

銀媒体電解酸化法と超音波攪拌を組み合わせた 有機物の分解に関する基礎試験

Basic Study on the Mineralization of Organic Solvents by the Silver Mediated
Electrochemical Oxidation Process with the Ultrasound Agitation

小林 冬実 石井 淳一 白橋 浩一 梅田 幹
櫻庭 耕一

Fuyumi KOBAYASHI, Junichi ISHII, Koichi SHIRAHASHI
Miki UMEDA and Koichi SAKURABA

東海研究開発センター
原子力科学研究所
安全試験施設管理部

Department of Criticality and Fuel Cycle Research Facilities
Nuclear Science Research Institute
Tokai Research and Development Center

November 2009

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Technology

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2009

銀媒体電解酸化法と超音波攪拌を組み合わせた 有機物の分解に関する基礎試験

日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所
安全試験施設管理部

小林 冬実、石井 淳一、白橋 浩一、梅田 幹、櫻庭 耕一

(2009 年 9 月 16 日 受理)

核燃料再処理工程で発生する超ウラン元素 (TRU) で汚染した有機廃液を分解・無機化することを目的として、超音波攪拌を組み合わせた銀媒体電解酸化法による有機物の分解試験を実施した。本法は低温・常圧下において 2 価の銀イオン(Ag^{2+})の酸化力により有機物を分解する方法であり、超音波を併用することで、溶液の攪拌とともに有機物分解の促進効果が期待できるため、有機廃液を効率的に処理することができる。

本法を用いて 30%リン酸トリブチル (TBP) / ノルマルドデカン (*n*-DD) を対象に、電解電流、電解液温度、硝酸濃度及び超音波出力について分解基礎試験を実施し、今回の試験範囲における最適な分解条件を示した。また、選定した最適条件においてクロシン及び N,N,N',N'-テトラオクチル-3-オキサペンタン-1,5-ジアミド (TODGA) の分解試験を実施し、これらの有機物に対しても本法が有効であることを確認した。

**Basic Study on the Mineralization of Organic Solvents
by the Silver Mediated Electrochemical Oxidation Process with the Ultrasound Agitation**

Fuyumi KOBAYASHI, Junichi ISHII, Koichi SHIRAHASHI,
Miki UMEDA and Koichi SAKURABA

Department of Criticality and Fuel Cycle Research Facilities
Nuclear Science Research Institute, Tokai Research and Development Center
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 16, 2009)

The silver mediated electrochemical oxidation (Ag/MEO) process with the ultrasound agitation has been developed for the purpose of the mineralization of organic wastes containing transuranium nuclides (TRU wastes) at the nuclear fuel reprocessing process. In the Ag/MEO process, organic solvents are decomposed by divalent silver cations under the relatively low temperature and the ambient pressure condition. The ultrasound agitation is effective in mixing the electrolytic solutions and the organic solvents, and is expected to promote the oxidation of the organic solvents. Therefore, the Ag/MEO process with the ultrasound agitation could be a candidate for the treatment of organic solvents.

Destruction tests of tributylphosphate and dodecane by the Ag/MEO process were conducted to optimize some treatment conditions about electrolytic currents, solution temperatures, nitric acid concentrations and ultrasound intensities. Under optimized conditions, the destruction tests of kerosene and N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide (TODGA) were carried out. It was confirmed that the Ag/MEO process is effective for the mineralization of these organic solvents.

Keywords: Organic Waste, Ag²⁺, Ultrasound Agitation, TBP, Dodecane, Kerosene, TODGA

目 次

1. 緒言	1
2. 銀媒体電解酸化法の概要	2
2.1 銀媒体電解酸化法における主な反応	2
2.1.1 陽極及び陰極における反応	2
2.1.2 有機物の酸化反応	2
2.2 分解効率	3
3. 分解基礎試験	4
3.1 試薬	4
3.2 試験装置	4
3.3 試験条件	5
3.3.1 パラメータ試験条件	5
3.3.2 各種溶媒分解試験条件	5
4. 試験結果及び考察	6
4.1 パラメータ試験	6
4.1.1 試験における陽極液の様子	6
4.1.2 電解電流依存性試験	6
4.1.3 電解液温度依存性試験	6
4.1.4 硝酸濃度依存性試験	7
4.1.5 超音波出力依存性試験	7
4.1.6 まとめ	7
4.2 各種溶媒分解試験	7
5. 結論	8
謝辞	9
参考文献	9

Contents

1. Introduction	1
2. Silver mediated electrochemical oxidation (Ag/MEO)	2
2.1 Reaction in Ag/MEO process	2
2.1.1 Electrode reaction	2
2.1.2 Oxidation of organic materials	2
2.2 Destruction efficiency	3
3. Experiments	4
3.1 Reagent	4
3.2 Experimental equipments	4
3.3 Test conditions	5
3.3.1 Conditions of parameter tests	5
3.3.2 Conditions of solvents destruction tests	5
4. Results and discussion	6
4.1 Parameter tests	6
4.1.1 Anode solution appearance	6
4.1.2 Effect of electrolytic current	6
4.1.3 Effect of solution temperature	6
4.1.4 Effect of nitric acid concentration	7
4.1.5 Effect of ultrasound intensity	7
4.1.6 Summary of parameter tests	7
4.2 Solvents destruction tests	7
5. Conclusion	8
Acknowledgments	9
References	9

1. 緒言

水溶液中でウラン及びプルトニウムを抽出する方法であるピューレックス法を採用する核燃料再処理施設では、抽出する工程において有機化合物の一種であるリン酸トリブチル (Tributyl phosphate : 以下、TBP) /ノルマルドデカン (normal Dodecane : 以下、*n*-DD) を抽出剤/希釈剤として用いており、超ウラン元素 (以下、TRU) を含有する使用済抽出剤が有機廃液として発生する。

