

本資料は1997年 3 月26 日付で
登録区分変更する。 [技術展開部技術協力課]

放射性廃棄物のアスファルト固化処理

アスファルト固化体の安全性評価試験

1973年7月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料は、核燃料サイクル開発機構の開発業務を進めるために作成されたものです。したがって、その利用は限られた範囲としており、その取扱には十分な注意を払ってください。この資料の全部または一部を複写・複製・転載あるいは引用する場合、特別の許可を必要としますので、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

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



T N841-73-17

1973年7月28日

放射性廃棄物のアスファルト固化処理
アスファルト固化体の安全性評価試験

実施責任者 星野忠也*

報告者 山本正男** 宮尾英彦*

水野隆吉*** 都築清次*

武藤英世* 佐々木実* 岩崎泰三****

期間 1971年3月 1973年3月

目的 放射性廃棄物のアスファルト固化処理技術の開発に際してプロセスの安全性およびアスファルト固化体の物性と安全性について評価を行なう。

要旨 アスファルト固化体の基本的物性の測定、放射線照射による影響、浸出試験、燃焼性に関する実験結果などをまとめた。

放射線照射によるアスファルトの分解ガス発生量はアスファルト1g当りほぼ $1\text{ cm}^3 / 10^8\text{ R}$ であり、その主成分は水素であった。この水素による爆発の危険性は貯蔵施設の換気により容易に防止できよう。ガス発生にともなう体積膨張はブローンアスファルトとストレートアスファルトで大きな差がありブローンアスファルトの方が少ない。また、固形分混合率によっても異なり、混合率の高い程体積膨張は少なくなる。体積膨張に関しては、照射線量率の影響、内部照射と外部照射の差異についての検討が必要であろう。

浸出速度はストレートアスファルトの方がブローンアスファルトより約1桁低く、硝酸ナトリウム混合率40%のストレートアスファルト固化体よりのナトリウムの浸出速度は1年間の平均で約 $10^{-5}\text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ 程度である。

硝酸ナトリウムを含むアスファルト固化体の燃焼は非常に激しいが 220°C 以下に保持すれば安全である。

* 技術部開発研究室

** 現在 再処理建設部運転準備班

*** 現在 プルトニウム燃料部製造第二課

**** 外来研究員(バブコック日立株式会社)

目 次

1	はじめに	1
2	アスファルトおよびその固化体の物性試験	2
2-1	基本的物性	2
2-2	アスファルトの加熱による物性変化	17
2-3	アスファルト固化体中の硝酸ナトリウムの沈降試験	17
2-4	廃液のPHによる固化体物性への影響	19
2-5	アスファルト固化体の温度降下	19
3	放射線照射による影響	24
3-1	試験の目的	24
3-2	試験の方法	24
3-2-1	試料の種類と照射条件	24
3-2-2	物性, 体積変化率およびガス測定の方法	24
3-3	結果および考察	26
3-3-1	放射線照射による物性への影響	26
3-3-2	放射線照射によるアスファルト組成への影響	26
3-3-3	放射線照射による体積変化	26
3-3-4	照射線量とガス発生量の関係およびガス組成	36
3-3-5	アスファルト固化体の自己吸収線量計算	41
4	浸出試験	44
4-1	試験の目的	44
4-2	試験の方法	44
4-2-1	試料の調製と形状	44
4-2-2	浸出水の種類と温度	46
4-2-3	浸出試験方法	46
4-2-4	分析および浸出率の計算	46
4-3	試験結果および考察	47
5	アスファルトおよびアスファルト固化体の燃焼性	58
5-1	試験の目的	58
5-2	示差熱分析法による検討	58
5-3	恒温乾燥器による検討	70
5-4	消火ボックスによる検討	73
6	まとめ	77
7	謝辞	78

1. はじめに

放射性廃棄物のアスファルト固化処理については、その固化体の緻密さのために水の浸透を受けにくく、したがって内部の放射性核種が溶出しにくいことならびにその経済性から、すでに各国で実用化の段階に入っている。

当開発研究室でも昭和45年度より、再処理工場より発生する放射性廃棄物のうち、中・低レベル放射性廃液の蒸発缶濃縮液および極低レベル放射性廃液の化学沈殿スラッジを対象として、アスファルト固化処理法の開発試験を行ってきた。アスファルト固化プロセスおよび固化体貯蔵の安全上、次のような点を明確にしておく必要がある。

- ① 放射線によるアスファルトの分解
- ② 硝酸ナトリウムを含むアスファルトの燃焼性
- ③ アスファルト固化体から放射性核種の浸出性

特に、中・低レベル放射性廃液の蒸発缶濃縮液をアスファルト固化する場合には、比放射能が高いためにアスファルトの放射線分解が無視できなくなる。また、主成分が硝酸ナトリウムであるのでアスファルト固化体の燃焼は爆発的に行なわれる危険性もある。したがって、工学的な開発試験のほかにプロセスおよび固化体の安全性に関する評価試験を行なって来ている。

ここでは固化体の物性測定を含めて安全性評価に関する実験結果を報告する。

2 アスファルトおよびその固化体の物性試験

2-1 基本的物性

放射性濃縮液および化学沈殿スラッジをアスファルト固化する場合に重要なことは、アスファルトの物性が廃棄物との混合状態においてどのように変化するかということであろう。このためにはアスファルトの種類、固化する廃棄物の種類およびその混合率と物性との関係を調べ、さらにはこれら固化体の安全性の評価をおこなうことが必要であると考えられる。安全性に関する試験については後述するが物性試験はアスファルトの種類、廃棄物の種類および混合率を変えた場合について、比重、軟化点、針入度、引火点、燃焼点、粘度を測定し、その比較をおこなった。なお、物性測定法および物性試験に供した試料の調製法については既に前報（放射性廃棄物のアスファルト固化処理，SN841-71-06）で報告してあるので省略する。

試験に用いたアスファルトの種類、廃棄物の種類と性状、混合率および固化体製造条件は次の通りである。

アスファルトの種類

ストレートアスファルト 0/10, 40/50, 60/80, 80/100

ブローンアスファルト 10/20, 20/30

廃棄物の種類と性状

第1表 中・低レベル廃液蒸発缶濃縮液の設計仕様

発 生 量	平均 0.5 m ³ /日 (4 m ³ /バッチ)		
酸 濃 度	HNO ₃ 2N 以下		
塩 濃 度	650 g/l (主として NaNO ₃)		
放 射 能 濃 度	465 rCi/m ³ , 1160 βCi/m ³		
放 射 能 ス ペ ク ト ル	⁸⁹ Sr + ⁹⁰ Sr	2.4 %	60 % ⁸⁹ Sr + 40 % ⁹⁰ Sr
	¹⁰³ Ru + ¹⁰⁶ Ru - ¹⁰⁶ Rh	36.3 %	20 % ¹⁰³ Ru + 40 % ¹⁰⁶ Ru + 40 % ¹⁰⁶ Rh
	¹³⁷ Cs	3.8 %	
	¹⁴¹ Ce + ¹⁴⁴ Ce - ¹⁴⁴ Pr	32.1 %	2 % ¹⁴¹ Ce + 49 % ¹⁴⁴ Ce + 49 % ¹⁴⁴ Pr
	⁹⁵ Zr - ⁹⁵ Nb	14.6 %	35 % ⁹⁵ Zr + 65 % ⁹⁵ Nb
	その他	10.8 %	

a, 再処理工場より発生する中・低レベル蒸発缶濃縮液の模擬廃液：蒸発缶濃縮液の主成分は硝酸ナトリウムであり、その濃度は $650\text{g}/\ell$ であるが飽和状態に近いので、 $500\text{g}/\ell$ の水溶液を調製し、模擬廃液とした。蒸発缶濃縮液の設計仕様を第1表に示す。

b, 化学沈殿スラッジ

炭酸カルシウムスラッジ： Na_2CO_3 $10,000\text{ ppm}$ + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5000 ppm により生成する CaCO_3 自然沈降スラッジ ($\text{pH}=13$) で固形分含有率約40%。

炭酸ストロンチウムスラッジ： Na_2CO_3 3000 ppm + Ca^{2+} 100 ppm + Sr^{2+} 100 ppm + Fe^{2+} 20 ppm により生成するスラッジを自然沈降させたもの ($\text{pH}=11$) で固形分含有率約26%。

水酸化鉄スラッジ： Fe^{2+} 1000 ppm + NaOH により生成するスラッジを遠心分離機で脱水し、ポンプ輸送可能となるまで希釈したもの ($\text{pH}=12$) で固形分含有率約10%。

混合率

蒸発缶濃縮液および化学沈殿スラッジともにアスファルトに対する混合率は0, 20, 30, 40, 50, 60 wt %。

固化体の製造条件

混合脱水温度： 200°C

模擬廃液供給量： $1.6\sim 2.0\text{ ml}/\text{min}$,

往復回転式攪拌機回転数： 750 rpm

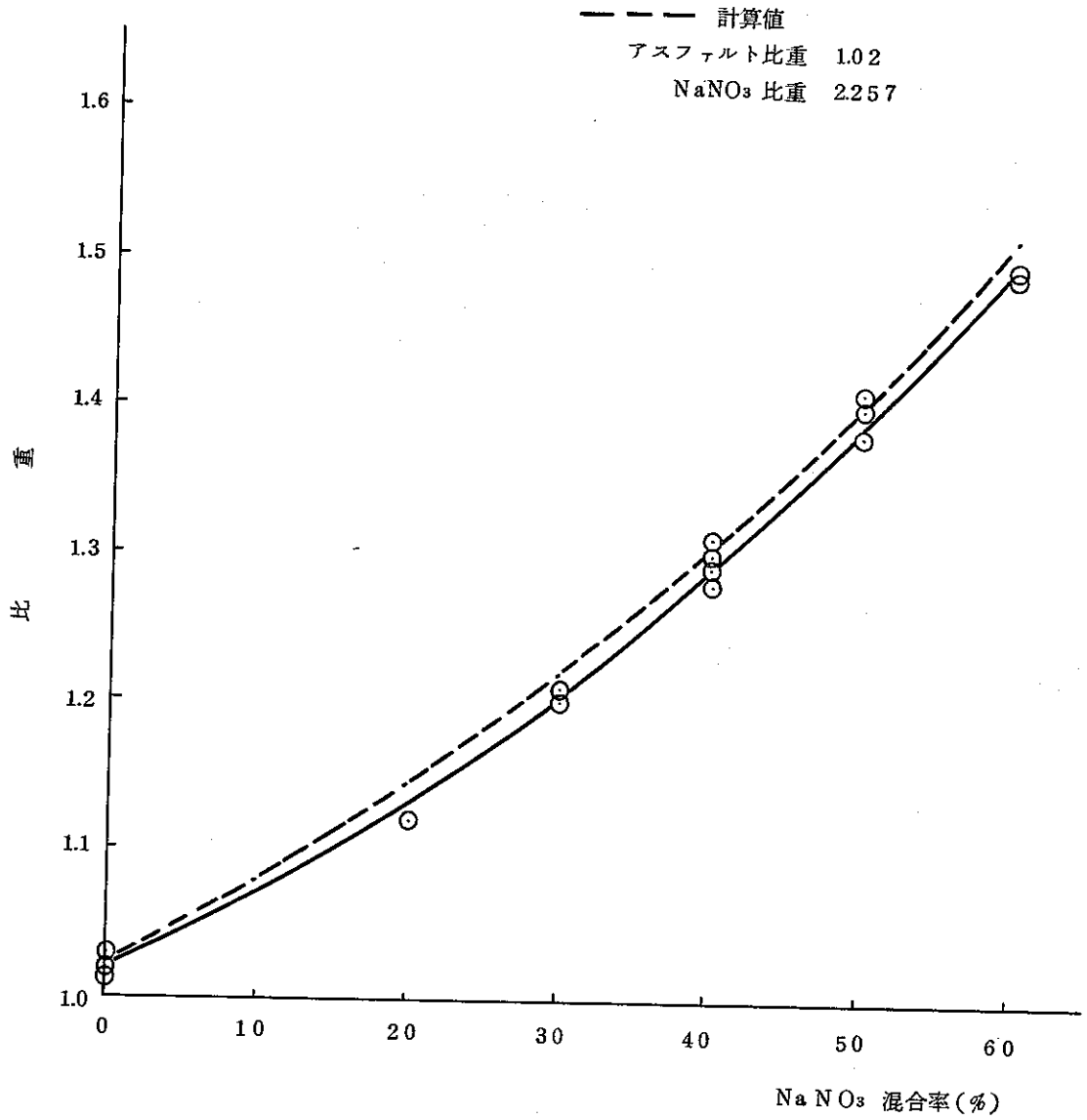
固化体残留水分：0.5% 以下

上記試験条件で調製した試料の物性測定結果について次にのべる。

比 重

ハーバード比重瓶法により測定したアスファルトおよびアスファルト固化体の比重 (25°C) を第1図に示す。

アスファルト自体の比重は、その種類に関係なく約1.0~1.1位であるが硝酸ナトリウム (比重：2.257) の混合率により大きく変化する。アスファルト固化体の最終処分の一方法として海洋投棄が可能であるとするならば、硝酸ナトリウム-アスファルト固化体の場合、現在の基準 (比重1.2以上) から混合率は30%以上でなければならないであろう。



第1図 NaNO₃ 混合率と比重の関係

針入度

針入度は、アスファルト固化体の変形に対する抵抗性を知る上での一つの目安となる。アスファルトの加熱温度および加熱時間による影響については前報で報告してあるので省略し、こゝでは前記200°Cの製造条件で調製した固化体の、アスファルトの種類およびNaNO₃混合率と針入度の関係を調べた。

試験の結果は第2図、および第2、3、4表に示した。NaNO₃またはスラッジの混合率が高くなると針入度が低くなるのは当然のことであるが、ストレートとブローンと比較した場合、軟質のストレートの方が変化率の大きいことが分る。なお、針入度の精度についての規定が次のようになされていることを付記する。

精 度

$$\text{繰り返し性 許容差} = \frac{A_m}{100} + 1$$

(同一人、同一装置による)

A_m : 測定値の平均値

$$\text{再現性 許容差} = \frac{A_p}{50} + 2$$

(別人、別装置による)

A_p : 針入度の平均値

なお、再現性については測定装置が1セットのためチェックしなかった。

軟化点

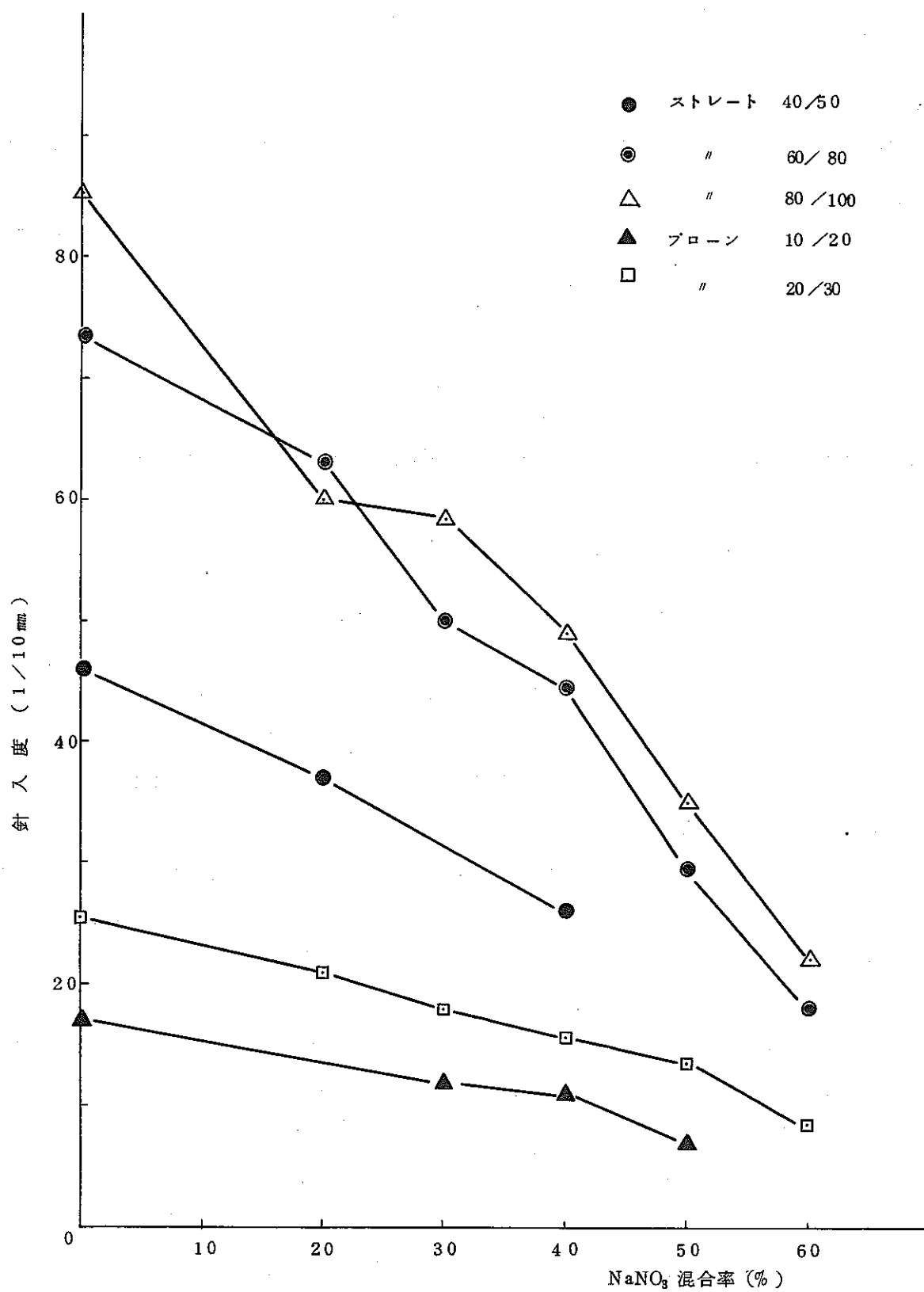
軟化点は、アスファルトの流動性がある限界量に達した時の温度で示されるが、これは温度変化による可塑性の限界を評価するための資料となる。

ストレートアスファルトの加熱温度と加熱時間が軟化点におよぼす影響については既に前報で報告してあるので省略し、こゝではアスファルトの種類、NaNO₃の混合率と軟化点の関係についての測定結果を記す。

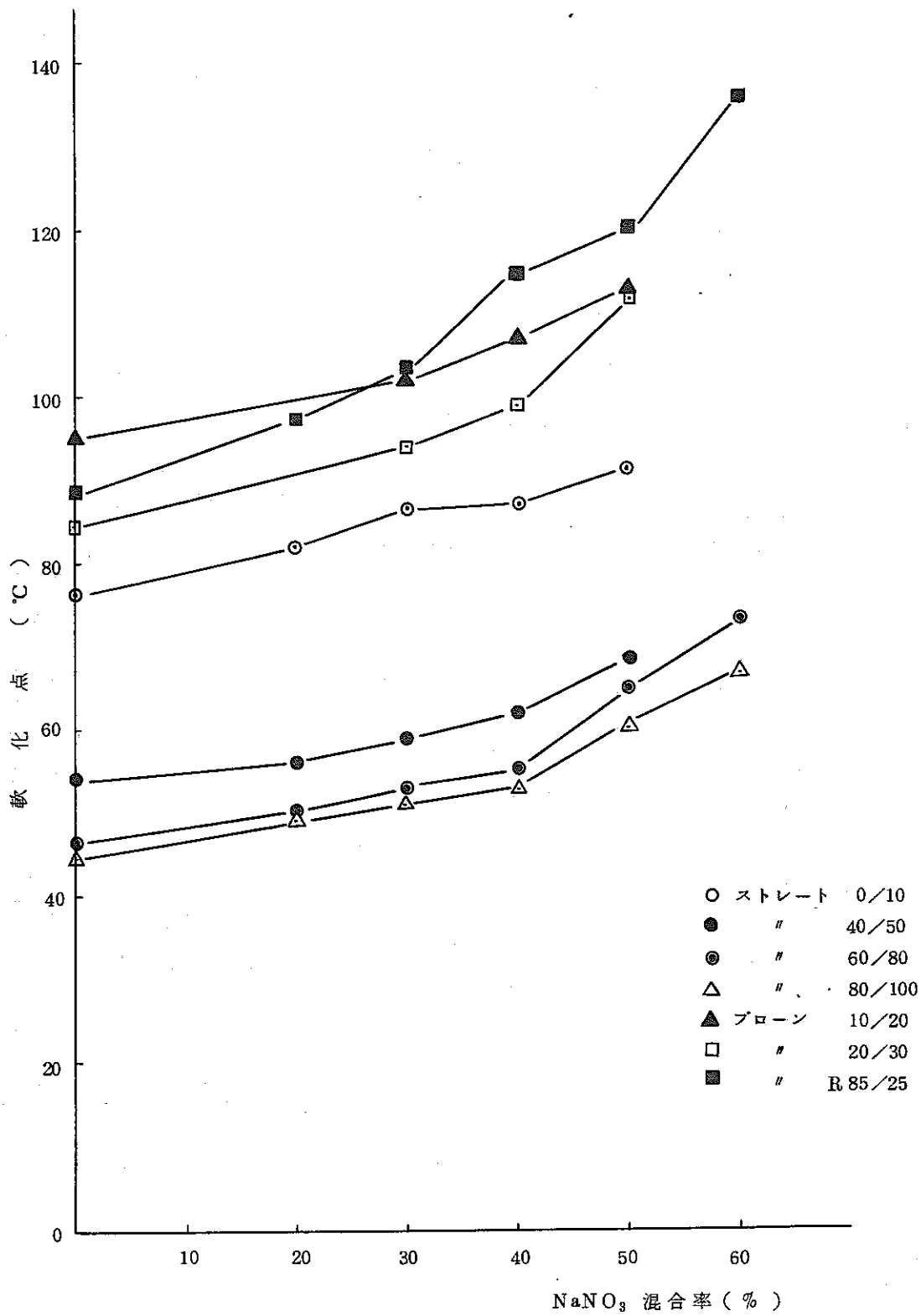
第3図および第2、3、4表に測定結果を示す。

軟化点は、NaNO₃混合率の増加に伴って高くなる傾向にあるが、アスファルトの種類による影響は、各々の変化率から考えると殆んど認められないものと思われる。こゝで注目しなければならないことは、前述したようにこの軟化点によって温度変化による可塑性の限界を評価するとすれば、ストレートアスファルト60/80を使用しNaNO₃混合率が40%の場合で約55°Cという比較的低い温度であることであろう。

なお、軟化点測定は、原則として80°C以下ではイオン交換水、80°C以上ではグリセリンを使用し、その測定精度は下記のようなものである。



第2図 NaNO₃混合率と針入度の関係



第3図 NaNO₃ 混合率と軟化点の関係

第2表 CaCO₃ 混合固化体の物性測定値

アスファルトの種類	混合率	CCl ₄ 不溶分 %	針入度	軟化点 °C	引火点 °C	燃焼点 °C	粘 度 C.P.			
							140°C	160°C	180°C	200°C
ストレート 0/10	0	—	4	76.5	307	331	2200	950	420	250
	40	42.4	0.5	97.0	346	361	—	—	—	192°C 24000
ストレート 20/40	0	—	36	52.5	305	358	480	200	100	39
	40	41.2	14.	69.5	315	360	4600	2000	630	360
ストレート 40/50	0	—	47.	54.0	—	320	590	250	110	55
	30	—	—	62.0	309	—	—	—	—	—
	40	42.1	19.	70.0	337	361	6600	2750	1300	700
ストレート 60/80	0	—	62.	46.5	313	361	300	135	68	35
	40	41.5	29	64.0	350	376	5400	2200	1000	500
	60	60.2	11	—	346	370 o.f	—	—	—	—
ストレート 80/100	0	—	93	47.5	312	365	300	160	87	47
	40	38.9	—	60.5	345	370 o.f	3400	1600	760	360
	60	59.5	14	—	334	355	—	—	—	—
ブローン 10/20	0	—	17	113.0	274	333	18000	5600	1700	520
	40	—	7	125.5	291	354	—	14000	5500	2300
ブローン 20/30	0	—	20	92.0	300	360	—	5000	1200	400
	30	32.8	12	121.5	302	346	—	—	—	197°C 19500
	40	40.7	10	131.5	328	355	—	—	—	196°C 21000
	50	49.0	7	>147	320	353	—	—	—	>10 ⁵
ブローン 30/40	0	—	29	71.0	288	339	2300	830	300	110
	40	41.2	14	98.5	231	342	—	36000	6000	1900

o.f = over flow

第3表 SrCO₃ 混合固化体の物性測定値

アスファルトの種類	混合率	CCl ₄ 不溶分 %	針入度	軟化点 ℃	引火点 ℃	燃焼点 ℃	粘 度 C.P.			
							140℃	160℃	180℃	200℃
ストレート 20/40	0	—	36	52.5	305	358	780	200	90	39
	40	41.2	15	76.0	320	361	9800	3600	1,300	600
ストレート 40/50	0	—	47	54.0	—	320	530	250	110	55
	40	39.5	21	74.5	337	358	20,000	8500	2800	1300
ストレート 60/80	0	—	72	49.5	314	369	380	200	100	56
	20	21.9	52	54.5	334	372	980	500	240	130
	40	42.0	30	69.0	336	369	13,000	5300	2,000	870
	50	51.2	22	89.0	328	354	—	58,000	20,000	8,400
	60	56.6	12	>141.5	328	344	—	—	—	—
ストレート 80/100	0	—	93	47.5	312	365	290	160	87	47
	40	39.2	34	67.0	339	369	11,000	4,600	1,700	800
ブローン 20/30	0	—	20	92.0	300	360	17,000	5,000	1,250	400
	20	23.0	17	113.0	314	344	35,000	10,900	3,000	1,050
	30	31.8	13	113.5	310	343	—	50,000	11,000	2,200
	40	39.6	11	124.0	320	344	—	—	31,000	7,500
ブローン 30/40	0	—	29	71.0	288	339	2,100	830	300	110
	40	42.3	13	95.0	324	342	—	34,000	7,400	2,000

第4表 Fe(OH)₃ 混合固化体の物性測定値

アスファルトの種類	混合率	CCl ₄ 不溶分 %	針入度	軟化点 ℃	引火点 ℃	燃焼点 ℃	粘 度 G.P.			
							140℃	160℃	180℃	200℃
ストレート 20/40	0	—	36	52.5	305	358	780	200	90	39
	40	36.2	25	60.0	317	349	2100	950	420	190
ストレート 40/50	0	—	47	54.0	—	320	530	250	110	55
	40	42.3	25	60.5	298	350	4600	2000	740	360
ストレート 60/80	0	—	72	49.5	314	369	380	200	100	56
	20	19.8	57	52.8	331	366	780	440	240	140
	30	33.9	52	54.5	332	367	1,400	680	280	150
	40	38.6	44	57.5	316	364	2,700	1,200	500	260
	50	42.6	36	61.0	306	365	6,000	2,900	1,350	640
ストレート 80/100	0	—	93	47.5	312	365	290	160	87	47
	40	40.4	55	55.5	302	342	2,700	1,400	580	350
ブローン 20/30	0	—	20	92.0	300	360	17,000	5,000	1,250	400
	20	23.2	17	120.0	299	353	—	—	25,000	1,250
	30	31.0	10	>136	290	350	—	—	—	¹⁹⁷ >10 ⁵
	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ブローン 30/40	0	—	29	71.0	288	339	2100	830	300	110
	40	40.4	24	90.0	261	346	—	—	4,200	1,200

精 度

繰り返し性 (同一人, 同一装置による)	}	30°C以下	2.0°C
		30~80°C	1.0°C
		80°C以上	4.0°C
再現性 (別人, 別装置による)	}	30°C以下	4.0°C
		30~80°C	2.0°C
		80°C以上	4.0°C

引火点および燃焼点

引火点, 燃焼点については, 他の物性と同様に, アスファルトの種類, NaNO_3 およびスラッジの混合率を変えた場合についておこなった。試験の結果, 引火点, 燃焼点共に NaNO_3 混合系ではアスファルトの種類, NaNO_3 混合率による差は殆んど認められず, 引火点はストレート系で約 270~320°C, ブローン系で約 270~300°C であった。しかしながら引火点試験では, ストレート系の場合, 測定試料の約 40%, ブローン系では約 10% が引火点に達する以前に発泡現象により, 測定容器よりオーバーフローしてしまい測定が不可能であった。燃焼点は, 引火点よりやや高く, ストレート系で約 320~330°C, ブローン系で約 280~330°C であった。スラッジ系についても, アスファルトの種類, スラッジの種類, 混合率による差は殆んど認められず, 引火点はストレート系で約 300~350°C, ブローン系で約 290~330°C であり, 燃焼点は引火点よりやや高く, ストレート系で約 320~370°C, ブローン系で約 330~360°C であった。

なお, 引火点, 燃焼点の測定は再現性が悪いこと、測定者による個人差が大きいことなどから JIS による測定精度は, 繰り返し性 — 引火点 8°C, 燃焼点 6°C, 再現性 — 引火点 16°C, 燃焼点 12°C となっている。

