化により発生する主要なガスは二酸化炭素ガスとメタンガスであることが分かった。ガス発生量は、嫌気性雰囲気下では $0.3\sim 0.8\text{m}^3/1000\text{y}$ であり、大気雰囲気下では $808\text{m}^3/1000\text{y}$ であるとしており、嫌気性雰囲気下での微生物によるピチューメン固化体の微生物によるガス発生量は、非常に小さいと評価している。一方、ピチューメン固化体の α 線劣化液を用いたフルトウムとアメリカシウム溶解度測定を測定している。結果は、フルトウム溶解度: $1.2\times 10^{-7}\text{M}$ 、アメリカシウム溶解度: $1.2\times 10^{-7}\text{M}$ である。測定条件は次の通りである。①劣化液 pH:8.2~9.0、②劣化液を分画分子量 30000 でろ過、③劣化液に核種を添加した後は、90日養生。

5) HYGROSCOPIC MATERIALS IN BITUMINIZED WASTE: EXPERIMENTS AND MODELLING

K. BRODERSEN, Riso National Laboratory, 4000 Roskilde, Denmark

この報告は、Riso National Laboratoryの小規模のピチューメン固化処理設備で発生したイオン交換樹脂や可溶性物質である硝酸ナトリウムや硫酸分を含むピチューメン固化体の基礎的な試験として実施したもので、可溶性で吸湿性の硝酸ナトリウムや硫酸ナトリウムの挙動に関する試験とモデリングに関するものである。

6) LONG-TERM BEHAVIOUR OF BITUMINIZED WASTE

B. SIMONDI-TEISSEIRE, CEA/DCC/DESD/SEP/LCCM- C.E Cadarache-13108 Saint-Paul Lez Durance

フランスにおけるピチューメン固化体は、使用済み燃料の再処理に伴って発生したLMA(低中レベル廃棄物)の液体廃棄物を固化したものである。マルクルの再処理工場においては、1966年から発生した約6000本と1989年からラ・アグ再処理工場から発生した約10000本のピチューメン固化体が存在している。

これらピチューメン固化体の処分については、地層処分を計画している。フランスのピチューメン固化体の処分研究は、劣化によって発生するガスに関するものであり、このガスは処分場に入り込む地下水の上昇現象を発生させ、性能評価に大きな影響を与えることが考えられる。このため、ピチューメンに対して、

①放射線劣化（ α 線、 β γ 線による照射）によるガス評価、②中間貯蔵中におけるガスの評価、③地層処分環境下での評価が行われている。結果として、①放射線劣化によりピチューメン固化体からは、水素ガスが発生する。この発生量は、ピチューメン量と照射線量に依存するので推定が可能である。②中間貯蔵中のガス発生量は β γ 線照射の場合、水素ガス発生量は $33 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ピチューメン Gy}^{-1}$ 、 α 線照射の場合、水素ガス発生量は $2 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ピチューメン Gy}^{-1}$ 、③ピチューメン固化体の水の拡散係数は、 $2 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ と非常に小さい。ピチューメン固化体中に含まれる硝酸ナトリウムが完全に溶解するまでの必要時間は、約 2×10^5 年と評価している。また、微生物の劣化によりピチューメン固化体の約1割が失われるとしている。

7) LEACHING TEST OF BITUMINIZED WASTES UNDER GEOLOGICAL CONDITIONS

M. FUJISOU, JGC Corporation JAPAN

この報告は、日本に返還される返還ピチューメン固化体の評価試験である。試験は、返還ピチューメン固化体の模擬ピチューメン固化体を用いて、大気雰囲気下と低酸素雰囲気下で 60°C と 90°C にセットした恒温槽にピチューメン固化体とイオン交換水及びセメント水溶液を容器に入れ、3、6、10、15月間浸漬させた。各浸漬期間毎に容器を取り出し、浸出液中の全有機炭素量、ナトリウムイオン、硝酸イオンを測定。結果として、浸出温度の違いによる全有機炭素量、有機成分の浸出挙動は違いが認められたが、雰囲気の違いによる全有機炭素量などの違いは認められなかった。ピチューメン固化体から浸出する可溶性有機成分は、ギ酸、酢酸、シュウ酸であった。また、ナトリウムイオンの分析結果から、ピチューメン固化体中の硝酸ナトリウムの約90%が浸出するまでの期間としては、5000年から7000年と推定した。

4. 所感

TRU 廃棄物のピチューメン固化体を有する日本（返還ピチューメン固化体も含む）及びベルギー、フランスにおけるピチューメン固化体の処分に向けての研究は、現在のところピチューメン固化体から発生する有機物と TRU 核種との錯形成による溶解度の上昇問題や処分期間中におけるピチューメン固化体の劣化に伴って発生するガスによる地下水流速の上昇問題などに着目した研究が行われている。また、スイスでは、ピチューメン固化体が処分する際に求められる固化体の品質保証項目が検討されている。いづれにしても、日本を含め各国とも TRU 廃棄物のピチューメン固化体の処分研究は今後とも継続されるものと考えられる。

特に、日本においては、サイクル機構が有する約 30000 本のビチューメン固化体やフランスから返還されるビチューメン固化体の処分が社会的に注目されることになる。今後は、スイスのような TRU 廃棄物（ビチューメン固化体を含む）のソフト的な品質保証の検討が重要になると考えられるが、特にベルギー、フランス、スイスなどは日本と同様の TRU 廃棄物のビチューメン固化体の処分を実施する国となるため、これら国における研究成果の情報交換をより活発に行なう必要の意義を今回のワークショップに参加して感じるとともに、今後の研究に反映していきたいと考える。

5. 参考文献

- (1) Belgoprocess, Nuclear Research Institute Rez.: Radwaste Bituminization 99, International Workshop on the Safety and Performance Evaluation of Bituminization Processes for Radioactive Waste, Radwaste,(1999)

II. 発表資料

以下に、発表予稿及び発表 OHP を示す。

INFLUENCE OF CHEMICAL AND RADIOLYTIC DEGRADATION OF BITUMEN ON DISPOSAL

Akio KAGAWA, Masahiro FUKUMOTO, Kazuhiro KAWAMURA
Japan Nuclear Cycle Development Institute(JNC)
Tokai-works, 4-33, Muramatu, Tokai-mura, Naka-gum, Ibaraki,319-1194 JAPAN

Bitumen has been employed as a matrix for low-level radioactive liquid waste in Japan and other countries. Originally, bituminization was adopted for the sea dumping, but currently under ground disposal is considered to bituminized wastes. Under disposal condition, chemical, radiolytic and microorganic degradation may affect the performance of bituminized wastes for long term. One of the possible issues is that the degradation products of bituminized wastes could increase radionuclide solubility by forming complex.

In this research, chemical and radiolytic degradation tests were performed. The chemical degradation tests using bitumen with various leaching solution at 363K in the thermostatic oven under aerobic condition and reducing condition were performed. Eh of solution of reducing condition was kept from -200 to -300mV(SHE) in argon glove box below 1ppm oxygen. The radiolytic degradation tests of bitumen were carried out under condition of absorbed dose of bitumen 1MGy and 10MGy by ^{60}Co γ -ray. In the experiment bitumen has been soaked in water.

TOC concentration showed 1200mg-C/dm^3 after leaching period of three years on chemical degradation tests in aerobic condition. However, TOC concentration showed about 6.5mg-C/dm^3 after leaching period of 50days on chemical degradation tests in reducing condition. The concentration of TOC in radiolytic degradation tests showed increasing trend in proportion to absorbed dose. TOC was 5mg-C/dm^3 in 1MGy case and about 10mg-C/dm^3 in 10MGy case. This means the radiolytic degradation of bitumen was not significant.