再処理施設にて発生した有機廃液は、固化剤により直接固化する方法及び焼却や熱分解などにより無機化した後にセメント固化する方法等により処理されている。前者は有機廃液をバーミキュライトに吸わせセメント固化したり、ポリマー剤と混合して直接固化する方法であり、処理工程が単純であるが、固化体の最終処分の際には吸着した有機廃液の変質及び流出を防ぐため高温環境を避ける必要がある。後者は無機化したのちにセメント固化する方法であり、固化体の最終処分に際しての温度に関する制約はないが、熱分解法や焼却法などの方法は高温環境で行うため、構造物の腐食防止やオフガス処理の保守管理が煩雑になる。近年開発が進められている銀媒体電解酸化法は、低温・常圧下での処理が可能であり、オフガスの発生量も極めて少ない。また、装置が簡便であるため小規模での処理が可能であり、研究所等から発生する少量の有機廃液の処理にも有効であると考えられる。TBP は二酸化炭素、リン酸、水に無機化し、TRU 等の放射性元素は電解液中の水相に溶解するので、減容するために必要であれば無機廃液から放射性元素を湿式法により抽出することも可能である。

銀媒体電解酸化法による有機物分解に関する研究は、AEA テクノロジー社 (英国)¹⁾、パシフィックノースウエスト国立研究所 (米国)²⁾、フランス原子力庁 (仏国)³⁾、カールスルーエ研究所 (独国)⁴⁾、ベルギー王立原子力センター (ベルギー)⁵⁾ など、世界各地でも行われてきた。しかし、銀媒体電解酸化法は消費電力が大きく有機物の処理を効率的に実施することが困難であったため、いくつかの研究施設では研究開発を中断している。NUCEF では平成 10 年度から銀媒体電解酸化法による有機物の分解基礎試験を実施しており^{6) 7)}、超音波攪拌を組み合わせることで、有機物の処理を効率的に実施できることを示した。⁸⁾

今回の試験では銀媒体電解酸化法の実用化に向けた有機廃液の処理量の向上を目的として、銀媒体電解酸化法による有機廃液の処理量に影響を及ぼす因子である、電解電流、電解液温度、硝酸濃度及び超音波出力について最適な条件を検討した。さらに、抽出剤の一種である N,N,N',N'-テトラオクチル-3-オキサペンタン-1,5-ジアミド (以下、TODGA) や希釈剤の一種であるクロシンを対象に、少量の有機物の処理法として銀媒体電解酸化法を適用し、その有効性を検討した。

本報は超音波攪拌を組み合わせた銀媒体電解酸化法による有機物分解の最適条件の検討結果及び TBP、*n*-DD 以外の有機物分解の検討結果についてまとめたものである。

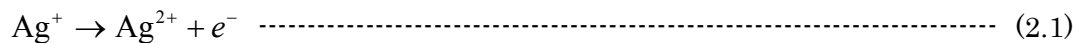
2. 銀媒体電解酸化法の概要

2.1 銀媒体電解酸化法における主な反応

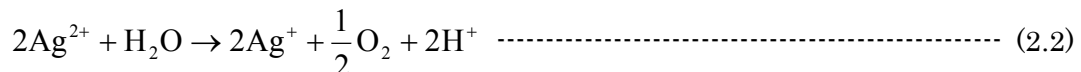
銀媒体電解酸化法とは電気化学的に1価の銀イオン（以下、 Ag^+ ）を2価の銀イオン（以下、 Ag^{2+} ）に酸化し、 Ag^{2+} の酸化力により有機物を無機物に分解する方法である。超音波は Ag^{2+} 溶液と有機物をエマルジョンの状態とし、 Ag^{2+} と有機物の接触面積を増加させることで分解反応を促進する。また、超音波振動によりOHラジカルを生成し、 Ag^{2+} による有機物の酸化の過程で生じた中間生成物を酸化する効果があると考えられる。³⁾

2.1.1 陽極及び陰極における反応

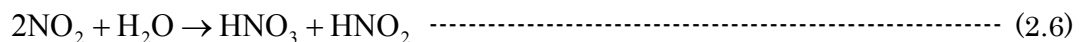
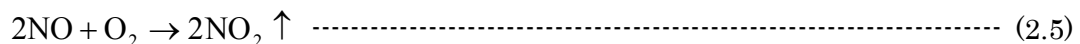
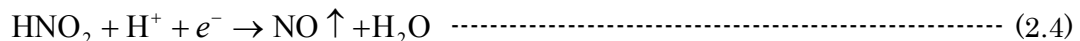
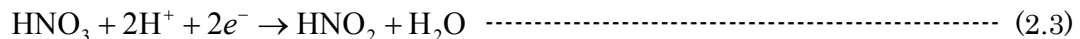
陽極では Ag^+ が電気化学的に酸化し、 Ag^{2+} となる。



溶液中に有機物が存在しない場合、 Ag^{2+} は溶液中の水を酸化し Ag^+ に戻る。



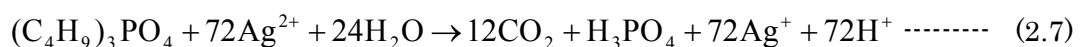
陰極では硝酸が電気分解し、 NO_x ガスが発生する。また、 NO_x ガスの一部は溶液中の水に溶解して硝酸及び亜硝酸となる。



2.1.2 有機物の酸化反応

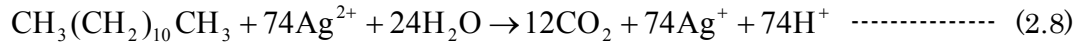
(1) TBPの酸化反応

Ag^{2+} によるTBPの酸化反応では、数多くの中間生成物を経てリン酸と二酸化炭素（以下、 CO_2 ）まで分解していくものと考えられる。主な中間生成物は、リン酸ジブチル、リン酸モノブチルであり、その前後にはヒドロキシ化した中間体、アルコール類、エステル類等も生じるものと推定される。 Ag^{2+} によるTBPの酸化反応式は総括的に次式で表すことができる。



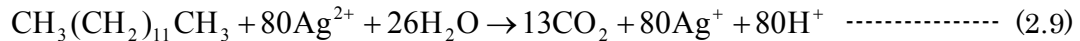
(2) *n*-DD の酸化反応

n-DD は、 Ag^{2+} により酸化されると、 CO_2 に分解する。酸化反応の過程では様々な中間生成物が生じるため、詳細な反応過程を推測することは困難である。 Ag^{2+} による *n*-DD の酸化反応式は総括的に次式で表すことができる。



(3) ケロシンの酸化反応

ケロシンは抽出剤の希釈剤として用いられており、飽和鎖式炭化水素の構造を持つ、炭素数 12 から 15 のアルカンである。ここではケロシンの炭素数を平均値の 13 と仮定した。 Ag^{2+} により酸化されると、 CO_2 に分解する。 Ag^{2+} によるケロシンの酸化反応式は総括的に次式で表すことができる。