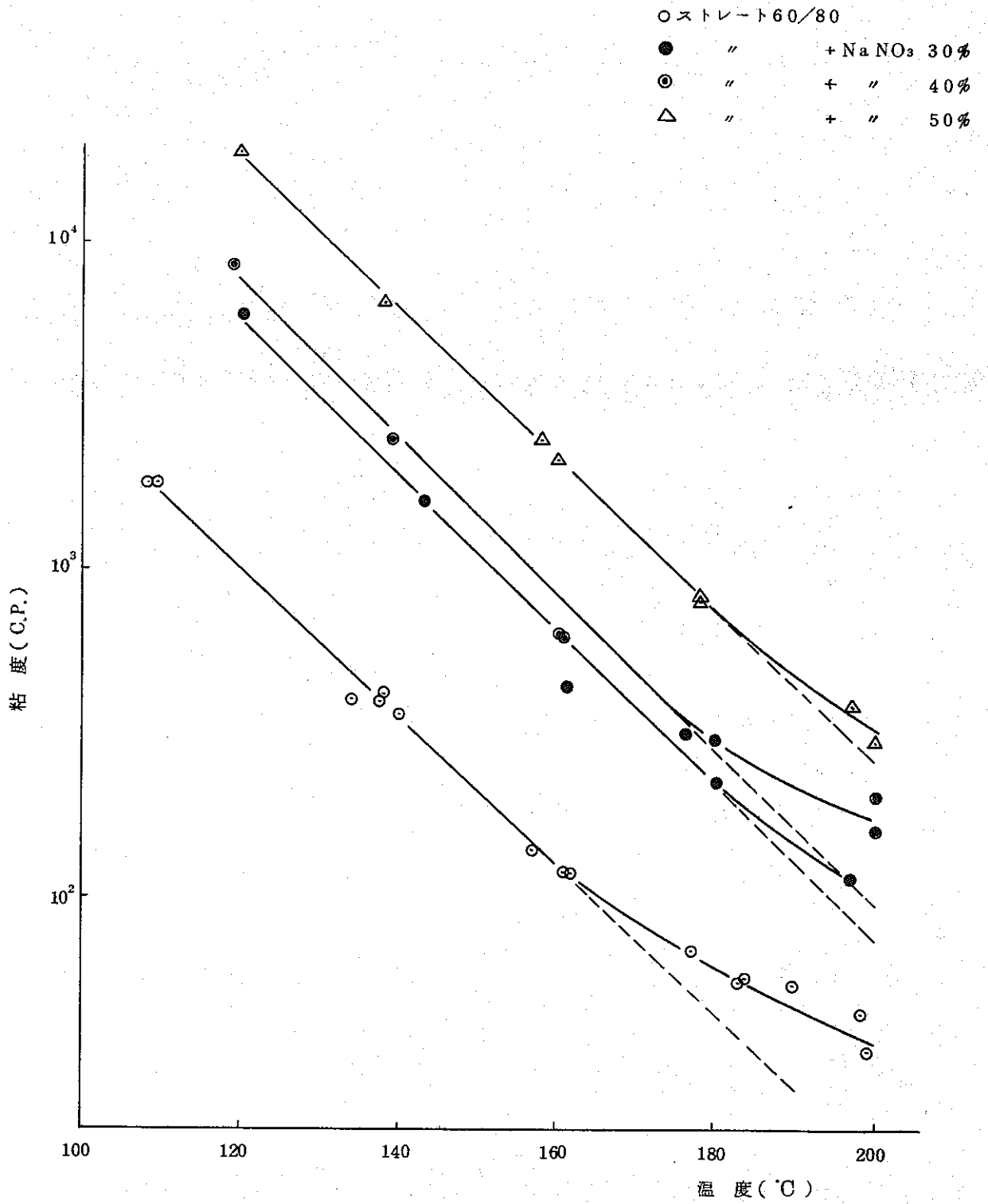
このように測定精度が悪いので, NaNO_3 あるいは化学沈殿スラッジによる引火点, 燃焼点への影響は測定誤差内であり, 無視できる。なお, 安全性に関する燃焼性については後述する。

粘度測定

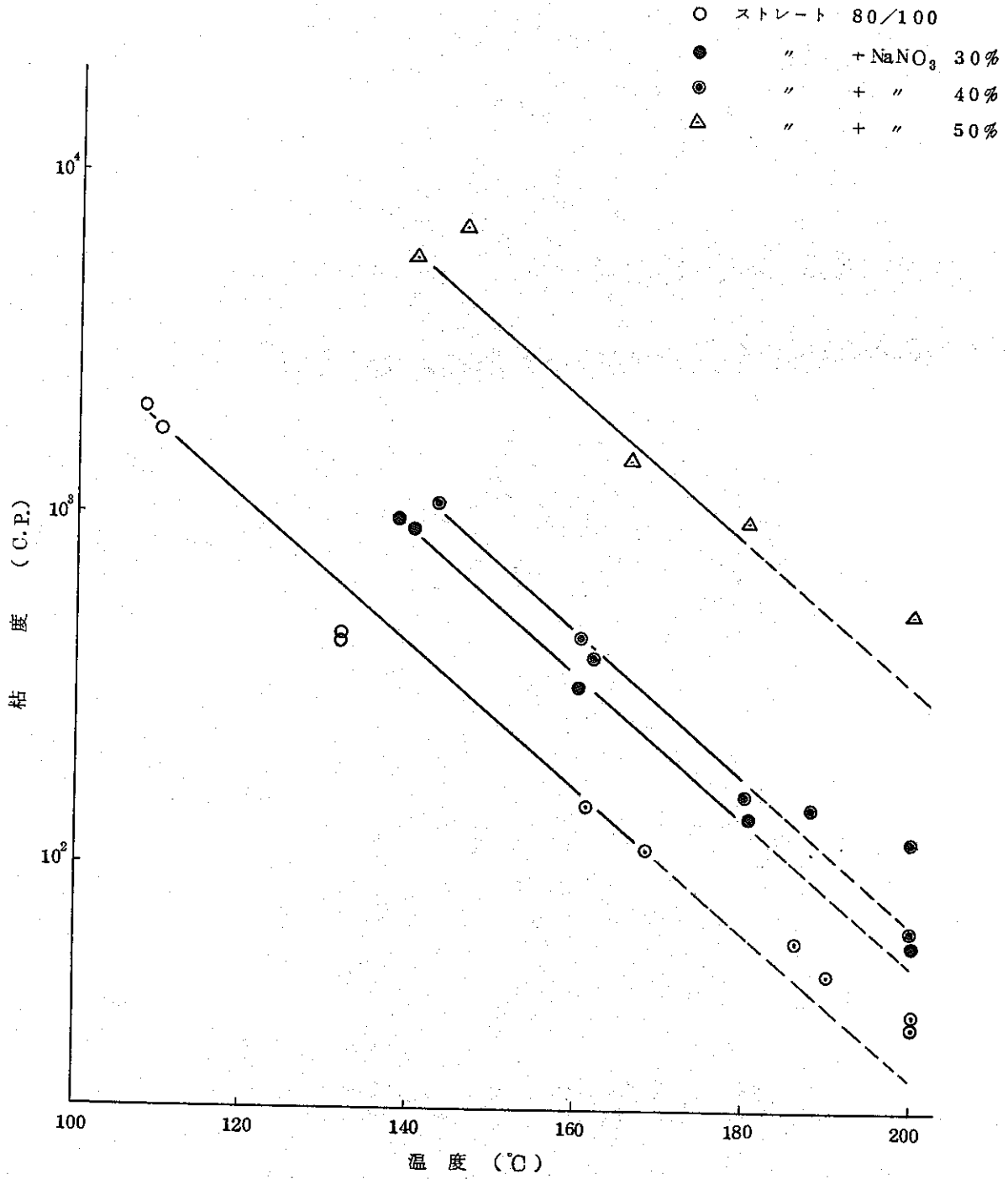
アスファルトおよびその固化体の粘性は, アスファルトの溶解, ポンプ輸送および固化処理装置等での流動特性およびそれらに必要なエネルギー量等を知る上で, アスファルト固化処理試験において最も重要な因子の一つである。

粘度は, 他の物性試験と同様にアスファルトの種類, 廃棄物の種類, 混合率および温度との関係について調べた。 NaNO_3 系とスラッジ系の一部の測定結果を第 4~8 図に, スラッジ系の他の測定結果については第 2~4 表に示す。

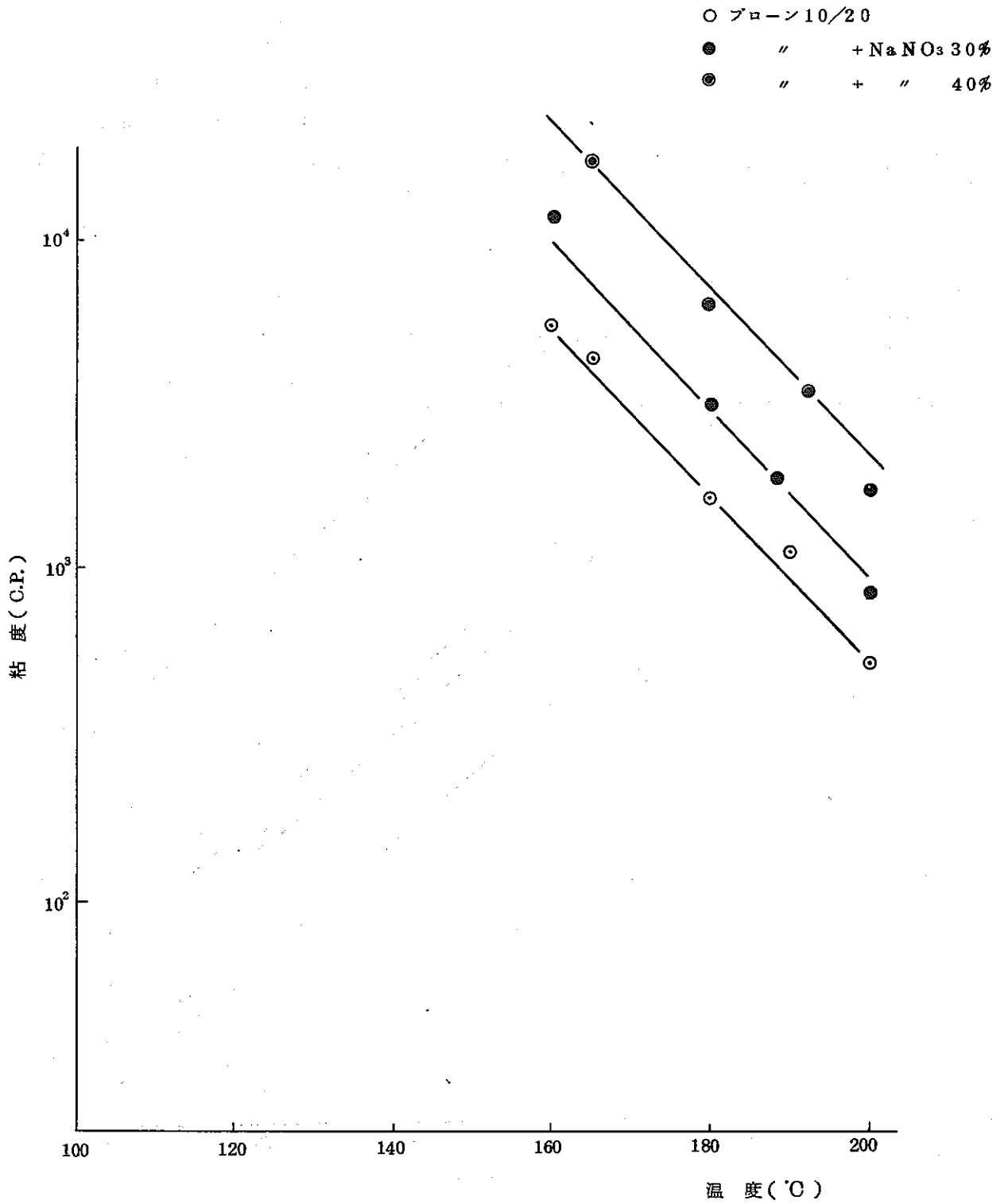
粘度測定は, B 型回転粘度計を用い恒温油槽 (オイルバス) 中でおこなったがアスファル



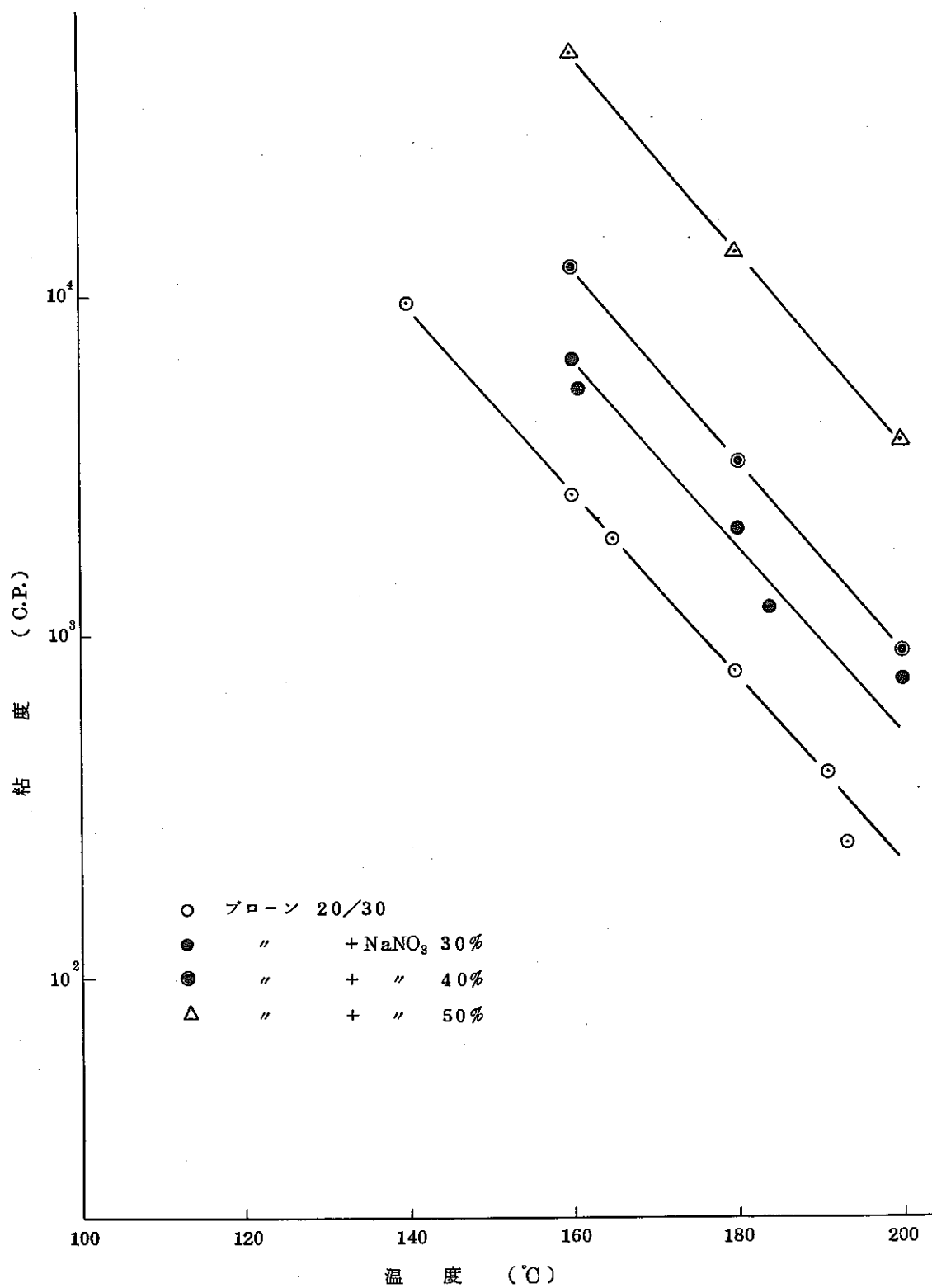
第4図 NaNO₃混合固化体の温度-粘度曲線



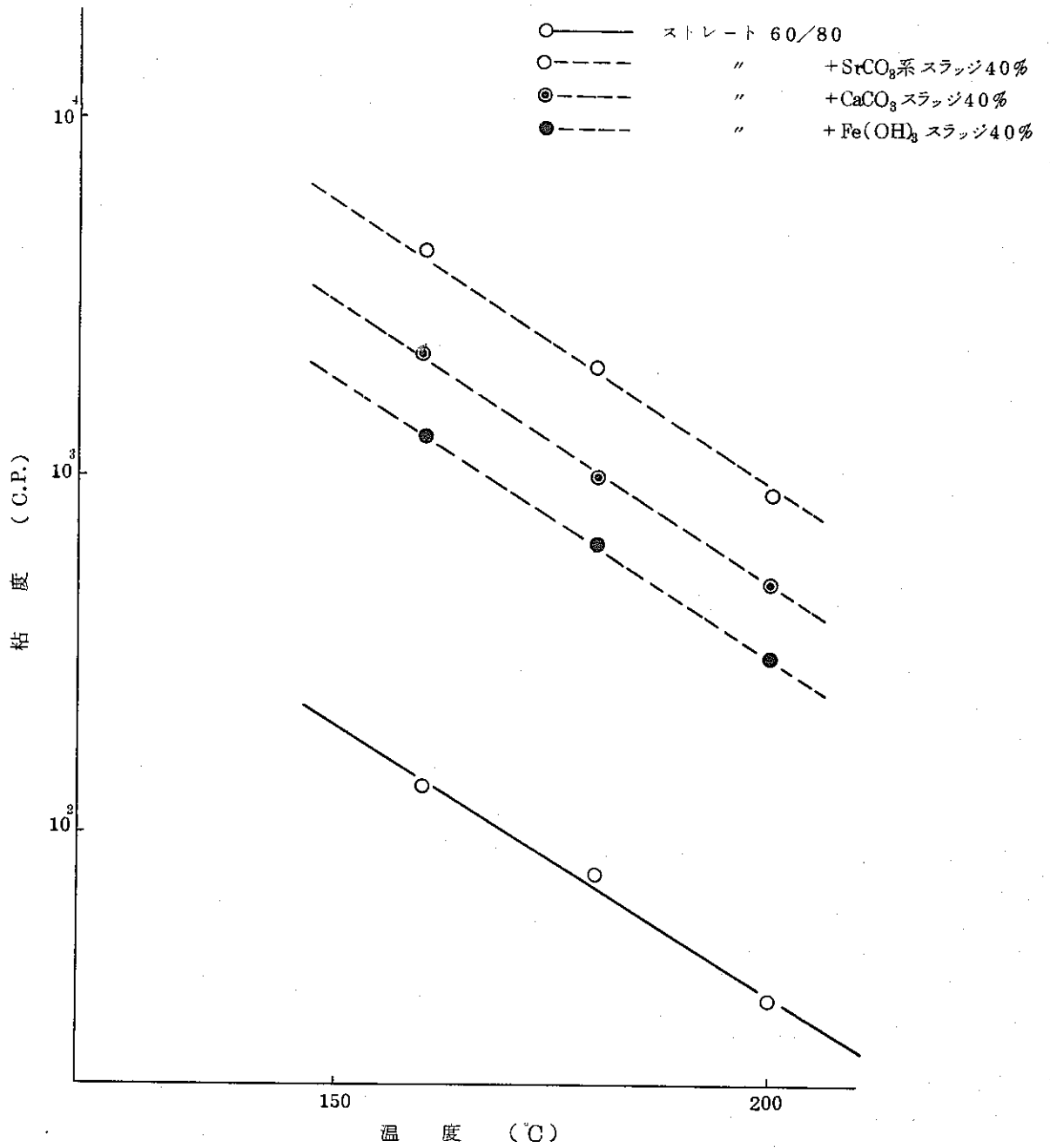
第5図 NaNO₃ 混合固化体の温度-粘度曲線



第6図 NaNO₃混合固化体の温度-粘度曲線



第7図 NaNO₃ 混合固化体の温度-粘度曲線



第 8 図 スラッジ混合固化体の温度-粘度曲線

トおよびその固化体は、高粘性物質であること、熱伝導性の悪いこと等から温度による影響を受け易く、測定精度はかなり悪いものと思われる。特にブローンアスファルトを使用した固化体は、この影響が著しく測定に際しては温度の影響を極力おさえるよう努めた。また、軟質のアスファルト固化体を高温のオイルバス中に長時間静置すると混合した塩の沈降現象が起り、固化体の物性を著しく変化させ粘度測定が不可能となる。この場合、固化体を再調製し、沈降現象が起らない温度-時間の範囲で測定を繰り返した。

2-2 アスファルトの加熱による物性変化

アスファルト貯槽において長時間アスファルトの加熱-攪拌をおこなった場合のアスファルトの物性への影響を調べるため、連続250時間の加熱-攪拌をおこない、適当時間にアスファルトを採取し、軟化点および粘度測定をおこなうことによって加熱攪拌の影響を調べた。試験は、ステンレス製3ℓ容器にストレートアスファルト40/50を充填し、マントルヒータ(温度制御付)で130℃に保ち、内部温度を均一にするためゆるやかな攪拌(約50rpm)を継続しながら0.5、35、67、134、250時間後に試料を採取し、軟化点および粘度測定をおこなった。ただし軟化点については上記5回の試料採取ではなく平均12.5時間に1回の割合(合計20回)で測定した。

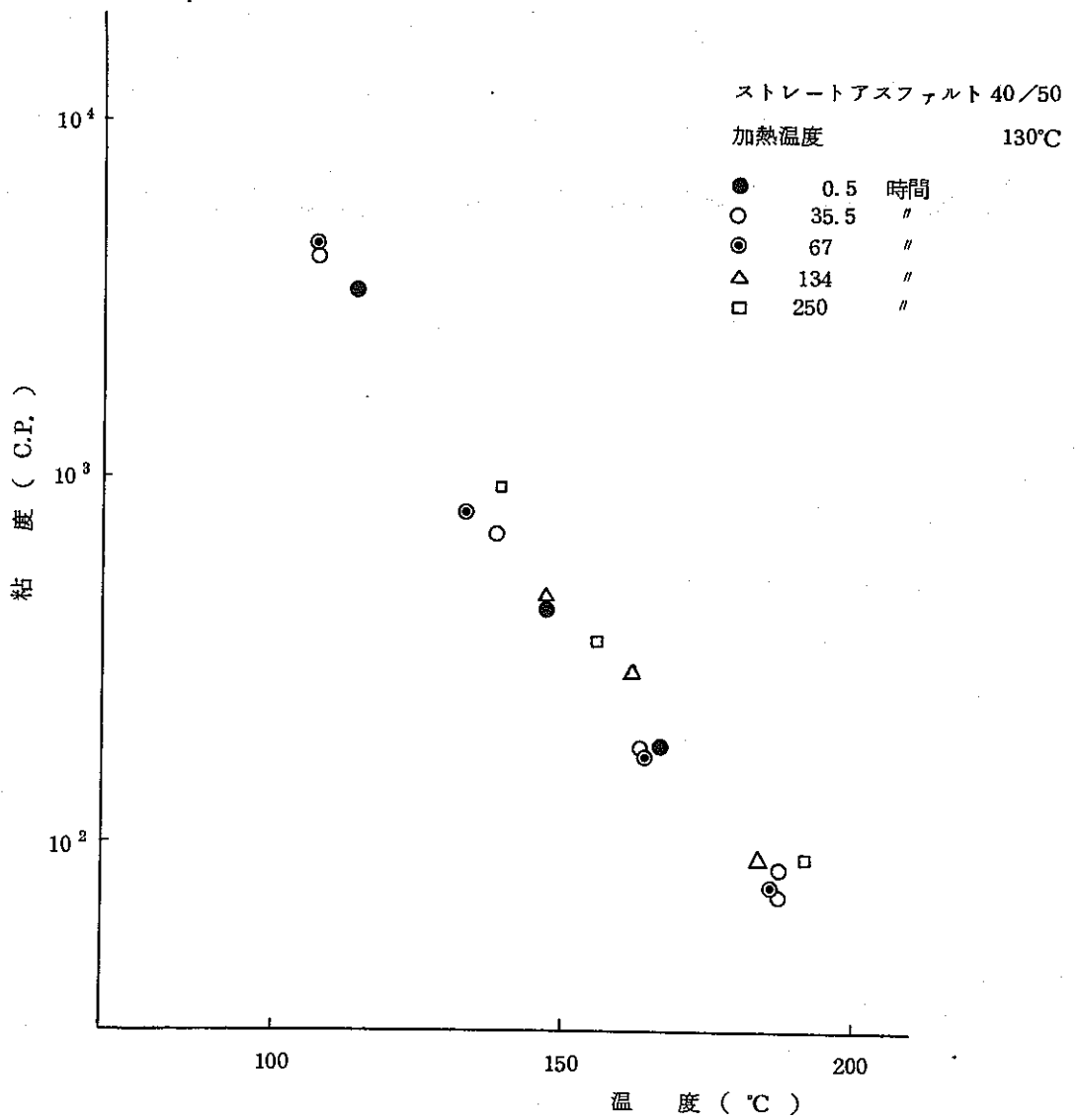
粘度の測定結果を第9図に示す。

図から明らかなように0.5、35、67、134、250時間の粘度測定結果は0.5時間の結果と変りない。軟化点についても最大約5℃の差が認められたにすぎないことから(データを省略)、130℃程度の連続加熱-攪拌(低速)によるアスファルトの物性変化は無視できる程度のものであることがわかった。

2-3 アスファルト固化体中の硝酸ナトリウムの沈降試験

熔融状態のアスファルト-硝酸ナトリウム混合物をドラム缶に充填した場合、固化体の粘性と硝酸ナトリウムの比重(2.257)の関係から固化装置において均一に分散した硝酸ナトリウムが時間経過と共にドラム缶底部に沈降を起す可能性がある。仮りに沈降現象が生じたとすると固化体自体の物性値が変化するばかりでなく、安全性の面にも影響するであろう。すなわち、浸出速度、燃焼性に対する影響が考えられるので、硝酸ナトリウム-アスファルト混合物中の硝酸ナトリウムの沈降性を調べた。

ビーカー規模による試験は一応前報(放射性廃棄物のアスファルト固化処理, SN841-71-06)で報告済みであるので、実際規模に近い状態の100ℓドラム缶を使用した試験をおこなった。試験は、ベンチスケール・アスファルト固化試験装置により、ストレートアスファルト60/80を用いて硝酸ナトリウム40wt%の固化体を調製し(装置の出口付近で



第9図 130°C 連続加熱による温度-粘度曲線

の混合物の温度は約160℃), 100ℓドラム缶に充填し, 自然冷却したものをドラム缶中央で縦割りし, ドラム缶中心部, 側面部の上・中・下部についてそれぞれ試料を採取した。採取試料は, 四塩化炭素可溶分測定法に従ってそれぞれの試料中の硝酸ナトリウム含有率を求めることにより沈降の有無を調べた。

試料採取点および硝酸ナトリウム含有率の測定結果を第10図に示す。

試験の結果, 中心部および側面部の上部・下部における硝酸ナトリウム含有率の差は約4~6%, 中心部と側面部の同位置を比較した場合で2~4%であり, あまり大きな沈降は起こらなかった。したがって, 現在までの安全性に関する試験結果から考え安全性の面に影響をおよぼすとは思われない。

2-4 廃液のpHによる固化体物性への影響

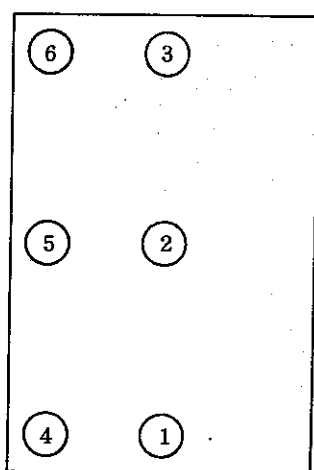
蒸発缶濃縮液は第1表に示すように酸性(max. HNO₃ 2M)であるので中和する必要があるが, 中和処理に必要なpHコントロールの精度を求めるため, pH3~13の範囲の模擬廃液を調製して固化体への影響を調べた。実験には, ストレート60/80およびブローン20/30を用いて加熱混合温度200℃で固化体を調製し, 物性の測定を行なった。模擬廃液は, 水道水および硝酸ナトリウム500g/ℓ水溶液を硝酸または水酸化ナトリウムで所定のpHに調整したものを用いた。

試験結果を第5表に示す。

ストレートアスファルトを用い, 各pHで調製した固化体の物性測定をおこなったところ, 軟化点, 針入度, 粘度はpH7で調製した固化体と殆んど変わりなく, 模擬廃液の液性による影響は認められなかった。しかしながら, 模擬廃液のpHにあまり関係なく, 凝縮水のpHが3~4程度にまで低下しており, NaNO₃の存在は無関係である。ブローンアスファルトを用いた場合, 酸性・アルカリ性の両領域で粘度が大きく変化し, 硝酸ナトリウム混合率40%, pH13の模擬廃液を供給した場合は, 粘度が200℃においても10⁵cp以上であり, 測定が不可能であった。以上のことからアスファルトに対する酸・アルカリの影響は, ストレートよりもブローンの方が受け易く, 物性のうち針入度, 軟化点に対する影響よりもむしろ粘度に対する影響の大きいことがうかがえる。このためアスファルト固化をおこなう場合は, アスファルトの種類, 廃液の液性, 固化体の粘性の関係を充分考慮し, 廃液のpHを5~11程度に調整することが好ましい。

2-5 アスファルト固化体の温度降下

アスファルト固化体をドラム缶に充填する場合, アスファルト自体の熱伝導性の悪さから固化体の温度降下にかなりの時間を要するものと思われる。また, 後述するように燃焼試験



ドラム缶断面

試料採取点	NaNO ₃ 含有率(%)
①	42.3
②	37.9
③	36.5
④	38.2
⑤	35.5
⑥	33.9

第10図 100ℓドラム缶中の試料採取点とNaNO₃含有率測定結果

第5表 模擬廃液のpHによる固化体の物性におよぼす影響

アスファルト	供給液 pH	塩含有率	凝縮液 pH	CCl ₄ 不溶分	針入度	軟化点	粘 度			引火点	燃焼点	備 考
							160℃	180℃	200℃			
ストレートアス ファルト60/80	—	※salt free	—	—	61.7	466	135	68	35	314	332	供給液ナシ
"	3	"	3.2	—	606	510	185	93	61	—	—	
"	5	"	3.2	—	548	505	205	110	43	312	356	
"	9	"	3.7	—	663	500 505	155	75	47	314	352	
"	11	"	4.2	—	59.6	505	140	74	49	310	356	
"	13	"	9.7	—	510	515	—	—	—	—	—	
"	7	※NaNO ₃ 40%	3.5	38.1	381	575 578	650	300	180	※※ o·f	—	※※ over flow
"	3	"	3.2	39.3	508	555	680	310	140	o·f	—	
"	5	"	3.2	41.8	358?	570	690	330	150	o·f	—	
"	9	"	3.45	39.7	425	560	650	310	150	o·f	—	
"	11	"	3.8	40.2	444	550 560	770	360	160	o·f	—	
"	13	"	4.55	37.0	409	55.5 560	o·f	—	—	o·f	—	
ブローンアス ファルト20/30	—	salt free	—	—	20.0	920	4700	1400	400	282	303	供給液ナシ
"	3	"	—	—	168	950 965	6200	1700	440	—	—	
"	5	"	—	15	215	965 970	5600	1300	300	—	—	
"	9	"	—	—	214	975 985	10000	2000	350	—	—	
"	11	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
"	13	"	4.0	—	222	110.5	20000	3300	500	—	—	
"	7	NaNO ₃ 40%	—	—	143	108	15000	2500	450	—	—	
"	3	"	—	40.1	158	105.5 106.0	48000	7000	1000	—	—	
"	5	"	—	38.7	17.7	104.5 105.0	7300	3600	1800	—	—	
"	9	"	—	40.2	222	105.0 105.0	30000	5000	800	294	340 →o·f	
"	11	"	—	41.8	188	105.0	45000	8000	1400	—	—	
"	13	"	4.1	38.7	16.6	137	>10 ⁵	>10 ⁵	>10 ⁵	288	o·f	

