

JAERI-M
9530

酸分解による可燃性放射性廃棄物の
減容処理

1981年6月

松鶴 秀夫・土尻 滋・森山 昇
小林 義威・吾勝 常勲

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

酸分解による可燃性放射性廃棄物の減容処理

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

松鶴秀夫・土尻 滋・森山 昇・小林義威⁺

吾勝常勲⁺

(1981年5月26日受理)

可燃性廃棄物の減容処理法として酸分解をとりあげ、イオン交換樹脂、フィルタスラッジ、ポリエチレン、ポリスチレン等の廃棄物に対する適応性を検討した。酸分解の反応系には従来から硫酸-硝酸系が検討されてきたので、まずこの反応系について予備的調査と反応条件と酸化分解率の検討を行った。つぎに、これに代る反応系として硝酸-過酸化水素系を選び、同様な検討を行ってこれら二つの系の比較を行った。

硫酸-硝酸系による酸分解によって、イオン交換樹脂を除くフィルタスラッジ、ポリエチレン、ポリスチレン等はほぼ完全に酸化分解する事ができた。酸化剤として加えた硝酸の消費量は、試料中に含まれる炭素の量から求めた硝酸の必要量の2~3倍であり、かなりの量の硝酸が酸化反応に寄与せずに消費されている事がわかった。イオン交換樹脂、特に陰イオン交換樹脂の場合、反応溶液が無色透明となり見掛上酸化反応が完了したように見えても、反応溶液中に比較的安定に溶存している分解生成物の存在が確認された。イオン交換樹脂を完全もしくは完全に近く酸化分解するためには260℃前後の反応温度と、計算量の3~4倍の硝酸を必要とする事が明らかとなった。

硫酸-過酸化水素系による酸分解では実験に用いた試料はいずれも効果的に酸化分解された。過酸化水素の消費量と計算値の比は約1であり、加えた過酸化水素が酸化反応に250℃でも効果的に寄与している事がわかった。この反応系においても、陰イオン交換樹脂の分解生成物の一部は酸化されがたく、ほぼ完全な酸化分解を行うためには、計算量の約2倍の過酸化水素が必要であった。以上の結果から、過酸化水素は硝酸よりも良好な酸化剤であると評価された。

Volume Reduction of Combustible Radioactive Wastes with
Acid Digestion

Hideo MATSUZURU, Shigeru DOJIRI, Noboru MORIYAMA,
Yoshii KOBAYASHI⁺ and Johkun AKATSU⁺

Division of Environmental Safety Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received May 26, 1981)

The feasibility of acid digestion has been examined to reduce the waste volume of spent ion exchange resins, filter sludge, polyethylene, etc. The reaction system $H_2SO_4-HNO_3$ has so far been extensively studied, thus the review on the present status of acid digestion technology using this system has been made in advance. Then, the authors have proposed the alternative reaction system $H_2SO_4-H_2O_2$, and the relationship between the reaction conditions and the oxidation degree of wastes has been examined to elucidate the feasibility of the system.

The study on the acid digestion with $H_2SO_4-HNO_3$ revealed that nearly complete oxidation was obtained for the wastes used here except for ion exchange resins. The amounts of 14 N HNO_3 needed for oxidation of wastes were 2 - 3 times larger than that calculated from the amounts of carbon contained in the waste, showing that relatively large amounts of the oxidant were consumed without any contribution to the oxidation of wastes. In the case of ion exchange resins, the residual solution contained various kinds of organic residue, even if the solution became transparent and colorless after that the reaction seemed to be completed. To obtain nearly complete oxidation of the resins, the temperature should be raised to 260 C or more.

The wastes used here were completely oxidized in the acid digestion with $H_2SO_4-H_2O_2$. The volume of 30 wt% H_2O_2 needed to oxidize the wastes was nearly comparable to that

⁺ Division of Chemistry, Tokai Research Establishment, JAERI

calculated, suggesting that all of H_2O_2 added contributed effectively to the oxidation. Even in the system, anion exchange resin was relatively stable against oxidation, and required a relatively large amount of the oxidant to obtain complete oxidation. These results indicated the superiority of H_2O_2 as oxidant.

Keywords: Acid Digestion, Combustible Waste, Volume Reduction, Chemical Oxidation, Waste Treatment, Spent Ion Exchange Resin

目 次

1. 緒 言	1
2. 酸分解法の原理	2
3. 米国における酸分解法の研究開発状況	3
4. 日本原子力研究所における酸分解法の研究開発の経緯	9
5. 硫酸-硝酸反応系における酸分解	10
6. 硫酸-過酸化水素反応系における酸分解	14
参考文献	17

Contents

1. Introduction	1
2. Principle of Acid Digestion	2
3. Present Status of Research and Development of Acid Digestion in USA	3
4. State of Research and Development of Acid Digestion in JAERI	9
5. Acid Digestion in $H_2SO_4 - HNO_3$ System	10
6. Acid Digestion in $H_2SO_4 - H_2O_2$ System	14
Reference	17