(4) TODGA の酸化反応

TODGA は、水溶液に溶解しているウラン、プルトニウム及びマイナーアクチノイド等を分離回収する抽出剤として用いられている。 Ag^{2+} により酸化されると、 CO_2 及び硝酸に分解する。 Ag^{2+} による TODGA の酸化反応式は総括的に次式で表すことができる。



2.2 分解効率

今回の分解試験では式(2.7)～式(2.10)に示す酸化反応により化学量論的に発生する CO_2 量と、試験で測定される CO_2 の発生量の比を分解効率と定義する。TBP の酸化の場合、印加電流を I (A)、印加時間を t (s)とすると、式(2.7)より単位時間に発生する CO_2 量の化学量論値 V_{TBP} (mol/s)は以下の式で示すことができる。

$$V_{\text{TBP}} = \frac{12}{72} \times \frac{It}{F} \text{ ----- (2.11)}$$

ここで、 F はファラデー定数である。試験中に測定した CO_2 の量を V'_{TBP} (mol/s)とすると、分解効率 α_{TBP} (%)は以下の式で示すことができる。

$$\alpha_{\text{TBP}} = \frac{V'_{\text{TBP}}}{V_{\text{TBP}}} \times 100 \text{ ----- (2.12)}$$

同様に、 Ag^{2+} により *n*-DD、ケロシン及び TODGA が酸化して発生する CO_2 量の化学量論値をそれぞれ V_{nDD} (mol/s)、 V_{Kerosene} (mol/s)及び V_{TODGA} (mol/s)、分解試験で測定される CO_2 量をそれぞれ V'_{nDD} (mol/s)、 V'_{Kerosene} (mol/s)及び V'_{TODGA} (mol/s)とすると、分解効率 α_{nDD} (%), α_{Kerosene} (%) 及び α_{TODGA} (%)は以下の式で示すことができる。

$$V_{\text{nDD}} = \frac{12}{74} \times \frac{It}{F} \text{ ----- (2.13)}$$

$$V_{\text{Kerosene}} = \frac{13}{80} \times \frac{It}{F} \text{ ----- (2.14)}$$

$$V_{\text{TODGA}} = \frac{36}{220} \times \frac{It}{F} \text{ ----- (2.15)}$$

$$\alpha_{\text{nDD}} = \frac{V'_{\text{nDD}}}{V_{\text{nDD}}} \times 100 \text{ ----- (2.16)}$$

$$\alpha_{\text{Kerosene}} = \frac{V'_{\text{Kerosene}}}{V_{\text{Kerosene}}} \times 100 \text{ ----- (2.17)}$$

$$\alpha_{\text{TODGA}} = \frac{V'_{\text{TODGA}}}{V_{\text{TODGA}}} \times 100 \text{ ----- (2.18)}$$

3. 分解基礎試験

3.1 試薬

本試験では、関東化学㈱において特級の硝酸銀と硝酸により調製された硝酸銀水溶液を使用した。TBP 及び *n*-DD はジャパンエナジー㈱の特級試薬を、ケロシンは関東化学㈱の特級試薬を使用した。TODGA は関東化学㈱において調製された純度 98%以上の試薬を使用した。

3.2 試験装置

有機物分解試験装置は Fig.3.1 に示すように、電解槽、超音波振動装置、二酸化炭素濃度計等から構成される。パイレックスガラス製の電解槽は Fig.3.2 に示すようにニッカトリー製セラミック隔膜で隔てた陽極室と陰極室に分かれており、両室内には電極面積約 1000cm²の白金めっきしたチタンマトリックス電極が設置されている。電極は直流電流を印加するため直流電源装置に接続される。陽極室と陰極室の容積はそれぞれ 5600mL、850mL である。電解槽を恒温槽で囲み、冷却水を循環させることによって電解液温を一定に保つ。電解液の温度は、温度計を用いて測定した。電解液の攪拌には超音波振動装置を用いる。超音波振動装置は超音波発振器と振動子で構成され、直径 36mm の振動子を陽極液に浸す。最大出力は 600W、最小出力は 180W である。陽極室、陰極室で発生したガスは、精密流量計で流量を調整したダイヤフラムポンプにより排出する。陽極室から排出するオフガスには NO_x ガス、水蒸気、CO₂ ガスが含まれる。NO_x ガス及び水蒸気は冷却装置、インピンジャー及びシリカゲルを通過させることで除去する。CO₂ ガスは赤外線式の二酸化炭素濃度計（島津製作所製 型式:CGT-7000）に連続的に吸引され、CO₂ 濃度の連続測定が行われる。陰極室から排出されたオフガスには NO_x ガス、水蒸気が含まれるため、NO_x 洗浄塔により NO_x を除去した後、排気する。

3.3 試験条件

3.3.1 パラメータ試験条件

有機物の分解効率に影響を及ぼす因子である電解電流、電解液温度、硝酸濃度及び超音波出力をパラメータとして試験を実施した。以下、各パラメータの試験条件を述べる。

(1) 電解電流依存性試験条件

試験条件を Table3.1 に示す。試験条件における電解電流について、電極表面の温度上昇による電解液の沸騰、レッドオイル生成の防止及び有機溶媒の引火の防止等の観点から、非接液部の電極表面の温度を約 80℃以下に維持できる範囲で設定値を選定した。

(2) 電解液温度依存性試験条件

試験条件を Table3.2 に示す。試験条件における電解液温度として、電解液の温度上昇による電解液の沸騰、レッドオイル生成の防止及び有機溶媒の引火の防止等の観点から、電解液の最大温度を約 80℃以下とし、高温側の温度設定値については、安全側に 70℃とした。低温側の温度設定値については、電極のジュール熱により電解液の温度が上昇するため、冷却ジャケットにより電解液温度を安定して維持できる最低値である 60℃とした。

(3) 硝酸濃度依存性試験条件

試験条件を Table3.3 に示す。陽極液の硝酸濃度は、Table3.3 に示す①の試験では 3mol/L、②の試験では 5mol/L、③の試験では 7mol/L に設定した。陰極液の硝酸濃度は、セラミック隔膜を通しての硝酸イオン移動による陽極液の硝酸濃度変化を抑えるために、陽極液と同じ濃度とした。

