

JAERI - M
82-087

Fe(II) - H₂O₂による粉末状陽イオン交換
樹脂の酸化分解

1982年7月

松鶴秀夫・歳国正美*・山中彰宏**・森山 昇

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 (株)高野高速印刷

Fe(III)-H₂O₂ による粉末状陽イオン交換樹脂の酸化分解

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部
松鶴 秀夫・歳国 正美*・山中 彰宏**・森山 昇

(1982年6月22日受理)

粉末状陽イオン交換樹脂 (PCH) の Fe(III) を触媒とした過酸化水素による酸化分解を流通式の反応装置を用いて検討した。

触媒の最適濃度は 0.03 M 付近であり、これ以上の濃度では未溶解の PCH の残留量が増加する。一方、溶解した分解生成物の残留量は触媒濃度の増加に伴って減少する。過酸化水素の添加量を増加させるほど PCH の分解率は増加するが、理論添加量の 1.8 倍以上に増加させても分解率は顕著には増加せず、この程度の添加量で十分である事がわかった。因にこの時の反応容器・出口における分解率は約 99%、総括分解率は 95% 程度である。1 回の処理 (滞留時間: 2.5 hr) では 5% 程度の有機炭素が反応液中に残留するが、これを再び処理するとほぼ完全に PCH は酸化分解される。PCH のイオン形を H 型と Na 型で酸化分解を行ったが分解挙動にほとんど相異はなく、また廃棄物の初期 pH を 1~4 迄変化させたが分解率に対する影響はほとんど見られなかった。

* 外来研究員; 日揮株式会社

** 協力研究員; 日揮株式会社

Oxidative Degradation of Powdered Cation Exchange Resin
by Fe(II) Catalyzed Hydrogen Peroxide

Hideo MATSUZURU, Masami TOSHIKUNI*, Akihiro YAMANAKA** and
Noboru MORIYAMA

Division of Environmental Safety Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received June 22, 1982)

Oxidative degradation of a powdered cation exchange resin by Fe(II)-H₂O₂ has been studied using an apparatus of flow reactor type. The optimum Fe(II) concentration is found to be about 0.03 M, beyond which the amount of undissolved residual resin increases resulting in the lowering of the conversion of the resin. On the other hand the amount of dissolved residual organic carbon decreases with an increase of Fe(II) concentration. The conversion of resin is increased with increasing the amount of H₂O₂ added, but it does not increase significantly even when the amount of H₂O₂ is increased above 1.8 times of the amount calculated theoretically. After 1st treatment, about 5% of organic carbon loaded initially remain undegradated in the solution, however the residual organic carbon is converted to CO₂ nearly completely through analogous 2nd treatment. The ionic form of resin and the solution pH do not affect the conversion of the resin.

Keywords: Oxidative Degradation, Chemical Oxidation,
Combustible Wastes, Powdered Cation Exchange
Resin, Waste Treatment, Volume Reduction,
Fe(II), Hydrogen Peroxide, Catalyzer

* On leave from JGC Cop.

** JGC Cop.

目 次

1. 緒 言	1
2. Fe(II)-H ₂ O ₂ による酸化分解の機構	2
3. 実 験	3
3.1 試料および試薬	3
3.2 反応装置	3
3.3 分解率の測定	4
3.4 分析方法	4
4. 結果と考察	4
4.1 Fe(II)濃度と分解率との関係	4
4.2 過酸化水素とPCHの比	5
4.3 触媒の再利用	6
4.4 多段処理	6
4.5 PCH のイオン型の影響	7
4.6 pH の効果	7
5. 総 括	8
謝 辞	9
参 考 文 献	9

Contents

1.	Introduction	1
2.	Mechanism of Oxidative Degradation by Fe(II)-H ₂ O ₂	2
3.	Experimentals	3
3.1	Materials and Reagents	3
3.2	Apparatus	3
3.3	Determination of Conversion	4
3.4	Analytical Methods	4
4.	Results and Discussions	4
4.1	Relationship between Fe(II) Concentration and Conversion	4
4.2	Ratio of H ₂ O ₂ /PCH	5
4.3	Recycle of Catalyzer	6
4.4	Multi-cycle Treatment	6
4.5	Effect of Ionic Form of PCH	7
4.6	Effect of pH	7
5.	Conclusion	8
	Acknowledgement	9
	References	9

1. 緒 言

軽水炉の炉水浄化等に粒状イオン交換樹脂が広く用いられてきたが、特に樹脂を再生せずに廃棄するような場所で粉末状イオン交換樹脂が利用されるようになってきた。この樹脂を用いる事の利点は、樹脂の粒径が37～250 μm 程度と小さいために濾過材としても作用するので、脱塩と濾過を同時に行える点にある。原子炉の冷却水中に含まれる放射性物質の量の大部分を占める放射化腐食生成物の成分である⁵⁴Mn, ⁵⁸Co, ⁶⁰Coはその90%程度が非イオン形で存在している¹⁾。したがって、濾過と脱塩の双方の機能を有する粉末樹脂の利用は増加する傾向にある。軽水炉の冷却水や種々の廃液の浄化に、粒状樹脂と粉末樹脂を組合せて利用した場合の使用方式と廃樹脂の発生量の評価の一例をFig. 1～4²⁾に示す。また、R. J. Stouky等³⁾の評価によれば、軽水炉からの粉末樹脂の発生量は粒状樹脂の3～4倍になるとされている。この様な状況に鑑みて、廃粉末樹脂の適切な減容処理法の確立は増々重要となるであろう。

今迄、粒状樹脂と同様に粉末樹脂の減容処理法が確立していなかったため、これらの樹脂はそのままタンクに貯蔵されてきた。一部では樹脂をそのままセメント固化されているが、これは減容効果が劣るという欠点がある。最近、ビチューメンやプラスチック等による固化も行なわれるようになってきた。これは前述のセメント固化に比べて減容効果はかなり高いという利点があるが、有機物であるイオン交換樹脂を脱水乾燥した後有機物のマトリックス内に固定するのであるから、長期的にみて安定であるとは言えない。廃棄物処分法がどの様になるかにもよるが、廃棄物固化体を長期に亘って管理しなければならないとすれば、有機物であるイオン交換樹脂には安定な無機物に変換し得る減容処理が施される事が望ましい。

上述の目的を達成する方法として酸化があり、これには乾式酸化(焼却)と湿式酸化が含まれる。イオン交換樹脂(軽水炉で通常使用されている強酸性及び強塩基樹脂)はジビニルベンゼンで架橋されたポリスチレンをスルホン化したものであり、化学的に比較的安定であるため、従来の焼却炉による処理は困難であるとされている。このため流動床方式の焼却炉⁴⁾や熔融塩による焼却方式⁵⁾等が研究開発され、一部の研究施設等でイオン交換樹脂を含めて種々の有機廃棄物を対象に試験が実施されている。

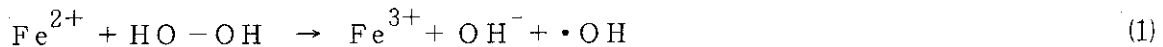
湿式酸化法としては従来から酸分解が提案され⁶⁾、広く研究開発が行われている⁷⁾。酸分解は約250℃に保った濃硫酸中で有機物を硝酸または過酸化水素等の酸化剤を用いて酸化分解するものである。著者等はイオン交換樹脂を含めて広範囲の有機廃棄物が酸分解によって処理できる事を確認した^{8), 9)}。さらに、R. E. Lerchら⁶⁾が提案した反応系 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ にくらべて $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ が特にイオン交換樹脂に対してより優れた反応系である事を見出した^{8), 9)}。この他の湿式酸化法としてはFe(III)を触媒として過酸化水素で有機物を分解する方法が古くから知られている^{10), 11)}。この反応系はFenton試薬と称し、フリーラジカルを生ずるものでありラジカル重合反応の開始剤として用いられてきた¹²⁾。このラジカルが有機物を酸化する能力がある事から、この反応系を用いてイオン交換樹脂を酸化分解する試みがなされた^{13)～15)}。しかしながら、これらの研究では酸化によるイオン交換樹脂の可溶化が主として調べられており、イオン交換樹脂を酸化分解して例えば H_2O と CO_2 に変換するとの観点からの検討がなされてこなかった。イオン交換樹脂の減容無機化処理では、

単なる可溶化では不十分であり、含まれる炭素の全てを酸化できる事が要求される。今迄に、イオン交換樹脂の酸化率と反応条件との関係等についての若干の検討例はあるが²⁰⁾、Fe(II)-H₂O₂による処理の可能性を評価するに足るデータは得られていないようである。

本研究では、イオン交換樹脂のうちで今後その利用が増加する事が予想される粉末状陽イオン交換樹脂について、Fe(II)-H₂O₂の酸化能を検討するとともに、最適反応条件の探索を行った。得られた成果に基づいて、本処理法の実用性の評価も行った。

2. Fe(II)-H₂O₂ による酸化分解の機構

Fe(II)とH₂O₂の間で起こる反応として、フリーラジカルを生成す反応と、



生成したラジカルを消失させる反応とがある。



Fe(II)-H₂O₂系に有機物、R-H、を加えると、(1)の反応で生成したラジカル・OHと反応して更に有機ラジカル、 $\cdot\text{R}$ 、が生成する。



