

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。

02. 3. 20 [技術情報室]

# 回収 T B P 固化技術開発 (I)

—技術開発の経緯と固化基礎試験成果—

Development of Recovered TBP Solidification Technology (I)

1984 年 9 月

動力炉・核燃料開発事業団  
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。

〒319-1184 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)  
2001



配 布 限 定  
PNC ~~S~~N841 84-55  
1 9 8 4 年 9 月

# 回収 T B P 固化技術開発 (I)

—技術開発の経緯と固化基礎試験成果—

Development of Recovered TBP Solidification Technology (I)

報告者 今 哲 郎<sup>\*</sup>, 丹 昭 治<sup>\*\*)</sup>  
岡 野 義<sup>\*</sup>

## 要 旨

廃溶媒処理技術開発施設では回収TBPについて、PVC固化法を採用した設計とし、引続き回収TBPの固化技術の開発を進めることとしている。

本法では、本施設の詳細設計以降の技術開発の位置付、固化体物性向上のための技術開発現状等の開発経緯を取りまとめた。又、PVC固化体よりも機械的強度および均質性の優れた固化体の開発をめざして実施した改質PVC固化法、エポキシ固化法および不飽和ポリエステル固化法に関する基礎試験の結果を紹介した。さらにこれらの固化法に関して比較検討し、総合評価した。その結果エポキシ固化法が廃溶媒処理技術開発施設へ追加設置する装置用としては現状では最も有望な固化法であることがわかった。

---

\* 再処理工場技術開発部建設室 (\*\* 現, 技術課)

## 目 次

1. 緒 言	1
2. 回収TBP固化技術開発の経緯	3
2-1 廃溶媒処理技術開発施設の詳細設計以降における回収TBP固化技術開発の位置付	3
2-2 固化体物性向上のための技術開発の現状	4
2-2-1 PVC固化組成物の引火点測定試験	4
2-2-2 高温加熱下のPVC固化基礎試験	12
2-2-3 固化体物性向上の開発試験	15
2-2-4 廃溶媒処理技術開発施設の固化設備の改良措置	17
3. 固化試験	18
3-1 改質PVCによる固化試験	18
3-1-1 固化の原理	18
3-1-2 配合処方を選定	20
3-1-3 実ドラムサイズによる固化試験	21
3-1-4 評 価	27
3-2 エポキシによる固化試験	28
3-2-1 固化の原理	28
3-2-2 固化処理系の選定	28
3-2-3 固化処理条件の検討	34
3-2-4 実ドラムサイズによる固化試験	36
3-2-5 評 価	43
3-3 不飽和ポリエステル樹脂による固化試験	48
3-3-1 固化の原理	48
3-3-2 固化処理系の選定	49
3-3-3 実ドラムサイズによる固化試験	52
3-3-4 評 価	57
4. 総合評価	61
5. 結 語	69

## 1. 緒 言

廃溶媒処理技術開発施設は、昭和59年4月に建設工事が完成し、現在総合作動試験を実施中である。

本施設で回収されるTBPは、固化処理工程でPVC固化法にて固化体となるが、PVCの熱伝導率が低く、又固化体の径が100ℓドラム缶サイズと大きいため、ドラム缶内部まで十分加熱できず、固化体外表面は消しゴム状でも内部はプディング状の軟らかな固化体となってしまう。又、固化対象液であるTBP中に含まれるn-ドデカンのために固化体の機械的強度が低下したり、固化体からの浸出性が增大してしまい、一般のプラスチック固化技術をそのまま応用しがたい分野の技術であった。

本施設では、設計時回収TBPについてPVC固化法以外の固化技術が開発されていなかったのでPVC固化法を採用した設計としたが、その当時よりこの点に関しては、今後の技術開発の余地が残されたままでスタートした。

したがって建設室としては、本施設の建設工事の着工と同時にPVC固化体の物性を向上させるための開発試験に着手した。

始めに加熱温度を高くした場合のPVC固化体物性に与える影響について試験したが、<sup>1)</sup>固化対象液中に含まれる飽和水分による発泡、(気泡の)チャンネルリング現象やPVCの分解等好ましくない現象が認められることおよび外部加熱温度を高くしてもPVCの熱伝導性が悪く、固化体内部まで十分加熱されず物性の向上が不十分であることがわかり、外部加熱が不要な熱硬化性樹脂による固化法の開発にむかった。

PVC固化法では単に固化対象液中のTBPを取り込むことにより、PVC樹脂をTBPで膨潤させ、これを加熱することによりPVCを溶解し、この中にTBPを閉じ込めるのに対し、熱硬化性樹脂による固化法では、樹脂と硬化剤等の重合硬化反応により作る三次元網目構造内にTBPを捕捉するので、固化体の機械的強度および均質性の向上が期待できる。

後者の固化法としては、エポキシ<sup>2)</sup>固化法、不飽和ポリエステル<sup>3)</sup>固化法、さらに改質PVC<sup>4)</sup>固化法に関する基礎試験を実施した。特に開発に成功したエポキシ固化法による固化試験装置を廃溶媒処理技術開発施設の固化設備に追加する工事を59年度末に実施することとしている。一方、改質PVC固化法は、本施設固化設備をそのまま利用して試験ができるので、現在試験の準備中である。

回収TBP溶液の固化技術開発は、難しい技術に属するので、本施設における技術開発要素が大きいこと、詳細設計以降の技術開発のテンポが急で、多種類にわたる試験を実施してきたので、試験計画の位置付等に関し理解しにくい恐れがあり、これらの開発業務にたずさわってきた筆者としては、十分に経緯を解説して置きたいこと、又、エポキシ固化法、不飽和ポリエステル固化法、改質PVC固化法に関しては、基礎試験の結果のとりまとめと比較評価を行なうとともに、今後の技術開発の進め方についてコメントをしたいと考え、本報告書を作成した。内容等に関し、各位の切なる御叱責、御教授を乞いて止みません。

- 
- 1) 57年度役務契約 “PVC固化組成物の引火点測定および固化試験報告書”，三井石油化学工業（株）， 57.12
  - 2) 57年度委託研究 PNC-SJ199 83-24  
“回収TBPのエポキシ固化技術開発に関する基礎研究”，三井石油化学工業（株） 58.3
  - 3) 57年度委託研究 PNC-SJ101 83-03  
“回収TBPのプラスチック固化技術開発-不飽和ポリエステル樹脂による回収TBPのプラスチック固化基礎試験”，東京芝浦電気（株） 58.5
  - 4) 58年度役務契約  
“回収TBPの改質PVC固化基礎試験”，（株）コバヤシ 59.2

## 2. 回収TBP固化技術開発の経緯

### 2-1 廃溶媒処理技術開発施設の詳細設計以降における回収TBP固化技術開発に関する位置付

- ① 昭和54年7月の廃溶媒処理技術開発施設のプロセス選定に当っては、昭和59年4月に既設廃溶媒貯槽が満杯となると見込まれるため、早期に本施設を建設する必要があったことおよびその当時において再処理施設で発生した実廃溶媒のパイロットプラント規模での処理実績はKfK法しかなく、他の処理法は未だ開発途上にあったこと等により、KfK法が選定された。
- ② 当時、回収TBPの固化技術としては、熱可塑性プラスチック固化技術を応用したPVC固化法（KfK特許）以外の技術が世界的に開発されていなかった。このPVC固化法は、TBPをPVCに吸収させ取り込み、膨潤した状態で流動性のない固化体とするもので、プディング状を呈し、振動を加えると固化体が容易に崩れ、もはや外型を留めない状態になってしまう欠点を有する。なお、このPVC固化体はさらに加熱処理を追加することにより、固化体の物性を向上させうる。
- ③ そこで、KfK特許にPNC独自の電磁誘導式加熱装置を追加し、消しゴム状硬度の固化体に固化体物性を向上させ、上記の欠点を克服する様に本施設の設備設計を行った。
- ④ 本施設で取扱うTBPードデカンは、消防法で規制する危険物（第4類第3石油類）であり、火災・爆発防止対策を重要視し、KfKのリコメンドと設計者の提案にもとづき特に固化処理時の加熱温度をTBPードデカン混合系の引火点（110℃）以下に厳しく制限する設計とした。
- ⑤ 詳細設計と並行して、100ℓドラムサイズの温水式加熱装置にて固化試験を行ない確認したところPVC自体の熱伝導が低く、かつドラム缶外周側面から加熱するため、上記温度制限内では固化体内部まで十分加熱できず、したがって固化体外観は消しゴム状でも内部は比較的軟らかな固化体となることがわかった。
- ⑥ そこで、固化体はキャッピングした二重ドラム缶内に収納することにより、コンティメントを向上させた設備設計とした。この時点で、固化体物性の改良は、今後の技術開発の不可欠な項目として残された。
- ⑦ 又、本施設の回収TBPは20<sup>m</sup>のタンクに貯蔵し、その一部は、PVC固化処理工程で加熱固化するが、PVC固化がうまくゆかなかった場合には、既設廃溶媒貯槽にもどして貯蔵する設備

設計とした。

この様な位置付で本施設の設計を行ない昭和57年4月に建設工事に着手した。

## 2-2 固化体物性向上のための技術開発の現状

昭和57年4月、本施設の建設工事に着工し、工事と並行して固化体の物性をさらに向上させるため、以下の様な基礎試験を行なうとともに、本施設の固化設備設計の見直し改良や予備的措置工事を行ない、さらに、PVC固化法の改良法の開発および新固化法の開発を実施してきた。特に、開発に成功したエポキシ固化法による試験装置を本施設に追加設置する工事を現在実施中である。

### 2-2-1 PVC固化組成物の引火点測定試験

PVC固化対象液は、約5～10%のn-ドデカンと飽和水（約5%）を含む回収TBP溶液である。PVC固化対象液の引火点は明確に測定できるが、この溶液にPVCを加えて加熱すると、加熱中に固化が進行し引火点が定まらなくなってゆき、引火点の測定ができない。これは結果的に固化に伴ない引火点が消滅する様にみえる。

一般産業では、固化対象液に類似した可塑剤を含むPVCを約200℃以上に加熱して軟質塩ビ製品を製造しており、この様に高温加熱するもの特に安全上の問題は生じていない。したがって、本施設の設計で重要視した火災・爆発防止対策（加熱温度をTBP／ドデカン混合系の引火点以下に制限）は、加熱上限温度を過度に低く規制しすぎてはいないだろうか。これを解明するためにPVCを含まぬ溶液の引火点の測定データ（表-1および図-1）を見直すとともに、昭和57年三井石油化学（株）へ依頼し、PVC固化組成物の引火点測定実験を実施した。



表-1 TBP/ドデカンの混合割合と引火点

測定者	TBP中のドデカン(VOL%)						サンプル	
	0	10	15	20	50	100		
東レ・ 環境試験室	引火点 (°C)		112	103	99		82	* 1
東レ・ 環境試験室	引火点 (°C)		110		98	88	82	* 2
(株)分析センター 測定者 A	引火点 (°C)	166	109		97	87	82	* 2
	引火点 (°C)	166	110		98	88	81	* 3
(株)分析センター 測定者 B	引火点 (°C)	162	108		97	87	82	* 2
	引火点 (°C)	162	110		98	89	80	* 3

- \*1 TBP ミルシートなし 55年 5月入手  
ドデカン ミルシートなし 55年 5月入手
- \*2 TBP ミルシート付(引火点 164°C) 55年 10月入手  
ドデカン ミルシート付(引火点 82°C) 55年 10月入手
- \*3 TBP ミルシート付(引火点 164°C) 55年 10月入手  
ドデカン ミルシートなし 55年 5月入手

(注) 引火点測定方法は、JIS-K-2265 ペンスキーマルテンス密閉式

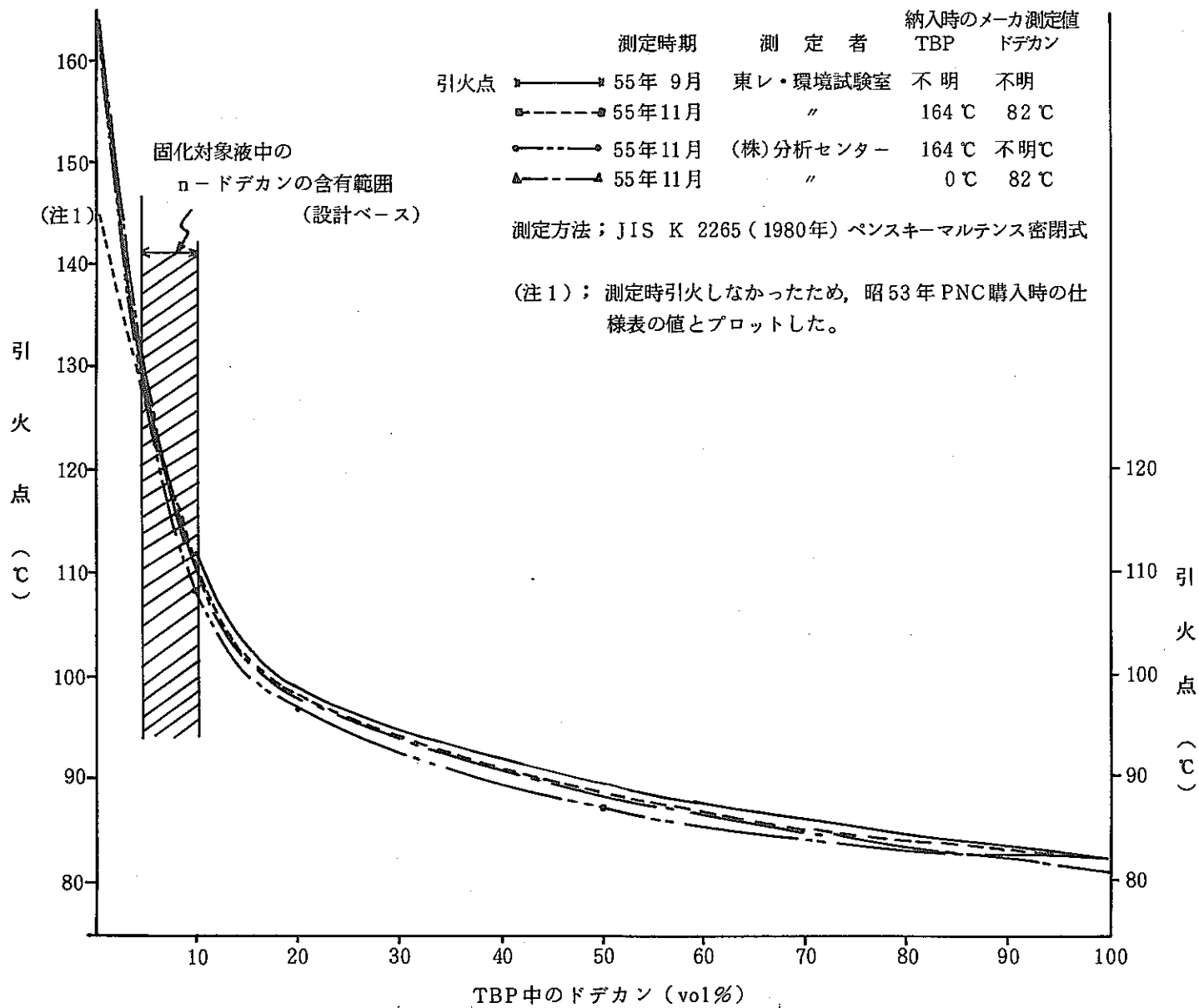


図-1 TBP / ドデカンの混合割合と引火点

まず、PVCを含まないTBP-nドデカン溶液で水分を含まないものの引火点をペンスキーマルテンス密閉式試験法（JIS K 2265-1980の4.3）で、又、同様PVCを含まないTBP-nドデカン溶液で水分を含むものおよび含まないもの両者の引火点をクリーブランド開放式試験法（JIS K 2265-1980の4.4）にて測定した。

次に、TPB-nドデカン溶液で水分を含むものおよび含まないもの両者をPVC（ゼオン43B）と50/50（重量比）で30分間以上攪拌混合し、その引火点を測定した。なお、PVCが加熱中に固化し温度むらを生ずるので、これを少なくするためクリーブランド開放式試験法は昇温速度を1/10に落とし、かつ、ガスバーナーからオイルバスに加熱方法を変更して測定した。（これを以下クリーブランド開放式に準ずる方法と呼ぶ。）又、ペンスキーマルテンス密閉式試験法は同様に温度むらを少なくするために、試料カップ内部への伝熱特性を向上させる銅製フィンを追加して測定した。（これを以下密閉式改良法と呼ぶ。）

測定結果を取りまとめ、図-2および表-2に示す。

PVCを含まない場合；

- ① nドデカン含有率が高くなるほど引火点が下がり、nドデカンの引火点へ近づく。
- ② 水分を含む場合、密閉式の試験法では蒸発した水分により試験用点火源の炎が消火するため引火しない。

又、開放式の試験法では、水のある系では水のない系よりやや高めの引火点を示す。これは引火性蒸気が水蒸気により希釈されるためと考えられる。

PVCを含む場合；

- ③ ペンスキーマルテンス密閉式、クリーブランド開放式およびクリーブランド開放式に準ずる方法では、いずれも加熱時に試料が固化して、試料の対流がなくなり、温度むらが大きく引火点の測定は不可能であった。
- ④ 水を含まぬTBP-nドデカン-PVCの試料を密閉式改良法で測定した場合の「引火点」は、PVCを含まないTBP-nドデカン試料の引火点と等しかった。

（なお、「引火点」の用語について、次の点に留意する必要がある。

まず、引火点の定義は液体可燃物の液面付近に小さな火炎を近づけた時に着火する液体の最低温度を指すもので今回の様に液体の他に固体（PVC粉末）を含み、かつ加熱途中で固化する様な系に適用するのは、本来なじまない用語である。さらには、JISで定める測定法では固化するため測定不能となってしまう。そこで「自主的に改良した方法にて測定した液体-固体混合系の最低着火温度」と呼ぶべきものだが、広義に解釈すれば引火点と呼べないこともない。本報ではこの様に一般の定義と違うことを明確にするため引火点にカッコをつけて表示した。）

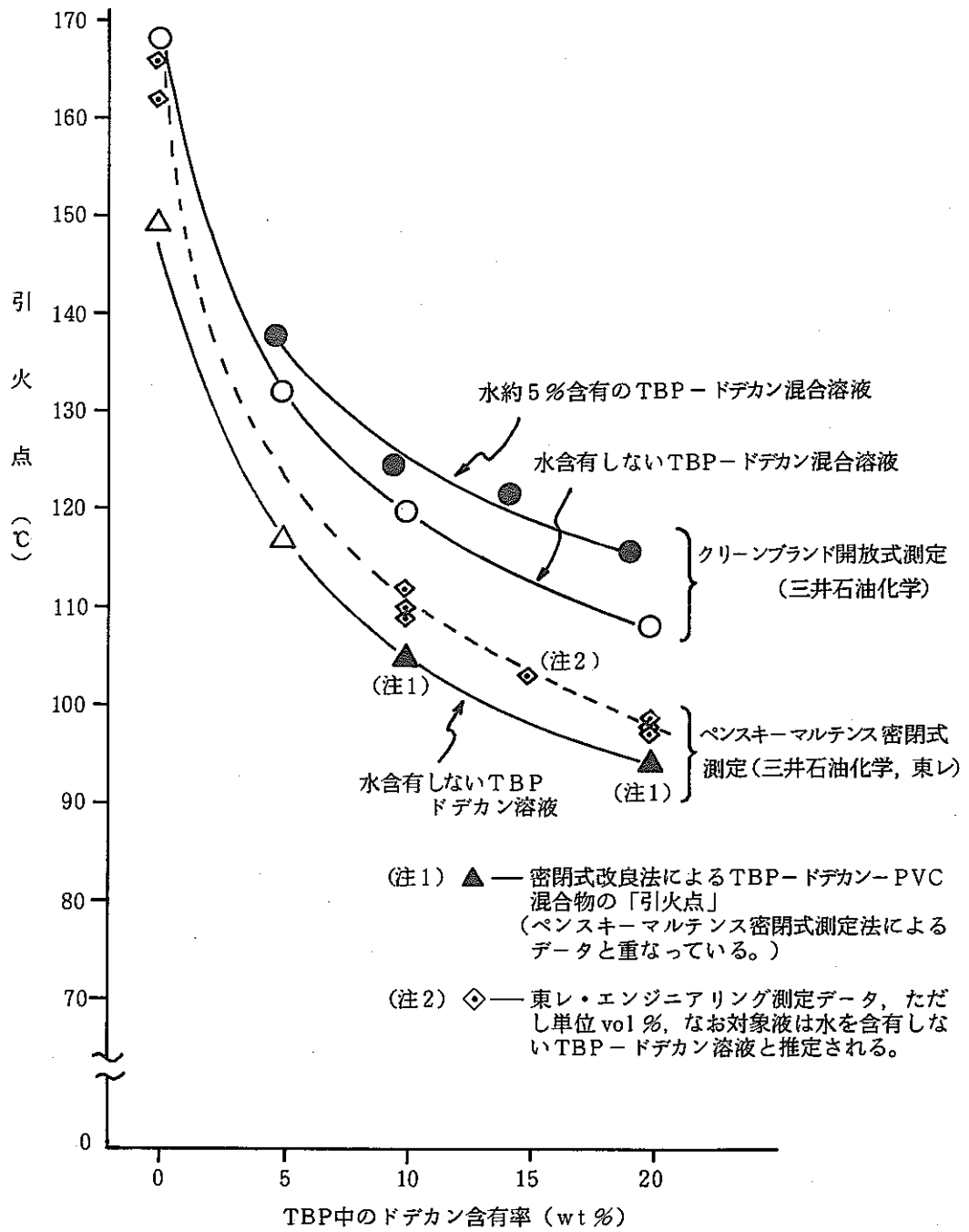


図-2 TBP中のドデカン含有率と引火点の関係

表-2 TBP模擬廃液および模擬廃液/PVC混合物の引火点測定結果

テ ス ト №		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
混 合 比 (重量比)	T B P	100	95	95	95	90	90	90	90	85	85	80	80	80	80	0
	n-ドデカン	0	5	5	5	10	10	10	10	15	15	20	20	20	20	100
	水	0	0	5	5	0	0	5	5	5	5	0	0	5	5	0
	P V C	0	0	0	105	0	100	0	105	0	105	0	100	0	105	0
組 成 (wt%)	T B P	100	95	90.2	45.1	90	45	85.6	42.8	81.1	40.6	80	40	76.6	38.3	0
	n-ドデカン	0	5	4.7	2.4	10	5	9.5	4.8	14.3	7.1	20	10	19.2	9.6	100
	水	0	0	5.1	2.5	0	0	4.9	2.4	4.6	2.3	0	0	4.2	2.1	0
	P V C	0	0	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0
引 火 点 (°C)	(1) ペンスキー-マルテンス 密閉式	149	117	× <sup>*1</sup>	× <sup>*2</sup>	105	× <sup>*2</sup>	× <sup>*1</sup>	× <sup>*2</sup>	× <sup>*1</sup>	× <sup>*2</sup>	94	× <sup>*2</sup>	× <sup>*1</sup>	× <sup>*2</sup>	84
	(2) クリーブランド 開放式	168	132	138	× <sup>*2</sup>	120	× <sup>*2</sup>	124	× <sup>*2</sup>	122	× <sup>*2</sup>	108	× <sup>*2</sup>	116	× <sup>*2</sup>	88
	(3) クリーブランド開放 式に準ずる方法	-	-	138	× <sup>*2</sup>	-	× <sup>*2</sup>	-	× <sup>*2</sup>	120	× <sup>*2</sup>	-	× <sup>*2</sup>	114	× <sup>*2</sup>	-
	(4) 密閉式改良法	-	-	-	-	103 <sup>*3</sup> (111)	103 <sup>*3</sup> (112)	-	-	-	-	94 <sup>*3</sup> (100)	93 <sup>*3</sup> (100)	-	-	-
	引火しない 最高温度	-	-	-	-	101 <sup>*3</sup> (109)	101 <sup>*3</sup> (110)	-	-	-	-	92 <sup>*3</sup> (98)	91 <sup>*3</sup> (98)	-	-	-