1. 緒 言

原子力施設から発生する放射性廃棄物のうち、中レベル廃棄物に分類されるものの中に可燃性廃棄物、例えば使用済イオン交換樹脂、フィルタスラッジ（セルロース）等がある。その発生量が低レベル廃棄物、例えば蒸発濃縮廃液等にくらべて少ない事と、セメント、アスファルト等従来から廃棄物の固化に用いられてきた材料による固化が必ずしも満足すべきものでない事のため、ほとんど固化されずにタンク等に貯蔵されてきた。しかしながら、これらを処分するにはなんらかの方法で固化しなければならないので、廃棄物を固化に適した形に変換するための減容処理法の開発が望まれている。そのため焼却法が主に検討されているが、イオン交換樹脂は難燃性であるなど色々問題がある。一方、可燃性廃棄物を硫酸と硝酸の混合物で化学的に酸化する方法がLarson¹⁾によって検討された。Lerchら²⁾はこの処理法の含Pu可燃物からのPu回収が容易である点に着目し、硫酸-硝酸反応系を用いた酸分解によって可燃性 α 汚染廃棄物を減容処理する技術の開発を行っている。その結果、多くの可燃性廃棄物に対して酸分解による減容処理に有望な見通しが得られた。^{3)~5)}

酸分解法の利点としてはつぎのようなものが考えられる。

- i) 広範囲の可燃性廃棄物を処理する事ができ、前もって廃棄物を仕分けしておく必要がない。
- ii) 反応の制御が容易であり、取扱い操作も容易である。
- iii) 放射性物質、例えばプルトニウムの多くは溶液または沈殿残渣中に留まり、回収が可能である。
- iv) 装置が比較的小型なので、廃棄物発生場所に設置して使用する事ができる。
- v) 二次廃棄物の発生量を最小限にする事ができ、廃棄物の減容効果が大きい。

欠点としてはつぎのようなものがあげられる。

- i) 硫酸と酸化剤の混合物を260℃前後の高温で取扱うので、反応容器等の構造材料に制約がある。
- ii) 処理速度は焼却処理にくらべて遅い。
- iii) 減速材として働く液体が存在するので、高濃度のプルトニウムが反応溶液中に残留する場合は臨界管理が必要となる。

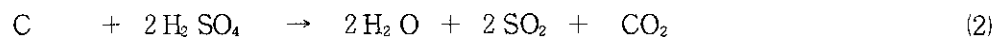
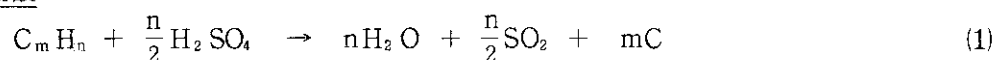
上記のような本法の長所、短所を十分勘案した上で、プルトニウム汚染可燃物、イオン交換樹脂等の処理に酸分解が適用し得ると一般に考えられている。⁷⁾

本研究で処理の対象と考えている可燃性廃棄物のうちイオン交換樹脂については必ずしも十分な検討がなされていない。そこで、主としてイオン交換樹脂について、まず硫酸-硝酸反応系による酸分解を検討した。その結果、この反応系はイオン交換樹脂、特に陰イオン交換樹脂に対しては完全な酸化分解を得るためには多量の酸化剤と比較的長い反応時間を要する事がわかった。そこで、これに代る反応系として硫酸-過酸化水素を選び、反応条件と酸化率との関係を詳細に検討した。本稿では上記の両反応系についての検討結果と、酸分解法の開発状況を概述する。

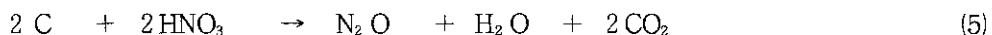
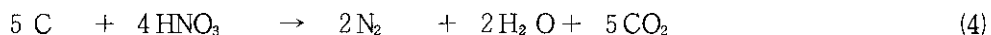
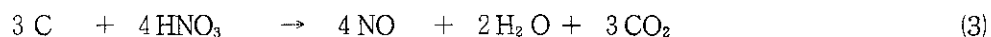
2. 酸分解法の原理

酸分解による有機性廃棄物の減容処理プロセスでは、可燃性廃棄物（例えば炭化水素であれば $C_m H_n$ で表わされる）は加熱された濃硫酸中で酸化剤（例えば硝酸、過酸化水素）により、水と炭酸ガスに酸化分解される。このプロセス中で起こる反応は便宜的につきのようなものと考えられる。

硫酸



硝酸



過酸化水素



硫酸は(1)、(2)式で示されるように、廃棄物の炭化剤、酸化剤として作用するとともに、沸点が 290 °C 前後であるため反応系を酸化反応を速に進める十分な温度に維持するための熱媒としての働きもある。(2)式で示されるように硫酸は一部の炭素を炭酸ガスに酸化するが、この反応の速度は 290 °C 以下の温度では比較的遅い。この事は、熱濃硫酸中に廃棄物を加えた際に、反応溶液が黒色となり炭化反応は進行するが、数時間後でも廃棄物の完全な酸化分解が得られなかった事からもわかる。この段階で硝酸もしくは過酸化水素を反応系に添加すると、反応溶液は黒色、かっ色、橙色、黄色、ついには無色透明となり、廃棄物は酸化分解される。

酸化剤として硝酸を用いた場合、硝酸の分解などによって発生ガス中に多量の NO_x が含まれる事になるが、過酸化水素ではこのようなものは発生しない。硫酸、酸化剤および廃棄物に起因する主な発生ガスとしては、 SO_x 、 CO_2 、 CO 、 NO_x 、 HCl 、 H_2O 等があげられよう。

このように、酸分解によって廃棄物は主として水と炭酸ガスとに分解される。廃棄物に含まれる金属類（例えばクラッド、イオン交換樹脂に保持されている金属イオン等）は硫酸塩となって析出沈殿するか、または硫酸中に溶存する。