The dominant degradation of bitumen is considered to be oxidation decomposition by oxygen. The main soluble organic components of chemical degradation of bitumen were formic acid and acetic acid. But, the main soluble organic components of radiolytic degradation of bitumen were oxalic acid. If the disposal condition of bituminized wastes in repository is reducing condition, chemical degradation could be very limited and also radiolytic degradation influence could be limited.

1. EXPERIMENTAL

The commercial bitumen of blowing type was used in the tests. In the case of chemical degradation of bitumen under aerobic condition, bitumen has been contacted with water, calcium hydroxide solution, sodium nitrate solution or sodium hydroxide solution at 363K up to three years. On the other hand, in the case of reducing condition, bitumen has been contacted with water, calcium Hydroxide solution or sodium nitrate solution at 363K for the end of up to 50days. Furthermore, the leachant was 0.07M calcium hydroxide solution(excessive calcium hydroxide was precipitated) as a simulation of cement equilibrium water, because cementitious materials seems to be used in deep under ground facility of TRU waste in the future. 0.1M sodium nitrate solution was a simulation of ground water, because sodium nitrate in bituminized wastes seems to be leached. Reducing condition tests were carried out at room temperature in re-circulating argon atmosphere glove box controlled under 1ppm oxygen concentration. Eh control of leachate was done under reducing condition by using iron-powder. The ion exchanged distilled water was purged with argon in the same glove box before the tests. The chemical degradation tests of bitumen were carried out at 363K under aerobic condition or reducing condition.

The radiolytic degradation tests of bitumen were carried out up to 1MGy and 10MGy absorbed dose of bitumen by ^{60}Co γ -ray. 10MGy was almost the same absorbed dose of bituminized wastes for a million years, and 1MGy was 1/10 of 10MGy for evaluation of difference between 1MGy and 10MGy.

Analysis of degradation materials of bitumen was done to each chemical degraded leachates and irradiated leachates after filtration through a 0.45 μm filter (Advantec Disposable Syringe Filter Unit) to remove particulate materials for Total Organic Carbon (TOC) analysis. Ion Chromatography(IC), Gas Chromatography Mass Spectrometry – Selected Ion Monitoring (GC/MS-SIM), and Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS) were used for qualitative and quantitative analysis focused on carboxylic acid as ligand with radionuclides. Furthermore, qualitative and quantitative analysis of high molecular carboxylic acid of samples by GC/MS were carried out after methylation for derivative. And, molecular weight distribution of soluble organic components were measured by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry (FABMS) and Direct Insertion – Chemical Ionization Mass Spectrometry (DI-CIMS).

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1 CHEMICAL DEGRADATION

The concentrations of Total Organic Carbon in the leachates of chemical degradation tests under aerobic condition or reducing condition were measured after filtration through 0.45 μm filter. In the case of aerobic condition, there is an increasing trend of TOC concentration in leachate. TOC concentration was about 600 to 1200mg-C/dm³ in the leaching period of three years. However, in the case of reducing condition, a trend of not increasing TOC concentration in each leachate was

below 6mg-C/dm^3 in leaching period of 50days. This means degradation of bitumen was not caused in reducing condition. The above mentioned results of TOC shows that the most important thing on degradation of bitumen is the effect of oxidation decomposition by oxygen.

The analysis of soluble organic components was carried out, which is focused on carboxylic acids (such as formic acid, acetic acid and oxalic acid) as organic ligands of complex. The concentration of the formic acid and the acetic acid in aerobic condition had an increasing trend in leaching period as the same as that of TOC concentration of aerobic condition. The concentration were about 500 to 1500 mg/dm^3 and about 350 to 500 mg/dm^3 respectively for three years leaching period. And the concentration of the formic acid and the acetic acid in under reducing condition was the same trend as the concentration of TOC under reducing condition. The formic acid and acetic acid were not remarkably changed in leaching period. The concentration of the formic acid and acetic acid were about 3mg/dm^3 and about 1mg/dm^3 , respectively. The high molecular weight (molecular weight from 100 to 500) except for formic acid and acetic acid (low molecular weight) were measured in aerobic condition (bitumen + ion exchange distilled water, leaching period for three years) and reducing condition (bitumen + water + iron powder, leaching period for 50days). In the case of aerobic condition, polyhydric carboxylic acids of mono to penta were generated and maximum concentration was about 10mg/kg . In the case of reducing condition, polyhydric carboxylic acids were not generated but only mono carboxylic acid was detected. It's concentration was very low ($10\text{ }\mu\text{g/kg}$ level). The molecular weight distribution of soluble organic components were measured in aerobic condition (bitumen + ion exchange distilled water, leaching period for three years) and reducing condition (bitumen + water + iron powder, leaching period for 50days) as chemical degradation tests of bitumen. In the case of aerobic condition and reducing condition, molecular weight distribution of soluble organic components was confirmed to be below 300.

2.2 RADIOLYTIC DEGRADATION

The TOC concentration of radiolytic degradation tests showed an increasing trend corresponding to increase of absorbed dose. The TOC concentration was maximum 15 mg-C/dm^3 . And so, the radiolytic degradation of bitumen was not remarkable. The formic acid and acetic acid were not detected but the oxalic acid was detected to be about 10mg/dm^3 . The high molecular weight components (molecular weight about 100 to 500) except for the formic acid, acetic acid and oxalic acid of low molecular weight were measured in radiolytic degradation tests (bitumen + ion exchange distilled water, 10MGy). Regarding to radiolytic degradation, mono carboxylic acids of high molecular weight (maximum carbon No. is 24) are detected and concentration was about $10\sim 100\text{ }\mu\text{g/kg}$ level. The result of molecular weight distribution of organic components was confirmed to be below 600 (bitumen + ion exchange distilled water, 10MGy). The concentration of TOC, acetic acid and so on of aerobic condition were very high compared to that of reducing condition and radiolytic condition. Therefore,

the dominant degradation of bitumen is supposed to be oxidation decomposition by oxygen.

3. CONCLUSIONS

- (1) Dominant degradation of bitumen is considered to be oxidation decomposition by oxygen.
- (2) Main soluble organic components of chemical degradation of bitumen are formic acid and acetic acid.
- (3) In the case of radiolytic degradation, main soluble organic components is oxalic acid.
- (4) Soluble organic components in aerobic condition seem to be higher concentration than in reducing condition and radiolytic condition.
- (5) Radiolytic degradation of bitumen seems to have a small effect compared to chemical degradation.
- (6) Molecular weights of soluble organic components of chemical and radiolytic degradation are below 300 and 600, respectively.
- (7) Disposal condition of TRU wastes (for example, bituminized waste) is expected to be reducing condition, therefore chemical degradation could be very limited and also radiolytic degradation influence could be limited.

After this, long – term chemical degradation test of reducing condition and radiolytic degradation test with sodium nitrate solution are planned for further evaluation of degradation of bitumen.

Influence of Chemical and Radiolytic Degradation
of Bitumen on Disposal

International Workshop on the
Safety and Performance Evaluation of Bituminization Processes
for Radioactive Wastes

Thursday July 1st 1999

Japan Nuclear Cycle Development Institute(JNC)
Tokai Works

Akio KAGAWA, Masahiro FUKUMOTO, Kazuhiro KWAMURA

Introduction

- Bitumen has been employed as a matrix for conditioning low-level radioactive liquid waste in Japan and other countries.
 - Originally bituminization was adopted for the sea dumping, but currently under ground disposal is considered for bituminized wastes.
 - 1) Chemical, 2) radiolytic and 3) microorganic degradation may affect the long-term performance of disposal for bituminized wastes .
 - One of the possible issues is that the degradation products of bituminized wastes may increase radionuclide solubility by complexation.
 - To estimate the possibility of these influence by complexers, it is effective to make clear the amount and kind of organic ligand from bitumen.
 - In this research 1) chemical and 2) radiolytic degradation studies were performed.
- Items of evaluation
- (1) Evaluation of degradation of bitumen under aerobic and reducing condition as chemical degradation.
 - (2) Evaluation of degradation of bitumen under radiolytic degradation.

