

アスファルト固化体, プラスチック固化体の 健全性確認試験

1992年9月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 0-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)1992

アスファルト固化体,プラスチック固化体の 健全性確認試験

実施責任者 和地 勇*

筆者氏名 藤田 秀人* 村山 保美*

日野田正博** 芳中 一行*

要 旨

再処理施設から発生する低放射性廃液及び廃溶媒は、それぞれ、アスファルト固化処理、プラスチック固化処理され、貯蔵施設に貯蔵保管されている。貯蔵保管中のこれらの固化体及び固化体パッケージの健全性を確認するため、固化体の硬度、圧縮強度、針入度、含水率等の基本物性及び固化体パッケージの外観観察、材厚測定を実施し、固化処理時と貯蔵後の物性等を比較評価することにより変化のないことを確認した。

* 現在、環境施設部処理第一課

**現在 青森県むつ小川原開発室

Evaluation of Bituminized Product and Plastics Solidification Product

Isamu Wati*

Hideto Fujita* Yasumi Murayama*

Masahiro Hinoda** Kazuyuki Yoshinaka*

Abstract

Low-level radioactive liquid wastes generated in the PNC Tokai Reprocessing Plant are solidified in bitumen, and solvent wastes generated in the Plant are solidified in plastics. They have been stored in the storage facility. To make sure that the stored wastes and their packages are in good condition, we evaluated the fundamental characteristics, eg, hardness, compressive strength, penetration, water content for solidified wastes, and observation thickness for packages.

As a result, the characteristics of the stored wastes have not changed since they were solidified.

* Low Level Waste Conditioning Section Waste Plant Operation Division

** Mutu-Ogawara Development Bureau Aomori-Prefecture

目 次

1. まえがき	1
2. 試験の方法	2
2.1 固化体の概要	2
2.1.1 アスファルト固化体	2
2.1.2 プラスチック固化体	4
2.2 試 験	7
2.2.1 試験の概要	7
2.2.2 測定項目及び方法	7
2.2.3 試験結果	11
2.2.4 考 察	17
3. まとめ	19
4. あとがき	20
5. 参考文献	21

1. ま え が き

東海事業所再処理施設から発生する低放射性廃液はアスファルトと混合加熱することにより、アスファルト固化体として処理し、また、溶媒抽出工程から発生した廃溶媒及び廃希釈剤はTBPとドデカンに分離したのち、分離したTBPをエポキシ樹脂又はPVC樹脂と混合してプラスチック固化体として処理し、貯蔵施設に貯蔵保管している。

貯蔵保管し約8年を経過するこれらの固化体及びパッケージの健全性を確認するため、原子力施設等安全研究の一環として昭和61年度から平成2年度にかけて、固化処理時に採取した固化体の硬度、圧縮強度、針入度、含水率等の基本物性測定及び固化体パッケージ（200ℓドラム）の外観観察、鋼板厚さ測定を実施し、これを初期データとして、貯蔵保管している固化体及び固化体パッケージの基本物性等を確認し、比較評価を行った。

本報告書は、固化体の概要、固化体、固化体パッケージの物性測定試験及び試験結果の概要について記述したものである。

2. 試験の方法

2.1 固化体の概要

2.1.1 アスファルト固化体

アスファルト固化の対象廃液は、再処理施設にて発生した酸回収凝縮液、オフガス洗浄廃液、分析廃液、床排水等の低レベル廃液を再処理施設の廃棄物処理場などで蒸発処理した低レベル濃縮廃液である。

アスファルト固化処理施設では、上記の濃縮廃液を受入れたのち、約 3 m³を 1 バッチとして、廃液の pH を硝酸にて調整したのち、必要に応じて、Ba(OH)₂、K₄Fe(CN)₆、NiSO₄等を加えて Sr、Cs などの核種の不溶化処理を実施する。廃液の調整後、脱水混合機であるエクストルーダに供給し、廃液とアスファルトを加熱混合することにより廃液中の水分を蒸発脱水し、廃液中に含まれる塩 (NaNO₃、NaNO₂、Na₂CO₃、NaH₂PO₄、etc) 及び放射性物質をアスファルト中に均一に分散する。廃液中に含まれる塩及び放射性物質を含むアスファルトプロダクトは、エクストルーダから 200 ℓ ドラムに充填後、冷却されアスファルト固化体となる。