\*1: 水蒸気により、点火源が消えるため測定不能

\*3: オイルバス温度 (カッコ内)

\*2: 固化のため測定不能

-: 測定せず

したがって、③、④より、TBP-nドデカン試料の物性値としての引火点は存在するが、この系にPVCが加わると、

- a. 外部加熱してもPVC自体の熱伝導が悪いために試験用容器の内側ほど温度が上昇しにくく、表面付近の温度が引火点温度に到達しにくくなる。
- b. 又、外部加熱に伴ない試料の固化が進行し、PVCを含まない場合よりもTBP-nドデカンの揮発がおさえられ、完全な気-液平衡状態に達しなくなる。
- c. したがって、揮発したガス濃度が燃焼下限濃度に到達するのが著しく遅くなる。
- d. さらに開放系での測定の場合、揮発ガスは散逸しやすく密閉系より着火しにくくなる。
- e. したがって、TBP-nドデカン-PVC系の場合は「引火点」はあっても、一般的な定義の引火点はないと考えるのが妥当であろう。

この様な試験結果をもとに廃溶媒処理技術開発施設の火災防止対策として、加熱装置の加熱温度規制のあり方を再度見直すと、施設の現場状況では次の様に安全サイドに作用する要因があり、現行の引火点温度での規制は厳しすぎるだけでなく、優れた樹脂の特性を引出すことをさまたげ、したがって、固化体物性の向上を期待できなくしている。

- 固化対象液中には飽和水分が含まれている。
- 加熱時にはドラム缶にフードがかぶさり保温されているが、ドラム缶上部のフードカバー内のガスはベントラインより常時排気されている。すなわち、密閉系ではなく開放系となり、加熱に伴ない発生する引火性蒸気も常時排気されている。
- 100ℓ実ドラムによる加熱試験（予備実験）によれば、120℃で7時間外部加熱しても固化体径が大きいいため十分内部まで加熱されず、固化体中心部表面付近温度は100℃以下であった。

なお、固化処理室には次の様な安全対策がほどこされている。（図-3）

- ① 加熱装置は通風内圧防爆構造とし、加熱装置昇降用モーターは安全増防爆とし、その他機器類には接地をほどこしてある。
- ② 加熱装置には温度記録調節（TRC）、温度上限警報（TA<sup>+</sup>）、温度上限緊急操作（TP<sup>+</sup>(1)、TP<sup>+</sup>(2)）を設けドラム缶缶壁温度を管理する。缶壁温度が設定値に達すると、TP<sup>+</sup>(1)により自動的に加熱電源の供給を停止し、TP<sup>+</sup>(2)により加熱電源の停止と同時に自動的にフードカバー内に炭酸ガスを供給する。
- ③ ドラム缶上部のフードカバーベントラインにはTRP<sup>+</sup>を設け、排気温度の異常を検知したら、自動的にフードカバーに炭酸ガスを供給する。
- ④ 固化処理室排気ダクトにはFDTを設け、排気温度の異常を検出し、遠隔手動で固化処理室

説 明

- ① モーター, 加熱装置, 充填・攪拌装置, コンベア : 接 地
- ② 充填・攪拌装置モーター (攪拌, 昇降用) : 安全増防爆
- ③ 加熱装置 : 特殊防爆
- ④ 同上用モーター (昇降用) : 安全増防爆
- ⑤ 照明器具 : 安全増防爆
- ⑥ 火災感知器 : 耐圧防爆
- ⑦ リミットスイッチ : 耐圧防爆
- ⑧ 光電スイッチ : 本質安全防爆
- ⑨ 検出端 (温度) : 本質安全防爆

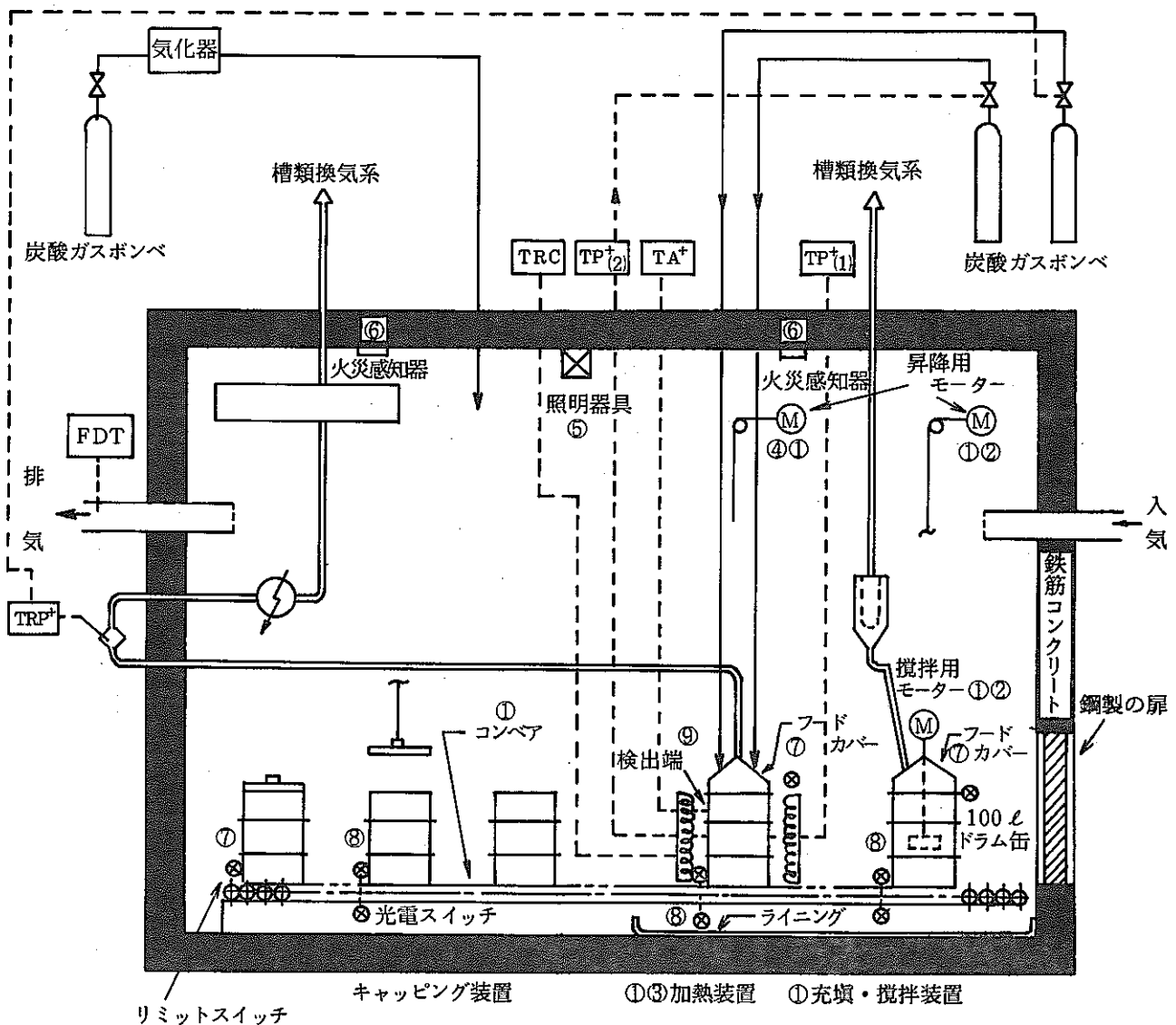


図-3 固化処理室における火災防止対策

内に炭酸ガスを供給できる。

- ⑤ 加熱装置には電気設備としての安全対策を行なう、すなわち漏電リレー、ノンヒューズブレーカー、サイリスタ保護用ヒューズ、コイル温度上限保護用サーモスタット、過電流緊急停止装置を設け、自動的に加熱電源の供給を停止する。

したがって、今後本施設の総合作動試験の期間中に、現実にそくし、具体的に規制すべき加熱上限温度を明確にするために、実際の模擬回収TBP溶液を使用し約120～150℃位まで加熱し、中心部表面温度の最大到達温度を測定する試験を実施し、十分に安全が担保されることを実証し、その上で許認可の変更をするかどうか検討する必要がある。

そこで筆者としては、

- ① 本施設では上述の様に十分な安全対策をほどこしており、
- ② かつ、一般産業分野における長い間の安全な実績を有すること。
- ③ n-ドデカンの発火点が203℃、TBP-nドデカン-水-PVCが50/50の固化体の発火点が約480～500℃であること。
- ④ さらに、このPVC固化体の小サンプルを電気炉で加熱し、ガスクロマトグラフィーで分析すると、含有するTBP-nドデカンの蒸発量が約170～180℃でピークを示すこと。
- ⑤ 現有、加熱装置コイル等の絶縁物の耐熱温度上限がH種であるため180℃であること。

これらを合わせ考えると、現実的には150℃位が加熱上限温度となるのではないかと推定している。

なお、加熱装置フードカバーに、N<sub>2</sub>又はCO<sub>2</sub>供給ラインを追加し、加熱時に小流量でパージすることにすれば規制温度変更に関する国の規制当局の合意がえやすくなるだろう。

## 2-2-2 高温加熱下のPVC固化基礎試験

PVC樹脂は高温に加熱するほどPVC樹脂が溶融し、樹脂同志がからみ合い、樹脂としての優れた特性を発揮させる。そこで、TBP/nドデカン混合系の引火点以上に加熱した場合に加熱温度に対応しどの程度固化体物性が向上するのか、又、付随する問題点はどんなものかを解明するために100mlサイズPVC固化基礎試験を実施した。

すなわち、TBP 86%-nドデカン 9%-水分 5% (以下T液とよぶ) とPVC (日本ゼオン製 43B) を50/50 (重量比) で攪拌混合後、オイルバスにより加熱した。加熱温度を70, 90, 100, 120, 150℃にふり、加熱時間を1, 3, 6時間にふった固化試験を実施し、固化体の外観や硬度を測定し、固化処理条件と固化体物性との関係を求めた。結果を表-3に示す。



表-3 模擬回収TBP溶液/PVC固化体の固化処理条件と固化体硬度・性状

〔模擬回収TBP溶液 (T液) 組成: TBP 86% - nドデカン 9% - 水分 5%〕  
 T液/PVC = 65g/65g (60.2 vol% / 39.8 vol%)  
 100 CC ガラス製ビーカー容器

サンプル名	固化処理条件		固 化 体 の 性 状			固 化 体 の 硬 度 (ショア-A)			
	温 度 (°C)	時 間 (hrs.)	外 観	縦 2 分 割 断 面	1 日 後		2 週 間 後		
					上部中央	側面中位	上面中央	側面中位	
43 B- 70-1	70	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央部ペースト状</li> <li>中央部盛りなし</li> <li>側面に多数ピンホールあり</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1日後に上端から下端に達するクラック</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>中心・上部ペースト状</li> <li>気泡少々あり</li> </ul>  断面	測定不可 (ペースト状)	1	0	12
43 B- 70-3	70	3	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央部固化</li> <li>中央部盛りなし</li> <li>側面に多数ピンホールあり</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1日後に上端から下端に達するクラック</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>気泡少々あり</li> <li>ヘアークラック 4~5ヶ所</li> </ul> 	2	3	4	25
43 B- 70-6	70	6	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央部固化</li> <li>中央部少し盛り</li> <li>側面に多数ピンホールとピンホール中心にヘアークラックあり</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1日後に上端から下端に達するクラック</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>気泡</li> <li>ヘアークラック } 同上</li> </ul> 	6	7	8	30
43 B- 90-1	90	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央部固化するも軟らかい</li> <li>中央部に向かってなだらかに約3mm盛り</li> <li>側面に多数ピンホールあり</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>1mmφの小気泡かなりあり</li> <li>ヘアークラックあり</li> </ul>  断面	1	31	7	43
43 B- 90-3	90	3	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央部弾性ある固化体</li> <li>中央部盛り→同上</li> <li>側面ピンホール→同上</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>小気泡同上</li> <li>ヘアークラック 10ヶ所</li> </ul> 	12	30	22	44
43 B- 90-6	90	6	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央部固化状態→同上</li> <li>中央部盛り } 同上</li> <li>側面ピンホール } 同上</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>小気泡→同上</li> <li>ヘアークラックかなりあり</li> </ul> 	23	31	32	44
43 B- 100-1	100	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央部約10mmの盛り</li> <li>側面に多数ピンホールあり</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>気泡かなりあり</li> <li>中央部チャンネルング</li> </ul>  断面	10	33	22	44
43 B- 100-3	100	3	<ul style="list-style-type: none"> <li>} 同上</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>気泡</li> <li>チャンネルング } 同上</li> </ul> 	29	33	42	44
43 B- 100-6	100	6	<ul style="list-style-type: none"> <li>} 同上</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>気泡</li> <li>チャンネルング } 同上</li> </ul> 	32	32	42	44
43 B- 120-1	120	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央部35mmφ×10mmの盛り</li> <li>最上部は白色, 側面は半透明樹脂化, 光沢あり</li> <li>側面に多数ピンホールあり</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>気泡 (1~3mmφ) 多数あり</li> <li>チャンネル多数あり</li> </ul>  断面	23	43	52	50
43 B- 120-3	120	3	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央部盛り</li> <li>側面の樹脂化, 光沢 } 同上</li> <li>側面ピンホール</li> <li>側面下半分薄褐色に着色</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>気泡</li> <li>チャンネル } 同上</li> </ul> 	14	45	52	52
43 B- 150-1	150	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央部18mmの盛り, 穴が10ヶ所余り</li> <li>側面ベッコウ色に着色, 光沢あり</li> <li>側面ピンホール多数あり</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>チャンネル多数あり</li> </ul>  断面	20	42	52	49
43 B- 150-3	150	3	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央部同上</li> <li>側面, 黒色・光沢あり</li> <li>側面ピンホール, 同上</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>同上</li> </ul> 	41	45	51	48

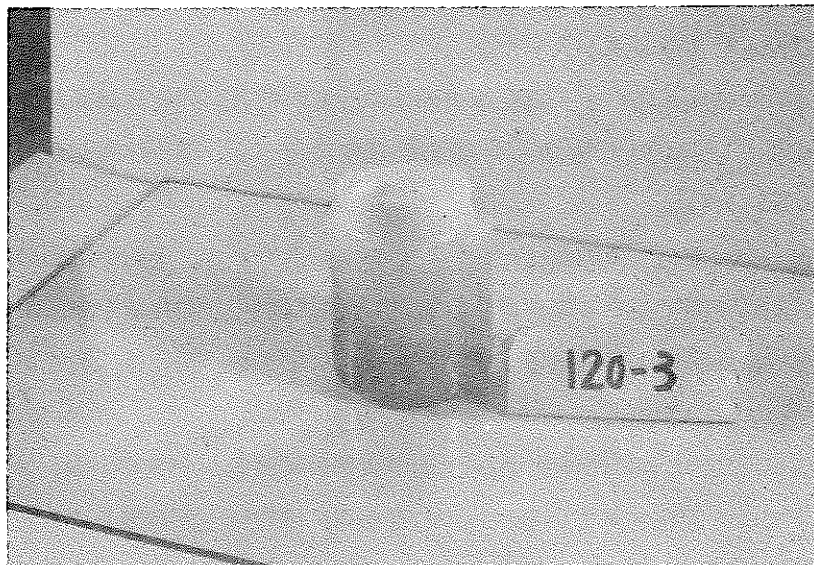
- ① 70℃では、6時間加熱しても固化不定で中央部の硬度も低く、又、固化後1日目に上端から下端に達する大きなクラックが入った。
- ② 90℃では加熱時間が短いと、固化体上面部の硬度が低い。固化体側面部硬度は固化後2週間目にはかなり向上し、120℃加熱した場合の硬度に近づく。固化体表面が若干盛上るものの、大きなクラックはない。
- ③ 100℃では、90℃の白色固化体に比し、透明感が出てくる。上面中央部の硬度も、90℃の場合より短い加熱時間で高いものが得られる。しかしながら、固化体中央部が大きく隆起し、固化体内部に水分の沸騰による噴気道（チャンネル）が生ずる。固化体に着色がみられないのでまだPVCは熱分解していない。
- ④ 120℃～150℃では、固化体側面・上面中央部の硬度差が小さく、固化体の透明度、光沢もよく、中心までよく固化されている。しかしながら、固化体上面は著しく隆起し、固化体内部は低部から中心部に噴気が集合し、上面より激しく噴出したチャンネルが生ずる（図-4）。又、PVCの熱分解が生じ、加熱時間が長くなるほど、さらに加熱温度が高くなるほど固化体は褐色～黒色を帯びる。
- ⑤ したがって、単なるPVC固化法では150℃程度まで加熱したとしても、固化体の物性に関しては上記の様な問題がある。

以上の様に、スケールアップ上の問題の他に発泡、チャンネルングおよび分解という本質的な問題が残るので、これらの対策として、発泡防止剤（CaOに水分を吸収除去させる）の添加、安定剤（熱分解防止）の添加による小スケール試験を行い、改善の目途を得るべきである。さらに、小スケール試験により固化体物性の改善の目途が得られれば廃溶媒処理技術開発施設の固化設備にて実際に90～120℃まで昇温し、長時間加熱する100ℓドラムサイズ試験にて、これらの現象と添加による固化体物性の向上程度を再確認する必要がある。この際、加熱後ゆっくり放熱させることにより、固化体表面の収縮に伴う内部応力の発生を緩和させ、クラック等の発生を防ぐ様な運転管理面での工夫による固化体物性向上策についても検討すべきである。

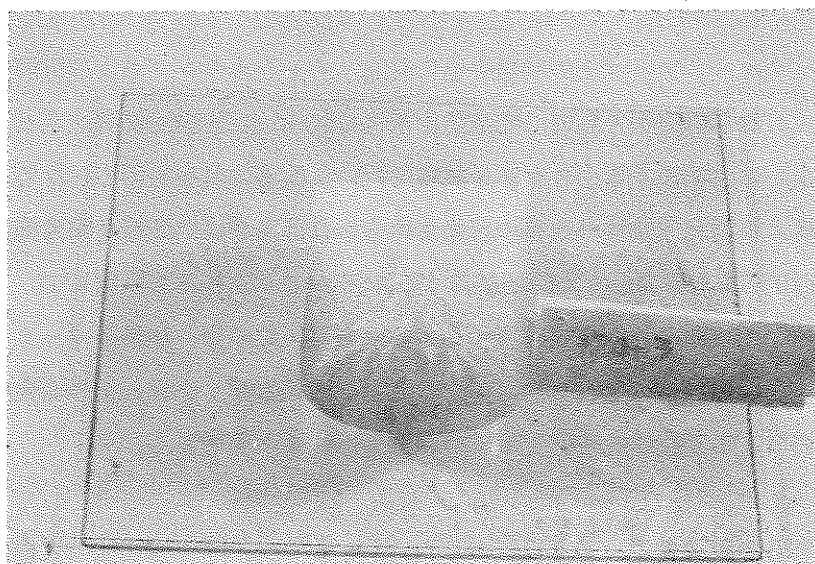
しかし、これらの工夫を重ねても現行のPVC固化法では、固化体物性の大巾な向上は極めて難しいものと想定されるので、併せて固化体物性向上のための固化処方の開発が必要と考えられる。

### 2-2-3 固化体物性向上の開発試験

PVC固化法の場合、固化時の加熱温度をTBP/nドデカン混合系の引火点以下に厳しく制限したが、外部加熱だけでは、PVC自体の熱伝導度が低いため、固化体系の径が大きくなると内部まで十分に伝熱せず、したがって、表面はある程度の硬度を有するが、中心部ほど軟らかな固化体と



