

本資料は 1979年 3 月 26 日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

外国における放射性廃棄物のアスファルト固化処理

1973年1月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料は、社内でのみ使用を許す。周

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)



TN842-73-02

外国における放射性廃棄物のアスファルト固化処理

報告者 宮尾英彦(開発研)
都築清次()
岩崎泰三*

目的 外国における放射性廃棄物のアスファルト固化処理について、その開発と実用化の状況を調査する。

要旨 1950年代末にベルギーのモルで始まった放射性廃棄物のアスファルト固化に関する研究は、その後各国でも行なわれ、すでに開発段階は終わり、実用化の段階に入っている。アスファルト固化の開発試験を行ってきた諸国の中で、アメリカ、イギリスはその実用化を考えていないようであるが、ベルギー、フランス、西ドイツはすでに工業規模のプラントを稼働させている。特に、ユーロケミック再処理工場では中レベル廃液 ($0.5 \sim 1.2 \times 10^3 \text{ Ci/m}^3$) をアスファルト固化すべく、1974年稼働をめざしてプラントを建設中である。将来は、高レベル廃液と中レベル廃液を混ぜてプロダクトの比放射能が 10^4 Ci/m^3 程度となるまでの固化処理を考えている。

硝酸ソーダを含む廃液のアスファルト固化に際しては、その反応が激しいことから慎重に安全性が評価されており、固化処理温度を低く保つことにより安全は確保されるとしている。

* 外来研究員(バブコック日立株式会社)

目 次

I ま え が き	1
II 文献による各国の状況	1
II-1 ベルギー	1
II-2 フランス	9
II-3 イギリス	13
II-4 西ドイツ	15
II-5 アメリカ	17
II-6 ソ連	24
II-7 その他	26
III ユーロケミック再処理工場のアスファルト固化	26
IV ま と め	29

I. ま え が き

放射性廃棄物のアスファルト固化については1950年代末頃ベルギーのモルで最初の研究が始まってから各国で研究が行なわれた。すでにこれらの研究は開発段階を終わり、実用化の段階に入っている。しかし、先進国の中にも、アメリカ、イギリスのようにアスファルト固化の実用化を考えていない国もある。ここでは、先進諸国のアスファルト固化処理に対する研究経過および実用化の状況などを調べた。特に最近の状況としてユーロケミック再処理工場における中および高レベル廃液のアスファルト固化処理についての研究をモルでの見聞をもとにⅢに記した。硝酸ソーダ含有廃液のアスファルト固化に対しては、当研究室での事故も起因してかなり心配されているが、外国でも慎重に検討されている。しかし、固化処理温度を低くすることにより安全は保たれると結論している。1968年にアスファルト固化に関するシンポジウムがIAEAによりソ連のDubnaで開かれ、それに基づいて報告書(翻訳資料SN851-71-03)が発行されているので参考にされたい。

II. 文献による各国の状況

II-1 ベルギー

ユーラトムとアメリカの委託研究として1959年にMoIのCENで最初の研究が始まり、1962年には蒸発能力25ℓ/hのポット式パイロットプラントによる試験を開始した。さらに、1965年には100ℓ/hの蒸発能力をもつプラントが操業を開始し、現在も稼働している(第1図参照)。CENは隣接しているユーロケミック再処理工場の極低レベル、低レベル廃液および固体廃棄物を含めて、国内で発生する廃棄物を全て集中処理しているが、このアスファルト固化プラントでは次のものを処理の対象としている。

- ① $Al(OH)_3$ スラッジ(極低レベル廃液の化学沈殿処理より)。
- ② $Fe(OH)_3 + Ca_3(PO_4)_2$ [時には $Ca_2Fe(OH)_6$] (低レベル廃液の化学沈殿処理より)。
- ③ 10Ci/m^3 程度の廃液(まれに行なわれる)。

この他に、固体廃棄物のうち①圧縮処理あるいは解体処理したもの、②可燃物を処理した灰、等をドラム内でアスファルト固化している。第2図は焼却灰のアスファルト固化を組み込んだ焼却装置の概念図である。

さらに、CENではアスファルトの特殊な利用開発を進めている。これはアスファルトを発煙硫酸によってスルホン化し、イオン交換体として利用するもので、使用済みのスルホン化アスファルトは加熱溶融するだけでアスファルト固化体として処分可能となる。したがって、

使用済イオン交換樹脂，再生廃液等の処理が不必要となる。アスファルトのスルホン化は常温で，5分間程度で十分であるが，発熱反応により100°C以上まで温度が上昇する。これを室温で乾燥してイオン交換体として使用する。イオン交換能力はCs, Srに対する5%貫流点がそれぞれ約650, 1030ml/g程度であり，加熱溶融により体積は1/2位に減少する。スルホン化アスファルトのイオン交換能はアスファルトに強酸基の-SO₃H基と弱酸基の-COOH基が附加されることによるものである。第3図は酸とアスファルトの比率および発煙硫酸のSO₃含有量によるイオン交換能と溶融性への影響を示すものである。この可溶性スルホン化アスファルトは安価であり，加熱により容易に最終処分可能となる利点があるとしている。

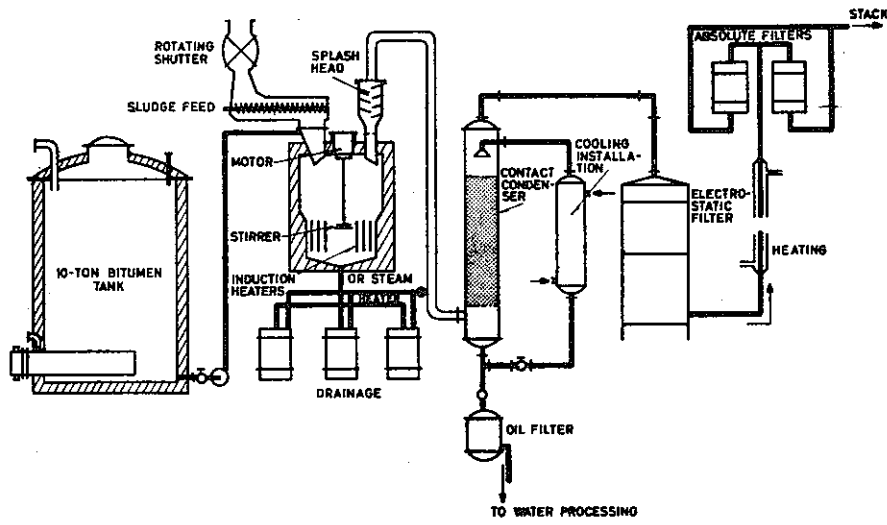
一方Eurochemic 再処理工場では各種燃料の化学的脱被覆を試験してきたため各種の被覆溶解液が貯蔵されている。これらの溶解液の固化処理技術として" Neutralisation self-solidification process " の開発が行なわれてきたが，現在では機械的脱被覆法に変わったため，今までに貯蔵されている被覆材溶解液および低レベル廃液の蒸発缶濃縮液を対象としてアスファルト固化処理の開発が行なわれている。この開発研究はEurochemicへの参加各国の研究所との連携のもとに" Eurobitum project " として開始されている。第1表に処理対象としている廃液について示す。この表でHWOはEurochemic再処理工場が1974年に閉鎖される予定であるので，工場の除染により発生する廃液である。このアスファルト固化プラントは1972年末に建設が開始され，1974年6月にはアクティブ試験を行なう計画である(第2表，第4図)。この固化プロセスは次の2つに別けられる。

- ① 化学沈殿3段処理(①水酸化物沈殿，②硫酸バリウム沈殿，③フェロシアン化ニッケル沈殿)
- ② ブロンアスファルト(Mexphalt R 90/40)とスラリーを西ドイツのWerner & Pfeleiderer社製 extruder VDS-V83により脱水・均一混合を行なう。

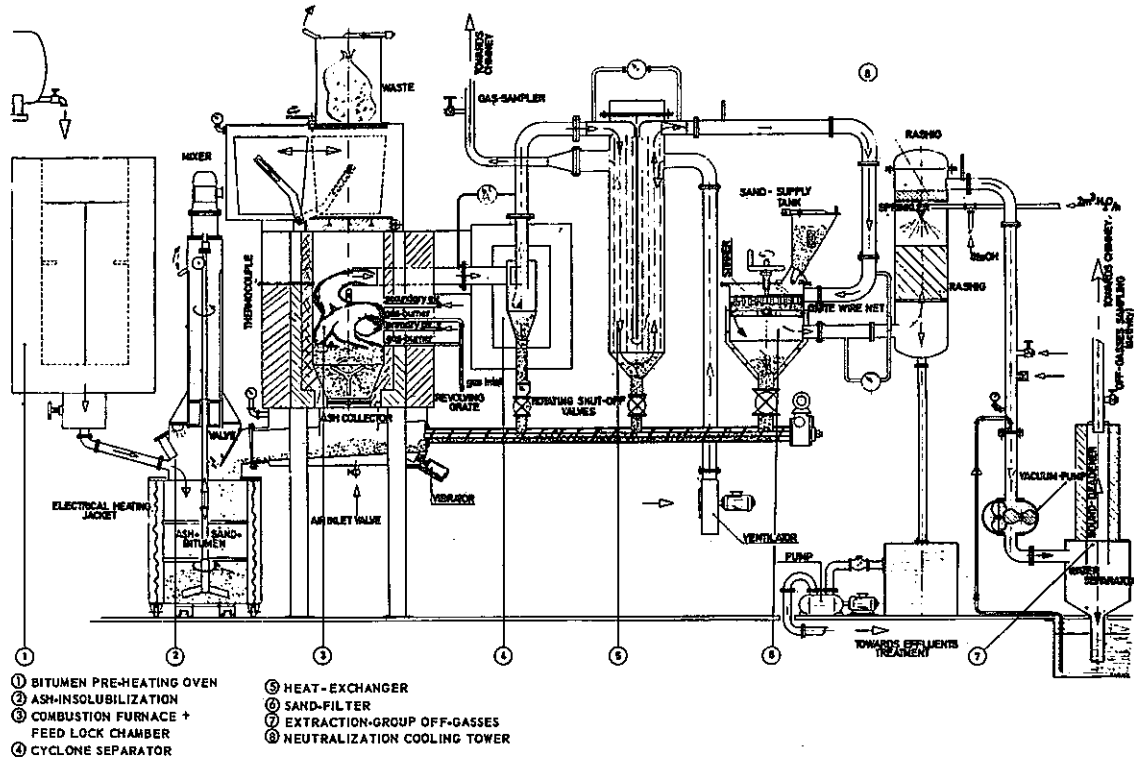
②のプロセス条件は次のように考えられている。

スラリー濃度	40w/o 固形分
処理温度	200 °C 以下
使用アスファルト	Mexphalt R 90/40
固形分混合率	45 w/o 固形分
プロダクトの比重	1.3 g/cm ³
" 比放射能	1 Ci/l
" 含水率	< 0.5 %
処理能力	4 m ³ /d (800 m ³ /年)