概念的な酸分解のフローシートを Fig. 1 に示す。可燃性廃棄物は必要に応じて細断し、酸分解装置に加えられ、酸化剤（硝酸または過酸化水素）により酸化分解される。発生するガスは廃ガス処理系を通過してスタックから大気中に放出される。この段階で回収される硝酸および硫酸は再利用に供される。装置に付属したフィルター等で汙別された析出無機残渣は反応系から除去される。廃棄物中にプルトニウムが多量に含まれる場合、汙別した残渣からプルトニウムを回収し、核燃料サイクルで再利用できる。最終的に残渣は適切な方法によって固化し処分さ

れる。この処理法での廃棄物の減容比は約 $1/25$ 以下と見積られており、焼却処理の場合とほぼ同等である。

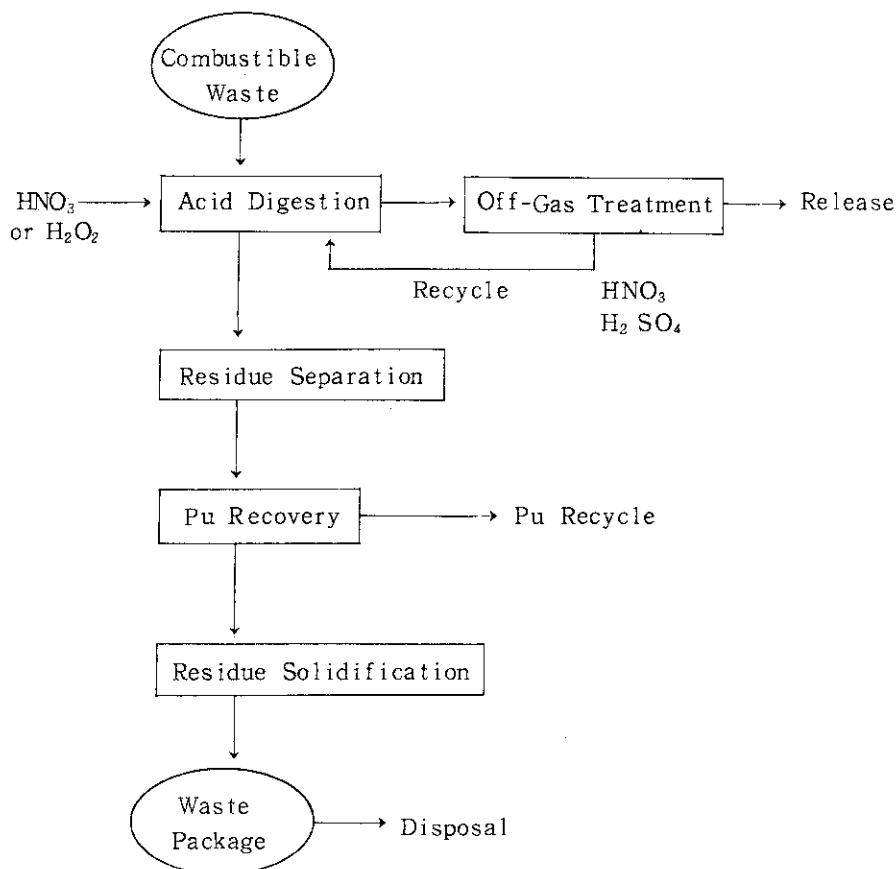


Fig. 1 Conceptual Acid Digestion Flowsheet

3. 米国における酸分解法の研究開発状況

ハンボード工学研究所 (HEDL) において、200 ℓ 規模のガラス製酸分解装置 (Acid Digestion Test Unit, ADTU, Fig. 2) を用いて、種々の可燃性廃棄物の酸分解のコールド試験が行われてきた。この方法では、250℃ に保った濃硫酸の入った反応容器に上部から廃棄物を投入し、これに 13 N の硝酸が酸化剤として添加される。発生するオフガス中に含まれる窒素酸化物と硫黄酸化物は酸化吸収塔で酸化されてそれぞれ硝酸と硫酸にもどる。これらの酸はつぎに蒸発缶に導かれそれぞれ 56% (13 N) 硝酸、91% (27 M) 硫酸に濃縮され、再び酸分解での利用に供される。酸化吸収塔を通過した気体はオフガス処理系で浄化されたのち放出される。