※ salt free : 水道水をHNO₃ , NaOHで所定のpHとし, NaNO₃ 40%の場合と同量の溶液を供給

NaNO₃ 40% : NaNO₃ 500g/lの溶液をHNO₃, NaOHで所定のpHとし, NaNO₃ 40%相当の溶液を供給

アスファルト使用量 : 250gr, 加熱混合温度 : 200℃, 溶液供給速度 : 約 2ml/min

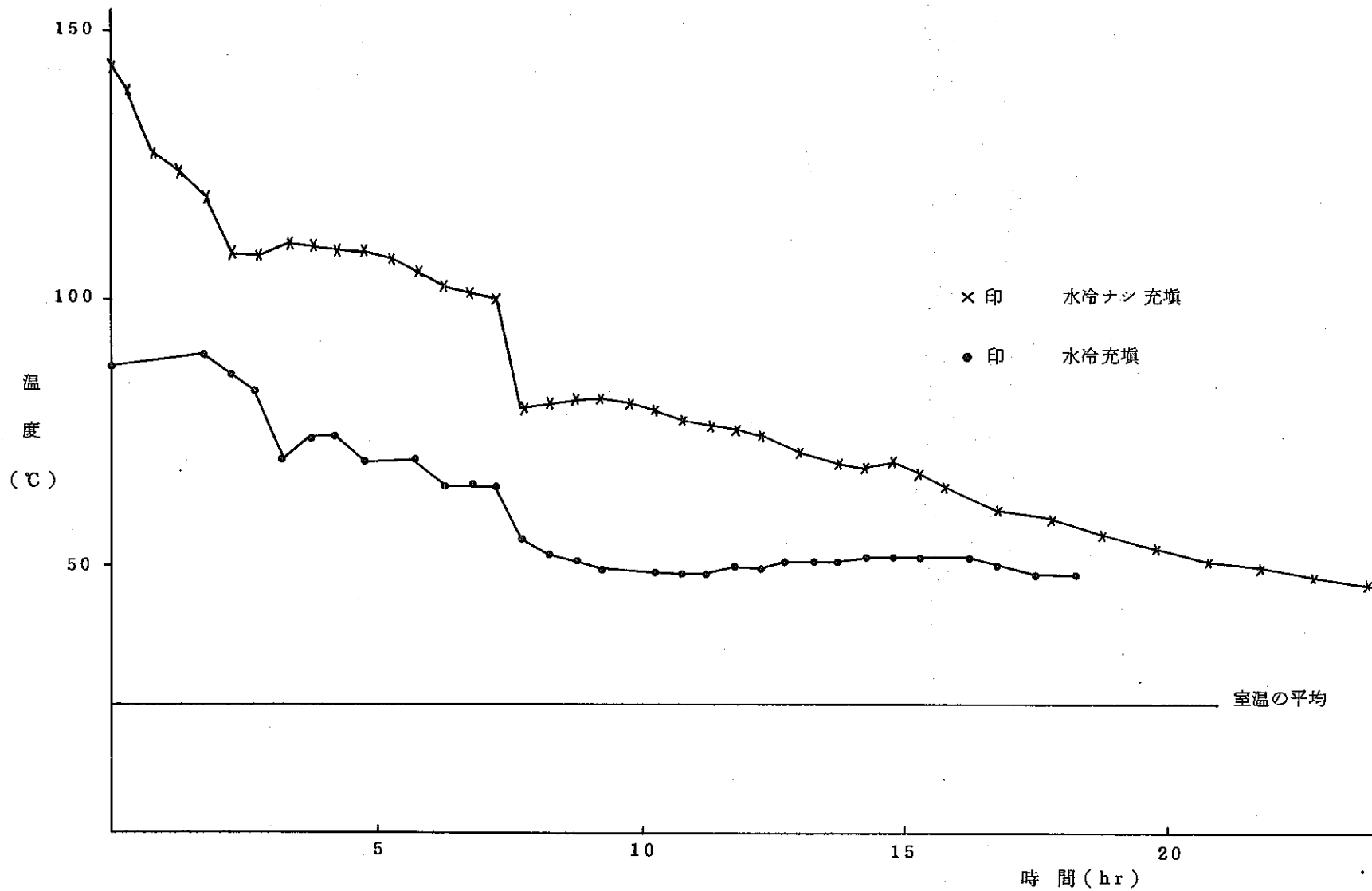
溶液供給後の加熱時間 : 20min

の結果から、240℃以下ではアスファルトと硝酸ナトリウムとの反応による発熱は認められていないが、それを確認するためアスファルト固化体の温度降下の様子を調べた。

このため本試験では、ベンチスケール装置で製造した固化体を100ℓドラム缶に受け、ドラム缶に80～90%の固化体が充填された状態で、熱電対をドラム中心部に挿入し、温度変化と時間の関係を調べた。試料は、ドラム缶を強制冷却せずに大気中で充填したものと、ドラム缶周囲に水道水を循環させて強制冷却しながら充填したものの2種類について、大気中に放置した自然冷却の状態で温度測定を行なった。この試験の固化体製造温度は200℃、ドラム缶充填時の固化体温度は約160℃、硝酸ナトリウム混合率は約40%であり、アスファルトはストレートアスファルト60/80を使用した。

試験の結果を第11図に示す。

試験は室温25℃の状態での固化体温度が50℃まで降下するまで継続した結果、図から明らかのように、50℃までの冷却に要する時間は自然冷却状態で充填した試料で約22時間、水冷しながら充填した試料で約9時間であった。この測定結果から、途中での温度上昇は認められないが、①ドラム缶が100ℓであり、実際には200ℓドラム缶を用いる、②ベンチスケール装置の処理容量が小さいため、充填開始から終了までに約15時間かかっていることを考慮すると実際の場合には相当長時間の冷却を必要とするものと思われる。



第11図 アスファルト混合物ドラム内温度

3. 放射線照射による影響

3-1 試験の目的

放射性廃棄物のアスファルト固化処理法においては、放射性廃棄物中の比放射能、核種とその存在比ならびにアスファルトとの混合比等によってアスファルト固化体自身が受ける照射線量（吸収線量）が決定される。この放射線によりアスファルトが受ける放射線損傷ならびにそれに付随して生ずる安全性に関する種々の問題を検討し許容できる固化体の比放射能を決定することが安全性を確保する上で重要な問題の1つである。

本試験では、現在の放射性物質取扱い施設の現状から内部照射による試験は困難であるので、Co-60外部照射による試験をおこない照射によって生ずる様々な現象を解析しアスファルト固化体の安全性を確保することを目的とした。試験は次の項目についておこなった。

1. 照射線量がアスファルトおよびその固化体の物理的性質におよぼす影響について
2. 照射線量がアスファルト組成におよぼす影響について
3. 照射線量と体積変化率の関係について
4. 照射線量とガス発生量の関係およびガス組成について
5. 動燃再処理工場で発生する中レベル蒸発缶濃縮液をアスファルト固化処理した場合の照射線量についての試算

なお、外部照射は日本原子力研究所・高崎研究所のCo-60照射施設においておこなった。

3-2 試験の方法

3.2.1 試料の種類と照射条件

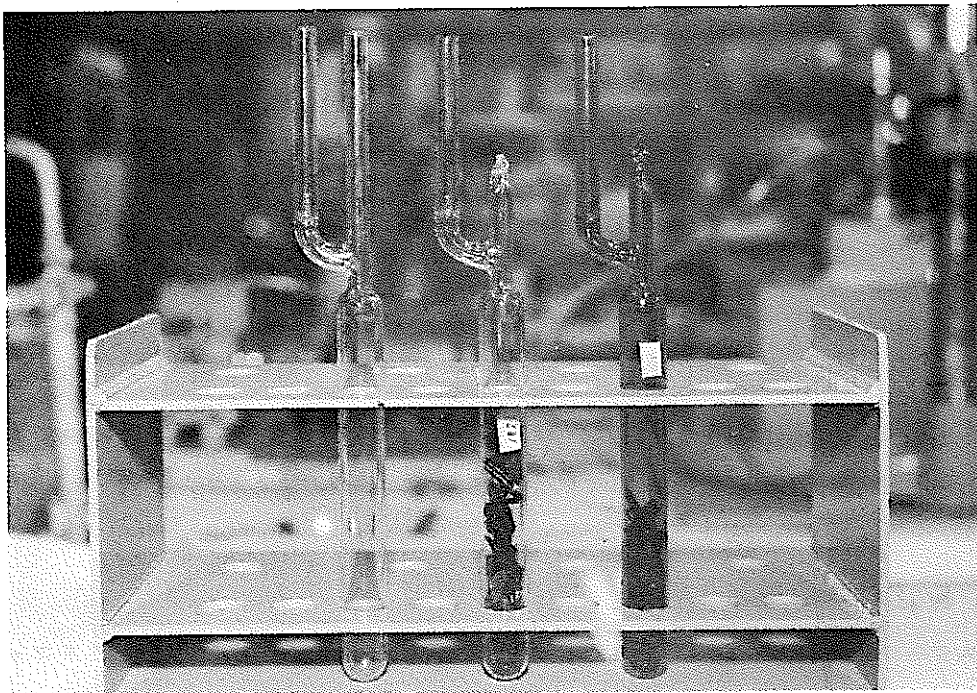
照射試料は、ビーカ規模試験（物性の項参照）で調製したものを物性、浸出試験および体積変化測定用のものについては、第12図のようなアルミハク内張りの円筒型紙筒（高さ150mm、内径45mm）に適当量の試料を入れて照射した。ガス測定用のものについては、第13図のバイレックス製ガラスカプセルに棒状にした試料をつめ真空状態にしたものをアルミ製ボックス（200×300×380mm）に納め、アルミ製ボックスごとCo-60線源により照射した。照射は 1×10^5 R/hrおよび 1×10^6 R/hrの線量率でおこない最高 1×10^8 Rまでおこなった。なお、線量の単位として吸収線量radを用いるべきであるが、アスファルトおよび硝酸ナトリウム混合物の吸収線量係数についてのデータがないので、照射線量R（レントゲン）を用いた。照射線量も線源からの距離によって異なり、平均値である。

3.2.2 物性、体積変化率およびガス測定の方法

物性測定の方法は、日本工業規格に準じておこない、体積変化率の測定は、紙筒につめた



第12図 浸出試験用試料と容器



第13図 照射用ガラスカプセル

照射前の試料にイオン交換水を満し、その水の量をメスシリンダーで測ることにより照射前固化体の体積をきめた。水をシリンダーに移した後、乾燥した紙または布で紙筒内の残留水分をよくふきとり、乾燥後照射用試料とした。照射後、上記と同様の操作を繰り返し照射後試料の体積をきめた。ただし、照射途中で体積測定はものさしにより紙筒の上部空間を測定し、計算により算出した。ガス測定の方法は、アスファルトまたはその固化体をステンレス板上で細い棒状に加工し、約2 cm長さに切ったもの約10 grをカプセルにつめ、不活性ガス封入装置(第14図参照)を利用し、カプセル内の真空度を $< 10^{-3}$ Torrにしたのち真空のままカプセルを封じた。この真空度 $< 10^{-3}$ Torrの試料を照射し、照射後あらかじめ真空にした不活性ガス封入装置内に照射により発生したガスを取り出しガスを容量を定量した。ガス組成は、質量分析器で分析することにより定量した。

3-3 結果および考察

3.3.1 放射線照射による物性への影響

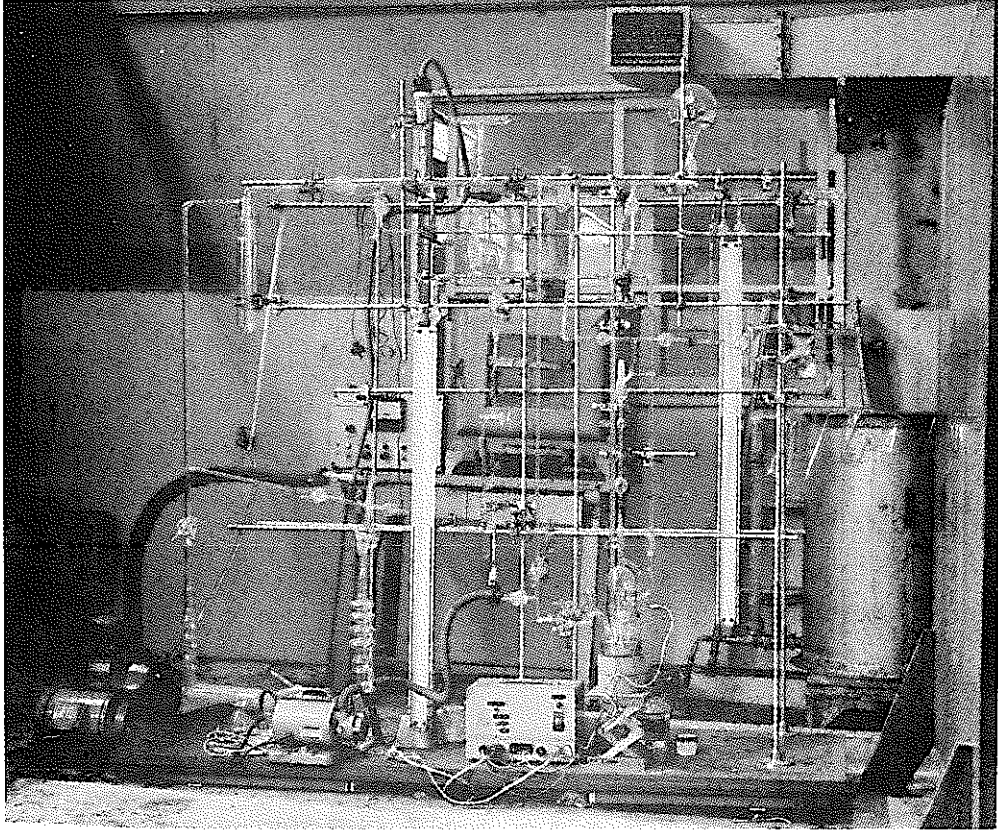
第6表にアスファルトおよびその固化体の照射前後における物性値を示した。表から明らかのように照射線量率 1×10^6 R/hrで照射した場合、いずれの試料も照射線量の増加に伴って軟化点が僅かに高くなる傾向にあり、逆に針入度は低くなる傾向にある。しかしながら、この程度の物性値の変化はアスファルトまたはその固化体の物性に影響をおよぼすものではない。

3.3.2 放射線照射によるアスファルト組成への影響

照射線量によるアスファルトおよびその固化体のアスファルト組成に対する影響を調べるため、未照射および照射試料中のC, H, N, Sの分析をアスファルトメーカーに依頼した。第7表にアスファルトの種類と照射線量および各々の元素の分析値を示す。表から明らかのように 1×10^6 R/hrの線量率でおこなった照射においては、いずれの照射線量についてもC, H, C/Hの値に変化は認められず、 1×10^6 Rまでの照射においてはアスファルト組成におよぼす影響は測定誤差内である。

3.3.3 放射線照射による体積変化

アスファルト固化体は、含まれる放射性物質による内部照射によってアスファルトが損傷を受け、ガスを発生する。このガス発生に伴ない必然的に体積変化が起る。ドラム缶等に固化体を充填した場合、経時変化と共に固化体の体積が増大し、ドラム缶より固化体が流出し、貯蔵施設あるいは処分場などに不必要な汚染を引き起す恐れがある。それゆえに、照射線量と体積変化率の関係を明らかにすることが安全性を確保する上で重要であると考



第 14 図 不活性ガス封入装置

第 6 表 未照射および照射試料の物性測定結果

試験 番号	アスファルトの 種類	塩の種類と 混合率	軟化点				針入度				引火点(燃焼点)				
			未照射	照射線量(R)			未照射	照射線量(R)			未照射	照射線量(R)			
				2×10^6	5×10^7	1×10^8		2×10^6	5×10^7	1×10^8		2×10^6	5×10^7	1×10^8	
1	ストレート 40/50	- -	54.0	52.3	52.2	53.0	46.5	46.5	43.0	40.0	275(320)	284(340)	282(340)	278(340)	
2	" "	NaNO ₃ 40%	61.8	63.5	64.2	65.2	26.3	22.6	22.0						
3	" 60/80	- -	49.5	49.6	50.5	51.3	72.2	69.5	69.0	65.0	314(369)	320(356)	324(360)	318(362)	
4	" "	NaNO ₃ 20%	52.0	52.5	53.5	53.5	55.8	50.0	46.4		320	326			
5	" "	" 40%	55.5	55.0	56.0	56.5	43.8	44.5	38.5		318(347)	306(330)			
6	" "	" 50%	58.5	59.0	59.8	60.0	36.1	32.5	30.0		310(326)	300(312)			
7	" "	" 60%	79.0	78.2	76.0	77.0		20.5	21.6		308	308			
8	" 80/100	- -	47.5	47.8	47.8	48.0	93.4	80.0	84.5	85.0	312(365)	334(376)	332(374)	316(352)	
9	" "	NaNO ₃ 40%	52.5	52.0	52.0	52.5	57.4	51.0	49.9						
10	ブローン 20/30	- -	92.0	92.8	94.0	94.2	20.0	18.9	17.4	14.7	282	284(338)	282(336)	286(342)	
11	" "	NaNO ₃ 20%	99.2	101.5	102.2		17.2								
12	" "	" 40%	105.5	108.0	109.5	111.0	12.4	14.6			278(308)	286			
13	" "	" 50%	114.5	112.0	120.0		13.8	12.0	10.5		290(308)	272			
14	" "	" 60%	125.0	122.0	129.0		6.3	10.3			276				
15	" 30/40	- -	71.0	70.0	70.5	71.4	29.0	28.0	26.0	23.5	288(339)	272(318)	270(320)	272(324)	
16	" "	NaNO ₃ 40%	81.0	80.0	83.0	84.5	22.0	17.2	17.8		292	278(298)			
17	ポリベープ	- -	53.0	51.5	52.8	53.2	94.2	83.5	78.0	73.0		258(316)	232(316)	264(320)	
18	" "	NaNO ₃ 40%	76.0	77.5	77.5	79.0	27.2								
19	コンパウンド	- -	103.5	107.0	106.5	108.5	26.0	24.9	25.0	24.0		248(288)	235(268)		
20	ストレート 40/50	CaCO ₃ 40%	67.0	70.5	70.5	70.5	21.0	19.5	19.2	16.2		306(344)	310(338)	310(338)	
21	" 60/80	" "	63.0	62.5	63.0	63.5	32.0	30.0	29.0	26.5			324(348)	322(348)	
22	" "	*SrCO ₃ "	69.0	69.5	70.0	71.0	30.0	25.5	25.5	23.5	336(369)		316(348)	306(348)	
23	" "	Fe(OH) ₃ "	59.0	59.2	60.2	60.2	45.0	37.0	37.0	35.0		274(304)	274(306)	276(310)	
24	ブローン 20/40	CaCO ₃ "	131.5	134.0	129.0	132.5	15.0	10.8	9.8			310(340)	302(336)	304(336)	
25	" "	*SrCO ₃ "	124.0	122.5	124.0	126.0	11.0	8.5	8.5	8.0	320(344)	292(332)	296(336)	300(330)	

*SrCO₃ → SrCO₃ (as Sr²⁺ 100mg/ℓ) + CaCO₃ (as Ca²⁺ 100mg/ℓ) + Fe(OH)₃ (as Fe³⁺ 20mg/ℓ) の混合スラッジ照射線量率 1 × 10⁶ R/hr.

第7表 照射線量とアスファルト組成分析結果

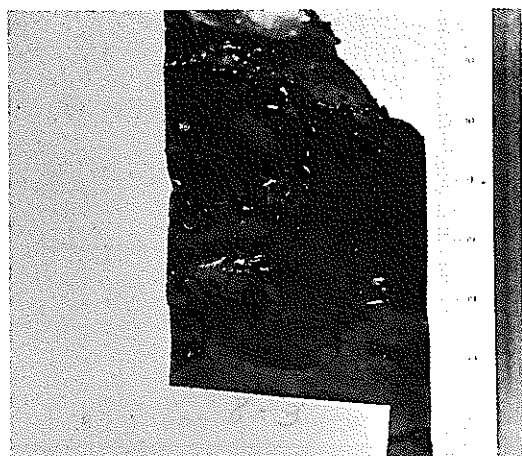
照射線量率 1×10^6 R/hr

アスファルト種類	NaNO ₃ 混合率	照射線量	C wt%	H wt%	C/H	S wt%	N wt%
ストレート 60/80(T)	—	未照射	84.9	10.2	8.32	4.00	
	—	2×10^6 R	84.7	10.3	8.22	4.08	
	—	5×10^7 R	84.5	10.3	8.20	3.97	
	—	1×10^8 R	84.7	10.3	8.22	4.11	
ブローン 20/30(T)	—	未照射	84.6	10.2	8.29	3.36	
	—	2×10^6 R	85.0	10.4	8.17	3.17	
	—	5×10^7 R	85.4	10.4	8.21	2.99	
	—	1×10^8 R	85.0	10.3	8.25	3.00	
ブローン 30/40(T)	—	未照射	83.6	10.2	8.20	4.74	
	—	2×10^6 R	83.7	10.2	8.21	4.62	
	—	5×10^7 R	83.9	9.9	8.48	4.80	
	—	1×10^8 R	83.6	10.3	8.12	4.65	
ストレート 60/80(N)	—	2×10^6 R	84.3	9.5	8.87		0.4
	—	5×10^7 R	84.9	9.3	9.13		0.4
	—	1×10^8 R	85.1	9.2	9.25		0.4
ブローン 20/30(N)	—	2×10^6 R	84.4	9.2	9.17		0.4
	—	5×10^7 R	84.8	9.5	8.93		0.4
	—	1×10^8 R	84.6	8.9	9.51		0.4
ストレート 60/80(N)	40%	2×10^6 R	51.9	5.0	10.38		6.0
	"	5×10^7 R	51.1	4.9	10.43		6.3
	"	1×10^8 R	52.5	4.6	11.41		6.0

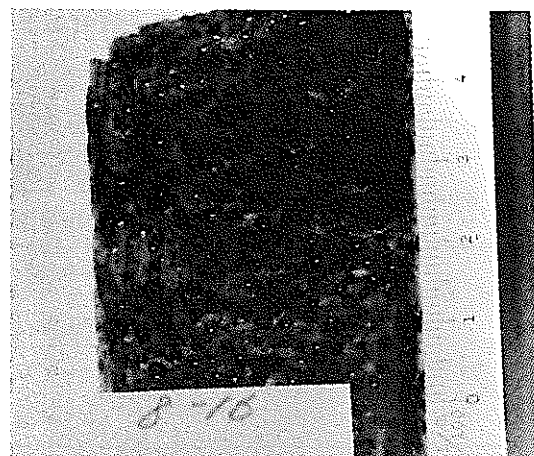
C, Hの分析……………マクロ炭化水素分析による2回の分析値の平均,許容誤差 $\pm 0.3\%$ (絶対値)Sの分析……………燃焼管法による, 許容誤差 $\pm 0.8\%$ (絶対値)

えられる。

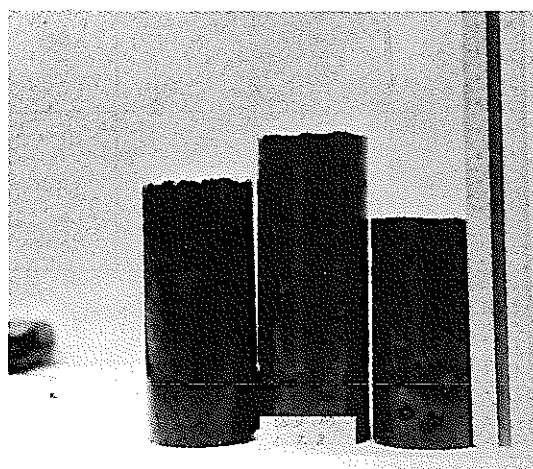
この試験では, アスファルトおよびその固化体の種類と照射線量による体積変化率の関係を調べた。照射線量率を 1×10^5 R/hrで 1×10^7 Rまでの照射を一部おこなったが, 1×10^6 R/hrで 1×10^7 Rまで照射した試料の両者の間に明確な有意差が認められなかった。しかし, 照射線量率がさらに低い場合にも同程度の照射の影響が現われるとは断定できないが, 照射施設および実験期間の都合上, 照射線量率 1×10^6 R/hrの実験データについて述べる。第15, 16図は照射した試料の写真を示す。第17図は, アスファルトの種類と体積変化率の関係を調べたものであるが, この図から明らかなように 1×10^7 Rまではストレ



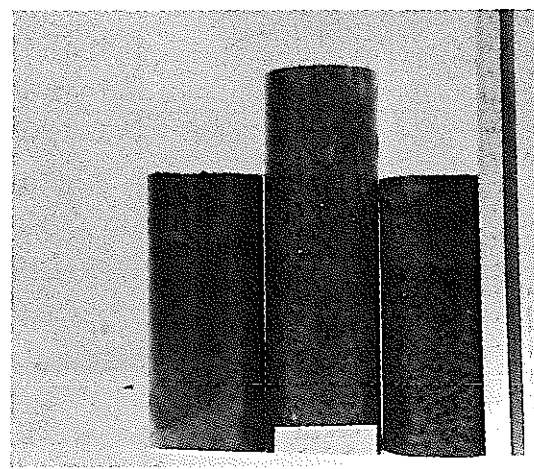
ストレートアスファルト 60/80
NaNO₃ 0%, 線量率 10⁶ R/hr
1 × 10⁸ R



ストレートアスファルト 60/80
NaNO₃ 40%, 線量率 10⁶ R/hr
1 × 10⁸ R



ストレートアスファルト 60/80
NaNO₃ 0%, 線量率 10⁶ R/hr
2 × 10⁶ R, 5 × 10⁷ R, 1 × 10⁸ R

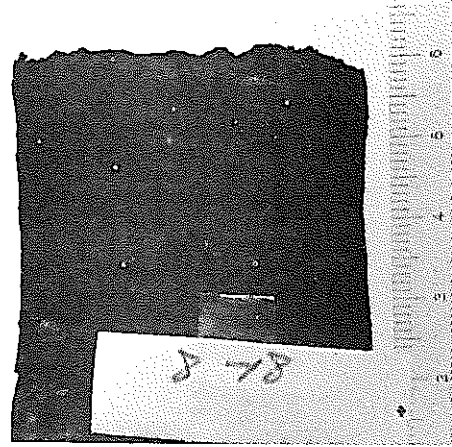


ストレートアスファルト 60/80
NaNO₃ 40%, 線量率 10⁶ R/hr
2 × 10⁶ R, 5 × 10⁷ R, 1 × 10⁸ R

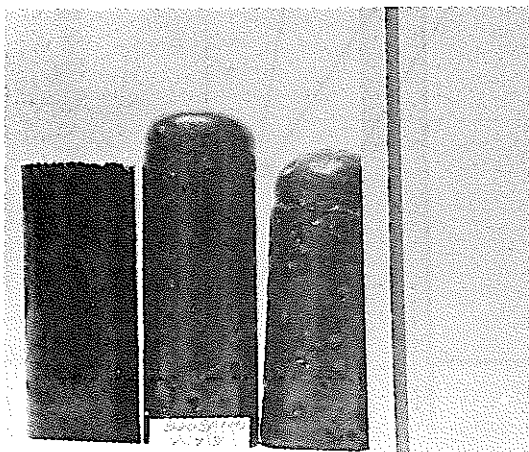
第15図 ストレートアスファルト固化体の照射後写真



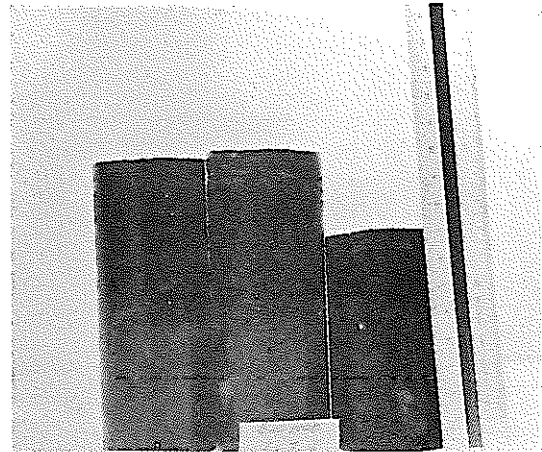
ブローンアスファルト 20/30
NaNO₃ 0%, 線量率 10⁶ R/hr
1 × 10⁸ R



