

放射性廃棄物のアスファルト固化処理

ベンチスケール試験装置によるアスファルト固化処理試験

Bituminization of Radioactive Wastes

Tests with a bench-scale pilot plant

June 1974

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

TOKAI WORKS

POWER REACTOR & NUCLEAR FUEL DEVELOPMENT CORPORATION

TOKAI, IBARAKI, JAPAN

複製あるいは入手については、下記にお問い合わせください。

茨城県新河郡東海村 平 319-11

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所技術部研究管理課 電 東海(02928)2-1111 内線 237

© Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation—1974

Enquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation,

Tokai, Ibaraki, Post No 319-11, Japan.

放射性廃棄物のアスファルト固化処理 ベンチスケール試験装置によるアスファルト固化処理試験

藤川 猛	里野 忠也
宮尾 英彦	武藤 英世
山本 正男 ^{..}	水野 隆吉 ^{...}
岩崎 康三 ^{....}	

要 旨

伝熱面積 0.1 m^2 の堅型薄膜蒸発機を用いたベンチスケールのアスファルト固化処理試験装置を製作し、現在建設中の再処理工場での発生が予想される中レベル廃液の蒸発濃縮液と低レベル廃液の化学沈殿スラッジの模擬廃液を用いて実験を行なった。

蒸発濃縮廃液の化学主成分である硝酸ナトリウムはアスファルトと酸化還元反応を起こす。この酸化還元反応は発熱反応であるため火災の危険性があるが、アスファルト固化処理温度を 200°C 以下にコントロールすることにより充分防止できる。また、濃縮水の pH 測定から、pH の低下により酸化還元反応を検出できる。

化学沈殿スラッジ（炭酸カルシウムスラッジ）に対しては良好な作動状況であった。

トレーサとして ^{89}Sr 、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs 添加した模擬蒸発濃縮廃液を用いて実験を行なった結果、母液に対する除染係数は濃縮液について 3.1×10^3 、 1.8×10^4 、 9.4×10^4 、オフガスについて 6×10^4 、 1×10^5 、 1.1×10^5 であった。

装置の洗浄に用いられるトリクロロエチレンは回収再使用が可能であり、廃液剤の処理処分は問題ない。

技術開発研究室

- 現在再処理施設所処理部
- 現在プルトニウム燃料部製造第二課
- 外来研究員（パプコック日立株式会社）

11, June, 1974

Bituminization of Radioactive Wastes
Tests with a bench-scale pilot plant

Takeshi SUGAWA, Tadayu HOSHINO,
Hidehiko MIYAO, Hideo NUTO,
Masao YAMAMOTO, Ryukichi MIZUNO,
Taizo IWASAKI*

Abstract

To bituminize the evaporator concentrates of intermediate-level radioactive liquid wastes and the chemical sludges of low-level wastes from PNC reprocessing plant under construction, development work has been carried out with a bench-scale plant consisting of the thin film evaporator of 0.1 M² heated surface (100 mm diam., 300 mm long) since 1972. This is equipped with a circulation system of heat transfer medium oil to a maximum temperature of 250°C.

Since main constituent of the evaporator concentrates is sodium nitrate, the temperature of heating medium oil is limited to 200°C to avoid the oxidation-reduction reaction between bitumen and sodium nitrate. This reaction will be detected on lowering pH of the condensates.

Distribution of radioisotope for distillates and off-gas streams was examined using the simulated evaporator concentrates containing radioisotopes (⁸⁹Sr, ¹⁰³Ru, ¹⁴¹Ce). The decontamination factors for ⁸⁹Sr, ¹⁰³Ru and ¹⁴¹Ce are 3.1×10^3 , 1.8×10^4 , 9.4×10^4 for the distillates and 6×10^4 , 1×10^5 , 1.1×10^5 for the off-gas streams, respectively.

It was shown that trichloroethylene used for decontamination of the equipment could be recovered by distillation and reused.

Developmental Research Laboratory, Technical Service Division,
Tokai Works.

* Babcock-Hitachi, K.K. Kure Works.

目 次

I	まえがき	1
II	ベンチスケール試験装置の概要	3
III	機器の仕様	4
III-1	薄膜蒸発器	4
III-2	コンデンサ	4
III-3	熱媒体加熱槽	5
III-4	アスファルト溶解槽	5
III-5	アスファルト貯槽	5
III-6	その他のタンク類	5
III-7	アスファルト供給ポンプ	6
III-8	模擬蒸発液供給ポンプ	6
III-9	模擬スラッジ供給ポンプ	7
III-10	熱媒体循環ポンプ	7
III-11	計 装	8
III-12	配 管	8
III-13	そ の 他	8
IV	作動試験	9
V	模擬蒸発液の処理試験	9
V-1	試 験	9
V-2	模擬蒸発液の処理試験でのトラブルと対策	10
V-3	結果と考察	13
VI	模擬化学沈殿スラッジの処理試験	16
VI-1	試験条件	16
VI-2	結果と考察	16
VII	トレーサを用いた模擬蒸発液の処理試験	18
VII-1	試 験	18
VII-2	結果と考察	20
VIII	アスファルト固化処理装置の洗浄溶剤回収試験	21
VIII-1	トリクロルエチレンの物性	21
VIII-2	トリクロルエチレンの蒸留試験	22
VIII-3	トリクロルエチレンによるR1の抽出試験	23

PNCT841-74-14

Ⅷ-4	トレーサを用いたトリクロルエチレンの蒸留試験	23
Ⅷ-5	結果および考察	23
Ⅸ	ま と め	25

1. ま え が き

原子力施設で発生する放射性廃棄物の処理処分法について、最近その重要性がますます認識されてきており、原子力産業の伸展にとって放射性廃棄物の処理処分法の確立は必要不可欠なものとなっている。放射性廃棄物のうち高レベル廃液を除いた廃液の処理法については技術的にはほぼ満足できる状態にあり、必要な放射能の除染係数に応じて処理法を選択できるであろう。放出放射能の低減化が要求される最近では蒸発濃縮方式が多用される傾向にある。しかしながら廃液処理工程より生ずる二次廃棄物の処理処分法に対してはまだ確立された技術があるとは言えない。現在考えられている方法としては次のようなものがある。

- (1) タンク内保管貯蔵
- (2) 固形化して保管貯蔵
- (3) 固形化して海洋投棄
- (4) 固形化して地中埋没
- (5) 液状(あるいは泥状)のまま地中注入

最近の環境問題に対する世論および日本の狭隘な国土等から、(4)、(5)の処分法が実施されるためには十分な安全評価が必要であり、現在のところ可能性は非常に少ない。(3)の処分法はヨーロッパで過去5回(1967, 1969, 1971, 1972, 1973) ANEA(現在はNEA)によって実施されており、それ以前にもアメリカ、イギリスで単独に実施されている。国際的な動向としては1972年11月にロンドンで開催された「廃棄物および他物質の投棄に関する海洋汚染防止会議」で合意された海洋投棄の規制物質に高レベル放射性物質が含まれており、具体的な基準案がIAEAにより1973年に作成されている。それによると固化体の制限放射能濃度は次のようである。

β emitter	10^3 Ci/l
長半減期の α emitter (半減期100年以上)	10 Ci/l
トリチウム	10^4 Ci/l

このように、中低レベル放射性廃棄物の固化体は国際的に海洋投棄処分が容認される方向にあるといえる。また、日本でも1972年6月に改定された原子力開発利用長期計画にしたがって1975年には海洋試験投棄を実施する予定で海洋調査、固化体の安全評価等が行なわれており、1973年6月には原子力委員会の環境安全専門部会より「試験的海洋処分用低レベル放射性廃棄物のセメント固化体に関する暫定指針」が報告されている。長期計画では、低レベル固体廃棄物の陸地処分についても調査研究を実施することとしている。

このように固体廃棄物の最終処分法についてはまだ流動的であるが、いづれにしても液体で

貯蔵しておくよりは固形化することが安全性の点から好ましい。固形化法としてはセメント固
化法が従来長年にわたって各国で採用されてきているが、1960年頃よりアスファルト固
化処理法についての研究が開始され、すでに開発段階は終了して実用化に入りつつある。その他に
新しい固形化法としてはプラスチック固形化法、乾燥固形化法等があり、特に新しい固形化剤と
してプラスチックの検討が行なわれている。アスファルト固形化法にはセメント固形化法と比べて
次のような長所と短所がある。

長 所

- ・ 減容比が大きい。
- ・ 放射性物質の浸出速度が小さい。
- ・ 固化体は粘性に富み衝撃力に対して破壊しにくく、化学的作用に対しても安定である。

短 所

- ・ 加熱操作が必要であり、アスファルトは可燃性である。
- ・ アスファルトは放射線分解を起こすので、比放射能に限界がある。

これらの長所、短所を考慮した上で、現在建設中の再処理工場でタンク貯蔵されることにな
っている蒸発濃縮液および化学沈殿スラッジをアスファルト固形化処理するための開発試験を行
なっている。この開発試験は昭和45年に開始し、ピーカ規模実験と文献調査の結果にもとづ
いて昭和46年に堅型薄膜蒸発器を用いたベンチスケール試験装置を製作した。ここでは、こ
のベンチスケール試験装置の詳細と作動試験およびそれに続いて行なった模擬廃液のアスファ
ルト固形化処理試験等について報告する。

Ⅱ. ベンチスケール試験装置の概要

このベンチスケールアスファルト固化処理試験装置の中心となるものはプラスチックの脱溶剤用として開発された高粘度物質用の攪拌式薄膜蒸発器である。粘度は数10万cpまで処理可能といわれている。この薄膜蒸発器は加熱ジャケットを備えた円筒状の伝熱器とその内部に高速で回転する攪拌翼とからできており、均一な薄膜を形成する。したがって、次のような特長をもっている。

- ① 攪拌と均一な薄膜の形成により伝熱係数が大きい。
- ② 滞留時間が短かいので熱による処理物質の変質が少ない。

この種の薄膜蒸発器はスケールアップファクタを非常に大きくとることが可能であることと、設置場所の天井の高さの制限等のために、最も小型の試験機(伝熱面積 0.1 m^2)を採用した。

蒸発器の加熱、ドラム入りアスファルトの溶融、アスファルト貯槽およびアスファルト供給配管の保温等のための熱源としては、電熱ヒータ加熱による熱媒体循環方式を採用した。熱媒体には毒性のない鉱物油を使用した。

試験装置の概念図を Fig. 1 に、系統図を Fig. 2 に示す。また、装置完成後の写真を Fig. 3 に示す。

Ⅲ. 主要機器の仕様

Ⅲ-1 薄膜蒸発器

アスファルトと廃液を混合し、完全脱水してアスファルト中に廃液中の塩を均一に分散させるものである。この試験装置で取扱う模擬廃液はホット試験の場合でもトレーサレベルであるので、放射性物質を取扱う装置としての特別な考慮は払わなかった。

型 式	堅型遠心薄膜蒸発器
伝熱面積	0.1 m ² (100 mm ϕ × 300 mm)
設計温度	260℃
設計圧力	本 体 真 空 ジャケット 10 Kg/cm ²
ロータの形状	4枚平羽板 4枚切欠羽板 (Fig. 4参照)
ロータ回転数	850 rpm (周速 4.45 m/sec) 1100 rpm (周速 5.76 m/sec) 1400 rpm (周速 7.33 m/sec)
材 質	本体, ロータ SUS27およびSUS28 ジャケット SS41
軸 封	メカニカルシール
電 動 機	3 P, 200 V, 3.75 kW
保 温	グラスロンウール

蒸発器の概略を Fig. 5 に示す。

Ⅲ-2 コンデンサ (C)

蒸発器から出る蒸気を凝縮させるもので、冷却水として水道水を用いる。

型 式	堅型Uチューブ式
伝熱面積	0.67 m ²
設計温度	チューブ内側 30℃ チューブ外側 100℃
設計圧力	チューブ内 3 Kg/cm ² チューブ外 1 mm Hg abs.
材 質	SS-41

コンデンサの概略を Fig. 6 に示す。

Ⅲ-3 熱媒体加熱槽 (T-1)

蒸発器、アスファルト溶融槽、アスファルト貯槽、アスファルト供給配管の加熱、保温用の熱媒体を加熱するもので、熱媒体は液相で循環する。

型 式	円筒型
全 容 積	0.3 m ³
最大加熱能力	19,500 kcal/h
設 計 圧 力	大気圧
設 計 温 度	300℃
材 質	SS-41
加 熱 方 式	電気ヒータ 225 kW (3.75 kW × 6)
温度コントロール	自動温度指示調節計による
熱 媒 体	NeO SK oil L-400
保 温	グラスロンウール

概略を Fig. 7 に示す。

Ⅲ-4 アスファルト溶融槽 (T-2)

アスファルトはドラム入りで購入するので、溶融してアスファルト貯槽に取り出す必要がある。溶融方式は溶融槽にドラムを入れて密閉し、槽内の蛇管に熱媒体を循環させて加熱溶融することにした。溶融アスファルトの取り出しは、あらかじめドラムの底に穴をあけておき、溶融槽の下にあるアスファルト貯槽に自然流下させる。槽内の蛇管の外側に反射板を、さらにその外側にはグラスロンウールの保温を施した。概略を Fig. 8 に示す。

Ⅲ-5 アスファルト貯槽 (T-3)

アスファルトを溶融状態でたくわえるもので、熱媒体の循環する蛇管を内蔵させ、外側にはグラスロンウールの保温を施した。蓋には 50 rpm のギヤモータを用いた攪拌機を取り付けた。アスファルトの悪臭は排気口を設けてベントで引くことにした。概略を第 10 図に示す。最初、アスファルトはタンクの底よりポンプで送っていたが、アスファルト劣化物によるポンプのトラブルが発生したため、タンクの横より取り出すように改造した。Fig. 9 は改造前のものである。

Ⅲ-6 その他のタンク類 (T-4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)

ベンチスケール試験装置には上記主要機器のほかにタンク類として模擬廃液貯槽 (T-4, 5)、凝縮水受槽 (T-6)、トリクロルエチレン貯槽 (T-7, 8)、薄膜蒸発器下部軸

受用潤滑油供給槽 (T-9)、熱媒体加熱槽用液封槽 (T-10) 等がある。これらのタンク類についての詳細は省略する。

Ⅲ-7 アスファルト供給ポンプ (P-1)

アスファルトの供給ポンプは次のような条件を満たすものでなければならない。

- ① 定量性
- ② 高粘度物質を輸送できる。
- ③ 低流量まで可変できる。
- ④ 保温加熱が可能である。
- ⑤ 騒動が少ない。

これらの条件を満たすものとしてスネークポンプを選定した。このポンプは 10^5 cp の超高粘度のものまで、また微粉固形分が含まれていても輸送可能なポンプである。