Items of measurement

- 1) TOC (Total Organic Carbon) in leachate
- 2) Soluble organic components in leachate
 - *Low molecular carboxylic acids, such as formic acid, acetic acid and oxalic acid
 - *High molecular carboxylic acids
- 3) Molecular weight distribution of soluble organic components in leachate

Methodology

- Degradated leachates were filtered through a 0.45 μ m filter (Advantec disposable syringe filter unit, cellulose acetate)
- TOC was analysed by TOC meter
- Low molecular carboxylic acids were analysed by IC, GC/MS-SIM
- Hight molecular carboxylic acids were analysed by GC/MS with methylation
- Molecular weight distribution of soluble organic components was analysed by FABMS and DI-CIMS

TOC meter : Total Organic Carbon Meter

GC/MS-SIM: Gas Chromatography Mass Spectrometry-Selected Ion Monitoring

FABMS: Fast Atom Bombardement Mass Spectrometry

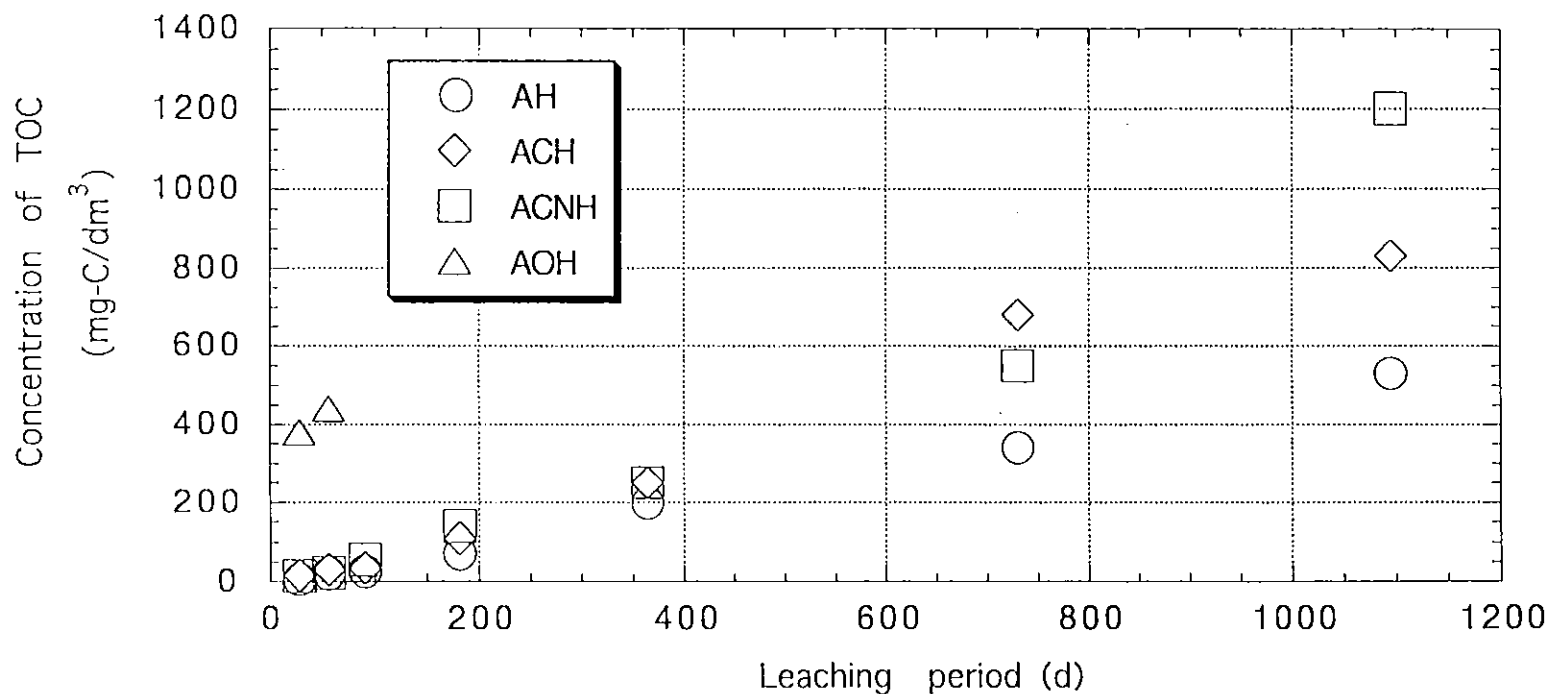
DI-CIMS: Direct Insertion - Chemical Ionization Mass Spectrometry

Chemical degradation tests of bitumen in aerobic and reducing conditions.

Condition of chemical degradation test of bitumen

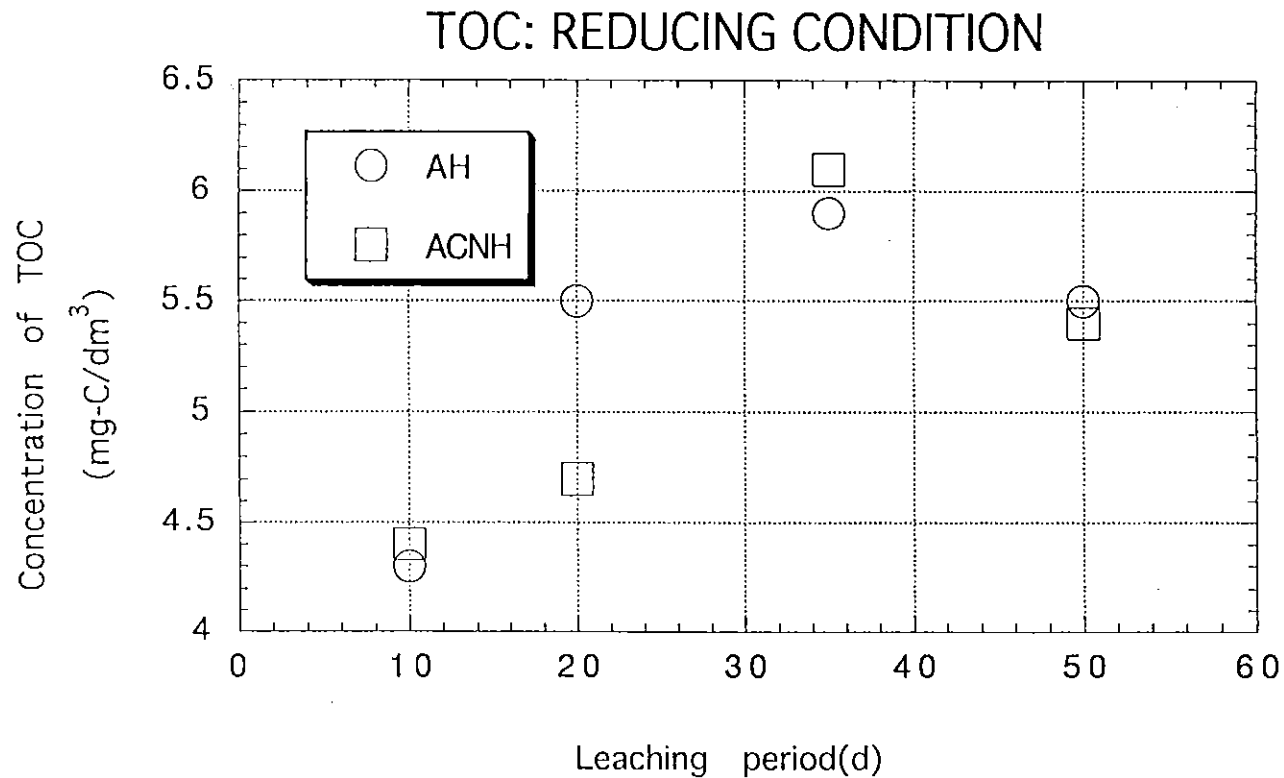
Ambient	aerobic condition	reducing condition
Atmosphere	Ambient air	< 1ppm oxygen (in argon glove box) Eh of leachates : -200~-300mV(SHE)
Bitumen	Blown bitumen	
Ratio of solid - liquid (g/cm ³)	Bitumen (about 1) : leachant (about 10)	
Leaching container	ethyl fluoride - purphloroalkyl vinyl ether copolymer (PFA) ,V=180cm ³	
Leaching temperature	363K (thermostatic oven)	363K(thermostatic oven in an argon atmosphere glove box)
Leaching period	3y	50d
Leaching conditions	<u>AH</u> : 10 g bitumen + 100cm ³ ion exchanged distilled water <u>ACH</u> : 10 g bitumen + 100cm ³ <u>0.07M Ca(OH)₂ solution</u>	<u>AH</u> : 10 g bitumen + 100cm ³ deairing water +10 g iron powder <u>ACNH</u> : 10 g bitumen + 100cm ³ <u>0.07M Ca(OH)₂ solution</u> <u>+0.1M NaNO₃ solution</u> + 10 g iron powder
	<u>ACNH</u> : 10 g bitumen + 100cm ³ <u>0.07M Ca(OH)₂ solution</u> <u>+0.1M NaNO₃ solution</u>	
	<u>AOH</u> : 10 g bitumen + 100cm ³ 10M NaOH solution	