なお、アスファルト固化処理施設の工程概略図を図-1 に、アスファルト固化体の仕様を表-1 に示す。

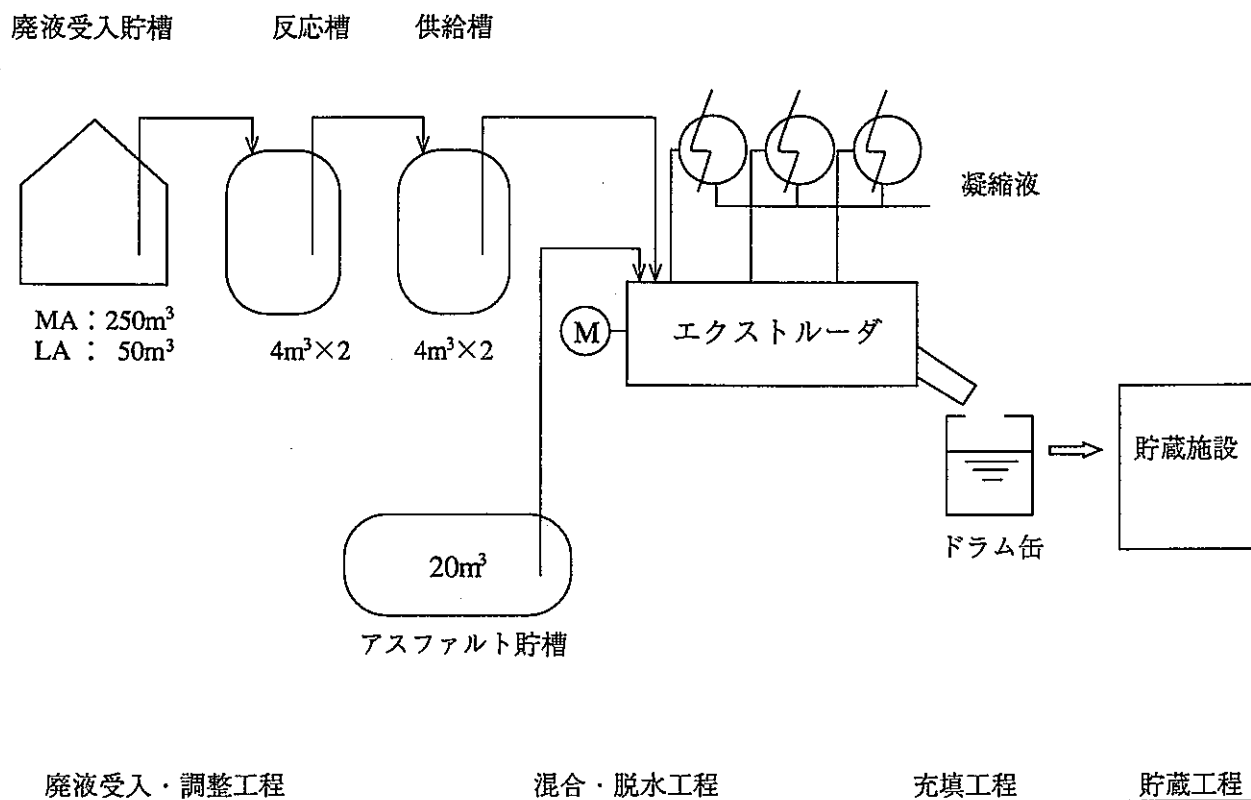


図-1 アスファルト固化処理施設 工程概略図

2.1.2 プラスチック固化体

プラスチック固化の対象廃液は、再処理施設にて発生した廃溶媒（TBPとドデカンの混合液）である。

再処理施設で発生した廃溶媒は、炭酸ナトリウム溶液にて洗浄された後、リン酸を添加して廃溶媒をドデカン相，付加体相（TBP+リン酸+水），リン酸相の3相に分離する。分離したドデカンはシリカゲルにより精製し，付加体相とリン酸相は水を添加することによってTBPとリン酸相に分離する。分離したTBPはPVC又は，エポキシ樹脂とし混合され固化する。

PVC固化の場合は，一定量のTBPにPVC及び添加剤を加え攪拌・混合し，約80℃に加熱して固化する。エポキシ固化の場合は，一定量のTBPにエポキシ樹脂，硬化剤及び添加剤を加え攪拌・混合し静置することにより固化する。