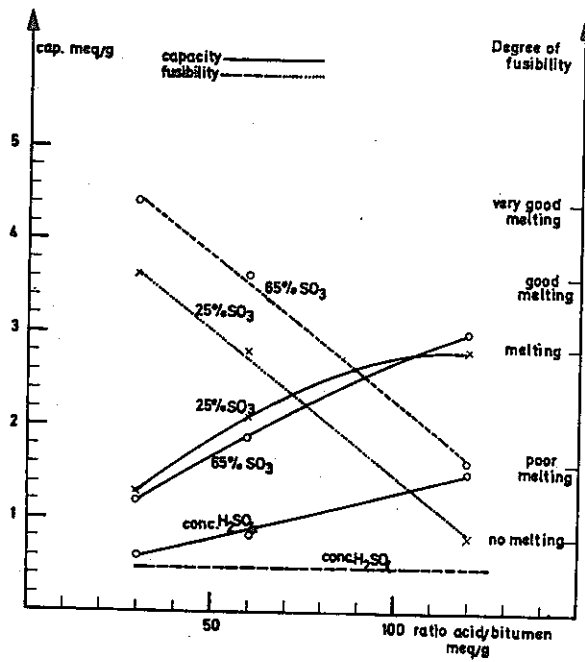
将来はさらにMTR燃料再処理より発生する廃液と中レベル廃液の混合物の処理(比放射能



第1图 Improved installation at Mot(23)



第2图 Combustibile Waste incinerating plant



第3图 Influence of SO₃ content on the capacity and fusibility

表1 DATA ON EUROCHEMIC'S MLW SOLUTIONS

Waste solut.	Average conc. of main components	Approx. activity after 4 years cooling Ci/m ³	Volume May 1972 m ³	Estim. vol. July 1974 m ³
Al-JDW	2 M NaAlO ₂ , 2 M NaOH	< 0.5 × 10 ³	140	140
Mg+SS-JDW	0.58 M SS-SO ₄ , 0.21 M Mg SO ₄ , 0.09 M MO, 1.8 M H ₂ SO ₄	0.8 × 10 ³	250	250
SS-JDW	0.8 M SS-SO ₄ , 2 M H ₂ SO ₄	1.2 × 10 ³	10	100
Zr-JDW	0.4 M Zr, 2.7 M F ⁻ , 1.1 M NH ₄ ⁺ , 0.1 M NO ₃ ⁻	0.8 × 10 ³	220	540
HWC	5 M NaNO ₃ , 2 M HNO ₃ (contains NH ₄ NO ₃ + org. compounds)	0.5 × 10 ³	780	1.250
HWC*	from plant decont. after June 1974	?	-	2.000
Total			1.400	2,280 or 4,280 (if HWC* incl.)

が約50i/lとなる)および高レベル廃液と中レベル廃液の混合物の処理(比放射能が約100i/lとなる)も考慮されている。

II-2 フランス

ベルギーのMoiでの研究につづいて1960年頃より研究が始まり、1967年に化学沈殿スラッジを対象としたユニークなプロセスである“Temporary emulsion法”のプラントがMarcouleで操業を開始した。

このTemporary emulsion法は2段の横型extruderを用いて、界面活性剤を利用するもので、次の3段階からなっている(第5図参照)。

- (a) 放射性スラッジ、界面活性剤およびアスファルトとの混合
- (b) 界面活性剤の作用によりしぼり出される水分の除去
- (c) 完全脱水混合処理

このうち(a)および(b)を第1段のextruderで、(c)を第2段のextruderで行なう。用いる界面活性剤はスラッジの種類により使い分けを行なうが、界面活性剤の作用により水相の表面張力およびアスファルトと水相との界面張力を低くし、アスファルトのエマルジョンを生成する。このエマルジョンは不安定ですぐ分解する。このエマルジョンの分解後、水分は混合物から分離するので、第1段の処理は5分程度で終了する。第1段のextruderは前半部を低温で、後半部は105~110°Cで運転され、水分は75~83%が除去される。第2段のextruderは残留水分を蒸発させ、プロダクトの温度130°C位でドラムに充填する。

この装置の処理容量はスラッジ1時間当たり600kgである。1968年末までに約8000本のドラム(1本に200ℓ入り)がこの装置によりつくられている。現在もこの装置は稼働している。

Temporary emulsion法では化学沈殿スラッジのみを処理の対象としており、蒸発缶濃縮液の処理はできない。したがって、濃縮液を処理対象とした研究が行なわれており、2つのパイロットプラントで試験が行なわれた。第一の装置はLUWA(スイスの会社)の薄膜蒸発器を用いたものである。MarcouleでLUWA L150型(伝熱壁の径150mm,長さ1100mm,伝熱面積0.5m²)を用いたパイロットプラントによる試験が1969年頃から始まっている(第6図)(建設費1235万円)。処理条件は次のようである。

処理温度	200 °C
アスファルト	Mexphalt 40/50
蒸発量	42~63 kg/h
廃液供給量	60~90 kg/h (水分 70%)

プロダクト	50~70 kg/h (固形分 40%)
	170~175 °C
	水分 0.5% 以下

Marcouleのパイロットプラントとは別にValduc研究所に α 放射体($^{239}\text{Pu} - ^{241}\text{Am}$, 約 $1 \times 10^1 \text{ mCi}/\ell$)を含む廃液を処理するためのパイロットプラントも1968年に建設され、1969年からホット運転が行なわれている。この装置はLUWA L-80型(伝熱面積 0.125 m^2) (建設費910万)の小型装置で処理容量は次の通りとされている。

処理温度	max. 240 °C
蒸発量	12 kg $\text{H}_2\text{O}/\text{h}$
廃液供給量	20 kg/h (水分 60%)
プロダクト	18~20 kg/h 固形分 max. 44%
	195 °C
	残留水分 0.5% 以下
除染係数	10^6 以上

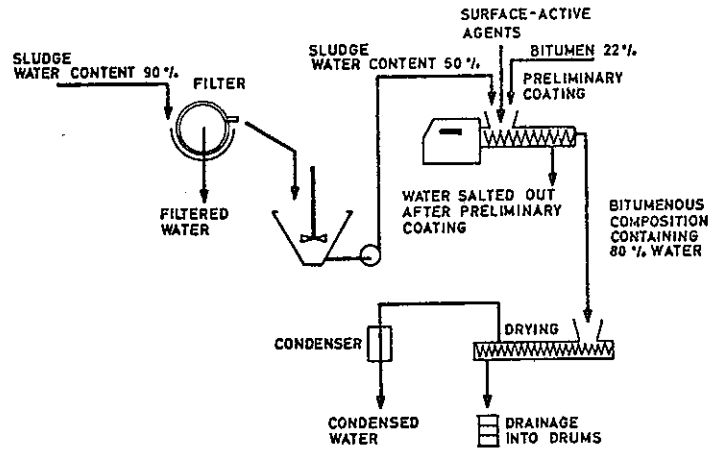
Valduc研究所の廃液処理施設にLUWA L-150型を用いたプラントが1970年末に完成予定とされている。このプラントでは $10 \text{ mCi}/\ell$ の α 放射性廃液を $90 \ell/\text{h}$ で処理する予定である。(建設費2600万円)。

最近これら薄膜蒸発器を用いたアスファルト固化装置をイタリー等2ヶ国に技術輸出し、施設を建設中と云われている。

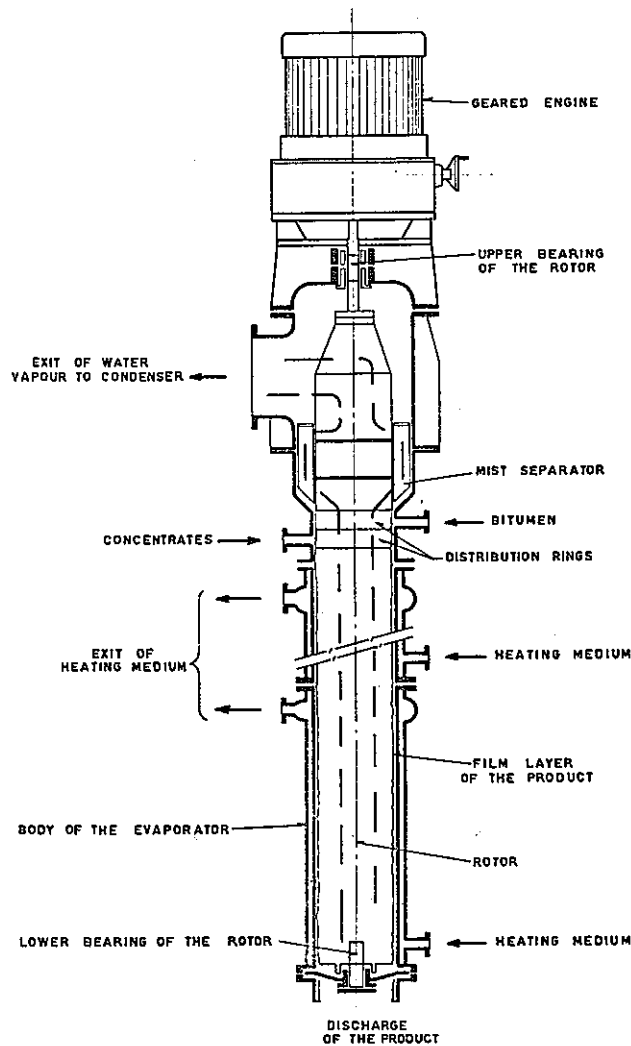
第2のパイロットプラントとしてextruderを用いた装置がMarcouleに建設され、1970年にインアクティブ試験が開始され、1971年にはアクティブ試験が始まる予定とされている。この装置は $10^3 \sim 10^5 \text{ Ci}/\text{m}^3$ の高レベル廃液を処理するため軟化点の高いブロンアスファルトを用いて固化をするので、高粘性のものまで処理できるextruderを採用している。操業条件は次のように予定している。