TOC: AEROBIC CONDITION



Concentration of TOC of chemical degradation test of bitumen under aerobic condition (analyzed by TOC meter)

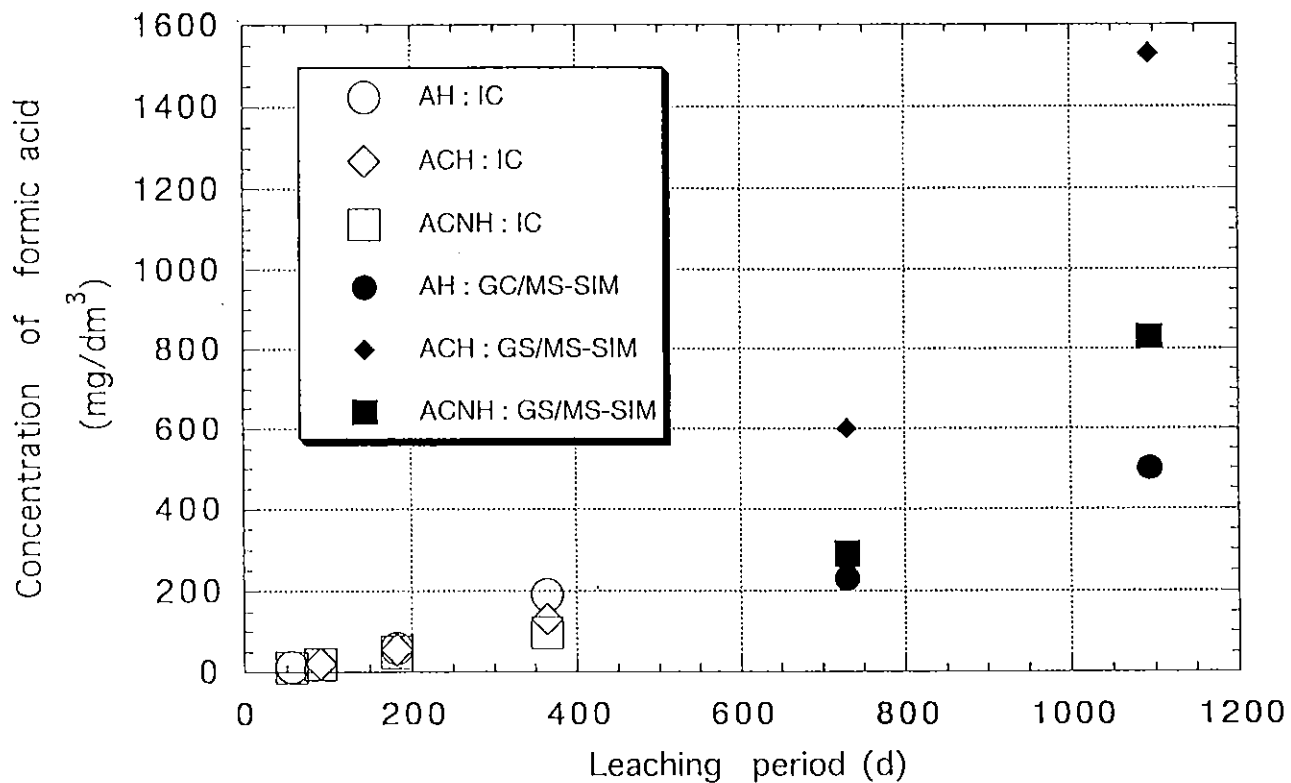
AH :10g bitumen+100cm³ ion exchanged distilled water
 ACH :10g bitumen+100cm³ 0.07M Ca(OH)₂ solution
 ACNH :10g bitumen+100cm³ (0.07M Ca(OH)₂+0.1M NaNO₃) solution
 AOH :10g bitumen+100cm³ 10M NaOH solution



Concentration of TOC of chemical degradation test of bitumen under reducing condition.
(analyzed by TOC meter)