ブローンアスファルト 20/30
NaNO₃ 40%, 線量率 10⁶ R/hr
1 × 10⁸ R

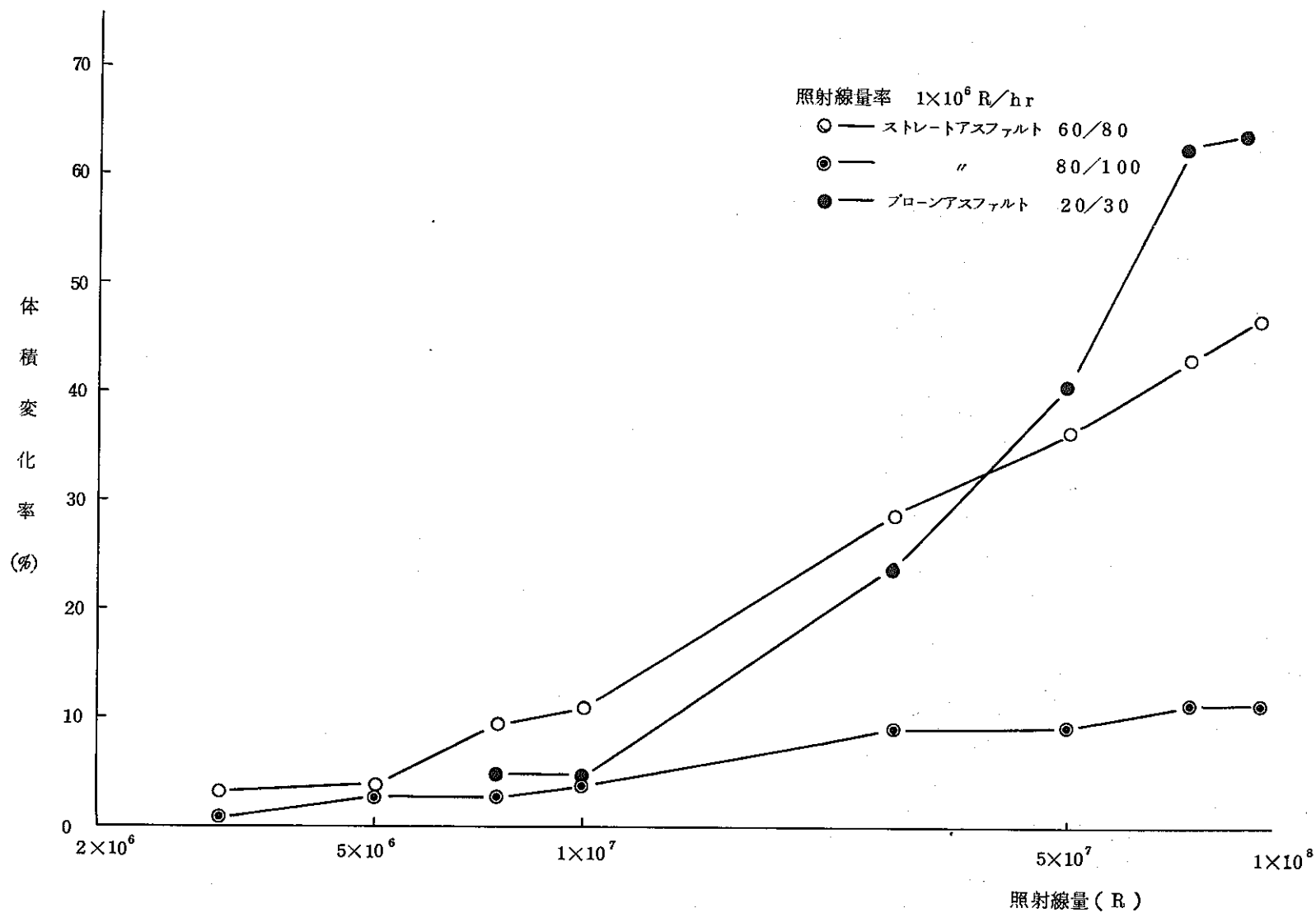


ブローンアスファルト 20/30
NaNO₃ 0%, 線量率 10⁶ R/hr
2 × 10⁶ R, 5 × 10⁷ R, 1 × 10⁸ R



ブローンアスファルト 20/30
NaNO₃ 40%, 線量率 10⁶ R/hr
2 × 10⁶ R, 5 × 10⁷ R, 1 × 10⁸ R

第 16 図 ブローンアスファルト固化体の照射後写真



第17図 アスファルトの種類と照射線量および体積変化率の関係

ート60/80, 80/100, ブローン20/30の差はあまり大きくないが, $3 \times 10^7 \text{R}$ になると明らかな差が現われる。この図から $1 \times 10^8 \text{R}$ の場合の体積変化率は, ブローン20/30 > ストレート60/80 > ストレート80/100の順である。この結果からのみ考えると粘性の高い種類の方がガス発生量が多く, それが体積変化に影響をおよぼしているようであるが, 後述するように, ガス発生量はアスファルトの種類による差があまり大きくないので, 実際はアスファルト中で発生したガスの内部圧とアスファルトの粘性の関係により, 粘性の低いアスファルトの方が発生したガスが外部に放出されやすく, 体積変化が小さいものと思われる(第15, 16図参照)。

ストレートおよびブローン中に硝酸ナトリウムを混合した場合の照射線量と体積変化率の関係を第18, 19図に示す。ストレートアスファルト固化体は, 硝酸ナトリウム混合率20~60%の範囲においてはほぼ同様の挙動を示す。また, ブローンアスファルト固化体は, $1 \times 10^7 \text{R}$ までは硝酸ナトリウム混合率に関係なく同様の挙動を示すが, それ以上の照射線量領域では混合率による違いが認められた。第16図の写真が示すように, ブローンアスファルト固化体は放射線照射によって発生するガスが固化体内に気泡としてとどまらずに外部に抜けやすい。

このように, アスファルト固化体の放射線照射による体積変化は, アスファルトの種類および固形物の混合率によって異なり, 好ましいのはブローンアスファルトを用いて混合率50%以上の場合である。許容される体積膨張率を15%程度とすれば, ブローンアスファルトを用いて混合率50%以下およびストレートアスファルトを用いる場合には, 照射線量が $3 \times 10^7 \text{R}$ 以下となるように固化体の比放射能を調整する必要がある。

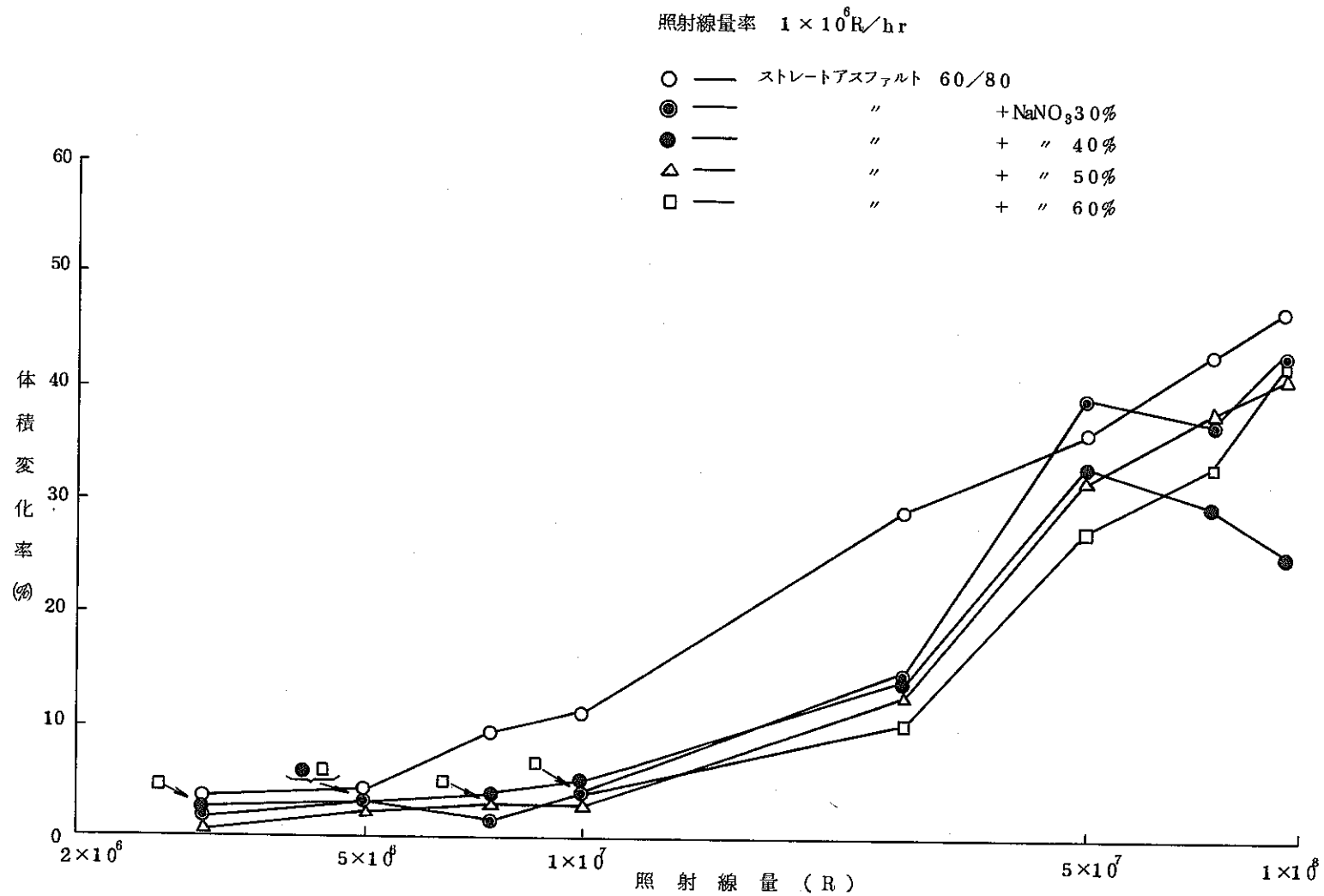
なお, スラッジ系固化体の照射による体積変化率のデータを第8表に示す。

第8表 化学沈殿スラッジ固化体の照射線量と体積変化率の関係

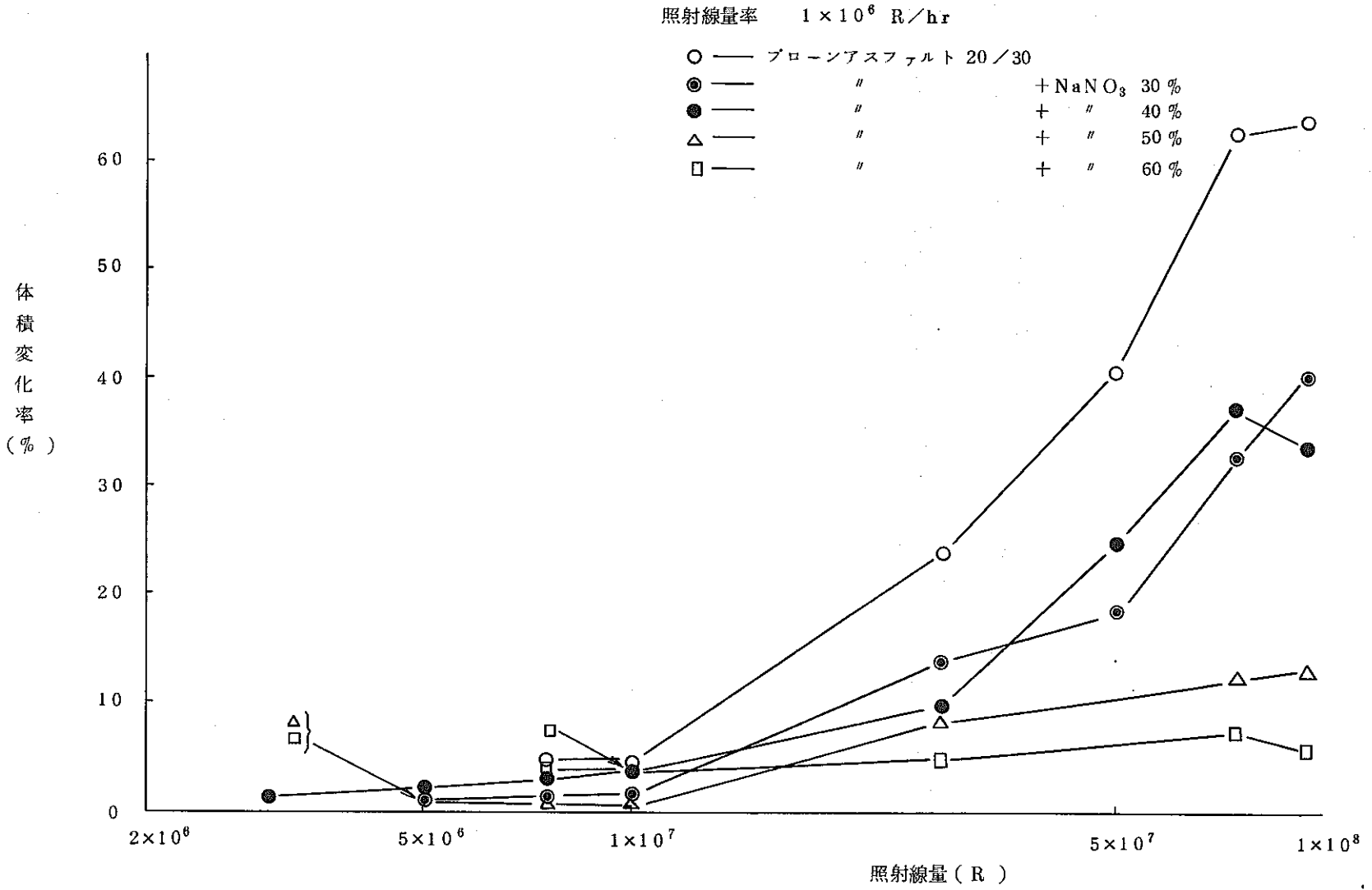
アスファルト種類	塩の種類と混合率	照射線量および体積変化率		
		$2 \times 10^6 \text{R}$	$5 \times 10^7 \text{R}$	$1 \times 10^8 \text{R}$
ストレート 40/50	CaCO_3 40%	< 1%	26.1%	43.8%
" 60/80	" "	"	37.1%	44.4%
" "	* SrCO_3 "	"	16.5%	43.9%
" "	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ "	"	44.2%	40.9%
ブローン 20/30	CaCO_3 "	"	1.9%	2.9%
" "	* SrCO_3 "	"	3.5%	2.8%

* SrCO_3 : (as $\text{Sr}^{2+} 100 \text{mg}/\ell$) + CaCO_3 (as $\text{Ca}^{2+} 100 \text{mg}/\ell$) + $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{Fe}^{3+} 20 \text{mg}/\ell$)
の混合スラッジ

照射線量率: $1 \times 10^6 \text{R}/\text{hr}$



第18図 照射線量とガス発生量の関係(ストレートアスファルト系)



第19図 照射線量と体積変化率の関係 (ブローンアスファルト系)

ここでは，照射線量率による影響および外部照射と内部照射の相違を無視してきたが，実際の固化体は $10^3 \sim 10^4 \text{ rad/hr}$ 程度であるのでこれらの影響を無視することはできないであろう。

3.3.4 照射線量とガス発生量の関係およびガス組成

アスファルト固化体中の放射性物質による内部照射によって，アスファルトが放射線分解を受けてガスを発生するが，このガス発生は前項の体積変化の原因であるほかに，固化体の貯蔵施設における防災上からも問題となる。すなわち，アスファルトの組成からみて放射線分解ガスには水素が含まれるので，発生したガスによる引火または爆発を考慮する上で，ガス発生量およびガス組成は重要なデータとなる。

第9表にガス発生量とガス組成測定のために照射した試料の種類，照射条件およびガス発生量のデータを示した。第20，21図に照射線量とガス発生量の関係を示したが，第20図は固化体1gr当りのガス発生量，第21図はアスファルト1gr当りのガス発生量である。この図からも明らかなように，ガス発生量は照射線量に比例し，アスファルトの種類による差は顕著でない。ガス発生量 Q ($\text{cm}^3/\text{アスファルト gr.}$) と照射線量 D (10^6 R) との関係は概略次式のようになる。

$$Q = kD \dots\dots\dots(1)$$

k はガス発生率を示す係数で $10^{-2} (\text{cm}^3/\text{アスファルト gr.} \cdot 10^6 \text{ R})$ 。

発生ガスの組成について質量分析を行なったところ，第10表に示すような結果が得られた。すなわち，発生ガスの主成分は水素ガスであり，全発生ガス量の70~90%を占める。水素ガスの爆発限界は下限4 vol%~上限74.2 vol%であるので，アスファルトの放射線分解ガスに起因する爆発の危険性が考えられる。したがって，アスファルト固化体の比放射能および固化体貯蔵施設の換気について考慮を払う必要がある。

第10表 照射による発生ガスの組成分析結果

アスファルト種類	ブローン 20/30	ストレート60/80	ストレート 60/80
塩の種類	NaNO_3	CaCO_3	CaCO_3
混合率	60%	40%	40%
照射線量	$5 \times 10^7 \text{ R}$	$5 \times 10^7 \text{ R}$	$1 \times 10^8 \text{ R}$
ガス発生量 ($\text{cm}^3/\text{A.sp. gr.}$)	0.467	0.382	0.78
CH ₄	2.8 "	2.2 %	2.2 %
C ₂ H ₆	0.52 "	0.25 "	0.17 "
その他のH・C	5.9 "	4.7 "	4.5 "
N ₂ or CO	20 "	12 "	6 "
H ₂ O	1.7 "	0.94 "	1.96 "
H ₂	69.08 "	79.91 "	86.17 "

照射線量率 $1 \times 10^6 \text{ R/hr}$

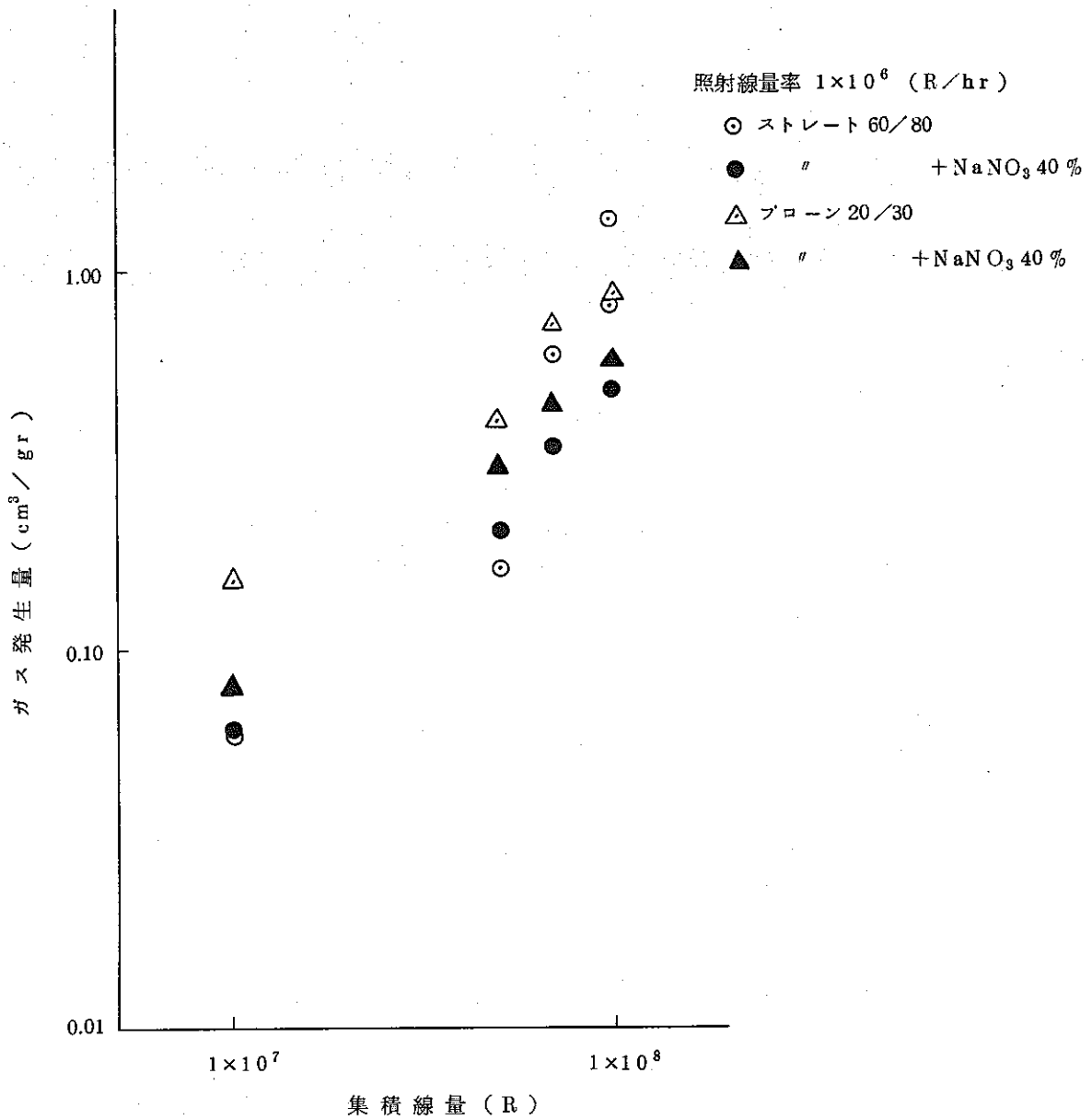
第9表 照射試料および照射条件とガス発生量の関係

アスファルト 種類	塩の種類と 混合率(%)	※ 照射線量 率(R/hr)	集積線量 (R)	試料重料 (gr)	封入真空度 (Torr)	ガス発生量					
						cm ³	cm ³ /gr	cm ³ /gr·10 ⁶ R	cm ³ /Asp. ^{***} gr	cm ³ /Asp. gr·10 ⁶ R	
ストレート 60/80	-	1×10 ⁶	9.74×10 ⁶	10.38	2.3×10 ⁻³	1.23	0.118	12.2×10 ⁻³	0.118	12.2×10 ⁻³	
" "	NaNO ₃ 40	"	"	10.72	2.2× "	0.54	0.051	5.2× "	0.084	8.6× "	
ブローン 20/30	-	"	"	10.31	2.0× "	1.39	0.135	13.9× "	0.135	13.9× "	
" "	NaNO ₃ 40	"	"	10.20	2.3× "	0.70	0.069	7.1× "	0.114	11.7× "	
ストレート 60/80	-	1×10 ⁶	2×10 ⁶	10.26	} <10 ⁻³	ND	-	-	-	-	
" "	NaNO ₃ 40	"	"	10.39		"	-	-	-	-	
" "	" 60	"	"	10.12		"	-	-	-	-	
" "	CaCO ₃ 40	"	"	10.33		"	-	-	-	-	
ブローン 20/30	-	"	"	10.04		"	-	-	-	-	
" "	NaNO ₃ 40	"	"	10.96		"	-	-	-	-	
" "	" 60	"	"	10.35		"	-	-	-	-	
ストレート 60/80	-	"	1×10 ⁷	10.03	3.9	0.60	0.059	5.9×10 ⁻³	0.059	5.9×10 ⁻³	
" "	NaNO ₃ 40	"	"	13.20	2.6	0.79	0.060	6.0× "	0.100	10.0× "	
" 80/100	" "	"	"	11.57		0.80	0.069	6.9× "	0.115	11.5× "	
ブローン 20/30	-	"	"	10.01	2.9	1.51	0.151	15.1× "	0.151	15.1× "	
" "	NaNO ₃ 40	"	"	10.21	2.7	0.80	0.079	7.9× "	0.131	13.1× "	
ストレート 60/80	-	"	5×10 ⁷	10.21	} <10 ⁻³	1.67	0.165	3.3× "	0.165	3.3× "	
" "	NaNO ₃ 40	"	"	10.05		"	2.09	0.208	4.2× "	0.346	6.9× "
" "	" 60	"	"	10.38		"	1.50	0.144	2.9× "	0.342	6.8× "
" 80/100	" 40	"	"			"					
" 60/80	CaCO ₃ 40	"	"	10.10		"	1.98	0.196	3.9× "	0.335	6.7× "
ブローン 20/30	-	"	"	10.15		"	4.21	0.415	8.3× "	0.415	8.3× "
" "	NaNO ₃ 40	"	"	10.06		"	3.07	0.306	6.1× "	0.496	9.9× "
" "	" 60	"	"	10.69	"	2.38	0.222	4.5× "	0.539	10.8× "	
" "	CaCO ₃ 40	"	"	10.30	"	3.18	0.308	6.2× "	0.531	10.6× "	
ストレート 60/80	-	1×10 ⁶	6.9×10 ⁷	10.03	4.8×10 ⁻³	6.02	0.600	8.2×10 ⁻³	0.600	8.7×10 ⁻³	
" 80/100	NaNO ₃ 40	"	"	11.50	1.7× "	3.99	0.347	5.0× "	0.578	8.4× "	
" "	" "	"	"	10.42	1.4× "	3.51	0.337	4.9× "	0.561	8.1× "	

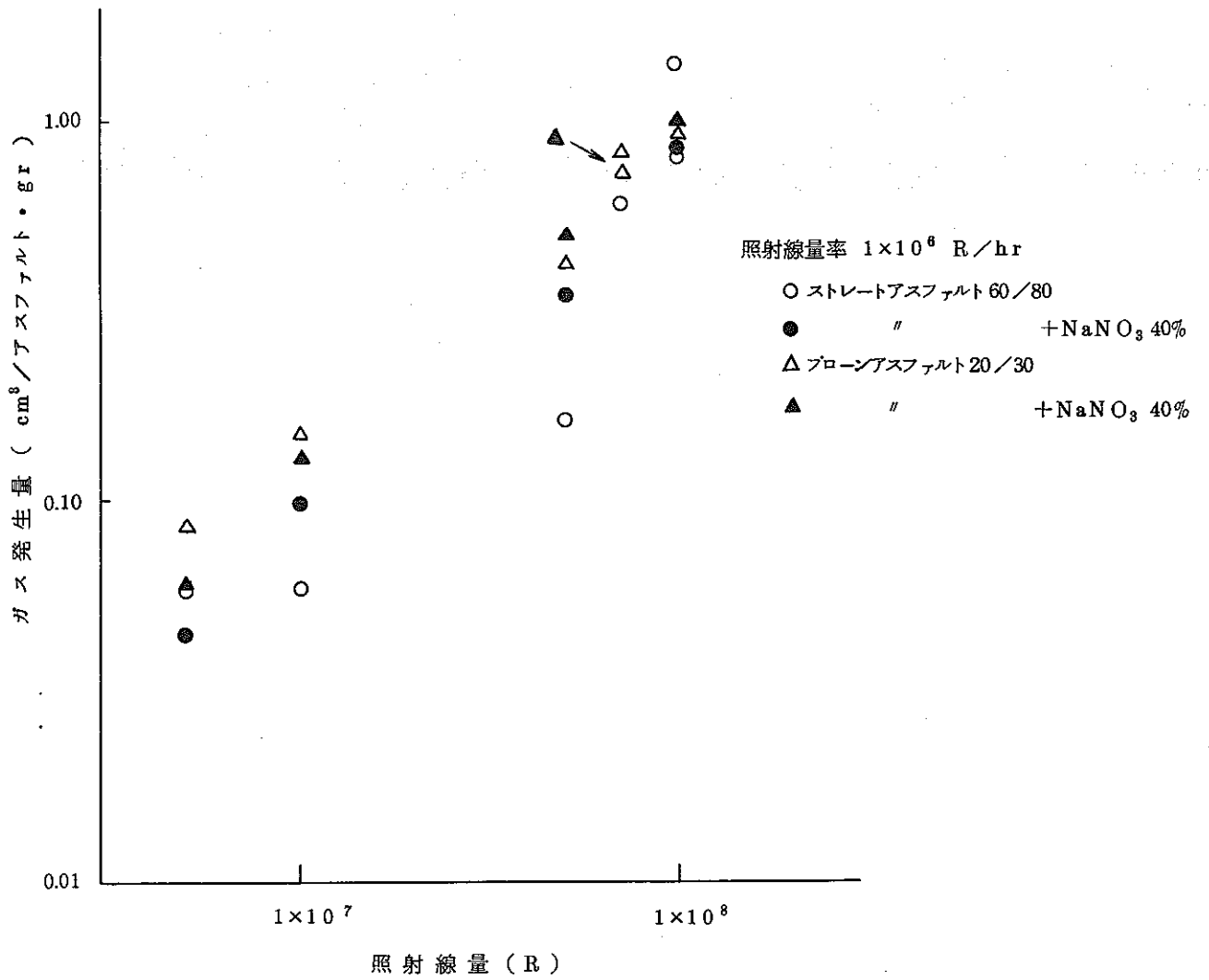
アスファルト 種類	塩の種類と 混合率(%)	照射線量 率 (R/hr)	集積線量 (R)	試料重量 (gr)	封入真空度 (Torr)	ガ ス 発 生 量				
						cm ³	cm ³ /gr	cm ³ /gr · 10 ⁶ R	cm ³ /Asp. gr	cm ³ /Asp. gr · 10 ⁶ R
ブローン 20/30	-	1 × 10 ⁶	6.9 × 10 ⁷	10.14	4.0 × 10 ⁻³	738	0.728	10.6 × 10 ⁻³	0.728	10.6 × 10 ⁻³
" "	-	"	"	10.06	1.0 × "	725	0.721	10.4 × "	0.721	10.4 × "
" "	NaNO ₃ 40	"	"	10.22	1.2 × "	454	0.444	6.4 × "	0.740	10.7 × "
" "	" "	"	"	10.34	1.5 × "	462	0.446	6.5 × "	0.745	10.8 × "
ストレート 60/80	-	"	"	10.07	1.9 × "	1515	1.369	14.0 × "	1.369	14.0 × "
" "	-	"	9.74 × 10 ⁷	11.18	0.2 × "	9.07	0.811	8.3 × "	0.811	8.3 × "
" 80/100	NaNO ₃ 40	"	"	10.88	1.2 × "	531	0.488	5.0 × "	0.813	8.4 × "
" 60/80	-	"	"	10.26	} < 10 ⁻³	510	0.497	5.0 × "	0.497	5.0 × "
" "	NaNO ₃ 40	"	"	10.05		488	0.486	4.9 × "	0.808	8.1 × "
" "	" 60	"	"	10.20		3.21	0.315	3.2 × "	0.744	7.4 × "
ブローン 20/30	-	"	1 × 10 ⁸	10.53		9.01	0.856	8.6 × "	0.856	8.6 × "
" "	NaNO ₃ 40	"	"	10.05		5.73	0.570	5.7 × "	0.927	9.3 × "
" "	" 60	"	"	10.69	4.34	0.406	4.1 × "	0.983	9.8 × "	
ストレート 60/80	CaCO ₃ 40	"	"	10.12	4.22	0.418	4.2 × "	0.715	7.2 × "	

※ 照射線量率 (R/hr) → レントゲン/時

※※ cm³/Asp. gr → cm³/アスファルト · gr



第20図 照射線量とガス発生量の関係



第21図 照射線量とガス発生量の関係

3.3.5 アスファルト固化体の自己吸収線量計算

前に述べたようにアスファルト固化体は、それ自身に含まれる放射性物質からの放射線によって分解ガスを発生し、体積膨張をひき起こす。現在、アスファルト固化処理の対象となっている廃液のうち、比放射能の高い中レベル+低レベル放射性廃液の蒸発缶濃縮液について、発生後直ちにアスファルト固化した場合の固化体の吸収線量を計算してみた。