このラジカルの反応性が十分高ければ、更にH₂O₂と反応して $\cdot\text{OH}$ を生成する。



かくして、ラジカルが次々に再生成されると酸化反応は連鎖反応的に進行する事になる。一方、有機ラジカルの反応性が乏しく(4)の反応が進まないと、ラジカル間の再結合によって安定化される事になる。



(4)の反応が起らず(5)および(6)の反応が進行するので酸化反応は非連鎖反応的に進むことになり、かなりの部分のH₂O₂はFe(II)をFe(III)に酸化させるために消費されてしまう事になる。イオン交換樹脂のようにフェニル基を有する有機物、陰イオン交換樹脂の分解生成物中に含まれる事が指摘されているアミン類⁹⁾(例えばトリメチルアミンの硫酸塩)およびカルボン酸等是非連鎖反応的なものとされている¹⁰⁾¹¹⁾。したがって、アミン類と同様に、陽イオン交換樹脂の分解生成物中に含まれるカルボン酸類¹⁴⁾は反応液中等にいく分残留する可能性がある。

この反応系では触媒としてFe(II)が用いられており、反応の進行に伴ってFe(III)に酸化され、Fe(II)が消費されてしまう事になるが、実際には過酸化水素のみを供給すれば酸化反応は効果的に進む事からFe(III)がFe(II)に還元されるような反応も同時に起こっている事が予想された。W. G. Barb¹⁶⁾

単なる可溶化では不十分であり、含まれる炭素の全てを酸化できる事が要求される。今迄に、イオン交換樹脂の酸化率と反応条件との関係等についての若干の検討例はあるが²⁰⁾、Fe(II)-H₂O₂による処理の可能性を評価するに足るデータは得られていないようである。

本研究では、イオン交換樹脂のうちで今後その利用が増加する事が予想される粉末状陽イオン交換樹脂について、Fe(II)-H₂O₂の酸化能を検討するとともに、最適反応条件の探索を行った。得られた成果に基づいて、本処理法の実用性の評価も行った。

2. Fe(II)-H₂O₂ による酸化分解の機構

Fe(II)とH₂O₂の間で起こる反応として、フリーラジカルを生成す反応と、



生成したラジカルを消失させる反応とがある。



Fe(II)-H₂O₂系に有機物、R-H、を加えると、(1)の反応で生成したラジカル・OHと反応して更に有機ラジカル、 $\cdot\text{R}$ 、が生成する。



このラジカルの反応性が十分高ければ、更にH₂O₂と反応して $\cdot\text{OH}$ を生成する。



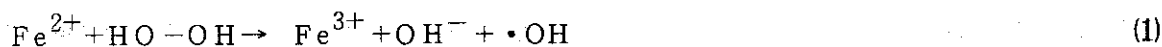
かくして、ラジカルが次々に再生成されると酸化反応は連鎖反動的に進行する事になる。一方、有機ラジカルの反応性が乏しく(4)の反応が進まないと、ラジカル間の再結合によって安定化される事になる。



(4)の反応が起らず(5)および(6)の反応が進行するので酸化反応は非連鎖反動的に進むことになり、かなりの部分のH₂O₂はFe(II)をFe(III)に酸化させるために消費されてしまう事になる。イオン交換樹脂のようにフェニル基を有する有機物、陰イオン交換樹脂の分解生成物中に含まれる事が指摘されているアミン類⁹⁾(例えばトリメチルアミンの硫酸塩)およびカルボン酸等是非連鎖反動的なものと考えられている¹⁰⁾¹¹⁾。したがって、アミン類と同様に、陽イオン交換樹脂の分解生成物中に含まれるカルボン酸類¹⁴⁾は反応液中等にいく分残留する可能性がある。

この反応系では触媒としてFe(III)が用いられており、反応の進行に伴ってFe(III)に酸化され、Fe(II)が消費されてしまう事になるが、実際には過酸化水素のみを供給すれば酸化反応は効果的に進む事からFe(III)がFe(II)に還元されるような反応も同時に起こっている事が予想された。W. G. Barb¹⁶⁾

は Fe(II) および Fe(III) と H_2O_2 との反応を研究して次の様な機作を提案した。



通常、 H_2O_2 水溶液中での Fe^{2+} の濃度は、 Fe^{2+} および Fe^{3+} が加水分解しないような pH 範囲では、 Fe^{3+} の 1% 以下であるとされている¹⁶⁾。また、上記の反応式から予想される様に Fe(II) を用いた場合でもほとんどが Fe(III) に酸化されてしまうのであるから、反応液の pH は Fe(III) の加水分解が起こらない程度に即ち pH 3 以下にする事が望ましいであろう。

以上に述べた様に、イオン交換樹脂は Fe(II) を触媒とする H_2O_2 によって、低分子量化、可溶化、酸化という段階を経て、最終的には、例えば陽イオン交換樹脂であれば CO_2 、 H_2O および SO_2 に酸化分解される。

3. 実 験

3.1 試料および試薬

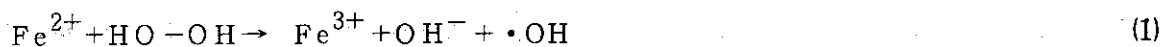
実験に用いた粉末状陽イオン交換樹脂、PCH の性質を Table 1 に掲げる。

酸化剤には 35% 過酸化水素水、触媒には $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9.6.1%) または $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いた。

3.2 反応装置

本実験ではガラス製の連続式装置 (Fig. 5) を用いた。本装置は、廃棄物供給系、反応容器 A, B, 過酸化水素供給系、コンデンサー等から成っている。PCH はマグネティックスターラーを用いて水に懸濁させ、この懸濁液に所定量の鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を加える。この懸濁液をマイクロチューブポンプを用いて反応容器 A の上部から供給する。反応容器 A, B はほぼ同一の構造で外部加熱によって反応液を沸騰状態に保つ事が出来る。この状態で反応容器中の液量が約 250 ml を越えると容器底部迄通したガラス管を通して反応液がオーバーフローする。反応開始前には、両反応容器に各々 250 ml の水を加えておく。過酸化水素はマイクロチューブポンプを用いて、両反応容器の底部から下向に供給する。反応容器から発生する気体はコンデンサーを通して、ガス流量計を通して排気する。

は Fe(II)および Fe(III)と H₂O₂との反応を研究して次の様な機作を提案した。



通常、H₂O₂ 水溶液中での Fe²⁺ の濃度は、Fe²⁺ および Fe³⁺ が加水分解しないような pH 範囲では、Fe³⁺ の 1% 以下であるとされている¹⁶⁾。また、上記の反応式から予想される様に Fe(III)を用いた場合でもほとんどが Fe(III)に酸化されてしまうのであるから、反応液の pH は Fe(III)の加水分解が起こらない程度に即ち pH 3 以下にする事が望ましいであろう。

以上に述べた様に、イオン交換樹脂は Fe(II)を触媒とする H₂O₂ によって、低分子量化、可溶化、酸化という段階を経て、最終的には、例えば陽イオン交換樹脂であれば CO₂、H₂O および SO₂ に酸化分解される。

3. 実 験

3.1 試料および試薬

実験に用いた粉末状陽イオン交換樹脂、PCH の性質を Table 1 に掲げる。

酸化剤には 35% 過酸化水素水、触媒には FeSO₄ · 7H₂O (9.6.1%) または Fe₂(SO₄)₃ · nH₂O を用いた。

3.2 反応装置

本実験ではガラス製の連続式装置 (Fig. 5) を用いた。本装置は、廃棄物供給系、反応容器 A、B、過酸化水素供給系、コンデンサー等から成っている。PCH はマグネティックスターラーを用いて水に懸濁させ、この懸濁液に所定量の鉄 (FeSO₄ · 7H₂O または Fe₂(SO₄)₃ · nH₂O) を加える。この懸濁液をマイクロチューブポンプを用いて反応容器 A の上部から供給する。反応容器 A、B はほぼ同一の構造で外部加熱によって反応液を沸騰状態に保つ事が出来る。この状態で反応容器中の液量が約 250 ml を越えると容器底部迄通したガラス管を通して反応液がオーバーフローする。反応開始前には、両反応容器に各々 250 ml の水を加えておく。過酸化水素はマイクロチューブポンプを用いて、両反応容器の底部から下向に供給する。反応容器から発生する気体はコンデンサーを通して、ガス流量計を通して排気する。

3.3 分解率の測定

分解率の測定には反応容器AとBを用いた。反応容器Bの出口における分解率は、反応液供給量が反応容器AとBの積算実効容積500mlを越えた時点における、オーバーフローした反応液中の全有機炭素濃度、 C_e (ppm/ml)、と廃棄物中の全有機炭素濃度、 C_i (ppm/ml)の比から求めた。

$$\text{Con. (out-let)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (11)$$

総括分解率は反応停止時における、反応容器AおよびB中の反応液、 M_A と M_B (mole)、凝縮液、 M_C (mole)、およびオーバーフローした反応液、 M_e (mole)中の全有機炭素量の積算値と供給した廃棄物中の全有機炭素量、 M_i (mole)の比から求めた。

$$\text{Con. (over all)} = \frac{M_i - (M_A + M_B + M_C + M_e)}{M_i} \times 100 \quad (12)$$