型 式	スネークポンプ (MOYNO 型)
流 量	0 ~ 100 L/h 無段変速機による連続可変
吐 出 圧	4 Kg/cm ²
加 熱 保 温	ジャケット式
電 動 機	3P, 200V, 0.4 kW. (耐圧防爆形)
変 速 機	0 ~ 300 rpm 無段変速
材 質	回転子 SUS32 固定子 NAS46
輸 送 液	アスファルト 温 度 ~ 200℃ 比 重 約 1 粘 度 50 ~ 10000 cp

Ⅲ-8 樹脂溶融液供給ポンプ (P-2)

トレーヤ試験に備えて無漏洩が好ましいので流動可変型のベローズポンプを使用した。後述するように供給液の騒動がトラブルの原因となったため、下記に示すような2連式プランジャー型無騒動ポンプに変更した。

型 式	2連式プランジャー型無騒動ポンプ
流 量	2 ~ 20 L/h 無段変速機による連続可変
吐 出 圧	3 Kg/cm ²

電 動 機	3 P, 200 V, 0.4 kW
変 速 機	5.2 ~ 52 rpm 無段変速
輸 送 液	硝酸ソーダ水溶液 500 g/ℓ
	液 温 常 温
	比 重 1.3

Ⅲ-9 複層スラッジ供給ポンプ (P-3)

CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 + \text{SrCO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 等の化学沈殿スラッジを定量的に供給できるポンプとして、アスファルト供給用と同型式のスネークポンプを用いた。

型 式	スネークポンプ
流 量	0 ~ 20 ℓ/h 連続可変
吐 出 圧	2 Kg/cm ²
電 動 機	3 P, 200 V, 0.4 kW (耐圧防爆形)
変 速 機	0 ~ 40 rpm 無段変速
材 質	回転子 SUS32 固定子 クロロブレンゴム
輸 送 液	化学沈殿スラッジ
	固形分 15 ~ 50%
	比 重 1 ~ 1.4
	粘 度 1 ~ 500 cp
	pH アルカリ性

Ⅲ-10 熱媒体循環ポンプ

熱媒体の循環用ポンプには次のような性能が要求されるが、これらの性能に近いものとしてキャンドポンプを用いた。

- ① 漏洩がない
- ② 耐圧防爆構造である
- ③ 熱損失が少ない

これはポンプとモータが一体化されており無漏洩を特長としているが熱損失はやや多い。

型 式	キャンドポンプ
流 量	6 m ³ /h
吐 出 圧	2.5 Kg/cm ²
耐 熱	400°C

電 動 機	3 P, 200 V, 22 kW 防爆構造
輸 送 液	NeO SK oil L-400
	液 温 最高 250°C
	比 重 0.87 (20°C)
	粘 度 1.9 cp (200°C)

Ⅴ-11 計 装

このアスファルト固化試験装置に計測機器として設置したものをTable 1に示す。またそれらの設置箇所は Fig. 2 の系統図に示す。計測機器としては温度と揮発蒸発器のロータ駆動用モータ消費電力の連続記録に重点をおいたが、装置が小型であることと予算上の制約から十分な計測機器を準備することができなかった。

熱媒体の加熱温度コントロールは、6本のシーシヒータを各2本組みにして、2組みは手動による on-off 作動とし、1組みを自動 on-off 作動させた。

ホット試験用にオフガスモニタも設置した。このオフガスモニタの検出感度は 8.9×10^{-11} MOI/cc であり、ダストサンプラの最大吸引量は -100 mmHg において 100 NL/min である。

Ⅴ-12 配 管

アスファルトの供給配管は二重管とし、内側にアスファルトを、外側に熱媒体を流してアスファルトの保温加熱をはかった。熱媒体配管、アスファルト配管ともに SGP 配管とし、25 mm グラスウールの保温を施した。揮発液供給配管、冷却水配管はビニールホースを用いた。熱媒体循環配管のバルブにはフランジ型放熱式玉型弁を、アスファルト系配管にはフランジ型ジャケット付ボールバルブを使用した。フランジ接続面のパッキンはすべて耐熱耐油性石棉ジョイントシートにオイルタイトシールを塗布して用いた。

Ⅴ-13 そ の 他

熱媒体には NeO SK oil L-400 を用いた。これは鉱物油系の熱媒体で、耐熱性は悪いが沸点および引火点が高く、毒性もないことから選定した。この熱媒体の物性を Table 2 に示す。

加熱されたアスファルト、熱媒体にはそれぞれ特有の臭気があり、またトリクロルエチレン溶剤の蒸気も有毒で、悪臭を発生する。したがってアスファルト貯槽、熱媒体加熱槽、トリクロルエチレン貯槽、凝縮器、凝縮水受槽はいずれもオフガスダクトに接続した。

揮発蒸発器の分解、ロータ交換、アスファルトドラムの溶融槽への出し入れのために試験室の天井には、吊り上げ荷重 500 Kg のホイストを設置した。

N. 作 動 試 験

ベンチスケール試験装置は昭和47年2月に完成し、①各機器の性能テスト、②作業者の操作熟練、を目的としてアスファルト-水系による作動試験を行なった。この作動試験によりいくつかのトラブルが発生し、その対策を講ずることにより所定の性能が得られるまでの約1ヶ月間作動試験を継続した。

薄膜蒸発器の水分蒸発量は、最初熱媒体流量の不足と保温の不十分さのため約5L/h程度であったが、最終的には熱媒体温度250°Cにおいて約11L/hになった。薄膜蒸発器の作動は良好であり、駆動モータの消費電力は定格37kWに対して約0.7kWで安定していた。

この作動試験で、ドラム入りアスファルトの溶融には熱媒体温度150°Cで約12時間、アスファルト貯槽内のアスファルトの溶融には約35時間を要した。したがって、ドラム入りアスファルトの溶融は夜間を利用して運動時にセットすれば翌朝には完全にアスファルト貯槽に流下させることができた。

V. 模 擬 蒸 発 濃 縮 液 の 処 理 試 験

作動試験により各機器の所定能力が確認されたので、引き続き模擬蒸発濃縮液を用いて処理試験を行なった。模擬濃液を用いることによって新たに問題点がいくつか発生したが、それらはほぼ解決されたり、対策の見通しが得られている。

V-1 試 験

まず、次の試験条件についてプロセスの最適化をはかるための実験を行なった。

- ・ 熱媒体温度
- ・ モータ回転数
- ・ モータ形状
- ・ 固形分離効率

試験は設定条件での運転を2~3時間行なって、①装置の作動状況、②残留水分量、③プロダクトの流動性、④駆動モータの消費電力変動、について最適化をはかっていった。運転中はそれぞれの温度、流量、圧力、モータ駆動モータの消費電力等のチェックのほか、プロダクトの流量、残留水分、凝縮水量等の測定を行なった。

模擬蒸発濃縮液：

現在建設中の再処理工場が発生が予定されている蒸発濃縮液の設計仕様を Table 3 に示

す。ピーカ規模実験の結果では、酸性の模擬廃液を用いるとアスファルトの硬化が起こるので、中和してからアスファルト固化処理するものとして、工業用硝酸ナトリウム 500 g/L の水溶液 (pH ほぼ 7) を用いた。

アスファルト^{*)} :

ピーカ規模実験の結果から、浸出速度・引火点等が優れており、容易に入手可能なアスファルトであるストレートアスファルト 60/80 (日本石油株式会社製) を用いた。さらに比較のため、ヨーロッパで耐放射線性に優れているとして比較射能の高い廃液のアスファルト固化に用いようとしているブロンアスファルトの中から 20/30 (丸善石油株式会社製) についても試験した。ストレートアスファルト 60/80 およびブロンアスファルト 20/30 の物性を Table 4 に示す。このブロンアスファルトには製造時に酸化触媒として P_2O_5 が添加されていることがあとで判明した。

V-2 模擬廃液濃縮液の処理試験でのトラブルと対策

1) 薄膜蒸発器の模擬廃液供給口附近の伝熱壁面への結晶析出

模擬廃液濃縮液の処理試験の最初に、ロータ駆動用モータの消費電力上昇と異常音の発生が起こった。装置を停止し、薄膜蒸発器を解体してみると模擬廃液入口附近の伝熱壁面にリング状に結晶が析出しており、ディストリビュータと摩擦面を形成していた。これは、ディストリビュータ部がアスファルトと廃液との混合-薄膜形成を行なう部分であり、蒸発を目的としない部分であるのに、模擬廃液の供給が脈動するため供給が止まる時に蒸発が行なわれて結晶の析出が起こったものと思われる。応急対策として、供給液の脈動を防ぐためにヘッドタンクを新たに設けて、細いガラスノズルからの供給方式に変えた。流量の変更は、配管内の空気抵抗とノズル径を変えることによって行なうことができたが、最終的には無脈動ポンプの使用に切り換えた。しかし、熱媒体温度を高くするとまた結晶の析出が起こった。これに対しては、上部の蒸気室への熱媒体循環量を減らして温度を下げることによりほぼ防止できた。供給液とアスファルトが同一レベルから供給されている構造上の問題もあり、供給口を上にする必要がある。

工業的に生産されるアスファルトの種類はストレートアスファルトとブロンアスファルトに大別される。

1. ストレートアスファルト

原油を常圧蒸留して得られた重油をさらに減圧蒸留をぞにより過熱による劣化をわけて沸点成分を回収した後の沸点の高い重油である。おもに道路舗装用に用いられる。

2. ブロンアスファルト

原油の重質油成分に 230 ~ 270 °C の温度で空気を吹き込み構成成分である炭化水素やその誘導体に脱水素反応、縮合反応を起こさせ弾力に富むアスファルトにしたものでターボリン酸、増粘剤、防食剤などその用途は自わめて多用途である。また、触媒を用いてブローイングを行なう方法が開発され、粘性性の小さいブロンアスファルトも製造されている。

ロ) 薄膜蒸発器の伝熱壁面への結晶析出

硝酸ナトリウムは薄膜蒸発器の伝熱壁面の下方1/3位にも薄膜状に析出した。薄膜の厚さはロータと伝熱壁面とのクリアランスに相当する厚さであり、ロータとの摩擦面を形成し駆動用モータの消費電力を変動させた。この現象は熱媒体温度、混合率等の条件を変えても解消することが困難であった。しかし、2~3時間運転、あるいは50時間断続運転でも結晶の析出状況に変化は見られず、装置を運転する上での特別な障害とはならないものと判断した。イオン交換水に硝酸ナトリウムを溶解した模擬廃液を用いて180°Cで処理した実験では伝熱面への析出が見られなかった。したがって結晶の析出には液組成、温度等各種の要因が関係しているものと思われる。防止策として界面活性剤の利用が考えられたので試験を行っており、かなり有効なものが見出されているので試験を継続している。

ハ) 薄膜蒸発器のプロダクト出口部の閉塞

熱媒体温度250°Cで運転中、プロダクト出口部が閉塞するという現象が起こった。

Fig. 10 に閉塞した部分の写真を示すように、アスファルト混合物はコークス化していた。熱媒体の温度を下げるにより8時間程度の運転では閉塞しなくなったが、出口部にアスファルト混合物の堆積がわずかに認められた。約100時間の連続運転(熱媒体温度200°C、 NaNO_3 混合率約45%)の後解体してみると閉塞直前の状態であった。熱媒体温度が180°Cでの断続運転(NaNO_3 混合率約40%)ではアスファルト混合物の堆積が認められなかった。これらの結果から、閉塞の原因はアスファルトのコークス化によるものと思われるので、熱媒体の温度を180°C以下に保持すれば防止できるであろう。しかし、確実な閉塞防止のためには強制的排出機構を備えることが好ましい。

ニ) 薄膜蒸発器のメカニカルシール漏洩

薄膜蒸発器のメカニカルシール用冷却水が1時ストップしたため冷却水が沸騰し、カーボン製回転リングが破損して冷却水が薄膜蒸発器内へ漏洩した。冷却水の温度と流れのチェック回数を多くしているが、突プラントの場合には温度および流量計にアラームを設ける必要がある。シール水の温度は80°C位まで許容されるが、安全のため60°C以下に保つことにした。

ホ) アスファルト・硝酸ナトリウム混合物の発火

ブロンアスファルト20/30を使用しての実験終了後約4時間経過してから100ℓドラム内にたまっていたアスファルト・硝酸ナトリウム混合物(NaNO_3 30 wt/o)が自然発火した。幸いに、作業中の職員が作業中であり、周囲に可燃物がなかったため大事にはいかなかった。原因は次のような種々の要素が重なりあって、アスファルトと硝酸ナトリウムとが酸化還元反応を起こして発火に致ったものと思われる。

- ① 使用したアスファルトに酸化触媒 P_2O_5 が含まれていた。
- ② ブロンアスファルトは粘度が高いため滞留時間も長い。
- ③ プロダクトの流動性を良くするため熱媒体温度を 240°C に上げていた。

ブロンアスファルトを用いての実験中にはストレートアスファルトでの実験と比べて、①プロダクトから黄色の発煙がみられた。②プロダクトの流動性が非常に悪かった。③凝縮水の pH が非常に低かった（事故後の測定で約 1.8），等の点で大きな差異が認められた。ストレートアスファルトを用いて熱媒体温度と凝縮水の pH との関係調べると 200°C 以上では明らかに pH の低下が認められ、硝酸ソーダの分解を示唆している。実験結果を Table 5 に示すが、凝縮水の pH は熱媒体温度だけでなく、混合物の温度（供給流量によって変化する）によっても影響される。このように凝縮水の pH を測定することによってアスファルトと硝酸ソーダの反応を検知できるので、工業用 pH メータを設置して凝縮水の pH を連続測定することにした。また、アスファルトを購入する場合には、物性表を添付させ、触媒の含まれないものを使用する必要がある。硝酸ナトリウムを含むアスファルト固化体の燃焼性については前に報告した。

へ) コンデンサでの未凝縮水分

コンデンサの排気ラインに凝縮水がたまり、換気液供給量と凝縮水量の物質収支が合わなくなった。これはコンデンサ用冷却水、メカニカルシール用冷却水、熱媒体循環ポンプ冷却水を 1 個所の水道配管より分岐しているための水量不足によりコンデンサの能力が低下したものと思われるので、コンデンサ用冷却水の水道蛇口を単独にすることによりほぼ解消した。しかし、コンデンサのすぐ近くにある熱媒体配管、薄膜蒸発器によるふく射熱の影響もあり完全な凝縮は不可能であった。

ト) アスファルト供給ポンプの停止

実験中にアスファルト供給用ポンプの流量が不安定となり、ついにポンプの回転子と固定子とがかみ合って作動しなくなった。アスファルト貯槽、配管、ポンプ、ストレーナ、流量計を掃除したが、アスファルト貯槽の加熱用熱媒体配管に附着しているアスファルトが変質して炭化し、アスファルト貯槽の出口、ポンプ、ストレーナに結んでいた。アスファルトの変質は熱媒体が薄膜蒸発器の加熱と同一系統のため、必要以上に温度が高いことによるもので、本プラントの場合には、 150°C 程度のスチーム加熱にすればアスファルトの変質はずっと減少するであろう。しかし、安全のためにアスファルト貯槽の出口にストレーナを設置する必要がある。このベンチスケール試験装置でもアスファルト貯槽の出口部にストレーナを挿入し、時々ストレーナの清掃を行なうことにした。