れる。この処理法での廃棄物の減容比は約 $1/25$ 以下と見積られており、焼却処理の場合とほぼ同等である。

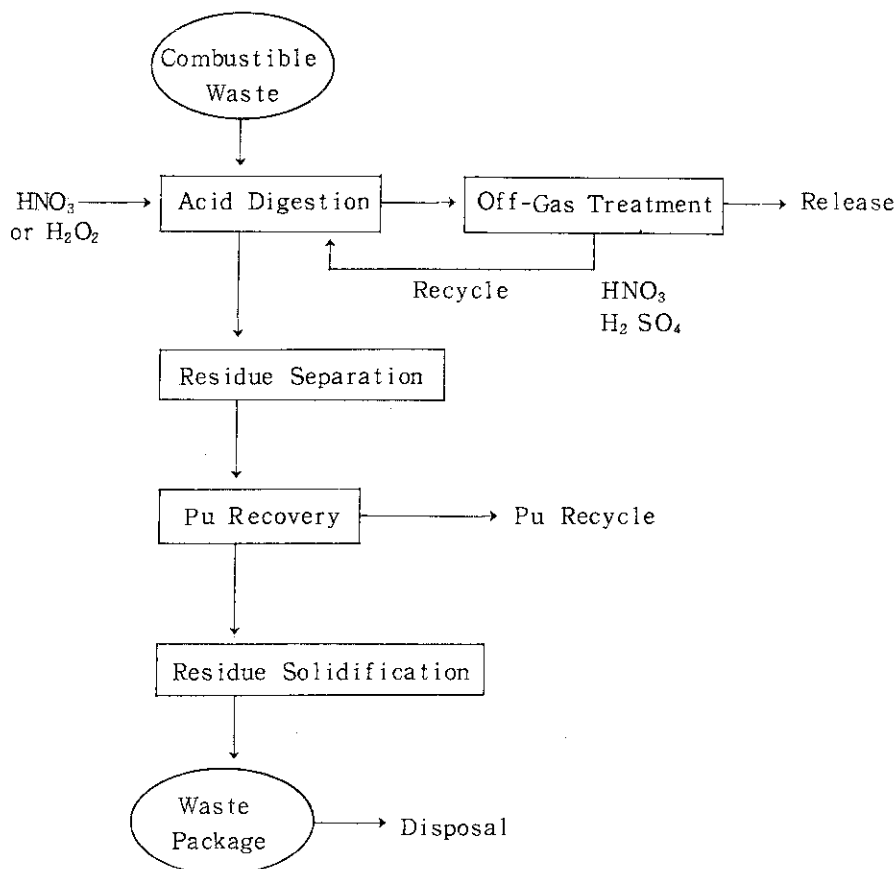


Fig. 1 Conceptual Acid Digestion Flowsheet

3. 米国における酸分解法の研究開発状況

ハンボード工学研究所 (HEDL) において、200 ℓ 規模のガラス製酸分解装置 (Acid Digestion Test Unit, ADTU, Fig. 2) を用いて、種々の可燃性廃棄物の酸分解のコールド試験が行われてきた。この方法では、250℃ に保った濃硫酸の入った反応容器に上部から廃棄物を投入し、これに 13 N の硝酸が酸化剤として添加される。発生するオフガス中に含まれる窒素酸化物と硫黄酸化物は酸化吸収塔で酸化されてそれぞれ硝酸と硫酸にもどる。これらの酸はつぎに蒸発缶に導かれそれぞれ 56% (13 N) 硝酸、91% (27 M) 硫酸に濃縮され、再び酸分解での利用に供される。酸化吸収塔を通過した気体はオフガス処理系で浄化されたのち放出される。

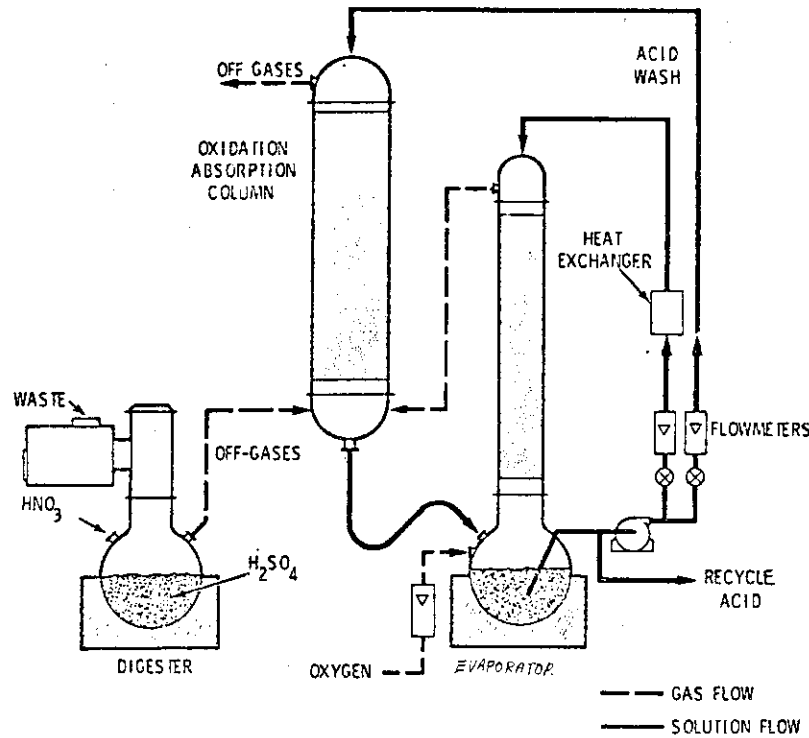


Fig.2 Flow Diagram of Acid Digestion Test Unit³⁾

このような処理プロセスで各種の可燃物を酸分解した結果の概要はTable 1に示されている。この表に見られるように、活性炭とグラファイトを除いてほとんどの可燃物は200～270℃の反応温度で酸化分解される事がわかる。酸分解による可燃物の減容比は5～100の範囲であり、当然の事ながら無機物等の添加材含有量の多い可燃性廃棄物ほど低い値となっている。

Table 1 Summary of Acid Digestion Experiments^{3),a)}

Material	Digestion Complete	Estimated Volume Reduction(b)	Reaction Temperature, °C
Ion Exchange Resin (c)	Yes	>100	270
Polyvinyl Chloride (PVC)	Yes	>100	270
Polyethylene	Yes	>100	270
Wood	Yes	>100	200
Paper	Yes	>100	200
Plexiglas	Yes	>100	270
Styrofoam	Yes	>100	230
Nylon	Yes	>100	100
Tygon	Yes	> 60	270
Charcoal (activated coconut)	No	50	>200
Graphite (powdered)	No	20	>250
Plastic Tape	Yes	> 20	270
Latex Rubber	Yes	> 20	270
Neoprene	Yes	> 20	270
Machine Oil	Yes	5	200
Hyalon Rubber	Yes	5	270

(a) Starting solution was 95 volume percent concentrated sulfuric acid and 5 volume percent concentrated nitric acid. Additional concentrated nitric acid was added until the reaction was complete.