3.4 分析方法

全有機炭素の定量には全有機炭素計 (TOC-10B, 島津製作所)を用いた。尚、この際に反応液中に残留する未溶解粉末樹脂はガラスフィルタ (G3)で分別後乾燥して重量を求めた。

反応液中に溶存するFe(II)とFe(III)は1,10-フェナントロリンを用いた比色分析によって定量した¹⁷⁾。

4. 結果と考察

4.1 Fe(II)濃度と分解率との関係

減容処理の観点から、触媒としてのFe(II)量は出来るだけ少い事が望ましいので、最適Fe(II)濃度を求めるため、種々のFe(II)濃度において粉末状陽イオン交換樹脂 (PCH)の分解率を求めた。この時の廃棄物 (炭素濃度 1.2×10^4 ppm)の供給速度は190 ml/hr, 35%過酸化水素供給速度は各反応容器当り45 ml/hrである。出口における分解率はFig. 6に示したように、Fe(II)濃度0.060~0.090Mの範囲ではほぼ一定の値98.6%が得られたが、0.015Mでは98.0%に減少している。一方、総括分解率はFe(II)濃度0.030M付近で最大となり、その前後で減少している。即ち、総括分解率はFe(II)濃度が高くなりすぎると逆に減少する事が明らかとなった。これは、Fe(II)濃度が高くなりすぎると生成したラジカルが



で示される反応によって消費される割合が増加し、有機物の分解に寄与するラジカルの割合が減少す

3.3 分解率の測定

分解率の測定には反応容器AとBを用いた。反応容器Bの出口における分解率は、反応液供給量が反応容器AとBの積算実効容積500mlを越えた時点における、オーバーフローした反応液中の全有機炭素濃度、 C_e (ppm/ml)、と廃棄物中の全有機炭素濃度、 C_i (ppm/ml)の比から求めた。

$$\text{Con. (out-let)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (11)$$

総括分解率は反応停止時における、反応容器AおよびB中の反応液、 M_A と M_B (mole)、凝縮液、 M_C (mole)、およびオーバーフローした反応液、 M_e (mole)中の全有機炭素量の積算値と供給した廃棄物中の全有機炭素量、 M_i (mole)の比から求めた。

$$\text{Con. (over all)} = \frac{M_i - (M_A + M_B + M_C + M_e)}{M_i} \times 100 \quad (12)$$

3.4 分析方法

全有機炭素の定量には全有機炭素計 (TOC-10B, 島津製作所)を用いた。尚、この際に反応液中に残留する未溶解粉末樹脂はガラスフィルタ (G3)で分別後乾燥して重量を求めた。

反応液中に溶存するFe(II)とFe(III)は1.10-フェナントロリンを用いた比色分析によって定量した¹⁷⁾。

4. 結果と考察

4.1 Fe(II)濃度と分解率との関係

減容処理の観点から、触媒としてのFe(II)量は出来るだけ少い事が望ましいので、最適Fe(II)濃度を求めるため、種々のFe(II)濃度において粉末状陽イオン交換樹脂 (PCH)の分解率を求めた。この時の廃棄物 (炭素濃度 1.2×10^4 ppm)の供給速度は190 ml/hr, 35%過酸化水素供給速度は各反応容器当り45 ml/hrである。出口における分解率はFig. 6に示したように、Fe(II)濃度0.060~0.090Mの範囲ではほぼ一定の値98.6%が得られたが、0.015Mでは98.0%に減少している。一方、総括分解率はFe(II)濃度0.030M付近で最大となり、その前後で減少している。即ち、総括分解率はFe(II)濃度が高くなりすぎると逆に減少する事が明らかとなった。これは、Fe(II)濃度が高くなりすぎると生成したラジカルが



で示される反応によって消費される割合が増加し、有機物の分解に寄与するラジカルの割合が減少す

るためと考えられる。

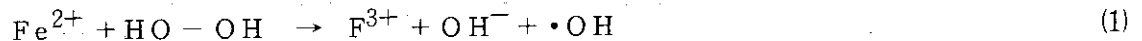
残留する有機物のうち、溶解しているものと未溶解の部分との関係を Fig. 7 に示す。溶解している有機炭素は Fe(II) 濃度の増加に伴って減少しているが、未溶解有機炭素は 0.030M で最少となり、それ以上では逆に増加している。溶解有機炭素/未溶解有機炭素の比は、Fe(II) 濃度 0.015M で 1.2, 0.030M で 2.0, 0.060M で 0.20, および 0.090M で 0.082 である。したがって、Fe(II) 濃度が 0.030M を越えると未溶解有機炭素の割合が急に増加している事がわかる。また、出口における分解率が Fe(II) が 0.030M 以上でかなり高いが、これは未溶解有機炭素は反応容器 A 中にほとんどどまり、反応容器 B 中ではほとんど懸濁物がなかったためと考えられる。

反応容器 A および B に付けられているコンデンサーで集められた凝縮液中に少量の有機炭素が検出された。この量は Fe(II) 濃度 0.060M と 0.090M では極めて少なく、10 ppm 程度であったが、Fe(II) 濃度 0.030M では 80 ppm, 0.015M では 180 ppm にも達している。この凝縮液中には酢酸、ギ酸等の有機酸が含まれている事を確認した。この様なカルボン酸類は、Merz ら¹¹⁾によれば、非連鎖反動的に分解されるので、分解速度は遅い事が予想される。

以上に述べた Fe(II) 濃度と分解率との関係から、出口における分解率と総括分解率の双方を考慮すると、Fe(II) 濃度 0.030M が最適であると言える。FeSO₄・7H₂O を PCH の懸濁液に加えるため、この最適触媒濃度条件では PCH の交換基 (4.52 meq/1 g dry resin) の約 5.3% が Fe(II) と結合している事になる。

4.2 過酸化水素と PCH の比

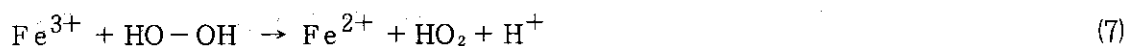
Fe(II)-H₂O₂ による有機物の酸化分解は



のような反応で生成した $\cdot\text{OH}$ ラジカルによるものであるため、当然の事ながら反応液中の過酸化水素濃度が高くなるほど酸化分解速度も速くなる事が予想される。イオン交換樹脂はジビニルベンゼン (8%) で架橋されたポリスチレンが基本的な構成成分であるが、これを簡単のためにポリスチレンと仮定すると、(C₈H₈)_n で示される。これが酸化されると、



となる。過酸化水素 1 モルから酸素 (O₂) $\frac{1}{2}$ モルが発生すると仮定すると、炭素 1 モルと水素(H) 1 モルを酸化するためには過酸化水素 3 モルを要する事になる。したがって計算上の廃棄物と過酸化水素のモル比 (W/O) は 2/3 となる。しかし、実際には例えば



のような反応によって、HO-OH から生じたラジカルが消費されてしまうし、また Fe³⁺ の還元にも過酸化水素も消費されてしまう。このため、実際には W/O は 2/3 より小さくなる事が予想される。そこで、ここではこの比を 0.27, 0.37 および 0.54 と変化させて PCH の酸化分解挙動を調べた。

PCHの分解率と過酸化水素添加量との関係を Fig. 8に示す。出口における分解率および総括分解率の双方とも過酸化水素添加量の増加に伴って増加している。W/O が0.54では総括分解率は80%とかなり低く、出口における分解率も、W/O 0.27と0.37の場合が98.6%以上であるのに比較して、93%と低い値となっている。以上の結果と過酸化水素添加量は出来る限り少ない方が望ましいという事から、W/Oは0.37程度が適切であると判断される。この時の過酸化水素添加量は、添加した過酸化水素がPCHの酸化分解のみに消費されると仮定した計算値の約1.8倍である。したがって、添加した過酸化水素の44%程度が無駄に消費されている事がわかった。

4.3 触媒の再利用

触媒として硫酸鉄(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を用いているが、反応容器AおよびBを通してオーバーフローした反応液中に含まれる鉄イオンは99%以上がFe(III)であった。W. G. Barbら¹⁶⁾によって、過酸化水素水中では $\text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)}$ の酸化還元反応が起っている事が確認された。したがって、Fe(III)を用いてもFe(II)の場合と同様な触媒効果が期待できる。そこで、鉄イオンの大部分がFe(III)として存在するオーバーフロー液にPCHのみを加えて酸化分解の実験を行い、触媒の再利用の可能性を調べた。この時の実験条件は、Fe(III)濃度0.030M、有機炭素濃度 1.2×10^4 ppm、pH 1.5、廃液供給速度190 ml/hrおよびW/O 0.37である。

触媒として硫酸鉄(II)を用いた場合と、上記の実験結果の比較を Table 2に示す。この表に見られるように、双方ともほぼ同等の総括分解率および出口における分解率が得られ、Fe(III)を用いた場合とFe(II)を用いた場合でPCHの分解挙動に顕著な差がない事が明らかとなった。