V-3 結果と考察

今までに模擬蒸発濃縮液を用いて行なってきた一連の実験データのうちおもなものをTable 6に示す。これらのデータをもとに実験データを考察する。

熱媒体温度の影響：熱媒体温度は 250°C ～ 160°C の範囲で実験を行なった。熱媒体温度は蒸発処理量、アスファルトの変質、アスファルトと NaNO_3 との反応等に影響を及ぼす。特に、アスファルトの変質およびアスファルトと NaNO_3 の反応促進はプロダクトの流動性を悪くし、火災の危険を増大させることにもなる。実験では、プロダクト出口部の形状の関係もあって、熱媒体温度 250°C 、混合率38%で運転中出口部でプロダクトがコークス化して閉塞した。その後、熱媒体温度 220°C 以下では、出口部にプロダクトの堆積はみられたが閉塞までには至らなかった。しかし、熱媒体温度 200°C 、混合率45%で約100時間連続運転した後に分解した結果、ほとんど閉塞に近い状態であった。熱媒体温度 180°C 、混合率40%で約50時間の断続運転の後は平常であった。アスファルトと NaNO_3 との反応はTable 5に示したように、凝縮水のpH測定により検知できる。この反応によるpH低下は 200°C 以上で認められた。自然発火したプロダクトは熱媒体温度 240°C でブロンアスファルトを用いて運転した時のものであるが、その時の凝縮水のpHは1.8であった。これらの事項から、熱媒体温度 200°C 以下であれば安全が確保されるであろう。

蒸発処理量は熱媒体温度によって大きく影響されるが、Fig. 11に NaNO_3 水溶液の供給量を一定にした時の熱媒体温度による残留水分の変化を示す。蒸発処理量は熱媒体温度の上昇につれて大巾に増大するが、プロダクトの変質によるプラントの運転性能および、アスファルトと NaNO_3 との反応による火災の危険性によって処理温度は制限される。これらの点を加味して、安全性を考慮すれば蒸発濃縮液のアスファルト固化処理温度は 180°C 位が適当であろう。熱媒体温度 200°C 、 NaNO_3 混合率45%で約100時間連続運転した時の凝縮水のpHは5.4～6.5の間であり、熱媒体温度 180°C 、 NaNO_3 混合率40%の約50時間断続運転ではpH6～7の間であった。

薄膜蒸発器の蒸気室部を流れる熱媒体は保温を目的とするものであるから、温度が高いと供給される模擬廃液の蒸発が起こり NaNO_3 結晶析出の原因となる。ベンチスケール試験装置では、熱媒体の加熱は1系列を併用しているために、蒸気室部の熱媒体温度を調節することが不可能であり、バルブの開閉によって調節している。したがって、温度調節が正確にできないため、模擬廃液の供給口附近の伝熱面への NaNO_3 結晶析出を完全に防ぐことができない。同様に、プロダクト出口部の熱媒体は保温の

ためのものであるから、150°C 程度の熱媒体を流す方が好ましい。したがって、本プラントでは薄膜蒸発器の本体加熱用熱媒体と保温用熱媒体の2系列を考慮する必要がある。

ロータの回転数：ロータの回転数による影響はフーリの交換により 1,400 rpm (7.33 m/sec), 1,100 rpm (5.76 m/sec), 850 rpm (4.45 m/sec) の3段階で調べた。Table 6 の run No. 6, 7, 8 はその実験結果であるが、実験した回転数の範囲ではわずかに回転数の速い方が残留水分が少ない程度であってあまり差は認められなかった。消費電力にも大きな差が認められなかったので、回転数 1,400 rpm でほとんどの実験を行なった。

ロータの形状：run No. 5 は切欠羽根を用いて行なった実験であるが、Fig. 12 の写真に示すように切欠羽根の曲り部分に塩の固着が著しく、好ましい状態ではなかった。平板羽根の場合は連続 100 時間運転の後でも、羽根への塩の固着はわずかで問題なかった。したがって、ロータの形状は平板羽根の方が適当である。

ロータと伝熱面とのクリアランス：伝熱壁面への結晶析出防止と処理容量への影響を調べるために、クリアランス 2 mm と 1.5 mm のロータを用いて実験を行なった。伝熱壁面への結晶析出はいずれも変わらず効果がなかった。クリアランスによる処理容量への影響もみられなかった。したがって、ほとんどの実験はクリアランス 2 mm のロータを使用した。

固形分混合率：固化体の固形分混合率は、固化体の物性によって安全性の面および装置の工学的な面から制限される。安全性に関連するものとしては浸出率と比重（将来、海洋投棄が許可される場合に備えて、比重 1.2 以上とする）とであるが、これらについては前報で報告した。装置上では混合物の流動性が問題となる。アスファルト混合物は薄膜蒸発器内の伝熱面を自重で流下してきてドラムに入るため、プロダクトの流動性によって混合率に制限が加えられる。流動性は固形分混合率と温度によって変化するが、プロダクトがドラムに流下する温度（約 150°C）で、十分な流動性をもつ混合率は、ほぼ 50 重量%までであった。強制的排出機構を備えればさらに混合率を高くすることは可能であろう。

固形分混合率は薄膜蒸発器の蒸発能力にも若干の影響を及ぼす。すなわち、混合率が高くなると混合物の粘性が高くなるために装置内での滞留時間が長くなり、蒸発容量がいくらか高くなる。その様子は Fig. 12 で、混合率の高い程残留水分の減少していることからわかる。しかし、処理容量を大巾に変動させるものではない。

その他：堰型薄膜蒸発器によるアスファルト固化処理においては混合物が自然流下

であるため、運転条件の変動等により混合物の流動性が低下して、ドラム充填機までの中間で詰まりの起こる可能性がある。したがって、強制的な排出機構を備える必要があろう。これについてはメーカーの技術に期待したい。

伝熱壁面への結晶析出については、同型式の緊型薄膜蒸発器によるアスファルト固化処理技術の開発を進めているフランスでも経験しており、その防止策として界面活性剤を利用しているとの情報がある。しかし、使用している界面活性剤の種類については、その文献が未公開のため不明である。我々もかねてから界面活性剤の利用を検討しているが、かなりの効果は認められており、さらに試験を継続している。今までの試験経験から、伝熱壁面への結晶析出の問題により装置の運転が困難になることはないので、この問題にそれほど神経質になる必要はなかろう。

VI. 模擬化学沈殿スラッジの処理試験

再処理工場の極低レベル、放射性廃液は化学沈殿処理を行なうことで現在施設の建設が行なわれている。しかし、環境への放射能放出低減化計画の一環として、蒸発濃縮処理法への転換が計画されている。したがって、再処理工場稼動数年後には化学沈殿処理工程は補助的なものとなり、蒸発濃縮廃液がアスファルト固化処理の主要対策となるであろう。しかし、発生したスラッジは処分の容易な形にしておく必要がある。

再処理工場では2種類の化学沈殿処理法のどちらかを採用するよう計画されており、下記に示すスラッジが発生し、スラッジは1000 m³の貯蔵タンク2基に貯蔵される予定である。

炭酸カルシウム法

CaCO₃ スラッジ

炭酸ストロンチウム法

CaCO₃ + SrCO₃ + Fe(OH)₃ スラッジ

ベンチスケール試験装置によりスラッジの処理試験を行なうにあたってはスラッジの調製が非常にやっかいである。したがって、炭酸カルシウム法のみについて、おもに工業用炭酸カルシウムを水に懸濁させて模擬スラッジとして試験を行なった。炭酸カルシウムのスラッジの処理試験では、ベンチスケール試験装置の作動状況は良好であり、模擬蒸発濃縮廃液の処理試験の場合にみられた伝熱壁面への固形物付着は観察されなかった。

VI-1 試験条件

模擬スラッジ：工業用炭酸カルシウムを水道水に懸濁させたものを用いた。炭酸カルシウムと硝酸ナトリウムの混合系についても混合比 CaCO₃/NaNO₃ = 5/100, 1/10, 1/1, 2/1 の模擬スラリーを調製して試験を行なった。水酸化鉄と硝酸ナトリウムの混合系についても、試薬1級の水酸化鉄と硝酸ナトリウム溶液に懸濁させて試験を行なった。

アスファルト：ストレートアスファルト 60/80 を使用した。

熱媒体温度：炭酸カルシウムスラッジについては160, 180, 200, 220, 240°Cで試験を行なった。硝酸ナトリウム溶液との混合系は200°C一定で試験を行なった。

ロータ：4枚平板羽根

回転数 1400 rpm (周速 7.33 m/sec)

クリアランス 2 mm

混合率：混合率による装置の作動状況や混合物の流動状況を見るため、30~50%の固形分混合率となるようにスラッジの流量を設定したが、スラッジの流量を実験中に

測定することができないため、混合率はスラッジの固形分濃度と蒸餾水流量とから計算した。

VI-2 結果と考察

炭酸カルシウムのスラッジに対しては熱媒体温度、混合率を変えても薄膜蒸発器の伝熱壁面への固形物付着は観察されず、作動状況は良好であった。しかし、スラッジ供給ポンプの流量はしだいに増加する傾向にあり、その原因はスネークポンプの固定子の摩耗によるものであった。摩耗の程度は固定子の材質にもよるが、炭酸カルシウムのような結晶性スラッジの送液にスネークポンプはあまり適当とは思われない。実験結果を Table 7 に示す。混合物の物性のうち針入度と軟化点も表に示したが、薄膜蒸発器では滞留時間が短かいため、前報で報告したポット式のピーカ規模で調製した固化体の物性と比べて加熱混合による変化が少ない。

炭酸カルシウムと硝酸ナトリウム溶液との混合系について $\text{CaCO}_3/\text{NaNO}_3 = 5/100, 1/10, 1/1, 2/1$ の混合比で行なった実験では、薄膜蒸発器の伝熱壁面への固形物付着は避けられなかった。また、 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{NaNO}_3 = 5/100$ の混合系でも伝熱壁面への固形物付着は同様であり、薄膜蒸発器の駆動モータの消費電力変動も同様であった。装置の稼働状況は硝酸ナトリウム溶液の場合と変わらないことから、浸出率を下げするための化学沈殿前処理あるいは固化体の比放射能を下げるための混合系での処理が工学的には十分可能であると言える。しかし、化学沈殿前処理による浸出率低下への効果については、多量の RI を用いて実験を行なう必要があるためまだ実施していない。

VI トレーサを用いた模擬蒸発濃縮廃液の処理試験

アスファルト固化処理プロセスにおける RI の挙動を調べるため、トレーサレベルの RI を用いて模擬蒸発濃縮液を調整し、ベンチスケール試験装置を用いて実験を行なった。蒸発濃縮液の放射能組成は Table 3 のようであるが実験では装置および固化体を 2 年程度経過すれば非放射性として取り扱えるよう短半減期の RI を選定して、 ^{90}Sr 、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs を用いた。オフガスについてはアスファルト固化処理程度の温度では RI が気体とはならないものと考え蒸発器の後にダストモニターを設置してろ紙に付着する放射能を測定した。

装置の稼働状況は非常に良好であったが、得られた除染係数はあまり高くなく、飛沫同伴分離器の利用が有効であろうと思われる。

VI-1 試 験

実験装置： 実験装置は II 装置の概要、および III 機器の仕様で述べたものを用いたが、V-2 で述べたように濃縮器の能力が若干不足しているため Fig. 13 に示すように第 2 濃縮器を設けた。第 2 濃縮器は水水の中に U 字管を浸漬した簡単なものを用いた。RI を使用するための改造等は特に行なわなかったが、薄膜蒸発器とドラムとをビニールシートによって接続し、直接蒸気が外部にもれるのを防いだ。

オフガスの放射能測定のために用いたダストモニターの仕様は下記の通りである。

ダストモニター：

集塵部

- ① 最大吸引量 - 100 mm Hg 時に 100 Nℓ/min 以上、15 Nℓ/min ~ 最大流量まで任意に設定可能
- ② ろ紙 HE-40 (外径 60 mmφ)
0.3 μ の DOP (Diocetyl phthalate) に対する集塵効率 80 %

モニター部

- ① 測定線種 β-γ 線
- ② 測定方式 GM 計数管 (有効窓径 50 mmφ)
- ③ 検出限界 1.2×10^{-4} ACI (ただしろ紙上の放射能濃度とし、 U_2O_8 にて校正)。
- ④ 安定度 総合変動が ± 2.0 % / 1 週間以内
- ⑤ 記録計 1 点ペン書

実験条件：

模擬廃液： 水道水およびイオン交換水に硝酸ナトリウムを 500 g/ℓ となるよう溶解し、

RI を添加して水酸化ナトリウムで中和した。RI 濃度は約 $10^{-1} \text{ M} / \text{ml}$ である。使用した RI は ^{90}Sr および ^{106}Ru が塩化物、 ^{137}Cs が硝酸塩であった。供給流量は約 4.2 L/hr 。

アスファルト : ストレートアスファルト 60/80

供給流量は約 3 kg/hr

混合率 : 約 40%

熱媒体温度 : 180°C

ロータ : 4 枚平板羽根

回転数 850 rpm (周速 4.45 m/sec)

クリアランス 2 mm

オフガス吸引量 : 約 40 NL/min (吸引真空度 $0 \sim 500 \text{ mmHg}$)

ダスト捕集ろ紙 : HE-40

放射能測定 : 模擬廃液の放射能は 25 また 50 倍に希釈し、 ^{90}Sr は GM 放射能測定装置で、 ^{106}Ru および ^{137}Cs はシンチレーション放射能測定装置を用いて測定した。

蒸留水の放射能はそのまま GM またはシンチレーション放射能測定装置により測定した。蒸留水の除染係数は、模擬廃液と蒸留水の放射能を同一装置、同一条件で測定したのでその計数値からそのまま算出した。

オフガスの放射能は集塵ろ紙 HE-40 を GM 管により連続測定してその放射能強度の増加率より既知のエネルギーと計数効率の関係からそれぞれの核種の計数効率を用いて計算した。一方模擬廃液の放射能測定に用いた測定装置は各核種に対する計数効率が測定されておらず、標準試料がないため類似エネルギーをもつ標準試料を用いて計数効率を推定した。除染係数は、放射能測定値および計数効率を用いて、単位時間当りの模擬廃液供給量に相当する放射能供給量とオフガスろ紙に集塵された単位時間当りの放射能量を計算して、その比から求めた。オフガスの放射能濃度はオフガス流量 40 NL/min として計算したが実際には $20 \sim 40 \text{ NL/min}$ の間で変動した。なお、測定は標準偏差が 5% 以内となるよう考慮した。また、集塵ろ紙通過後のオフガス中の放射能は大変興味あるものであるが測定できなかった。