1. 前提条件

①廃液の組成（第1表参照）。

含有塩	NaNO_3 650g/l
比放射能	$465 \gamma \text{Ci}/\text{m}^3$
	$1160 \beta \text{Ci}/\text{m}^3$

②固化体の組成

含有塩	NaNO_3 45wt%
比重	約 1.35
比放射能	約 $1085 \beta \text{Ci}/\text{m}^3$
	$804 \beta \text{Ci}/\text{t} = 8.04 \times 10^{-4} \beta \text{Ci}/\text{g}$

③固化体を無限大の大きさとして、全 $\beta + \gamma$ 放射能のエネルギーが固化体により吸収されるものとする。

④含まれる放射性核種のうち、“others”の部分は半減期を1年、崩壊エネルギーを β ; 2MeV 100%, γ ; 0.7MeV, 100%とする。

2. 計算式

核種 A について

半減期	T 年 ($\div 3.15 \times 10^7$ T 秒)
比放射能	$C \beta \text{Ci}/\text{g}$
エネルギー	$E_1 \text{ MeV} \quad e_1 \%$
	$E_2 \text{ MeV} \quad e_2 \%$
	$\vdots \quad \quad \quad \vdots$

とすると、

$$1 \text{ MeV} = 1.6 \times 10^{-6} \text{ erg}$$

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg}/\text{g} \text{ の吸収線量}$$

$$\lambda = \frac{0.693}{T}$$

であるから t 年間の核種 A による吸収線量は、

$$Q = 3.7 \times 10^{10} (E_1 e_1 + E_2 e_2 + \dots) C \times 1.6 \times 10^{-6} \times \frac{1}{100} \int_0^t e^{-\lambda t} dt$$

$$= 2.68 \times 10^{10} CT (E_1 e_1 + E_2 e_2 + \dots) (1 - e^{-\frac{0.693}{T} t}) \text{ rad}$$

$^{103}\text{Ru} - ^{103m}\text{Rh}$, $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$, $^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$ はいづれも放射平衡にあるが、 $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ は未平衡であるため ^{95}Nb に対しては $C_1 \int_0^t e^{-\lambda_1 t} dt$ の代わりに $\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} C_1 \int_0^t (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) dt + C_2 \int_0^t e^{-\lambda_2 t} dt$ を代入して計算する。

ただし、

$\lambda_1 = ^{95}\text{Zr}$ の崩壊定数

$C_1 = ^{95}\text{Zr}$ の初期比放射能

$\lambda_2 = ^{95}\text{Nb}$ の崩壊定数

$C_2 = ^{95}\text{Nb}$ の初期比放射能

3. 計算結果と考察

1, 2, 5, 10, 100年間の吸収線量の計算結果を第11表に示す。この計算による吸収線量は、内部照射と外部照射の相違および照射線量率による影響を無視した場合の照射実験の結果と比較すると、許容される吸収線量ぎりぎりの値となる。したがってより比放射能を下げるための対策として、①2年間程度タンク内液状貯蔵後固化する、②比放射能の低い他の廃液と混合して固化することなどが考えられる。あるいは、放射線照射による体積変化率の低いブローンアスファルトの使用も好ましい。最終的には、このほかの安全性に関する評価とコストを総合して検討すべきである。

第11表 中・低レベル蒸発濃縮液のアスファルト固化体自己吸収線量計算

核 種	半減期	放射能濃度 Ci/T	エ ネ ル ギ ー	自己吸収線量 (× 10 ⁴) rad				
				1 年 後	2 年 後	5 年 後	10 年 後	100 年 後
Sr- 89	51 d	11.6	1.46Mev β100%	6.28	6.33	"	"	"
Sr- 90	28 y	7.72	0.544 β100 2.27 "100(90%)	40.3	79.3	189	354	1490
Ru-103	40 d	292	0.69 β 1% 0.217 " 99 0.5 γ 90 0.61 " 7 0.04 100(¹⁰³ Rh)	6.46	6.47	"	"	"
Ru-106	368 d	116	0.039 β100% 3.35 " 68	385	578	749	773	774
Rh-106	30 s	116	3.1 β 11% 2.4 " 12 2.0 " 3 0.51 γ 30 0.62 " 15	147	220	285	295	295
Cs-137	30 y	30.6	1.176 β 6.5% 0.514 " 93.5 0.662 γ 82	62.2	121	294	555	2430
Ce-141	32 d	51.6	0.58 β 30 0.435 " 70 0.145 γ 49	0.67	"	"	"	"
Ce-144	285 d	126	0.309 β 65% 0.24 " 5 0.175 " 30 0.133 γ 15	44.4	62.7	74.6	75.5	75.5
Pr-144	175 m	126	2.98 β 97.8% 2.29 " 1.2 0.803 " 1 2.18 γ 0.8 1.49 " 0.3 0.69 " 1.6	46.4	65.6	78.0	79.0	79.0
Zr- 95	65.5 d	41.1	0.89 β 2% 0.396 " 55 0.36 " 43 0.754 γ 43 0.722 " 55	21.5	22.0	22.0	"	"
Nb- 95	35 d	76.3	0.16 β100% 0.765 γ100	27.5	28.0	28.0	"	"
others	1 y	86.8	2 β100% 0.7 γ100	31.4	54.2	61.0	62.8	62.8
Total				152.0	232.0	304.0	353.0	655.0

4 浸出試験

4-1 試験の目的

放射性濃縮物（化学沈殿スラッジ，蒸発缶濃縮液等）をアスファルト固化処理し，その固化体を最終処分するにあたっては，固化体中の放射性物質が地下水または海水との接触において離脱・拡散することを防ぎ，環境汚染を極力おさえなければならない。それ故に固化体の性状を確認するため固化体中の放射性物質の浸出性に関する確性試験が安全性評価の面から重要である。

ここではアスファルトの種類や濃縮液の混合率と浸出率との関係，外部照射による浸出率への影響，コールドでの Na^+ の浸出挙動とホットにおけるSr-90，Ru-106，Cs-137の浸出率との相関関係を調べ，固化体の安全性を評価するためのデータ収集を目的とした。

4-2 試験の方法

浸出試験の方法は，1966年IAEAによりViennaで開かれたパネルにおいて，固化体の浸出試験方法を統一すべく検討され，さらに1969年にも専門家によるパネルが開かれ，それによりIAEAより提案されている標準法を参考にして行なった。

4.2.1 試料の調製と形状

試料は，模擬蒸発缶濃縮液（ NaNO_3 500 g/l）を所定条件（SN841-71-06，放射性廃棄物のアスファルト固化処理参照）でアスファルトと混合・脱水し調製した。

ホット試験の試料調製も上記コールドの場合と同様であるが放射性同位元素（以下RIと呼ぶ）の使用量，核種および模擬廃液中の放射能濃度等について述べる。使用核種は，Sr-90，Ru-106，Cs-137の3核種で単一核種として試験に用いた。

RI 5 mCi をペニシリン瓶より取り出し，100 ml メスフラスコに移し， HNO_3 1 N 溶液を加えて全量を正確に100 mlとした。この溶液1 mlを正確に採取・希釈後，GMカウンターにより放射能を測定し，供給液中のRI濃度決定のための参考データとした。次に残りのRI- HNO_3 溶液全量をビーカーに移し，所定量の NaNO_3 溶液と NaNO_3 結晶を加え， NaOH にてpHを7とし模擬廃液（供給液）とした。計算により模擬廃液中の NaNO_3 含有量を133grとした。（アスファルト200grに対し40%の混合率）この模擬廃液1 mlを正確に採取・希釈後，放射能を測定し，模擬廃液中のRI濃度を決定した。

調製された固化体を加熱状態のまま内径45 mm，高さ44 mm，容積約70 cm³ のアルミ箔内張りの紙筒（第12図参照）に流し込み，冷却後紙筒を除去し浸出試験用の試料とした。

第12表に浸出試験に用いたホット模擬廃液，調製された固化体中の各々の核種濃度および試験時に得られた除染係数等を示す。

第12表 供給液および固化体のRI濃度と除染係数

核種	供給液		浸出試験用固化体			凝縮液		DF※
	dpm/ml	全 dpm	dpm/g	重量(g)	全 dpm	dpm/ml	全 dpm	
Sr-90	5.300×10^7	1.2456×10^{10} (5.61 mCi)	3.737×10^7	(1) 90.75	3.32×10^9	4.868×10^4	1.168×10^7 (5.24×10^3 mCi)	1.07×10^3
				(2) 90.37	3.31×10^9			
Ru-106	3.482×10^7	7.9742×10^9 (3.59 mCi)	2.395×10^7	(1) 88.20	1.94×10^9	2.127×10^3	4.466×10^4 (2.01×10^4 mCi)	1.79×10^4
				(2) 86.85	1.91×10^9			
Cs-137	2.987×10^7	6.7507×10^9 (3.04 mCi)	2.025×10^7	(1) 86.18	1.71×10^9	3.152×10^4	5.894×10^6 (2.65×10^3 mCi)	1.14×10^3
				(2) 86.82	1.73×10^9			

アスファルトの種類 : ストレートアスファルト60/80

測定条件 : GM計数装置, 1150V

NaNO₃ 混合率 : 40%

棚段-2段, 計数効率1232%

供給液 : NaNO₃ 500g/l, 1.6ml/min

BG-16cpm

加熱脱水温度 : 200°C

標準線源-RaD+E

※DF: 除染係数

4.2.2 浸出水の種類と温度

IAEA提案の浸出水は

a) ローカルな浸出水

- (1) 廃棄処分地域の実際の地下水またはその合成地下水
- (2) その処分地域の実際の海水または合成海水

b) 標準浸出水

- (1) 蒸留水または合成海水

の a), b) 2 種類に大別されており、試験に用いる浸出水の全容量は 750 ml としている。

この試験では、コールドの場合の浸出液中の定量元素がナトリウムであるため b) の蒸留水（実際はイオン交換水）を使用した。液温は 25 ± 3 °C の提案であったが固化体の変形を防ぐためおよび 2000 m 近傍の深海の温度を想定して 5°C とした。

4.2.3 浸出試験方法

容積 1 l の蓋付ポリエチレン瓶に金網付試料用架台（高さ 20 mm，直径 45 mm 第12図参照）を入れ、架台上に試料を置く，これは試料と容器の如何なる部分も最低 20 mm 離れるようにしてあり，浸出水と試料を充分接触させるためである。次に浸出水 750 ml を直接試料に注ぎかゝることのないように注意深く添加する。容器に蓋をし、定められた期間冷蔵庫内に静置する。

浸出液の取り替え期間は次のように定めた。

- a) 第 1 週間目は毎日
- b) 次週から 8 週間（第 2 週～第 9 週まで）は週 1 回
- c) その後の 6 ヶ月間は 1 ヶ月毎
- d) 更にその後は半年毎

上記の各浸出時間の最終日に，浸出水の濃度を振動等の方法により均一にした後蓋を取り，必要量の浸出水を他のポリエチレン製容器に移し入れる。残りの浸出水は廃棄し，次いで新しい浸出水 750 ml を容器に入れる。容器に蓋をし，次の定められた時間の浸出試験に供する。別のポリエチレン容器に採取された浸出水は分析にまわされる。

4.2.4 分析および浸出率の計算

浸出試験水はコールドの場合，浸出水中に浸出されたナトリウムイオンを原子吸光法により分析した。ホットの場合は通常の GM 計測器による放射能測定法に従っておこなった。なお放射能がきわめて低い場合は低バックグラント GM 計測器を使用した。

浸出率の計算は次のような 2 方法を用いて行なった。下記の 2 方法に基づいて算出した

試験結果のうち(3)式での計算結果に限りグラフ中に積算法と明示する。

$$R_n = \frac{a_n / A_o}{(F/V) t_n} \dots\dots\dots(2)$$

$$R_n = \frac{\sum a_n / A_o}{(F/V) \sum t_n} \dots\dots\dots(3)$$

- R_n : 浸出率 ($cm^3/cm^2 \cdot d$)
 a_n : 浸出液の取り替え期間中に浸出した Na(gr) または RI の量 (dpm)
 A_o : 最初に固化体中に含まれる Na(gr) または RI 量 (dpm)
 F : 固化体の表面積 (cm^2)
 V : 固化体の体積 (cm^3)
 t_n : 浸出液の取り替え期間 (d)

4-3 試験結果および考察

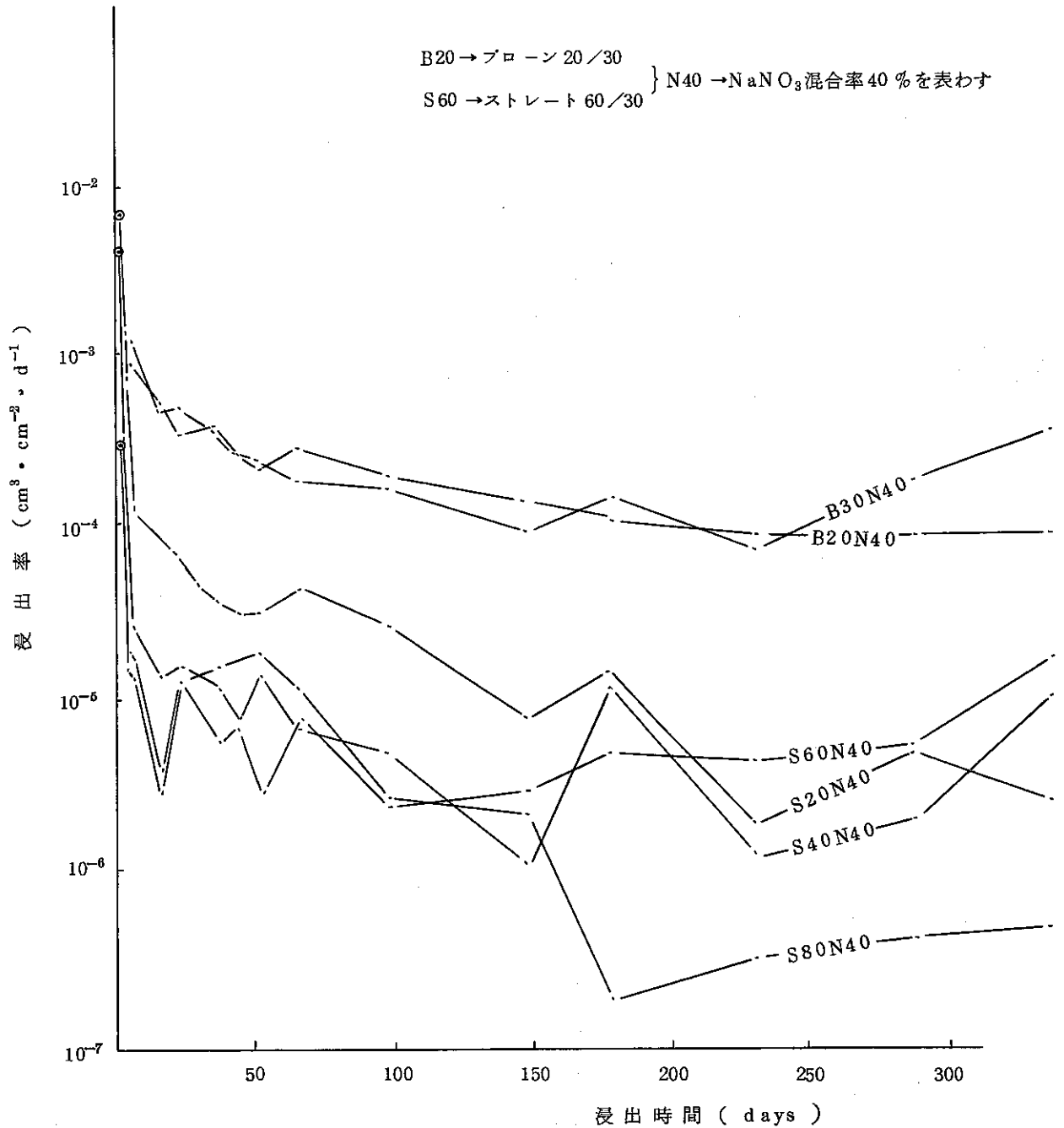
アスファルトの種類と浸出率の関係についての試験結果を第 22, 23 図に示す。この試験はアスファルトの種類を変え硝酸ナトリウムの混合率を一定 (40%) にした場合の浸出率を比較したものであるが、図から明らかなようにブローン系の方がストレート系に比べ約 1 ~ 2 桁浸出率が高い。ストレート系およびブローン系を個々に見た場合、ブローン系 20/30, 30/40 両者の間に差は殆んど認められなかったが、ストレート系については、積算法によるデータから 20/40, 40/50 に比べ 60/80, 80/100 の浸出率が約 1 けた低いことが分かる。すなわち、軟かいアスファルトの方が浸出率が低い。

次に硝酸ナトリウムの混合率を変化させた場合の浸出率におよぼす影響についての結果を第 24, 25 図に示す。

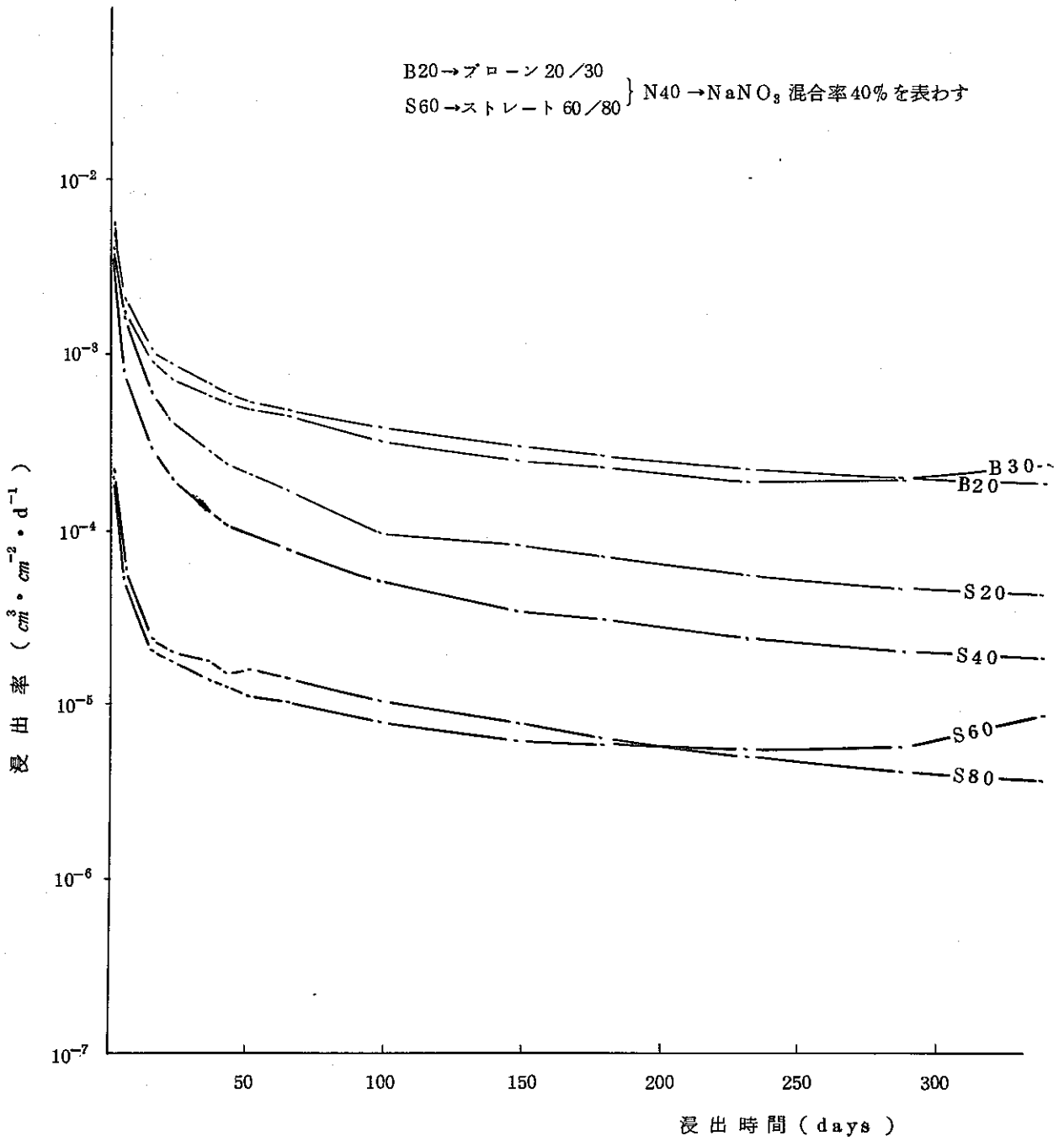
ここでストレート系に 60/80, ブローン系に 20/30 を選んだのは、上記試験の結果と両者が国内において入手し易い銘柄であること等を考慮した結果である。ストレートおよびブローンの両者ともに硝酸ナトリウム混合率の増加にともなって浸出率が高くなる傾向にある。

照射による影響については内部照射による試験が施設等の点から事実上不可能であったため原研高崎研における Co-60 外部照射を行なって照射線量と浸出率の関係を調べた。(なお、照射試験の詳細については照射試験の項を参照)

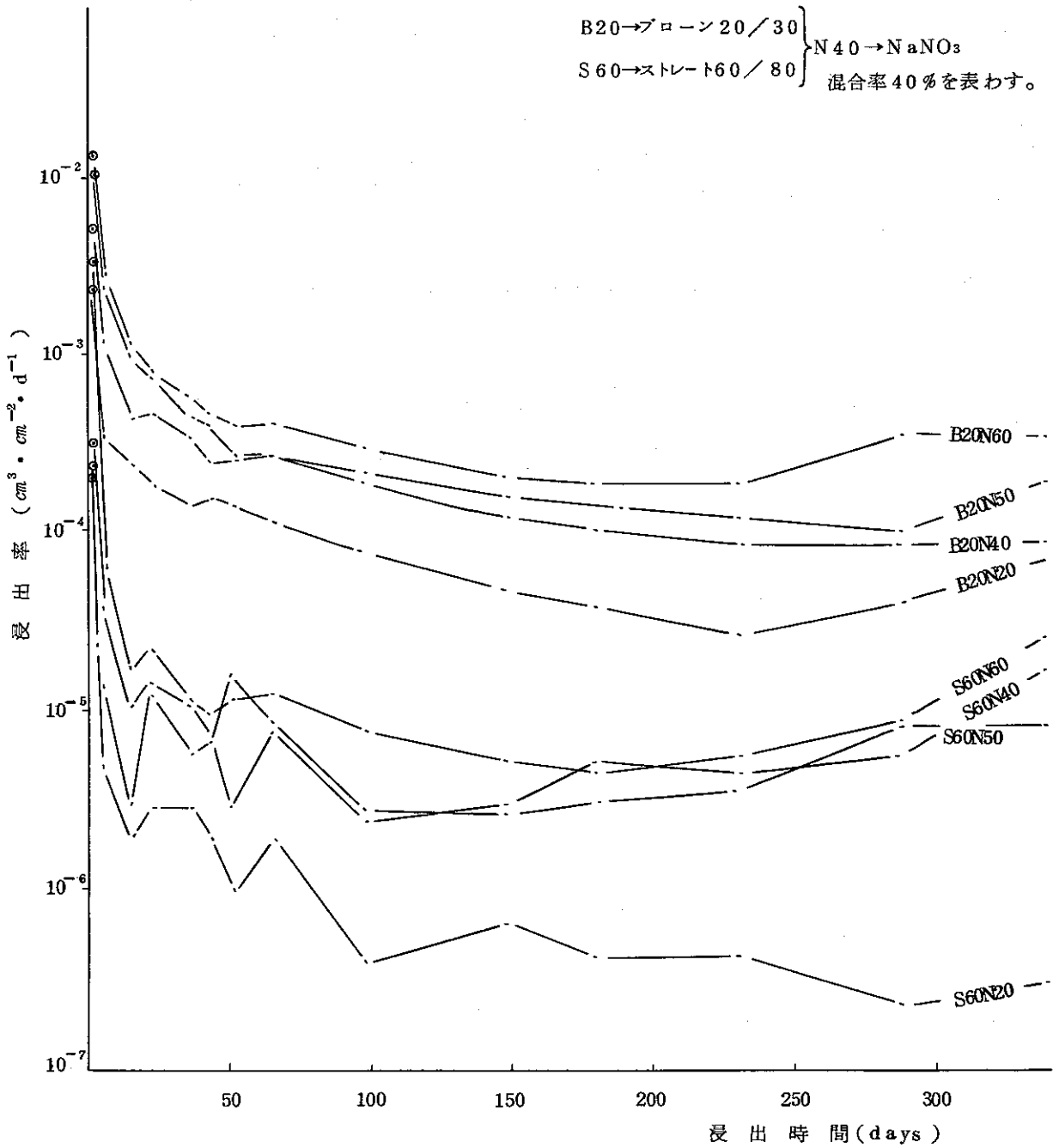
照射は、ストレート系 60/80, ブローン系 20/30 の硝酸ナトリウム混合率 40% のものに対し、照射線量率 1×10^6 R/hr で 2×10^6 R, 5×10^7 R, 1×10^8 R の 3 種類についておこなった。本来ならば、浸出試験用に調製した試料を照射してそのまま浸出試験を行なうべきであるが、照射試験の項で述べたように体積膨張によって形状が変わってしまい、データ



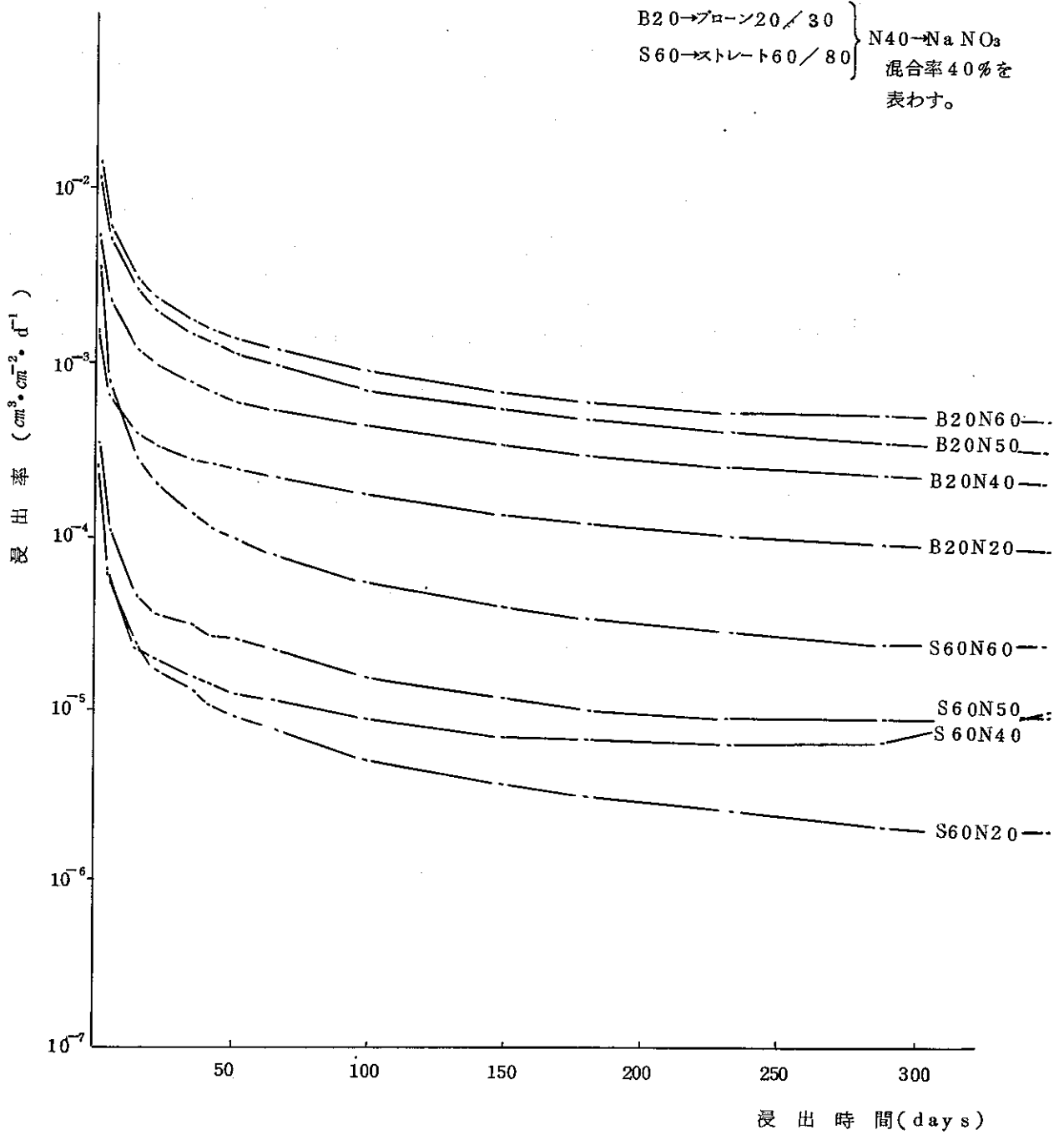
第22図 硝酸ナトリウム混合率を一定にした場合のアスファルトの種類と浸出率の関係(コールド)



第23図 硝酸ナトリウム混合率を一定にした場合のアスファルトの種類と浸出率の関係(コールド, 積算法)



第 24 図 硝酸ナトリウム混合率と浸出率の関係 (コールド)



第25図 硝酸ナトリウム混合率と浸出率の関係(コールド積算値)