なお，廃溶媒処理技術開発施設の工程概略図を図-2に，プラスチック固化体の仕様を表-2に示す。

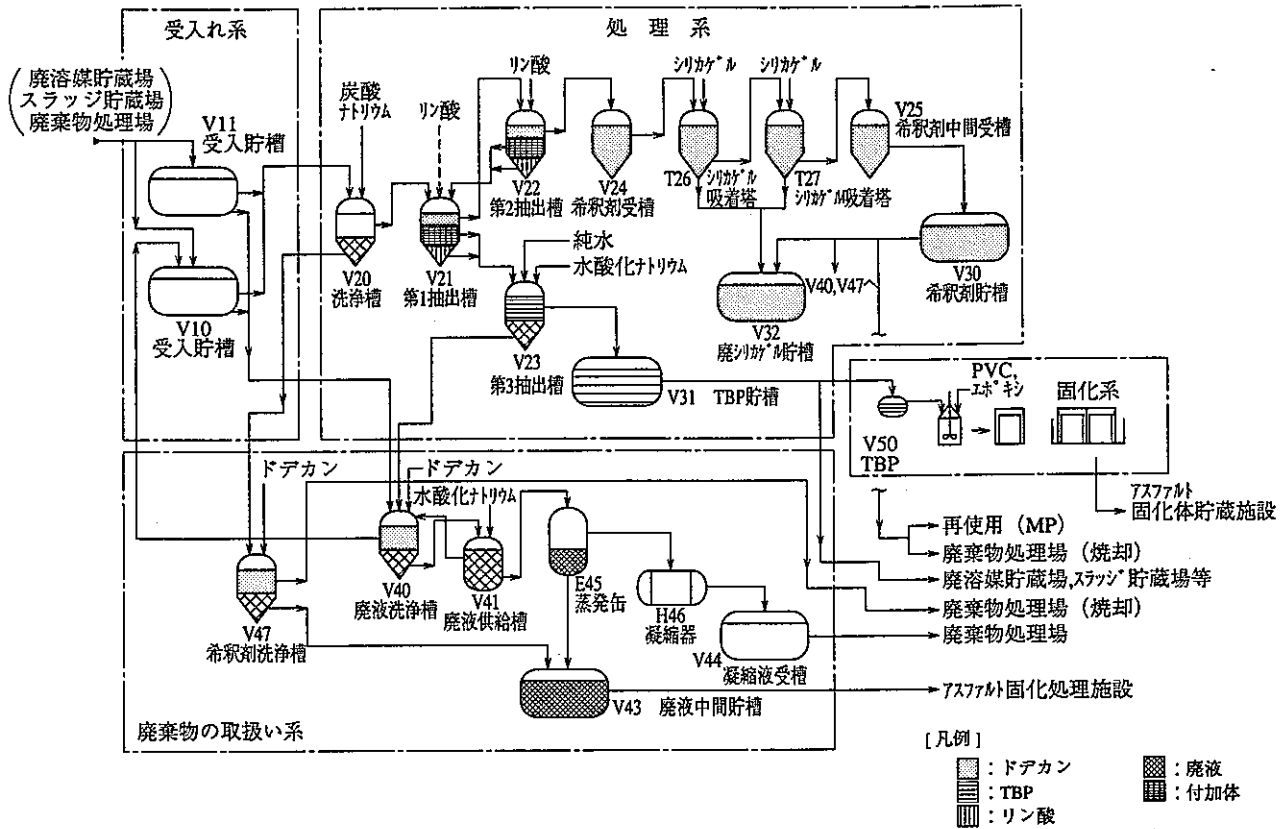


図-2 廃溶媒処理技術開発施設 工程概略図

表-1 アスファルト固化体の仕様

塩／アスファルト混合比〔wt%〕 (S/B)	40～50／60～50
使用アスファルト	昭和シェル(株)製 ADコンパウンド 組成：飽和分 22.8 wt% 芳香族成分 34.8 wt% レジン分 15.8 wt% アスファルテン分 26.8 wt% 物性値 軟化点 85±5 °C(JIS K 2207) 針入度 40±5 (JIS K 2207) 引火点 >260 °C(COC法) 伸度 > 3 (JIS K 2207) 比重 1.025 ± 0.025 (JIS K 2207)
塩組成 (処理対象廃液中の濃度)	NaNO ₃ 200 ～ 300 g/l NaNO ₂ 0 ～ 50 g/l Na ₂ CO ₃ 40 ～ 80 g/l NaH ₂ PO ₄ 0 ～ 50 g/l

表-2 プラスチック固化体の仕様

TBP／固化剤 (vol%)	40～60／60～40
エポキシ固化体 使用樹脂	エポキシ樹脂：三井石油化学工業(株)製 EPOMIC R140 引火点 380 °C, 粘度 13000 CPS 硬化剤：三井石油化学工業(株)製 EPOMIC R140 引火点 155 °C, 粘度 5500 CPS 添加剤：タルク(86wt%), 浅田製粉製(JA-13R) 塩ビ樹脂(14wt%) 日本ゼオン製 #400X110A
固化体組成	TBP : 55～65 ℓ エポキシ樹脂 : 19～20 ℓ 硬化剤 : 6～7 ℓ 添加剤 : 30～32 ℓ
PVC固化体 使用樹脂	PVC樹脂 日本ゼオン製 #43B 吸湿剤 酸化カルシウム 近江化学工業(株)製 弾性ポリマー ノーソレックス 仏国 Cdf Chimie 社製
固化体組成	TBP : 40～60 ℓ PVC樹脂 : 40～60 ℓ 硬化剤 : 5～7 ℓ 添加剤 : 1～2 kg

2.2 試験

2.2.1 試験の概要

長期貯蔵時における固化体の健全性を確認するには、固化処理した時点での固化体と貯蔵保管している固化体の物性などを測定・比較し、変化の有無を確認することが必要である。しかしながら、現在、貯蔵保管している固化体は、固化した時点での物性などは確認されてない。したがって、まず、固化処理時に固化体の物性などを確認して貯蔵保管している固化体の物性などと比較評価するための初期データとし、次いで、貯蔵保管していたサンプル固化体の物性測定を行い比較評価した。

アスファルト固化体には、廃液中に含まれる塩とアスファルトの混合率（以下「S/B」という）が異なるアスファルト固化体が存在し、プラスチック固化体には固化体製作時に添加するTBPと固化剤の配合割合（以下、配合比という）が異なるプラスチック固化体が存在する。固化した時点と貯蔵保管後の固化体の物性等を比較・評価するにあたり、これらの固化体のS/B又は配合比と固化体の基本物性との関係を整理した。

固化体の固化処理時の初期データとしては、アスファルト固化体については針入度、比重、含水率、核種濃度、熱特性、線量当量率、固化体容器（200ℓドラム）の鋼板厚さ（以下「材厚」と略記する）及び表面状態（塗装の変色、錆の発生等）とし、プラスチック固化体については比重、含水率、硬度、圧縮強度、核種濃度、熱特性とした。

また、固化体の経時変化を確認するためのデータとしては、アスファルト固化体の針入度、比重、含水率、核種濃度、熱特性、線量当量率、固化体容器のドラム材厚及び表面状態（塗装の変色、錆の発生等）とした。

2.2.2 測定項目及び方法

(1) 針入度

針入度は、アスファルトの性質を表す重要な物性の一つであり、アスファルト固化体の変形に対する抵抗性を表すもので、一定の荷重をかけた規格針が、一定の温度、一定の時間内に固化体中に貫入する深さを表したものであり、貫入深さ0.1mmが針入度=1となる。

測定は、JIS K 2207「石油アスファルト」に定める方法に準じて、針入度試験機（日本油脂試験機製 AN200PD）を用いて測定した。試験データは同一試料を6回測定し、その平均値を用いた。

(2) 硬 度

硬度はプラスチックの機械的強度を知るための一つの目安として確認しており、固化体の硬さを表す。また、「核燃料物質等の埋設に関する措置等に係わる技術的細目を定める告示」第4条において、不飽和ポリエステル樹脂の固化体ではあるが、JIS K 7215に定める方法により測定した値が25以上あることと定められており、これに準拠して確認している主要な物性の一つである。

測定方法は、試料の両面（表面部と内部）をJIS K 7215「プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法」に準じてデュロメータ・タイプA（ショアA硬度計）にて測定した。試験データは同一試料を5回測定し、その平均値を用いた。

(3) 圧縮強度

圧縮強度は硬度と同様にプラスチックの機械的強度を知るための一つの目安として確認しており、また、海外の廃棄物の処分等に係わる基準⁽¹⁾にも定められている主要な物性の一つである。