以上の事から、例えばオーバーフロー液中の有機炭素量が十分低くない時にはこれを再び反応容器Aに戻せる事がわかった。また、反応容器AおよびBへの熱供給量を、水(PCH懸濁液中の水+過酸化水素中の水+分解生成物としての水)の供給速度と同等の蒸発速度に保てる様に調節できれば、鉄触媒を含む反応液を常に循環させる事により、新たな鉄触媒の添加を要せずに分解反応を継続させる事が示唆される。このように鉄触媒の再利用が可能であるという事は、連続プロセスによる処理装置を考慮する上で極めて重要な利点であると言える。

4.4 多段処理

実験に用いた装置は2基の反応容器を有するため、今迄述べてきた実験結果は全て2段処理によって得られたものである。2段処理によってPCHは必ずしも完全に酸化分解されるわけではなく、若干の有機炭素が反応液中に残留する。例えば、Table 2に見られるようにオーバーフローした溶液中には有機炭素は殆んど残留しないが(出口における分解率: 98.6%)、反応液中には5%程度有機炭素が残留している。これらの残留分解生成物がこの酸化条件では比較的安定なものであり、これ以上酸化分解する事が困難であるのか、または単に滞留時間(二段処理での滞留時間: 2.5 hr)が不十分であるため反応液等に残留したのかを確認する必要がある。そこで、初めの2段処理で得られたオーバーフロー液と反応容器AおよびB中に残留する反応液の混合物を、更に二段処理して分解率を調べた。

Table 3に示したように、1回目の処理と2回目の処理の分解率はほぼ同等であり、1回目の反

応での残留分解生成物は2回目の反応において1回目と同様に効果的に酸化分解される事が明らかとなった。この事から、滞留時間を十分長くすればPCHはこの反応系においてはほぼ完全に酸化分解できる事が示唆される。因に、2回目の反応での残留有機炭素は23 ppmであり、通常の水道水中の有機炭素濃度と同等になっている。

4.5 PCHのイオン型の影響

今迄述べてきた実験結果は総てH型のPCHについて得られたものである。ここではPCHのイオン型が変る事により酸化分解にどのような影響があるのかを調べるため、Na型のPCHを用いて実験を行った。この時の実験条件は初期炭素濃度 1.2×10^4 ppm, Fe(II)初期濃度 0.030M, 廃棄物供給速度 190 ml/hr, 35%過酸化水素供給速度は各反応容器当り 45 ml/hrおよび廃棄物のpHは2である。その結果、出口における分解率は98.3%, 総括分解率は94.3%, 溶解残留有機炭素は3.79%および未溶解残留有機炭素は1.95%という値が得られた。これらの値はTable 2に示したH型PCHの酸化分解で得られた値とほぼ同等である。したがって、ここで用いた実験条件では、PCHのイオン型がH型の場合とNa型の場合で酸化分解挙動に顕著な相異がない事が明らかとなった。

4.6 pHの効果

今迄の実験においては、供給した廃棄物のpH調節は特に行っていない。本反応系ではイオン状のFe(II)が触媒として作用し、かつ $Fe(II) \rightleftharpoons Fe(III)$ の酸化還元反応も起っているのでFe(II)とFe(III)が加水分解せずにイオンとして存在し得る様に反応液のpHを保持する必要がある。Fe(II)は 10^{-2} 程度の濃度であればpH 7~8で、Fe(III)はpH 2~3で水酸化物となって沈殿してくるので¹⁸⁾、反応液のpHは3以下にする事が望ましい。H型PCHを用いた場合、添加したFe(II)は反応前では樹脂の交換基の H^+ と交換する*ので廃棄物の初期pHは概ね1~2になり、反応終了後でもpH 2以下となる。そこで、Na型のPCHを用いて反応前の廃棄物の初期のpHを硫酸または水酸化ナトリウムを用いて調節し、酸化分解に対するpHの影響を調べた。その結果をTable 4に示す。この表に見られるように、初期pHが1~4の範囲では顕著なpHの影響は見られず、出口における分解率も総括分解率もほぼ同等の値が得られている。

初期pHを1~4迄変化させて実験を行ったが、オーバーフロー液のpHは初期pH 1の場合を除いてpH 1.5~1.6のはぼ一定値となっている。この原因は分解生成物としてある種の有機酸が生成しているためであり、これらは $H_2O_2-Fe(II)$ 反応系では非連鎖反動的に酸化分解されるため残留したものであろう。PCHの酸化分解が進むと中間の分解生成物として弱酸であるカルボン酸が生成し、これによって初期pHによらず(pH 1以下の場合を除いて)反応容器中の反応液のpHは1.5~1.6に収斂してしまう。以上の事から、PCHの酸化分解に対するpHの効果が見掛上認められなかったものと考えられる。

* PCHに対するFe(II)の親和性は H^+ より十分大である。

5. 総 括

酸分解法の代替技術の一つである Fe(II) を触媒とする過酸化水素による酸化分解法を用いて、粉末状陽イオン交換樹脂の処理について検討を行った。

本実験で得られた Fe(II) の最適濃度は 0.030 M であり、これより濃度が高くなると未溶解の樹脂が残留する割合が増加し溶解した残留有機炭素は逆に減少する。一方、Fe(II) 濃度が 0.030 M より低くなると未溶解の樹脂の量と溶解した残留有機炭素の双方が増加する。結局、総括分解率は 0.030 M 付近で最大となっている。Bibler¹⁴⁾ からおよび Hawkings ら¹⁵⁾ はバッチ法を用いて 6% 過酸化水素中での粒状陽イオン交換樹脂の溶解を検討し、反応制御の容易さから Fe(III) (Fe(NO₃)₃) 濃度は 0.001 ~ 0.0025 M 程度が良いとしている。これは過酸化水素の濃度が 6% と高いため、例えば 0.005 M 以上の Fe(III) 濃度では酸化反応が激しく起こったのであろう。一方、著者らは流通法を用い、35% 過酸化水素を反応容器下部から供給しているため、反応液の過酸化水素濃度は当然 6% よりかなり低いものとなっていよう。山中¹⁹⁾ は回分式の反応容器にあらかじめイオン交換樹脂と Fe 触媒を加えておきそこに 35% 過酸化水素を連続的に供給するというセミバッチ方式を用いて同様の検討を行い、Fe 触媒濃度は 0.02 M 程度が望ましいとの結論を得ている。したがって、反応形式や過酸化水素濃度によって最適触媒濃度は異なるようである。

過酸化水素供給量/PCH量の比を増加させると当然の事ながらPCHの分解率は増加する。添加した過酸化水素の全てがPCHの分解に寄与したと仮定した時の比を1と置く。本実験ではこの比を1.2、1.8および2.4と変化させた。比が1.2の場合は総括分解率は80%とかなり低いが、1.8では総括分解率は95%また出口における分解率も99%程度の値が得られた。この比を2.4に増加しても分解率はそれ程向上しないので、1.8程度が適当と考えられる。この場合、添加した過酸化水素の約4.4%がPCHの酸化分解には寄与していない事がわかった。H₂SO₄-H₂O₂ 反応系によるイオン交換樹脂の酸分解では⁹⁾、過酸化水素の消費量はほぼ計算値と一致していたので、この点から言えば、H₂O₂-Fe(III) による酸化分解は効率が低いと言える。

触媒として Fe(II) (FeSO₄) を用いたが、Fe(III) もほぼ同等な触媒能を有している事がわかった。これは反応中で Fe(II) ⇌ Fe(III) の酸化還元反応が起こっているためであろう。勿論、ある酸化還元平衡に達する迄の極く初期においては Fe(II) から反応を始めた方が効果的であると考えられる。触媒として FeSO₄ の他に Fe(NO₃)₃、FeSO₄(NH₄)₂SO₄ 等も用いられているが、陰イオンの違いによって Fe の触媒能が顕著に異なる事はないようである¹⁹⁾。

本実験では Fig. 5 に示した様に、反応容器 2 基を直列につないだ 2 段処理方式の装置を用いた。この 2 段処理によって PCH は必ずしも完全に酸化分解されるわけではなく、若干の有機炭素が反応容器中の反応液に残留する。これを再び同様な条件で 2 段処理するとほぼ完全に酸化分解される。この事から、残留分解生成物は酸化され難いのではなく、勿論酸化速度が若干遅いという事はあり得るが、滞留時間を十分長くする事によってほぼ完全に酸化分解される事がわかった。

樹脂のイオン形を H 型と Na 型で酸化分解を行ったが分解挙動に顕著な相異はなく、また廃棄物の初期 pH を 1 ~ 4 迄変化させたが分解率に対する影響は殆んど見られなかった。

以上の結果から、H₂O₂-Fe(III) による粉末状イオン交換樹脂の酸化分解が可能である事が明らか

となった。本法は、酸分解による酸化分解にくらべて若干効率は劣るが反応条件が酸分解より厳しくないという利点がある。本法では、反応温度は酸分解の230～250℃にくらべて低く100℃であり、反応媒体も硫酸のように腐食性のあるものではなくpH1～3の水である。したがって装置の構造材料もタンタルの様な耐腐食性の良いものを使用する必要がない。さらに、残渣には濃硫酸が含まれないので、その処理が容易であるとの利点もある。これらを総合すれば本法は酸分解法の代替法として評価できるものと考えられる。