(4) 超音波出力依存性試験条件

試験条件を Table3.4 に示す。超音波振動子の先端は有機物と電解液のエマルジョンが生じやすいように、有機物と電解液による油水界面付近に設定する。今回の試験で使用する超音波振動装置の出力は、180W～600W であるため、Table3.4 に示す①では 180W、②では 240W、③では 360W、④では 480W、⑤では 600W に設定した。

3.3.2 各種溶媒分解試験条件

銀媒体電解酸化法は、TBP 及び *m*-DD 以外の有機物分解についても有効と考えられるため、ケロシン、TODGA について「3.3.1 パラメータ試験条件」で決定した最適条件下で分解試験を実施した。試験条件を Table3.5 に示す。

4. 試験結果及び考察

4.1 パラメータ試験

4.1.1 試験における陽極液の様子

電解電流依存性試験の電解電流 3A における試験開始後 1 分の電解槽を Fig.4.1 に示す。また、試験開始後 3 時間の電解槽を Fig.4.2 に示す。

試験開始後 1 分では、超音波攪拌により水相である硝酸銀溶液と油相である 30%TBP/*n*-DD の一部がエマルジョン化し溶液が白濁していたが、十分な攪拌状態には達していなかった。 Ag^{2+} の色は濃い茶色であるが、試験開始直後では Ag^{2+} とエマルジョンはあまり接触しておらず、生成した Ag^{2+} により陽極付近のみが濃い茶色となっている。また、試験開始後 3 時間では生成した Ag^{2+} とエマルジョンが効率的に接触し、速やかに有機物と反応するため、溶液中に Ag^{2+} の色は観察されなかった。これらの試験の様子は、他の試験条件においても同様な傾向を示した。

4.1.2 電解電流依存性試験

Table3.1 の各試験条件における分解効率の経時変化を Fig.4.3 に示す。

試験開始から時間の経過とともに分解効率はほぼ単調に増加していく。50～80 分で、各電解電流における分解効率は 100%を超え、約 130 分ではほぼ平衡となる。試験終了時の分解効率は 130%～140%であった。

試験開始から約 80 分までの期間の分解効率が 100%に到達しない原因として、試験開始直後は 30%TBP/*n*-DD が十分にエマルジョンとなっておらず、 Ag^{2+} と有機物が接触しにくいと考えられる。分解効率が 100%を超える理由として、電解が進むにつれて TBP 及び *n*-DD の中間生成物が生成され、この中間生成物が超音波により分解することで、電解電流に対する化学量論的な CO_2 量よりも多くの CO_2 が発生するためと考えられる。⁸⁾ 各電解電流に対する試験終了時の分解効率は 130%～140%とほぼ同様であることから、電解電流の増加に比例して単位時間当たりの有機物の分解量が増加することを確認した。

4.1.3 電解液温度依存性試験

Table3.2 の各試験条件における分解効率の経時変化を Fig.4.4 に示す。

Fig.4.4 に示すとおり、60℃では試験開始から時間の経過とともに分解効率はほぼ単調に増加し、45 分で分解効率が 100%を超えた。130 分後以降は分解効率約 140%でほぼ平衡となった。65℃では試験開始から時間の経過とともに分解効率が増加し、40 分で分解効率が 100%を超えた。試験開始から 70 分以降に分解効率が大きく減少し、150 分以降は分解効率約 110%でほぼ平衡となった。70℃では試験開始から時間の経過とともに分解効率はほぼ単調に増加し、50 分で分解効率が 100%を超えた。130 分後以降は分解効率約 130%でほぼ平衡となった。

65℃の試験条件における試験開始 70 分前後での分解効率の増減について、試験装置中に滞留した CO_2 ガスの影響によるものと考えられる。

4.1.4 硝酸濃度依存性試験

Table3.3 の各試験条件における分解効率の経時変化を Fig.4.5 に示す。

電解開始後、約 30 分まではいずれの硝酸濃度も同様に分解効率が増加する。硝酸濃度 3mol/L では、試験開始から 30 分後に分解効率が約 60%で一定となり、50 分後には分解効率が低下した。硝酸濃度 5mol/L では、試験開始から 50 分後まで分解効率が上昇し、分解効率約 90%で一定となったのち、230 分頃から分解効率が低下した。硝酸濃度 7mol/L では、試験開始から 150 分後まで分解効率が上昇し、その後、分解効率約 135%で一定となった。

硝酸濃度の増加に従い平衡時の分解効率が高くなる理由として、式(2.2)に示す Ag^{2+} と水との反応において、溶液中の H^+ イオン濃度が高いほど化学平衡の法則により式(2.2)の反応が抑制されるため、有機物と反応する Ag^{2+} の割合が増加することとなり、高硝酸濃度条件において分解効率が高くなったと考えられる。また、硝酸濃度 3mol/L において分解効率が低下した理由として、式(2.3)に示すとおり陰極の硝酸が反応により消費され、電極液中の硝酸濃度が低下し、水の電気分解が起こる。したがって、陽極における Ag^{2+} の生成量が低下するため、分解効率が低下したと考えられる。

4.1.5 超音波出力依存性試験

Table3.4 の各試験条件における分解効率の経時変化を Fig.4.6 に示す。試験開始から時間の経過とともに分解効率はほぼ単調に増加していく。50～80 分で、各電解電流における分解効率は 100%を超え、約 150 分で各試験条件における分解効率が平衡となる。試験終了時の分解効率は約 130%であった。

各超音波出力条件ともに同様な分解効率の傾向が得られたことから、今回の試験条件範囲においては、超音波出力による分解効率への影響は小さいことが確認された。

4.1.6 まとめ

4.1.2～4.1.5 の結果より、本報の試験装置及び試験条件範囲における最適条件について検討する。

電解電流については、今回の試験範囲において分解効率に変化が見られなかったため、単位時間当たりの有機物分解量が最大となる 60A を選定した。

電解液温度について、今回の試験条件範囲において平衡時の分解効率が最も高い 60℃を選定した。

硝酸濃度については、高硝酸濃度条件において分解効率が高くなるという結果から、7mol/L を選定した。

超音波出力については、今回の試験範囲において分解効率に変化が見られなかったため、最小出力である 180W を選定した。

4.2 各種溶媒分解試験

パラメータ試験結果により選定した最適条件において 30 % TBP/ *n*-DD 、ケロシン及び TODGA を分解した。Table3.5 の各試験条件における分解効率の経時変化を Fig.4.7 に示す。