測定方法は、12mmφ×30mmHに整形した試料を用いてJIS B 7733「圧縮試験機」に定める試験機にて1回測定した。

(4) 比 重

比重は、「核燃料物質等の工場又は事業所の外における廃棄に関する規則」に海洋投棄する廃棄物（セメント固化体であるが）の基準の一つとして定められている。また、固化体の膨潤などの変化を知るための一つの目安となる物性である。

測定方法は、15mm角程度に整形した試料を用いて、JIS Z 8807「固体比重測定方法」に定める方法に準じて比重測定装置（島津製作所製 BB330H）を用いて測定した。試験データは同一試料を3回測定し、その平均値を用いた。

(5) 含水率

固化体中に含まれる水分は、固化処理時における運転管理の妥当性を知るための一つの目安となる値であり、また、一般的に固化体の浸出率に寄与することが言わ

れており、海外の廃棄物の処分等に係わる基準にも水分量が規制されている⁽¹⁾。

測定方法は、アスファルト固化体については固化体をパークロルエチレンに溶解し、溶解液中の水分を水分測定装置（平沼産業製：AQ-5 カールフィシャー法）を用いて測定した。プラスチック固化体については固化体を粉碎し水分測定装置（平沼産業製：AQ-5 カールフィシャー法）にて180℃まで加熱し水分を気化させて測定した。

試験データは同一試料を3回測定し、その平均値を用いた。

(6) 示差熱・熱重量分析

示差熱・熱重量は、固化体の物理的・化学的性質の温度依存性を知るために重要である。また、固化体の酸化・還元などの化学的変化の有無を知る上でも一つの目安となる。測定方法は、アスファルト固化体、プラスチック固化体とも5mg程度の試料を採取し示差熱・熱重量分析装置（島津製作所製TGA-40M, DTA-40M）を用いて測定した。測定は同一試料1回とし、空気雰囲気中で20℃/分の速度で昇温し、900℃まで加熱した。

(7) γ 核種分析

固化体中の γ 核種量は、固化体への放射線の寄与を知るための一つの目安となる。また、将来の処分に備え固化体中の γ 核種量を把握することは重要である。

測定方法は、アスファルト固化体については0.2g程度採取して試料を、プラスチック固化体については12mm ϕ ×30mmHに整形した試料を γ 核種分析装置（東芝製 IGC2020S純Ge検出器）を用いて直接測定した。測定は同一試料1回とし測定時間は5000秒とした。

(8) 表面線量当量率の測定

固化体の表面の線量当量率は、 γ 核種分析と同様に、固化体への放射線の寄与を知るための一つの目安となる。また、将来の処分に備え固化体表面の線量当量率を把握することは重要である。

測定方法は、アスファルト固化体（200 ℓ ドラム）表面の線量当量率を表面線量率計（東芝製 ガンマラジエーションモニタ 2521D）及び電離箱サーベイメータを用いて測定した。測定は、ドラムの高さ方向1点と円周方向90°間隔にて4点に

ついて実施し、試験データはその平均値を用いた。

(9) ドラム材厚測定

ドラム材厚は、固化体パッケージの健全性を知る上で重要な目安となる。

測定方法は、アスファルト固化体（200ℓドラム）の材厚をドラム材厚測定装置（東レ製KM40）を用いて測定した。測定は、ドラムの胴体部の高さ方向3点と円周方向45°間隔で8点及び天蓋と地板各1点について実施した。

2.2.3 試験結果

(1) アスファルト固化体の初期物性

固化処理時にサンプルを採取し、物性測定を行った結果、図-3～5に示すとおり、比重は1.3～1.4、針入度は15～29、含水率は0.1～0.7wt%の間に分布していた。

γ 核種分析の結果、固化体中に含まれる γ 核種の大部分はCs-137、Ru-106であり、その他、Co-60、Sb-125、Cs-134等が含まれていた。

示差熱・熱重量分析の結果は、示差熱測定については、280℃前後に小さな吸熱ピークが、また、400℃～600℃付近にかけて発熱ピークが見られた。特に450℃付近にはシャープな発熱ピークが検出された。また、750℃付近にも発熱ピークが観察された。

熱重量測定については、110℃付近から徐々に減量し、300℃付近から550℃付近にかけて急激な重量減少が確認された。

固化体の表面線量当量率を測定した結果では、比較的放射能レベルの高い廃液では3 mSv/hr、放射能レベルの低い固化体では 3×10^{-2} mSv/hr程度であった。

固化体を充填したドラム（JISH1601に定める200ℓドラム相当品）の材厚測定及び外観観察を行った結果、材厚はJ I Sの公称値1.60mm±0.17mmに対して測定値は1.54mm～1.68mmの範囲にあり、すべての測定値が公称値の範囲内に入っていた。1ドラムにおける最大と最小の差は最大で0.04mmであった。

また、外観観察した結果、蓋の周囲、輪帯及び底部の周囲に塗料の剥離や小さな傷が確認されたが、いずれの場合も鋼板の地肌の見えた箇所はなかった。

(2) プラスチック固化体の初期物性

アスファルト固化体と同様に固化処理時にサンプルを採取し、物性測定を行った結果、図-7～10に示すとおり比重は1.2～1.3、含水率は0.3～1.8wt%、硬度（シヨワA）は41～74、圧縮強度は12～50kg/cm²と幅広く分布していた。

γ 核種分析の結果は、固化体中の γ 核種の大部分はRu-106であり、その他、Sb-125、Cs-134、Co-60、Cs-137が僅かに検出された。

示差熱分析では、200℃までの間は発熱及び吸熱ピークは見られず、200℃より発熱反応が始まり400℃から600℃にかけて発熱ピークがあり、650℃付近で発熱は終

了していた。熱重量測定結果は、全固化体とも常温より徐々に減量し、150°C付近より減量が激しくなり、200°Cまで続く。その後600°Cまでゆるやかな減量が続き、600°Cで減量はほぼ終了していた。