(b) Ratio of starting waste volume to volume of insoluble residue in the mixed acid after cooling to room temperature.

(c) All types of ion exchange resin.

装置の材料としてTable 2に示したように多くが検討され、装置の全ての部分に共通して利用できるものはガラスとタンタルであるとの結論が得られている。タンタルの実用温度は250℃迄であるが、一方、ガラスは290℃の温度でも十分耐久性を有する。

安全性の検討の中で、ニトロ化反応により予想される生成物としてピクリン酸、ニトロセルロース、トリニトロトルエンの生成が調査され、反応液中にこれらの爆発性ニトロ化合物は検出されなかったと結論している。これは、200℃以上という高い温度条件では有機物のニトロ化反応より酸化分解反応がより速やかに進行するためと考えられている。また、たとえニトロ化合物が生成したとしても酸化剤によって速やかに酸化され、200～260℃の反応溶液中に残存できない。そのためニトロ化合物の蓄積による爆発の危険性は無視できる。

Table 2 Candidate Materials of Construction³⁾

Material	Digester (20-250°C)	Off-gas & Recycle Acid (20-60°C)	Digester Vapor Phase		
			Up to 250°C	Up to 200°C	Up to 140°C
Glass	○	○	○	○	○
Glass-Lined	(a)	○	○	○	○
Tetrafluoroethylene (PTFE)	(b)	○	○	○	○
Fluorinated Ethylene Propylene (FEP)		○		○	○
Chlorotrifluoroethylene (PCTFE)		○		○	○
Ethylene-Chlorotriflu- oroethylene (ECTFE)		○		○	○
Vinylidene Fluoride (PVF ₂)		○			○
Chlorosulfonated Poly- ethylene (Hypalon)		○			○
Chlorinated Polyester (Penton)		○			
Polyvinylchloride (PVC)		○			
Tantalum (c)	○	○	○	○	○
Titanium		○			
304 SS		○			
316 SS		○			

(a) Probably acceptable to 230°C

(b) Probably acceptable to 260°C

(c) Subject to better determination of hydrogen buildup and embrittlement effects.

以上のような試験によって酸分解法の実用性と安全性が検証されたのでHEDLではホット試験が開始されている。HEDLのホット用酸分解ユニット (RADTU: Radioactive Acid Digestion Test Unit) のレイアウトをFig. 3に示す。この装置は処理能力が10 kg/hrであり、つぎのようなものから成っている。