30 % TBP/ *n*-DD では試験開始から時間の経過とともに分解効率は単調増加し、55 分で分解効率が 100%を超えた。試験開始から 100 分でほぼ平衡となった。120 分から 240 分までの平均分解効率は約 130%である。クロシンでも同様に試験開始から時間の経過とともに分解効率は単調増加し、45 分で分解効率が 100%を超えた。試験開始から 100 分でほぼ平衡となった。120 分から 240 分までの平均分解効率は約 170%となり、TBP よりも高い分解効率で安定した。TODGA では、時間とともに分解効率が上昇し続け、平衡に至らなかった。分解効率は今回の試験時間では最終的に 200%を超えた。

上記分解効率における単位時間当たりの有機物の分解量は、30 % TBP/ *n*-DD で約 7.8g/h、クロシンで約 8.6g/h、及び TODGA で約 11g/h となる。

また、クロシン及び TODGA においても分解効率が 100%を超えたことから、電解による有機物の酸化とともに、超音波によって発生した OH ラジカルにより中間生成物が酸化していると考えられ、超音波攪拌を組み合わせた銀電解酸化法が、30 % TBP/ *n*-DD 以外の有機物分解に対しても有効であることを確認した。

5. 結言

TRU 等により汚染した有機廃液を低温・常圧下で分解・無機化することを目的に、超音波攪拌を組み合わせた銀媒体電解酸化法による 30 % TBP/ *n*-DD の分解試験を行い、電解電流、電解液温度、硝酸濃度及び超音波出力について各因子の分解効率に対する影響を把握し、今回の試験条件範囲における最適条件を選定した。

本試験装置及び試験条件範囲における最適条件は、電解電流 60A、電解液温度 60℃、硝酸濃度 7mol/L、超音波出力 180W となる。

この最適条件において 30 % TBP/ *n*-DD、クロシン及び TODGA を対象とした分解試験を行った結果、30% TBP/*n*-DD の分解効率は約 130%、クロシンでは約 170%、及び TODGA では約 190%となり、単位時間当たりの分解量は、30% TBP/*n*-DD では約 7.8g/h、クロシンでは約 8.6g/h、及び TODGA では約 11g/h となった。

謝辞

本研究を計画・実施するにあたり、御助言及び御協力を頂いた燃料技術課の方々に深く感謝いたします。また、本計画等についての適切な御助言を頂いた安全試験施設管理部長 三好慶典氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) D. F. Steele : “Electrochemical Destruction of Toxic Organic Industrial Waste”, Platinum Metals Review, 34, (1990).
- 2) J.E. Surma : “Electrochemical Oxidation of Chemical Weapons”, Pacific Northwest National Laboratory, PNL-8936, (1994).
- 3) A. Paire, D. Espionous, M. Masson, et al. : “Silver(II) Mediated Electrochemical Treatment of Selected Organics: Hydrocarbon Destruction Mechanism”, Radiochimica Acta 78, pp. 137-143(1997).
- 4) J. Bringmann, K. Ebert, U. Galla, et al. : “Electrochemical Incineration of Superchlorinated Organic Waste by Using Ag(II) as Oxidizing Agent and Formation Kinetics of Ag(II) ”, HTD-Vol.317-2(1995).
- 5) E. Catrel, A. Fonteyne, N. Impens, et al. : “Oxidation of Radioactive Waste by Electrochemical Mediation”, Proc. ICEM’01(2001).
- 6) S. Sugikawa, M. Umeda : “ α bearing waste treatment by electrochemical oxidation technique”, Proceedings of 2nd International Conference on Safewaste 2000 Vol.1 pp.357-364 (2000).
- 7) M. Umeda, S. Sugikawa : “Waste Treatment in NUCEF Facility with Silver Electrochemical Oxidation Technique”, Proc. ATARANTE2000, (2000)
- 8) S. Sugikawa, M. Umeda, F. Kobayashi, et al. : “Enhanced Electrochemical Oxidation of Spent Organic Solvent under Ultrasonic Agitation”, Proc. GLOBAL 2005, 4p.(2005).

Table3.1 電解電流依存性試験条件

項目	設定値
陽極液	0.5 mol/L 硝酸銀－7 mol/L 硝酸 3000 mL
陰極液	7 mol/L 硝酸 450 mL
有機物	30 % TBP/ <i>n</i> -DD 200 mL
電解電流	①3A、②30A、③60A
通電時間	180 分
超音波出力	180W
電解液温度	60℃ (±1℃)

Table3.2 電解液温度依存性試験条件

項目	設定値
陽極液	0.5 mol/L 硝酸銀－7 mol/L 硝酸 3000 mL
陰極液	7 mol/L 硝酸 450 mL
有機物	30 % TBP/ <i>n</i> -DD 200 mL
電解電流	60A
通電時間	180 分
超音波出力	180W
電解液温度	①60℃、②65℃、③70℃ (±1℃)

Table3.3 硝酸濃度依存性試験条件

項目	設定値
陽極液	①0.5 mol/L 硝酸銀－3 mol/L 硝酸 3000 mL
	②0.5 mol/L 硝酸銀－5 mol/L 硝酸 3000 mL
	③0.5 mol/L 硝酸銀－7 mol/L 硝酸 3000 mL
陰極液	①3 mol/L 硝酸 450 mL
	②5 mol/L 硝酸 450 mL
	③7 mol/L 硝酸 450 mL
有機物	30 % TBP/ <i>n</i> -DD 200 mL
電解電流	60A
通電時間	160 分～250 分
超音波出力	180W
電解液温度	60℃ (±1℃)

①では陽極液 0.5 mol/L 硝酸銀－3 mol/L 硝酸、陰極液 3 mol/L 硝酸、
 ②では陽極液 0.5 mol/L 硝酸銀－5 mol/L 硝酸、陰極液 5 mol/L 硝酸、
 ③では陽極液 0.5 mol/L 硝酸銀－7 mol/L 硝酸、陰極液 7 mol/L 硝酸、
 の条件で試験を行う。

Table3.4 超音波出力依存性試験条件

項目	設定値
陽極液	0.5 mol/L 硝酸銀－7 mol/L 硝酸 3000 mL
陰極液	7 mol/L 硝酸 450 mL
有機物	30 % TBP/ <i>n</i> -DD 200 mL
電解電流	60A
通電時間	240 分
超音波出力	①180W、②240W、③360W、④480W、⑤600W
電解液温度	60℃ (±1℃)