(3) 貯蔵固化体

貯蔵保管中の固化体の物性変化を確認するため、主として処理施設の運転開始当初に採取保管していたアスファルト固化体のサンプルの物性測定を行った。

その結果、針入度、比重、含水率の基本物性は針入度13~21、比重1.18~1.37、含水率0.5~1.1wt%に分布していた。

核種分析の結果は、Cs-137、Sb-125、Cs-134、Co-60、Ru-106 が検出され、Ru-106は放射能濃度の低い固化体では検出限界以下であった。

示差熱・熱重量分析結果についても、初期データと同様に、示差熱分析については280°Cに吸熱ピークが、400~600°C、750°Cにそれぞれ発熱ピークが観察され、熱重量測定については、110°C付近から徐々に減量し、300°C付近から550°C付近にかけて急激な重量減少が確認された。

貯蔵施設に7~8年貯蔵保管している固化体パッケージ（ドラム）の外観観察、ドラムの材厚測定を実施した結果、ドラム表面に若干の錆の発生が認められたが、ドラム材厚は、1.54~1.62mmであった。

また、固化体表面の線量当量率を測定した結果、比較的線量当量率の高い固化体で7~10mSv/hrであった。

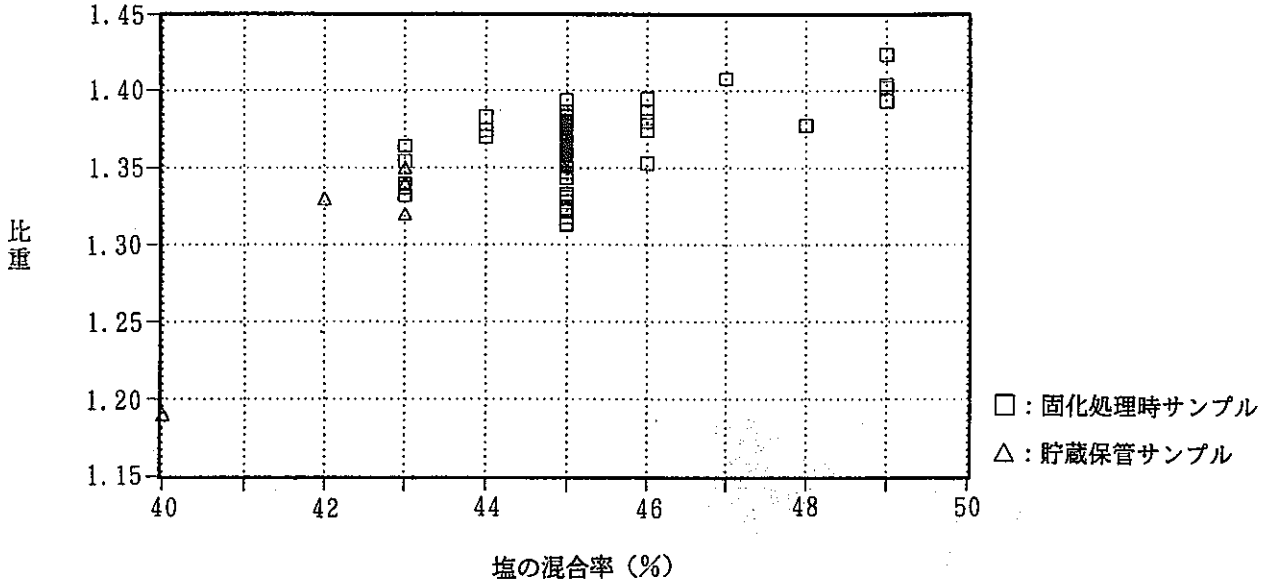


図-3 アスファルト固化体の比重と塩の混合率の関係

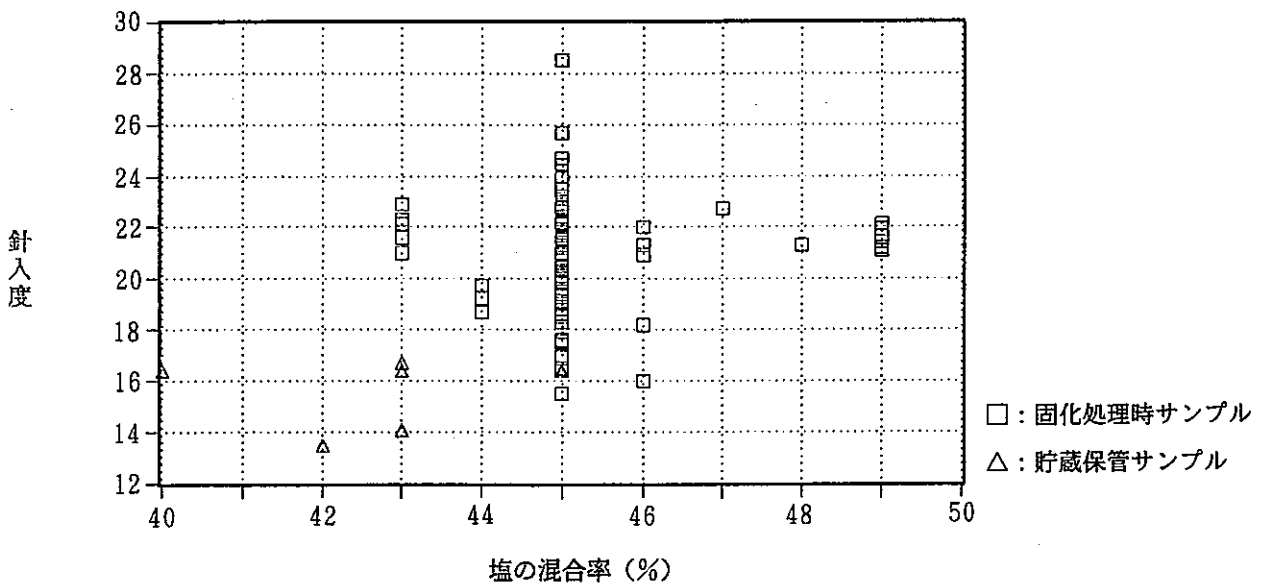


図-4 アスファルト固化体の針入度と塩の混合率の関係

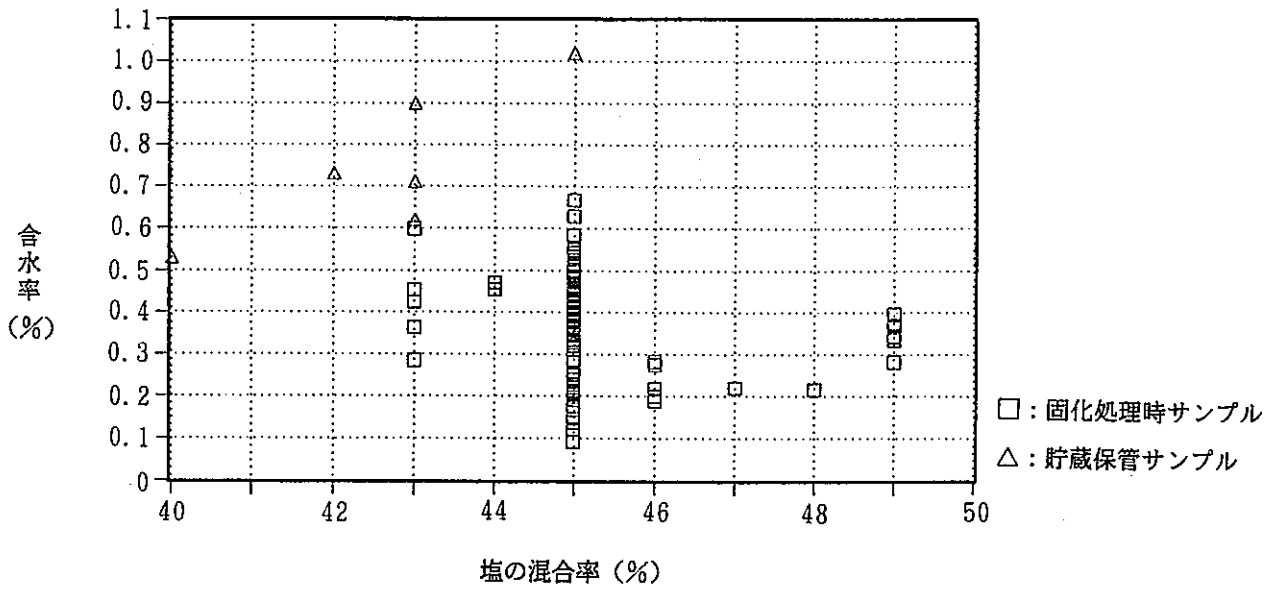


図-5 アスファルト固化体の含水率と塩の混合率の関係

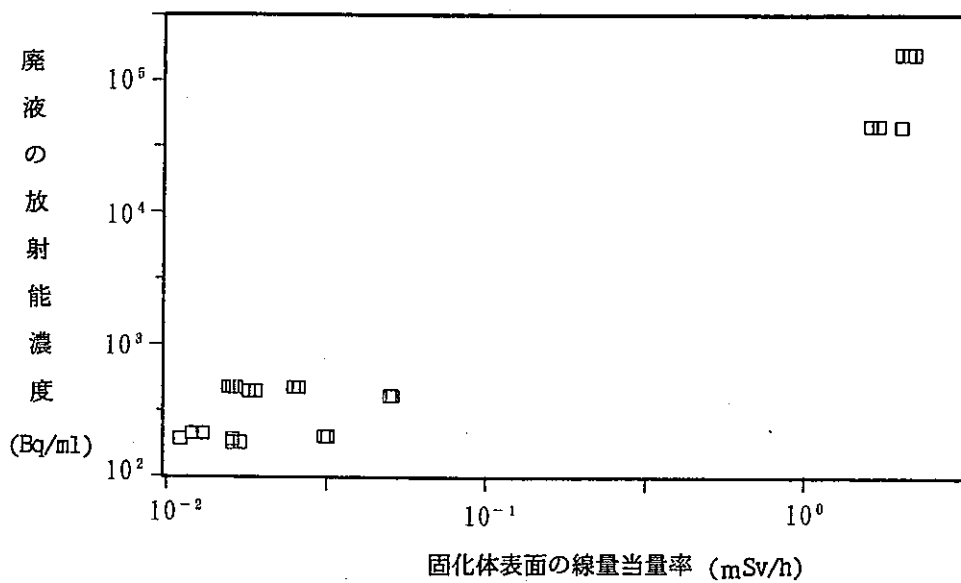


図-6 廃液の放射能濃度とアスファルト固化体表面の線量当量率との関係