今後は陰イオン交換樹脂、セルロース系のフィルタスラッジ等についても基礎的検討を進める予定である。

謝 辞

本研究を実施するに際し種々の御援助を賜った和達嘉樹低レベル廃棄物研究室長に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Witte, H., Herzog, J. and Christ, R.: Disposal of Radioactive Wastes from Nuclear Power Plants, ORNL-TR 2684 (1972).
- 2) Neilson, Jr. R. M. and Colombo, P.: Solidification of Liquid Concentrate and Solid Waste Generated as By-products of the Liquid Radwaste Treatment System in Light Water Reactors, in "Management of Low-level Radioactive Waste, vol 1" Ed by Carter, M. W. et al, p493, Pergamon Press (1979).
- 3) Stouky, R. J.: Operating Cost Nuances of Nuclear Power Plant Radioactive Waste Disposal, *ibid*, p473 (1979).
- 4) May, J. R., Thompson, T. K. and McConnel, Jr. J. W.: Fluidized Bed Radioactive Waste Volume Reduction System, *ibid*, p287 (1979).
- 5) McKenzie, D. E., Grantham, L. F. and Paulson, R. B.: Volume Reduction of Waste Contaminated by Fission Product Elements and Plutonium Using Molten Salt Combustion, *ibid*, p333 (1979).
- 6) Lerch, R. E. and Cooley, C. R.: Treatment of Low-level Alpha-contaminated Solid Waste by Acid Digestion, HEDL-TME 73-22 (1973).
- 7) OECD/NEA: Proc. of Workshop on Acid Digestion, (1981).
- 8) Kobayashi, Y., Matsuzuru, H., Akatsu, J. and Moriyama, N.: Acid Digestion of Radioactive Combustible Wastes, J. Nucl. Sci. Technol, 17, 865 (1980).
- 9) 松鶴秀夫, 土尻 滋, 森山 昇, 小林義威, 吾勝常勲: 酸分解による可燃性放射性廃棄物の減容処理, JAERI-M 9530 (1981).

となった。本法は、酸分解による酸化分解にくらべて若干効率は劣るが反応条件が酸分解より厳しくないという利点がある。本法では、反応温度は酸分解の230～250℃にくらべて低く100℃であり、反応媒体も硫酸のように腐食性のあるものではなくpH1～3の水である。したがって装置の構造材料もタンタルの様な耐腐食性の良いものを使用する必要がない。さらに、残渣には濃硫酸が含まれないので、その処理が容易であるとの利点もある。これらを総合すれば本法は酸分解法の代替法として評価できるものと考えられる。

今後は陰イオン交換樹脂、セルロース系のフィルタスラッジ等についても基礎的検討を進める予定である。

謝 辞

本研究を実施するに際し種々の御援助を賜った和達嘉樹低レベル廃棄物研究室長に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Witte, H., Herzog, J. and Christ, R.: Disposal of Radioactive Wastes from Nuclear Power Plants, ORNL-TR 2684 (1972).
- 2) Neilson, Jr. R. M. and Colombo, P.: Solidification of Liquid Concentrate and Solid Waste Generated as By-products of the Liquid Radwaste Treatment System in Light Water Reactors, in "Management of Low-level Radioactive Waste, vol 1" Ed by Carter, M. W. et al, p493, Pergamon Press (1979).
- 3) Stouky, R. J.: Operating Cost Nuances of Nuclear Power Plant Radioactive Waste Disposal, *ibid*, p473 (1979).
- 4) May, J. R., Thompson, T. K. and McConnel, Jr. J. W.: Fluidized Bed Radioactive Waste Volume Reduction System, *ibid*, p287 (1979).
- 5) McKenzie, D. E., Grantham, L. F. and Paulson, R. B.: Volume Reduction of Waste Contaminated by Fission Product Elements and Plutonium Using Molten Salt Combustion, *ibid*, p333 (1979).
- 6) Lerch, R. E. and Cooley, C. R.: Treatment of Low-level Alpha-contaminated Solid Waste by Acid Digestion, HEDL-TME 73-22 (1973).
- 7) OECD/NEA: Proc. of Workshop on Acid Digestion, (1981).
- 8) Kobayashi, Y., Matsuzuru, H., Akatsu, J. and Moriyama, N.: Acid Digestion of Radioactive Combustible Wastes, J. Nucl. Sci. Technol, 17, 865 (1980).
- 9) 松鶴秀夫, 土尻 滋, 森山 昇, 小林義威, 吾勝常勲: 酸分解による可燃性放射性廃棄物の減容処理, JAERI-M 9530 (1981).

となった。本法は、酸分解による酸化分解にくらべて若干効率は劣るが反応条件が酸分解より厳しくないという利点がある。本法では、反応温度は酸分解の230～250℃にくらべて低く100℃であり、反応媒体も硫酸のように腐食性のあるものではなくpH1～3の水である。したがって装置の構造材料もタンタルの様な耐腐食性の良いものを使用する必要がない。さらに、残渣には濃硫酸が含まれないので、その処理が容易であるとの利点もある。これらを総合すれば本法は酸分解法の代替法として評価できるものと考えられる。

今後は陰イオン交換樹脂、セルロース系のフィルタスラッジ等についても基礎的検討を進める予定である。

謝 辞

本研究を実施するに際し種々の御援助を賜った和達嘉樹低レベル廃棄物研究室長に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Witte, H., Herzog, J. and Christ, R.: Disposal of Radioactive Wastes from Nuclear Power Plants, ORNL-TR 2684 (1972).
- 2) Neilson, Jr. R. M. and Colombo, P.: Solidification of Liquid Concentrate and Solid Waste Generated as By-products of the Liquid Radwaste Treatment System in Light Water Reactors, in "Management of Low-level Radioactive Waste, vol 1" Ed by Carter, M. W. et al, p493, Pergamon Press (1979).
- 3) Stouky, R. J.: Operating Cost Nuances of Nuclear Power Plant Radioactive Waste Disposal, *ibid*, p473 (1979).
- 4) May, J. R., Thompson, T. K. and McConnel, Jr. J. W.: Fluidized Bed Radioactive Waste Volume Reduction System, *ibid*, p287 (1979).
- 5) McKenzie, D. E., Grantham, L. F. and Paulson, R. B.: Volume Reduction of Waste Contaminated by Fission Product Elements and Plutonium Using Molten Salt Combustion, *ibid*, p333 (1979).
- 6) Lerch, R. E. and Cooley, C. R.: Treatment of Low-level Alpha-contaminated Solid Waste by Acid Digestion, HEDL-TME 73-22 (1973).
- 7) OECD/NEA: Proc. of Workshop on Acid Digestion, (1981).
- 8) Kobayashi, Y., Matsuzuru, H., Akatsu, J. and Moriyama, N.: Acid Digestion of Radioactive Combustible Wastes, *J. Nucl. Sci. Technol*, 17, 865 (1980).
- 9) 松鶴秀夫, 土尻 滋, 森山 昇, 小林義威, 吾勝常勲: 酸分解による可燃性放射性廃棄物の減容処理, JAERI-M 9530 (1981).

- 10) Mertz, J. H. and Waters, W. A. : The Oxidation of Aromatic Compounds by Means of the Free Hydroxyl Radical, J. Chem. Soc., 1949, 2427 (1949).
- 11) Mertz, J. H. and Waters, W. A. : Some Oxidations Involving the Free Hydroxyl Radical, J. Chem. Soc. (Supp), 1949, S15 (1949).
- 12) Evans, M. G. : Polymerization of Monomer in Aqueous Solution, J. Chem. Soc., 1947, 266 (1947).
- 13) Wood, W. : Stability of Sulfonated Cross-linked Ion Exchange Resin in Hydrogen Peroxide, J. Phys. Chem., 61, 832 (1957).
- 14) Bibler, N. E. and Orebaugh, E. G. : Iron-catalyzed Dissolution of Polystyrenesulfonate Cation-exchange Resin in Hydrogen Peroxide, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 15, 136 (1976).
- 15) Hawkings, N., Horton, K. D. and Snelling, K. W. : The Dissolution of Organic Ion Exchange Resins Using Ironcatalysed Hydrogen Peroxide, AEEW-R 1390 (1980).
- 16) Barb, W. G., Baxendale, W. A., Gerge, P. and Hargrave, K. R. : Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide, Trans. Faraday Soc., 47, 591 (1951).
- 17) Willard, H. H., Merritt, Jr., L. L. and Dean, J. A. : Instrumental Methods of Analysis, 4th ed., Van Nostrand, (1965).
- 18) Charlot, G., 定性分析化学, 曾根興三, 田中元治訳, p. 242, 共立出版 (1957).
- 19) 山中彰宏, 私信 (1982).
- 20) 久保田益充, 私信 (1982).