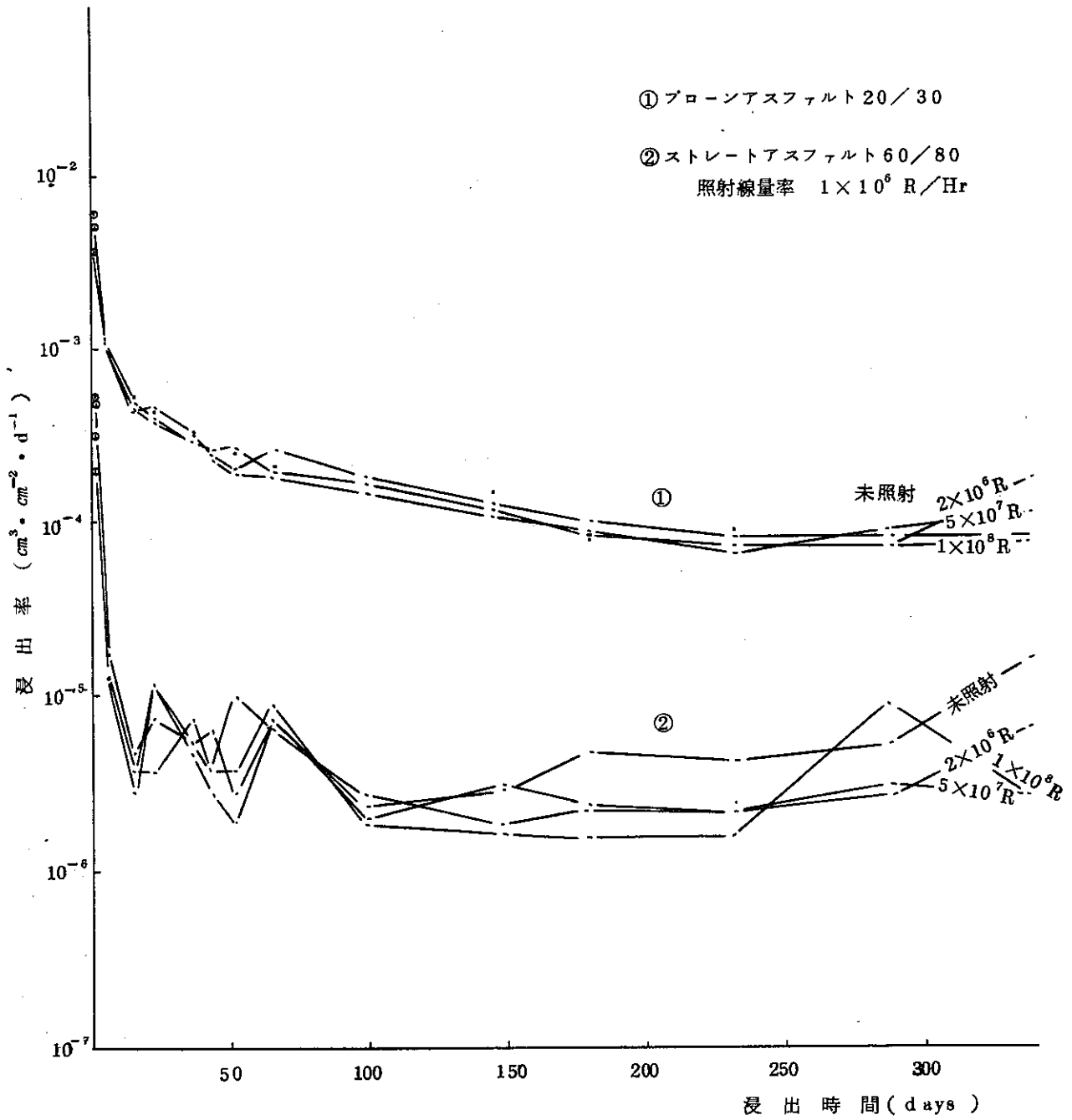
の整理、比較が困難となるため、照射済試料を再溶融、再成形して浸出試験用試料とした。第26、27図にストレート系60/80、ブローン系20/30に硝酸ナトリウムを40%混合した固化体の照射線量と浸出率の関係を示す。図から明らかなように未照射の浸出率と各照射線量の浸出率の間には差がなく照射による影響は認められなかった。またこの図から浸出試験自体の再現性のよさが認められる。しかし、照射試料を再溶融しているため、体積膨張による表面積の増加にともなう浸出量の増大は当然考慮しなければならない。

コールド試験で行なったナトリウムの浸出率は、実廃液を用いた場合、廃液中に含まれる各々の放射性核種と同一の挙動を示すとはその化学的特性から考えられず、本試験で対象とした中レベル蒸発缶濃縮液中に含まれる代表的核種を3種類選定し、コールド試験と同条件でホット試験をおこない相関関係を調べた。

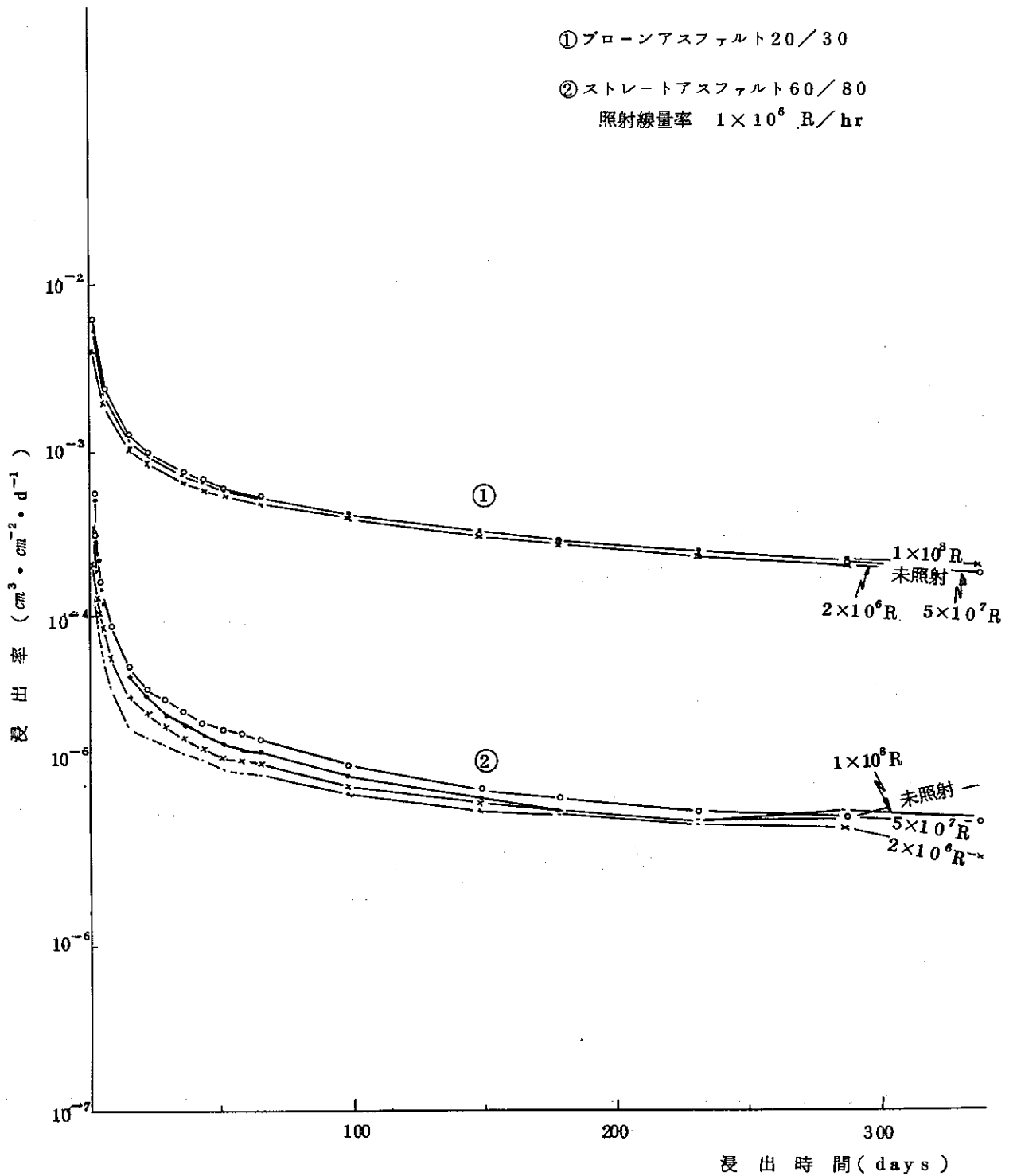
ホット試験で用いた核種はSr-90、Ru-106、Cs-137の3種で、RI使用施設の現状および浸出水中のRIの測定技術等を考慮に入れ、その使用量を1バッチ約5mCiとした。

試験の結果を第28、29図に示す。図中にコールド試験でおこなったナトリウムの浸出率を付記したが、これはナトリウムがセシウムと周期律表上同族に属するため、その比較をおこなう意味からである。試料は各々の核種について2個調製し試験をおこなった。図から各核種別にみた浸出率はSr-90が最も高く、次いでCs-137、Ru-106の順であった。

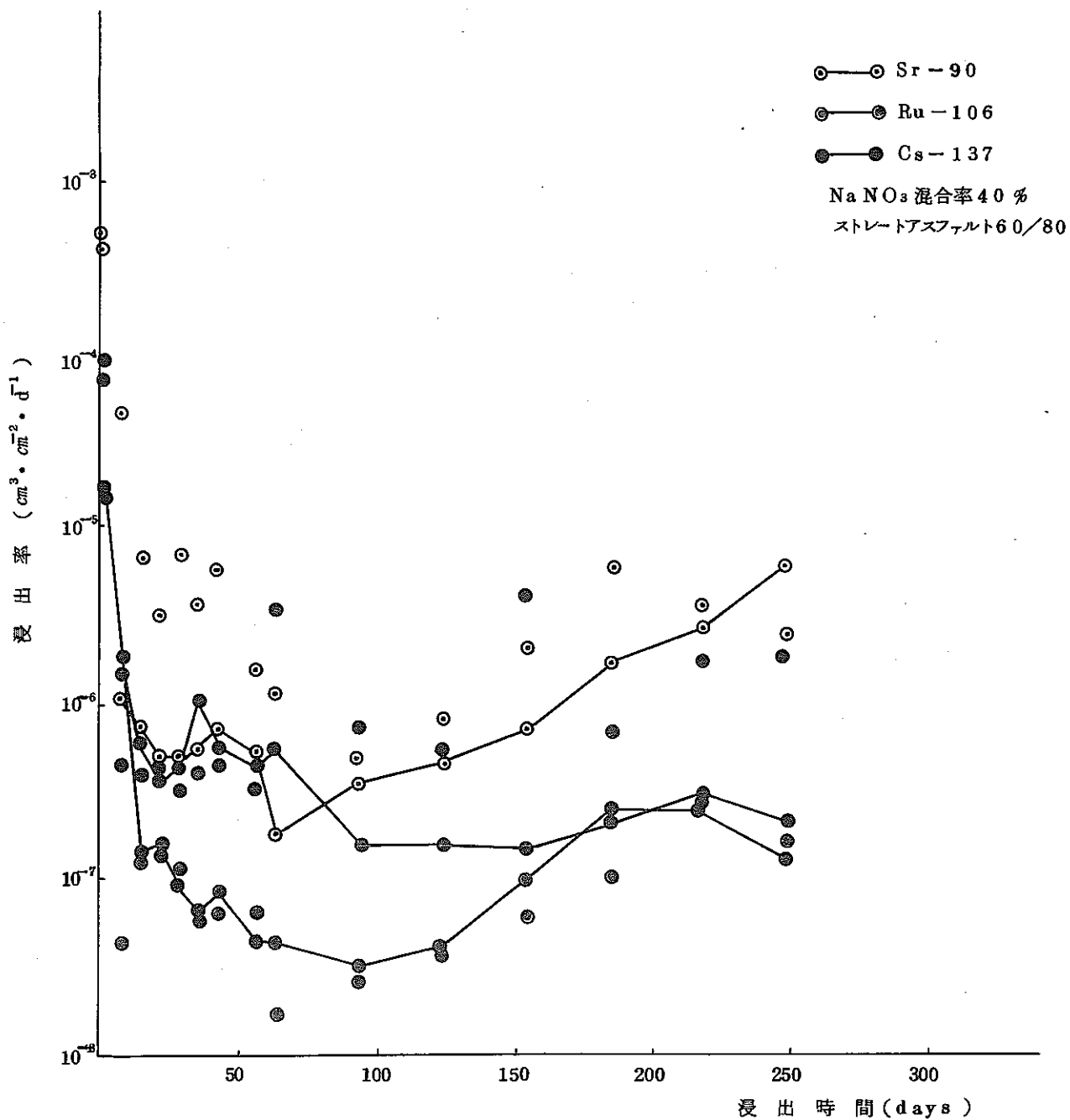
コールド試験でナトリウムの浸出率を測定したデータのうち、代表的なものとしてストレートアスファルト60/80とブローンアスファルト20/30の硝酸ナトリウム混合率40%のものについて、固化体中のナトリウム量に対して浸出した量を計算したものが第30図である。これから、特にブローンアスファルトからの浸出量が多く、浸出性の点からは好ましくない。



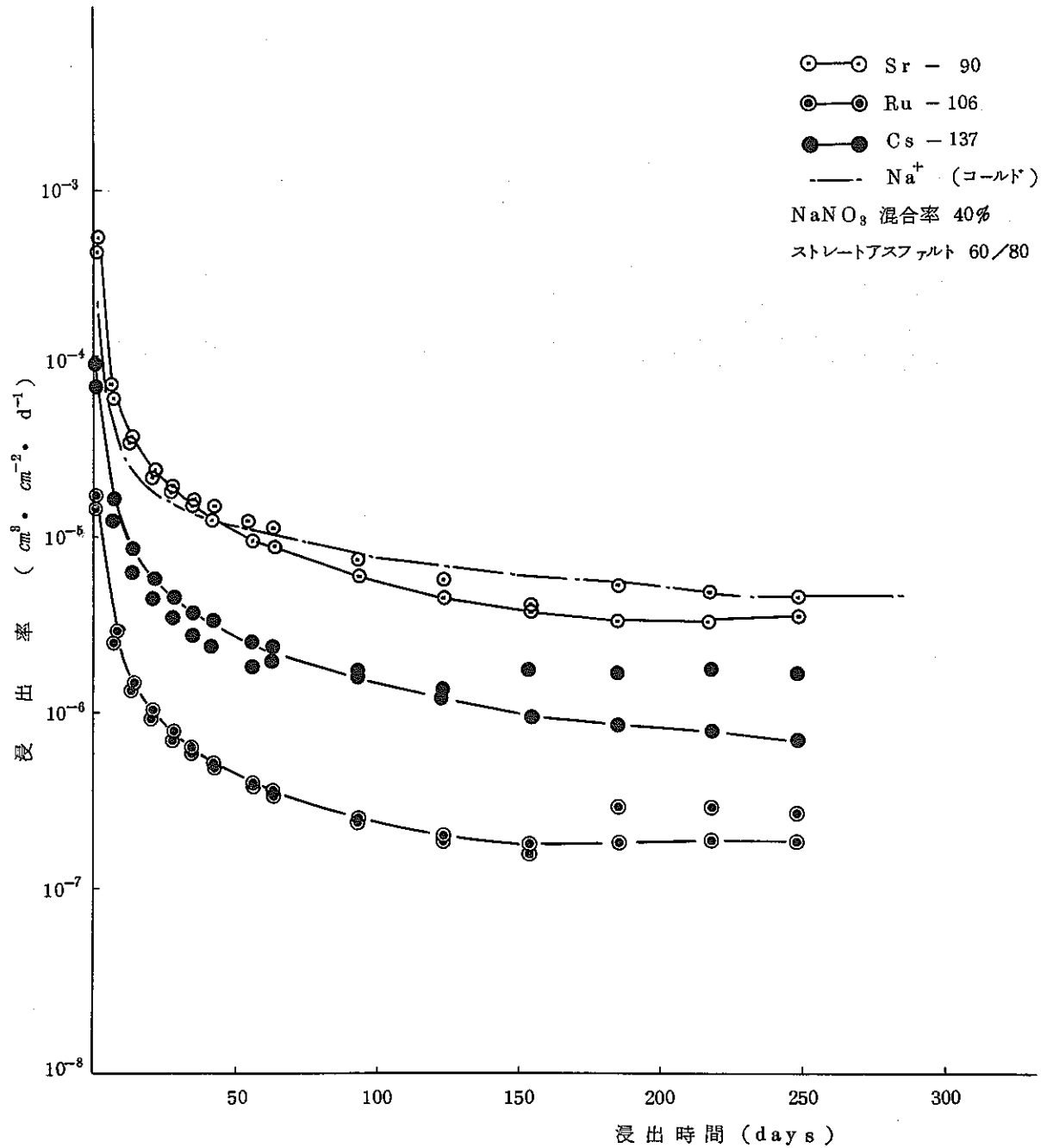
第 26 図 アスファルト固化体 (NaNO_3 混合率 40%) の照射線量と浸出率の関係 (コールド)



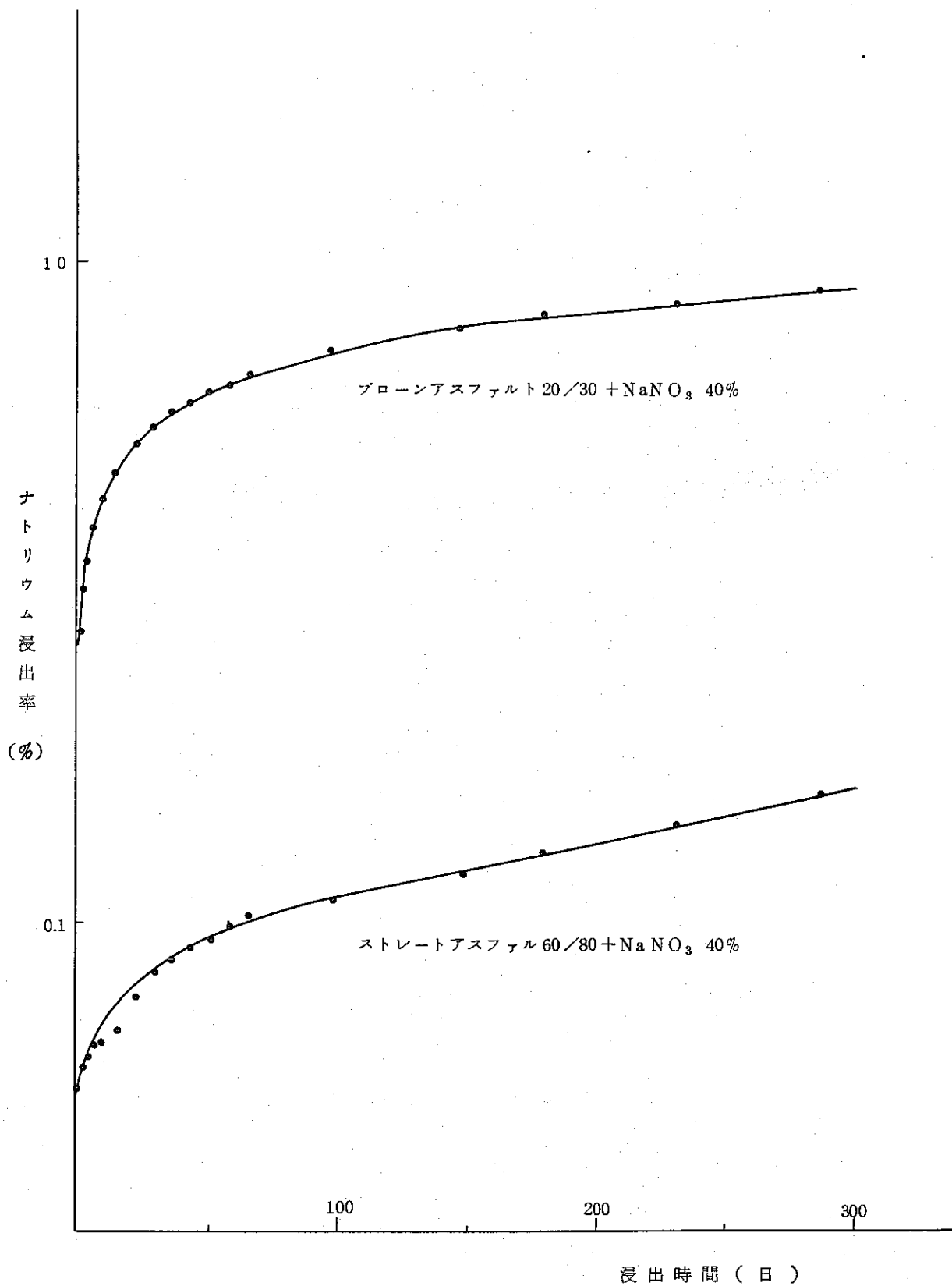
第27図 アスファルト固化体 (NaNO_3 混合率 40%) の照射線量と浸出率の関係 (コールド, 積算法)



第 28 図 アスファルト固化体中の Sr-90, Ru-106 および Cs-137 と浸出率の関係 (ホット)



第29図 アスファルト固化体中のSr-90, Ru-106およびCs-137と浸出率の関係(ホット, 積算法)



第 30 図 固化体中のナトリウム量に対する浸出の割合

5. アスファルトおよびアスファルト固化体の燃焼性

5-1 試験の目的

放射性廃棄物のアスファルト固化処理における安全上の問題の1つに、アスファルト固化処理工程あるいは貯蔵時における発火-燃焼の問題がある。火災の起こる可能性は次の3つの場合が考えられる。

- (1) アスファルト貯槽におけるアスファルト自体の局部加熱による発火-燃焼
- (2) 混合・脱水工程(蒸発機)における加熱温度条件による廃棄物とアスファルトとの反応による火災。
- (3) (2)と関連して、熔融状態のアスファルト固化体がドラム缶に充填された後の廃棄物とアスファルトとの反応による火災。

上記(1)~(3)から、アスファルトおよびその固化体の熱的反応特性を知ることが重要であると考えられる。このため本試験はアスファルトの種類およびその固化体の温度上昇による発熱反応点、燃焼点および消火法を検討し、アスファルト固化処理プロセスの安全な温度条件の選択ならびに防災対策を講ずる上で必要なデータの収集を目的として行なった。それと同時に、ドラム缶内でアスファルト-硝酸ナトリウム混合物が異常燃焼した事故の原因究明と対策を講ずることも目的の一部であった。

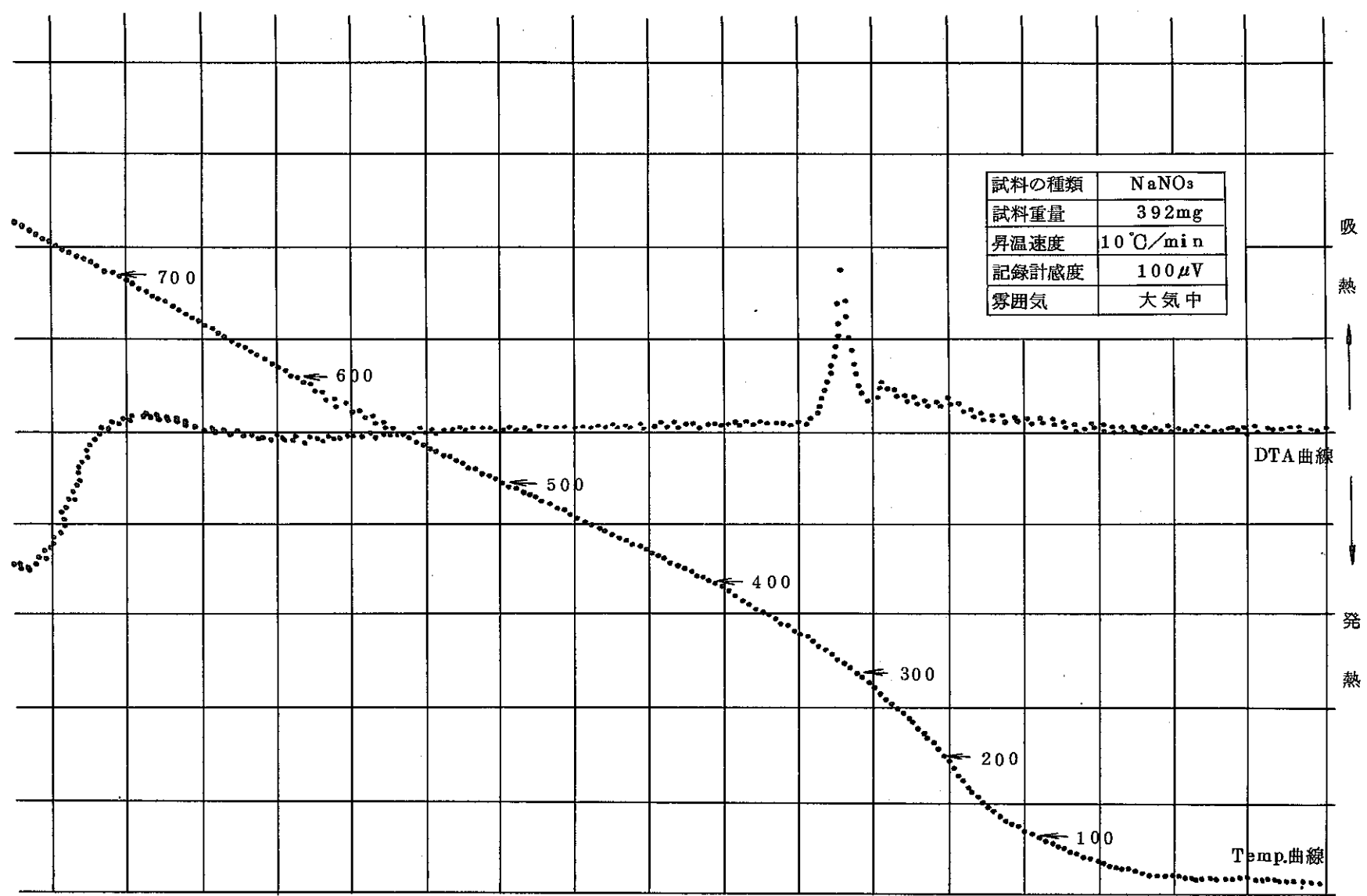
アスファルトおよびその固化体の熱的特性を知るための試験として次の3方法をおこなった。

- (1) 硝酸ナトリウム、アスファルトおよびアスファルト固化体の示差熱測定
- (2) 恒温乾燥器での固化体の種類、温度条件と発火-燃焼の関係
- (3) 消火ボックス内での大気ならびに炭酸ガス雰囲気中における温度上昇、発火-燃焼温度の測定および消火剤の検討

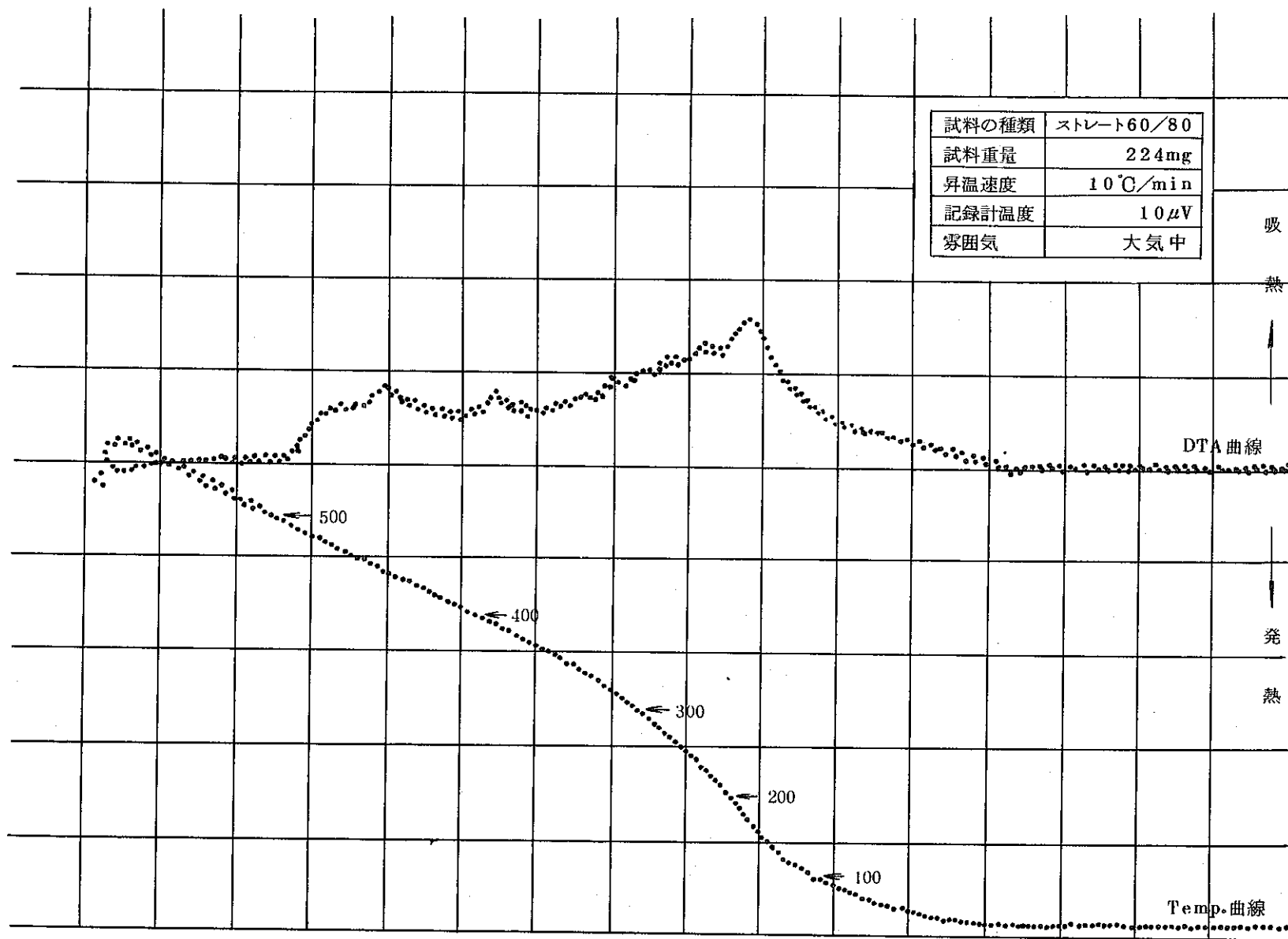
5-2 示差熱分析法による検討

示差熱分析は、アグネ技術センターに分析を依頼したほか、株式会社日立製作所・日立研究所の協力を得ておこなった。試験結果の一部を第30~40図に示す。示差熱分析は、ストレートアスファルト60/80とブローンアスファルト20/30を用いて、硝酸ナトリウムを含む固化体と含まない固化体について大気中、酸素雰囲気中、アルゴン雰囲気中で行なった。なお、測定感度がデータによって異なるので注意が必要である。図に示した分析結果から大略次のようなことがいえるであろう。