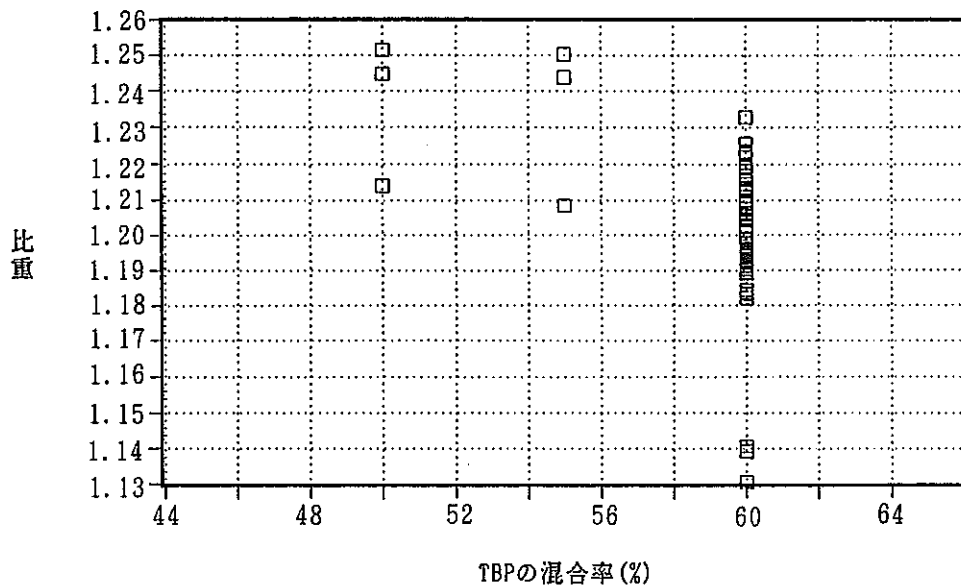


図-7 プラスチック固化体の比重とTBPの混合率の関係

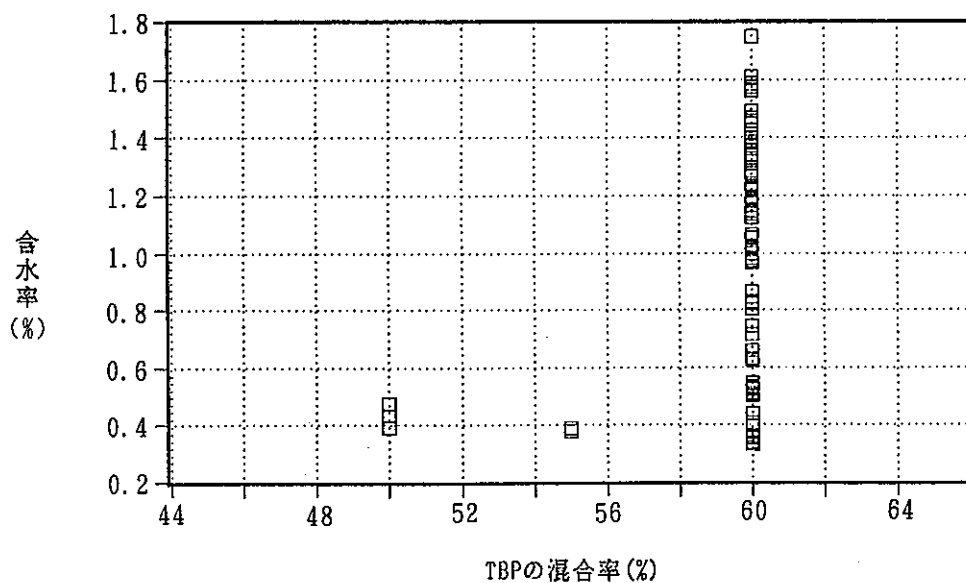


図-8 プラスチック固化体の含水率とTBPの混合率の関係

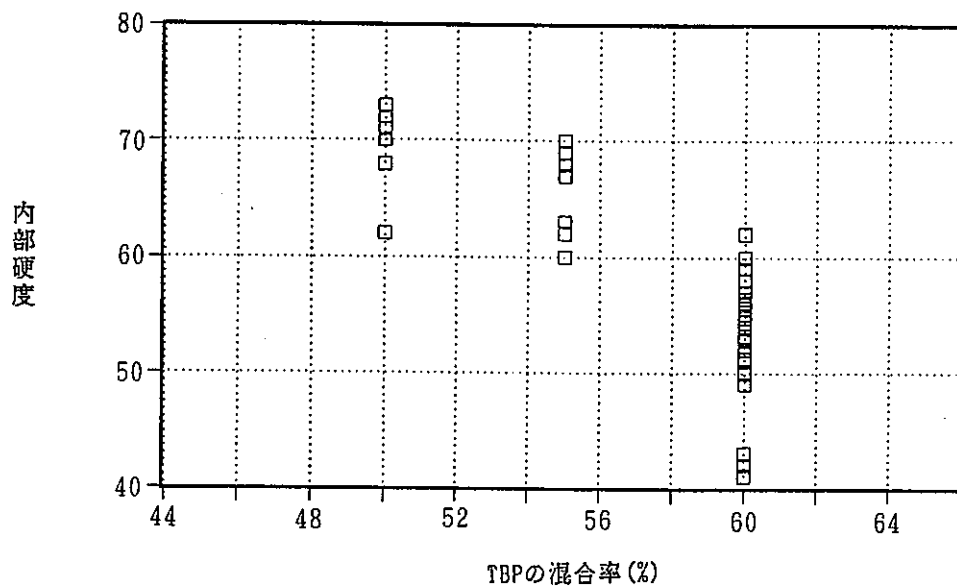


図-9 プラスチック固化体の内部硬度とTBPの混合率の関係

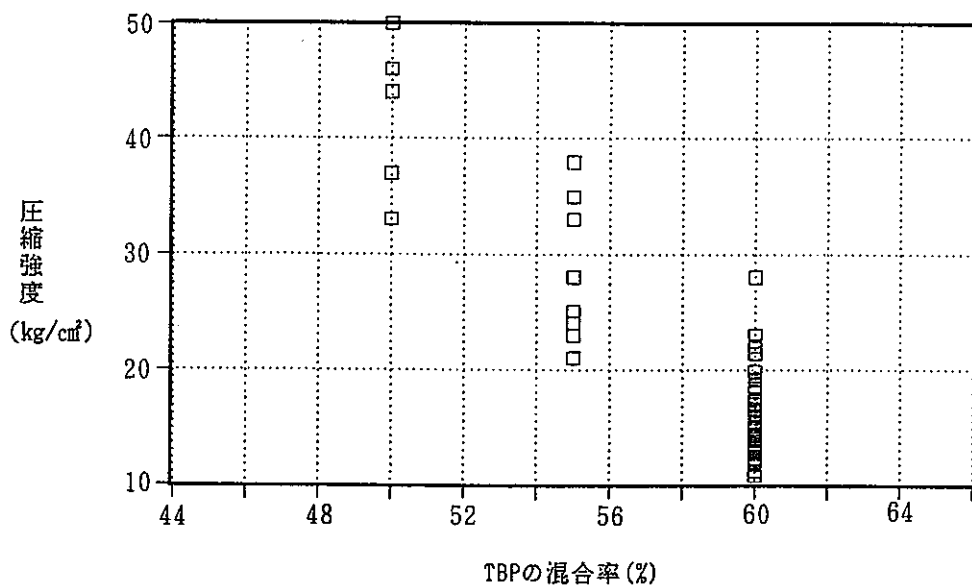


図-10 プラスチック固化体の圧縮強度とTBPの混合率の関係

2.2.4 考 察

(1) アスファルト固化体の初期物性

図-3～5に示すとおり、比重は塩の混合率の増加に伴って大きくなる傾向にあるが、針入度及び含水率は塩の混合率や組成に相関は見られなかった。

γ 核種については、 γ 核種分析の結果と固化処理の実績から、処理対象廃液中に含まれる γ 核種の大部分が固化体中に移行していると思われる。

示差熱分析の結果については、280℃前後の吸熱ピークは、硝酸ナトリウム及び亜硝酸ナトリウムの溶融と考えられ、400℃～600℃付近にかけての発熱ピークは固化体の燃焼と考えられる。450℃付近のシャープな発熱ピークは硝酸ナトリウム及び亜硝酸ナトリウムの分解と思われる。また、750℃付近のピークは亜硝酸ナトリウムが過酸化ナトリウム次いで酸化ナトリウムとなる時の発熱であると考えられる。

熱重量測定については、550℃付近までの重量減少は、示差熱測定の結果と合わせて評価するとアスファルト固化体の燃焼による重量減少であると考えられる。

固化体表面の線量当量率については、図-6に示すとおり処理対象廃液中の全 γ 核種量に比例しており、処理対象廃液の γ 核種量によって固化体表面の線量当量率を推定することができる。