処理温度	200 °C
使用アスファルト	Mexphalt R 90/40 (ブロンアスファルト)
蒸発水分	50 kg/h
廃液供給量	70 kg/h (水分 70%)
プロダクト	40 kg/h (固形分 53%)
	180~190 °C

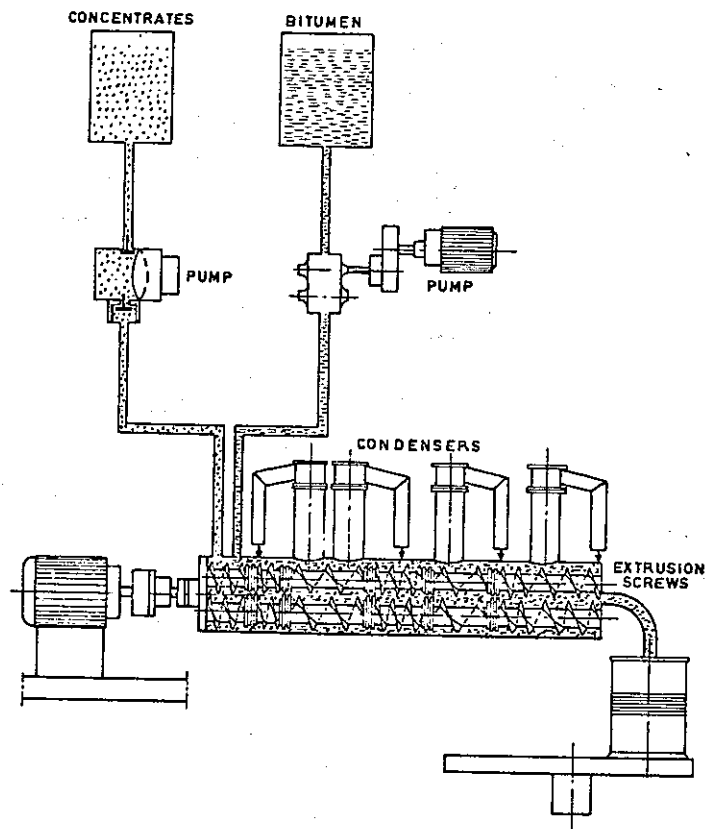
この装置の建設費は約1億1千万円である。ここで用いるextruderはベルギーのMolおよび西ドイツのKarlsruhe研究所等と同じ西ドイツのWerner and Pfleiderer社製のものを用いて、お互いに緊密な連絡をとりながら、メーカーとも協力して装置の開発を行なっている(第7図, 第8図)。



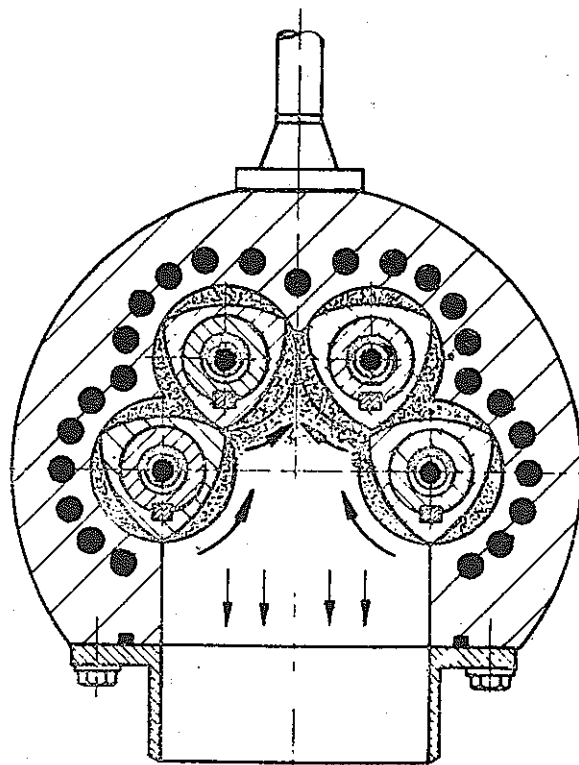
第5图 Schematic drawing of the process for the bituminization of radioactive wastes in France[2].



第6图 Scheme of the film evaporator[47]



第7圖 Coating extrusion machine at Marcoule [48]



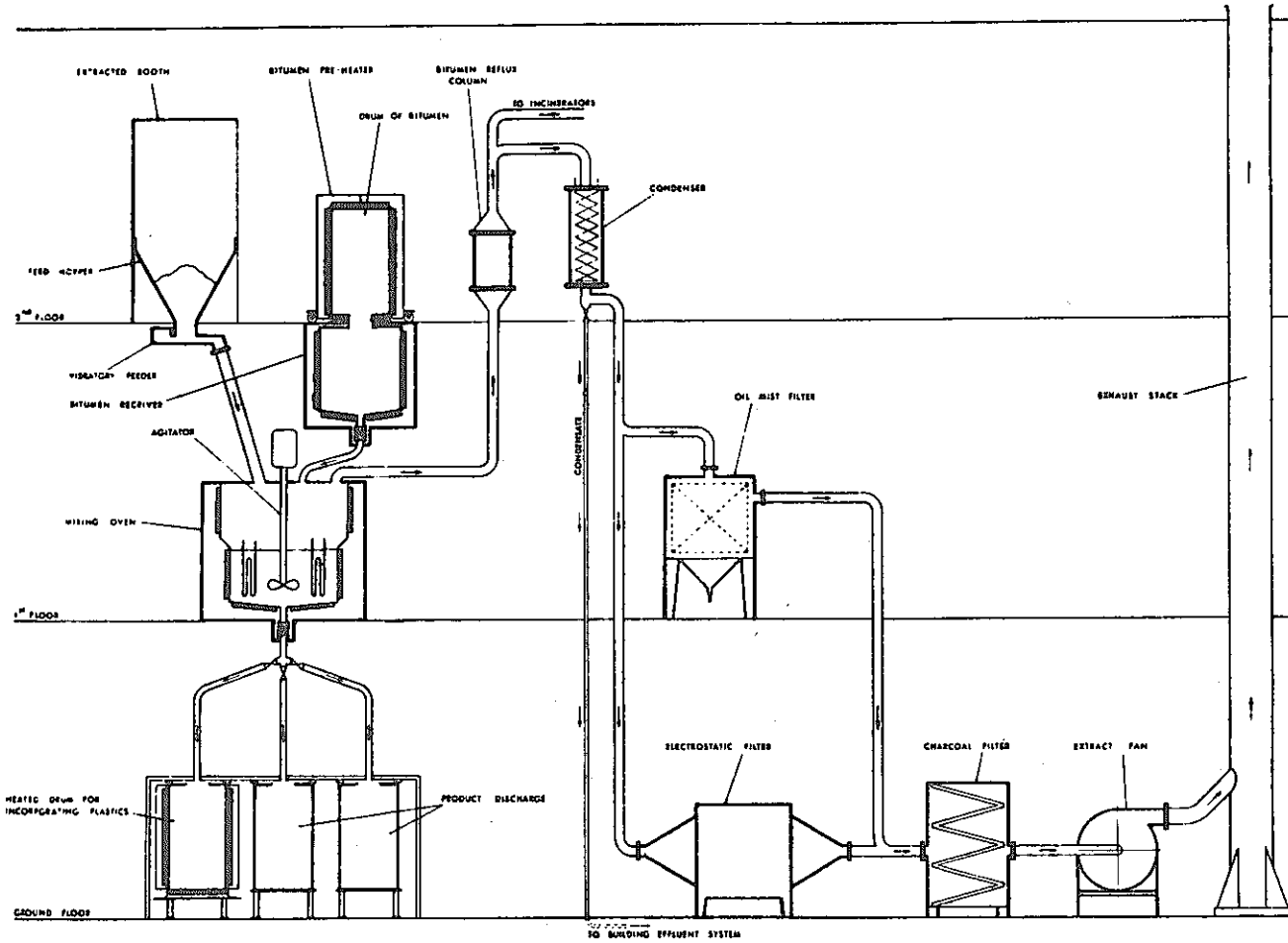
第8圖 Cross section through a steam-dome cage of a vds-v extruder evaporator