実験日誌 : RI を添加した模擬廃液で約 7 時間運転し、RI を含まない模擬廃液で洗浄をかねた運転を約 30 分行なって 1 run とした。水道水を用いた模擬廃液で ^{90}Sr 、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs の順に試験を行なった。 ^{137}Cs の実験では水道水を用いることに問題があり(後述)、イオン交換水を用いた模擬廃液で ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{106}Ru の順に再度実験を行なった。各 run は 1 日で終了するが準備と後始末のため 1 run 1 週の間隔で実験を行なった。

VI-2 結果と考察

ベンチスケール試験装置の作動状況は非常に良好であり、特に run 3 以降は薄膜蒸発器の駆動モータの消費電力も安定していた。全実験終了後薄膜蒸発器を分解してみると伝熱壁面への結晶析出は認められなかった。

水道水を用いた模擬廃液は硝酸ナトリウムを溶解すると沈殿物が生成する。 ^{137}Cs は特にこの沈殿物に吸着されやすく、模擬廃液の放射能濃度はかきまぜの程度によって大きく変動した。したがって、イオン交換水を用いた模擬廃液により再度3核種について実験を行なった。得られた濃縮水およびオフガスの除染係数は Table 8 に示す。

薄膜蒸発器には飛沫同伴分離のためのミストセパレーターがついているが、下記に示すピカ規模実験での RI を用いたアスファルト固化体調製時の濃縮水の除染係数と比べてあまり高い除染係数は得られなかった。ピカ規模実験での ^{90}Sr , ^{106}Ru , および ^{137}Cs に対する除染係数は 1.1×10^3 , 1.8×10^4 , 1.1×10^3 であった。したがって薄膜蒸発器と濃縮器の間にサイクロン等の飛沫同伴分離器を設置することが有効ではないかと思われる。

また、集塵ろ紙は油分による目詰まりが著しく、45分～2時間45分で真空度が -500 mmHg に達し、ろ紙の交換が必要であった。油分も飛沫同伴分離器によりかなりの除去率が期待できるであろう。

オフガスの吸引速度は約 $40 \text{ N}\ell/\text{min}$ に手動で調整したが $40 \text{ N}\ell/\text{min} \sim 20 \text{ N}\ell/\text{min}$ の間で変動していた。Table 8 のオフガスの放射能濃度は $40 \text{ N}\ell/\text{min}$ として計算したものであり、またろ紙を通過した放射能は無視したため、実際はこれより若干高い濃度と見るべきである。なお、オフガス吸引速度が $20 \text{ N}\ell/\text{min}$ 以下になると薄膜蒸発器のアスファルト混合物出口側に蒸気が逆流してくる。逆に吸引速度が大きくなるとオフガス側に出てくる RI 量が多くなる。

最終 run の ^{106}Ru の実験終了後、薄膜蒸発器のアスファルトによる洗浄効果調べた。測定は出口側のアスファルト試料を採取してシンチレーション放射能測定装置により行なったものである。Fig. 14 に結果を示すように 10^3 の除染係数を得ることが精一杯であるが、極低レベル廃液の化学沈殿スラッジの比放射能はこのトレーサ試験と同程度であるので運転および保守に特別な困難はないであろう。中低レベル廃液の蒸発濃縮液は比放射能が高いので運転を遠隔化しなければならないが、新しいアスファルトによる除染のみで直接保守が十分に可能な程度にまで放射線量率は低下するものと思われる。

Ⅶ. アスファルト固化処理装置の洗浄溶剤回収試験

アスファルト固化処理装置は堅型薄膜蒸発器、横型スクリーエクストルダー、あるいはポット式いづれの型式を採用する場合でも、攪拌混合のための回転駆動部の保守が必要である。この保守作業は完全に遠隔操作化することが困難であり、直接保守方式をとらざるを得ないため、装置の除染が必要となる。除染は最初に新しいアスファルトを流し、次にアスファルトを溶剤で溶解してから水による除染の順序となろう。アスファルトの溶剤としては、灯油、トリクロロエチレン（あるいはパークロロエチレン）、トリクロロエタン等が考えられる。灯油は安価であるが可燃性という欠点があるため、通常はトリクロロエチレン（あるいはパークロロエチレン）が用いられることが多い。トリクロロエチレンはその長所として、①不燃性である、②溶解力が強い、③比較的安価である、④浸透力が強い、等があげられる。しかし、処理処分の立場からみると、不燃性であることは焼却処分が不可能となる。したがって、トリクロロエチレンを回収再使用することが望ましいことになる。このような観点から、トリクロロエチレンの回収について試験を行なった。

回収方法としては蒸留法を採用し、回収トリクロロエチレンの純度、RIに対する除染係数等を調べ、蒸留による回収トリクロロエチレンの再使用可能なことを確認した。

Ⅶ-1 トリクロロエチレンの物性

トリクロロエチレンの物性を下記に示すが、通常工業用トリクロロエチレンには安定化剤が添加されている。

化学式	$\text{CHCl}_2 - \text{CCl}_2$
分子量	131.4
沸点 (760 mm Hg)	86.9°C
比重 (20/4°C)	1.464
蒸気密度 (沸点)	4.54 g/L
粘度 (20°C)	0.58 C. P. S
表面張力 (30°C)	29 dyn/cm
蒸発潜熱 (沸点)	57.2 cal/g
比熱 (20°C)	0.225 cal/g·°C
溶解度 (溶剤 R/水 100g) (25°C)	0.11
(水 R/溶剤 100g) (25°C)	0.032
引火点	なし (通常の条件で)
発火点	410°C

許 容 量	蒸気について 100 ppm/日(8時間)
腐食性あり	
水との共沸混合物	
共 沸 点	73°C
共沸組成(トリクロルエチレンwt%)	93

化学的変性

- ① 空気中(常温)での酸化(反応は遅い)



ジクロル塩化アセチル ホスゲン

- ② 空気中での熱分解(トリクロルエチレンの蒸気を空気と共に赤熱管を通す)



VIII-2 トリクロルエチレンの蒸留試験

Fig. 15 に示す実験装置によりトリクロルエチレンをそれぞれの設定温度で6時間還流し、純度の変化を調べた。トリクロルエチレンの純度はガスクロマトグラフおよび pH 測定によって調べた。トリクロルエチレンの pH 測定はトリクロルエチレンの加熱によって生成する酸性物質を水に抽出して、トリクロルエチレンの分解程度を知る簡便な方法である。測定方法は、0.01N 苛性ソーダ水溶液により pH 7.0 に中和した蒸留水 25 cc と試料のトリクロルエチレン 25 cc をスリ合せ栓付三角フラスコに入れ、よく振とう攪拌し2分間静置後、上澄液中にガラス電極 pHメータを入れて pHを測定した。

実験に使用した試料は次の通りである。

- ① 工業用トリクロルエチレン 200 ml
- ② 工業用トリクロルエチレン 200 ml にストレートアスファルト 80/100 を 10g 溶解した液
- ③ 工業用トリクロルエチレン 200 ml にストレートアスファルト 60/80 の硝酸ソーダ 50% 混合物 10 g を溶解した液
- ④ 工業用トリクロルエチレン 100 ml とイオン交換水 100 ml の混合液

上記各試料のうち①の試料は各設定温度で6時間還流したトリクロルエチレンを、②、③の試料は6時間還流ののち蒸留回収したトリクロルエチレンをそれぞれ用いて純度を調べた。④の試料は還流したものを静置分離してトリクロルエチレン層の純度を調べた。

VI-3 トリクロルエチレンによる RI の抽出試験

トリクロルエチレンの水相からの RI 抽出挙動を調べるため、分液ロートによるバッチ式抽出実験を行なった。実験に使用した放射性核種は ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{137}Cs の 3 種類であり、 ^{137}Cs は硝酸塩、 ^{90}Sr と ^{106}Ru は塩化物であった。水相としては水道水、イオン交換水、1N-HNO₃ 水溶液、1N-NaOH 水溶液を用いて、それぞれに RI を添加した。抽出実験はトリクロルエチレンおよび水相をそれぞれ 25 ml ずつ混合して、静置分離後両相の放射能を測定した。

VI-4 トレーサを用いたトリクロルエチレンの蒸留試験

トリクロルエチレン蒸留回収工程における RI の挙動を調べるため、ベンチスケール試験装置のトレーサ試験で調製したアスファルト固化体をトリクロルエチレンに溶解して、蒸留試験を行なった。トリクロルエチレン 70 ml にアスファルト固化体約 3 g を溶解して、これを蒸留し、回収されるトリクロルエチレン 5 ml ごとに放射能を測定した。実験には ^{106}Ru , ^{137}Cs を含むアスファルト固化体を用いたが、実験結果として後述するように、いずれも蒸留されるトリクロルエチレンには放射能が含まれないので、 ^{90}Sr については実験を行なわなかった。

VI-5 結果および考察

Table 9 に示すように、6 時間還流を行なったトリクロルエチレンはガスクロマトグラフ分析の結果純度の低下が認められない。トリクロルエチレン+水の試料は還流後静置分離した水層の pH は 4.0 であり、トリクロルエチレンの分解は加熱よりも水分による影響の方が大きい。また、アスファルトおよび硝酸ナトリウムによるトリクロルエチレンの劣化促進も認められない。したがって、トリクロルエチレンの分解は実験した温度 120°C までは非常に僅かであり、純度の低下をきたす程ではなく、回収再使用する上で問題ないといえる。

トリクロルエチレンによる RI の抽出実験結果を Table 10 に示す。酸性、アルカリ性のいずれにおいてもトリクロルエチレンは RI を抽出しないことが分かる。次に、RI を含んだアスファルト固化体をトリクロルエチレンに溶解して、蒸留回収したトリクロルエチレンの放射能を測定した。回収トリクロルエチレンには全く放射能が含まれず、十分に高い除染係数が得られた。したがって、回収トリクロルエチレンの取扱いに際しては、放射能上の考慮を特に払う必要はないであろう。

蒸留残渣には約 15% のトリクロルエチレンが未回収のまま残り (常圧 135°C での蒸留残渣)、残渣は冷却しても固化しない。常圧での蒸留温度と残渣中のトリクロルエチレン含有率の関係を Fig. 16 に示す。しかし、これらの未回収トリクロルエチレンは減圧蒸

留によって回収され、残留トリクロルエチレン数%以下となれば、残渣は固化する。

このようにアスファルト固化処理装置の洗浄に使用したトリクロルエチレン（パークロルエチレンでも同様であろう）は回収再使用が可能であるが、水分の混入はトリクロルエチレンの劣化をもたらし、また完全な分離も面倒であるので、水分を混入させないように注意する必要がある。

IX. ま と め

ベンチスケールアスファルト固化処理試験装置の製作に際しては手算上の制約、設置場所の高さ制限等により、伝熱面積 0.1 m^2 の最も小さい試験装置を用いざるを得なかった。したがって、装置の蒸発能力が小さく、アスファルトおよび模擬廃液の低供給流量における定量的の困難さから、実験条件の可変範囲が狭かったが、装置の作動状況はほぼ良好であり、プラントとして致命的なトラブル要因は見られなかった。

再処理工場の蒸発濃縮廃液のアスファルト固化処理はその化学的主成分である硝酸ナトリウムによるアスファルトとの酸化還元反応のために火災の危険性がある。この酸化還元反応はアスファルト固化処理温度を 200°C 以下にコントロールすることにより充分防止可能であり、また、凝縮水の pH 測定を行なえば pH の低下から酸化還元反応を検出できることが判った。硝酸ナトリウムに起因するトラブル要因として、伝熱面への結晶析出の問題があるが、致命的なトラブルとはならないであろう。

トレーサ実験の結果から、薄膜蒸発器の保守は新しいアスファルトを流すことにより直接保守が充分可能な程度まで除染できた。装置の最終除染に用いられるアスファルト溶剤としてはトリクロロエチレンあるいはパークロロエチレンが有効であるが、これらは回収再使用が可能であり、廃溶剤の処理処分は問題とならない。

薄膜蒸発器から出る凝縮水およびオフガスにはかなりの油分が含まれるため、その除去対策には充分留意する必要がある。除去については石油化学工業の技術が活用できるであろう。

化学沈殿スラッジに対しては実験装置の処理容量が小さいため各種スラッジに対しては実験できなかったが、実験した炭酸カルシウムスラッジについては良好な作動状況であった。化学沈殿スラッジのアスファルト固化処理については定量的なスラッジの供給ポンプの選定が重要な問題であろう。

最後にベンチスケールアスファルト固化処理試験装置の製作については工務課(特に工作系)の皆様に変な御協力をいただいた。また、トリクロロエチレンの分析には分析課秋山繁夫氏の御協力をいただいた。ここに厚く御礼申し上げる。