(i) 廃棄物貯蔵および放射能測定エリア

一時貯蔵所には200ℓドラム缶10本を収納するスペースがあり、ここで廃棄物中のプルトニウム含有量が非破壊法で測定される (Table 3参照)。

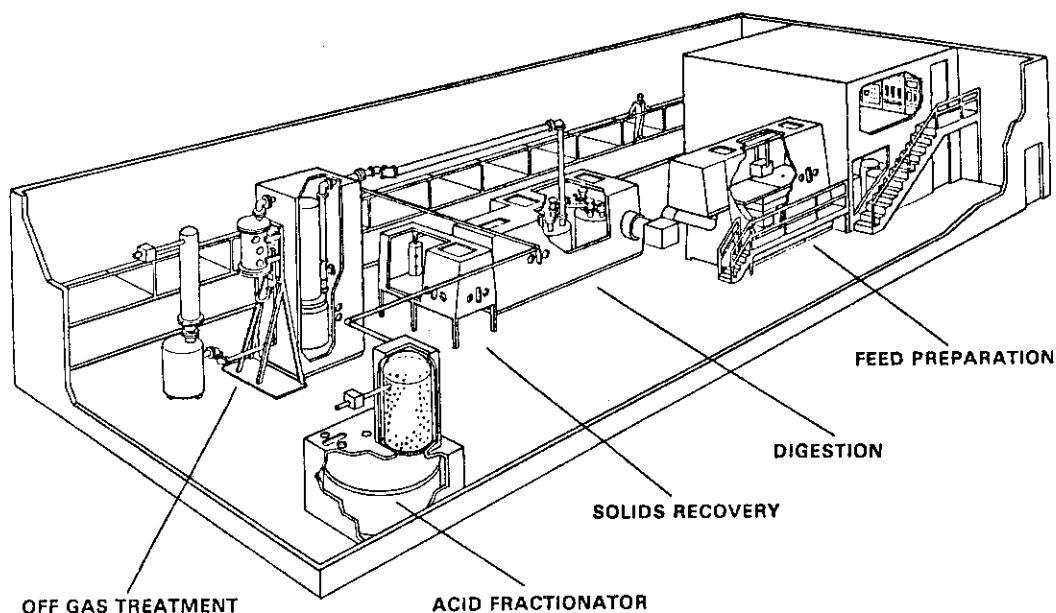


Fig.3 Radioactive Acid Digestion Test Unit (RADTU)⁶⁾

(ii) 廃棄物調製供給モジュール

廃棄物は仕分けして不燃性廃棄物を取除き、低速細断機によって3 cm × 3 cmの細片に切断され、フィーダーによって酸分解反応容器に供給される。

(iii) 酸分解モジュール

廃棄物はFig. 4に示した最初の容器 (Annular Digester) に供給され酸分解される。2番目の容器は熱交換器であり、反応溶液は加熱され過剰の水分は除かれる。反応溶液 (92% H_2SO_4) は固形分トラップ (ここで、土砂、ガラス、金属およびテフロンが沈降によって除去される) を通して次の加熱容器に送られる。余分の水が除かれた反応溶液はエアリフトで最初の酸分解容器に戻される。ここで、容器中の溶液表面に落下する廃棄物の上に、戻される反応溶液が散布される。酸分解容器内部にはさらに2つのエアリフトがあり、廃棄物の上に反応溶液を散布している。このことによって、廃棄物の溶液中への沈降が促進され、プラスチック粒子が溶融してその粒径が大きくなる事を防止できる。このような反応容器を用いる事により廃棄物の迅速な酸分解が期待できる。尚酸に接する部分にはガラスライニングが施されている。

(iv) 固形残渣回収モジュール (Fig. 5)

無機の固形残渣は定期的にトラップから取り出し、遠心分離したのち残渣乾燥機 (400°C) に送られる。ここで分離される酸はそのまま加熱容器に戻され、酸蒸気は酸分解容器のオフガス系に送られ回収される。

Table 3 RADTU NDA Capability

Instrument	Detector Type	²³⁹ Pu Assay Levels	Primary Use	Advantages	Disadvantages and Limitations
Low-level Waste Box Counter	A. Sodium iodide crystal measuring both x rays and gamma rays from Pu and Am B. Intrinsic germanium diode detector measuring gamma rays with resolution of less than 1 keV	1 nCi/g to 0.1 g, 99% confidence at 10 nCi/g quantities	Assay of low-level, low-density waste in boxes Same; the system defaults to this detector for waste containing more than 0.1 g of Pu or when fission produce interference is detected	Can assay boxes to below TRU disposal limits; reports ²³⁹ Pu and ²⁴¹ Am Accurate assay of higher levels of Pu with segmented gamma scan providing density attenuation correction; also assays low-level Pu in presence of fission products	Low-density waste and waste container required Same
Jumbo Random Driver Active Mode	Measures fission neutrons and fission gammas in coincidence from neutron interrogation and from spontaneous fission	0.1 g or more	Assay of waste received in drums Same	Not dependent on waste matrix unless it is of high density Almost independent of waste matrix	Must know what fissile material is being assayed; requires a calibration curve for material Same
Jumbo Random Driver Passive Mode	Measures spontaneous fission neutrons or gammas produced in coincidence				
Stabilized Assay Meter (SAM-2/RD-22)	Sodium iodide crystal measuring gamma rays from 290 keV to 400 keV on two channels with one channel for continuous background correction	10 g or more (highly dependent on particular application)	Measurements of Pu holdup in processing vessels and gloveboxes	Portable; has continuous background correction capability	Calibrations must be made for each vessel or glovebox being assayed; temperature-sensitive