II-3 イギリス

ベルギーにおけるポット式プラントの成果をもとに、同型式のパイロットプラント（攪拌有効容積400ℓ）が1968年Harwellに完成した（第9図）。このプラントでは当初磷酸カルシウムスラッジを対象として、凍結融解・ろ過後電気式震動フィーダーによる供給を考えていた。しかし、プラントの完成前に化学沈殿処理法が水酸化鉄法に変わり、振動フィーダーによる供給が不適当となったため前処理法の開発が行なわれた。ここで開発された方法はスラッジをゆっくり回転するドラムに入れると水分が蒸発するとともに固形分はダンゴ状の塊りとなり、さらに加熱と回転を続けると塊りは次第に小粒に壊れて球状ペレット状となる。このペレットの大きさは固形分含有量に関係し、例えば、50～60%固形分ではペレットの直径が5～10mmとなり、固形分70%以上では粉状となり流動性が悪くなって空気汚染の原因となる。ペレットは振動式フィーダーで定量的に供給できる。ペレットはアスファルトより比重が大きいのでアスファルト内部に沈降していくと、ペレット内の残留水分が急激に加熱されて蒸発し、ペレットを分解することになりアスファルト内に良好に分散する。ペレットのサイズは10～20mmが最も良好にアスファルト内での分散が行なわれ、これ以下のサイズのペレットや粉末はアスファルト表面に浮遊し、良好な分散が行なわれない。操業の終りごろに特にこの傾向が起こりやすい。

Harwellではアスファルト固化装置での火災を経験している。この火災は、操業中に攪拌機が停止し、浸漬型ヒータの附近のアスファルト温度が上昇し、発火したため溶融アスファルトの表面火災となったものである。火災はCO₂消火により鎮火し、大きな被害はなかった。CO₂消火装置はアスファルトの火災に対して汚染の拡大が少なく、効果的であったとされている。

アスファルト固化処理はセメント固化処理と比べて、①浸出速度が小さい、②減容比が大きいという長所に対して、①自己しゃへい力が小さい、②火災の危険性、という短所があるとしている。パイロットプラント試験はすでに終了し、本プラントの建設は計画されていない。



- 1 2 -

第 9 图 Plant for the incorporation of radioactive wastes in bitumen [30]

II-4 西ドイツ

Karlsruhe 研究所では化学沈殿スラッジ，プラスチック廃棄物，有機イオン交換樹脂，有機廃溶媒，蒸発缶濃縮液等のアスファルト固化実験をピーカ規模で行ない，1964年にはモルと同型式のポット式アスファルト固化のパイロットプラントを設置して実験を行なった。これらの実験から次のような長所，短所を指摘している。

長 所

- 設計，操作が単純である。
- コストが安い。

短 所

- 高温に長時間保持するためアスファルト混合物の硬化が起こる（特に鉄の塩および硝酸塩の存在下で大きい）。
- 液面上昇により蒸気室壁面および蒸気出口部にアスファルトが附着して厚くなっていく。
- プロダクト出口部の閉塞を防ぐため固形分混合率が40%に制限される。
- 突沸による激しいショックが時々起こる。

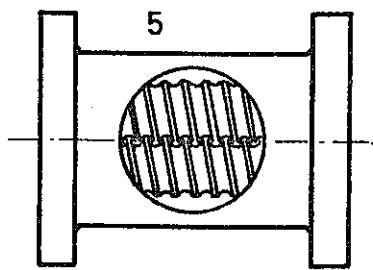
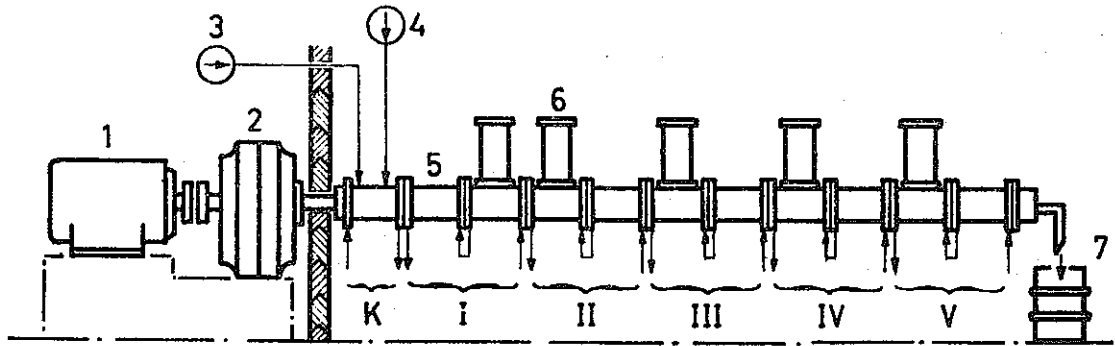
これらの実験の結論としてポット式アスファルト固化法は，化学沈殿スラッジの処理には適当であるが濃縮液の処理には適当でないとしている。

一方，Karlsruhe では化学沈殿処理による廃液処理法を中止し，ほとんど蒸発濃縮処理を採用するようになったため，アスファルト固化処理の主対象を蒸発缶濃縮液に置くようになった。

濃縮液を処理するための装置として，二軸ラセン型 extruder, (twin helix drier), 水平式回転乾燥機 (horizontal rotary drier), ローラ式乾燥機 (roller drier), 噴霧式乾燥機 (spray drier) 等について検討が行なわれ，フランスの Marcoule ベルギーの Mol と同じメーカーの二軸ラセン型 extruder が選択された。このプラントは1970年に完成し，1971年には運転が開始されている（第10図，第11図）。

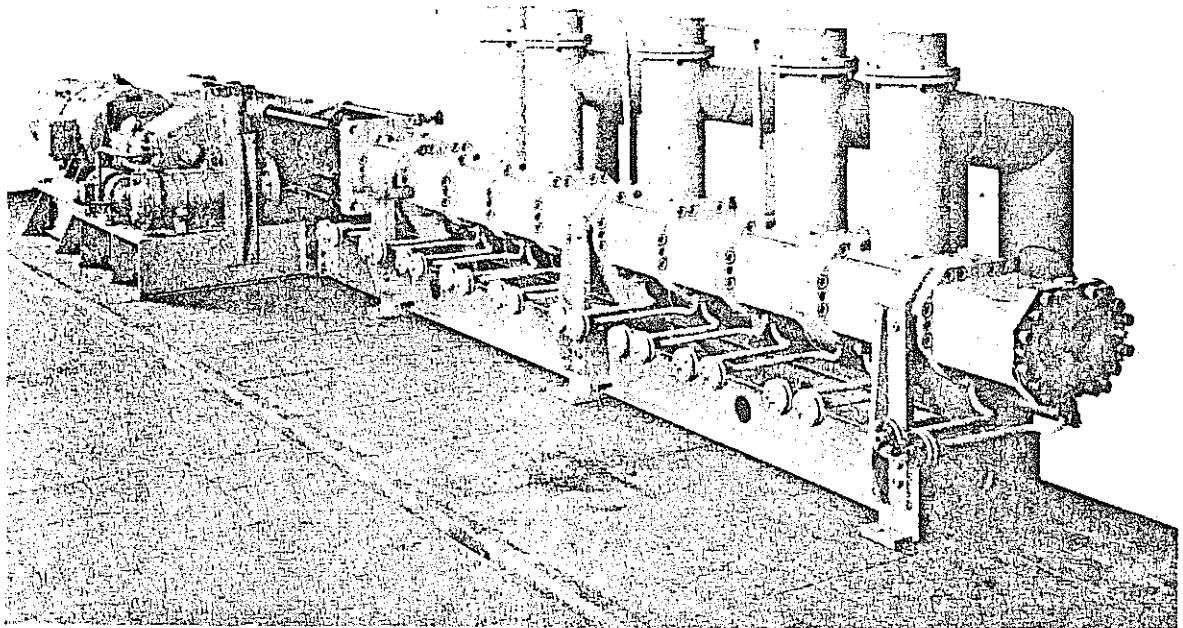
この装置は塩類 20wt/o（おもに NaNO_3 ）を含む濃縮液に対して $175 \ell/h$ の処理能力をもつよう設計されている。この装置の特長は次のようである。

- 脱水と固形化が1つの操作でできる。
- 装置の占める空間が狭い。
- アスファルトは装置内に僅か1.7分しか滞留しないので，アスファルトの硬化を心配する必要がない。
- 混合物が薄膜状に広がるため突沸等のような激しい反応が起らない。
- 強力な押し出し機構により，塩含有量の高い混合物を調製できる。したがって，アスファルト費，ドラム罐費，輸送費，貯蔵費を大幅に節約できる。

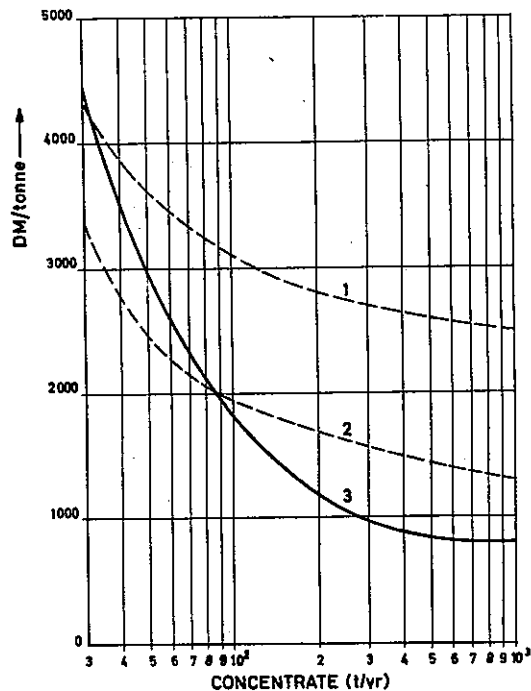


- 1 Driving motor
- 2 Adjust. gear cooled by oil circulation
- 3 Dosage pump for bitumen
- 4 Dosage pump for concentrate
- 5 Housing of screws
- 6 Steam outlet with condenser
- 7 Barrel (200l)
- K Cooling zone
- I-V Heating zones, increasing from 120 to 180 °C

第10图 The zds-120 extruder evaporator of gfk karlsruhe (from ref 18)



第11图 - The zds-t 120 extruder evaporator (Werner & Pfleiderer, Stuttgart-Feuerbach)



1 MIXING WITH CEMENT
 2 MIXING WITH CEMENT AFTER EVAPORATION TO 40% OF SALT
 3 BITUMINIZING IN A SCREW EXTRUDER EVAPORATOR, 175kg/h