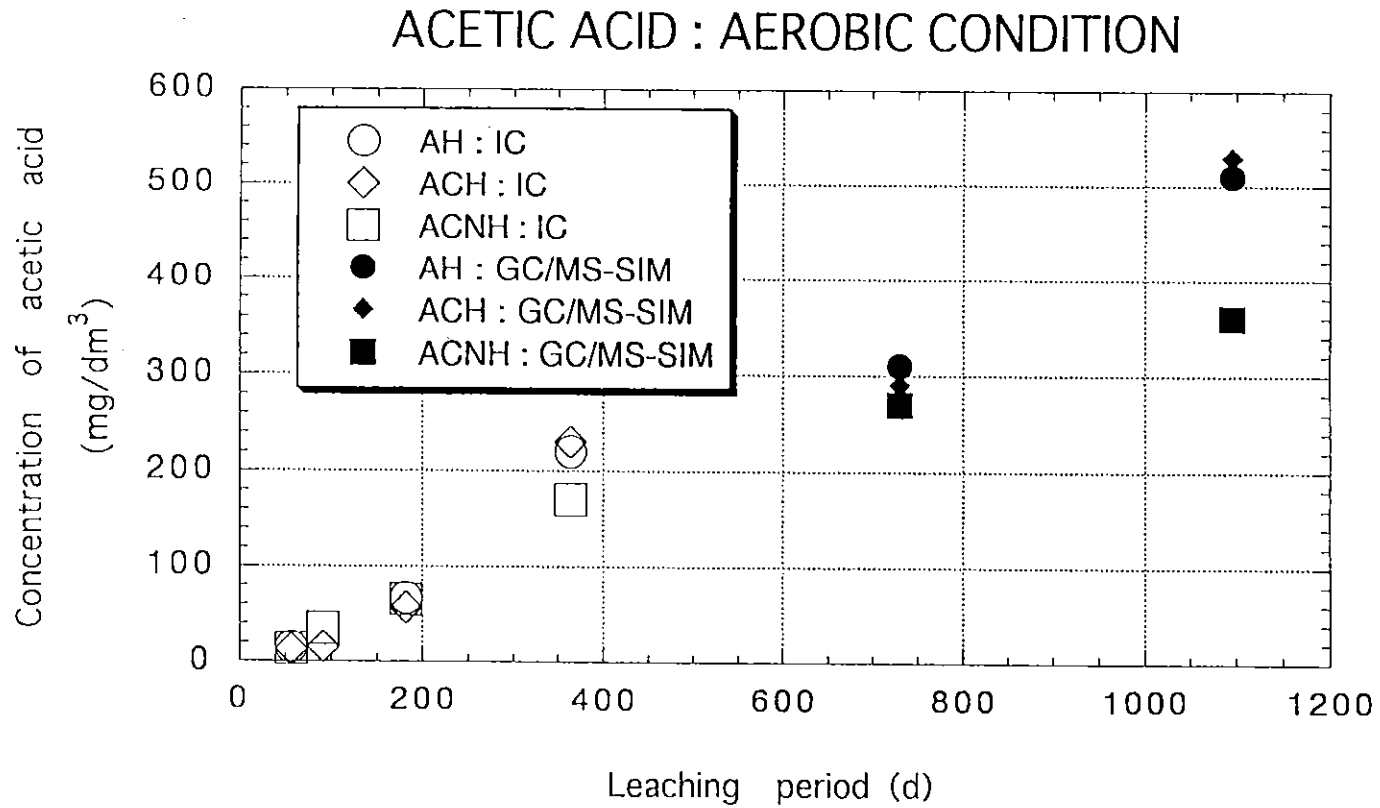
AH : 10g bitumen + 100cm³ deairing water + 10g iron powder
ACNH : 10g bitumen + 100cm³ 0.07M Ca(OH)₂ / 0.1M NaNO₃ solution
+ 10g iron powder

FORMIC ACID: AEROBIC CONDITION



Concentration of formic acid of chemical degradation test of bitumen under aerobic condition. (analyzed by IC or GC/MS-SIM)

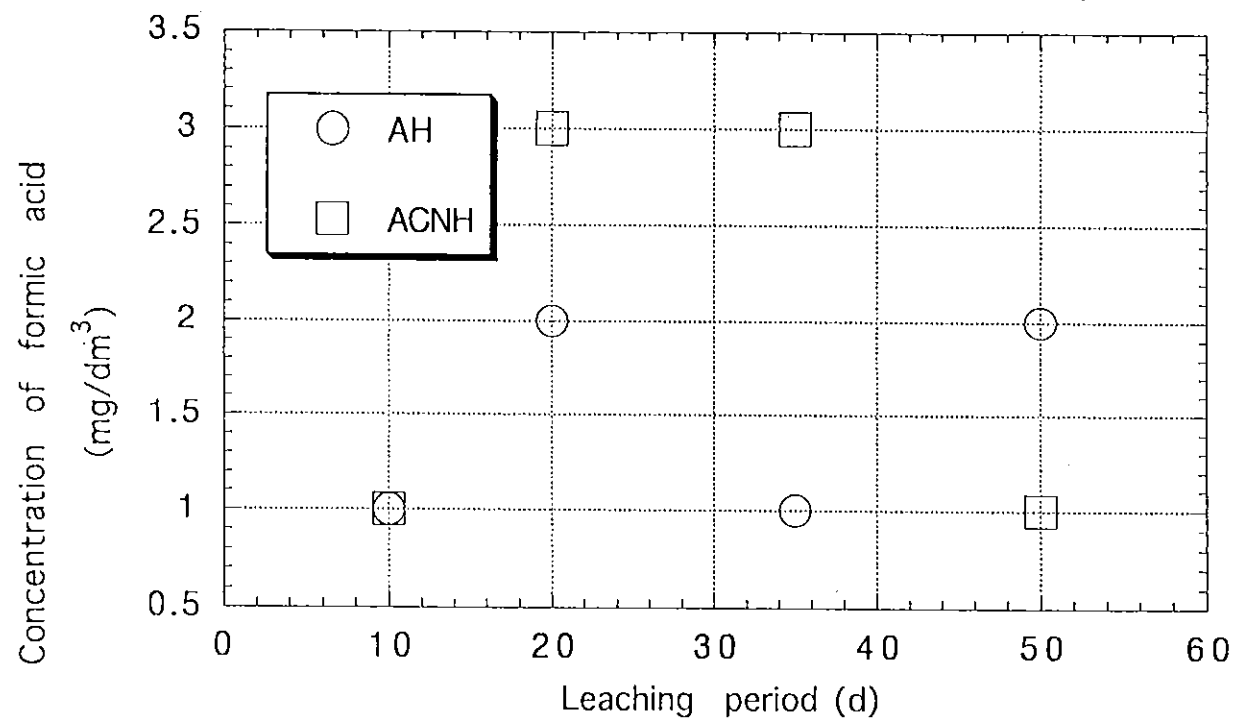
AH : 10g bitumen + 100cm³ ion exchanged distilled water
ACH : 10g bitumen + 100cm³ 0.07M Ca(OH)₂ solution
ACNH : 10g bitumen + 100cm³ 0.07M Ca(OH)₂ solution/0.1M NaNO₃ solution



Concentration of acetic acid of chemical degradation test of bitumen under aerobic condition. (analyzed by IC and GC/MS-SIM)

AH : 10g bitumen + 100cm³ ion exchange distilled water
ACH : 10g bitumen + 100cm³ 0.07Ca(OH)₂ solution
ACNH : 10g bitumen + 100cm³ 0.07M Ca(OH)₂ solution/ 0.1M NaNO₃ solution