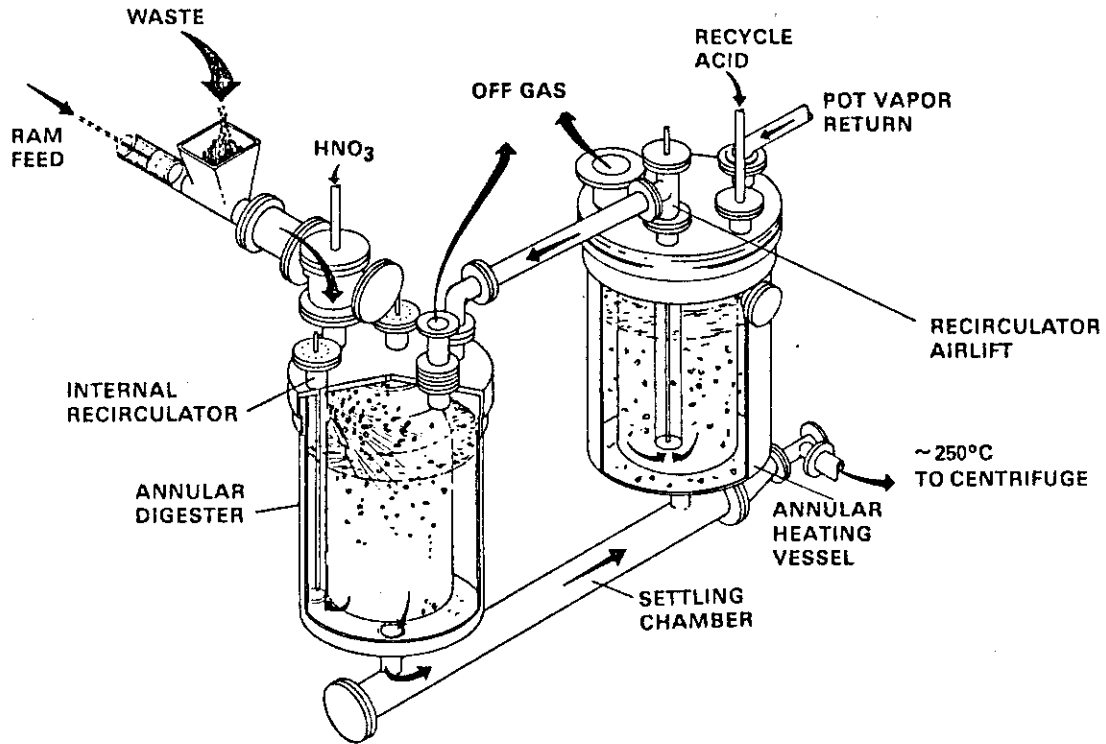


Fig.4 High-rate Digestion System⁶⁾

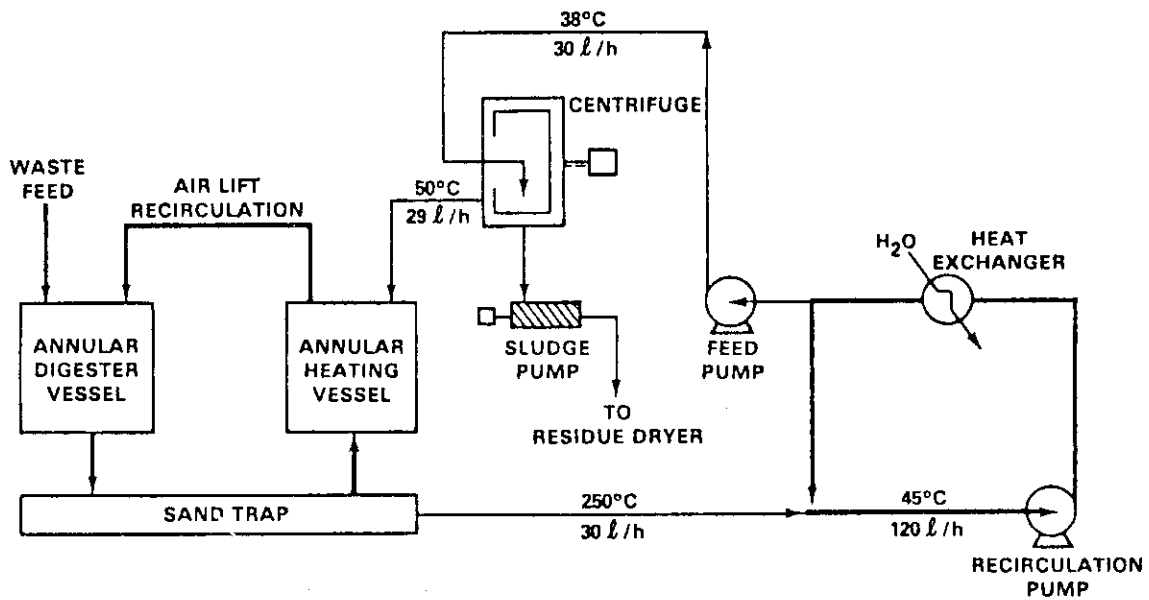


Fig.5 Schematic of RADTU Centrifuge Installation⁶⁾

(V) オフガス処理モジュール

酸分解容器からのオフガスは、冷却された再循環酸によって凝縮、洗浄される。この際に空気が吹き込まれ、硫黄酸化物および窒素酸化物が酸化されそれぞれ硫酸と硝酸に戻される。洗浄塔 (scrubbing tower) から出てくるオフガスは湿らせたガラス繊維フィルターを通り、ここで随伴されたミストが除去される。ここを通過した気体はさらに洗浄され残留 SO_2 、 NO_x が除かれ、次に3段のHEPAフィルターを通してスタックから大気中に放出される。

(vi) 回収酸蒸留モジュール (Acid fractionation module)

回収された希酸はここで濃縮され、酸分解容器での再利用に供される。

このようなRADTUを用いたホット試験が1980年6月から開始された。当初はプルトニウム含有率の比較的低いものを用い、徐々に高含有率の廃棄物も処理し、良好な運転実績が得られている。

4. 日本原子力研究所における酸分解法の研究開発の経緯

核燃料サイクルの各施設の運転に伴ない発生する放射性廃棄物は、放射能のレベルによって低、中および高の三種類に分類される。高レベル廃棄物は再処理施設で生ずるもので最終的にガラス、セラミックス、合成岩石等で固化されるものと考えられる。低レベル廃棄物は種々の施設から発生し、減容され、セメント、アスファルト等で固化されている。中レベル廃棄物は $1 \sim 10^3 \text{ Ci/m}^3$ の放射能を含むもので、具体的には使用済イオン交換樹脂、フィルタスラッジ等がこれに含まれる。従来、一部においてはセメント、アスファルトによるこれらの廃棄物の固化が検討および実施されてきた。

一方、当研究所環境安全研究部ではポリエチレン等によるイオン交換樹脂などのプラスチック固化技術の開発を行ってきた。プラスチック固化においては廃棄物は乾燥された後固化され、かつセメント等にくらべて廃棄物含有率を高くする事ができるので、他の固化法にくらべて減容性、浸出性などで多くの長所がある。しかし、発生する廃棄物の量が莫大であるため、最終処分への負担を軽減する必要性を考慮すると、より減容効果のすぐれた処理法の開発が望まれる。