第12図 Costs of processing evaporator concentrates with a salt content of 20 wt.% as a function of plant throughput

短所は建設費が高いことのみである。

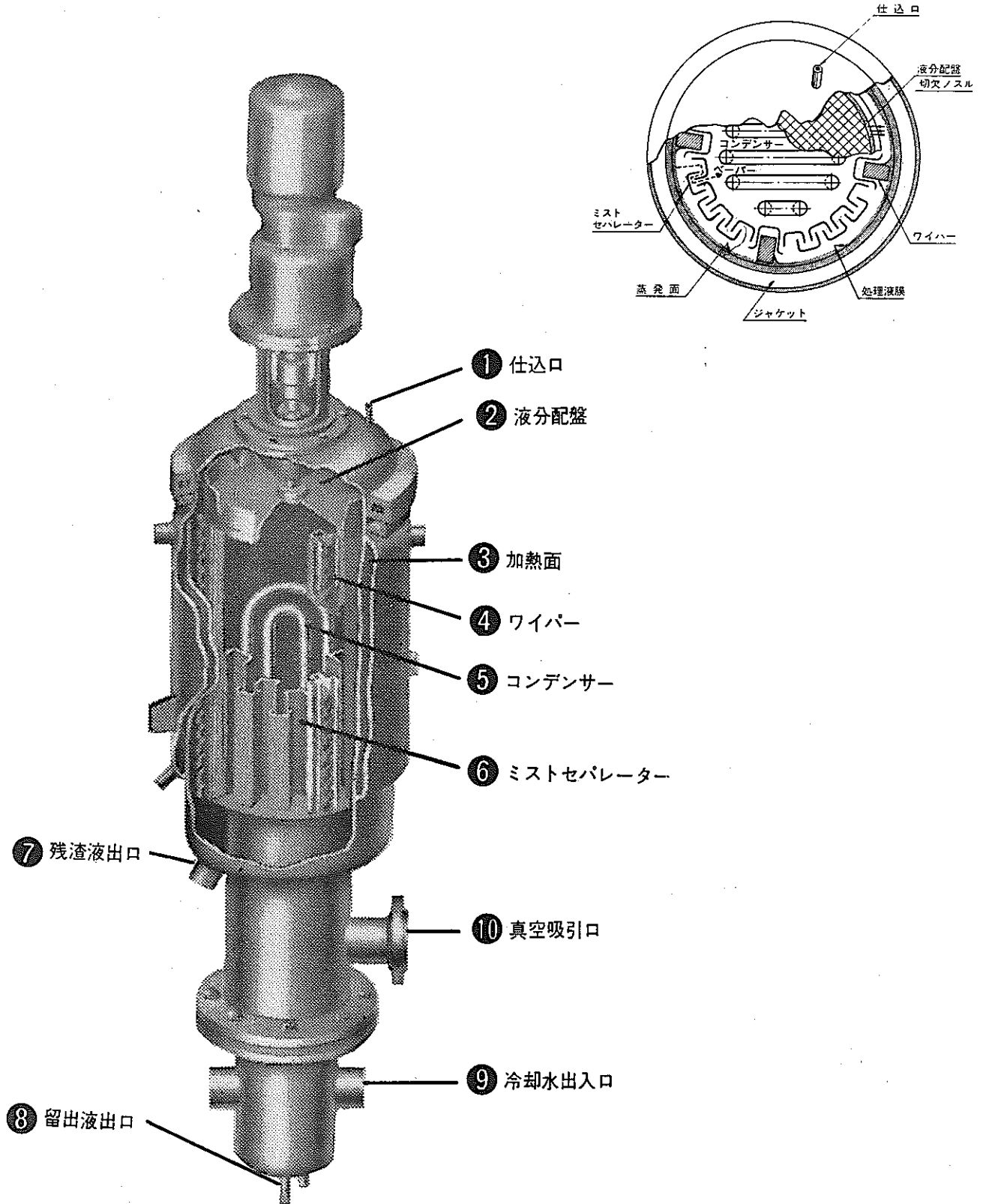
コストについては、セメント固化処理と比較して算定したものを第12図に示す。

II-5 アメリカ

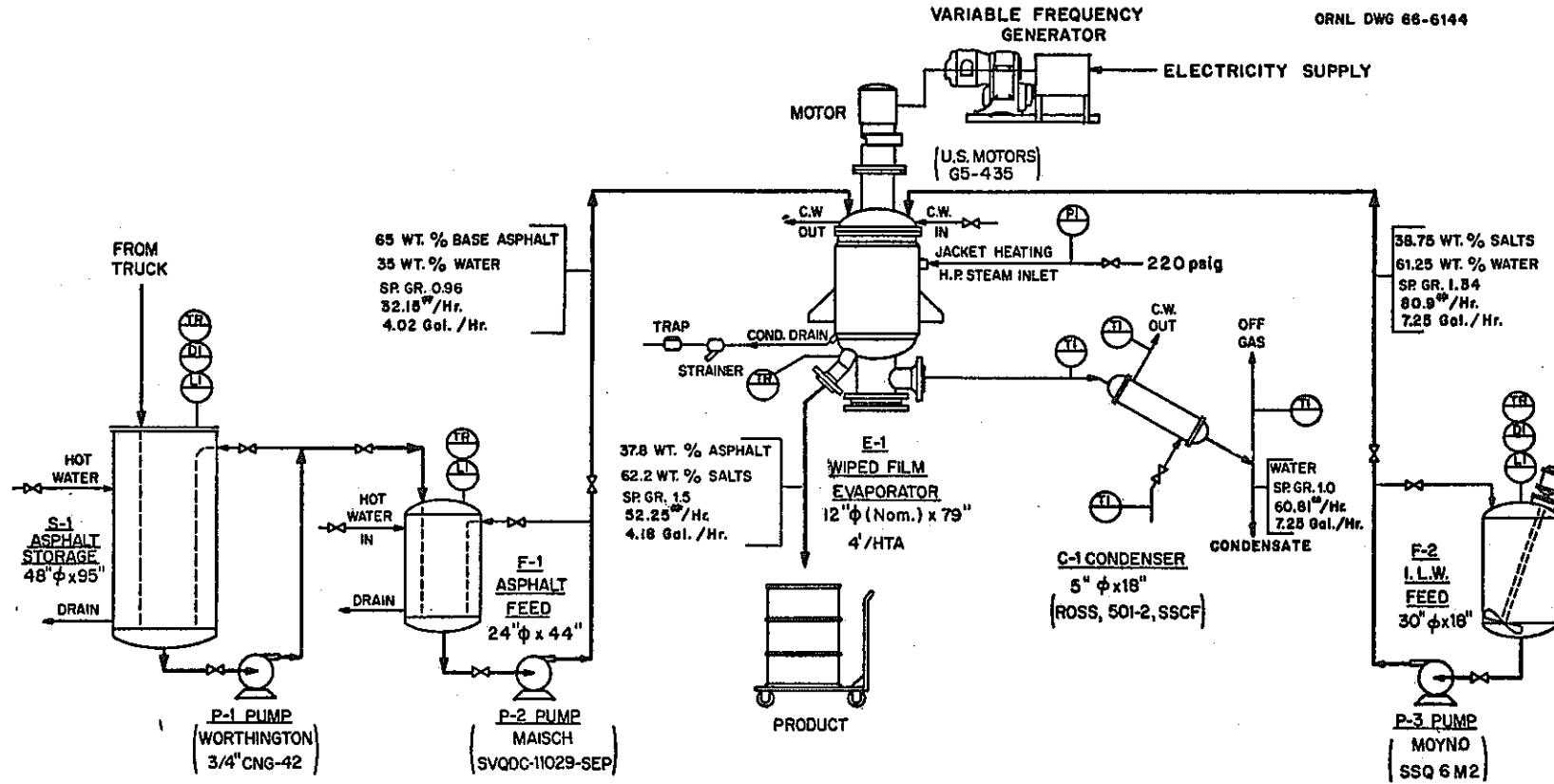
アメリカにおける放射性廃棄物のアスファルト固化の研究はOak Ridge 研究所において1963年から1969年にかけて行なわれた。この間に、規模としては、実験室からパイロットプラントまでが（前者では、非放射性の実験だけでなく、1部放射性廃液を用いて実施、後者では非放射性の実験のみ）行なわれた。その目的は、(1)有機溶媒を含めて、どのような種類の廃液が処理可能であるのか試みる、(2)望ましい生成物を得るための操作条件を求める。(3)生成物の安全性を評価する、すなわち、収納核種の浸出性の評価、照射による影響の測定、燃焼性や爆発の可能性の検討、添加物の効果の検討など、(4)処理コストを推定するなどであった。また、研究の後半の段階ではアスファルトだけでなくポリエチレン中に固化することも考えられ、比較検討されている。以下、おもな点についてのべる。

1. プロセスと装置

160°C までに加熱された薄膜蒸発器の上部から、アスファルト（あるいはポリエチレン）と処理する廃液がフィードされ、混合されながら蒸発器の壁面を流れ落ちる。このとき、1分



第 13 図 Cutaway Drawing of wiped-Film Evaporator (courtesy of the Pfaudler Company)



第14图 Engineering Flow Diagram of the ORNL Asphalt Process.