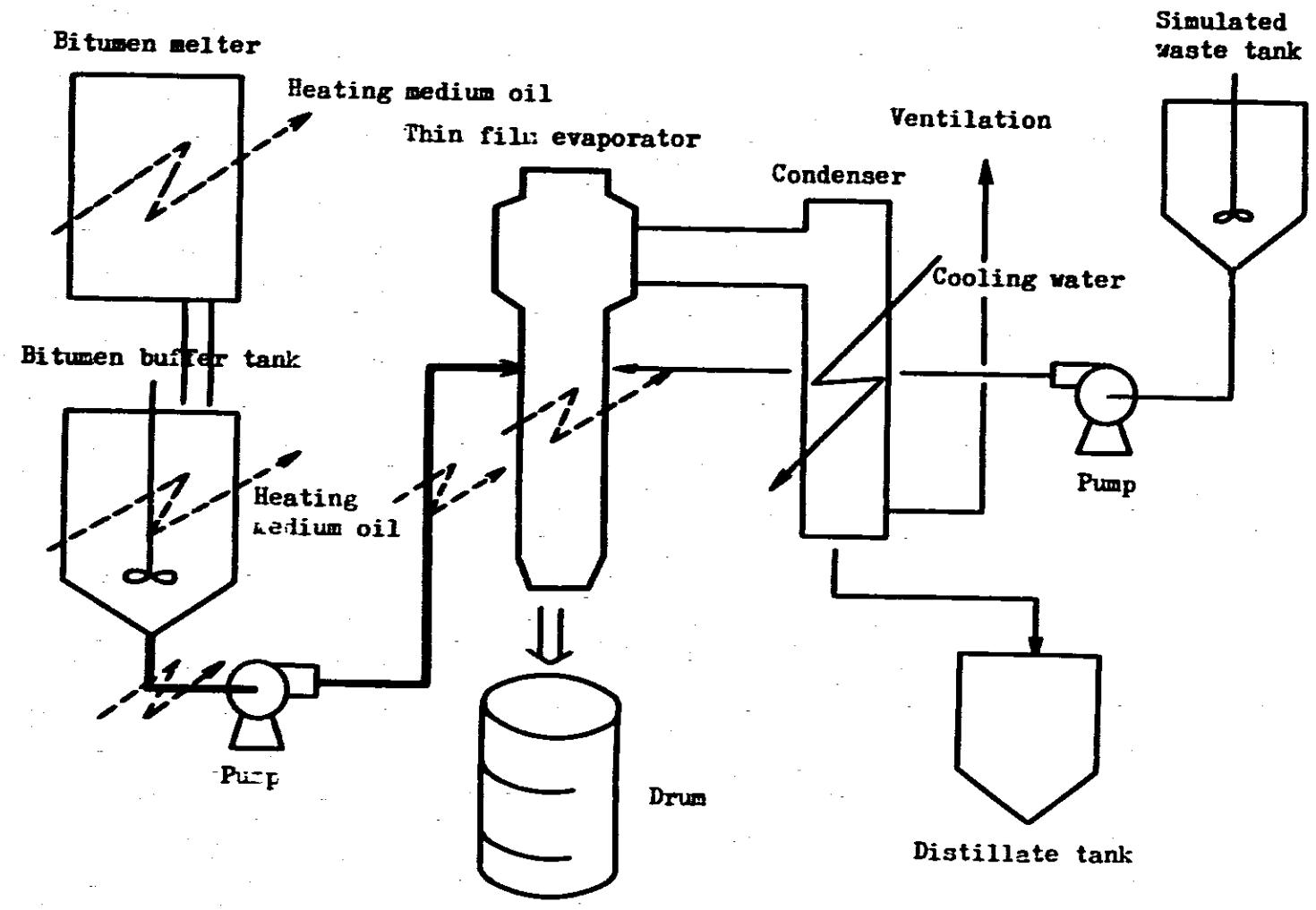


Fig.1 Schematic flowsheet for the bench-scale bituminization

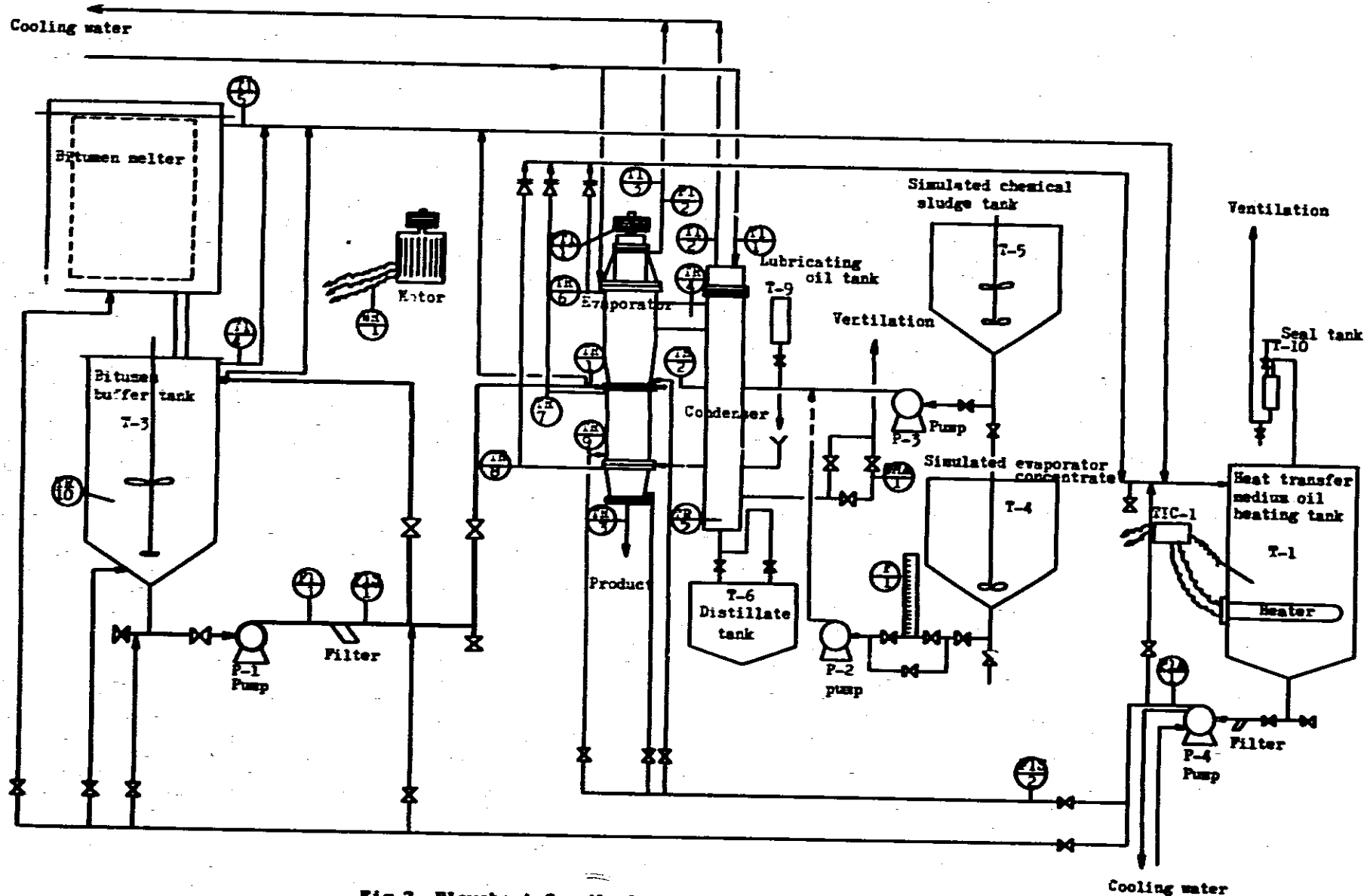


Fig.2 Flowsheet for the bench-scale bituminization

Cooling water



Fig. 3 Photograph of the bench-scale pilot plant

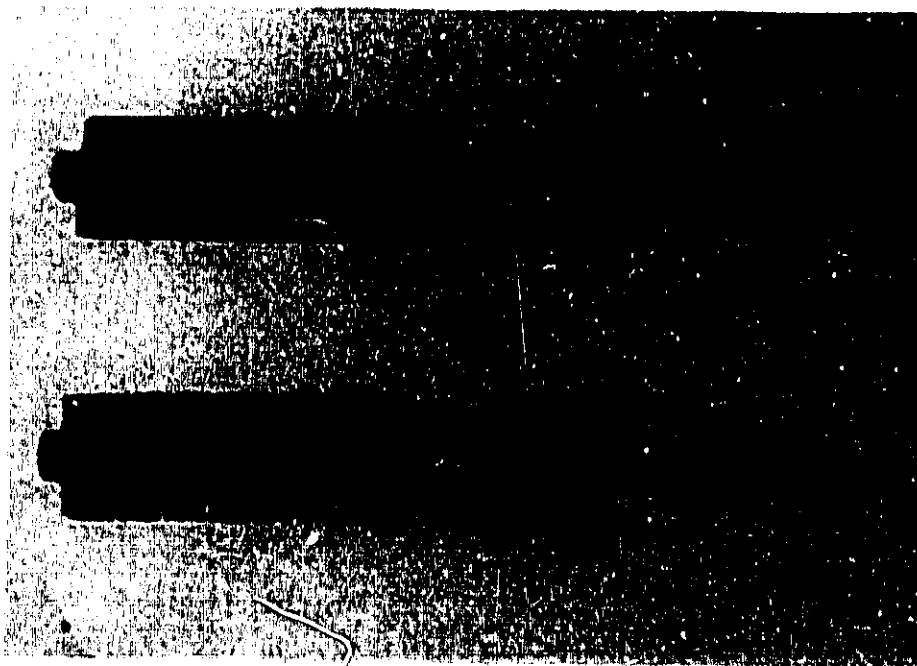
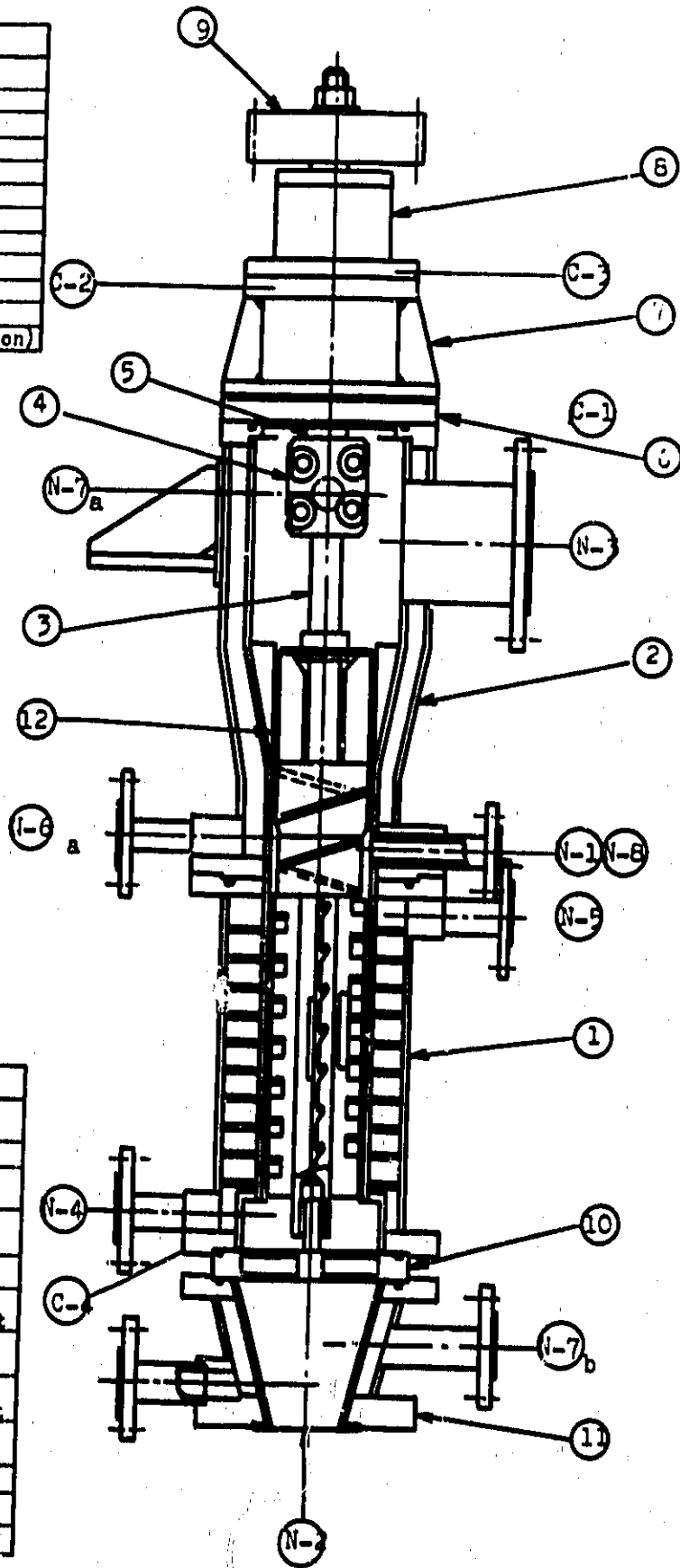


Fig. 4 Photograph of the rotors of flat and notch type

Number	Name
12	Mist separator
11	Lower body
10	Shaft support
9	Pully
8	Bearing box
7	Seal box
6	Seal plate
5	Shaft
4	Coupling
3	Rotor
2	Body (vapor section)
1	Body (evaporating section)



Symbol	Size	Q'ty	Name
C-4	PT1/8	1	Lubricating oil inlet
C-3	PT3/8	1	Drain
C-2	PT3/8	1	Mechanical seal outlet
C-1	PT3/8	1	Mechanical seal inlet
N-8	3/4B	1	Bitumen inlet
N-7 ^a _b	1B	2	Heat transfer medium oil outlet
N-6 ^a _b	1B	2	Heat transfer medium oil inlet
N-5	1B	1	Heat transfer medium oil outlet
N-4	1B	1	Heat transfer medium oil inlet
N-3	4B	1	Vapor outlet
N-2	3-1/2B	1	Product outlet
N-1	1B	1	Waste inlet

Fig. 5 Scheme of the thin film evaporator (E)