(a) 固化体表面の外観



(b) 固化体内部の外観

図-4 120℃で加熱したPVC固化体の表面および内部の外観

なってしまう。これを解決するため、固化処方そのものの改良を加え、

- ① PVCの代わりに熱硬化性樹脂および硬化剤（反応開始剤）を投入し、自己の硬化反応熱により固化体内部より固化させ、均質な固化体とする固化法

— エポキシ固化法および不飽和ポリエステル固化法

- ② 又、原料のPVCに熱硬化性樹脂および反応開始剤を投入し、かつ外部加熱を行なうことにより固化体の内部および外部の両方から固化させ均質な固化体とする固化法

— 改質PVC固化法

の開発をめざし、各々基礎試験を実施した。

これらの試験結果とその比較評価に関しては、3.および4.を参照のこと。

#### 2-2-4 廃溶媒処理技術開発施設の固化設備の改良措置

詳細設計の途上であったが、本施設の設備設計を見直し、熱損失を防ぎ固化体下部が効率よく加熱される様にドラム缶下部および加熱装置フード周囲の保温対策を強化するとともに加熱装置内下部加熱コイル巻数を増加する等の設計変更を行った。

さらに、今後PVC固化法の改良法や全く新しい固化法が開発された場合に、既設固化設備（搬送設備、加熱装置）を利用してこれらの固化法の実証試験が容易にできる様に配慮し、設備工事に当っては、試薬調整室のレイアウトを変更し、新固化法用の樹脂や硬化剤用タンクやポンプ設置用スペースの確保とタンク架台等基礎の設置や固化処理室貫通スリーブの設置等の予備的措置工事をあわせ実施した。

なお、詳細設計は加熱装置2系統設置で進めたが、PVC固化法は技術開発要素も多く、建設後十分な試験を行ないPVC固化技術が実証されてから、回収TBPの固化処理量を上げるために加熱装置を追加してもおそくない。又、将来PVC固化法よりも優れた固化法の開発に成功した場合、その試験装置を加熱装置用のスペースに設置すれば、本施設でその固化法の試験も容易に実施できるようになるし、又、加熱装置1台が不要にならなくてすむ。この様な点を配慮し、建設工事は加熱装置1系統設置に変更して実施した。

### 3. 固 化 試 験

#### 3-1 改質PVCによる固化試験

この方法の原子力分野への応用をめざした開発は世界的に今回の技術開発が初めてである。一般産業で広い応用分野を有する軟質PVC製品製造用ゾル技術を回収TBP溶液の固化に応用をすることをめざし、技術開発を進めた。

#### 3-1-1 固化の原理

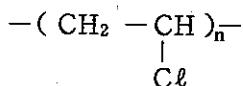
回収TBPとPVCを混合し、加熱硬化するPVC固化法では、前述のように中心部が軟らかい固化体しか得られないという物性上の難点がある。そこで、PVC固化体の内部の硬度を上げ均質性を向上させる為に、PVCにアクリル酸エステルモノマーを追加混入し、加熱することにより重合硬化させる固化法の開発を行う。

回収TBP/PVC/アクリル酸エステルモノマー系の固化の原理について以下に述べる。

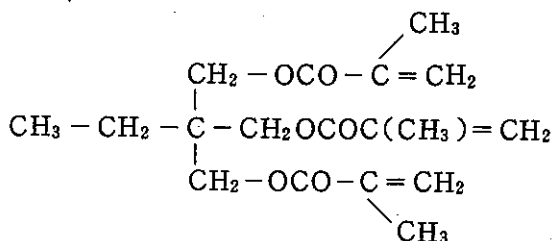
(1) アクリル酸エステルモノマー含有、PVCペーストの加熱硬化メカニズムについて

PVC/アクリル酸エステルモノマー系原料

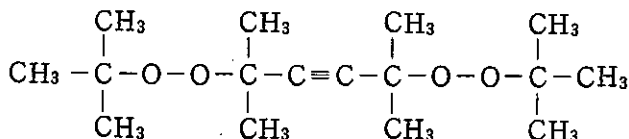
〔塩化ビニール樹脂〕……………熱可塑性樹脂



〔アクリル酸エステルモノマー (T.M.P.T)〕……………熱硬化性樹脂原料

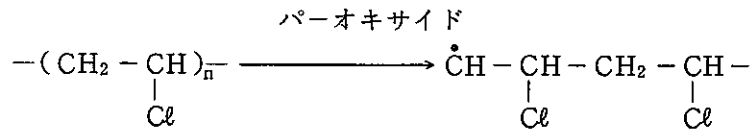


〔重合開始剤〕……………パーヘキシシン 2.5B

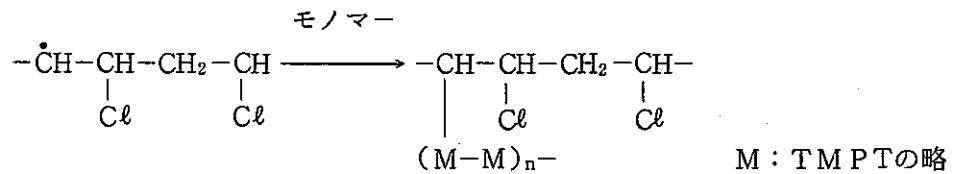


(2) 反応工程

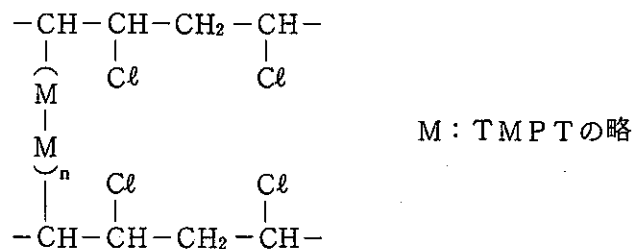
- i) パーヘキシシン 2.5B のパーオキサイド結合が分裂しフリーラジカルが発生する。
- ii) フリーラジカルが塩化ビニール樹脂にアタックし水素を引き抜く。



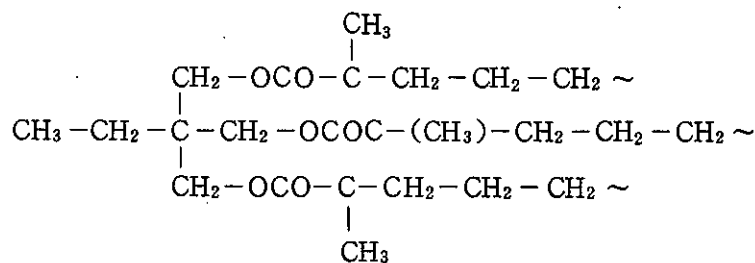
- iii) 水素を引き抜かれた炭素の所に TMPT がグラフト重合する。



- iv) グラフト重合した TMPT が再度塩化ビニール樹脂と結合し網状化する。



- v) TMPT 自体の重合も平行して起きる TMPT は



TMPT が官能基を 3 個もっているなのでその重合反応により、複雑にからみ合った網目構造を形成する。

以上のように、改質 PVC による固化法では、単に PVC に TBP を膨潤させ加熱固化するだけでなく、さらに重合反応により網目構造が組込まれる為、PVC 固化法の場合に比し機械的強度が優れかつ、均質性の良い固化体を得ることができる。

なお、この反応はパーヘキシシン 2.5B が存在しなくても 40℃ をこえると TMPT の重合反応が開始されるので、高温下で加熱してやれば硬化反応は進行する。

## 3-1-2 配合処方を選定

## (1) 目的

予備実験により検討した固化系を対象とし、20ℓサイズの固化試験を行い、PVC固化体より硬度、均質性等の固化体物性の優れた固化体を得るために配合処方の選定を行う。

## (2) 実験方法

## ① 試薬類

- PVC（日本ゼオン㈱製）

	平均重合体	特 徴
ゼオン 121	1,650	単重合体, ゲル化開始温度*77℃
ゼオン 37J	1,700	酢ビとの共重合体, ゲル化開始温度*68℃
ゼオン 135J	1,200	酢ビとの共重合体, ゲル化開始温度*65℃

\* 可塑剤を加え温度を上げていくと急激に粘度が上昇するがその時の温度をいう。

- 吸湿剤\*\*（近江化学㈱製）

CML # 31（酸化カルシウム, 純度 99%）

\*\* 発泡防止及び水和反応熱による固化体内の均一な重合反応の促進に寄与する。

- アクリル酸エステル

NKエステルTMP T（トリメチロールプロパントリメタクリレート, 純度 96%）

- 重合開始剤（過酸化物）（日本油脂㈱製）

パーヘキシン 2.5B（2.5-ジメチル-2.5-ジ（ターシャリブチルパーオキシ）ヘキシン-3  
純度 90%）

- 粘度調整剤

ノルマルパラフィン（純度 98.5%, 三井テキサコ㈱製）

オレイン酸ブチル（純度 99.8%, 日本油脂㈱製）

- 減粘剤（勝田化工㈱製）

W-212J（多価アルコール有機酸エステル, 純度 100%）

## ② PVCペーストの作成

PVC, 減粘剤, アクリル酸エステル, 吸湿剤及び必要に応じて粘度調整剤を混練後真空脱泡することにより, PVCペーストを作成する。

## ③ 回収TBP溶液

下記の組織にて回収TBP溶液を調整する。

回収TBP溶液	86重量%
n-ドデカン	9
水	5（飽和水）

## ④ 固化装置

20ℓサイズの円筒容器を用い100ℓドラム用低周波電磁誘導加熱装置により外部加熱を行う。

## ⑤ 固化処理条件

## ○ 配合比（容量比）

回収TBP溶液	50
PVCペースト	50
重合開始剤	0.35

## ○ 加熱条件

設定	95℃×4～6 Hrs
----	-------------

上記条件にて固化体を製造し、固化体の外観及び硬度を測定し、最適固化処理条件を選定する。

## (3) 結果

PVCは、試験の対象とした3種類の樹脂のうち加熱時間が短かくても硬度の高い固化体が見られるゼオン135Jを選定した。これはゼオン135Jが酢酸ビニルとの共重合体であり、重合度も低く従ってこれらの樹脂の中では最も低い温度からゲル化が開始するため固化体の硬度が高くなるものと考えられる。

外観が良く、硬度の高い固化体を得るための配合処方は下記のとおりである。

PVC(ゼオン135J)	100	重量部
アクリル酸エステル	60～80	重量部
吸湿剤添加量	30	重量部以上

## 3-1-3 100ℓドラムサイズによる固化処理試験

## (1) 目的

20ℓスケールでの固化試験の結果に基づき、回収TBP混合比、加熱温度、加熱時間、固化体内部温度分布と固化体物性の関係を把握し、最適固化処理条件を選定するとともにその物性を測定評価する。

## (2) 実験方法

## ① PVCペースト配合処方

20ℓスケールでの固化試験により得られた配合処方に基づき、PVCペーストは次のような配合とする。

ゼオン135J	100	重量部
ゼオン121*	10	重量部
TMPT	70	重量部



CML # 31	50(65) <sup>**</sup>	重量部
W-212 J	2	重量部 (減粘剤)
ノーソレックス (ポリノルボネン) <sup>***</sup>	14	重量部
ノルマルパラフィン	15	重量部 (粘度調整剤)
オレイン酸ブチル	3	重量部 (粘度調整剤)

\* PVCペーストの粘度の経時変化を少なくする目的で添加。

\*\* 回収TBP溶液/PVCペースト容量比(以下、回収TBP溶液混合比という。)

50/50 ~ 60/40の場合 CML # 31: 50 重量部

65/35 ~ 80/20の場合 CML # 31: 65 重量部

\*\*\* クラック発生防止のため、残留ドデカンを溶解吸収する弾性ポリマーであるノーソレックスを添加する。

## ② 固化条件

配合比(回収TBP溶液/PVCペースト/パーヘキシン 2.5 Bの容量比)、加熱設定温度、加熱時間等の固化条件を取りまとめて表-4に示す。

回収TBP溶液は、廃溶媒処理技術開発施設の設計条件に合わせるため、あらかじめ20℃まで加温したものを使用する。回収TBP溶液、PVCペースト及び過酸化物は、20~30分間攪拌する。その後電磁誘導加熱装置により、設定温度120℃で所定の時間加熱する。なお、混合時のドラム缶内液温が40℃を越えるとTMP Tの重合反応が自動的に開始されるので攪拌羽根の汚れ除去対策上の難点が生ずるので液温30℃を攪拌温度の限度とする。

また、実装置での安全対策の面から、重合開始剤である過酸化物(パーヘキシン 2.5 B)を使用しない場合の固化処理試験も併せ行う。

表-4 固化処理条件

固化条件 実験No.	固 化 体 組 成			加熱設定 温度 °C	加熱時間 Hrs
	回収 TBP 溶液 (ℓ)	塩ビペースト (ℓ)	パーヘキシン 2.5 B (ℓ)		
(1)	50	50	0.35	120	3
(2)	55	45	0.5	120	4
(3)	60	40	0.35	120	2.5
(4)	60	40	0.35	120	3
(5)	65	35	0.35	120	4
(6)	70	30	0.35	120	3.5
(7)	75	25	0.35	120	3.5
(8)	80	20	0.35	120	3

## ③ 測定項目

外 観：固化体の表面及び切断面を観察し、クラック、発泡、チャンネリング現象等の有無を調べる。

硬 度：ショアA

## (3) 実験結果

## ① クラックの発生防止

100 ℓサイズにスケールアップした場合、上部及び内部にクラックが発生しやすい現象がみられた。これは、アクリル酸エステルの硬化による収縮にともない発生する応力に対し、ゲル化不足による低い硬度の固化体が抗しきれずに生ずると考えられる。クラックの発生には、弾性ポリマー（ノーソレックス）の添加が効果的であり、中心部が105℃まで上昇すれば中心部も十分に固化反応が進行し、これにより内部クラックのない固化体が得られる。

## ② 回収TBP溶液の混合比

外観、硬度、耐水性の優れた固化体を得るための回収TBP溶液の混合比は55/45であるが、固化処理における回収TBP溶液の減容性を重視した場合は65/35まで十分固化が可能である。回収TBP溶液の混合比55/45及び65/35の場合の固化処理条件及び固化体物性を表-5に示す。

表-5 固化処理条件と混合比

固 化 処 理 条 件			固 化 体 物 性			
混合比	パーヘキシン	加熱温度×時間	表面硬度 (ショア-A)	衝撃強度*	圧縮強度** (kg/cm <sup>2</sup> )	吸水率
55/45	0.5	120℃×4 Hrs	50～62	破壊せず	35	—
65/35	0.5	120℃×4 Hrs	12	—	—	—

\* JIS K7110に準拠。 \*\* JIS K7208に準拠。

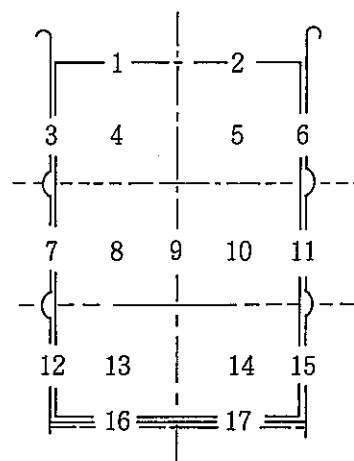
③ 均一性

回収TBP溶液の混合比55/45の固化体について、固化体内の硬度分布を表-6に示す。

表-6 固化体内の硬度分布(回収TBP溶液混合比 55/45)

測定位置	硬度(ショアA)	測定位置	硬度(ショアA)
1	62	10	62
2	50	11	65
3	70	12	15
4	50	13	15
5	50	14	15
6	64	15	10
7	72	16	10
8	62	17	10
9	55		

測定位置(固化体断面)



PVCのみの固化体に比して中心物の硬度が著しく向上しており、固化体の下部以外は、硬度が50~70と高く均一性も良い。固化体下部の硬度が低いのは、加熱装置の加熱コイルが上部、下部同じ巻数であり、かつ、固化体がゲル化を開始すると固化体が流動性を失ってゆき熱の対流がなくなり上部に熱がたまりやすい現象(攪拌しない場合、風呂の上部が暖かいのに下部がぬるいのと同一な現象)が生じた点とドラム缶下部の保温不足により固化体の温度が十分に上昇しなかったことによると考えられる。従って実装置では、加熱方法、保温対策に十分な配慮が必要である。

なお、廃溶媒処理技術開発施設の加熱装置は、これらの経験を踏まえ加熱装置の下部コイル巻数を上部コイルより増やしたり、ドラム缶下部に保温材を敷いたドラム缶を使用するなど均一に加熱するための対策をとった設計となっているので、これらの問題はかなり解決し得るものと期待される。

④ 固化処理系の温度分布

回収TBP溶液の混合比55/45の場合について、固化時の温度分布及びその経時変化を図-5に示す。

外部加熱設定温度 120℃で固化体の中心部温度は約 110℃である。

〔固化処理条件〕

回収TBP溶液混合比：55/45（パーヘキシン2.5 B：0.5）

外部加熱設定温度：120℃

〔温度センサーの配置〕  
〔固化体断面〕

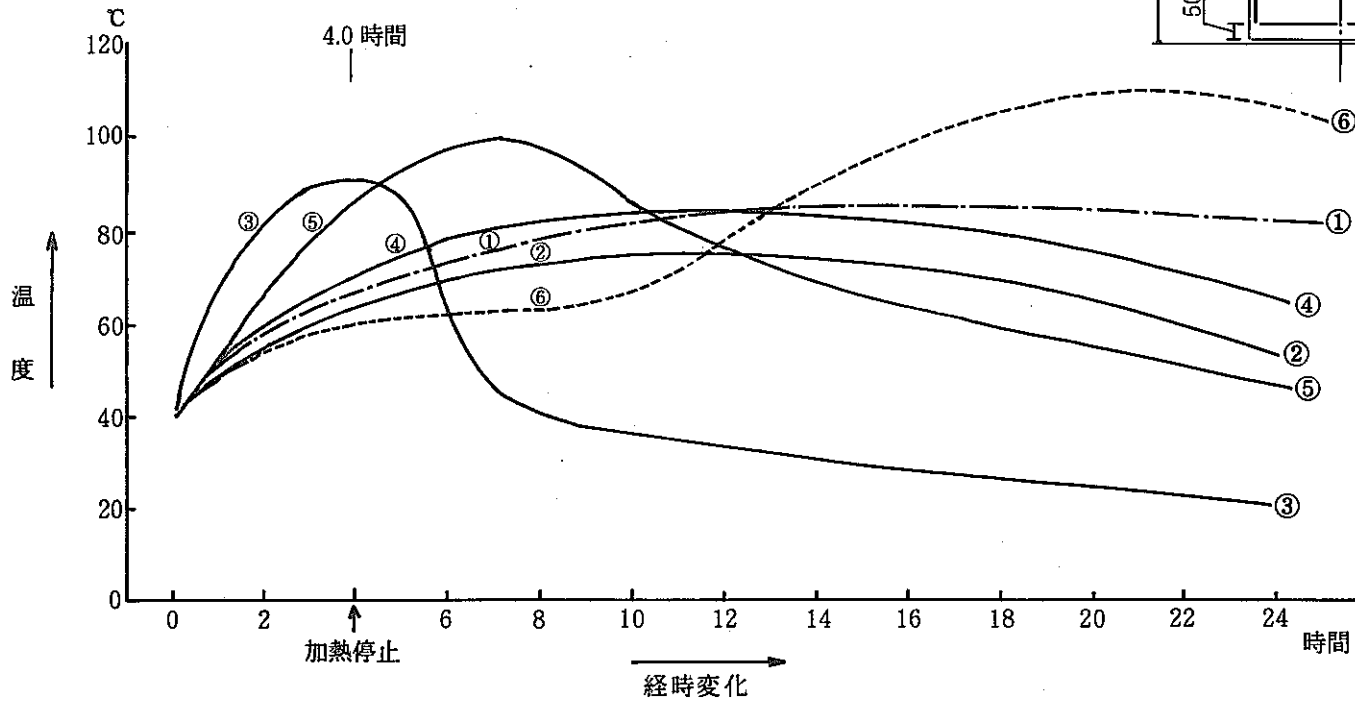
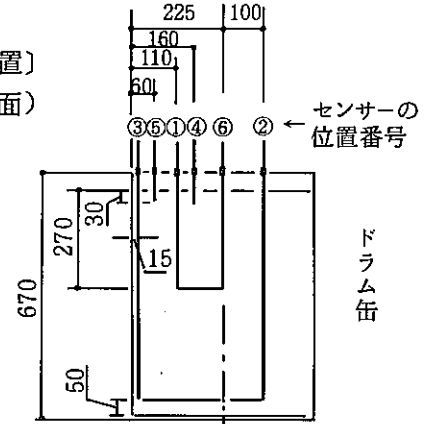


図-5 固化体内部温度の経時変化

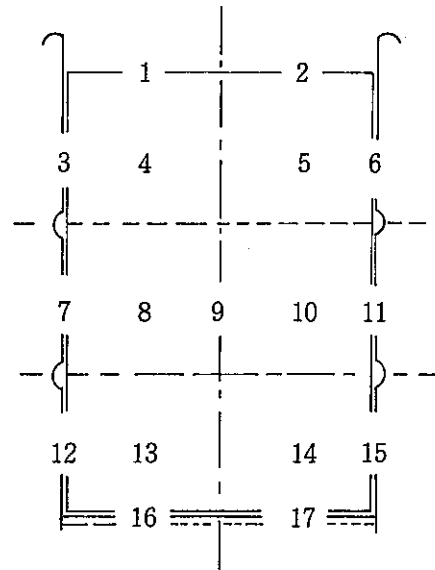
⑤ 重合開始剤（過酸化物）を使用しない場合の固化処理試験

回収TBP溶液混合比55/45で重合開始剤を使用しない場合の固化体内の硬度分布を表-7に示す。また、加熱時間4時間の場合について重合開始剤を使用した固化体の硬度も付記する。

表-7\* 硬度分布(100ℓ固化体)

加熱時間		4 Hrs		8 Hrs
重合開始剤		なし	(あり)**	なし
測定位置(図参照)	1	30	(62)	35
	2	30	(50)	45
	3	25	(70)	30
	4	10	(50)	10
	5	10	(50)	10
	6	20	(64)	40
	7	20	(72)	45
	8	10	(62)	25
	9	10	(55)	15
	10	12	(62)	25
	11	20	(65)	43
	12	15	(15)	32
	13	5	(15)	12
	14	5	(15)	10
	15	5	(10)	10
	16	3	(10)	5
	17	5	(10)	5