Table3.5 各種溶媒分解試験条件

項目	設定値
陽極液	0.5 mol/L 硝酸銀－7 mol/L 硝酸 3000 mL
陰極液	7 mol/L 硝酸 450 mL
有機物	①30 % TBP/ <i>n</i> -DD 200 mL
	②クロシン 200 mL
	③TODGA 200 mL
電解電流	60A
通電時間	240 分
超音波出力	180W
電解液温度	60℃ (±1℃)

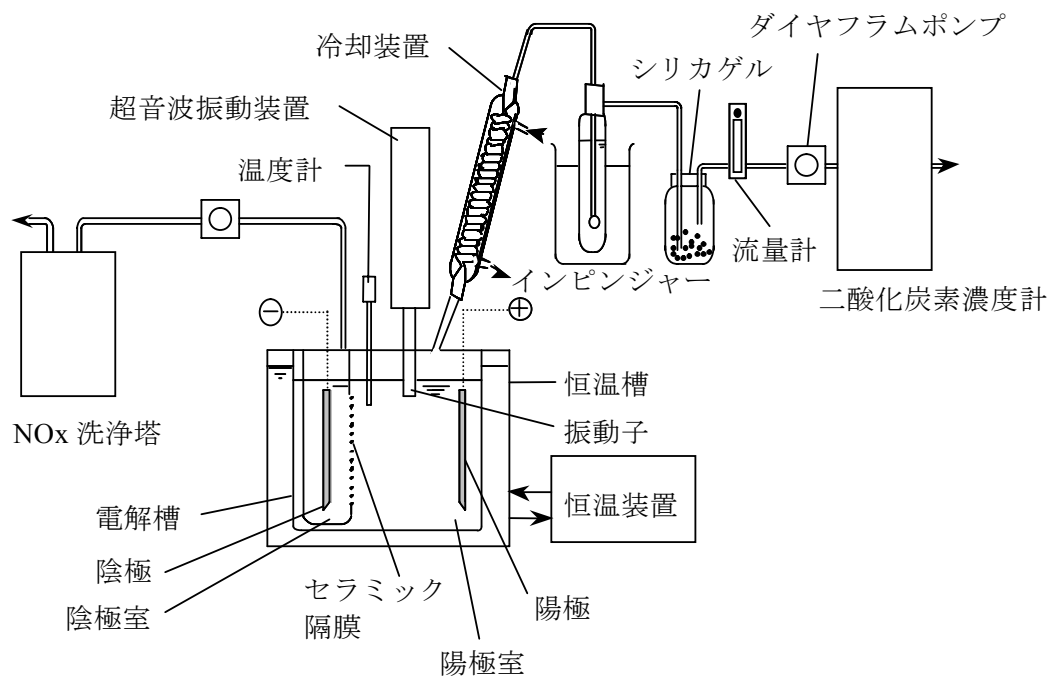


Fig.3.1 有機物分解試験装置 系統図



Fig.3.2 電解槽図



Fig.4.1 電解状態（試験開始後 1 分）



Fig.4.2 電解状態（試験開始後 3 時間）

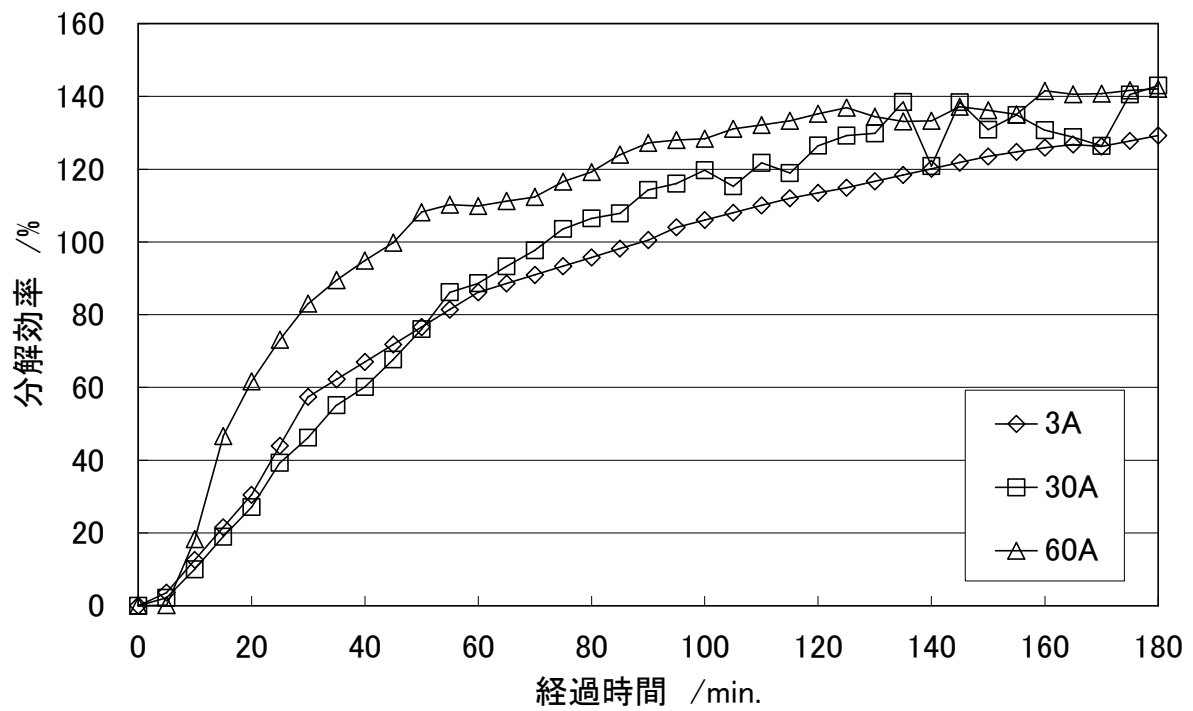


Fig.4.3 電解電流依存性試験結果

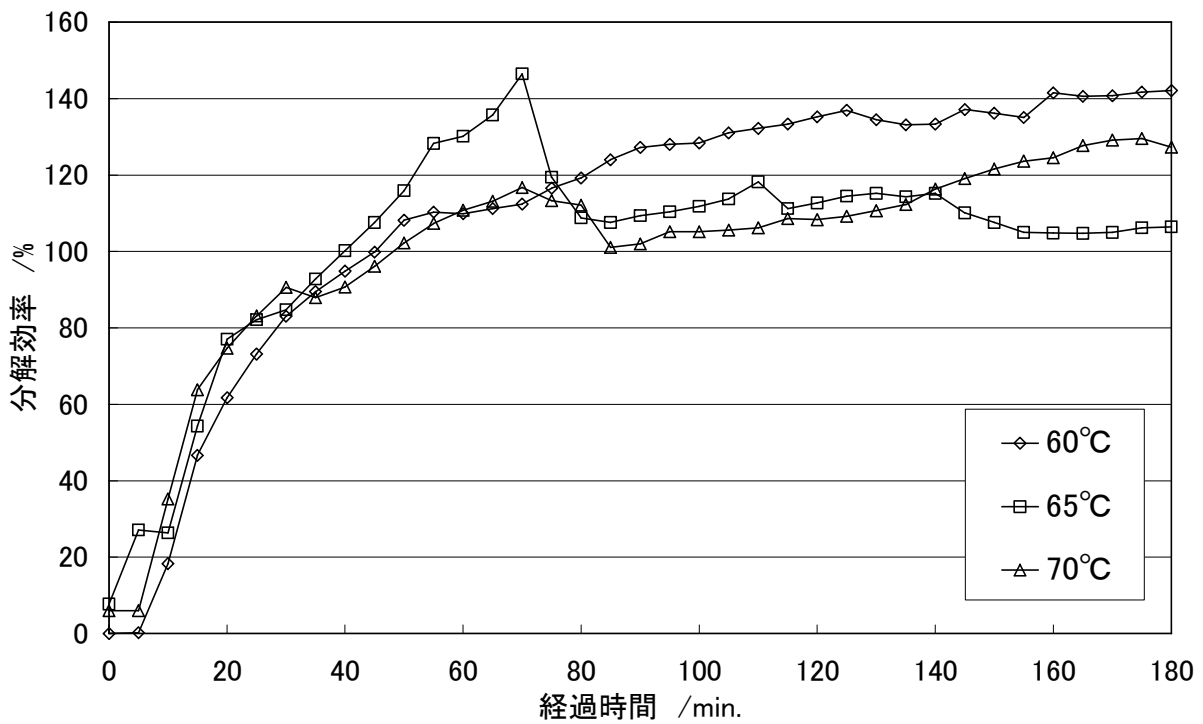


Fig.4.4 電解液温度依存性試験結果

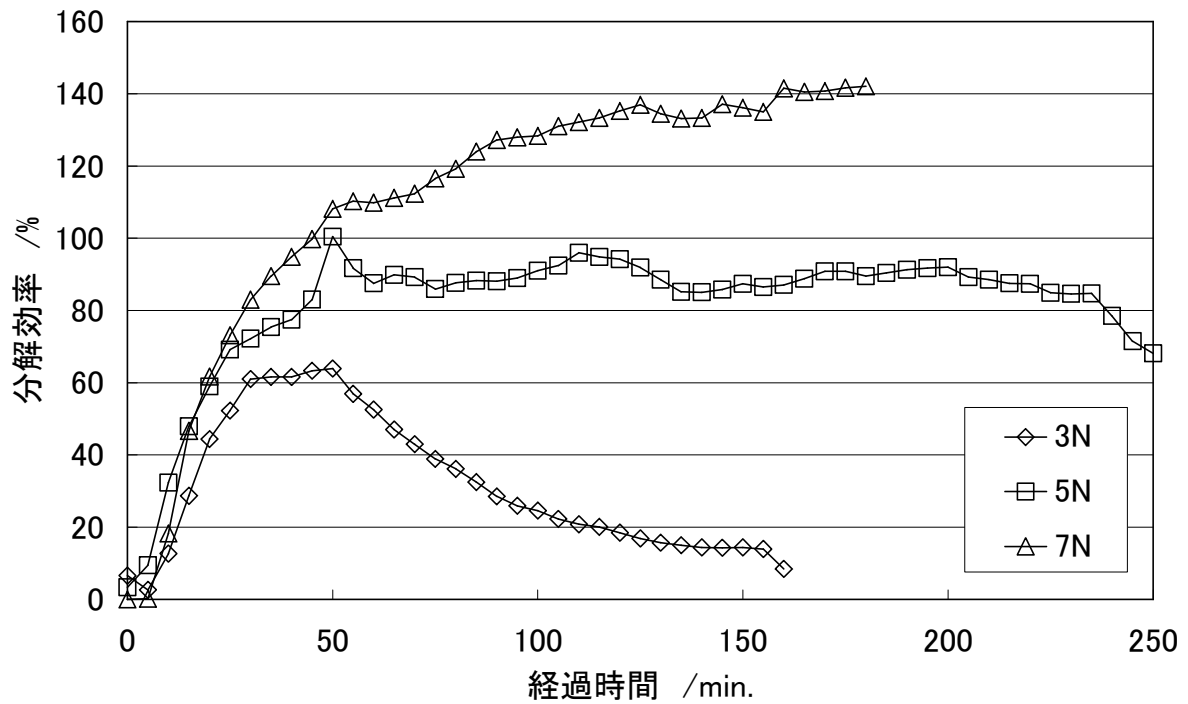


Fig.4.5 硝酸濃度依存性試験結果

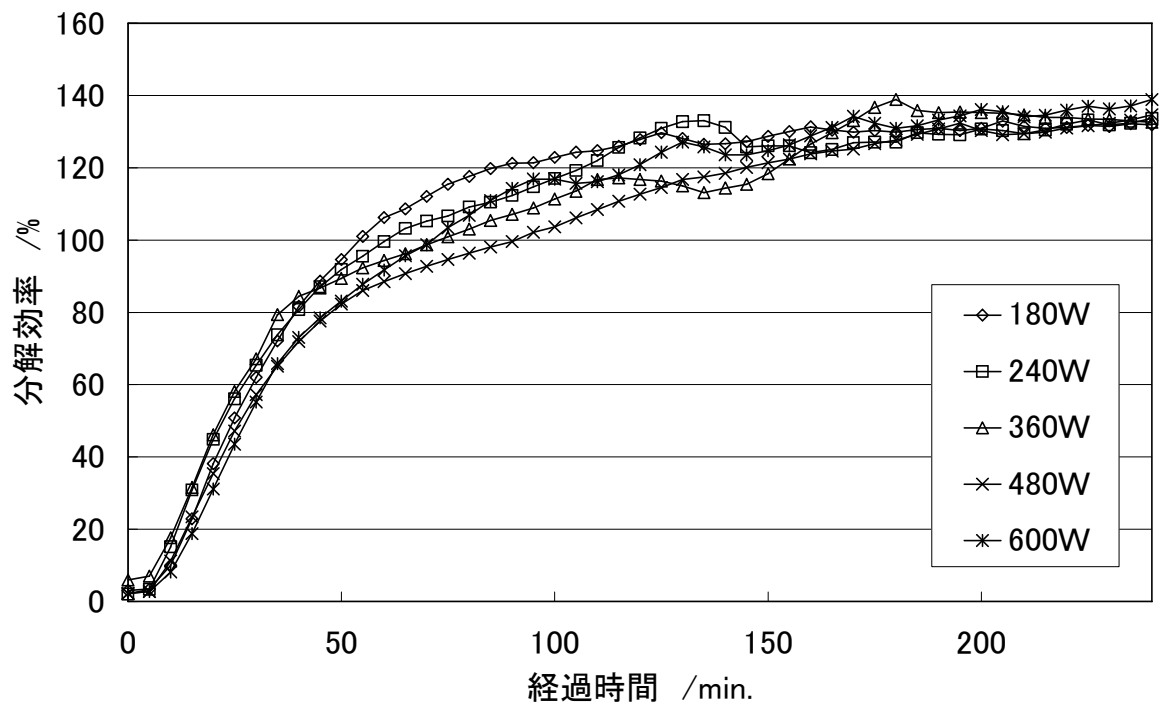


Fig.4.6 超音波出力依存性試験結果

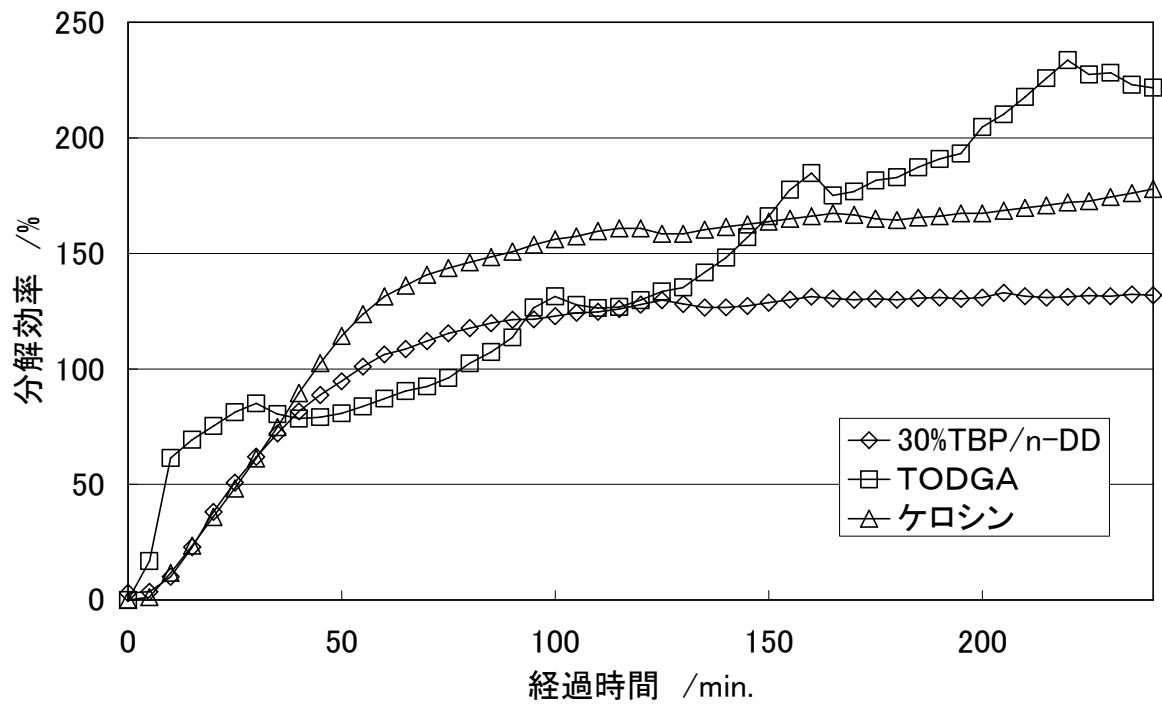


Fig.4.7 各種溶媒分解試験結果

国際単位系（SI）

表 1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質モル	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速さ	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度、質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) 、濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。

(b) これらは無次元量あるいは次元 1 をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の 1 は通常は表記しない。

表 3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率、工率、放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷、電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧)、起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス度 ^(e)	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光強度	ルーメン	lm		cd sr ^(c)