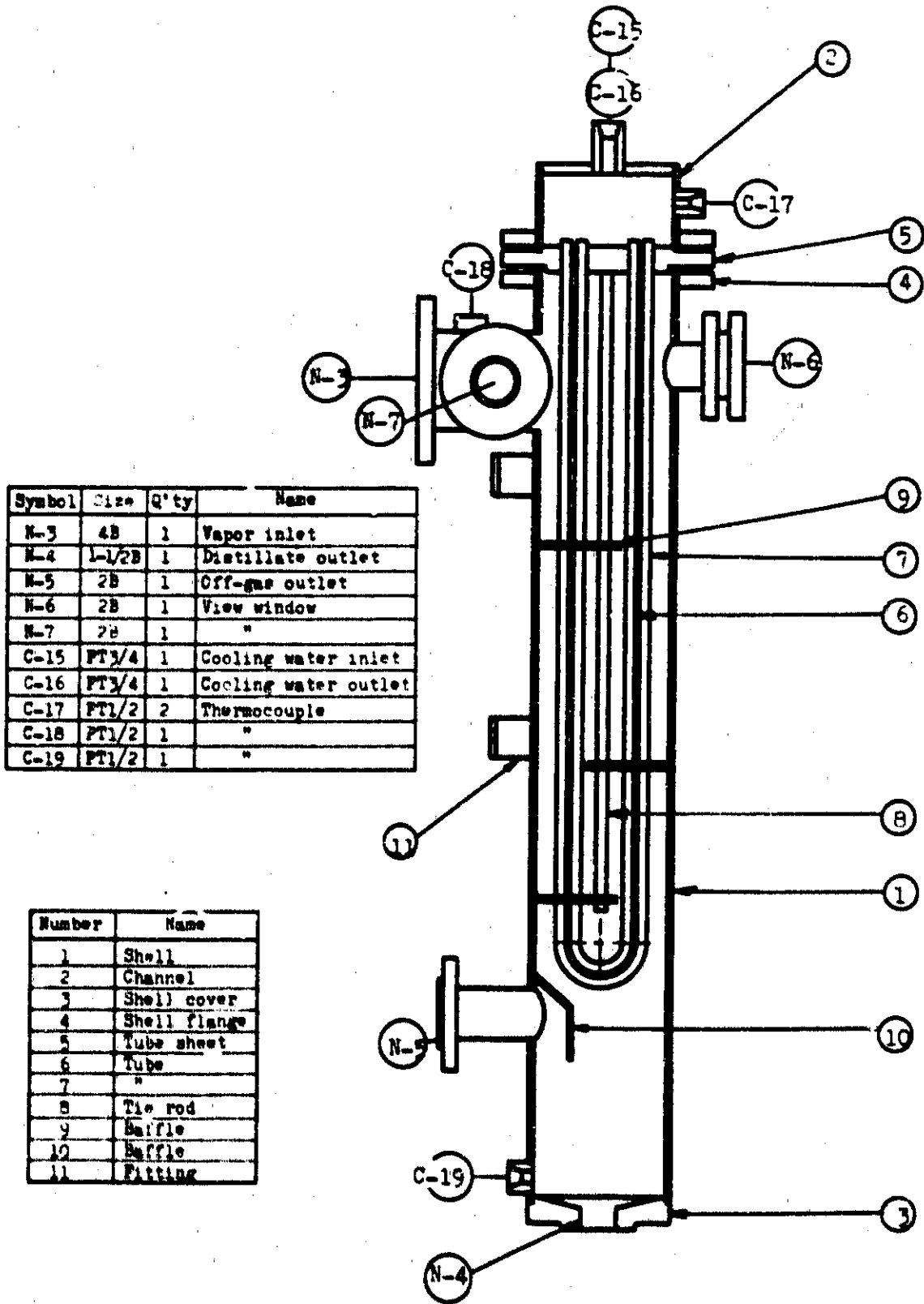
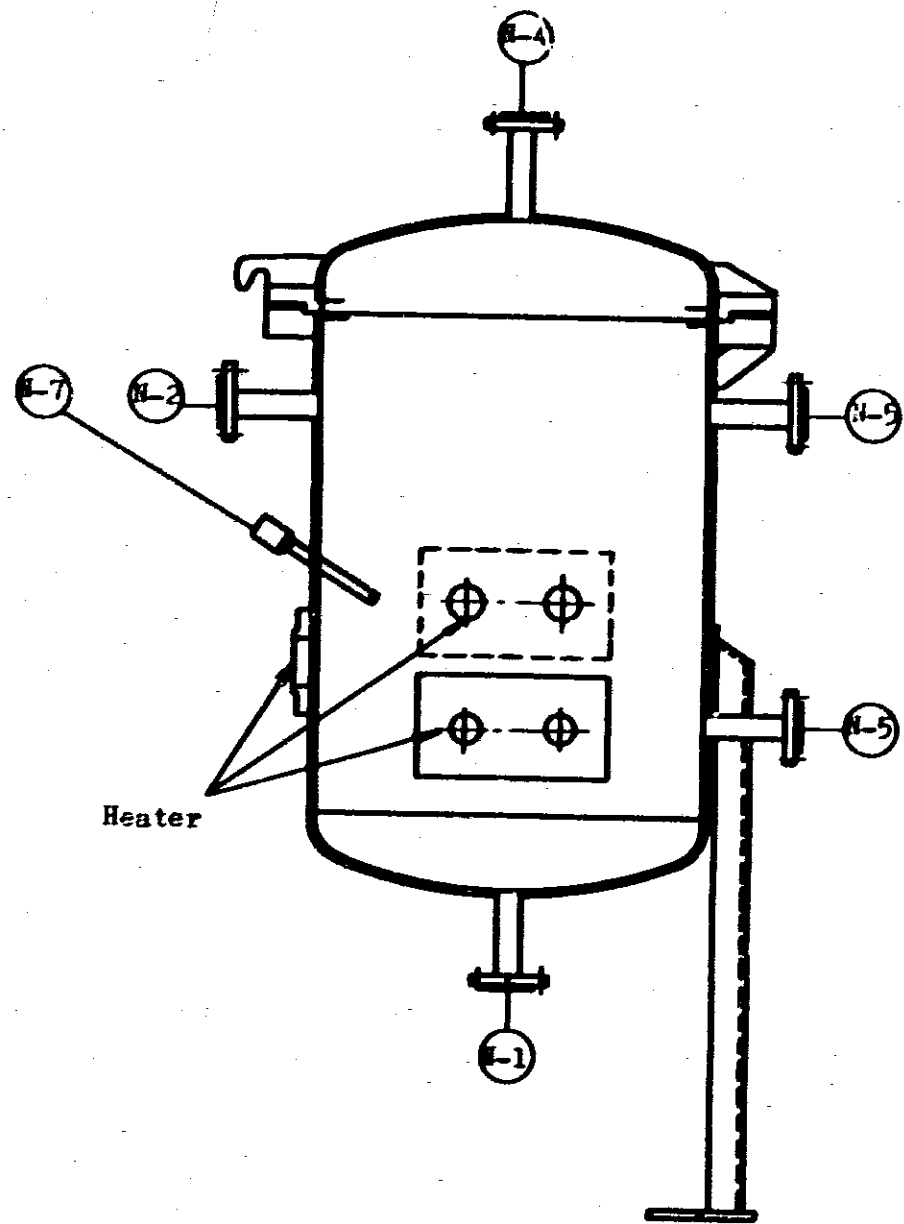


Fig. 6 Scheme of the condenser (C)



Symbol	Size	Q'ty	Name
N-1	1B	1	Heat transfer medium oil outlet
N-2	1B	1	Heat transfer medium oil return
N-4	3/4B	1	Vent
N-5	1B	2	Liquid level meter
N-7	PS1/2	1	Thermometer

Fig.7 Scheme of the heat transfer medium oil heating tank: (T-1)

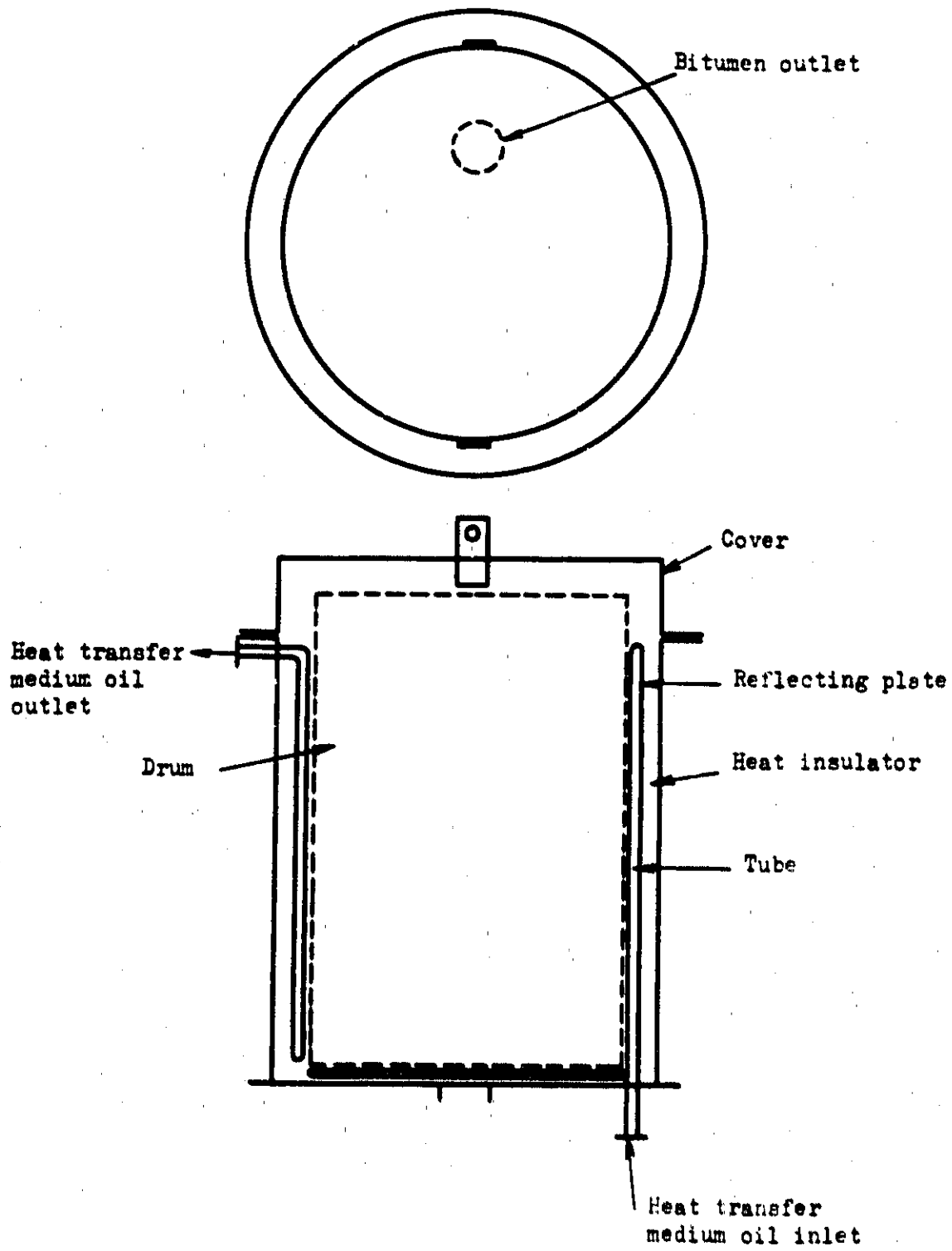


Fig.8 Scheme of the bitumen melter (T-2)

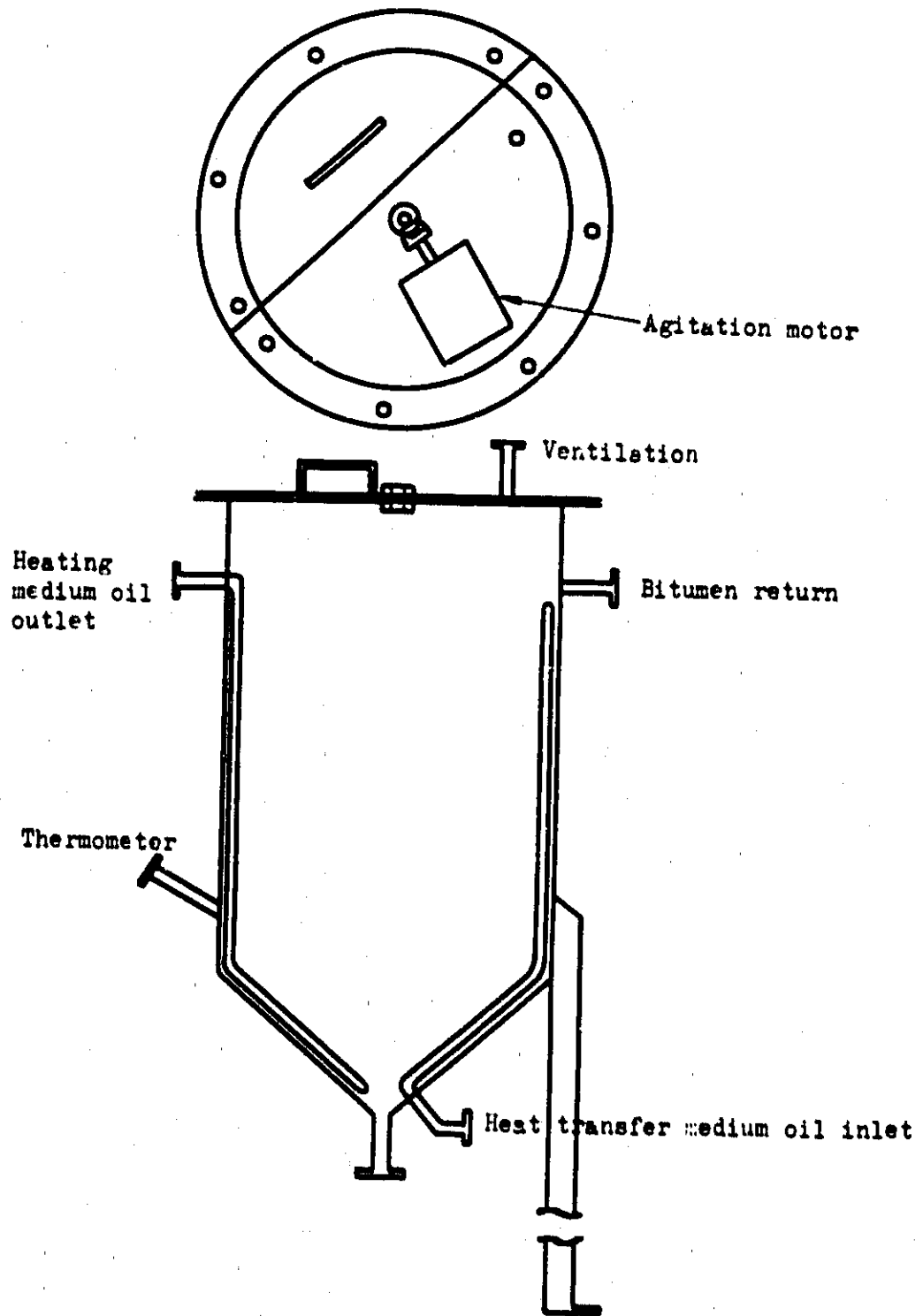


Fig.9 Scheme of the bitumen buffer tank (T-3)

Table 1 List of instrumentation

Symbol	Class	Measurement point	Method	Function
TIC-1	Temperature indicating controller	Heating tank of heat transfer medium oil	Resistance bulb, on-off control	Indicate and control
TR-1	Thermometer	Bitumen inlet of thin film evaporator	Resistance bulb	Record
2	"	Waste inlet of "	"	"
3	"	Product outlet of "	"	"
4	"	Vapor outlet of "	"	"
5	"	Distillate of condenser	"	"
6	"	} Outlet of heat transfer medium oil of thin film evaporator	"	"
7	"		"	"
8	"		"	"
9	"	Inlet of heat transfer medium oil of thin film evaporator	"	"
10	"	Bitumen buffer tank	"	"
TI-1	"	Cooling water inlet of condenser	Bimetal	Indicate
2	"	Cooling water outlet of condenser	"	"
3	"	Mechanical seal water outlet of thin film evaporator	Alcohol thermometer	"
4	"	Heat transfer medium oil outlet of bitumen buffer tank	Bimetal	"
5	"	Heat transfer medium oil outlet of bitumen sifter	"	"
PIA-1	Pressure gauge	Delivery of circulation pump of heat transfer medium oil	Bourdon gauge	Indicate with alarm
PI-1	"	Delivery of bitumen pump	"	Indicate
2	"	Mechanical seal water outlet of thin film evaporator	"	"
FIS-1	Flowmeter	Delivery of bitumen pump	Rotary piston	Indicate and integrate
2	"	Heat transfer medium oil inlet of thin film evaporator	Orifice	"
F-1	"	Suction of waste feed pump		
SR-1	Rotameter	Driving rotor of thin film evaporator		Record
FTI-1	Tachometer	Roller of thin film evaporator	Photo tube	Indicate
GMA-1	Off-gas monitor	Off-gas outlet of condenser	Geiger-Müller counting	Record with alarm

PCT 841-74-14

Table 2 Properties of the heat transfer medium oil
NeO SK-oil L-400

	20°C	100°C	200°C
Density g/cc	0.878	0.828	0.767
Specific heat kcal/kg°C	0.44	0.52	0.61
Thermal conductivity kcal/m.h°C	0.113	0.109	0.102
Viscosity cp	280	4.4	1.25
Boiling point (at 760 mmHg)	420°C		
Pour point	-6°C		
Flash point	263°C		