Table 1 Characteristics of powdered cation exchange resin

Matrix	Cross-linked polystyrene
DVB* content (%)	8
Functional group	$-\text{SO}_3^-$
Exchange capacity (meq/g)	4.5
Particle size (mesh)	60~400
Water content (%)	50

* divinyl benzene

Table 2 Comparison of Fe(II) and Fe(III) with respect to catalytic ability to oxidize powdered cation exchange resin (Fe: 0.030M, carbon content of feed: 1.2×10^4 ppm, w/o: 0.37, residence time: ~2.5hr)

	Fe(II)	Fe(III)
Conversion at out-let (%)	98.6	98.4
Over-all conversion (%)	95.0	94.5
Residual dissolved carbon (%)	3.29	3.68
Residual undissolved carbon (%)	1.64	1.82

Table 3 Multi-stage treatment of PCH
 (Fe:0.030M, feed rate of waste:190
 ml/hr, feed rate of 35% H_2O_2 :90ml/hr)

	1st cycle*	2nd cycle**
Conversion at out-let (%)	98.6	99.2
Over-all conversion (%)	95.0	97.0
Residual dissolved carbon (%)	3.29	3.00
Residual undissolved carbon (%)	1.64	0
Cumulative conversion (%)	99.9	

* carbon content: 1.2×10^4 ppm

** carbon content: 7.8×10^2 ppm

Table 4 Effect of pH*
 (Fe:0.030M, feed rate of waste:190ml/hr, feed
 rate of 35% H_2O_2 :90ml/hr, residence time:2.5hr)

	pH1	pH2	pH3	pH4
Conversion at out-let (%)	98.4	98.3	98.6	98.3
Over-all conversion (%)	95.0	94.3	95.2	94.6
Residual dissolved carbon (%)	3.27	3.79	3.10	3.51
Residual undissolved carbon (%)	1.73	1.95	1.70	1.89
Final pH of product	1.1	1.5	1.5	1.6
pH of condensate	3.2	3.6	3.7	3.6

* Initial pH

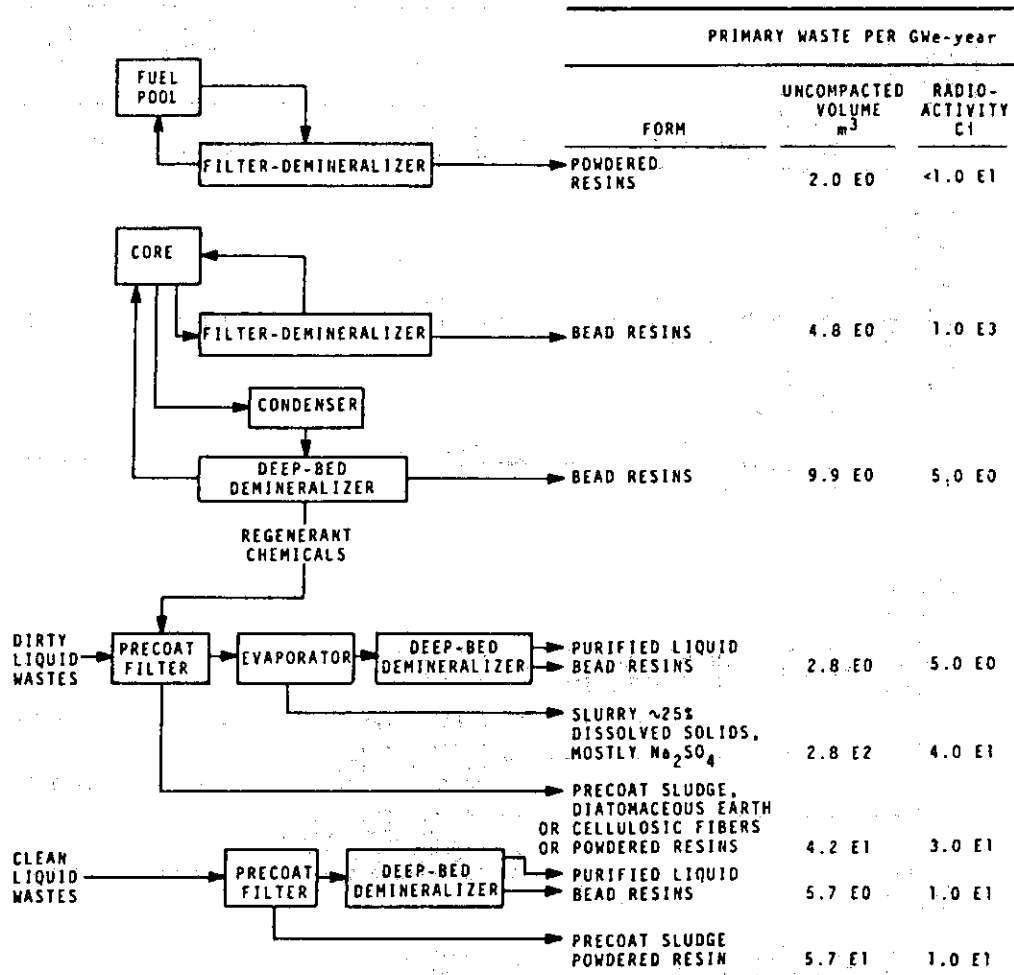


Figure 1 Sources and Characteristics of Wet Solid Wastes from 1000 MWe BWR with Deep-Bed Condensate Cleanup (US, 1976).

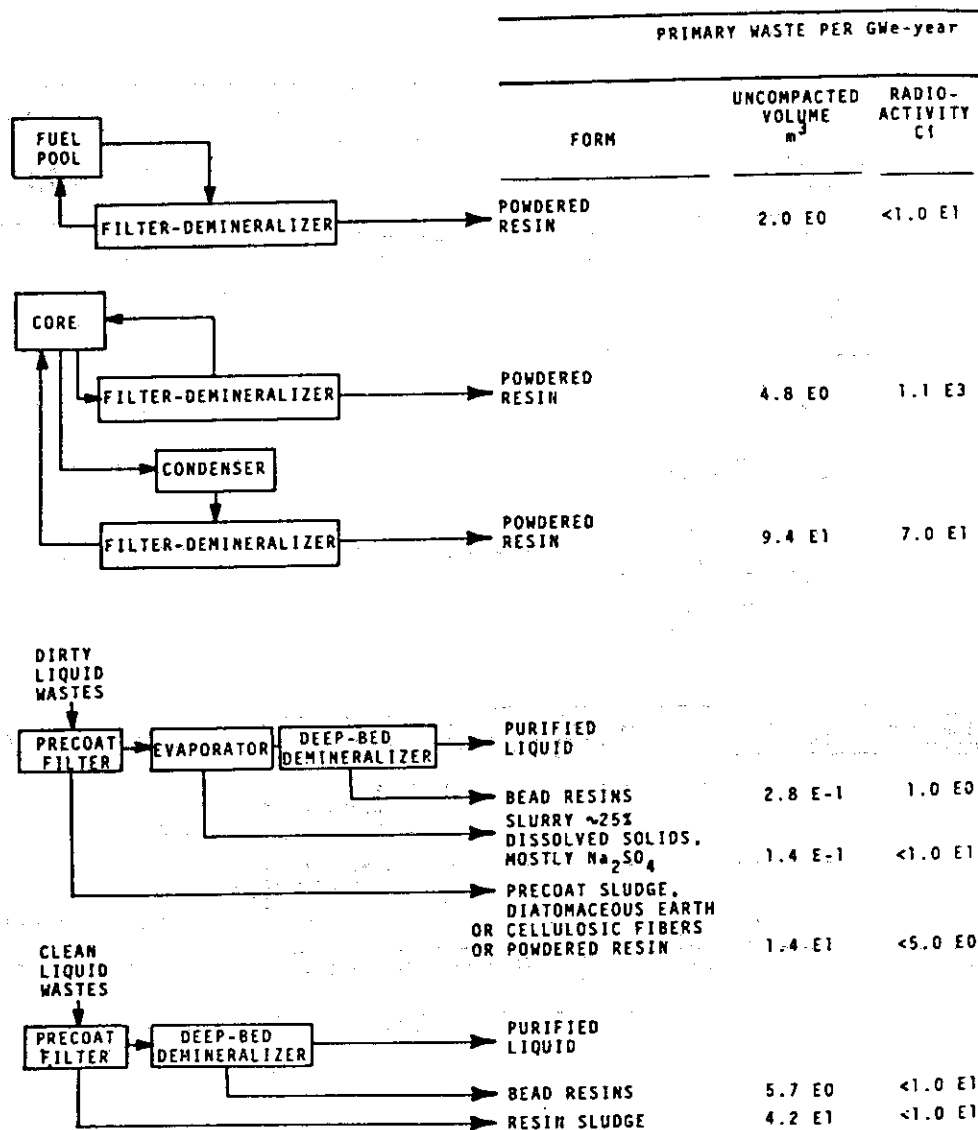


Figure 2 Sources and Characteristics of Wet Solid Wastes from 1000 MWe BWR with Powdered Resin Condensate Cleanup (US, 1976).