間に300回転位のかくはん板が、効率のよい混合と熱伝達を行うために、混合物をかきとる。実験室では4インチ径(10cm)で6.5インチの高さ(13.8cm)の蒸発器が用いられ、0~52Ci/ガロン(13.8Ci/l)までの廃液を用いて実験された。パイロットプラントでは12インチ(30cm)径で16インチ(40cm)の長さの4ft²(約0.37m²)の伝熱面積をもつファウドラ(Pfaunder)型薄膜蒸発罐が用いられた(第13図)。プロセスのフローダイアグラムを第14図に示す。

固化材としてのアスファルトはアニオン系乳化アスファルトRS-2(アメリカ連邦政府規格で表面処理のための高速沈降、高粘性乳化アスファルト)を用いている。ポリエチレンについてはUnion Carbide社製のDYDTおよびDYLT(石油系ワックスの添加剤用の特殊品)が優れているとしている。

2. 処理試験した廃液

次にあげる5種について実験されている。

- (1) 各種の原子力施設から出る廃液を蒸発濃縮する際の罐残液でアルカリ性の濃縮液、これはふつう硫酸塩、塩化物、ふっ化物、リン酸塩などの一部を含んだナトリウム、カリウム、アルミニウム、および鉄の硝酸塩が主成分となるものである(ILW)(第3表)。
- (2) ビューレックス法における第2抽出サイクルにおいて生成する水相の廃液であるが、そのままでは酸性液でありアスファルトを混合中に分解してしまうので、これに約10%アルカリ過剰になるように水酸化ナトリウムで中和処理したスラリー(2CW)(第3表)。

表3 Compositions of ILW^as and the Asphalt Products Incorporating 60 wt % Salts from These Wastes

Component	ILW ^a		2CW + 1.1 NaOH ^b		FDW ^c	
	Waste (M)	Asphalt Product (wt %)	Waste (M)	Asphalt Product (wt %)	Waste (M)	Asphalt Product (wt %)
Sodium	6.61	18.5	9.66	17.0	4.16	18.6
Nitrate	4.64	34.9	6.2	29.5	2.2	26.5
Hydroxide	2.06	3.8	2.82	3.7	0.06	0.2
Sulfate	0.35	4.1	1.13	8.5		
Aluminum	0.22	0.7			1.9	10.0
Ammonium	0.19					
Chloride	0.056	0.2				
Iron			0.54	2.3		
Asphalt		37.8		39.0		44.7
Density at 25°C, g/ml	1.34	1.5	1.33	1.5	1.21	1.5
Volume of waste/ volumes of product		2.0		1.7		2.6

^aOak Ridge National Laboratory intermediate-level waste (evaporator bottoms).

^bPurex second-plutonium-cycle waste, neutralized with 10% excess NaOH.

^cAluminum fuel-dejacketing waste.

- (3) 金属ウラン・アルミ被覆燃料を水酸化ナトリウム・硝酸ナトリウムで化学的脱被覆処理をした場合に出る廃液 (FDW) (第3表)。
- (4) 各種の段階で生ずる使用済有機溶媒
- (5) PWR型発電所から生ずるホウ酸を5~15%含んだ廃液で、これも(2)と同じ理由で水酸化カルシウムか水酸化ナトリウムで中和処理した廃液。
- ただし、(4)についてはパイロットプラントの試験は行われていない。

3. 処理条件の検討

小規模な処理はともかくとして、実際にアスファルト固化処理が利用されるためには、プロダクトの浸出率が十分小さいことと含有水分量が十分低いことが必要である。Oak Ridgeの研究でも、とくに最後のパイロットプラントの研究ではそれらに目標が置かれた。しかし、そこに至るまでは種々な検討が必要であった。まず、実験室におけるバッチ法の段階では、含有塩分10~80wt%の生成物が作られ、浸出率、外部照射による変化などが測定された。また、減容比、生成物の均一性、粘性、伸度などから60wt%の塩をもつものがもっとも良好であるとされ、以後の研究の中心となるパイロットプラントの設計やアスファルト固化の経済性の検討のために用いられた。70~80wt%になると均一性がなくなり、高温でも流動しにくくなる。60wt%の場合に、生成物に対するかくはん速度、処理温度、160°Cにおける保持時間の効果などが検討された。かくはん速度を150~750rpmに上げて、温度を130, 160, 190°Cにしても変化なく、160°Cにおいて15分~90分保持しておくとも水分が1.5~0%になったが、その程度の水分含有率では浸出率には関係してこないとされた。Pfaudler型の蒸発罐を用いたパイロットプラントでは、廃液の種類、流量、アスファルトと廃液の比率、ローターの回転速度、および温度などが検討された。まず2-(1)であげた廃液でこの装置の操作性が試験され、1時間当たり11ガロン(41.6ℓ)までの給液率で64wt%塩分までの固化体を作る処理までが可能であった。それ以上の廃液/アスファルト比ではもはや塩分が微小とはいえ、アスファルトで被覆された形でなくなってしまった。生成物は粒状で、わるい場合には塊りとなって落ちてくる。この場合、蒸発面の温度の測定装置がないため、実験室での条件(160°C)を再現しているか問題であったが、スチームジャケットを190°Cにすると、生成物の出口の温度が120°Cを少し超える状態であった。この状態で62時間の連続運転がされたが、とくにトラブルはなく、回転ばねの摩耗もなく、解体したとき蒸発面にうすい油膜があっただけであった。水の蒸発率(すなわち、廃液の給液率)と廃液とアスファルトの比(すなわち固体含有率)の上限が求められたが、低い蒸発率では回転数(150rpmと285rpm)の差はなく、8gal/h(約30ℓ/h)をこえる廃液の供給率にすると高速回転が必要であった。その後、残留水分が少ないことと、 $10^{-4}(\text{cm}^2/\text{g})^{-1}\text{day}^{-1}$ 以下の浸出率であるという目標に合わせながら、廃液の種類を変えて1ラン

10時間位の実験がくりかえされた。これらの場合には7.5~5.0 gal/hr (2.5~5 gal/hr product), 40~46wt%固形分, ローター280回転, 摩耗率2~3 mils/hr以下が用いられている。

処理の途中から生ずる蒸発物は, いずれの場合も凝縮器に送られ, 凝縮分は集められ, それ以外は再加熱されてフィルターによってろ過されて処分された。実験室におけるホットの試験では放射能濃度が, パイロットプラントにおける試験ではナトリウム分が, もとの廃液と凝縮水間の除染係数の指標にされている。その結果, ホットの実験では $6.4 \times 10^3 \sim 2.5 \times 10^5$ が, パイロットプラントでは350~8500の値が得られている。ホットの場合はおもに ^{137}Cs であって, 多くの場合 ^{106}Ru は全 γ の10%以下にすぎず, 無視できた。

4. 生成物の評価試験

(1) 浸出率

生成物の中からの核種の浸出率の測定は, 廃液の種類と含有率を変えることと, 非放射性のもとではナトリウム, トレーサーレベル以上では ^{137}Cs と ^{106}Ru を基準にして, 静止水あるいは流動水中で行なわれた。2-(1)の廃液について $0.1 \mu\text{Ci}/\text{ml}$ のトレーサーレベルで20, 40, 60wt%の固形分を含むものが調製され, 静止水で16ヶ月の実験のまとめとして ^{137}Cs で 6.6×10^{-4} , 1.0×10^{-3} , $3 \times 10^{-3} (\text{cm}^2/\text{gr})^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ が得られた。流動水中では60%固形分のものが $5.0 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{gr})^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ になったがほぼ同じであり, ^{106}Ru の場合についても $7 \times 10^0 (\text{cm}^2/\text{gr})^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ であった。さらに, 2~52 Ci/gal (0.53~13.7 Ci/l)を含むサンプルで静止水と100 ppmの塩化ナトリウムを含む水で実験されたが, 内部照射で $10^6 \sim 10^8$ radまで照射しても, 廃液の種類がちがっても $1 \sim 4 \times 10^4$ 程度で差はなかった。外部照射した場合も同様に差はみられなかった。

(2) 照射による影響

非放射性のサンプルを ^{60}Co で 10^9 radまで照射することと, 前述のように2~52 Ci/galをふくむサンプルの最大1000日を超える内部照射で研究された。外部照射ではアスファルトの硬さ(針入度150と200), 廃液の種類, 線量率を変化して, $10^6 \sim 10^9$ radまで実験された。硬いアスファルトでは 10^7 radでわずかに, 10^8 radで36% 10^9 radで70%の体積膨張がみられた。これに対して, 軟かいアスファルトでは 10^8 radでもわずかに体積が増すだけであった。廃液の種類によっては差異はみられず, 低線量率の方が硬くなる傾向がある。内部照射は硬いアスファルトを用いて行なわれたが, 10^7 radを超えるとやわらかくなってきたり, 気泡の発生がみられるが, 照射量と廃液の種類で多少差がある。しかし, 10^8 radをこえても外部照射のときのように著しい体積膨張はみとめられなかった。これは, ガスが発生しても線量率が低いので抜け出るためと考えられる

(10^8 radまでに840日位かかっている)。いずれにしても、どの生成物も $10^8 \sim 10^9$ radまでの照射では物理的・化学的に安定であると結論された。

(3) 安全性

アスファルトに不活性な物質を加えても、その処理・貯蔵・運搬上は一般の高い燃焼点をもつ有機物質が示す障害と同じであり、事実、添加物が増えると燃焼点は高くなる。従って、安全性の検討は硝酸塩を処理する場合を中心に検討された。まず、0.5~1.5グラムの少量のサンプルがホットプレート上で 220°C に加熱、さらにニクロム線で急熱された。乳化剤とアスファルトだけでは、10回の試験の平均で 280°C で自然発火した。60%の固体をふくむものは11回の試験の平均で 330°C で自然発火するだけであった。この場合、窒素雰囲気ではすぐにきえてしまう。他の実験では、同様に60wt%の固体分を含む2-(1)の廃液からの生成物が約 330°C で自然発火した。これに対して、2.71モルの硝酸ナトリウム、2.7モルの亜硝酸ナトリウム、それに2.1モルの水酸化ナトリウムを含むサンプル(65wt%固形分)は 275°C で発火した。もえる速度もアスファルトだけにくらべて速くなった。

ORNLの委託をうけたAtlantic Research Corporationが2-(1)を20, 40, 60wt% Solid含む小サンプルのdrop-weight, autoignition, shock sensitivity and flame propagation試験を行ったが、爆発性はみられなかった。30ガロンのドラム罐の標準燃焼試験では、混合物ははげしくもえたがアスファルトと同じ位。1~2kgの混合物を4インチ径の鉄パイプにつめて行った爆発の実験では90wt%の硝酸ナトリウム分を含み、50%の空孔率をもつときだけ、爆発性を示した。