硬度測定位置(固化体断面)



\* PVCペーストの配合処方は、3-1-3(2)①と同様である。加熱設定温度 120℃

\*\* 3-1-3(3)表-6より。

表-7にみられるように重合開始剤を使用しない場合は、重合開始剤を使用した場合に比して、硬度が低く特に固化体の中心部及び下部の硬度が低い。これは、重合開始剤を使用せずにアクリル酸エステルの重合反応を進行させるためには、高温下での加熱が必要であり、従って十分に加熱が行われない固化体の中心部及び下部は、重合反応の進行が不十分であることによると考えられる。また、この現象は、加熱時間を延ばすことにより多少改善される傾向にある。

重合開始剤を使用せずに、更に高温加熱による固化法の検討は今後の課題となるが、PVCのみによる固化法で見られるような固化体内の温度差による物性の不均一性及び回収TBP溶液の引火点以上に加熱する必要がある等の問題が残る。

### 3-1-4 評 価

#### (1) 固化体の物性

単なる加熱溶融固化により TBP を固め込む PVC 固化処理法に比し改質 PVC 固化処理法は、アクリル酸エステルの重合硬化反応による網目構造が組み込まれるため、PVC 固化処理法に見られた欠点は次のように改善される。

即ち、

##### ① 固化体物性の不均一性に対しては、

アクリル酸エステルの重合硬化反応が固化体の内部まで進行するため、PVC 固化体に比して均一性が増し固化体内部の硬度も増加する。

##### ② 回収 TBP 内に含まれている水分による発泡、チャンネリング現象は、

酸化カルシウムの水和反応による水分の除去により防止される。

また、酸化カルシウムの水和反応熱により固化体内部も温度が上昇し、表面付近との温度差が減少する。このことは、固化体物性の均一性に寄与している。

しかし、アクリル酸エステルの反応熱及び酸化カルシウムの水和反応熱により、回収 TBP / 樹脂系の温度は上昇するが、より優れた固化体物性を得るためには外部加熱も必要である。特に、アクリル酸エステルの重合開始剤である有機過酸化物を添加しない場合は、それを添加する場合に比して高温加熱あるいは長時間加熱が必要であり、物性の不均一性及び回収 TBP 溶液の引火点以上に加熱が必要等の問題が残る。

#### (2) 操作性

粉状の PVC を使用せず PVC ペーストとして使用するため、粉じん対策の必要がない。固化体収納用ドラム缶にあらかじめメーカー側で PVC ペーストを充填させたものを受入れ、本施設内ではこのドラム缶に回収 TBP 溶液を投入攪拌し、攪拌、加熱するだけですむので操作が簡略化される。

#### (3) プロセスの安全性

本固化処理法で使用する PVC ペーストは 100 °C 前後で流動体から固体化し引火しない。また、固体化したものは自消性があるため火災発生の原因物質となる恐れはない。

重合開始剤として使用するパーヘキシン 2.5 B は引火点 92 °C、発泡分解温度 140 °C の有機過酸化物であり、危険物第 1 類に分類されている。従って、その運搬、貯蔵、使用には十分な安全性の配慮が必要である。

#### (4) 既設設備への影響

廃溶媒処理技術開発施設へ改質 PVC 固化法を追加導入する場合、重合開始剤を試薬調整室か

ら固化処理室に投入するライン1本が必要となるだけで、それ以外は既設設備を共用し試験ができる。また、ペースト状のPVCを取扱いPVC粉末を使用しないのでPVC粉末取扱設備は不要となる。

このように、既設設備へのハード面での影響はほとんどなく、既設PVC固化処理工程と共存し得る。

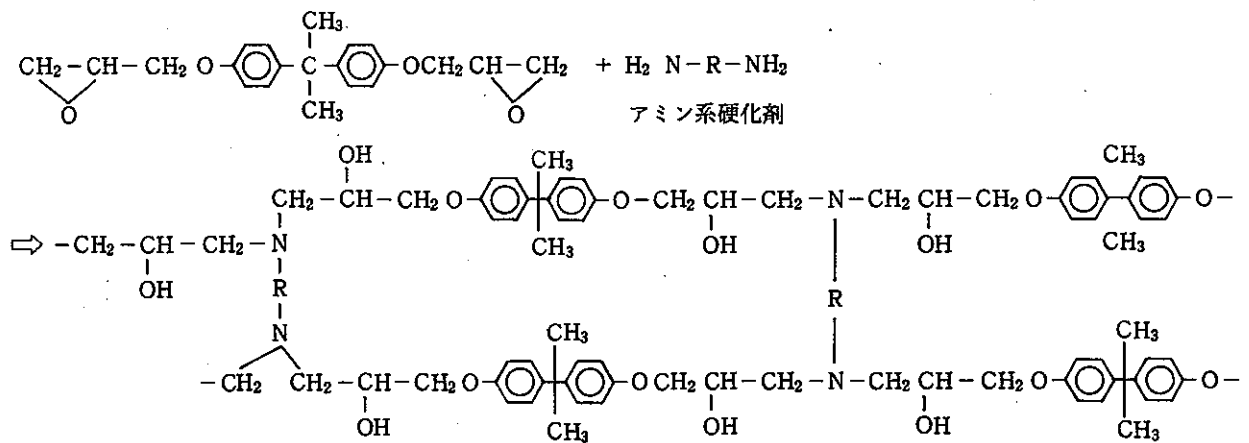
### 3-2 エポキシによる固化試験

この方法は、原子力発電所廃棄物のプラスチック固化法としてはいまだ実績はないが、一般産業分野では、接着剤、塗料等に広く使用されており今回この方法の回収TBP溶液の固化への応用をめざし技術開発をすすめた。

#### 3-2-1 固化の原理

エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のオキシラン環(エポキシ環)を持ち適当な硬化剤の存在で3次元網目構造を形成する。

エポキシ樹脂を常温硬化させる硬化剤としてアミン系硬化剤がある。エポキシ樹脂の硬化反応は、エポキシ樹脂の末端エポキシ基とアミン系硬化剤のアミノ基(-NH<sub>2</sub>)が次に示すような反応に従って逐次的に付加反応を繰返し3次元網状構造を形成することにより行われる。



回収TBP溶液をエポキシ樹脂と混合し硬化剤を添加すると、上記硬化反応により形成される網目構造内にTBPが捕捉され機械的強度、均一性、耐水性の優れた固化体を得ることが期待できる。

#### 3-2-2 固化処理系の選定

##### (1) 目的

PVC固化体に比し、圧縮強度、硬度、外観、均質性等の優れた固化体を得ることを目標とし、

エポキシ樹脂、硬化剤及び添加剤の種類、組合せを選定するためのスクリーニングテストをビーカースケール(100 ml)にて実施する。

(2) 実験方法

① 樹脂系試薬類

○ エポキシ樹脂

4種類のビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用する。その物性を表-8に示す。

表-8 エポキシ樹脂の物性

	分子量	比重 25℃	エポキシ 当量	粘度25℃ cps	軟化点 ℃	引火点* ℃	特徴・用途など
R-140**	380	1.16	190	13,000	-	230	100%反応性の未変性中粘度の代表的液状樹脂。 治工具, 成形材料, 塗料など。
R-130**	380	1.13	190	1,000	-	-	100%反応性の低粘度液状樹脂。 積層, 注型用, 高充填組成物。
R-302**	1,260	1.20	630	(固形)	80	-	中融点固形樹脂。 他の樹脂との相溶性良。 粉体塗料, 成形材料。
R-304**	1,260	1.20	920	(固形)	97	-	中融点固形樹脂。 防錆及び電気絶縁用粉体塗料。 液状との併用で強力接着剤。

\* ペンスキーマルテンス密閉式

\*\* いずれも三井石油化学エポキシ樹脂製品



- 硬化剤

回収TBP溶液を常温下短時間で固化できるような高反応性硬化剤を使用する。

使用する硬化剤の種類及び物性を表-9に示す。

表-9 硬化剤の物性

	活性水素 当量	比重	粘度25℃ (cps)	引火点 (℃)	特徴・用途など
Q-635	76	1.05	3,500	-	高反応性中粘度硬化剤。水中又は湿潤面で良好な常温硬化性を発揮。優れた耐溶剤、耐薬品性を与える。硬化樹脂の硬度高い。塗料、ライニング材、床材。
ZS-2	63	1.18	5,500	155	高反応性中粘度硬化剤。低温硬化(0~5℃)性に優れる。硬化剤併用により水中硬化可能。止水用パテ、水中接着用土木建材用接着剤。硬化促進剤。

- 添加剤

固化体の圧縮強度、硬度、外観を向上させる目的で無機系添加剤及び回収TBPの吸収性のある有機高分子系添加剤を使用する。

無機系：タルク、ベントナイト、活性白土、珪藻土

有機系：PVC(ゼオン#400×110A, ゼオン#43A)

② 回収TBP溶液

下記の組成の回収TBP溶液を調整し、使用する。

TBP 86 wt%

n-ドデカン 9

水 5(飽和水)

③ 固化処理条件

- 固化容器

約50mm径×約150mm高さの円筒形PE製容器

- 配合・硬化

回収TBP溶液、エポキシ樹脂、硬化剤、添加剤の順に固化容器に採取し、室温下攪拌棒で十分手攪拌混合し、硬化させ固化体とする。

なお、手攪拌とホモミキサー攪拌の場合とでは、固化体の硬度、圧縮強度への影響は実質上なかった。

④ 固化体の物性、性状の測定、評価

回収TBP溶液／エポキシ樹脂系容量比（以下、回収TBP溶液混合比という。）60／40を中心にエポキシ樹脂、硬化剤、添加剤を種々組合せた固化体を作成し、下記の物性を測定評価する。

- 硬度（ショア-A硬度） JIS-K-7215 に準拠
- 圧縮強度 JIS-K-7208 に準拠
- 外観観察

回収TBP溶液のブリード状況、クラックの有無を目視で観察評価する。

(3) 実験結果

① エポキシ樹脂及び硬化剤の選定

エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（R140）、硬化剤は高反応性脂肪族ポリアミン（ZS-2）が適する。

② 回収TBP溶液混合率と配合処方

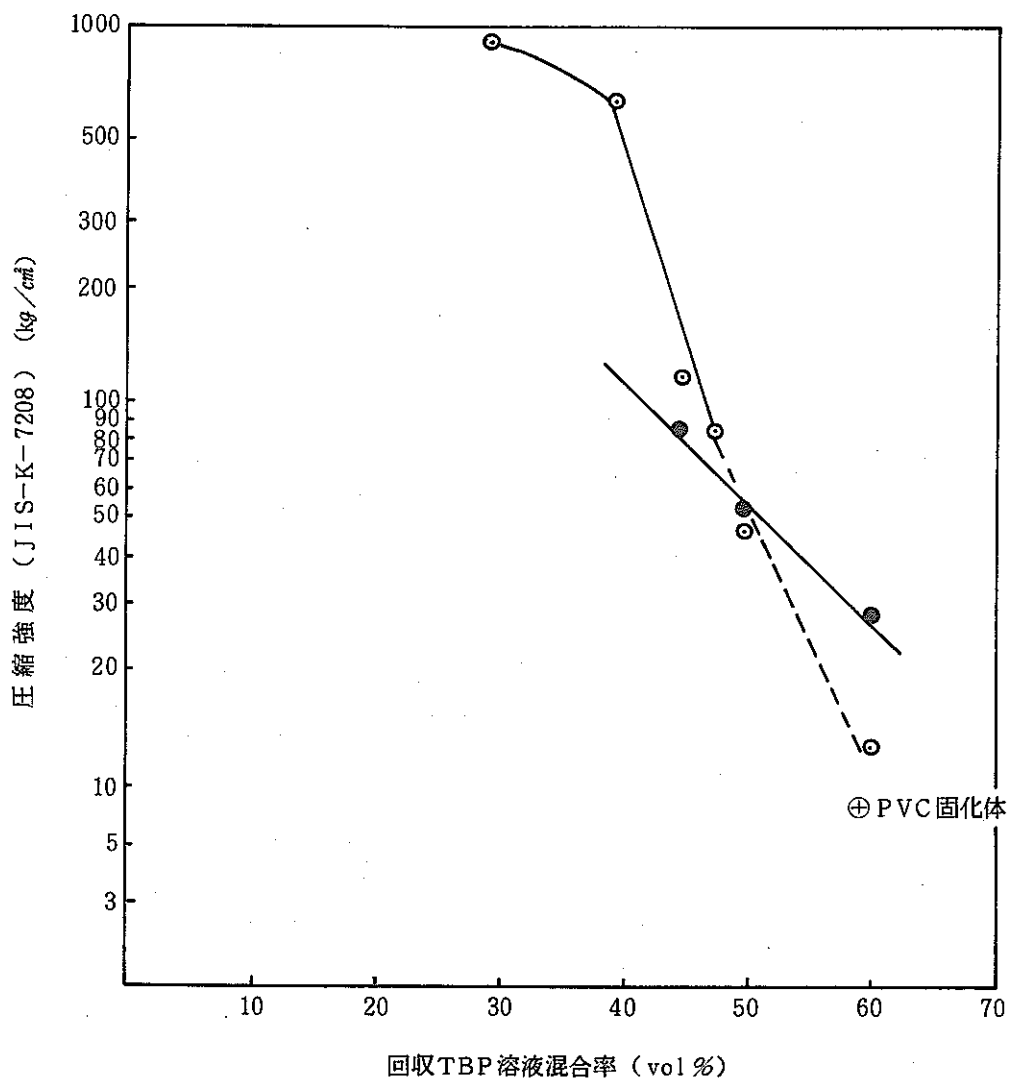
回収TBP溶液混合率47.5 vol% 以下の場合、エポキシ樹脂及び硬化剤による固化系（以下A系と称す。）で、機械的強度が非常に優れた固化体を得られる。しかし、回収TBP溶液混合率が47.5 vol% 以上では、TBPのにじみがあり外観不良となる。また、表面硬度、圧縮強度の低下もみられる。

回収TBP溶液混合率が60 vol% の場合は添加剤として、タルク、PVCを用いる系（以下、B系と称す。）が外観、強度とも優れている。しかし、回収TBP溶液混合率が50 vol% 以下の範囲では、B系はA系に比して機械的強度に劣る（図-6）。

以上の結果から次の2つのエポキシ固化処理系を選定し（表-10）、これによりスケールアップテストを行う。

表-10 エポキシ固化処理系、A系・B系の配合処方

エポキシ固化処理 配合率		A 系		B 系	
		vol %	wt %	vol %	wt %
		47.5	42.1	60.5	45.1
配合剤種類	R - 140	39.6	43.5	15.7	14.5
	Z S - 2	12.9	14.4	5.1	4.8
	タルク (JA-13R)	-	-	14.4	30.8
	P V C (400×110A)	-	-	4.3	4.8



○印 クリヤー系 (R140/ZS-2) ----- A系  
 ●印 タルク・PVC添加系 (R140/ZS・2/タルク/PVC) --- B系  
 ⊕印 PVC固化体  
 外観の表示 { 実線: 固化体に液ブリード・クラックのない領域  
 { 点線: 固化体に液ブリード又はクラックのある領域

図-6 各種エポキシ固化体の圧縮強度・外観とTBP溶液含有量の関係

## 3-2-3 固化処理条件の検討

## (1) 目的

スクリーニングにより選定した2つの固化処理系について、固化体サイズを1ℓ、10ℓにスケールアップするとともに、固化体中の回収TBP溶液含有量の変化及び回収TBP溶液中のn-ドデカン含有量の変化による固化体物性との関係を把握し、100ℓドラムサイズ固化テストのための最適固化処理条件を選定する。

## (2) 試験方法

## ① 樹脂系試験類

液状エポキシ樹脂 R-140

硬化剤 ZS-2

タルク JA-13R

PVC #400×110A

## ② 回収TBP溶液

下記組成の溶液を使用する。

回収TBP溶液 名称		T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
組 成 (wt%)	TBP	93	86	76
	n-ドデカン	0	9	19
	水*	7	5	4
比 重		0.973	0.936	0.921

\* 飽和水

## ③ 固化処理装置

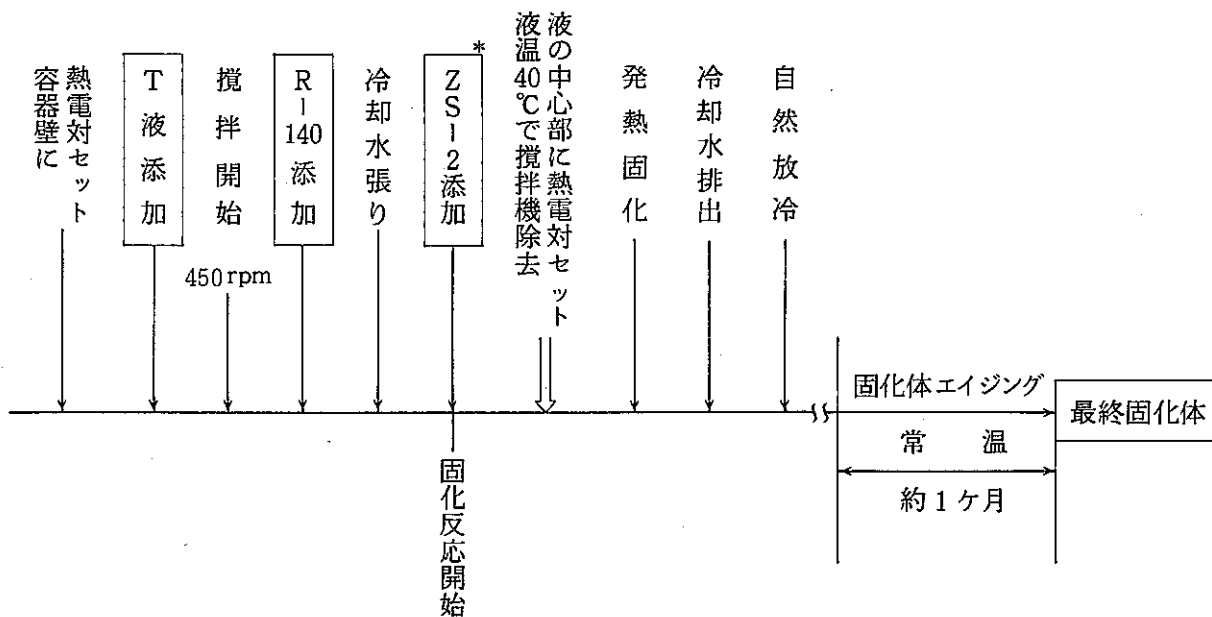
1ℓ サイズ： 径96mm × 高140mm (PE製)

10ℓ サイズ： 径220mm × 高220mm (PE製)

④ 固化処理条件

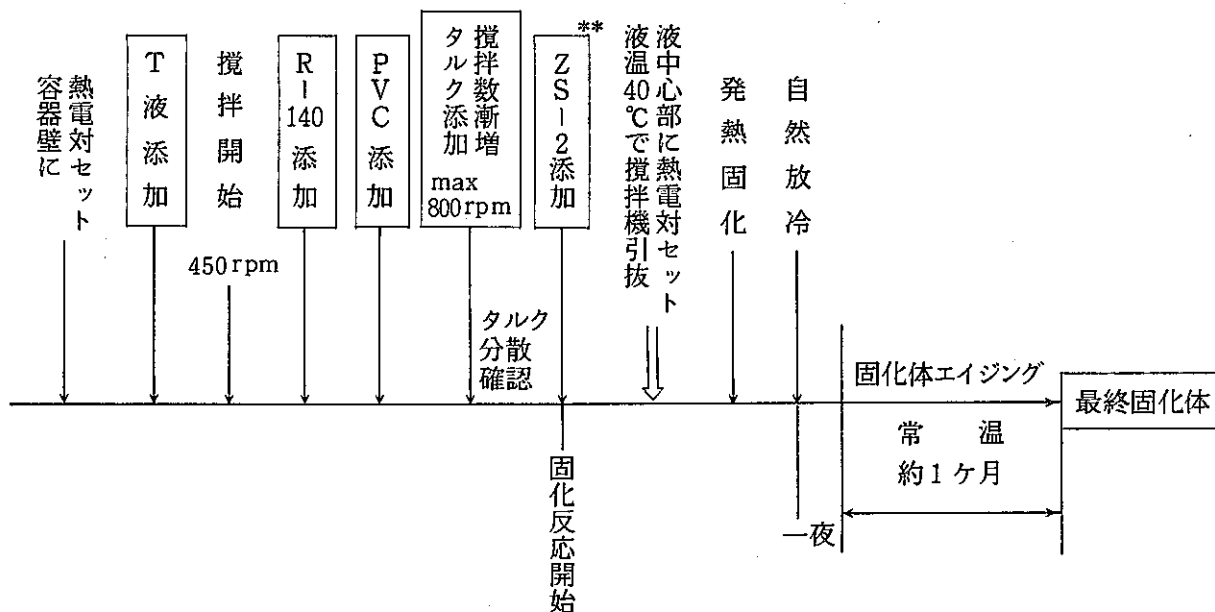
A系及びB系につき固化処理の操作手順を次に示す。

A 系



\* この順序の添加法を P法とする。

B 系



\*\* 本添加順序をQ法とする。  
 なお、ZS-2をR140の次に添加する方法(R法)との間には固化物性に差がない。

## ⑤ 固化体物性の測定方法

- 硬度(ショア-A) : JIS-K-7215 に準拠
- 圧縮強度 : JIS-K-7208 に準拠
- アイゾット衝撃強度(ノッチ付) : JIS-K-7110 による
- 浸出性試験方法 :  
IAEAの暫定指針(IAEA: Technical Report Series No.82(1968))に準拠。