Table 3 Characteristics of the evaporator concentrate

Volume	0.5 m ³ /d on average (4 m ³ /batch)	
Acidity	Lower than 2 N	
Salinity	650 g/l mainly NaNO ₃	
Activity	465 rCi/m ³	116.0 μ Ci/m ³
Spectrum (μ Ci)	⁸⁹ Sr + ⁹⁰ Sr	2.4 %
	¹⁰³ Ru + ¹⁰⁶ Ru - ¹⁰⁶ Rh	36.3 %
	¹³⁷ Cs	3.8 %
	¹⁴¹ Ce + ¹⁴⁴ Ce - ¹⁴⁴ Pr	32.1 %
	⁹⁵ Zr - ⁹⁵ Nb	14.0 %
	Other	10.8 %

Table 4 Characteristics of the bitumen used

Characteristics	Distillation bitumen 6C/80 (Nippon oil Co.)	Oxidized bitumen 20/30 (Maruzen oil co.)
Penetration (25°C)	70.0	24.0
Softening point (R & B)	48.0	106.0
Flash point (Cleveland open cup)	333°C	303°C
Burning point (Cleveland open cup)	370°C	331°C
Catalyzer	Non	P ₂ O ₅

Table 5 pH value of the distillate

NaNO ₃ content	30%				40%				45%				50%			
	Flowrate		Residual moisture %	pH	Flowrate		Residual moisture %	pH	Flowrate		Residual moisture %	pH	Flowrate		Residual moisture %	pH
	NaNO ₃ soln l/h	Bitumen kg/h			NaNO ₃ soln l/h	Bitumen kg/h			NaNO ₃ soln l/h	Bitumen kg/h			NaNO ₃ soln l/h	Bitumen kg/h		
160 °C	5.43	6.15	6.7	7.75	5.45	4.29	4.5	7.3					5.43	2.76		7.3
180 °C	5.44	6.3	5.2	7.5	5.47	4.50	2.7	7.0					5.45	2.84	1.0	6.9
200 °C	5.47	6.57	1.8	6.85	5.45	4.50	0.1	6.4	5.44	3.24	0	5.9	5.45	2.91	0	6.7
					5.43	4.35	0.45	6.9	5.44	3.24	3.75	5.7	5.43	2.54	0.25	5.5
220 °C	5.43	6.51	0	4.35												
	5.5	6.15	0.85	4.5	5.50	6.00	0.36	6.4					5.52	4.05	0.1	5.1

FNCTR41-74-14

Table 6. Result of bifurcization of simulated evaporator concentrate

Run No.	Temperature of heat transfer medium oil(°C)	Shape of blade	Clearance mm	Rotor revolution rpm	Flow rate		Na ₂ CO ₃ content (wt%)	Residual moisture (%)	Electric power consumption of rotor (kW)	Remarks
					Bitumen kg/hr	Na ₂ CO ₃ kg/hr				
1	250	Flat	2	1380	5.0	4.7	32	0	1.0	Na ₂ CO ₃ 500 g/l soln
2	230	"	"	"	6.2	6.9	42	0.25	1.3	"
3	220	"	"	"	5.7	7.6	40	0.3	0.85	"
4	200	"	"	"	5	7.8	44	2.2	1.0	"
5	"	Notch	"	"	5.0	7.6	43	2.3	1.25	"
6	220	Flat	"	"	5.5	7.9	42	0.35	1.0	"
7	"	"	"	1107	"	8.0	42	0.6	0.7	"
8	"	"	"	863	"	"	"	0.8	1.2	"
9	"	"	"	1780	9.4	7.8	29	0.9	0.85	"
10	"	"	"	"	3.8	7.8	51	0.1	0.9	"
11	"	"	1.5	"	11.3	9.6	30	1.0	0.9	"
12	"	"	"	"	7.2	9.8	40	0.1	1.85	"
13	"	"	"	"	4.9	9.6	50	0	1.0	"
14	"	"	"	"	5.2	9.7	36	1.2	1.7	Na ₂ CO ₃ 300 g/l soln
15	"	"	"	"	3.5	9.7	46	0.45	1.5	"
16	"	"	"	"	2.9	9.7	50	0.3	1.25	"
17	180	"	"	"	2.8	4.3	43		1.0	Na ₂ CO ₃ 500 g/l soln
18	"	"	"	"	"	5.7	49	1.0	0.35	"
19	"	"	"	"	4.5	"	38	2.7	1.0	"
20	"	"	"	"	6.3	5.4	30	3.2	0.9	"
21	160	"	"	"	2.8	"	50		0.7	"
22	"	"	"	"	4.3	"	39	4.5	0.9	"
23	"	"	"	"	6.2	"	31	6.7	0.85	"

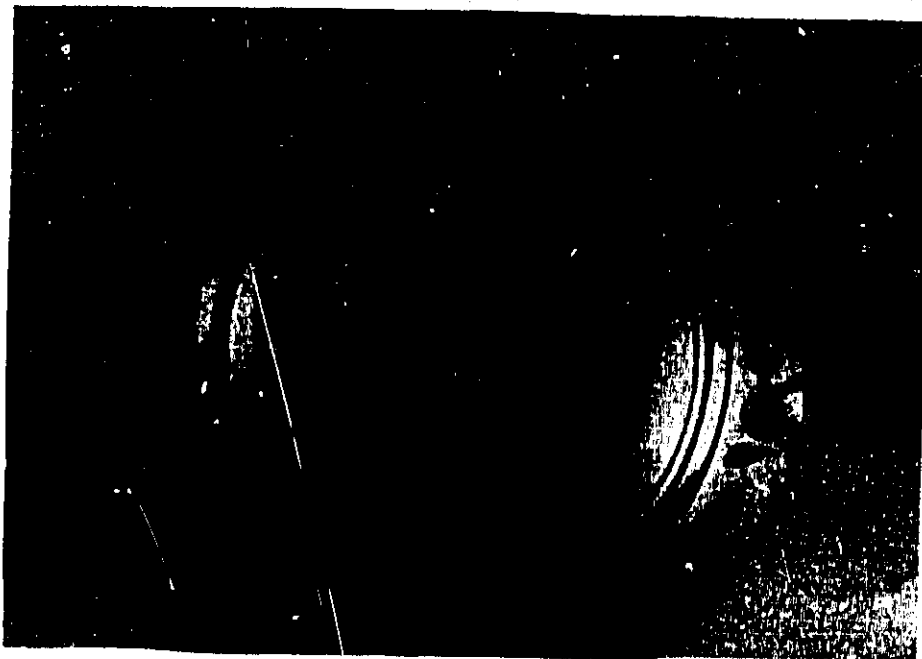


Fig. 10 Photograph of blocking up of product outlet

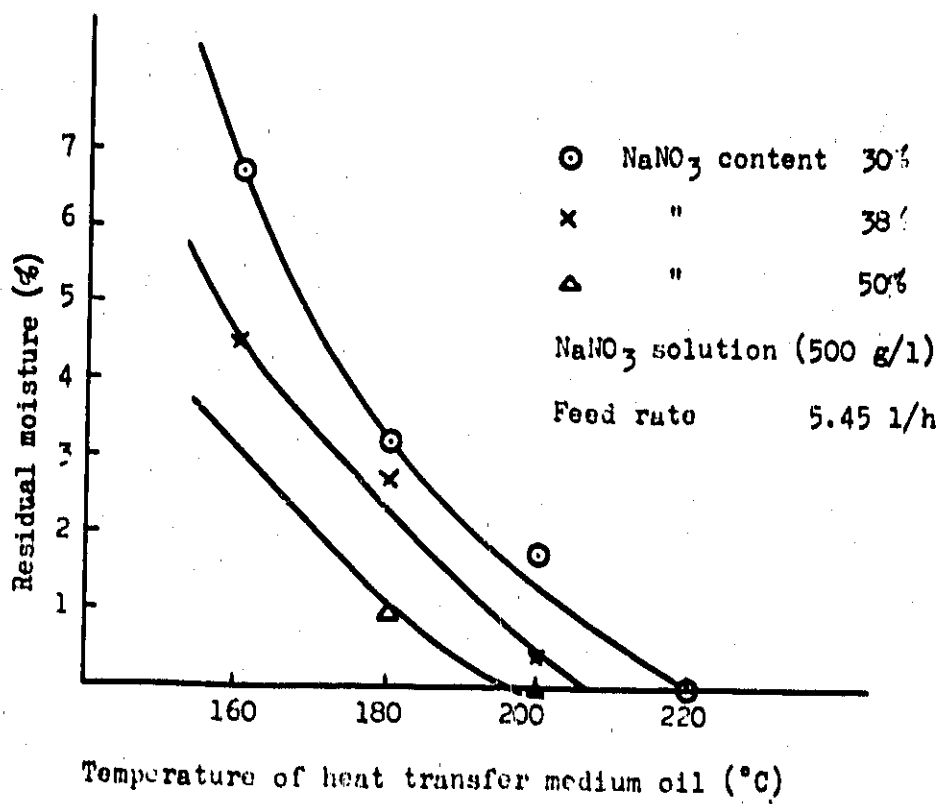


Fig.11 Influence of temperature of heat transfer medium oil on the residual moisture

Table 7. Result of bituminization of simulated chemical sludge

Run No.	Chemical sludge	Temperature of heat transfer medium oil (°C)	Flow rate				Solid* content (%)	Electric power consumption of water (kW)	Residual moisture (%)	Existence of solid adhesion to heating surface	Penetration	Softening point
			Bitumen (kg/hr)	Sludge (l/hr)	Product (kg/hr)	Distillate (l/hr)						
1	CaCO ₃ 41.1 w/o	140	5.0	3.78	6.51	2.42	25.2	0.9 - 1.1	0	Non	71.6	48.5
2	"	"	3.00	"	4.69	"	45.8	1.0 - 1.1	"	"	78.2	49.7
3	"	"	2.48	5.25	4.97	3.45	51.9	1.1 - 1.6	"	"	82.8	53.9
4	"	180	4.26	5.31	7.55	3.51	34.7	1.2 - 1.1	1.56	"	50.5	40.8
5	"	"	2.94	"	5.71	3.73	4.2	1.2	"	"	46.5	52.1
6	"	"	2.46	"	5.49	3.75	51.4	1.1	"	"	43.0	54.1
7	"	220	4.58	5.95	8.06	3.40	50.3	0.9 - 1.0	"	"	46.0	50.9
8	"	"	4.45	7.08	8.33	4.84	40.1	1.0 - 1.1	"	"	46.5	52.0
9	"	"	3.73	"	6.14	4.56	46.3	1.1 - 1.2	"	"	52.0	58.7
10	CaCO ₃ 41.1 w/o	220	3.78	5.58	7.54	5.1	47.7	0.9 - 1.0	"	"	68.0	47.3
11	CaCO ₃ 41.1 w/o	240	7.2	7.32	10.9	5.46	34.7	0.9 - 1.0	"	"	39.5	54.2
12	"	"	4.38	6.96	8.74	5.51	31.7	0.7 - 0.8	"	"	39.0	60.0
13	Na ₂ CO ₃ 500 g/l, CaCO ₃ 25 g/l	200	3.15	5.4	5.84	4.10	47.4	0.9 - 1.0	0.1	Yes		
14	CaCO ₃ 500 g/l, CaCO ₃ 50 g/l	"	3.10	"	5.40	3.20	41.7	1.0 - 2.3		"		
15	Na ₂ CO ₃ 250 g/l, CaCO ₃ 250 g/l	"	3.6	5.7	6.6	4.10	34.0	1.1 - 0.1		"		
16	CaCO ₃ 165 g/l, CaCO ₃ 330 g/l	"	3.27	"	5.20	4.44	30.0	0.8 - 1.7	0	"		
17	Na ₂ CO ₃ 155 g/l, CaCO ₃ 330 g/l, Na ₂ CO ₃ 3 g/l	"	3.36	"		3.77	45.0	1.3 - 2.0		"		
18	CaCO ₃ 500 g/l, Na ₂ CO ₃ 3 g/l	"	4.98	5.52		4.10	35.7	1.0 - 1.2	0	Non		
19	Na ₂ CO ₃ 500 g/l, Fe(OH) ₃ 25g/l	"	3.48	5.4	5.43	3.71	34.7	1.0 - 2.3	"	Yes		

* Solid content was calculated on the basis of distillate flow rate and electric consumption.