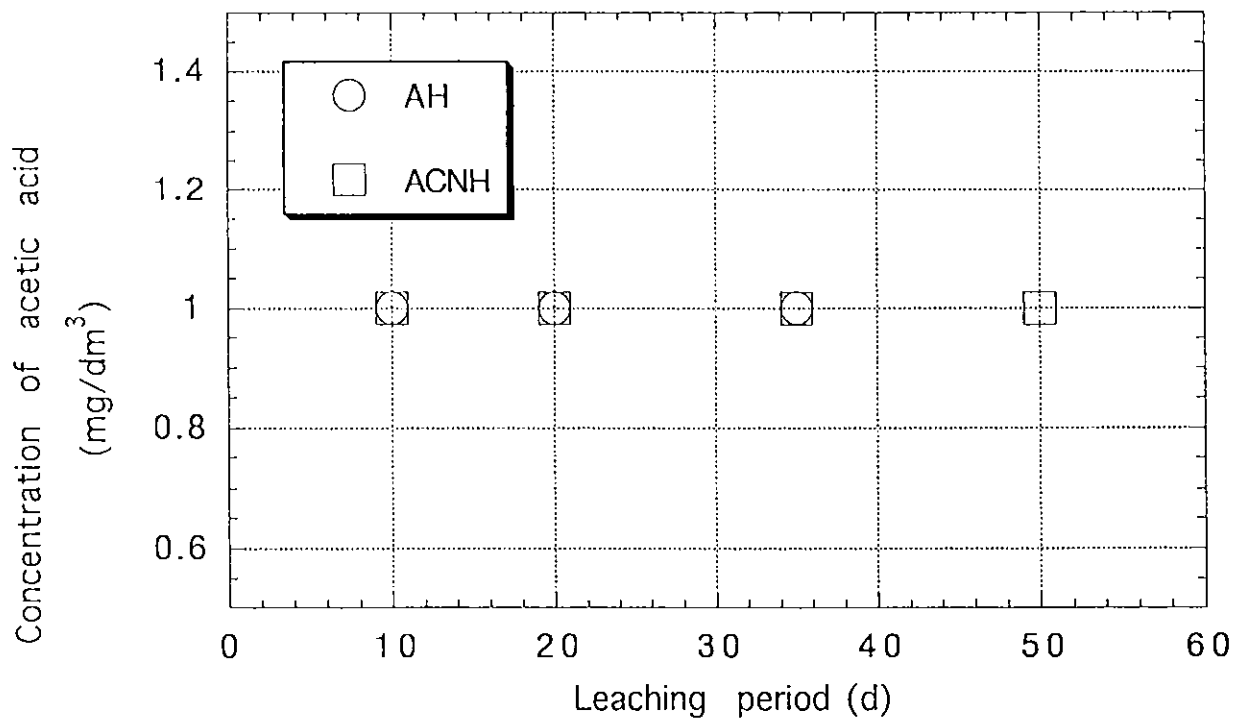
FORMIC ACID : REDUCING CONDITION



Concentration of formic acid of chemical degradation test of bitumen under reducing condition. (analyzed by GC/MS-SIM)

AH :10g bitumen +100cm³ deairing water+10g iron powder
 ACNH :10g bitumen +100cm³ 0.07M Ca(OH)₂ solution / 0.1M NaNO₃ solution
 +10g iron powder

ACETIC ACID : REDUCING CONDITION



Concentration of acetic acid of chemical degradation test of bitumen under reducing condition. (analyzed by GC/MS-SIM)

AH : 10g bitumen+100cm³ deairing water +10g iron powder

ACNH : 10g bitumen +100cm³ 0.07M Ca(OH)₂ solution / 0.1M NaNO₃ solution
+10g iron powder

GC/MS qualitative and quantitative analysis of soluble organic components (carboxylic acid) of chemical degradation test of bitumen under aerobic condition.

(AH:bitumen + ion exchanged distilled water, leaching period :3y)

components	concentration
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{C}_2\text{H}_4\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	2.1
$\text{HO}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{C}_2\text{H}_4\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	9.5
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{C}_3\text{H}_6\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	0.81
$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{C}_2\text{H}_4\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	0.53
$\text{HO}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{HCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	0.6
$\text{HO}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{C}_3\text{H}_6\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	2.1
$\text{HO}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\overset{\text{OCH}_3}{\text{C}}\text{HCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	0.55
$\text{HO}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{C}_4\text{H}_8\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	1.9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-(COOH)}_2$	0.75
$\text{HO}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{C}_2\text{H}_4\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{C}_2\text{H}_4\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	2.3
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(COOH)}_2$	1.3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-(COOH)}_3$	3.1
$\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-(COOH)}_3$	0.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-(COOH)}_4$	2.7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-(COOH)}_5$	1.2

(mg/kg)

GC/MS samples were derivated for methylation.

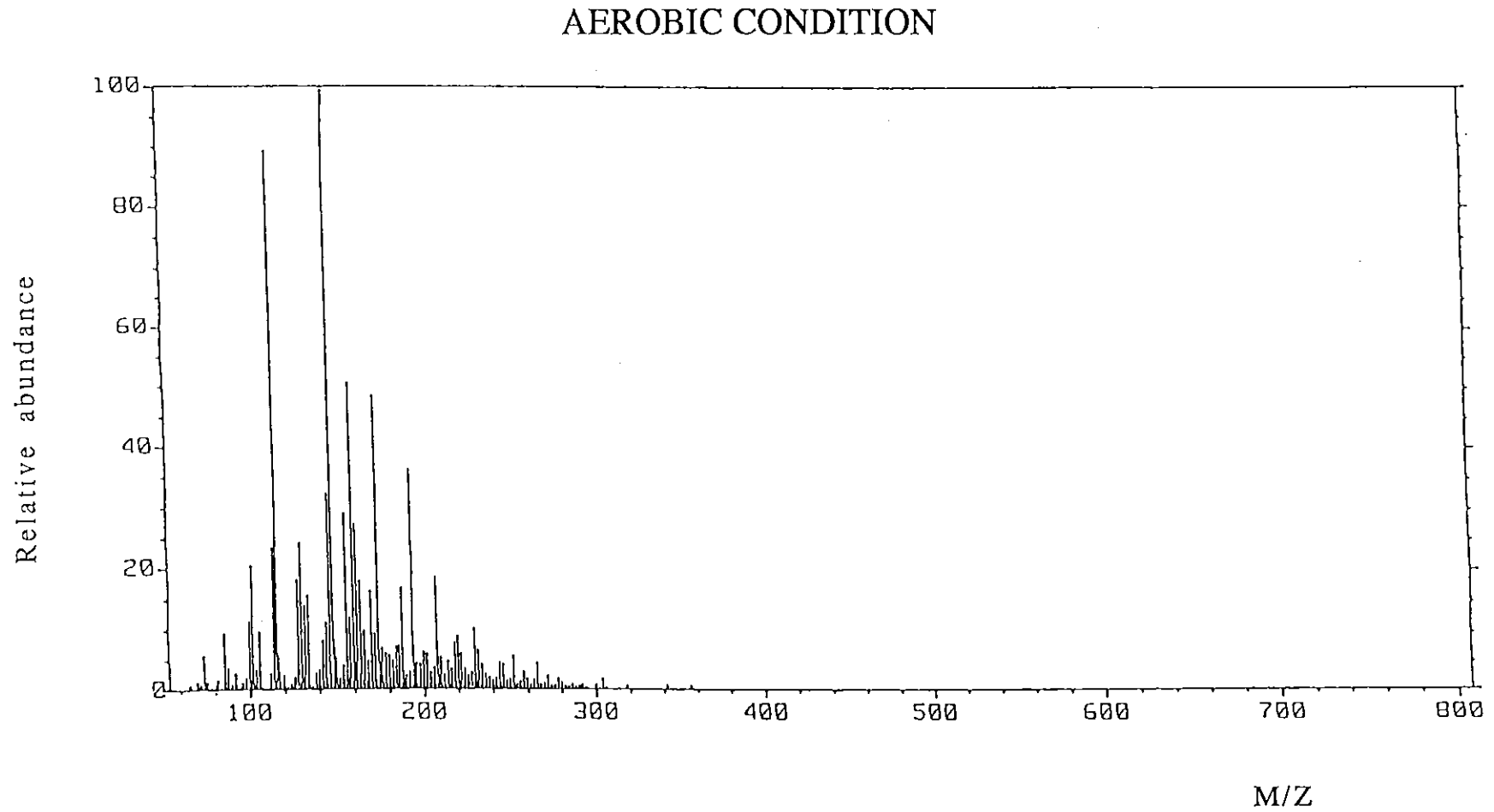
GC/MS qualitative and quantitative analysis of soluble organic components (carboxylic acid) of chemical degradation test of bitumen under reducing condition.