固化体パッケージについては、材厚はすべてJISの公称値1.60mm±0.17mmの範囲にあり、外観観察した結果についても、小さな傷等が確認されたが、鋼板の地肌が見えた箇所はなく貯蔵保管時に問題となることはないと思われる。

(2) プラスチック固化体の初期物性

図-7～10に示すとおりTBPの混合率を増加するにしたがって、比重、硬度、圧縮強度は小さくなる傾向にあった。

示差熱分析については、400℃から600℃にかけての発熱ピークがTBP及びエポキシ樹脂の分解によるものと思われ、650℃付近まで継続している。熱重量測定については、常温から200℃までの減量は主に回収TBPであり、200℃から600℃までの減量はエポキシ樹脂、添加剤及び硬化剤であると思われる。

(3) 貯蔵固化体

運転開始当初に採取保管していたアスファルト固化体のサンプルの物性測定結果

と採取保管していた固化体と同様の組成の固化体の初期データとの比較を行った。

その結果、針入度、比重、含水率の基本物性は初期データと大きな相違はなく有意な変化は見られなかった。

核種分析の結果は、初期データと同様の核種が検出されたが、核種の半減期に従い減衰しており、比較的半減期の短いRu-106は放射能濃度の低い固化体では検出限界以下であった。

示差熱・熱重量分析結果についても、初期データと同様の傾向を示し、有意な差は見られなかった。

固化体パッケージ（ドラム）の外観観察、ドラムの材厚測定を実施した結果、ドラム表面に若干の錆の発生が認められたが、ドラム材厚はJ I S規格を満足しており所要の材厚を有していた。

また、固化体表面の線量当量率は、処理対象廃液の核種分析結果から固化体製作時の線量当量率を推定した結果、放射能の減衰によって表面線量当量率も40%程度下がっており、Cs-137の含有量を把握すれば固化体の表面線量当量率を推定することが可能と思われる。