PNCT841-74-14

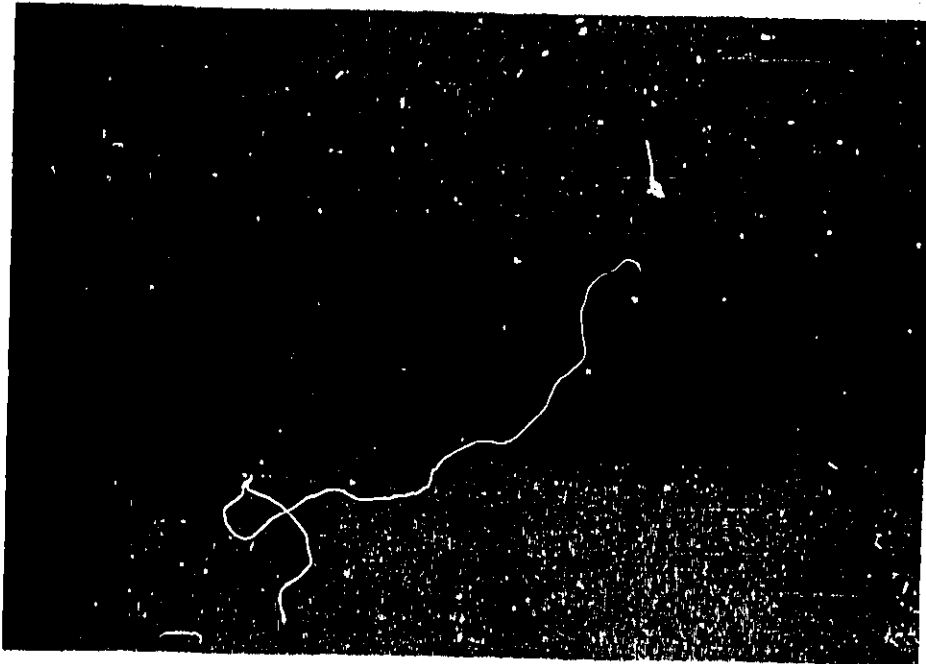


Fig. 12 Photograph of solid adhesion to
the notch type rotor

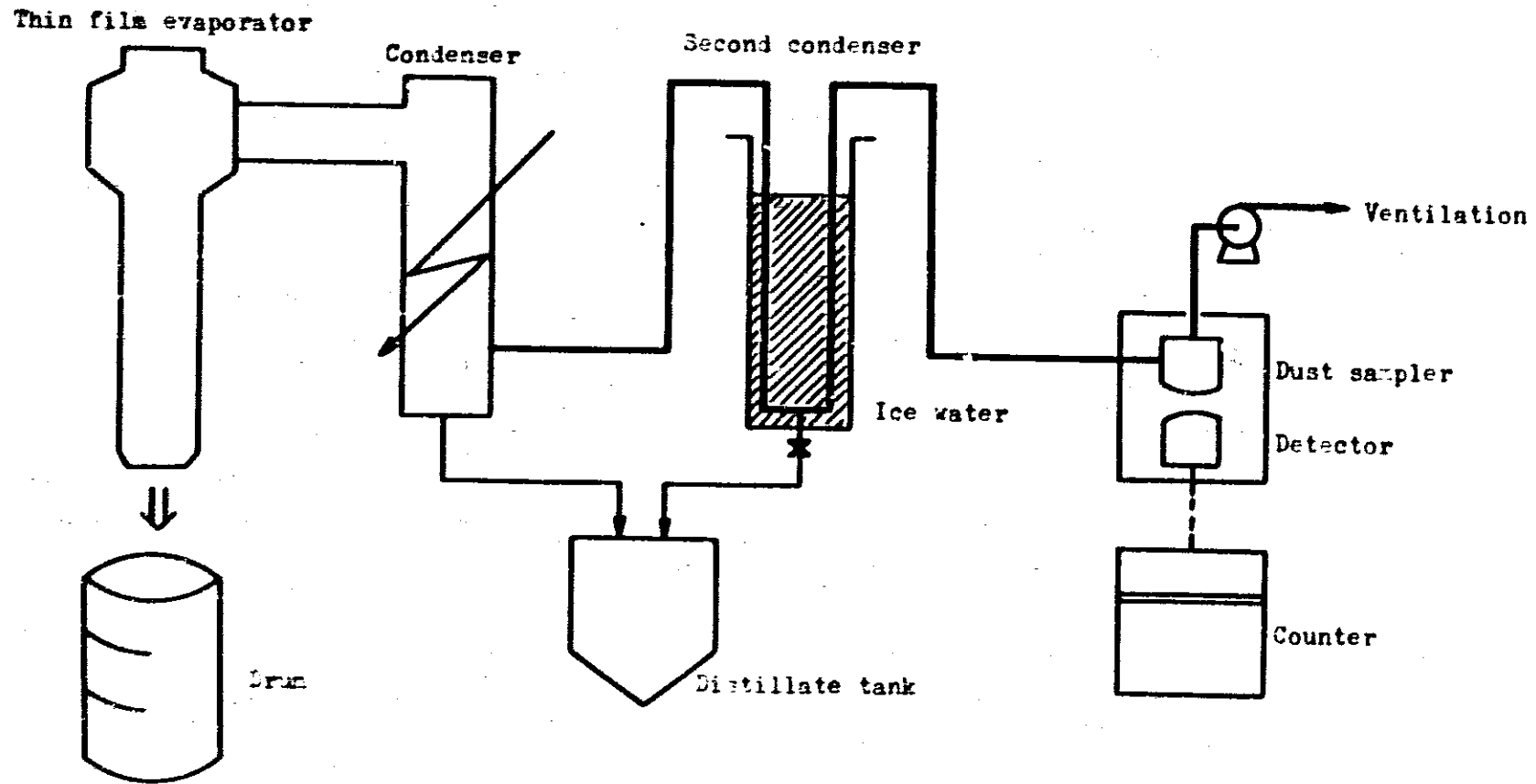


Fig.13 Diagram of off-gas stream for tracer test

Table 2. Results of tracer test with the bench-scale plant

Tracer	Run No.	HI concentration μCi/cc	Distillate		Off gas stream		Electric power consumption of water (kW)	Remarks
			LF	HI concentration μCi/cc	LF	HI concentration μCi/cc		
C ¹⁴	1	$1.1 \cdot 10^{-1}$	4,100	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^4$	$4.4 \cdot 10^{-10}$	0.6 - 1.1	Tap water
	2	$1.5 \cdot 10^{-1}$	3,100	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^4$	$4.8 \cdot 10^{-10}$	0.6	Demineralized water
I ¹³¹	3	$1 \cdot 10^{-1}$	10,600	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$4.8 \cdot 10^5$	$4.9 \cdot 10^{-10}$	0.6 - 1.1	Tap water
	4	$1 \cdot 10^{-1}$	10,300	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	0.6	Demineralized water
C ¹⁴	5	HI variation due to absorption of C ¹⁴ on the precipitates in tap water					0.6	Tap water
	6	$1 \cdot 10^{-1}$	94,300	$1 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^{-9}$	0.4	Demineralized water

PNC1841-74-14

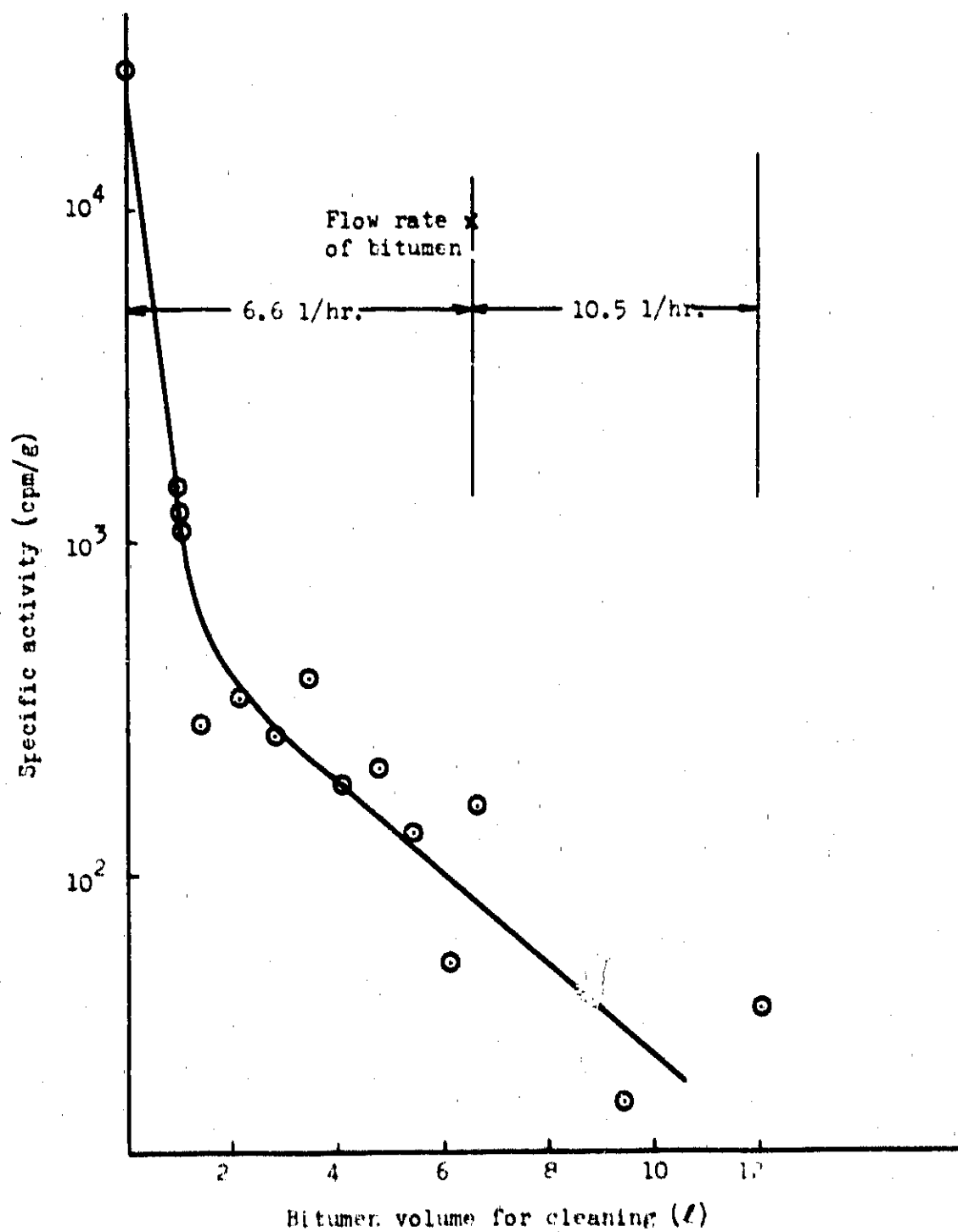


FIG.14 Cleaning of the test in film evaporation with bitumen

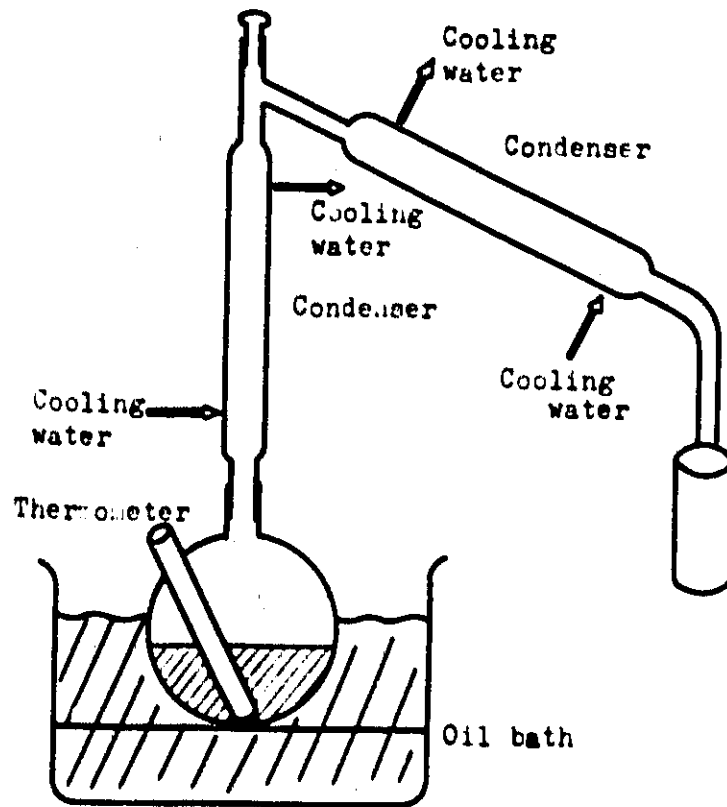


Fig.15 Distillation apparatus for trichloroethylene

Table 9 Purity of reflux trichloroethylene

	Temperature of oil bath (°C)	Purity of trichloroethylene (%)	pH of trichloroethylene
Trichloroethylene (200 ml)	Not reflux	98 ± 2	7.0
"	50	96 ± 2	7.9
"	70	97 ± 6	7.3
"	90	96 ± 2	9.0
"	95	99 ± 4	9.3
"	110	95 ± 2	9.05
"	120	98 ± 2	9.3
Trichloroethylene(200ml) + bitumen(10g)	95	98 ± 2	8.7*
" " "	110	100 ± 2	9.0*
" " "	120	100 ± 2	9.0*
Trichloroethylene(200ml) + H ₂ NO ₂ - bitumen mixture(10g)	110	100 ± 2	8.6*
" " "	120	99 ± 2	8.8*
Trichloroethylene(100ml) + water(100ml)	105	99 ± 2	6.7**

* pH of distilled trichloroethylene after reflux.

** pH of decanted trichloroethylene without distillation after reflux.

Table 10 Distribution of radio-isotopes between aqueous and trichloroethylene

Isotope Counting rate cps/ml	^{89}Sr		^{141}Ce			^{103}Ru		
	Aqueous	Trichloroethylene	Aqueous	Trichloroethylene	1N-HNO ₃ *	Aqueous	Trichloroethylene	1N-HNO ₃
Trichloroethylene + tap water	4.169	0	37	0	244	3.650	0	936
Trichloroethylene + demineralized water	4.169	0	37	0	171	3.983	0	793
Trichloroethylene + 1N-HNO ₃	4.332	0	61	0	0	4.594	0	0
Trichloroethylene + 1N-HCl	4.290	0	45	0	257	4.707	0	143

* Counting rate of 1N-HNO₃ solution (25ml) rinsed separating funnel cps/ml.

NC1841-7-1-14

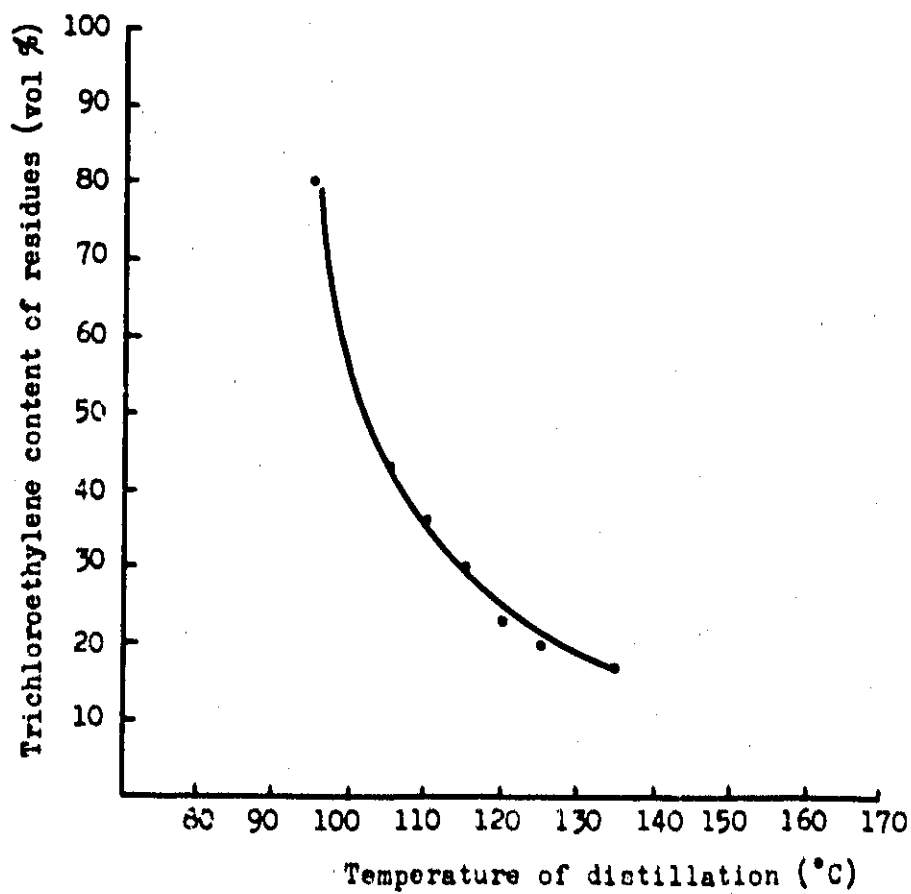


Fig.16 Trichloroethylene content of distillation residues