## (3) 試験結果

## ① A系エポキシ固化処理の結果

- (a) 本処方による固化は、重合硬化反応が発熱反応であり、また、固化体中の回収TBP溶液混合率が47.5 vol%とエポキシ樹脂が相対的に多いため固化処理時の内部温度上昇が大きい。したがって、内部蓄熱による固化体の割れ現象が生ずる恐れがあるため、1ℓ以上の優れた物性の固化体を得るためには、水冷等による熱除去が不可欠である。
- (b) 固化体の圧縮強度は、 $80 \text{ kg/cm}^2$ 、ショアA硬度75、アイゾット衝撃強度 $80 \text{ kg}\cdot\text{cm/cm}$ 以上と大きく、また耐浸出性にも優れている。
- (c) 回収TBP溶液中のn-ドデカン含有量が19 wt%の固化体は、n-ドデカン含有量の9 wt%の固化体と異なり、エポキシマトリックス(海)中に、回収TBP溶液を微小なカプセル(島)として、封じこめている特異な構造(海島構造)をとっており、その固化体の圧縮強度、耐浸出性はn-ドデカン含有量9 wt%の固化体のそれに比して、優れていることが判明した。
- 以上の結果より、本処方は固化処理時に熱除去が不可欠であり、本試験の目的である常温固化に適さないので、100ℓサイズへのスケールアップは行わないこととする。

## ② B系エポキシ固化処理の結果

- (a) 本処方は、添加剤であるタルクが重合硬化反応熱を効果的に吸収し固化体全体に分散させる役割を果たし、内部温度の上昇をおさえるため固化処理時の強制的な熱除去は不要となり、常温固化が可能である。
- したがって、100ℓサイズの固化試験は、本処方を用いる。
- (b) 回収TBP溶液の混合比が低い場合には、固化体の内部温度の上昇が著しくなり、割れ現象の発生が懸念されること、また回収TBP溶液の混合比が多い場合には、硬化に必要な時間が長くなってしまうこと等により、その混合比は60/40~50/50とすることが望ましい。
- この場合、圧縮強度は $23 \sim 52 \text{ kg/cm}^2$ 、硬度は67~83(ショア-A)、また、アイゾット衝撃強度は $2.3 \sim 4.3 \text{ kg}\cdot\text{cm/cm}$ の固化体を得られる。
- (c) 回収TBP溶液中のn-ドデカン量が19 wt%と多い場合は、A系とは逆に圧縮強度、ア

イゾット衝撃強度とも低下した。

これは、回収TBP溶液中に添加剤としてタルク、PVCが加えられたため、TBPはPVCに吸収され、均質に分散されるためにA系で見られたような海島構造は生じなかったことと、n-ドデカンが固化体を軟化する役割を果たしたためと考えられる。

### 3-2-4 100ℓドラムサイズによる固化処理試験

#### (1) 目的

小スケール(0.1ℓ, 1ℓ, 10ℓ)での固化処理試験の結果に基づいた固化処理条件にて、100ℓドラムサイズでのスケールアップ試験を行い、固化体の製造処方、エンジニアリングデータの採取、攪拌機の洗浄方法等の操作性について検討する。

#### (2) 試験方法

① 配合処方：表-11に示す。(B系配合処方)

表-11 100ℓドラム缶サイズ固化処理基礎試験基本固化処理条件

回収TBP溶液 混 合 比	回収TBP液* (vol%)	R-140 (vol%)	ZS-2 (vol%)	PVC** (vol%)	タルク*** (vol%)
約60/40	60.54	15.66	5.13	4.32	14.35
約55/45	55 ~ 55.6	18.6 ~ 18.85	6.1 ~ 6.15	4.7 ~ 4.78	15.0 ~ 15.22
50/50	50.0	25.14	8.2	3.99	12.68

\* 回収TBP液組成は、TBP 86-nドデカン9-H<sub>2</sub>O 5 (飽和水) wt%。

\*\* 400×110A

\*\*\* JA-13R

#### ② 試験装置

試験装置の概略図を図-7に示す。

#### ③ 固化処理方法

回収TBP溶液、エポキシ樹脂、PVC、タルク、硬化剤の順に攪拌しながら各タンクよりドラム缶に投入する。

エポキシ樹脂と硬化剤が固化反応を開始し、液温が40℃に達したところで攪拌を終了し、ドラム缶を降下させることにより攪拌翼を抜き出し、室温放置、固化させる。

固化中に固化体内部の温度を測定し、また携帯式硬度計(ショア-A)にて表面硬度の経時変化を測定する。

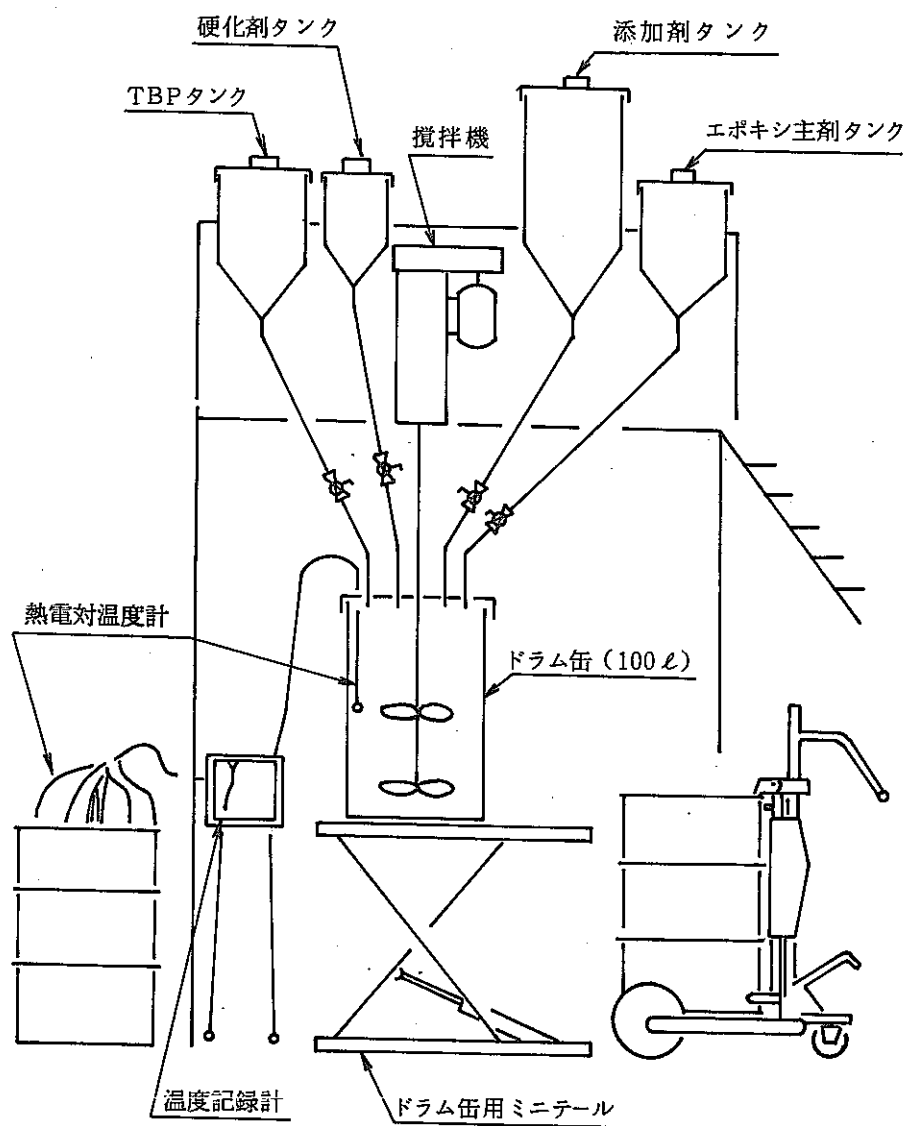


図-7 試験装置概略図



## ④ 測定項目

- 固化体の外観観察，均一性：

固化体の表面及び切断面の外観を目視にて観察し，回収 TBP 溶液のブリード状況，クラックの有無を調べる。また，固化体の各部位の物性を測定し，均一性を調べる。

- 硬度（ショアー A）： JIS-K-7215 に準拠
- 圧縮強度： JIS-K-7208 に準拠
- アイゾット衝撃強度（ノッチ付）： JIS-K-7110 に準拠
- 比重：水中置換法： JIS-K-7112A に準拠
- 浸出性試験： IAEA の暫定指針に準拠
- 熱特性

熱重量分析（TGA）及び発火温度（ASTM D-2155-63 T に準ずる）の測定

- 耐放射線性

固化体の耐放射線性を調べるため，日本原子力研究所高崎研究所の  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  線照射施設にて照射し，圧縮強度，アイゾット衝撃強度，体積変化，重量変化を調べる。

試料：回収 TBP 溶液混合比 60/40 の固化体の中心部より採取する。

照射条件：

吸収線量：  $10^6$  rad,  $10^7$  rad,  $10^8$  rad

照射線量： $^{60}\text{Co}$  線源（161 KCi）

## (3) 試験結果

## ① 固化体の物性

回収 TBP 溶液混合比 50/50, 55/45, 60/40 の固化体の諸物性について以下に示す。

- 固化体の均一性

固化体の外表面及び固化体の縦方向の切断面につき，液ブリード，クラック等は見られず外観は均一である。（図-8 固化体表面および外観 参照）

また，回収 TBP 溶液の混合比 60/40 の固化体について図-9 のような各部位からボーリングし，その物性を測定した。その結果，表-12 に示したように固化体各部位の内部硬度，圧縮強度，比重ともほぼ一定であり均一な固化体である。

- 比重，硬度，圧縮強度，衝撃強度

100 l ドラムサイズの固化体につき図-9 に示した各部位から切り出したサンプルの物性を測定し，その平均値を表-13 に示す。

硬度，圧縮強度，衝撃強度は，回収 TBP 溶液の混合比の低下とともに増加する。

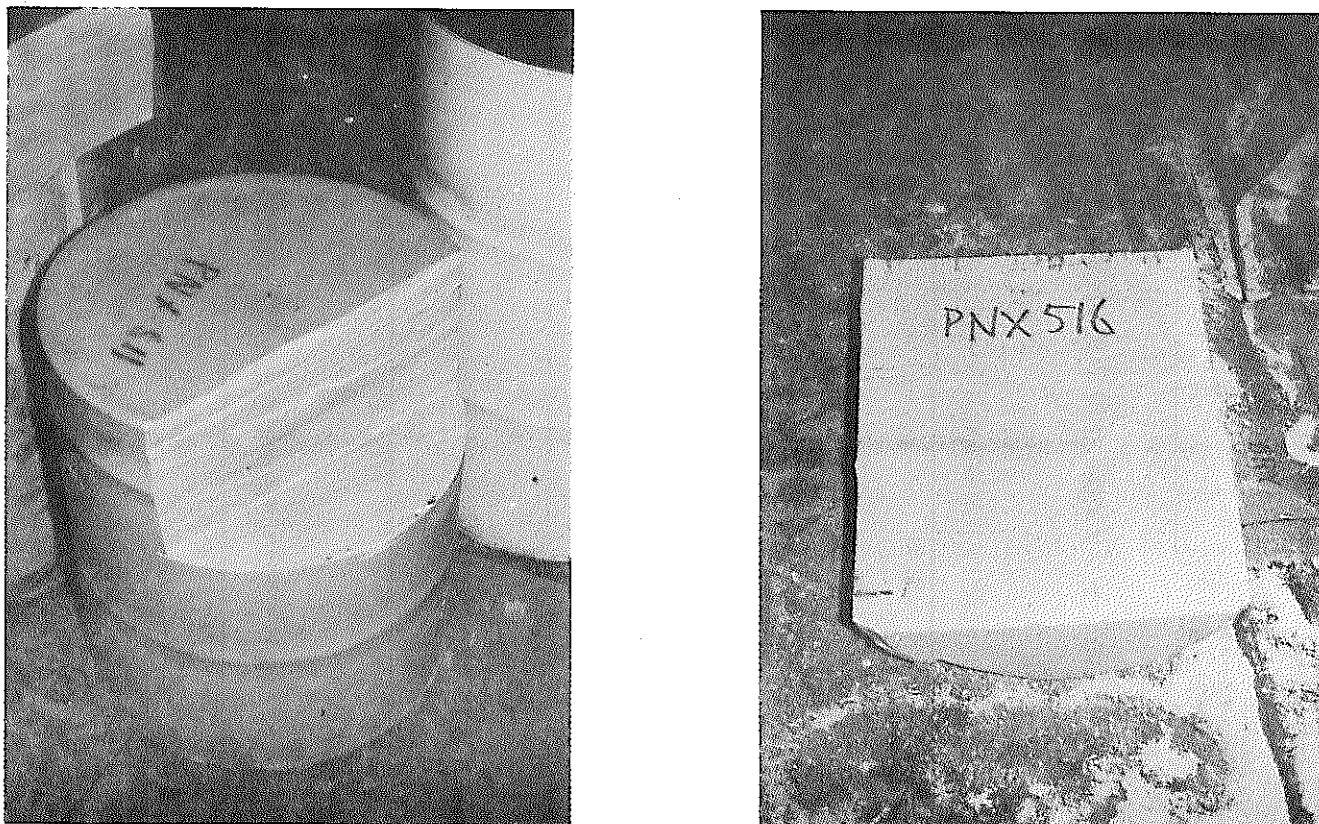


図-8 固化体表面および内部の外観（回収TBP溶液混合比 50/50）

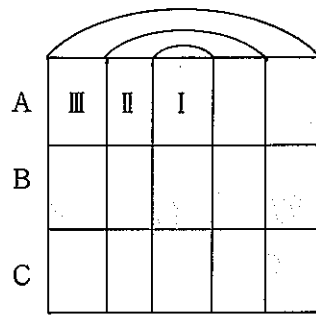


図-9 サンプル採取位置 (100ℓ 固化体断面)

表-12 回収TBP溶液混合比60/40の固化体の物性

物性 \ 試料		I	II	III
内部硬度 (ショアA)	A	61	61	60
	B	61	61	60
	C	60	61	61
圧縮強度 (JIS-K-7208) [ kg/cm <sup>2</sup> ]	A	19	19	20
	B	21	19	21
	C	20	19	20
比 重	A	1.29	1.29	1.27
	B	1.26	1.28	1.29
	C	1.31	1.32	1.30

表-13 回収TBP溶液混合比と固化体物性との関係

物性 \ 回収TBP溶液 混合比	60/40	55/45	50/50
比 重	1.29	1.29	1.25
ショアA硬度 (内部硬度)	61	70	78
圧縮強度 (JIS-K-7208) [ kg/cm <sup>2</sup> ]	20	41	62
アイゾット衝撃強度 (ノッチ付) [ kg·cm/cm ]	2.1	3.1	5.7

○ 浸出性・吸水率

回収TBP 溶液混合比60/40の固化体について、浸出性試験を行った。その結果、固化体のイオン交換水浸漬42日後の浸出率は、 $1.6 \times 10^{-3} (cm/day)$ であり、また、固化体の重量及び体積は、図-10に示すようにほとんど変化せず、水による膨潤等は見られない。

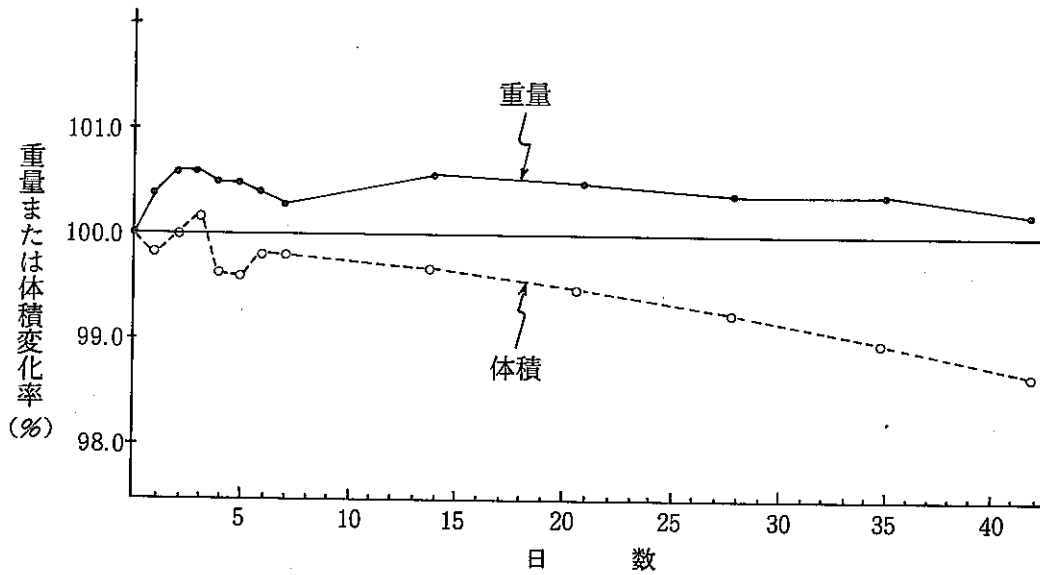


図-10 重量及び体積変化の状況

○ 熱特性

回収TBP 溶液の混合比60/40の100ℓサイズ固化体についての熱重量分析及び発火点測定の結果は次のとおりである。

熱重量分析は、窒素中、空気中とも100℃付近からTBP 溶液の蒸発による重量減少が開始し260～290℃で終了している。また、樹脂の分解による減量は窒素中で300～500℃の範囲で除々に起り、空気中では300～700℃の範囲で起る。

また、発火点は450℃であった。

○ 耐放射線性

照射による各物性の変化の状況を図-11に示す。

外觀については、形状の変化は見られず色相は $10^6$  radで燈黄色に $10^8$  rad褐色に変化した。したがって、エポキシ固化体は $10^8$  radの吸収線量に対して、充分耐性のあるものと考えられる。

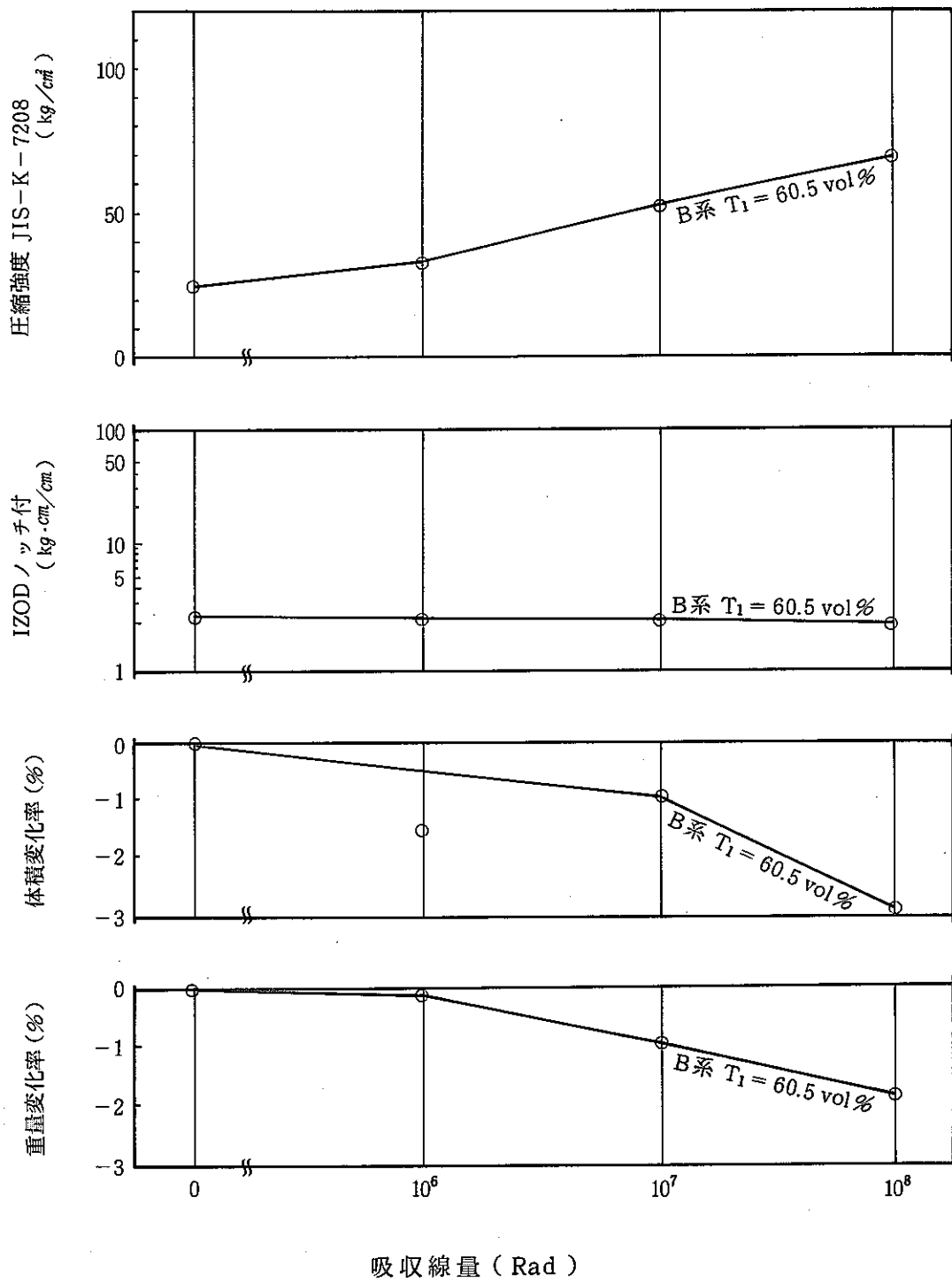


図-11 100 ℓ サイズ- B系固化体の耐放射線性  
(<sup>60</sup>Co-γ線, 室温, 空气中)

## ② 操作法

## ○ 攪拌方法と攪拌翼の洗浄方法

攪拌翼は45°ピッチドパドル(150φ)、マリンプロプラ(3葉, 200φ)のいずれでもよく、2段翼とするのがよい。また、バッフルは必要でない。

タルクの混合を適切に行うため、回転数の調節(300~650 rpm)を行う必要がある。

次バッチに使用するTBP溶液及びエポキシ樹脂により、攪拌翼及びシャフトの洗浄が可能である。したがって、実際には次バッチの充填攪拌工程を連続させることにより、自動的に洗浄されると考えられる。