3. ま と め

アスファルト固化体及びプラスチック固化体の長期貯蔵時の健全性を確認するにあたっては、運転開始当初の固化体の物性を測定していないため、まず、現在製作された固化体の物性及び固化体のパッケージの材厚、外観を確認し、次に、固化処理時に採取し保管していたアスファルト固化体のサンプルの物性測定及び貯蔵保管しているアスファルト固化体のパッケージの材厚測定、外観観察を行い、両者を比較することにより実施した。

その結果、針入度、比重、含水率の基本物性及び熱特性は初期データと大きな相違はなく有意な変化は見られず、固化体中に含まれる γ 核種は初期データと同様の核種が検出され、その濃度は核種の半減期に従い低下していた。また、固化体表面の線量当量率も、放射能の減衰によって40%程度低下していることが確認でき、貯蔵保管している固化体の物性、固化体パッケージについて有意な変化は見られず健全であることを確認できた。

4. あ と が き

アスファルト固化処理施設は運転を開始してから約8年、廃溶媒処理技術開発施設は約5年しか経過しておらず経年変化を見るためには十分な時間ではなく、かつ、運転開始当初の固化体の物性を測定していなかったため、固化処理時に採取し保管していた固化体のサンプルの物性測定及び貯蔵保管している固化体のパッケージの材厚測定、外観観察を行い、現在製作された固化体の物性及び固化体のパッケージの材厚、外観と比較することにより、今までのところ貯蔵保管している固化体について有意な変化は見られず健全に貯蔵されていることを確認できた。

5. 参 考 文 献

- (1) Regulating the Disposal of Low-Level Radioactive Waste: A Guide to Nuclear Regulatory Commission 10 CFR 61.