(4) 添加物

2-(1)にあげた廃液は他のものにくらべて可溶性核種の浸出率が若干高かったため(吸着性元素の存否が原因?)、2wt%のある種の粘土と2wt%の水ガラスを加えることが試みられた。その結果 ^{137}Cs の浸出率が固体分60wt%のとき1/2に20wt%のとき1/10になり、また150grのサンプルを 400°C まで加熱しても、2割位が発煙しただけでもえなかった。

また、使用済廃溶媒では、10~40%のTBPの範囲が試みられたが、生成物の硬さを保つために、10~50%のアスファルトと5~70%の粘土物質が必要であった。しかし、もっとも良い条件はTBP 25%, アスファルト 38%, 粘土物質(attapulgitic clay) 37%であり、ポリエチレンが50%TBPまで収納できるのにくらべてあまり効率が良くなかった。

5. 経済評価

1967年1月に2-(1)を処理するためのプラントの概念設計と大まかなコスト計算がさ

れ、発表されている。それによると、 50 ft^2 (4.64 m^2) の伝熱面を持つ薄膜蒸発罐で、 $0.1 \sim 50 \text{ Ci/gal}$ ($0.0264 \sim 1.320 \text{ Ci/l}$) の放射能、40%の固形分を含む廃液を 60 gph (227 l/h) で、年間278日処理して、55ガロン (208 l) 入ドラム罐に62.5%固形分の固化体を作るものとしている。この場合、新しい建物を含めて資本費は330,500ドル (約1億2千万円) であり、金利4%で20年間の償却費、ドラム罐1本3ドル、埋没費57セント/ ft^3 (7250 円/m^3) を含めて廃液1ガロン当りの処理費は37セント ($35,000 \text{ 円/m}^3$) であるという。これに対して、ポリエチレンによる固化では原料費がアスファルトの24倍 (約24セント/ポンド、アスファルト ~ 1.0 セント/ポンド) であるので、その分だけ高がつくが、TBPなどの処理にも向いているし、安全性を含めて、また、中レベル廃液を処理する施設全体の経費からみてそれほど影響するものでないという。

結 論

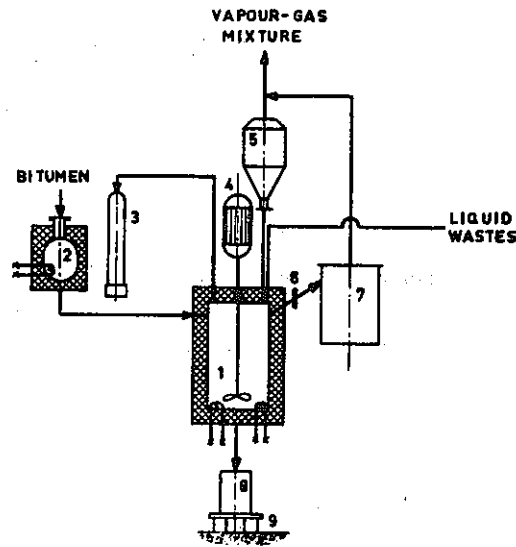
以上のようにORNLでは装置的には3段階の規模で、5種類の廃液の処理を対象に、その安全性、経済性の評価を行ってきた。そして燃焼性を中心とする検討から、酸化物質を含まない廃液に対してはアスファルト固化処理は有用であるという結論を得ている。しかし、使用済TBPなどや、硝酸、亜硝酸塩の処理にはポリエチレン固化の方がより有効安全であり、新しい中レベル廃液の定義 (長寿命の α 核種を含まないもの) と処理法およびその発生量推定からみて、これ以上の開発の必要性を認められず、研究は終結された。

II-6 ソ 連

アスファルト固化に関する研究は、蒸発罐濃縮液 (硝酸塩など多量の塩を含む)、化学沈殿スラッジ (水酸化鉄、磷酸塩、炭酸塩、フェロシアン化塩など)、使用済イオン交換樹脂、焼却灰などを対象として早くから行なわれている。モスクワの廃棄物処理場には処理能力 $1.5 \text{ m}^3/\text{d}$ のプラント建設が計画されている (第15図、1968年頃の計画)。このプラントはベルギーのMolと同型式のポット式であるが、安全対策に特に留意されており、防爆用ダイヤフラムと非常用タンクが装備されている。

蒸発罐濃縮液の固形化費用を①アスファルト固化後保管、②セメント固化後保管、③濃縮保管についてそれぞれ $34,000 \text{ 円/m}^3$ 、 $46,000 \text{ 円/m}^3$ 、 $80,000 \text{ 円/m}^3$ と試算しており、アスファルト固化の経済性を評価している。

硝酸ソーダを含む廃液のアスファルト固化処理の安全性については特に詳しく研究が行なわれている。それによると、示差熱分析でアスファルトと硝酸ソーダの反応を調べ、それらの相互作用開始温度が $385 \sim 408^\circ \text{C}$ であり、その反応は激しく、著しい発熱およびガス放出を伴う。反応によって発生するガス成分を分析すると、純粋なアスファルトの熱分解による気体成分と比較して、①水素が含まれない、②一酸化炭素含有量が少ないことからアスファルトと硝

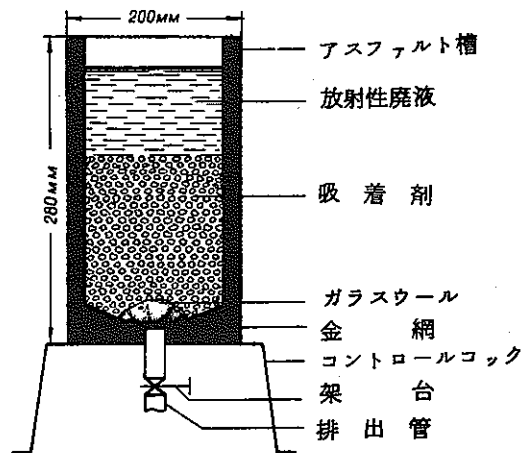


- | | | |
|-------------------|------------------------|------------------------|
| 1. Reactor-mixer | 4. Stirrer | 7. Emergency container |
| 2. Bitumen melter | 5. Cyclone | 8. Product container |
| 3. Nitrogen | 6. Breakable diaphragm | 9. Truck |

第 15 図 Industrial bituminization plant with a capacity of 78 litre/h(46)

酸ソーダの反応は酸化-還元反応である。プロセスの温度をすべて300 °C以下に制限すれば、硝酸ソーダ含有廃液のアスファルト固化プロセスは安全であると結論している。硝酸ソーダ、硝酸セシウムはアスファルト中に分散しているだけであるが、硝酸ストロンチウム、硝酸カルシウムは135 °C~165 °Cでアスファルトと間に相互作用が生じ結合が強くなるので、アスファルト-廃液の混合物は最終的に160 °C程度まで加熱する必要がある。アスファルトの種類としてあまり軟かいものは硝酸ソーダの分離が起こるので好ましくないが、ソ連ではブロンアスファルトのBH-IIIが最適である。

アスファルトを利用した、放射性廃液処理の新しい方法として、アスファルト鑄型容器中に天然無機イオン交換体(パーミキュライトおよびゼオライト(ヒル石))を充填してイオン交換カラムとして使用し、無機イオン交換体が飽和に達したら、溶融アスファルトを注入して密封する方法を試験している。これによって¹³⁷Cs, ²⁰⁴Tl, ¹¹⁰Ag, ⁹⁰Sr, ⁴⁵Caの除染率が98%以上であると報告している。固形化したブロックからの放射能の溶出やブロックの変形はバッテリー絶縁用アスファルトヤストレートアスファルトではみられず、現在この方法は $10^{-3} \sim 10^{-1} \mu\text{Ci}/\ell$ の廃液処理に用いられている(第16図)。



第16図 アスファルト装置

II-7 その他

放射性廃棄物のアスファルト固化処理について研究および実用化の進んだ主要国については今までに記した通りであるが、このほかにハンガリー、インド、パキスタン、ポーランド、アラブ連合共和国、ギリシャ等でも研究が行なわれている。これら各国での研究はまだ開発の段階であり実用化には至っていないようであるが詳細についてはわからない。

III. ユーロケミック再処理工場のアスファルト固化

1) MLWの固化プロセス (Eurobitum plant)。

一バッチ式化学前処理

目的

- MLW中の核種の大部分をPrecipitationによって除去する。
- 混合廃液の腐食性を軽減させる。
- アルカリ・スラリーの煮沸によってアンモニアを減少させる(アスファルト固化中のリスク)。

一使用アスファルトはブロンアスファルトでMexphalt R 90/40

一混合・脱水機 : Werner & Pfleiderer 社製の 4-screw-extruder evaporator (VDS-V83型) (cap. 140kg H₂O/hr)

約20%の可溶性塩、20%の不溶性塩、60%の水を含むスラリーと、200°C以下の温度でアスファルトと混合する。この際水分は同時に蒸発する。

得られたアスファルト混合物は、固体45%、アスファルト55%、水分0.5%以下で220

ℓドラム罐に装入する。密度は 1.4 g/cm^3 、最終生成物の比放射能は $\leq 10 \text{ Ci/ℓ}$ である。

アスファルト固化物の全容積は、処理したMLW液の全量にほぼ等しい ($V_R = 1$)。

Eurochemic での処理能力は $4 \text{ m}^3 \text{ MLW/日}$ ($800 \text{ m}^3/\text{年}$) である。1974年7月から稼動するとすれば、5年間に約 4000 m^3 のMLWを処理できる。