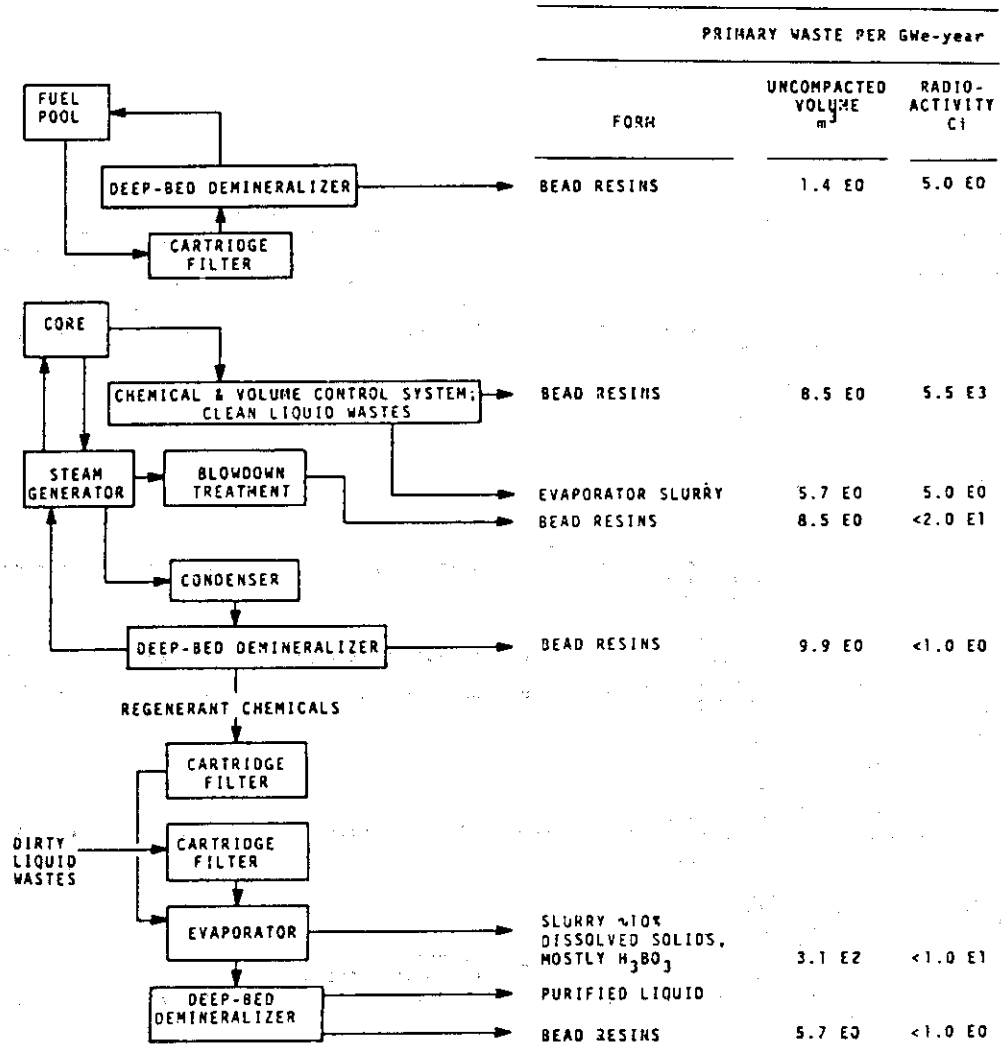


Figure 3 Sources and Characteristics of Wet Solid Wastes from 1000 MWe PWR with Deep Bed Condensate Cleanup (US, 1976).

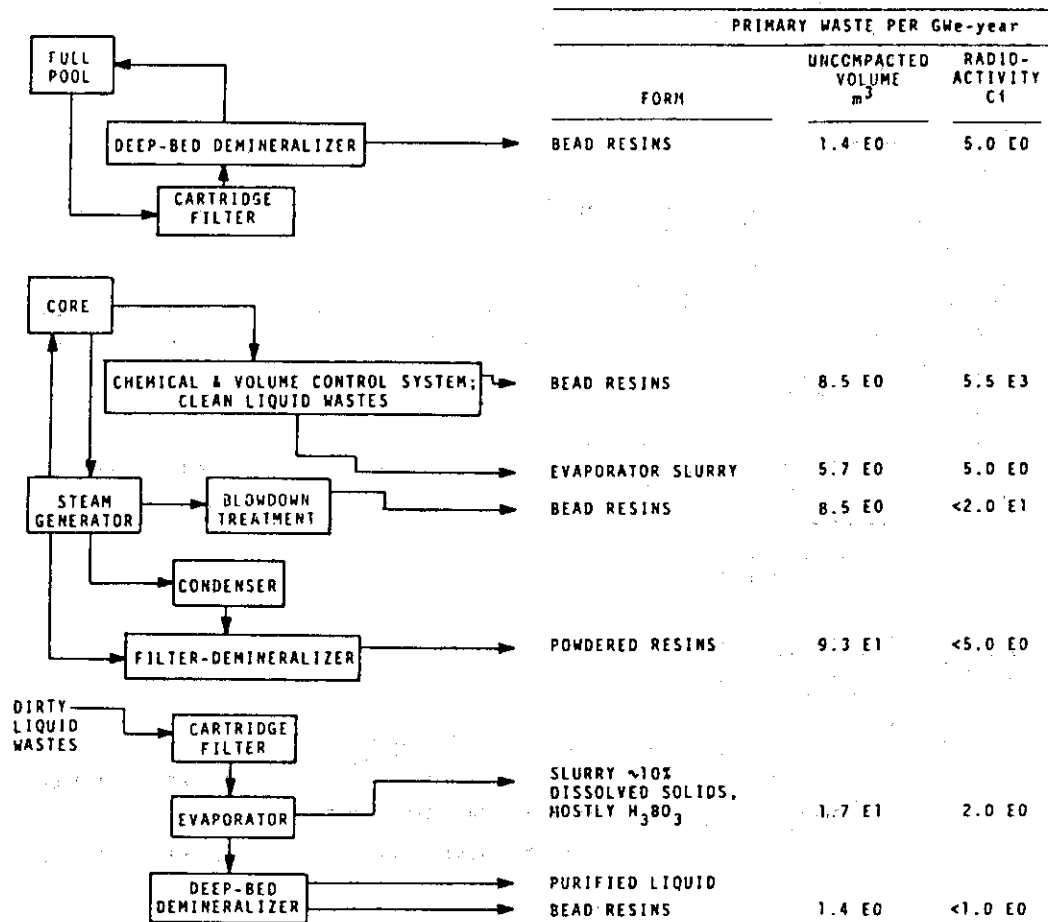


Figure 4 Sources and Characteristics of Wet Solid Wastes from 1000MWe PWR with Powdered Resin Condensate Cleanup (US, 1976).