(AH: bitumen + deairing water + iron powder, leaching period : 50d)

components	concentration
$C_{13}H_{27}COOH$	< 0.01
$C_{15}H_{31}COOH$	0.03
$C_{17}H_{35}COOH$	0.03

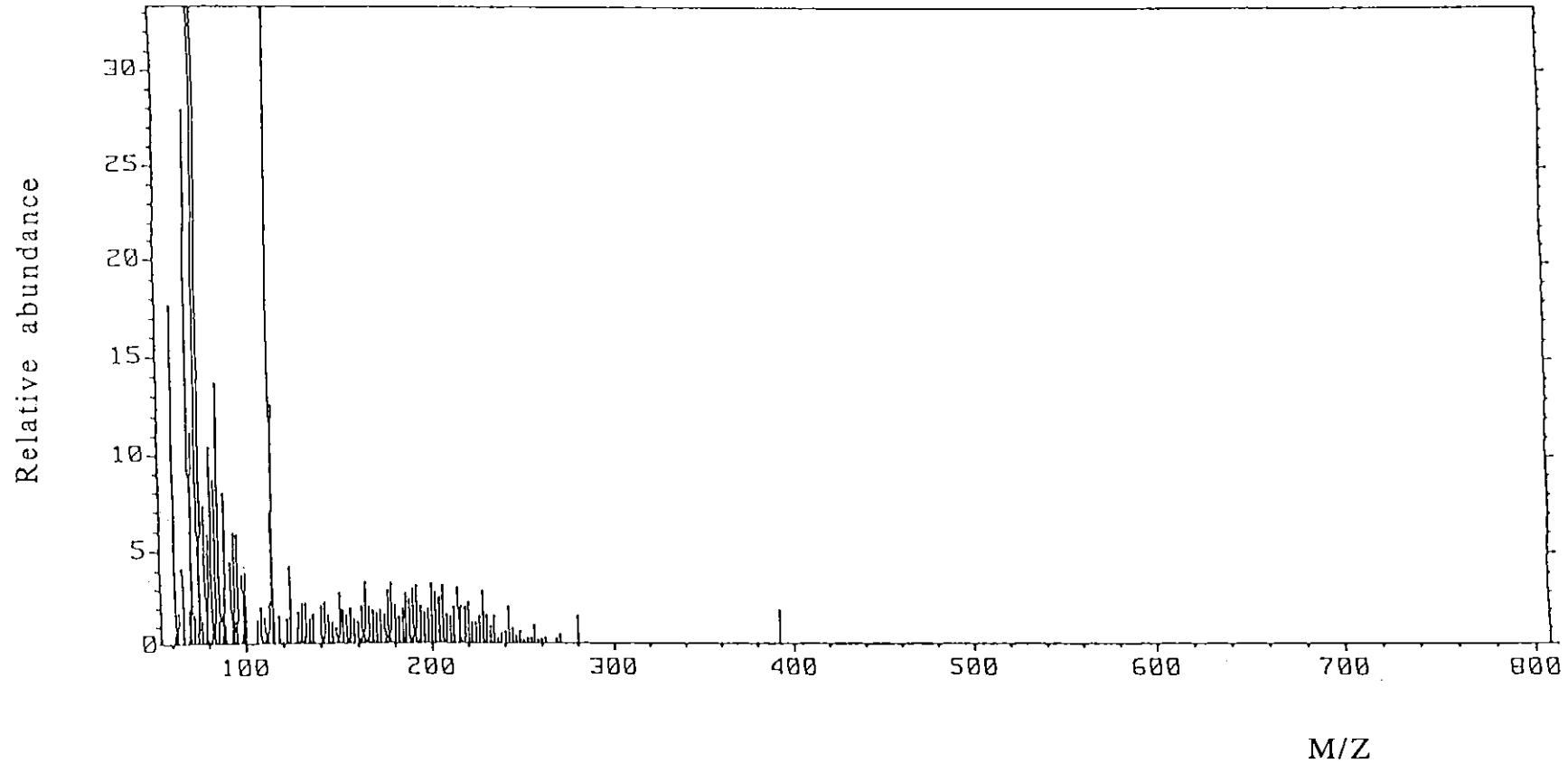
(mg/kg)

GC/MS samples were derivated for methylation.



Molecular weight distribution of soluble organic components in chemical degradation test of bitumen under aerobic condition.
(AH:bitumen + ion exchanged distilled water, leaching period : 3y)

REDUCING CONDITION



Molecular weight distribution of soluble organic components of chemical degradation test of bitumen under reducing condition.
(AH:bitumen + deairing water + iron powder, leaching period : 50d)

Soluble organic components per 1g of bitumen
under chemical degradation test of bitumen.

JNC TN8200 2000-001

Chemical degradation products of bitumen

	<u>aerobic condition</u> (leaching period : <u>3y</u>)	<u>reducing condition</u> (leaching period : <u>50d</u>)
TOC	12000 μ g-C/g-bitumen	60 μ g-C/g-bitumen
Acetic acid	5300 μ g/g-bitumen	10 μ g/g-bitumen
Formic acid	15300 μ g/g-bitumen	30 μ g/g-bitumen
High molecular weight organic components (carboxylic acid)	95 μ g/g-bitumen	0.3 μ g/g-bitumen

These values are maximum.

Radiolytic degradation tests of bitumen

Condition of radiolytic degradation test of bitumen

Irradiation source	^{60}Co γ -ray
Bitumen	Blown bitumen
Ratio of solid - liquid (g/cm ³)	Bitumen (about 1) : leachant (about 20)
Temperature of irradiation	Room temperature
Samples of irradiation	50g bitumen + 1000cm ³ ion exchanged distilled water
Container	Glass bottle
Absorbed	1MGy (10.65KGy /h \times 94.79h) <u>10MGy</u> (10.61KGy /h \times 951.48h) (10MGy is almost all the same absorbed dose of bitumen of solidified waste for a million years)
Irradiation time	94.79h (1MGy) , 951.48h (10MGy)
Exposure rate	10.65kGy /h (1MGy), 10.61kGy /h (10MGy)

Concentration of TOC of radiolytic degradation test of bitumen.
(analyzed by TOC meter)

Absorbed dose	TOC (mg-C / dm ³)
1MGy	4.8
10MGy	15.0

Concentration of HCOOH, CH₃COOH and C₂H₂O₄ of radiolytic degradation test of bitumen. (analyzed by I C)

Absorbed dose	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₂ O ₄
1MGy	ND	ND	ND
10MGy	ND	ND	9.6
Detection limit :	HCOOH , C ₂ H ₂ O ₄	CH ₃ COOH	<10mg / dm ³ <0.1mg /dm ³

(mg / dm³)