## ○ 固化体の発熱

回収TBP溶液混合比50/50~60/40の試験に於て、固化体中心部の到達温度の実測値は76~109℃であり、温度上昇実測値は完全断熱系と仮定したときの理論的な温度上昇値に対し4~9℃低い。

回収TBP溶液混合比60/40の場合の固化体内部温度の経時変化に関する実測結果の例を図-12に示す。この図より、固化体の最高到達温度は固化体の中心部に約90℃である。また、固化体の側壁部の温度は中心部に比して約40℃低い。

## 3-2-5 評価

## (1) 固化体の物性

本固化処理法は、エポキシ樹脂と硬化剤との付加反応により固化体内部まで網目構造が形成され、その網目構造内にTBPが閉じ込められるため、硬度、圧縮強度が優れ、また均一性の優れた固化体を得られる。

PVC固化処理法に見られた欠点は次のように改善される。

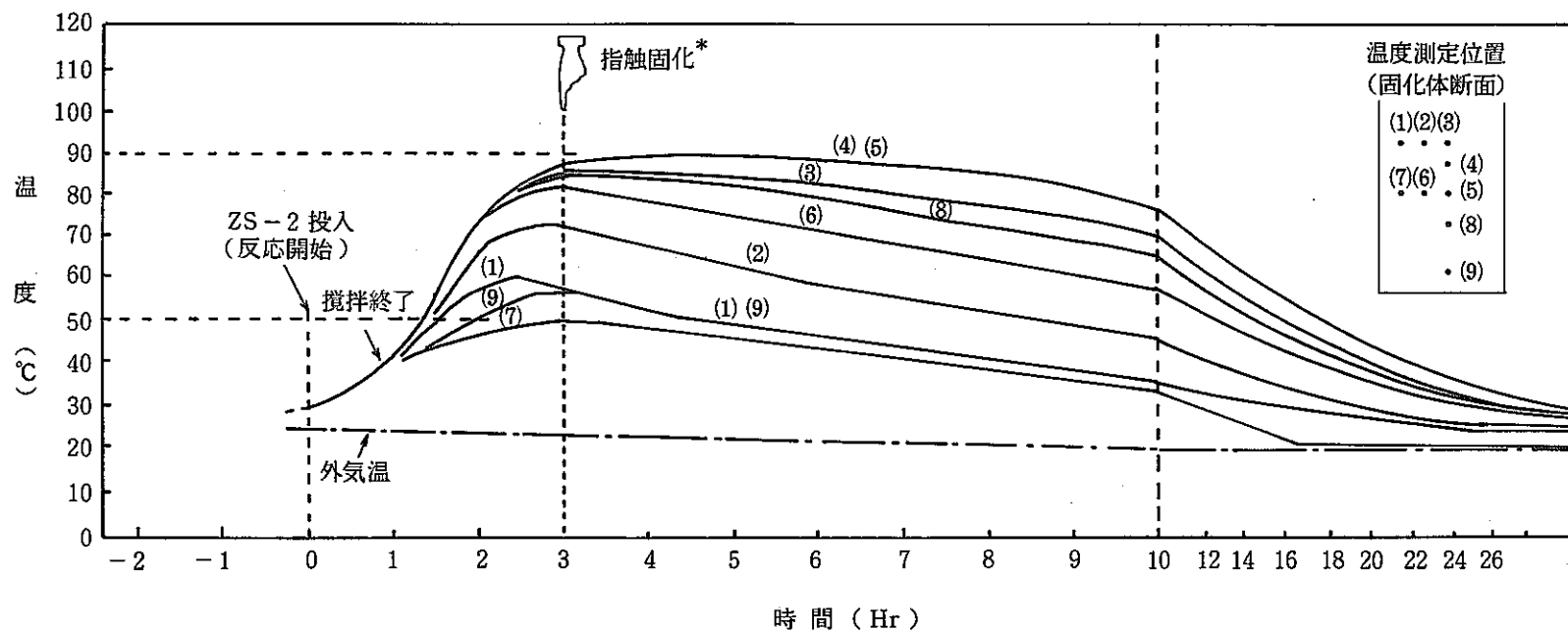
- ① 固化体の不均質性は、エポキシ樹脂と硬化剤との付加反応が外部加熱を必要とせず自己発熱により固化体の中心部より進行するため解消される。
- ② 回収TBP溶液中に含まれている水分による発泡、チャンネルングの発生は網目構造による水の封じ込めにより防止される。

## (2) プロセスの操作性

原料類の投入及び攪拌の所要時間が約2.5 Hr程度でPVC固化法(加熱時間約7 Hr)に比して短かく処理能力が高い。

## (3) プロセスの安全性

- ① エポキシ樹脂系の試薬類は回収TBP溶液に比して引火点の高い物質(エポキシ樹脂R-140; 230℃, 硬化剤ZS-2; 155℃, 回収TBP溶液約120℃)であり、また過酸化化物も使用しな



\* 指触固化時間：指で固化表面を抑えて指形が付かなくなるまでの時間 (Hr)

図-12 固化体内部温度の経時変化測定結果 (回収TBP溶液混合比 60/40)

いので安全性が高い。

- ② 常温固化プロセスであり、反応は通常 30℃以下で開始され、この場合固化体の表面温度は約 80℃以下となり、回収 TBP 溶液の引火点を十分下廻り火災発生の恐れのない安全なプロセスである。
- ③ 各原料を誤って所定の配合量に比して増減して投入した場合の固化体の温度上昇は下記の様になり、安全性は確保される。

回収 TBP 溶液、エポキシ樹脂、硬化剤、添加剤の投入量が 1 バッチあたりの配合処方に示される使用量に比して増減した場合の温度上昇 ( $\Delta T^{\circ}\text{C}$ , 断熱系) を図-13 に示す。

- 添加剤がない場合の固化体の温度上昇は約 110℃である。

しかし、実際の固化体の表面温度は、放熱により約 100℃(各原料の温度 30℃とする)になり回収 TBP 溶液の引火点より低い。

- 固化体温度に一番影響が大きいのは回収 TBP 溶液の増減である。

しかし、回収 TBP 溶液の投入は定量槽から重力流で行うので投入量が増減することは考えられない。

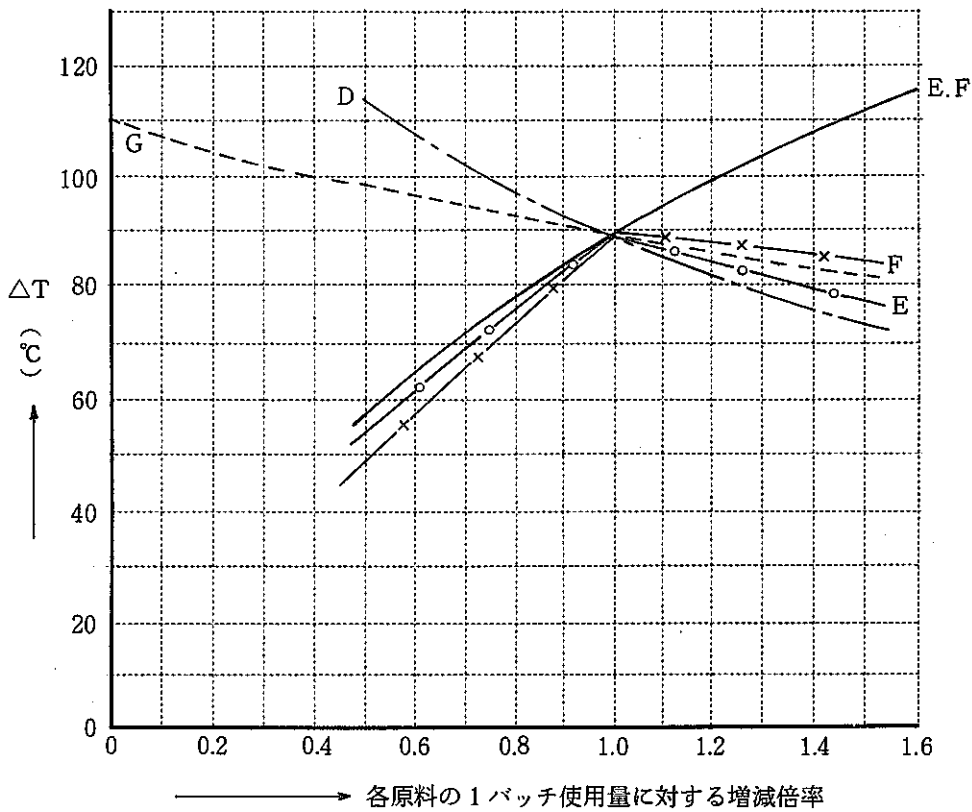
- 硬化剤及びエポキシ樹脂が同時に規定量より約 6 割増加すると、固化体温度は約 115℃であり、実際の固化体の表面温度は放熱により約 105℃になり回収 TBP 溶液の引火点(約 120℃)を下廻る。

しかし、硬化剤及びエポキシ樹脂の計量には容積式流量計を採用し、投入順序の管理にシーケンスを設けるなど十分な対策を施した設計としているので、硬化剤及びエポキシ樹脂が同時に同量増加することは考えられない。

#### (4) 既設設備への影響

廃溶媒処理技術開発施設へエポキシ固化法を追加導入する場合、図-14に示したように試薬調整室にエポキシ樹脂タンク(約 2 m<sup>3</sup>)と硬化剤タンク(約 500 l) 2 基にこれらの送液用ポンプ 2 基、これらのタンクから攪拌機フードまでの固化剤投入用配管 2 本、1~2 階床貫通スリーブ 1 ケ所(4 本)などを新たに追加設置する必要がある。既設 PVC 固化用充填攪拌機、PVC 粉体供給機を兼用できる。このように追加必要な物量も少なく、既設にはほとんど影響を与えずに実施でき、完全に PVC 固化処理工程と共存しうる。





(注) 記号説明

変数	原料(1バッチ使用量に対する倍率)	図の記号	回収TBP溶液	エポキシ樹脂	硬化剤	添加剤
D	回収TBP溶液	----	×	○	○	○
E	エポキシ樹脂	—○—	○	×	○	○
F	硬化剤	—×—	○	○	×	○
G	添加剤	-----	○	○	○	×
E.F	—	————	○	×(注)	×(注)	○

○：1バッチ使用量(処方どおり)

×：1バッチ使用量に対して増減

(注) エポキシ樹脂と硬化剤の増減倍率は同じ。

図-13 固化原料の投入量変化による固化体の温度上昇(断熱系)

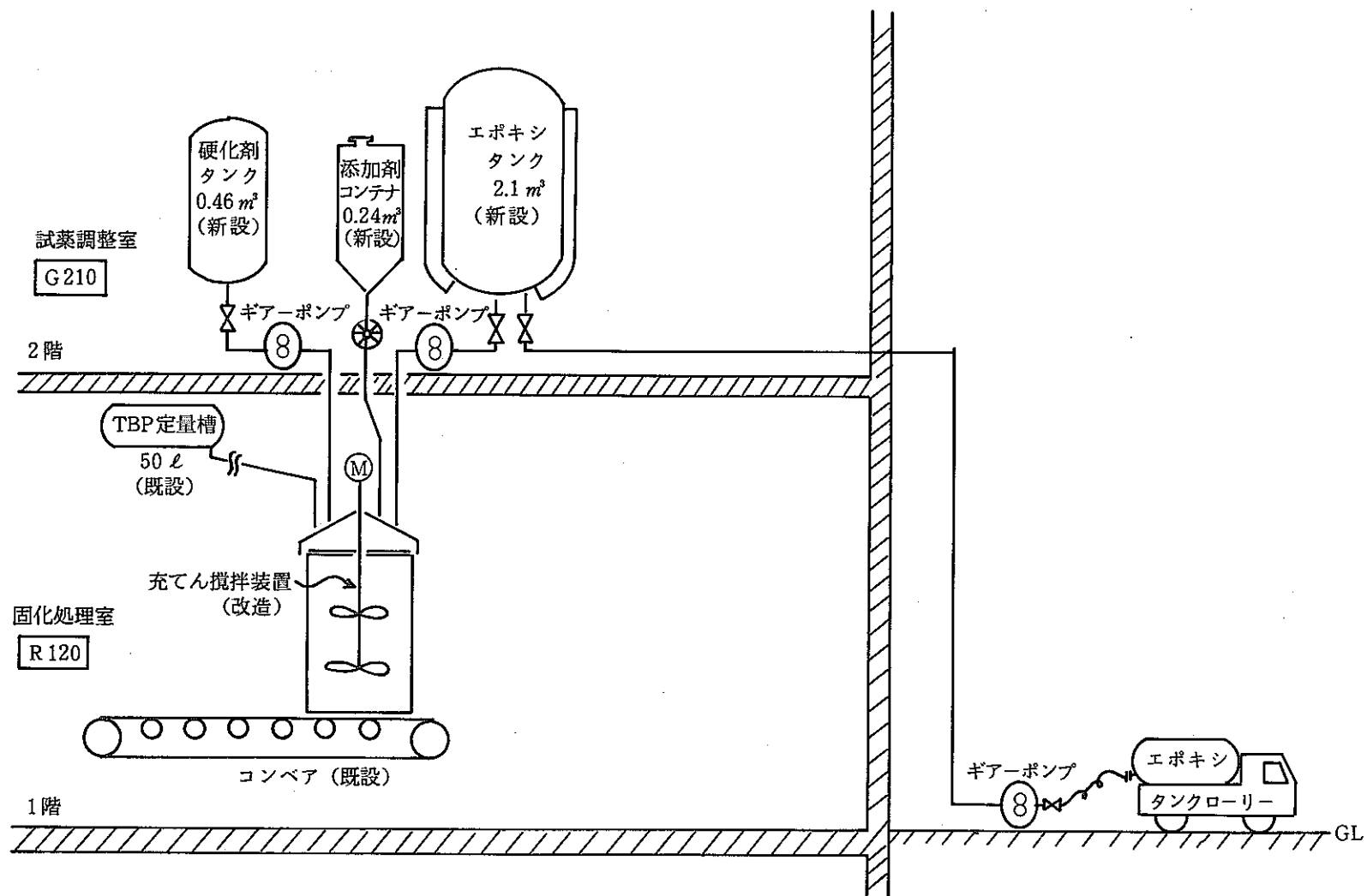


図-14 エポキシ固化試験装置のフローシート

### 3-3 不飽和ポリエステル樹脂による固化試験

この方法は、原子力発電所の濃縮廃水溶液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) やイオン交換樹脂のプラスチック固化法として最近実用化されている方法であり、回収 TBP 溶液への応用をめざし技術開発を進めた。

#### 3-3-1 固化の原理

##### (1) 不飽和ポリエステル樹脂

不飽和ポリエステル樹脂とは、有機酸（無水マレイン酸等）とグリコール（プロピレングリコール等）より脱水縮合（エステル化）して得られた不飽和ポリエステルをその不飽和基と共重合しうるビニルモノマー（架橋剤；通常スチレンモノマー）に溶解させたものである。

この有機酸、グリコール、架橋剤の組合せ、配合比によって多種、多様の製品が得られる。

##### (2) 重合硬化反応

不飽和ポリエステル樹脂は開始剤、促進剤等の添加剤により常温で重合硬化することが可能である。図-14に硬化反応を模式的に示す。硬化反応は、以下の3段階の反応で進行する。

##### ① 開始剤の活性化

促進剤により開始剤（有機過酸化物）がレドックス反応によって分解し、活性ラジカルが発生する。その際、促進剤は促進剤に働き、促進剤の作用が助長される。

##### ② 開始剤ラジカルと固化剤の反応

開始剤から生じた活性ラジカルが不飽和ポリエステル、スチレンの二重結合と反応し、それらのラジカルを発生する。

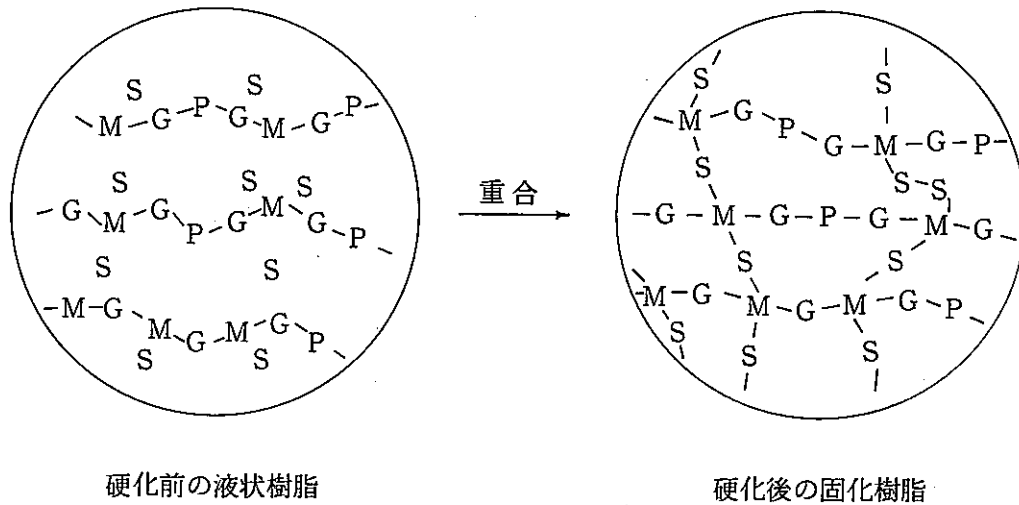
ラジカルとスチレンの反応（スチレンラジカル発生）：



##### ③ 架橋反応の進行

以上により生じたラジカルはさらに不飽和ポリエステル、スチレンと連鎖的に反応を繰返し、巨大な分子（ポリマー）を形成する。スチレンラジカルは不飽和ポリエステルと反応し、不飽和ポリエステル間の架橋が進行する。最終的にはスチレンにより架橋された網目構造が生成し、強固な固化体となる。（図-15）

このような重合硬化反応により形成される網目構造内に回収 TBP 溶液が取り込まれ、機械的強度、均一性、耐水性の優れた固化体を得ることが期待できる。



M: マイレン酸    G: グリコール    P: フタル酸  
 S: スチレン    -G-P-G-M: プレポリマー

図-15 重合硬化反応の模式図

### 3-3-2 固化処理系の選定

#### (1) 目的

不飽和ポリエステル樹脂は、樹脂、触媒系ともに種類が多くその組合せ方により、固化条件及び得られる固化体の物性が異なってくる。

そこで、回収TBPの固化処理に適した固化処理系を選定するために、樹脂、触媒系のスクリーニングを行った。

#### (2) 試験方法

##### ① 試験対象固化系

不飽和ポリエステル樹脂、触媒系は次の種類のものについて試験を行った。

##### a) 不飽和ポリエステル樹脂

不飽和ポリエステル樹脂は、市販または試験的に合成した樹脂3種類について検討した。

エステル	GA-20*	一般用
エステル	R-280**	中硬質系
エステル	XE-12090**	硬質系

\* 三井東圧(株) 市販品

\*\* 三井東圧(株) 試験的合成品

## b) 触媒系

開 始 剤	促 進 剤	促 進 助 剤
○ メチルエチルケトンパーオキシド (MEKPO)	ナフテン酸コバルト	EP 440
○ ベンゾイルパーオキシド (BPO)	ジメチルアニリン	アクセレーター NLF

## ② 固化処理条件

- a. 固化体サイズ : 200 ml
- b. 硬化温度 : 常温
- c. 後 硬 化 : ~70℃, ~5時間
- d. 回収TBP溶液／樹脂系の容量比(以下, 回収TBP溶液混合比という。): 50/50
- e. 回収TBP溶液の組成

{	TBP	86 wt%
	n-ドデカン	9 wt%
	水	5 wt% (飽和水)

固化容器中に樹脂を計量, 投入し, 次いで開始剤, 回収TBP溶液, 促進剤, 促進助剤(必要な場合)の順で投入し, 各原料投入後, 攪拌回転数 100 rpm で約2分間混合し, 常温放置し, 固化体とする。

## ③ 物性測定

- 外観観察
- 硬 度 : JIS-K-7215 に準じ, ショア-D により硬度を測定する。
- 圧縮強度 : JIS-K-7208 に準じ, 測定した。
- 浸 出 性 : IAEA 指針に準ずる。

## (3) 試験結果

## ① 最適固化処理系の選定

200 ml サイズでの固化試験及び 100 l ドラムサイズでの予備試験の結果から, 回収TBP溶液の固化処理に適した樹脂及び触媒系を選定した。

樹 脂 : エスター R-280

触媒系 : 開始剤 メチルエチルケトンパーオキシド (MEKPO)

促進剤 ナフテン酸コバルト

促進助剤 EP 440

## ② 最適配合比の選定

選定した固化処理系について、ゲル化時間（JIS-K-6901：硬化剤添加後、ガラス棒に付着した試料が糸状に持ち上がらず切断する時までの時間）が15分（室温下）と適当であること、圧縮強度が強く（ $165 \text{ kg/cm}^2$ ）物性が優れていること及び100 $\mu$ サイズ固化体についてもクラックが発生しないことより最適触媒添加量を次のように選定した。

$$\text{開始剤} / \text{促進剤} / \text{促進助剤} = 2 / 1 / 1 \text{ (wt\%)}$$

## ③ 固化体の物性

## ○ 回収TBP溶液混合比と固化体物性

回収TBP溶液混合比40/60～70/30の固化体物性を表-14に示す。混合比50/50の場合が最も優れた物性の固化体が得られるが固化処理時の減容性を重視する場合には、60/40まで十分固化処理が可能である。

## ○ 回収TBP溶液組成と固化体物性

回収TBP溶液混合比50/50について、回収TBP溶液の組成を変え、n-ドデカン含有量と固化体物性との関係を調べた。

表-14 回収TBP溶液混合比の検討試験結果

回収TBP溶液の混合比	常温放置後の固化体の外観	硬 度 (H <sub>D</sub> D)	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	比 重	ゲル化時間 (分)
40/60	良 好	70	334	1.14	4
50/50	良 好	57	165	1.12	15
60/40	良 好	45	76	1.09	37
70/30	ほぼ良好	23	22	1.06	240