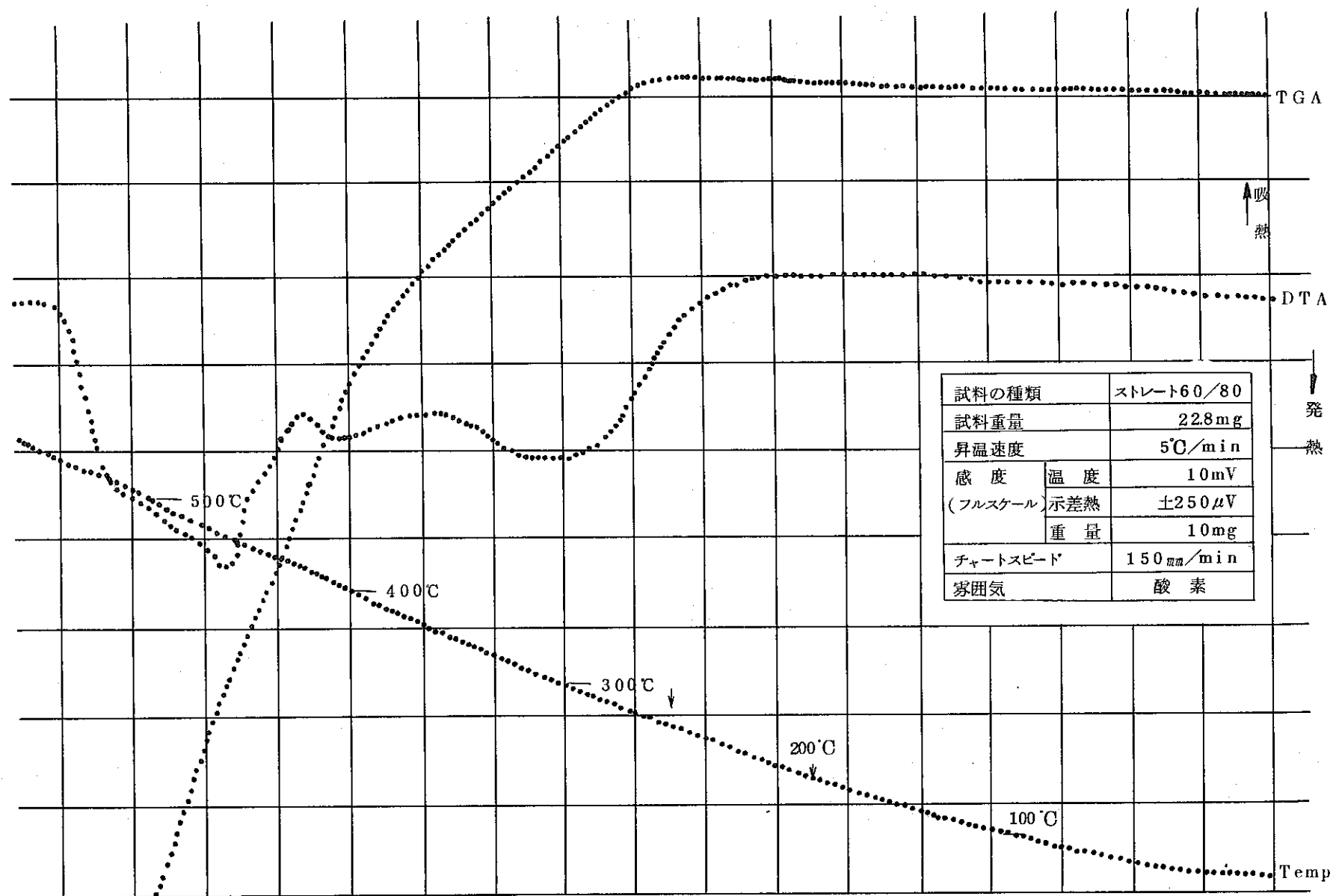
- (1) 硝酸ナトリウムの反応は、600℃までの測定範囲では、融解点308℃附近に吸熱反応が認められるほかは、発熱・吸熱反応共に認められなかった(第31図参照)。



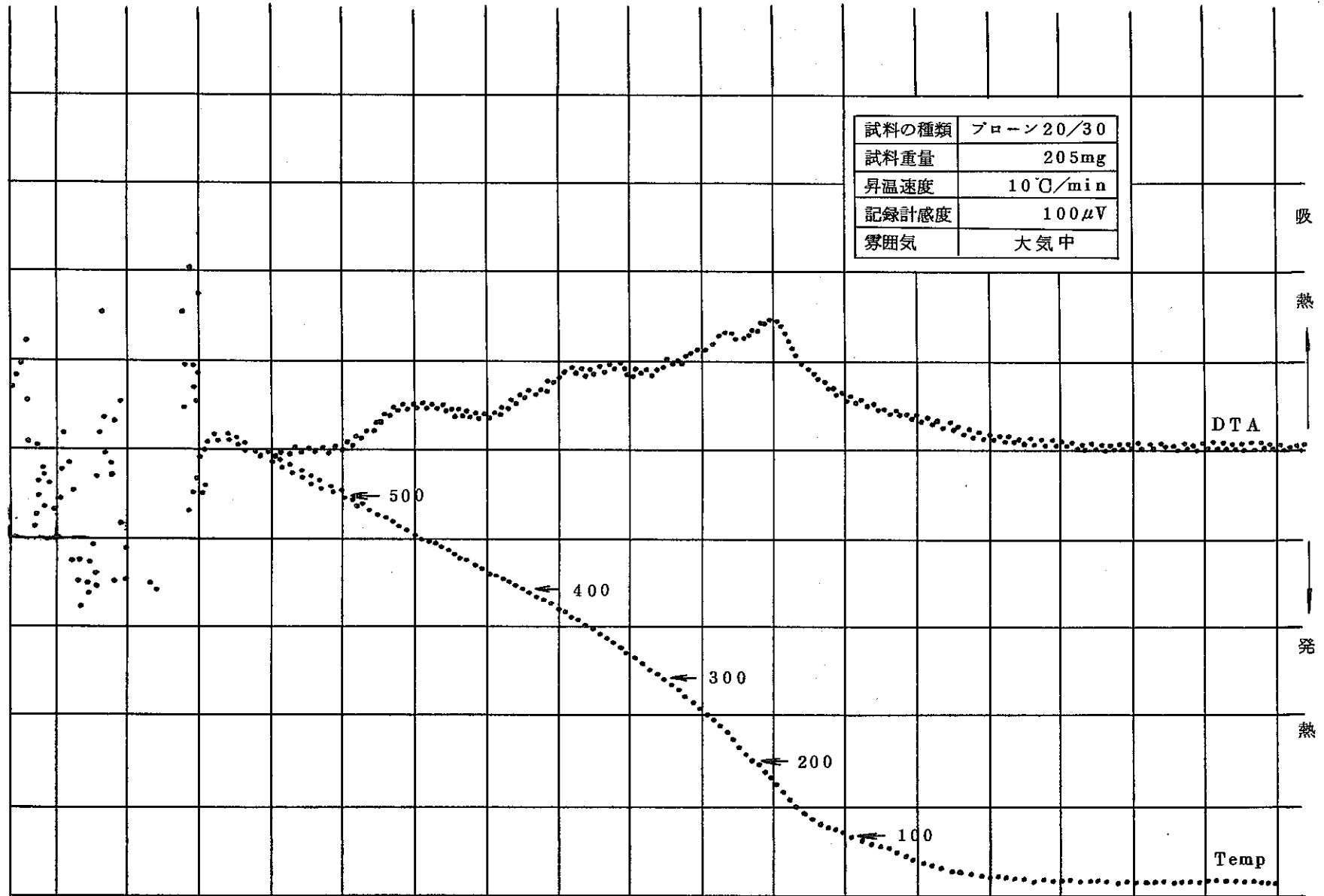
第31図 NaNO₃の示差熱分析結果



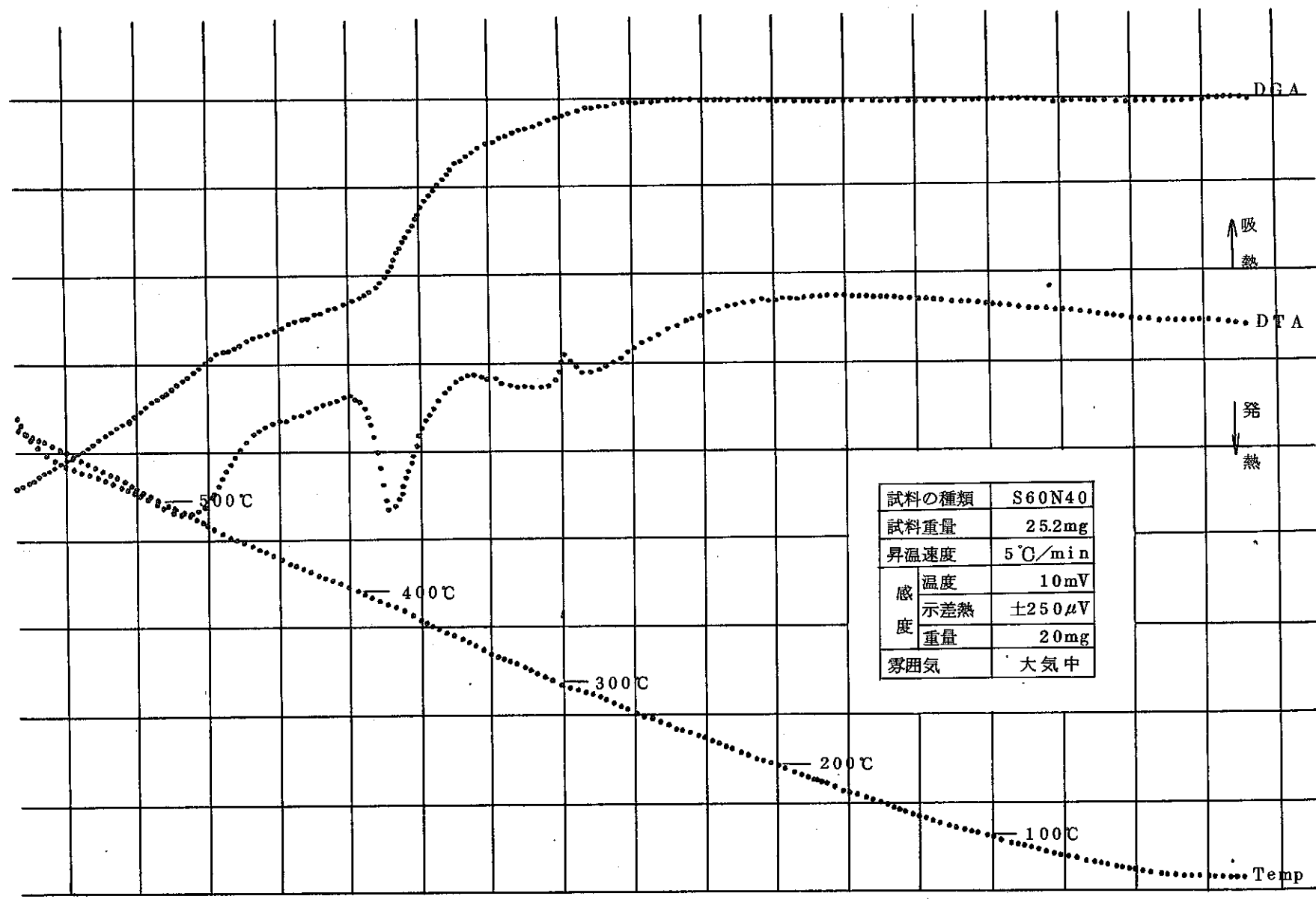
第32図 ストレートアスファルトの示差熱分析結果



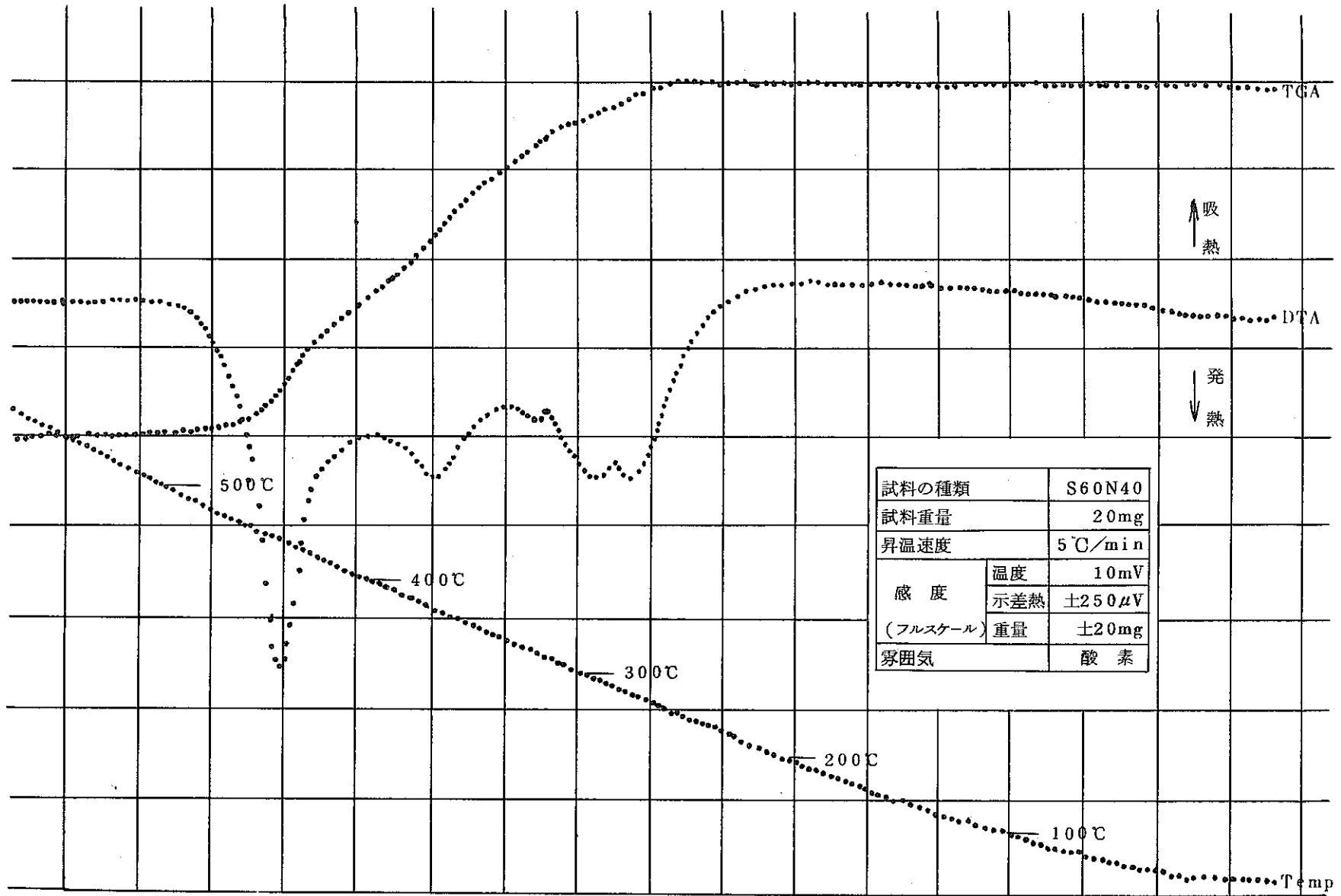
第33図 ストレートアスファルトの示差熱分析結果(酸素雰囲気)



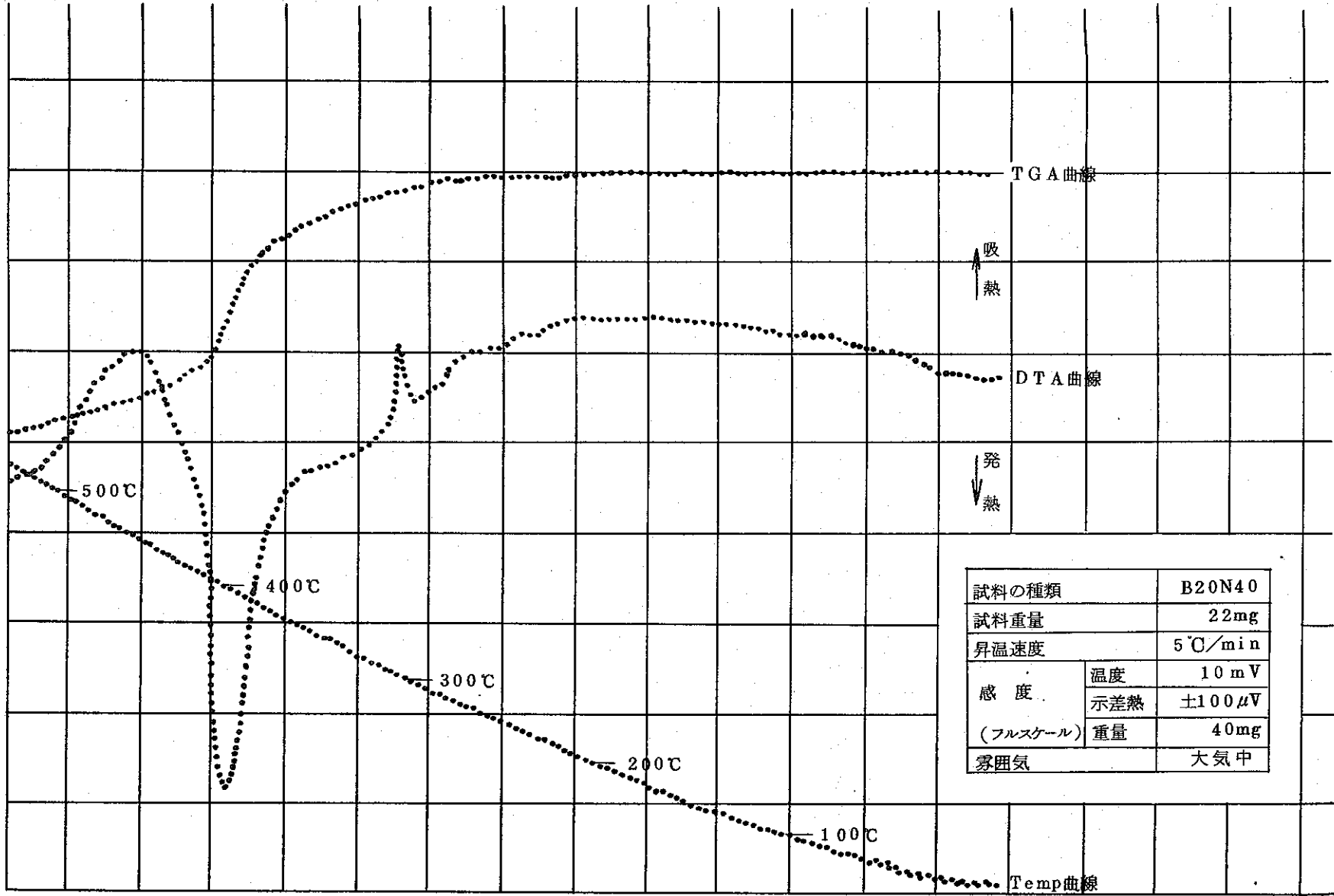
第34図 ブロンアスファルトの示差熱分析結果



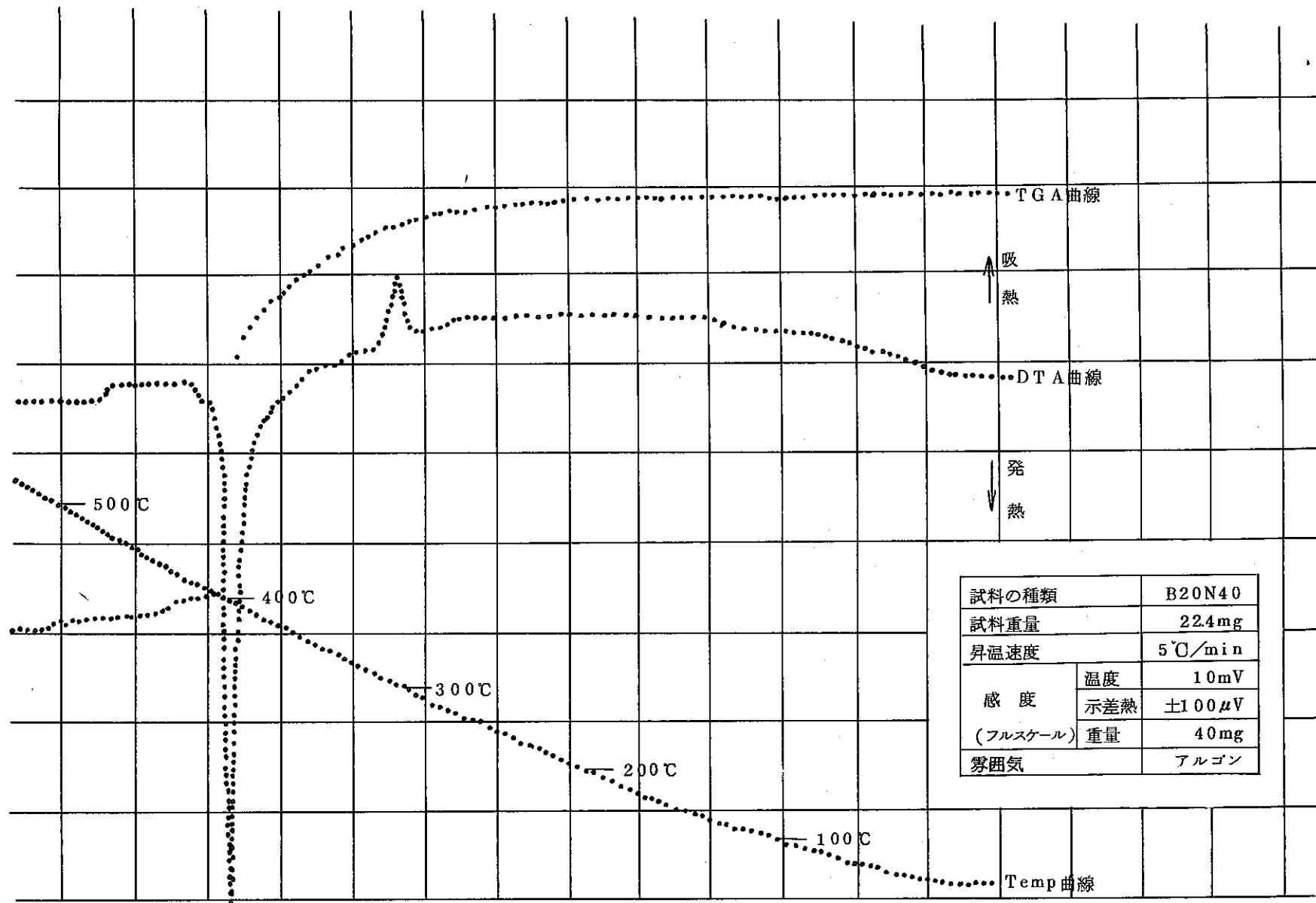
第35図 NaNO₃-アスファルト混合物の示差熱分析結果



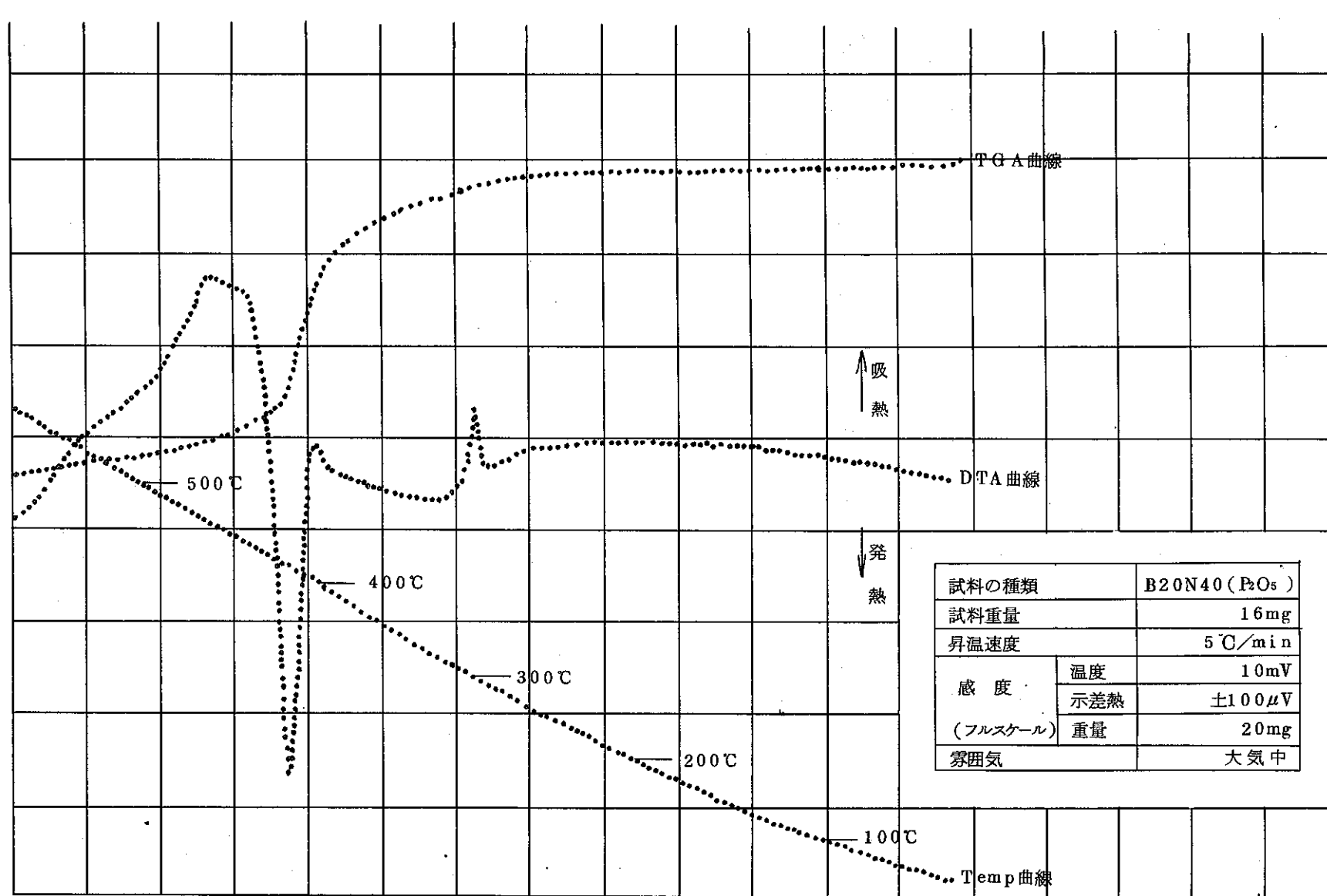
第36 NaNO₃-アスファルト混合物の示差熱分析結果(酸素雰囲気)



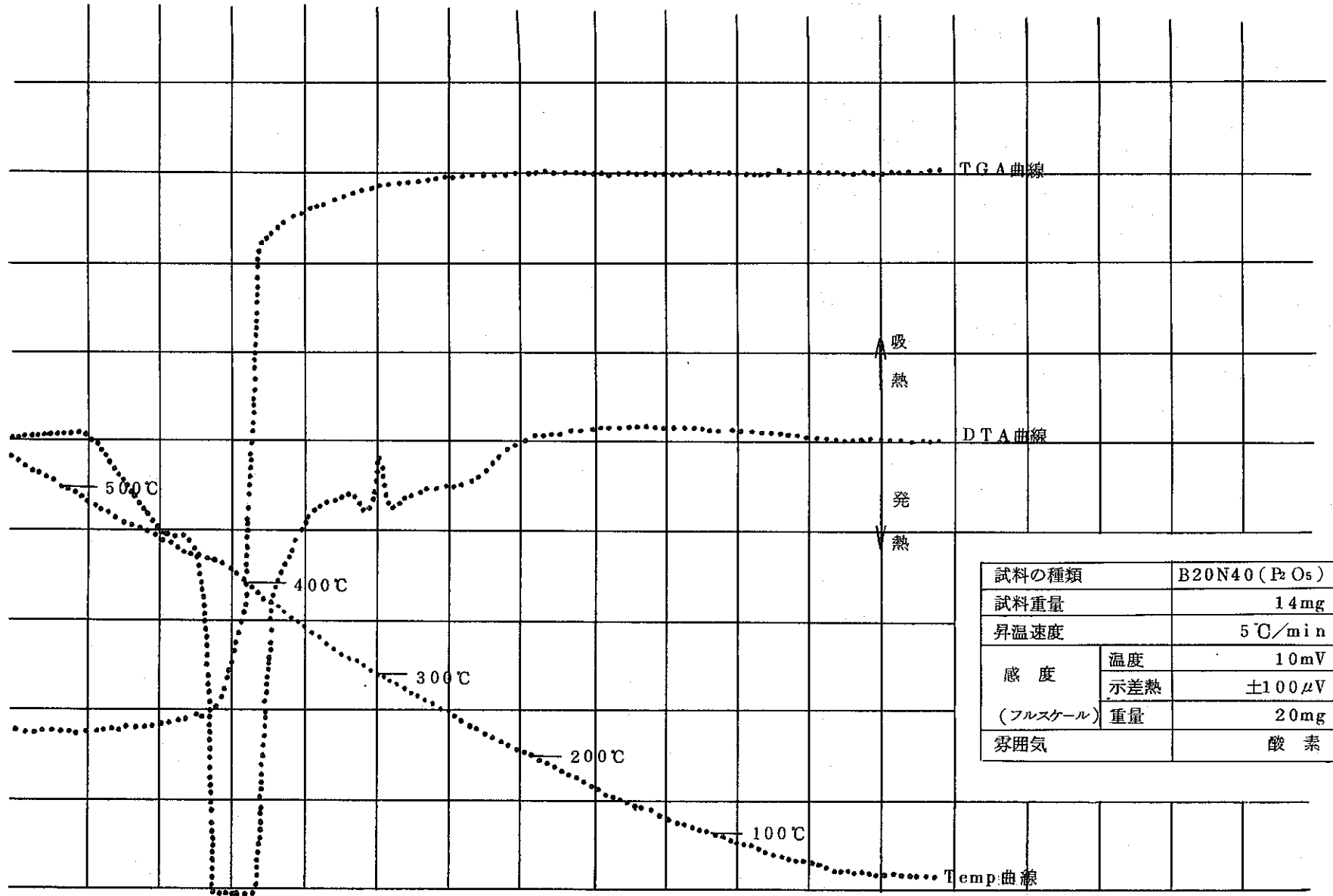
第 37 図 NaNO_3 - アスファルト混合物の示差熱分析結果



第 38 図 NaNO_3 - アスファルト 混合物の示差熱分析結果 (アルゴン雰囲気)