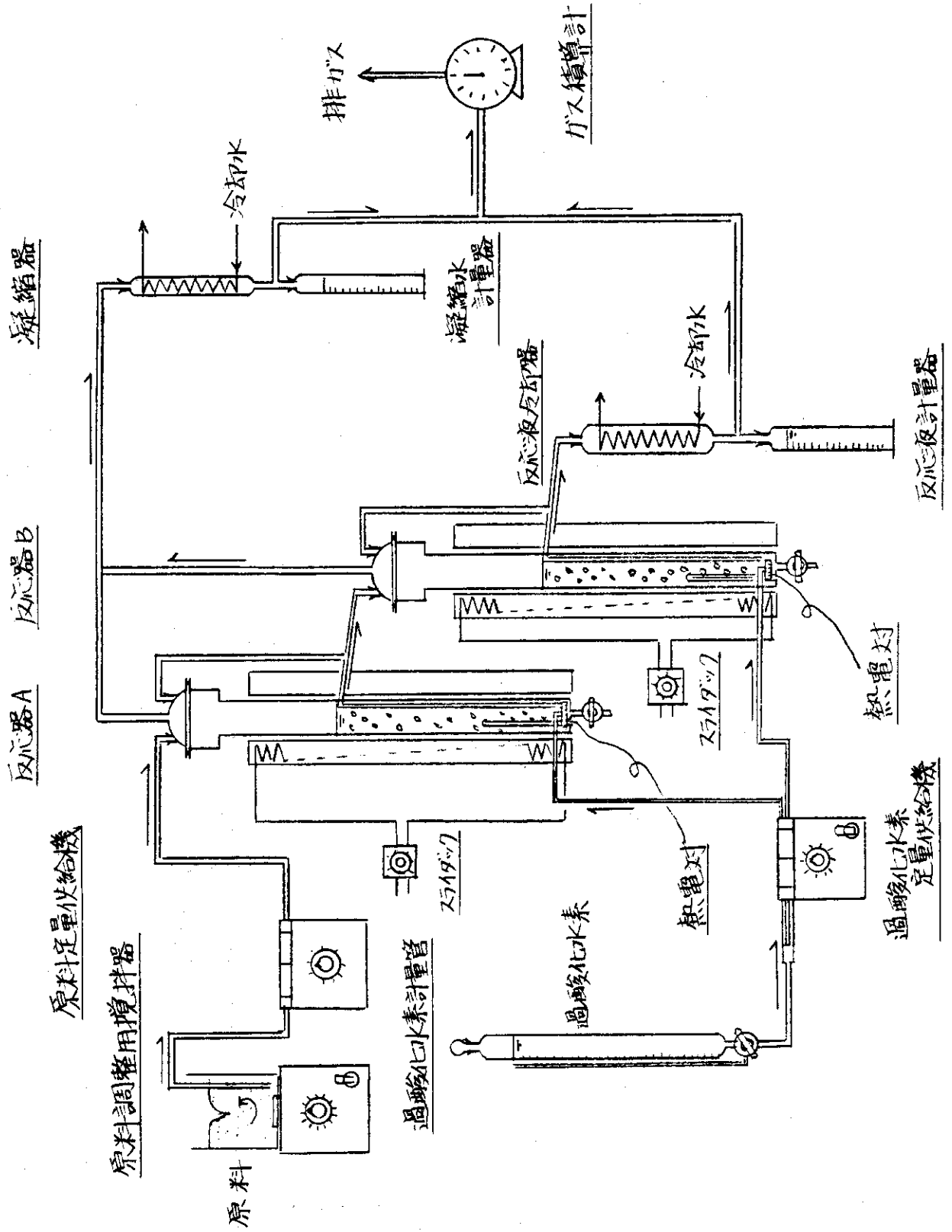


Fig. 5 反応装置の概略図

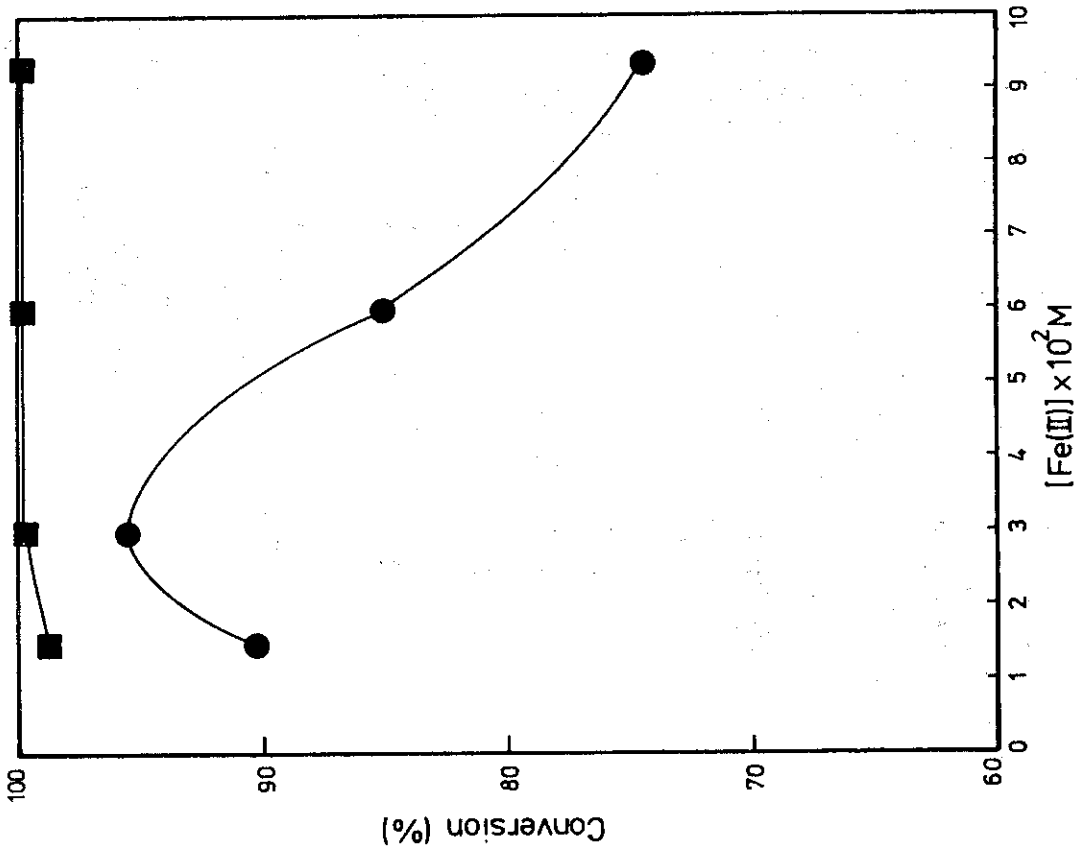


Fig. 6 Effect of Fe(III) concentration on conversion of PCH (feed: 1.2×10^4 ppm as C, w/o: 0.34 residence time: ~2.5hr)
 □ : conversion at out-let
 ○ : over-all conversion

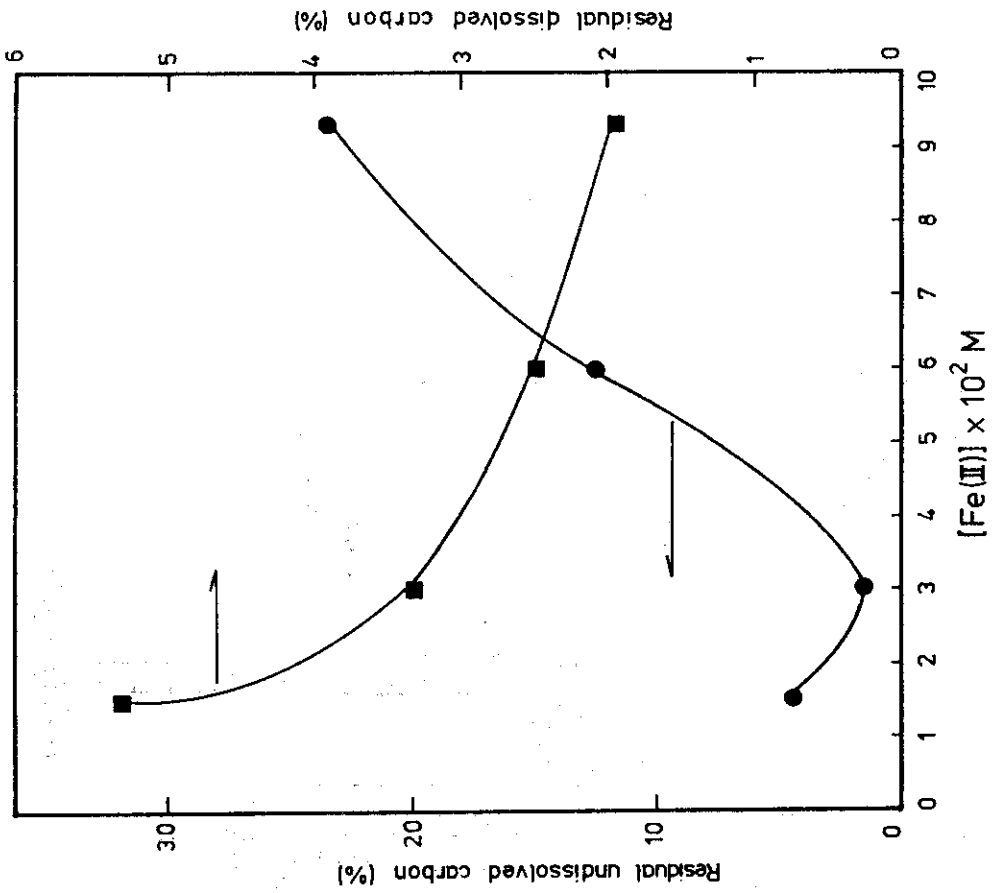


Fig. 7 Relationship between Fe(II) concentration and residual dissolved or undissolved carbon (feed: 1.2×10^4 ppm as C, w/o: 0.37, residence time: ~2.5hr)
 □ : dissolved carbon
 ○ : undissolved carbon

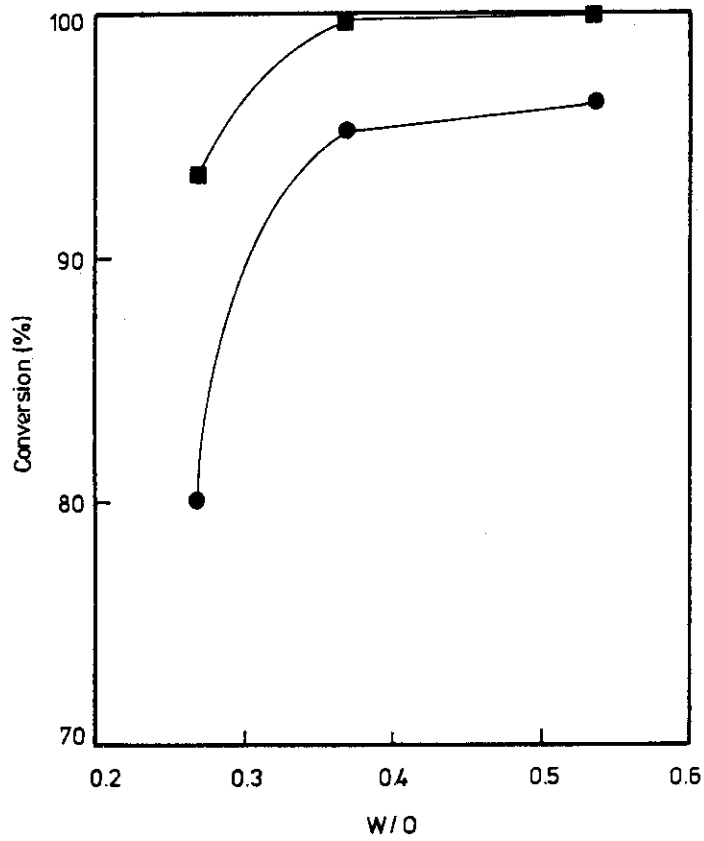


Fig. 8 Effect of waste/oxidizer ratio on conversion of PCH (feed: 1.2×10^4 ppm as C, Fe(III): 0.03M, residence time: ~ 2.5 hr)

□ : conversion at out-let

⊙ : over-all conversion