Eurochemic ではアスファルト固化装置の製作が1972年11月3日に開始され、1974年夏には稼動できる見通しである。

ベルギー政府(保健局)がアスファルト固化物の比放射能は 10^8 Ci/m^3 を超えてはならないと規制している事が最も問題である。

2) MLWとHLW混合廃液を有機物に混ぜる方法

Eurochemic ではアスファルト中に約 50 Ci/ℓ のものを閉じ込めるテストを続行中(1974-77まで)。MLWとHLWの適当な混合物をアスファルトに混ぜると約 100 Ci/ℓ になるだろう。すなわち、MLWカテゴリーの上限までをアスファルト固化すべく、1975~1979までにはメドをつけたい。Eurochemic ではMarcoule と同じ方法でMLWとHLWをブロン・アスファルトにて固化すべく、工業テストを行なっている。

コールド・テストにて、アスファルト/塩混合物を 190°C で 220 ℓ ドラムに投入した。固化物の構成は、アスファルト (Mexphalt R 90/40 又は R 85/40) 40~60%、塩 40~60%、水分 0.5% 以下：すなわち、この固化生成物には NaNO_3 50%まで混入できる。

MLW+HLW混合廃液の放射能レベルはアスファルト固化する場合制限を受ける。特に、長期貯蔵時の安全の観点から規制される。実用規模のアスファルト固化体の熱的、放射能的に見た安全上の制限については、比放射能、組成との関連からさらに観察と討論を続ける必要がある。

この他、コーティング材としてプラスチック等の適応性についてはさらに検討中である。

HLWをアスファルト固化又はその他の有機物(ポリエチレンなど)に混ぜることは各国でテストされているが、我々の知る限りではまだ実験の段階を超えていないと思われる。

3) アスファルト中への NaNO_3 、 NaNO_2 混入による障害について

この問題について、Brussels の Royal Military School で詳細な実験・研究が行なわれた。ここでは得られた重要なデータ、結果、結論のみを集録したい。

均一なアスファルト・プロダクトの組成は次の通り。

Mexphalt R 90/40 又は Mexphalt R 85/40 40~50 wt %
 可溶性塩 10~40 wt %

熱天秤と示差熱分析計により次のことがわかった。

1) テストした試料すべてについて顕著な発熱反応は $390 \sim 430^\circ\text{C}$ の範囲で発生する(すなわち、 NaNO_3 、 NaNO_2 の融点以上)。

ロ) 発熱(着火, 爆発)反応開始温度(Tex)は組成により余り影響されない。

このことから, 次のように結論されよう。

“アスファルト/塩混合物の熱安定性は NaNO_3 および NaNO_2 含有量の増加と共に減少し, 可溶性塩含量の減少と共に減少する”

絶対安全な条件を求めめるため, 数多くのテストを実施した。一連のテストにはMexphalt R85/40のみを使用し, 可溶物(NaNO_3 と NaNO_2)と不溶物の混合割合を変化させた。なお, 使用したMexphalt R85/40の組成は, C:84.0%, H:11.0%, S:2.7%, O:2.3%である。

限界混合物として, Mexphalt R85/40:13.13%, NaNO_3 :86.87% についてアスファルトの完全燃焼に必要とする理論 O_2 量を考察した。この混合物は 315°C (NaNO_3 の融点)まで著しい発熱反応は認められなかったが, 400°C 以上で“爆発”温度に到達した。これ以外にも混合率を変えてテストした結果, 13/87%混合物以上ではさらに危険である。

Mexphalt R85/40:13.13%, NaNO_3 (粒径 $\phi \leq 25\mu\text{m}$):41.94%, NaNO_2 ($\phi \leq 25\mu\text{m}$):16.47%, 不溶性塩($\phi \leq 40\mu\text{m}$):28.46%のサンプルでは 250°C から発熱反応を開始し, 約 350°C で爆発に近い反応を示した。

Eurochemicでは50%以下のアスファルト混合体についてテストしていないが, 悪設計又はアスファルト中への不均一分散(混合処理中)の場合を十分考慮すべきである。

示差熱天秤により13種のサンプル(アスファルト40~50%+ NaNO_3 + NaNO_2 +不溶性塩)をテストした結果, 295°C (NaNO_2 と NaNO_3 の各融点の中間)以下では発熱反応は起らなかった。興味ある結果として, あるアスファルト・プロダクトのTexがagingにより $10\sim 20^\circ\text{C}$ 低下を示した。

アスファルト中への均質分散塩の粒径がアスファルトのTexに及ぼす影響を $40\sim 200\mu\text{m}$ の範囲でしらべた。テストに使用したサンプルはMexphalt R90/40:48.6%, 不溶塩:23.4%, NaNO_3 :28.0%である。結論として, 分散固体の粒径が細くなる程, 発熱反応の開始は低下する。本テストではこの温度範囲が $400\sim 450^\circ\text{C}$ であった。

コールトで $20\sim 200\text{mg}$ のアスファルト固化物についてテストした結果, 以下の結論に要約される。

- 1) ブローン・アスファルト(Mexphalt R90/40又はR85/40)にて, 少なくとも40%以上のアスファルトを含み, 混合物が均一に分散しており, 混合温度を 280°C 以下に保持するならば問題のないことがわかった。
- 2) 塩の均質分散が確保できない場合は, アスファルト量は少なくとも50%を必要とし, 混合温度は 230°C を超えないようにすべきである。
- 3) アスファルト中に0.1wt%以上の NH_4NO_3 を混入させてはならない。

IV. ま と め

先進各国における放射性廃棄物のアスファルト固化処理に関する開発、実用化の状況を第4表にまとめた。現在、実用プラントが稼動しているのはベルギー、フランス、西ドイツの3ヶ国（ソ連は不明）である。特に、ベルギーのEurochemic 再処理工場では中レベル廃液だけでなく、中レベルと高レベルを混ぜて比放射能 10^4Ci/m^3 のものまで処理すべく、プラントを建設中である（1974年完成予定）。現在稼動中のプラントはポット式、extruder 式、薄膜蒸発器式であるが1972年10月スイスのBaselが開かれた国際原子力産業会議でフランスのSaint Gobain社は 10^3Ci/m^3 以上の廃液に対して extruder 式を、 10^3Ci/m^3 以下の廃液に対して薄膜蒸発器式（LUWA 社製）を提案している。

アメリカおよびイギリスはアスファルト固化処理の実用化を考えていない。イギリスは放射性廃棄物の処分に関する基本的な考え方として、海洋投棄および地中埋没の対象となる低レベル廃棄物については“containment 方式”ではなく“dispersion 方式”を前提としている。したがって、固化処理は輸送の安全を確保し、海洋投棄の場合に海底まで無事に到達させるためのもので、浸出率の高い方が dispersion には好都合であるため、セメント固化処理法が採用されている。アメリカでは、アスファルト固化よりポリエチレン固化の方が使用済 TBP、硝酸塩、亜硝酸塩の処理にも有効であり、すぐれているとしているが実用化の計画はみられない。

プロセスおよび固化体の安全性については各国で詳しく研究されているが、特に NH_4NO_3 の混入は危険である。また、 NaNO_3 および NaNO_2 は高温でアスファルトと激しく反応して燃焼するので、処理温度のコントロールを正確に行なう必要がある。ソ連では NaNO_3 含有廃液の処理温度を 300°C 以下に保持すれば安全であるとしている。ベルギー、フランス、西ドイツでは NaNO_3 および NaNO_2 を含む廃液の処理を $200\sim 230^\circ\text{C}$ 以下にコントロールすれば安全であるとしている。

アスファルト固化処理法は今後ますます後進国でも実用化されていくであろう。また、先進国ではしだいに放射能レベルの高い廃液の処理を旨ざしているが、Eurochemic 再処理工場での成功が望まれる。

第 4 表 先進諸国の状況

	ベルギー	フランス	西ドイツ	イギリス	アメリカ	ソ 連
研究開発状況	1959 研究開始 (ポット式)	1960 頃より研究開始 Temporary emulsion 法を開発 (スラッジ用)、蒸発濃縮液処理用に薄膜蒸発法と extruder 法を開発	ベルギーの研究を基礎にポット式のパイロットプラント、蒸発濃縮液用の処理装置の開発	ベルギーの研究を基礎にパイロットプラント化	1963 頃 ORNL で開始、薄膜蒸発器使用、乳化アスファルト、ポリエチレン	
パイロットプラント	1962 ポット式	○ 薄膜蒸発法 (LUWA 製) 1968, (Marcoule および Valduc) ○ extruder 法, 1970 (Marcoule)	1964 ポット式 (Karlsruhe)	1968~1970 ポット式 (Harwell)	薄膜蒸発法 (ファウドラ社製スミス式) 1965 (ORNL)	ポット式
実プラント	○ 1964 ポット式 モル研究所の低レベル廃液の化学沈殿スラッジ用 ○ インドラムかくはん焼却灰用	○ 1966 temporary emulsion 法, マルクール再処理工場の化学沈殿スラッジ用 ○ 1971 薄膜蒸発法 (LUWA 製) Valduc 研究所の α 放射性廃液用	1971 extruder 法 karlsruhe 研究所の中, 低レベル廃液の蒸発濃縮液用	なし	なし	不明
評価および方針	ユーロケミック再処理工場の中, 高レベル廃液 (現在タンク貯蔵中) のアスファルト固化を行なり予定 (1974 運転予定)	化学沈殿スラッジおよび蒸発濃縮液はアスファルト固化を目指す	大規模施設では沈殿スラッジや蒸発濃縮液をアスファルト固化する 小規模施設ではセメント固化の方が安価	○ 硝酸塩の処理については安全上問題がある ○ 設備がセメント固化よりはん雑である イギリスでは低レベル廃棄物については "containment" 方式でなく "dispersion" 方式をとる方針であり, アスファルト固化の必要なしとしている	アスファルトよりポリエチレンの方が硝酸塩の処理に対して安全であり, 有機物 (TBP) の処理にも適する。 実用化予定なし	硝酸塩のアスファルト固化も処理温度を 300°C 以下に保持すれば安全であるとしている 将来の方針は不明

N842-73-02