放射線量の放射能 ^(f)	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
吸収線量、比エネルギー分与、カーマ	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量、周辺線量当量、方向性線量当量、個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。

(b)ラジアンとステラジアンは数字の 1 に対する単位の特別な名称で、量についての情報を付たえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の 1 は明示されない。

(c)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。

(d)ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。

(e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。

(f)放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。

(g)単位シーベルト (PV,2002,70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表 4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
力のモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² =s ⁻²
熱流密度、放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比熱容量、比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ sA
表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
電束密度、電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
モルエントロピー、モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ sA
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ³ m ⁻² kg s ⁻³ =m ² kg s ⁻³
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ³ s ⁻¹ mol

表 5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表 6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	′	1′=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	″	1″=(1/60)′=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1L=1l=1dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1t=10 ³ kg

表 7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1u=1 Da
天文単位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表 8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852m
バイン	b	1 b=100fm ² =(10 ⁻¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、対数量の定義に依存。
ベベル	B	
デジベル	dB	

表 9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ボアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s
ストークス	St	1 St=1cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1cd cm ⁻² =10 ⁻⁴ cd m ⁻²
フォトル	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe ≐ (10 ³ /4π)A m ⁻¹

(c) 3 元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ≐ 」は対応関係を示すものである。

表 10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R = 2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリ	cal	1cal=4.1858J (「15℃」カロリー) , 4.1868J (「IT」カロリー) 4.184J (「熱化学」カロリー)
ミクロン	μ	1 μ =1μm=10 ⁻⁶ m