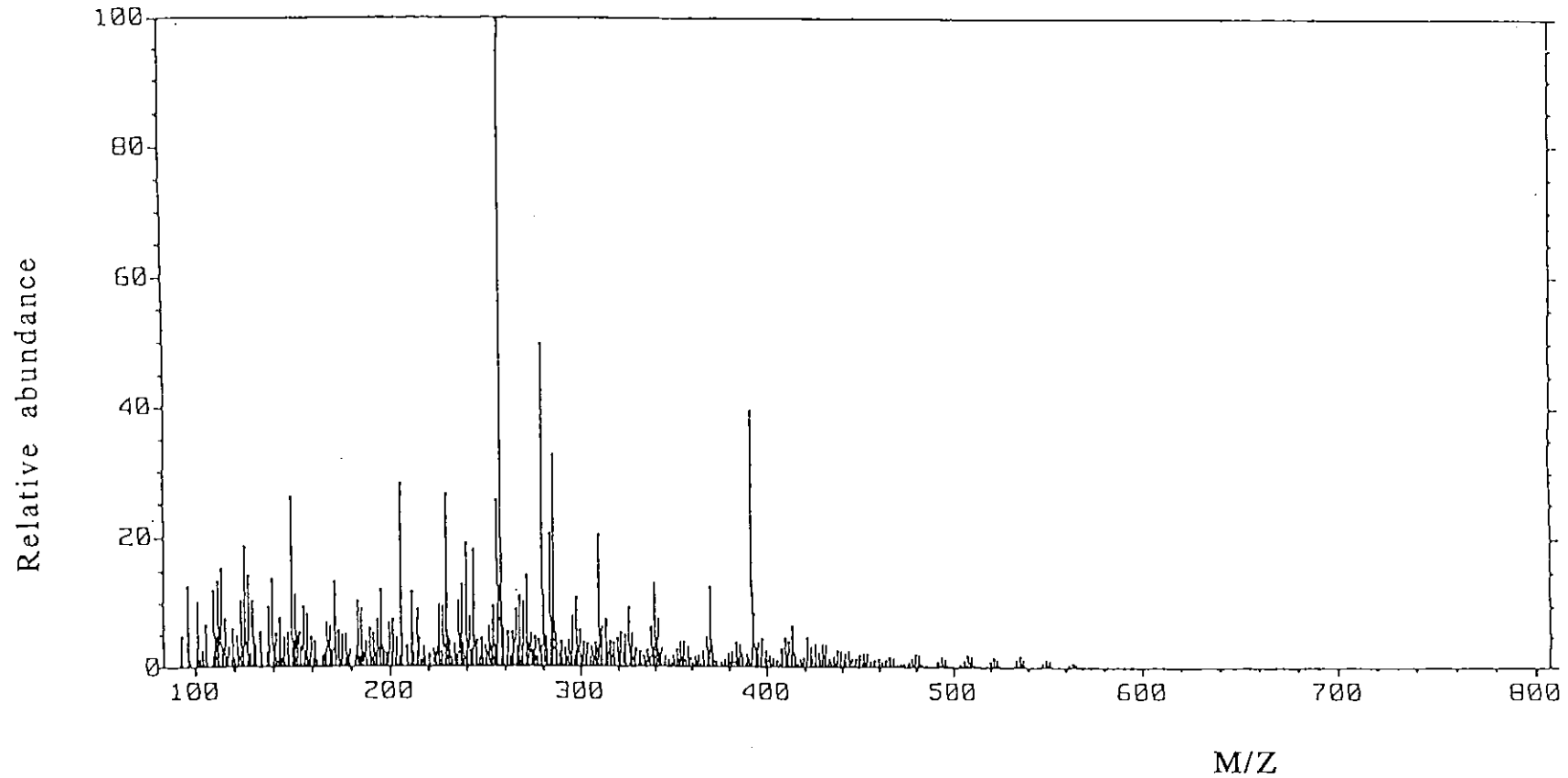
GC/MS qualitative and quantitative analysis of soluble organic components (carboxylic acid) under radiolytic degradation test of bitumen (bitumen + ion exchanged distilled water, 10MGy)

components	concentration (mg / kg)
C ₁₃ H ₂₇ COOH	0.01
C ₁₄ H ₂₉ COOH	0.01
$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$	ND
C ₁₅ H ₃₁ COOH	0.12
C ₁₆ H ₃₃ COOH	ND
C ₁₇ H ₃₃ COOH	0.02
C ₁₇ H ₃₅ COOH	0.04
C ₁₉ H ₃₉ COOH	0.01
C ₂₁ H ₄₃ COOH	0.01
C ₂₃ H ₄₇ COOH	ND
C ₂₄ H ₄₉ COOH	0.04

Detection limit : <0.01mg / kg

GC/MS samples were derivated for methylation

RADIOLYTIC DEGRADATION



Molecular weight distribution of soluble organic components of radiolytic degradation test of bitumen.

(bitumen + ion exchanged distilled water, 10MGy)

Soluble organic components per 1g of bitumen
under radiolytic degradation test of bitumen.

Radiolytic degradation product of bitumen (aerobic condition)

	1MGy	10MGy
TOC	0.1 μ g-C/g-bitumen	0.3 μ g-C/g-bitumen
Oxalic acid	2E-3 μ g/g-bitumen	0.2 μ g/g-bitumen
Formic acid	<0.2 μ g/g-bitumen	<0.2 μ g/g-bitumen
Acetic acid	<0.2 μ g/g-bitumen	<0.2 μ g/g-bitumen
High molecular organic components (carboxylic acid)	—————	2.4E-3 μ g/g-bitumen

Conclusions

- 1) Dominant chemical degradation of bitumen is considered to be decomposition by oxygen. Main soluble organic components of chemical degradation of bitumen are formic acid and acetic acid.
- 2) Radiolytic degradation of bitumen seems to be lower than chemical degradation from the TOC result. Main soluble organic components is oxalic acid.
- 3) Condition of repository is expected to be reducing condition, so chemical degradation could be limited. And radiolytic degradation could be limited. Soluble organic components seems to have a small effect on the performance of repository.

Ⅲ. 他機関訪問概要

本ワークショップ終了後、以下の施設を訪問したので、その概要を記す。

1. チェコ、Dukovany (原子力発電所及びピチューメン固化処理プラント)

訪問年月日：1999年7月2日

本ワークショップ参加者の約70名が、チェコ、Dukovany 施設を訪問した。最初に加圧水型の原子力発電所を見学した。このプラントは、1985年から1987年に運転が開始された。プラントには、4基の加圧水型の原子炉が設置されており、各原子炉の発電量は440Mweであり、この発電所からチェコ国内で使用する電力の20%を供給している。

ピチューメン固化処理プラントは、同発電所と同じサイト内にあり発電所から発生する液体廃棄物の固化を対象としている。ピチューメン固化のタイプは、薄膜型回転蒸発器である。同薄膜型回転蒸発器には、600mmの可撓型の回転翼が取り付けられており、蒸発器は1.1MPaの蒸気で加熱されている。ピチューメン固化処理プラントから発生するピチューメン固化体は、貯蔵用のコンテナに6ドラム収納されたのち、同サイトの貯蔵所に保管されている。これらピチューメン固化体に対しては浅地中処分を計画しているとのことであった。

2. ベルギー、Belgoprocess ガラス固化処理施設

訪問年月日：1999年7月5日

本ワークショップに参加したJNCの8名が訪問。ベルギーのBelgoprocess社のガラス固化処理施設は、同国内で運転された再処理工場（ユーロケミック）から発生した高レベル廃液の固化処理施設である。しかし、現在は、既に、再処理工場で発生した高レベル廃液の処理を終了したため、運転を停止している。今後は、同施設は、国内から発生する可燃性の放射性廃棄物処理を行うための、2基あったガラス溶融炉の内、既に1期の解体を終了し、2基目の炉の解体を計画している。

3. フランス、Cogema UP-3

訪問年月日：1999年7月7日

本ワークショップに参加したJNCの8名が訪問。フランスのCogema社のUP-3再処理工場では、使用済み燃料キャスク貯蔵所、使用済み燃料キャスクの受入室、使用済み燃料取出し室、使用済み燃料冷却プール、分離精製工程、ガラス固化施設、制御室の見学を行った。また、環境モニタリング施設の見学も併せて行った。

4. イギリス、BNFL THORP

訪問年月日：1999年7月9日

本ワークショップに参加したJNCの8名が訪問。イギリスのBNFL社のTHORP再処理工場では、フランスのUP-3と同様に使用済み燃料の受入から分離精製までを見学した。また、先進的な研究を進めるために、New Technology Centreを建設中で、2002年にホット試験を開始する予定である。ここでは、先進リサイクル技術や高性能燃料の開発研究などを行う予定である。