表-15 回収TBP溶液組成の固化体物性への影響

No.	回収TBP溶液組成 (wt%)			固化体の外観	硬 度 (H <sub>D</sub> D)	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	比 重
	TBP	n-ドデカン	水				
1	95	5	5	良 好	56	160	1.11
2	86	9	5	良 好	57	165	1.10
3	85	15	5	良 好	57	153	1.09

表-15に見られるように、n-ドデカン含有量が5~15wt%の範囲内での組成変動に対して、固化体物性は非常に安定しておりその影響はほとんど受けていない。

○ 浸出性

回収TBP溶液混合比50/50の固化体について浸出性を調べた。

その結果、イオン交換水に30日間浸漬したが、重量変化率-0.44~0.22%、体積変化率0~0.49%と小さく、また、浸出率は $4.1 \times 10^{-4} \text{ cm/日}$ であった。

### 3-3-3 実ドラムサイズによる固化試験

#### (1) 目的

小スケールでの固化処理試験の結果に基づいた固化処理条件にて100ℓサイズでのスケールアップ試験を行い、固化体の最適製造処方の確立及びエンジニアリングデータの採取を行うとともに固化体の基本物性を把握評価する。

#### (2) 試験方法

##### ① 固化処理条件

回収TBP溶液混合比： 40/60, 50/50, 60/40

樹脂： エスター R-280

触媒系： 開始剤(MEKPO)/促進剤(ナフテン酸コバルト)/促進助剤(EP440)  
= 2/1/1 (wt%)

試験体サイズ： 100ℓ

回収TBP溶液の組成：

{	TBP	86 wt%
	n-ドデカン	9 wt%
	水	5 wt% (飽和水)

大型プロペラ攪拌機により、インドラム方式で下記手順にて固化体を製作する。

- i) 100ℓドラム缶に不飽和ポリエステル樹脂を充填
- ii) 開始剤添加攪拌 (攪拌回転数 100 rpm, 2分)
- iii) 回収TBP溶液添加攪拌 (攪拌回転数 100 rpm, 2分)
- iv) 促進剤添加攪拌 (攪拌回転数 100 rpm, 2分)
- v) 促進助剤添加攪拌 (攪拌回転数 100 rpm, 2分)

##### ② 測定項目

○ 固化体の外観観察

固化体の表面及び切断面を目視観察し、クラックの発生状況、均一性を調べる。

○ 硬度(ショア-D) JIS-K-7215に準ずる。

- 衝撃強度 JIS-K-7110 に準ずる。
- 比重 JIS-K-7112 にしたがひ、水中置換法により測定する。
- 耐水性
  - 吸水率 : IAEA 指針に準じ、IAEA サイズの固化体を 750 ml イオン交換水 (25℃) に浸漬し、重量変化ならびに体積変化を測定する。
  - 浸出率 : 吸水率と同様に IAEA 指針に準ずる。
- 熱特性
  - 示差熱分析 空気雰囲気中及び N<sub>2</sub> 雰囲気中にて測定。

### (3) 試験結果

#### ① 外観

回収 TBP 溶液混合比 50/50 及び 60/40 の場合、良好な外観及び切断面を呈している。

#### ② 固化体内の温度分布

回収 TBP 溶液混合比 50/50 の固化体について、固化体内の温度分布の状況について図-16 に示した。温度上昇時において均一な発熱が観察され、したがって、重合反応は、固化体内の各部において均一に進行しているといえる。

#### ③ 固化体内部温度の経時変化

回収 TBP 溶液混合比 50/50 の固化体について、内部温度の経時変化を図-17 に示す。急激な発熱を呈し、攪拌停止約 10 ~ 20 分間で温度曲線の立ち上がり急勾配となる。中心部の最高温度は約 130℃ であり、ドラム缶外壁部の最高温度は 75 ~ 80℃ である。また、固化体の中心部温度が室温程度まで下がるには、5 日程度放置が必要であるといえる。

#### ④ 固化体物性

固化体の硬度分布、衝撃強度分布

回収 TBP 溶液混合比 50/50 の固化体について、硬度分布及び衝撃強度分布の測定結果を表-16、表-17 に示す。固化体内各部位での硬度の差は小さく均一性が良く、かつ、スケールアップによる硬度の低下は少ない。

衝撃強度については、各部の平均値を見ると固化体下部がやや高い値を呈しているが、これは各部のバラッキの中に含まれており、固化体中における衝撃強度の分布はほぼ均一であると考えられる。



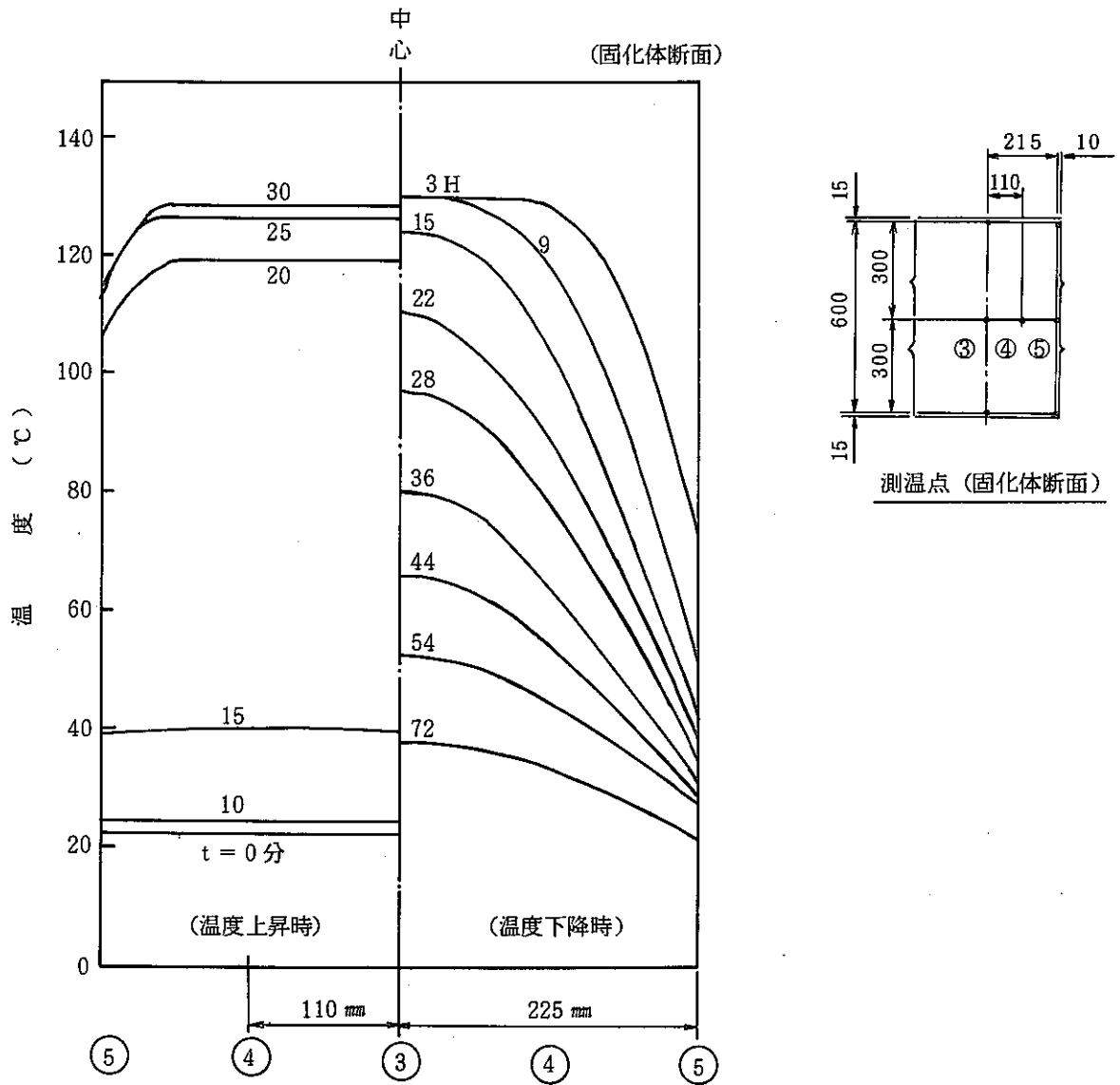


図-16 固化体内部の温度分布 (回収TBP溶液混合比 50/50)

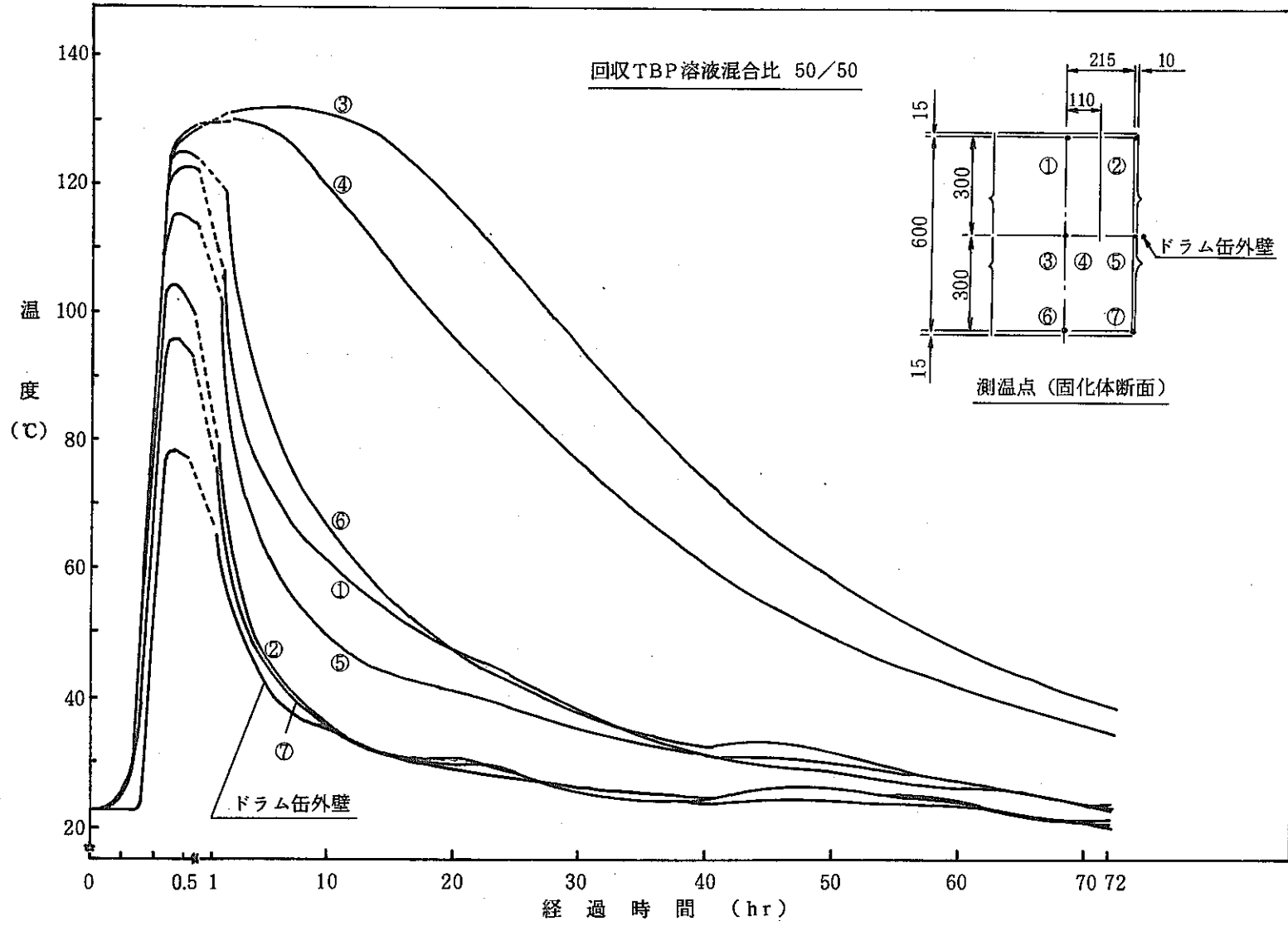
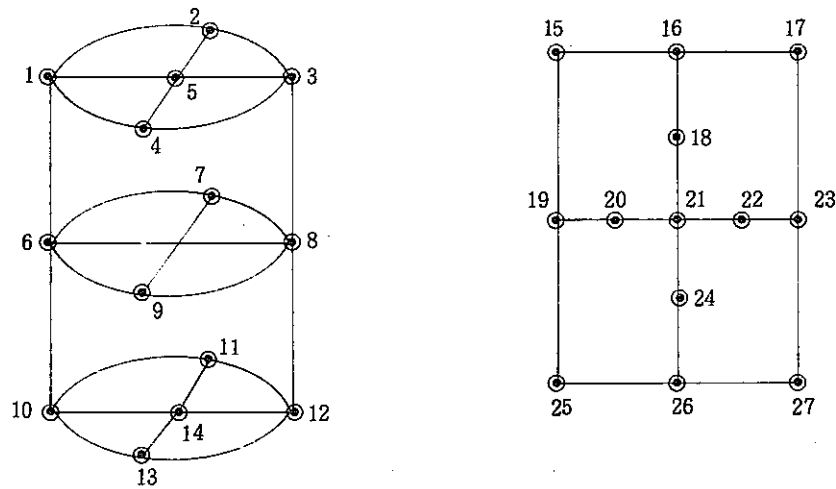


図-17 固化体各部温度の経時変化(回収TBP溶液混合比 50/50)

表-16 固化体の硬度分布測定値 (回収TBP溶液混合比 50/50)



測定点	硬 度 (H <sub>D</sub> )						測定点	硬 度 (H <sub>D</sub> )					
	1	2	3	4	5	平均		1	2	3	4	5	平均
1	52	52	53	54	52	53	15	52	51	54	51	53	52
2	48	51	47	51	49	49	16	54	53	55	53	54	54
3	49	51	50	48	52	50	17	55	55	55	53	55	55
4	50	50	51	53	53	51	18	50	53	49	49	47	50
5	52	49	52	53	50	51	19	55	53	52	52	52	53
6	53	54	57	55	57	55	20	51	53	53	52	53	52
7	54	56	57	55	56	56	21	51	52	52	53	51	52
8	55	56	57	55	55	56	22	51	50	49	51	53	51
9	56	57	55	54	56	56	23	54	54	54	53	52	53
10	52	54	52	54	53	53	24	52	52	52	52	52	52
11	51	54	51	55	48	52	25	52	53	56	54	55	54
12	55	52	55	53	53	54	26	53	52	54	53	54	53
13	48	54	51	54	55	52	27	52	53	55	53	51	53
14	63	62	65	67	62	64	X						

表-17 100ℓ固化体各部のアイゾット衝撃値

(単位  $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )

100ℓ固化体からの切出し部位	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	平均
上部	0.835	0.945	0.835	0.732	0.837
中央部	0.835	0.945	0.732	0.732	0.811
下部	1.055	0.945	1.055	0.732	0.947
				全平均	0.865

## ⑤ 重合度：残留スチレン濃度

回収TBP液含有率に依らず、固化体各部において残留スチレン濃度は、0.03%以下であった。この値は、検出限界値にほぼ等しい値であり、極めて低い濃度である。したがって、固化体はほぼ完全な重合度をもつものと考えられる。

## ⑥ 示差熱分析

200℃付近および260℃付近にそれぞれn-ドデカンおよびTBPの蒸発によると考えられるピークが見られ350℃付近で固化体の燃焼によるピークが見られる。

したがって、固化体の燃焼点は350℃と高温であり、n-ドデカンの蒸発が開始される200℃程度までは固化体の健全性は維持できる。

## ⑦ 操作性

- i) 本処方は、常温固化法であり、外部加熱を必要としないため、装置および運転が簡素化される。
- ii) 回収TBPと樹脂系の混合状態は、極めて良好である。これは、不飽和ポリエステル樹脂の粘性が低く、また、回収TBP溶液との優れた相溶性を有した液-液混合タイプであることによると考えられる。
- iii) 攪拌羽根の汚れは、攪拌羽根引上げ時に付着するTBP/樹脂系混合物の量が微量であるため少なく、かつ、回収TBP溶液による洗浄も容易である。

## 3-3-4 評価

## (1) 固化体の物性

本固化処理法は、不飽和ポリエステル樹脂に開始剤、促進剤、助剤を添加することにより、重合硬化反応が均一かつほぼ完全に進行し、これにより形成される網目構造により、均一性およ

び機械的強度が優れ、発泡、チャンネリングのない固化体が得られる。

(2) プロセスの操作性

本固化処理法に於いて使用される試薬類は全て液体で回収TBP溶液との相溶性がよく、したがって攪拌が容易であり、かつ、攪拌羽根の洗浄も容易である。又、試薬投入開始から、攪拌終了までの所要時間が数分～十数分と短かく、固化処理能力が高い。

(3) プロセスの安全性

本固化処理法で使用する固化用試薬類の安全性に関し表-18に、又、試薬類の貯蔵量と消防法との関係を表-19に示す。特に、本固化処理法で使用する不飽和ポリエステル樹脂は、架橋剤であるスチレンモノマーに溶解させているため、その引火点が約32℃と非常に低く、又、重合硬化反応には、開始剤として有機過酸化物の使用が不可欠である。したがって、その安全対策には、十分な配慮が必要である。

本施設に追加導入する場合、既設PVC固化処理時の安全対策の全面的な見直しが必要である。

(4) 既設設備への影響

廃溶媒処理技術開発施設へ本固化処理法を追加導入する場合、図-18に示す様なフローとなり、既設PVC充填攪拌機は兼用できるが、次の様な設備を新たに追加することが必要となる。

- 固化剤冷却用ブライン設備
- 固化時発生するスチレンのオフガス系へのN<sub>2</sub>パージラインと活性炭吸着除去設備
- 試薬調整室内に固化剤タンク（約500ℓ）とポンプさらに開始剤、促進剤投入用ポット
- 1～2階床貫通スリーブ（約13本）

この様に追加設備も多く、既設設備にかなり影響を与えるが一応既設PVC固化工程とは共存しうる。ただし、十分な検討が必要である。

表-18 固化用試薬類の安全性

薬剤の種類	品名	性状	関係法規	規制項目	安全対策
固化剤	不飽和ポリエステル樹脂	<ul style="list-style-type: none"> <li>引火点 32.2℃*</li> <li>発火点 490℃*</li> <li>爆発限界 上限 6.1vol%*</li> <li>下限 1.1vol%*</li> </ul> *希釈剤スチレン支配と考えた。 <参考> ・薬事法上、毒物、劇物のいずれにも指定されていない。 ・スチレン単量体の急性経口毒性は、LD <sub>50</sub> =4920 mg/kg (ラット)である。	<ul style="list-style-type: none"> <li>消防法 第四類 第二石油類</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>指定数量</li> <li>貯蔵所、取扱所設備</li> </ul>	法令に対する対処 <ul style="list-style-type: none"> <li>換気装置の設備</li> <li>電気機器の防爆構造</li> <li>消火設備の設置</li> </ul> その他の対処 <ul style="list-style-type: none"> <li>貯蔵設備の冷却</li> </ul>
			<ul style="list-style-type: none"> <li>労働安全衛生法有機溶剤中毒予防規則 第二種有機溶剤</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>日本産業衛生学会による許容濃度</li> <li>50ppm (1日8時間作業を行う場所の環境濃度)</li> </ul>	法令に対する対処 <ul style="list-style-type: none"> <li>換気装置の設置</li> </ul> その他の対処 <ul style="list-style-type: none"> <li>発生装置と作業場所を区分</li> <li>漏洩検知システムの設置</li> </ul>
促進剤	ナフテン酸コバルト	<ul style="list-style-type: none"> <li>油状の液体</li> <li>粘度 20~50 cp</li> <li>引火点 45℃以上</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>消防法 第四類 第二石油類</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>指定数量</li> <li>貯蔵所、取扱所設備</li> </ul>	法令に対する対処 <ul style="list-style-type: none"> <li>換気装置の設置</li> <li>電気機器の防爆構造</li> <li>消火設備の設置</li> </ul>
開始剤	メチルエチルケトンパーオキシド	<ul style="list-style-type: none"> <li>粘度 20~50 cp</li> <li>比重 1.16</li> <li>引火点 80~90℃</li> <li>発火点 360℃以上</li> <li>落錠感度 100 cm以上</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>消防法 第一類 過酸化物</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>指定数量</li> <li>貯蔵所、取扱所設備</li> </ul>	法令に対する対処 <ul style="list-style-type: none"> <li>換気装置の設置</li> <li>電気機器の防爆構造</li> <li>消火設備の設置</li> </ul> その他の対処 <ul style="list-style-type: none"> <li>冷暗所保管</li> <li>取扱い数量の細分化</li> <li>運搬方法、運搬容器の工夫</li> </ul>
禁止剤	ターシャリーブチルカテコール	<ul style="list-style-type: none"> <li>スチレンに溶解した状態で使用</li> <li>粘度 1 cp</li> <li>比重 0.90</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>消防法 固化剤に準じる</li> </ul>	固化剤に準じる	固化剤に準じる

表-19 固化薬品の貯蔵量と消防法の関係

用途	対象物 化学形態	消 防 法		タンク大 貯 蔵 量
		危険物分類	指定数量 (小量危険物)	
固化剤	不飽和ポリエステル のスチレン溶液	第4類第2石油類	500ℓ (100ℓ)	15 m <sup>3</sup>
開始剤	メチルエチルケトン パーオキシドのシブ チルфтаレート溶液	第1類過酸化物	50kg (10kg)	0.35 m <sup>3</sup> (400kg)
促進剤	ナフテン酸コバルト の鉱物油溶液	第4類第2石油類	500ℓ (100ℓ)	0.15 m <sup>3</sup>
禁止剤	ターシャリーブチル カテコールのスチレン 溶液	第4類第2石油類	500ℓ (100ℓ)	0.15 m <sup>3</sup>