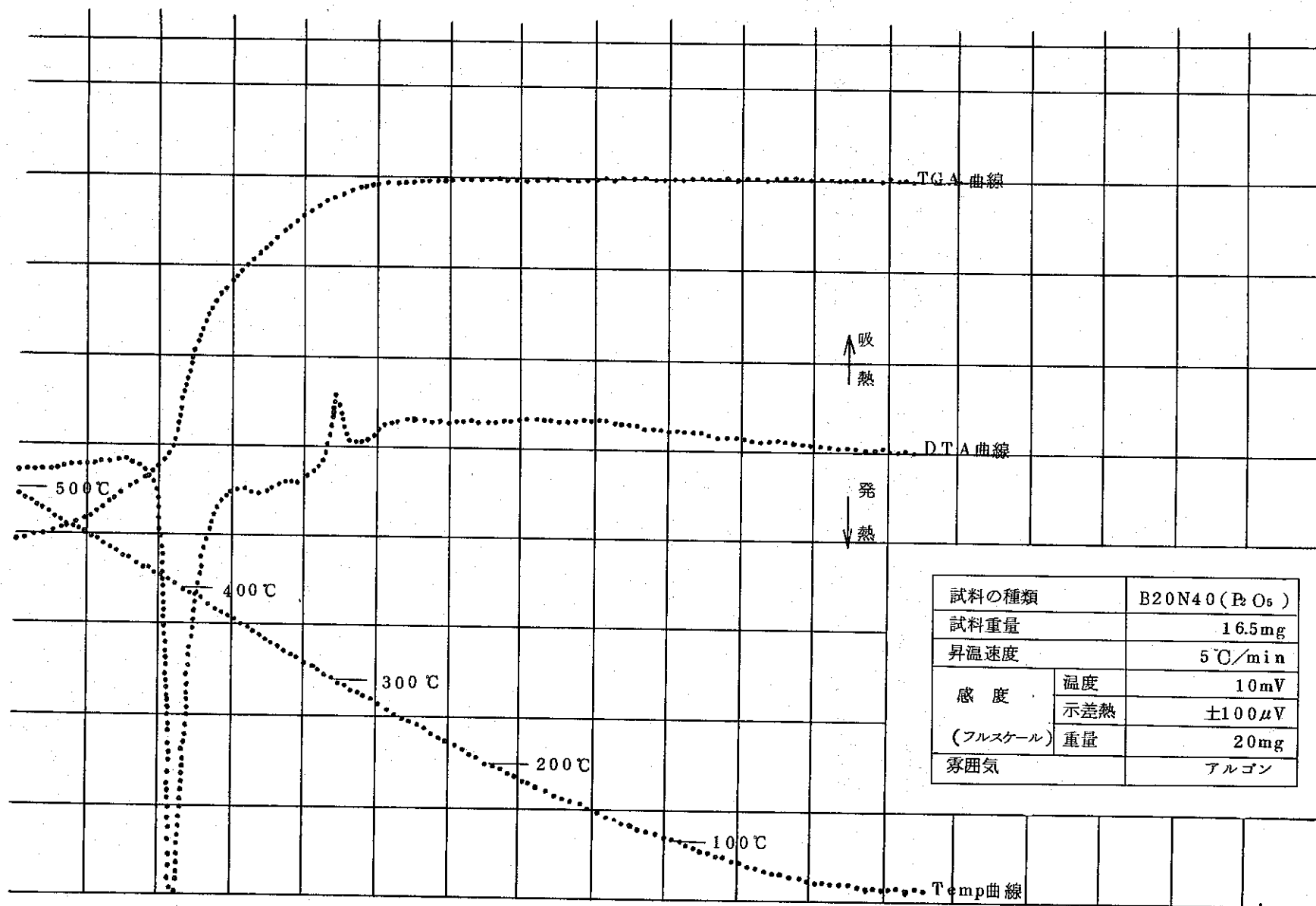


第39図 P₂O₅を含むNaNO₃-アスファルト混合物の示差熱分析結果(空气中)



試料の種類	B20N40 (P ₂ O ₅)	
試料重量	14mg	
昇温速度	5°C/min	
感 度	温度	10mV
	示差熱	±100μV
(フルスケール)	重量	20mg
雰囲気	酸素	

第40図 P₂O₅を含むNaNO₃-アスファルト混合物の示差熱分析結果(酸素雰囲気)



第41図 P₂O₅を含むNaNO₃-アスファルト混合物の示差熱分析結果(アルゴン雰囲気)

- (2) 硝酸ナトリウムを含有しないアスファルトの空気中での反応は、25～495℃の範囲で吸熱反応のみ認められた（第32，34図参照）。しかし酸素雰囲気中では、175℃付近までわずかな吸熱の後発熱に転じている。これは酸化による発熱と低沸点分の蒸発による吸熱とのバランスによるものと思われる（第33図参照）
- (3) 硝酸ナトリウムを含まない場合、ストレートアスファルトとブローンアスファルトの示差熱曲線に差はみられない。
- (4) アスファルト-硝酸ナトリウム混合物は大気中で約200～225℃位の範囲で極めてゆるやかな発熱反応がみられ、380～400℃付近で激しい発熱反応が起こっている。この激しい反応は硝酸ナトリウムの分解温度380℃（化学便覧；分解して NaNO_2 となる）に相当する温度で起こっている（第35，37図参照）。
- (5) 酸素雰囲気中での発熱反応が最も大きく、アルゴン雰囲気中では発熱開始温度は低いが、非常に鋭い発熱ピークを示す（第36，38図参照）。
- (6) P_2O_5 を酸化触媒として含む固化体も示差熱分析の結果に特別な傾向は見られない（第39，40，41図参照）。

以上の結果を総合してみると、硝酸ナトリウムを含むアスファルト固化体は大気中で220℃位から僅かに発熱がみられ、380℃付近で激しい反応を起こす。この激しい発熱反応は不活性ガス雰囲気中でも同様に起こり、アスファルトと硝酸ナトリウムとの酸化-還元反応によるものであろう。したがって、アスファルト固化処理の温度条件を決定する上で重要なデータである。

5-3 恒温乾燥器による検討

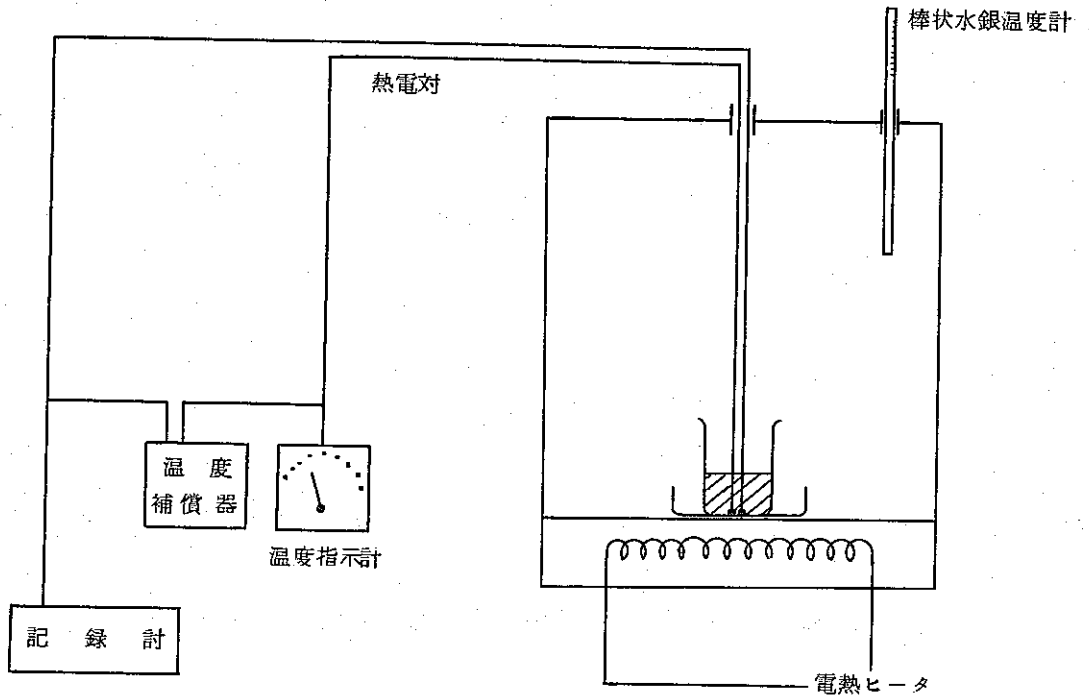
恒温乾燥器による試験は、硝酸ナトリウム混合率を一定にし、アスファルトの種類を変えた場合の加熱温度と発熱反応との関係を調べることを目的としておこなった。試験に供した試料、試験条件および試験結果を第13表に示し、試験に用いた装置の概略図を第42図に示す。

最初の試験では、アスファルト固化体約60grをビーカーに採取し、さらにステンレス容器に入れガスバーナで加熱することにより固化体が発火する温度を調べたが、この方法では(1)固化体を局部加熱する (2)昇温速度が不確定のため同一条件での比較が難かしい等の難点があり、ここでの試験では、容器をそのまま恒温乾燥器に入れ、乾燥器の温度を変えることにより発熱および燃焼温度を測定することとした。測定時間は原則として温度が1時間以上平衡で続くまでとした。しかし、ストレートアスファルトは途中でオーバーフローしてしまい、その時点で測定を中止したものが多い。なお器内の温度測定は通常の水銀温度計と熱電対を使用し、固化体については熱電対2本を使用した。

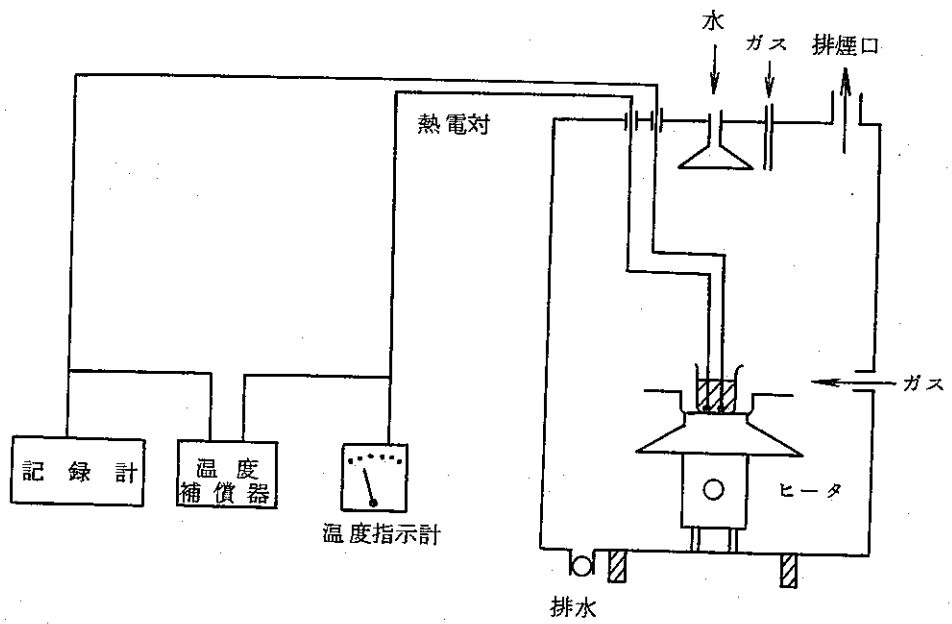
第13表 アスファルト-硝酸ソーダ固化体の燃焼試験

N841-73-17

固化体の種類	製 造 法	試験(設定) 温度〔°C〕	実測温度 〔°C〕	固化体温度 〔max, °C〕	加熱時間 〔min〕	発熱反応の 有無と温度	燃焼の有無	軟 化 点 〔°C〕	酸化触媒	備 考
S60 SF	—	200	197~201	200	120	—	—		—	
S60 N40	ビ-カ規模	200	195~204	200	130	—	—		—	} 切換連続
" "	"	230	229~236	238	95	—	—		—	
" "	"	230	227~231	220	200	—	—		—	} 切換連続
" "	"	240	235~240	237	130	—	—		—	
" "	"	240	237~240	239	200	—	—		—	0.f (オーバーフロー)
" "	"	260	257~262	258	150	—	—		—	"
" "	"	260	256~262	257	85	—	—		—	"
" "	"	260	257~263	279	225	○ 19°C	—		—	" 0.f 前 257°C 0.f 後 279°C
B20 SF	—	230	227~231	230	205	—	—	112.0, 112.7	—	加熱前の軟化点→92°C
B20 N40	ビ-カ規模	210	208~210	210	180	—	—	114.0, 116.8	—	流動性変化なし, 軟膜形成
" "	"	220	218~220	219	180	—	—	117.5, 117.0	—	" "
" "	"	230	226~231	230	210	—	—	測定不可	—	1/2以上コークス化, 硬膜形成
" "	"	240	237~240	242	170	—	—		—	" "
" "	"	250	247~251	259	170	○ 8°C	—		—	流動性なし, コークス化 "
" "	"	250	247~251	261	300	○ 10°C	—		—	" " "
" "	"	250	248~251	261	300	○ 10°C	—		—	" " "
" "	"	260	257~261	277	210	○ 16°C	○		—	灰化
" "	"	260	257~261	301	230	○ 40°C	○		—	"
B20 SF	—	230	227~230	226	180	—	—	107.3, 107.0*	P ₂ O ₅	*230°C加熱前の軟化点
B20 N40	ビ-カ規模	230	228~230	232	180	—	—	測定不可	"	流動性なし
" "	"	240	238~240	242.5	150	—	—		"	"
" "	"	250	248~251	257	225	○ 7°C	—		"	"
" "	"	250	247~250	257	205	○ 7°C	—		"	"
" "	"	260	257~260	265	230	○ 5°C	—		"	"
" "	"	260	258~261	260	180	—	—		"	"
B20 N30	パイロット プラント	250	247~250	259	220	○ 9°C	—		"	固化体の形状 8>10 mesh
" "	"	260	255~261	269	210	○ 8°C	—		"	"



第42図 試験装置概略図(恒温乾燥器)



第43図 消火試験ボックス概略図

試験の結果、ストレートアスファルト+硝酸ナトリウム混合率40%、200℃調製の固化体は、乾燥器内温度200～240℃の範囲においては発熱現象は確認されなかった。ストレート系固化体は、240℃以上加熱すると試験容器よりオーバーフローしてしまうので、一応オーバーフロー前の試料についての温度測定結果を記したが、260℃については1試料についてのみオーバーフロー後も加熱を継続したところ、約19℃発熱が確認された、しかしながら固化体中のアスファルトが、その比重差により大部分ステンレス容器上に流出してしまい、試料中の硝酸ナトリウム濃度は40%をかなり上廻っているものと考えられる。ブローン系試料については、ブローンアスファルト製造時において酸化触媒(P_2O_5)を使用した特殊なものと、空気吹き込みのみの酸化で酸化触媒を未使用の通常のものについて試験をおこなった。両者の物性は、触媒未使用のものについて加熱温度220℃までは、軟化点が約25℃前後上昇したが固化体の流動性は変化がなく、230℃になるとコークス化現象が確認された。触媒使用のものは、200℃における固化体製造時にすでに酸化反応が進み、軟化点の測定が不可能であり流動性のない状態であった。発熱反応および燃焼については、最高温度260℃までおこなったが、両者とも250℃になると発熱反応が確認され、触媒未使用のものは、260℃以上で発熱を伴い激しい燃焼を起した。

以上の結果を総合してみると本試験条件においては、ストレート系、ブローン系ともに240℃まで発熱現象が確認されなかったが、250℃以上では発熱現象みられ発火にいたる可能性が強い。またブローンアスファルトで、230℃において物性が大きく変化していることから一応220℃を安全性の限界値とすることが適当であると思われる。これらの結果は示差熱分析データで、大気中において220℃附近から僅かに発熱が確認されていることとほぼ一致しており、熱伝導の悪いアスファルトは僅かな発熱でもそれが内部に蓄積していくものと思われる。しかし、示差熱分析で激しい発熱ピークが観察されるのは380℃附近であるが、恒温乾燥器で燃焼を起した2例では1時間に10℃～20℃程度の非常にゆるやかな温度上昇の後それぞれ277℃と301℃において急激に発煙から燃焼に至っている(この発煙から燃焼に至るまでの時間は5秒程度)。したがって、上述した安全性の限界温度220℃を厳守する必要がある。なお、酸化触媒を含むアスファルトの使用は安全性の点のみでなく、物性上も不可能である。

5-4 消火ボックスによる検討

消火ボックスによる発火-燃焼、消火剤の有効性についての検討は、ボックス内でのアスファルトおよびその固化体の発火-燃焼の有無と温度測定をおこない、次いで発火-燃焼した固化体の消火剤の有効性についておこなった。

測定に供した試料は、ストレートアスファルト60/80、およびストレートアスファルト

60/80とブローンアスファルト20/30の硝酸ナトリウム混合物とし、消火剤は、水、炭酸ガス、窒素ガスの3種類を用意した。試験に用いたボックスの概略を第43図に示す。

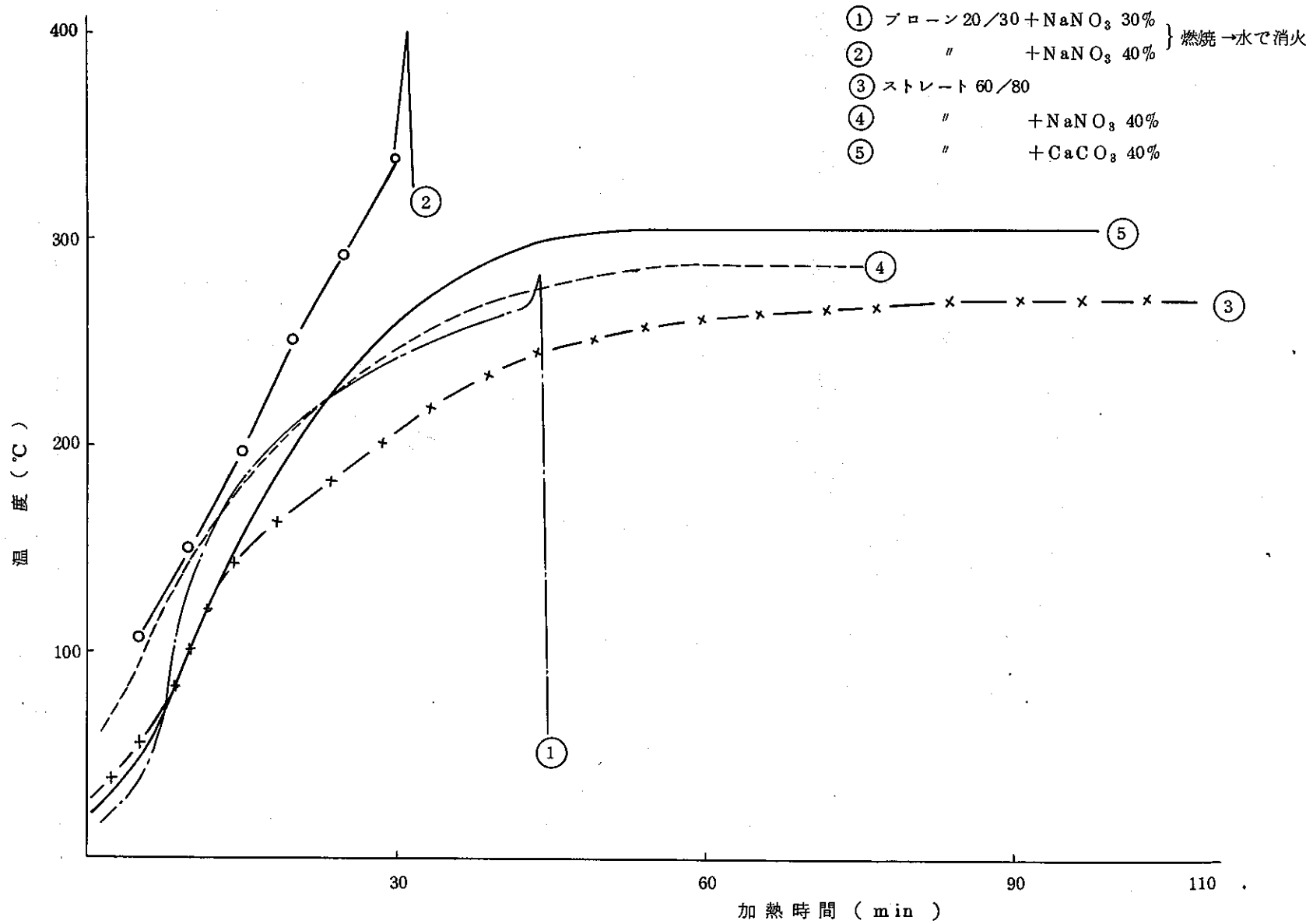
試験方法は、ガラス製ビーカにアスファルトまたはその固化体約50grを採取し、さらにビーカをステンレス製容器に入れ、ボックス内のプレートヒータ（容量0.8KW）上にセットし熱電対2本を固化体中に挿入し、プレートヒータを昇温させ温度測定をおこなった。

消火については、ボックス上面および裏面のガス放出用ノズル、ボックス上面の水放出用ノズルを用いておこなった。

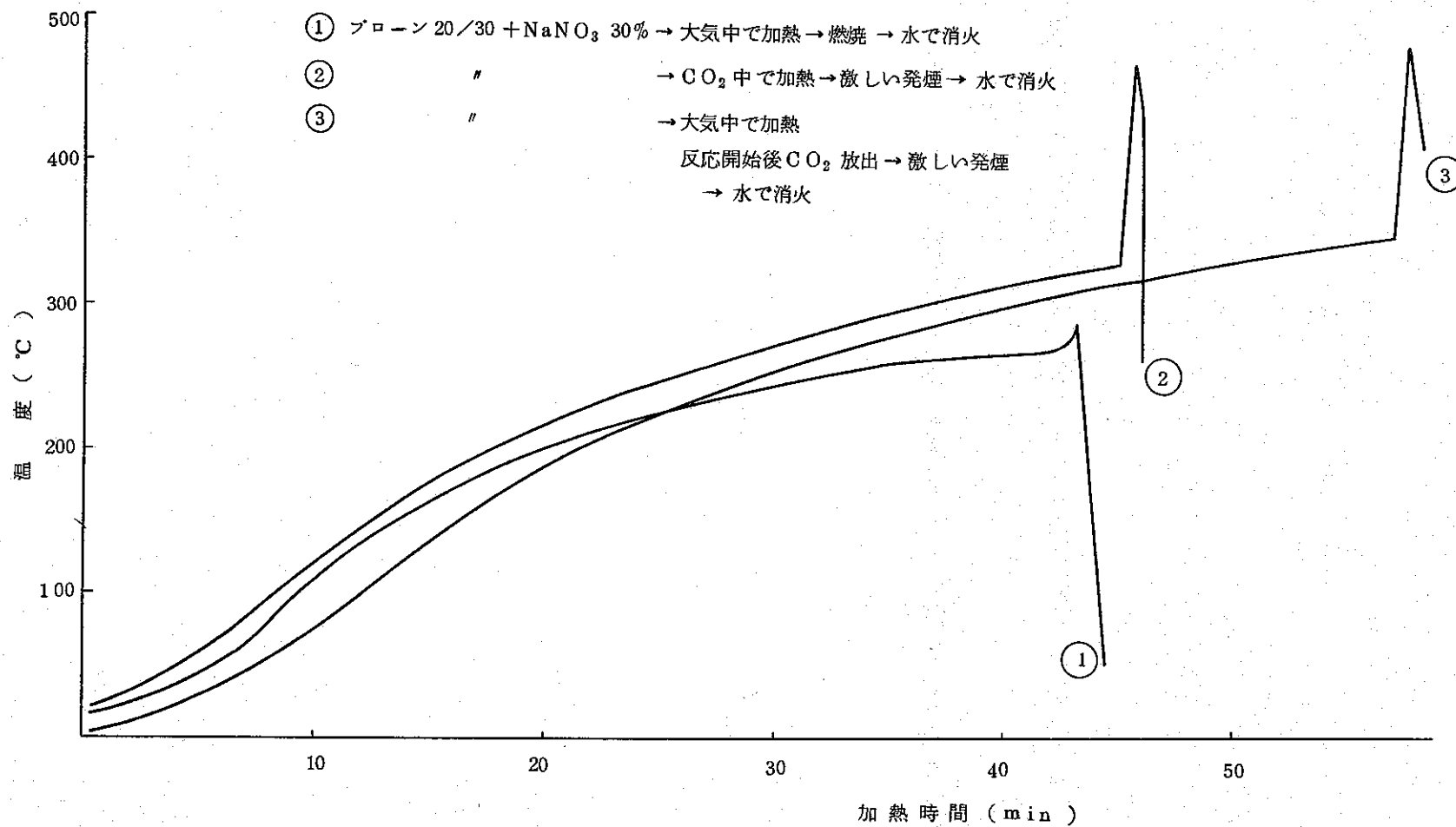
試験の結果を第44、45図に示す。

この試験から、ストレートアスファルト60/80およびストレートアスファルト60/80+硝酸ナトリウム40%、ストレートアスファルト60/80+炭酸カルシウム40%固化体については空气中において275～310℃の範囲まで昇温するが、その後は平衡状態となり、発火現象は観察されなかった。なお、この測定でも、恒温乾燥器内と同様240℃付近でオーバーフローが起こった。ブローンアスファルト20/30+硝酸ナトリウム30%試料は、空气中および炭酸ガス中で270℃と320℃において激しい白煙が発生し、空气中での試験試料については白煙発生後約30秒で発火現象が観察されたが、炭酸ガス中での試験では発火現象は観察されなかった。しかし試験終了後の固化体は両者共に炭化していた。この試験での最高温度は、460～480℃であった。

次いで、ブローンアスファルト20/30+硝酸ナトリウム30%を発火させた場合の消火試験をおこなったが、固化体については水が最も有効であり、炭酸ガスの有効性は認められなかった。このため窒素ガスによる試験は中止した。しかしながら、アスファルトのみを燃焼させ、炭酸ガスでの試験をおこなったところ数秒で鎮火した。このことからアスファルト貯槽等におけるアスファルト単独の火災に対しては、炭酸ガスが消火剤として有効であると認められると同時に、消火後の後処理を考慮に入れれば、他の消火剤を使用するよりも炭酸ガスの使用が好ましいと思われる。硝酸ナトリウムを含む固化体については、固化体中の硝酸ナトリウムが反応に関与し、酸化剤として作用するため不活性ガス等で空気を遮断しても内部からの酸素の供給により反応が促進されることから、消火は空気の遮断よりも反応により発生した熱をうばい冷却効果を有する水が最も効果的であると考えられる。なお、粉末消火器は、ドラム缶内でのアスファルト-硝酸ナトリウム混合物の異常燃焼事故時の使用経験から、ほとんど効果がない。



第 44 図 アスファルト固化体の燃焼-消火試験



第45図 アスファルト固化体の燃焼 - 消火試験 (消火剤の検討)

6. ま と め

アスファルト固化体の基礎的な物性値のうちで特に固化体の安全性に関係するものは軟化点である。すなわち、外国では固化体の変形を防ぐには（貯蔵中のドラムが腐蝕した場合）軟化点 70°C 以上の固化体が好ましいとしており、この値を基準にするとストレートアスファルトでは針入度 60/80 以下のもので固形分混合率 60% 程度、あるいはブローンアスファルトの使用が好ましいことになる。これは保管貯蔵期間、最終処分法とも関連する問題であろう。

アスファルトの放射線照射による影響については ^{60}Co 線源による外部照射により調べた。その結果、アスファルト固化体の基礎的物性はほとんど変わらないが、アスファルトの放射線分解によるガス発生および固化体の体積膨張が観察された。ガス発生量はアスファルトの種類にあまり関係しないが、体積膨張はブローンアスファルトの方がストレートアスファルトより小さくて好ましい。発生するガスの主成分は水素であった。これらのデータを比放射能の高い中・低レベル放射性廃液の蒸発缶濃縮液のアスファルト固化体の場合にあてはめると、水素による爆発の危険性は貯蔵施設に換気装置を備えることにより十分防止できるが、体積膨張についてはさら検討を要する。すなわち、照射線量率の高い実験 (10^6 R/hr) でのデータから推測するとブローンアスファルトの場合には許容できる体積膨張と思われるが、ストレートアスファルトの場合には許容限界に近い体積膨張となろう。対策の 1 つとして、数年間液状貯蔵して短半減期の放射性核種を崩壊させて比放射能が下がってから固化処理することも有効である。なお、外国の文献によると、ソ連では照射線量率の低い方がガス発生率は大きいと報告しており、また ORNL では 1013 日間で $1.49 \times 10^8 \text{ rad}$ の内部照射では体積膨張を生じないが外部照射で 10 日間で同程度の線量を照射すると 36% の体積膨張を起こしたと報告している。したがって、最終的には実廃液に近い比放射能の模擬廃液を用いて内部照射試験を行なう必要がある。このためには多量の放射性物質を取扱える施設が必要となる。

浸出試験はコールドとホットで行なっているが、ホットの実験は施設の RI 取扱い量の制限により信頼性の高いデータが得られないので、実廃液に近い比放射能の模擬廃液を用いて実験を行なう必要がある。コールド実験でのナトリウムの浸出率から、ストレートアスファルトの方がブローンアスファルトより約 1 桁低い浸出性を示している。

硝酸ナトリウムを含むアスファルト固化体の燃焼性に関する実験結果から、固化体の温度を 230°C 以上にすると物性の変化が起こり、250°C 以上では発熱反応の起こる可能性がある。したがって、固化処理温度は 220°C 以下にする必要がある。燃焼した場合の消火方法は硝酸ナトリウムを含む場合には水を用いなければならないが、硝酸ナトリウムを含まない場合に

は炭酸ガスあるいは窒素ガスによる消火も有効でありあと仕末が容易となる。

7. 謝 辞

アスファルト固化体の組成分析は丸善石油(株)中央研究所および日本石油(株)中央技術研究所の御厚意により実施した。放射線照射による発生ガスの分析には日立製作所(株)那珂工場および分析課の朝倉祥部氏、去来川汎人氏等の御協力をいただいた。さらに、浸出試験のナトリウム分析には分析課の鈴木猛氏、近藤勲氏、アスファルト固化体の示差熱測定には日立製作所(株)日立研究所の御協力をいただいた。ここに厚く御礼申し上げます。