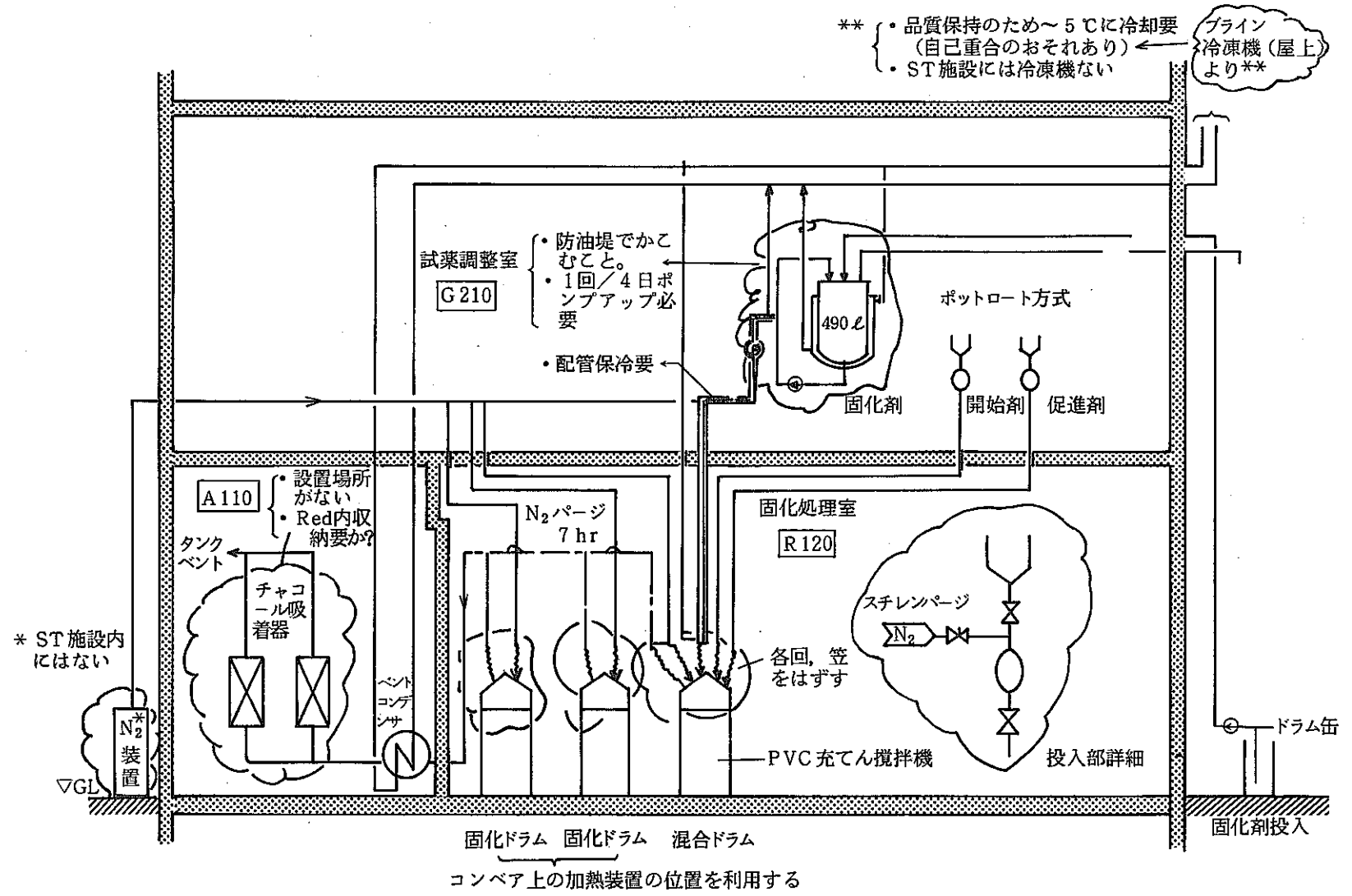


図-18 不飽和ポリエステル固化試験装置のフローシート

#### 4. 総 合 評 価

各固化処理法の比較を表-20に示す。

即ち、

① 改質PVC、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂による固化処理法は、重合反応により、網目構造が形成され、TBPが固化体内に捕捉されるため、単なる樹脂の溶融により固化されるPVC固化処理法に比して、より優れた機械的強度等の物性および均一性をもった固化体が得られる。

② 改質PVCによる固化処理法は、PVCペーストを使用するため、廃溶媒処理技術開発施設内では、粉体等の添加剤を使用せず、あらかじめドラム缶に充填済みのペーストに回収TBPを投入攪拌するので、操作が簡単であり、粉体取扱いのわずらわしさが無い。又、PVCペーストの投入攪拌時に重合開始剤である過酸化物を追加投入するとエポキシ固化体の物性に、ほぼ近い優れた固化体が出る。

回収TBP溶液に含まれている水による発泡チャンネリング現象は、PVCペーストに予め含有されている酸化カルシウムによって防止できる。

しかし、改質PVCは、105～120℃程度の外部加熱を必要とし、加熱不足、保温不足の場合に固化体の機械的強度や均一性等が低下する。特に、過酸化物を使用しない場合は、さらに十分に外部加熱を行う必要がある。

③ エポキシ樹脂と不飽和ポリエステル樹脂による固化処理法では、外部加熱を必要としないで硬化反応が進行し、改質PVC固化処理法に比して、さらに均一性の良い固化体を得られる。

④ 不飽和ポリエステル樹脂による固化体は硬度、圧縮強度の面で改質PVC、エポキシ樹脂より優れている。又、使用する試薬類が全て低粘性の液体であり、回収TBP溶液との相溶性が良いため、混合および攪拌羽根の洗浄が容易である。しかし、スチレンのような、低引火性物質および過酸化物の使用が不可欠のため、これらの取扱時の安全対策には、十分な配慮が必要である。又、本施設に不飽和ポリエステル樹脂による固化処理法の装置を追加設置する場合、3-3-4(4)で述べた様に追加すべき装置の量も多く、既設設備へかなり大きな影響が生じてしまう。

⑤ エポキシ樹脂による固化体は、硬度・圧縮強度の面で、不飽和ポリエステル樹脂に比してやや劣るが、低引火性物質、過酸化物を使用しておらず、又、硬化剤添加量の制限により固化時の固化体温度上昇を厳しくコントロールするので固化プロセスの安全性が高い。

本施設に追加設置する場合3-2-5(4)で述べた様に、追加すべき物量も少なく、既設にほと



んど影響を与えず完全にPVC固化処理工程と共存しうる。

以上の結果を総合評価し、

- (1) 改質PVC固化法は、未だ開発途上の技術であるが、PVC固化法の改良型でもあり、既設設備をほとんどいじらず試験ができる方法である。現在までのデータでは、他の固化法と優劣を正確に比較するには若干データ不足と考える。

特に重合開始剤を使用しなくても、120℃以上で長時間加熱することにより、PVC固化法に比して固化体物性の向上も期待しうるので、早期に本施設での加熱温度、加熱時間をふった試験の実施が望れる。

- (2) エポキシ固化法はPVCによる固化法より、固化技術および固化体物性が優れ、かつ不飽和ポリエステル固化法より安全性が高く、既設設備への悪影響が少なく、追加物量が少ない。

そこで新しい固化法の開発は、エポキシ固化法にしばって開発を進めることとした。

本施設に追加設置するエポキシ固化試験装置工事に関する詳細設計を昭和58年度に実施し、現在国の安全審査申請を行なうとともに工事契約手続中である。工事は、59年度末に現地工事を実施し60年度上期にコールド試験終了の予定である。

- (3) なお、改質PVC法の本格実施に関しては次の様にすべきと考える。

重合開始剤の使用により、固化体物性を大巾に向上しうる。廃溶媒処理技術開発施設の試薬調整室内に重合開始剤の保管庫設置しうれば、操作上は便利だが、試薬調整室内にはエポキシ樹脂、硬化剤用のタンク類を設置するので、少量危険物の取扱数量上の制限もあり難しい。そこで、本施設の適切な場所や他施設に保管庫を設け、バッチ毎、使用量の重合開始剤を持運ぶ方式とすれば、上記制限の規制は受けなくてすむ。しかしながら、重合開始剤使用の処方の実施に関し、国の安全審査が必要となるかもしれない。

まず、総合作動試験で十分な試験を行ない、その後本格的に実施すべきかどうか再評価し、あわせて許認可上の対応等の見通しを明確にすべきである。

- (4) 回収TBP溶液中のドデカン量が倍以上に増加すると、固化剤との混合溶液の粘度が下がると共に、固化体硬度も低下してゆくの、固化処方の見直しが必要となるだろう。改質PVC固化法の場合、PVCペースト中に含まれる減粘剤を削減するとともに、残留ドデカン吸収用ノソレックスの添加量を増加した固化処方に改善する必要がある。この場合、PVCペースト製造メーカーの技術指導を受けながら、PNC自体も力を入れた開発の必要がある。

エポキシ固化法の場合、ドデカン量の増加にともない、固化体からドデカンのブリードする傾向が強まるので、ドデカンに親和性のあるエポキシ樹脂に銘柄を変える必要がある。この場合、エポキシ固化法開発の実績を有するメーカーに委託し研究開発を継続実施すべきである。

- (5) エポキシ固化法では、エポキシ樹脂に添加剤として粉末状のPVCとタルクを加え、固化体の物性を改良しているが、なお粉末と樹脂とをブレンドし、ペースト状に変更すれば、固化処理時の操作性を向上させうると考えられる。

又、エポキシ固化法では現状では100ℓサイズの試験にとどまるが、200ℓサイズへのスケールアップはそれほど難しくないと考えられる。しかしながら、本施設内で実施する場合、150ℓサイズまでなら、ドラム搬送設備（コンベア類）を若干改造することにより実施しうる。実際に、100ℓから150ℓにスケールアップするには、本施設の運転に伴ない回収されるTBPの実績データが出て、TBPの放射能濃度が設計値より低く、固化体搬出時に輸送キャスクが不要となることが担保されなければならない。筆者としては、TBPの固化処理量が1.5倍に向上するので、将来150ℓサイズへのスケールアップを期待したい。

表-20 各 固 化 処 理 方 式 の 比 較 (1)

	PVC 固 化 処 理	改 質 PVC 固 化 処 理																																											
1. 固化の原理	外部加熱により、PVC粉末にTBPを膨潤ゲル化させたもので、物理的現象に止まる固化状態。	PVC粉末にアクリル酸エステルを加えることにより、PVCとアクリル酸エステルのグラフト重合反応およびアクリル酸エステル自体の重合反応により、形成する三次元網目構造中にTBPを捕捉した固化状態。																																											
2. 反応の特徴	外部強制加熱により固化させる。	PVC粉末にアクリル酸エステルおよび必要に応じ開始剤等を混合し、外部強制加熱させることにより、反応が進行し固化する。																																											
3. 固化体の均質性	外部加熱により固化させるが、PVCの熱伝導率が低いいため、100ℓサイズの固化体では、固化体内部まで温度が上りにくく、したがって、外壁面付近は硬くなるが内部が軟らかい不均一固化体となる。回収TBP溶液中の飽和水分により、加熱温度を約100℃以上に上げると発泡、チャンネルリングを起こす。	反応は、固化体内部まで進行し、PVC固化体に比して、均質性は増すが、外部からの加熱も不可欠である。保温不足や、加熱不足の部分が有れば、不均質性を誘引する。回収TBP中の飽和水は、吸湿剤の水和反応により除去されるので発泡、チャンネルリング現象は防止される。																																											
4. 固化体物性	TBP溶液混合比 60/40の固化体；充分加熱固化した100mlサイズ固化体の物性を引用。 TBP溶液混合比 50/50の固化体；100ℓサイズの固化体硬度を引用。 TBP溶液混合比； <u>50/50</u> <table border="0" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;"></td> <td style="width:10%; text-align:center;"><u>60/40</u></td> <td style="width:60%;"></td> </tr> <tr> <td>圧縮強度 (kg/cm<sup>2</sup>)</td> <td style="text-align:center;">8.2~8.3</td> <td>(JIS-K-7208)</td> </tr> <tr> <td>硬 度 (ショア-A)</td> <td style="text-align:center;">44</td> <td>(JIS-K-7215)</td> </tr> <tr> <td>衝撃強度 (kg・cm/cm)</td> <td style="text-align:center;">2.1</td> <td></td> </tr> <tr> <td>浸出率 (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>・日)</td> <td style="text-align:center;">1.8 × 10<sup>-3</sup></td> <td>(90日後)</td> </tr> <tr> <td>発火温度 (°C)</td> <td style="text-align:center;">465</td> <td></td> </tr> </table>		<u>60/40</u>		圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	8.2~8.3	(JIS-K-7208)	硬 度 (ショア-A)	44	(JIS-K-7215)	衝撃強度 (kg・cm/cm)	2.1		浸出率 (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ・日)	1.8 × 10 <sup>-3</sup>	(90日後)	発火温度 (°C)	465		100ℓサイズ固化体  TBP溶液混合比； <u>50/50</u> <u>55/45</u> <u>60/40</u> <table border="0" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;"></td> <td style="width:10%; text-align:center;">—</td> <td style="width:10%; text-align:center;">35</td> <td style="width:10%;"></td> <td style="width:10%; text-align:center;">—</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>(JIS-K-7208)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align:center;">40</td> <td style="text-align:center;">62</td> <td></td> <td style="text-align:center;">45</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align:center;">破壊せず</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align:center;">—</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>		—	35		—			(JIS-K-7208)				40	62		45			破壊せず					—		
	<u>60/40</u>																																												
圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	8.2~8.3	(JIS-K-7208)																																											
硬 度 (ショア-A)	44	(JIS-K-7215)																																											
衝撃強度 (kg・cm/cm)	2.1																																												
浸出率 (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ・日)	1.8 × 10 <sup>-3</sup>	(90日後)																																											
発火温度 (°C)	465																																												
	—	35		—																																									
		(JIS-K-7208)																																											
	40	62		45																																									
		破壊せず																																											
		—																																											
5. 操作性	① 粉末を取扱うため、粉じん対策および配管類の詰り防止対策が必要である。 ② 加熱および保温に十分な配慮が必要である。 ③ 加熱に長時間を要し、処理能力が低い。	① PVC/アクリル酸エステル系組成物をペーストとして受入れるため、粉末の取扱いがなくなり操作が簡単である。 ② 加熱および保温に配慮が必要である。 ③ 攪拌羽根へのTBP/樹脂系の付着量は少なく、又、TBP溶液での洗浄が容易である。																																											
6. 安全性	① 低引火性物質、過酸化物を使用していないため、安全性が高い。	① 過酸化物を使用する場合は、その安全対策に十分配慮が必要である。																																											
7. 既設設備へ追加設置する場合の影響		追加物量もほとんどないので既設への影響はなく、PVC固化処理工程と共存し得る。但し、加熱温度の変更や過酸化物使用の場合は、安全審査が必要と考える。																																											
8. 総合評価	PVCの分解、発泡、温度むらによる物性の不均一性という難しい問題があり、現状物性の改善は極めて困難である。	PVC固化処理法に比し、物性は改善されているがまだ開発途上にあるため、本施設固化処理工程に採用し、技術開発をすすめる。																																											

表-20 各固化処理方式の比較 (2)

	エポキシ固化処理	不飽和ポリエステル樹脂固化処理																																																						
1. 固化の原理	エポキシ樹脂と硬化剤が付加反応により形成する三次元網目構造中にTBPを捕捉した固化状態。	不飽和ポリエステルとスチレンの架橋反応により形成する三次元網目構造中にTBPを捕捉した固化状態。																																																						
2. 反応の特徴	エポキシ樹脂と硬化剤を混合すると常温下で発熱しながら自動的に付加反応が進行し固化する。外部加熱不要。	不飽和ポリエステル樹脂と開始剤、促進剤等を混合すると、常温下で発熱しながら自動的に重合反応が進行し固化する。外部加熱不要。																																																						
3. 固化体の均質性	自己発熱により、中心部から外表面に向かって固化が進行する。このため、中心部まで物性の均一な固化体を得られる。	自己発熱により、各部位で反応が均一でかつ、ほぼ完全に重合反応が行われるため、物性の均一な固化体を得られる。																																																						
4. 固化体物性	<p>100 ℓサイズ固化体</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>TBP 溶液混合比</th> <th>50/50</th> <th>55/45</th> <th>60/40</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>圧縮強度 (kg/cm<sup>2</sup>)</td> <td>62</td> <td>41</td> <td>20</td> <td>(JIS-K-7208)</td> </tr> <tr> <td>硬 度 (ショア-A or D)</td> <td>(ショア-A) 78</td> <td>70</td> <td>61</td> <td>(JIS-K-7215)</td> </tr> <tr> <td>衝撃強度 (kg・cm/cm)</td> <td>5.7</td> <td>3.1</td> <td>2.1</td> <td>(JIS-K-7110)</td> </tr> <tr> <td>浸出率 (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>・日)</td> <td></td> <td></td> <td>1.8×10<sup>-3</sup></td> <td>(90日後)</td> </tr> <tr> <td>発火温度 (°C)</td> <td></td> <td></td> <td>450</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	TBP 溶液混合比	50/50	55/45	60/40		圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	62	41	20	(JIS-K-7208)	硬 度 (ショア-A or D)	(ショア-A) 78	70	61	(JIS-K-7215)	衝撃強度 (kg・cm/cm)	5.7	3.1	2.1	(JIS-K-7110)	浸出率 (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ・日)			1.8×10 <sup>-3</sup>	(90日後)	発火温度 (°C)			450		<p>100 ℓサイズ固化体 (但し、圧縮強度、浸出率は200 ml固化体の物性)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>TBP 溶液混合比</th> <th>50/50</th> <th>60/40</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>圧縮強度 (kg/cm<sup>2</sup>)</td> <td>165</td> <td>76</td> <td>(JIS-K-7208)</td> </tr> <tr> <td>硬 度 (ショア-D)</td> <td>53</td> <td>38</td> <td>(JIS-K-7215)</td> </tr> <tr> <td>衝撃強度 (kg・cm/cm)</td> <td>0.865</td> <td></td> <td>(JIS-K-7110)</td> </tr> <tr> <td>浸出率 (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>・日)</td> <td>4.1×10<sup>-4</sup></td> <td></td> <td>(30日後)</td> </tr> <tr> <td>発火温度 (°C)</td> <td>350</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	TBP 溶液混合比	50/50	60/40		圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	165	76	(JIS-K-7208)	硬 度 (ショア-D)	53	38	(JIS-K-7215)	衝撃強度 (kg・cm/cm)	0.865		(JIS-K-7110)	浸出率 (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ・日)	4.1×10 <sup>-4</sup>		(30日後)	発火温度 (°C)	350		
TBP 溶液混合比	50/50	55/45	60/40																																																					
圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	62	41	20	(JIS-K-7208)																																																				
硬 度 (ショア-A or D)	(ショア-A) 78	70	61	(JIS-K-7215)																																																				
衝撃強度 (kg・cm/cm)	5.7	3.1	2.1	(JIS-K-7110)																																																				
浸出率 (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ・日)			1.8×10 <sup>-3</sup>	(90日後)																																																				
発火温度 (°C)			450																																																					
TBP 溶液混合比	50/50	60/40																																																						
圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	165	76	(JIS-K-7208)																																																					
硬 度 (ショア-D)	53	38	(JIS-K-7215)																																																					
衝撃強度 (kg・cm/cm)	0.865		(JIS-K-7110)																																																					
浸出率 (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ・日)	4.1×10 <sup>-4</sup>		(30日後)																																																					
発火温度 (°C)	350																																																							
5. 操作性	<ul style="list-style-type: none"> <li>① 攪拌所要時間が短かく処理能力が優れている。</li> <li>② 攪拌羽根の洗浄が容易である。</li> <li>③ 一部粉体を取扱うため、粉じん対策が必要である。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① 取扱う試薬類が全て液体で相溶性が良いため、混合が容易で操作性も良い。短時間で固化が終了し、処理能力に優れている。</li> <li>② 攪拌羽根の洗浄が容易である。</li> </ul>																																																						
6. 安全性	<ul style="list-style-type: none"> <li>① 低引火性物質、過酸化物を使用しないため、安全性が高い。</li> </ul> <p>又、硬化剤添加量の制限により、固化時の固化体内部温度の上昇を厳しくコントロールし得る。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① 低引火性物質である不飽和ポリエステル樹脂 (引火点約32°C) および過酸化物を使用するため、厳重な使用管理および設備上の安全対策が必要である。</li> </ul>																																																						
7. 既設設備へ追加設置する場合の影響	追加物量も少なく、既設にほとんど影響を与えずに追加設置でき、完全にPVC固化処理工程と共存し得る。安全審査済みのPVC固化処理時の安全解析に対する波及効果は少ないと考えられる。	追加物量が多く、既設へかなり影響を与えるものの、一応PVC固化処理工程と共存し得る。但し、安全対策の全面見直しが必要でPVC固化処理工程への波及効果も十分考えられる。																																																						
8. 総合評価	本施設固化処理工程に採用し、更に、技術開発をすすめていく。	本施設固化処理工程には採用しない。																																																						

## 5. 結 語

回収TBP溶液のプラスチック固化技術開発は、原子力発電所等の雑固体廃棄物のプラスチック固化技術と比較し、難しい技術に属していた。PVC固化法に関してもさらに固化体物性の向上を計る改質PVC固化法に発展させることができたし、又、新しくエポキシ固化法の開発にも成功し、現在、エポキシ固化試験装置の本施設固化処理工程への追加設置工事を進めており、今後本施設ではPVC固化法、改質PVC固化法およびエポキシ固化法の実証試験を予定している。PVC固化法では早期にその限界が明らかになり改質PVC固化法に移行するものと考えている。当面改質PVC固化法とエポキシ固化法の両者に関し十分な実証試験を実施し、最も有望な固化法を選定する計画である。筆者としてはエポキシ固化法の方が最も有望な固化法となるであろうと期待している。

最終処分にふさわしい固化体物性という定義はこれらの試験データをもとに評価し決めていくことになるが、これらの方法以外にも最終処分にふさわしく優れた物性の固化体をめざした固化処方の開発が、今後忘れずに継続的に実施されることが望しいと考える。