中レベル廃棄物の主要部分を占める使用済イオン交換樹脂（粒状および粉末状）は難燃性有機廃棄物である。これらをなんらかの方法で分解して無機物へ転換する事により、固化される廃棄物の容量を大巾に低減する事ができる。有機物を分解する方法はつぎの二種類に大別される。

- (i) 乾式分解………焼却法，熱分解法，熔融塩法。
- (ii) 湿式分解………酸分解法。

環境安全研究部では減容効果にすぐれ、必要に応じて廃棄物に含まれる放射性物質の回収が可能な酸分解法をとりあげ、イオン交換樹脂、フィルタスラッジ等の可燃性廃棄物への適用性を検討している。また、原子炉化学部においては、 P_u 取扱施設で発生する P_u 汚染廃棄物の処理を P_u の回収が容易な酸分解法により行うべく試験的研究を始めていた。そこで、処理の対象としている廃棄物は若干異なるが、環境安全研究部と原子炉化学部は共同研究を開始した。その共同研究はまず、 β 、 γ 核種で汚染したイオン交換樹脂、フィルタスラッジ等を対象として、基礎研究を進め、スケールアップを計り、実際のプラントを作るための諸データを得ることを目的とし、ついで α 核種を含む可燃物を対象とし研究を進めている。

基礎研究の一環として、硫酸一硝酸反応系および代替の硫酸一過酸化水素反応系を用いて上記廃棄物の酸分解を検討した。

(VI) 回収酸蒸留モジュール (Acid fractionation module)

回収された希酸はここで濃縮され、酸分解容器での再利用に供される。

このようなRADTUを用いたホット試験が1980年6月から開始された。当初はプルトニウム含有率の比較的低いものを用い、徐々に高含有率の廃棄物も処理し、良好な運転実績が得られている。

4. 日本原子力研究所における酸分解法の研究開発の経緯

核燃料サイクルの各施設の運転に伴ない発生する放射性廃棄物は、放射能のレベルによって低、中および高の三種類に分類される。高レベル廃棄物は再処理施設で生ずるもので最終的にガラス、セラミックス、合成岩石等で固化されるものと考えられる。低レベル廃棄物は種々の施設から発生し、減容され、セメント、アスファルト等で固化されている。中レベル廃棄物は $1 \sim 10^3 \text{ Ci/m}^3$ の放射能を含むもので、具体的には使用済イオン交換樹脂、フィルタスラッジ等がこれに含まれる。従来、一部においてはセメント、アスファルトによるこれらの廃棄物の固化が検討および実施されてきた。

一方、当研究所環境安全研究部ではポリエチレン等によるイオン交換樹脂などのプラスチック固化技術の開発を行ってきた。プラスチック固化においては廃棄物は乾燥された後固化され、かつセメント等にくらべて廃棄物含有率を高くする事ができるので、他の固化法にくらべて減容性、浸出性などで多くの長所がある。しかし、発生する廃棄物の量が莫大であるため、最終処分への負担を軽減する必要性を考慮すると、より減容効果のすぐれた処理法の開発が望まれる。

中レベル廃棄物の主要部分を占める使用済イオン交換樹脂（粒状および粉末状）は難燃性有機廃棄物である。これらをなんらかの方法で分解して無機物へ転換する事により、固化される廃棄物の容量を大巾に低減する事ができる。有機物を分解する方法はつぎの二種類に大別される。

- (i) 乾式分解………焼却法、熱分解法、熔融塩法。
- (ii) 湿式分解………酸分解法。

環境安全研究部では減容効果にすぐれ、必要に応じて廃棄物に含まれる放射性物質の回収が可能な酸分解法をとりあげ、イオン交換樹脂、フィルタスラッジ等の可燃性廃棄物への適用性を検討している。また、原子炉化学部においては、 P_u 取扱施設で発生する P_u 汚染廃棄物の処理を P_u の回収が容易な酸分解法により行うべく試験的研究を始めていた。そこで、処理の対象としている廃棄物は若干異なるが、環境安全研究部と原子炉化学部は共同研究を開始した。その共同研究はまず、 β 、 γ 核種で汚染したイオン交換樹脂、フィルタスラッジ等を対象として、基礎研究を進め、スケールアップを計り、実際のプラントを作るための諸データを得ることを目的とし、ついで α 核種を含む可燃物を対象とし研究を進めている。

基礎研究の一環として、硫酸一硝酸反応系および代替の硫酸一過酸化水素反応系を用いて上記廃棄物の酸分解を検討した。

5. 硫酸-硝酸反応系における酸分解

5.1 結 言

硫酸と硝酸の混合物を用いて有機物を化学的に酸化する処理法は今迄に広範囲に検討がなされ、多くの有機性廃棄物が酸化分解される事が明らかにされている。しかしながら、化学的に安定なフェニル基を有し、かつジビニルベンゼンによって架橋されているイオン交換樹脂では、見掛上完全に分解されたと思われる場合でも、反応液中に未分解有機物の存在が確認された。そこで、主としてイオン交換樹脂について、反応条件と分解率との関係を詳細に検討し、効果的な分解を与える反応条件の探索を行った。

5.2 実 験

模擬廃棄物として、粒状陽イオンおよび陰イオン交換樹脂 (Diaion SK1B, Diaion SA10A)、フィルタスラッジ (ソルカフロック)、ポリスチレン、およびポリエチレンを用いた。

実験に用いた装置はFig. 6に示す如く、ガラス製でバッチ式のものである。

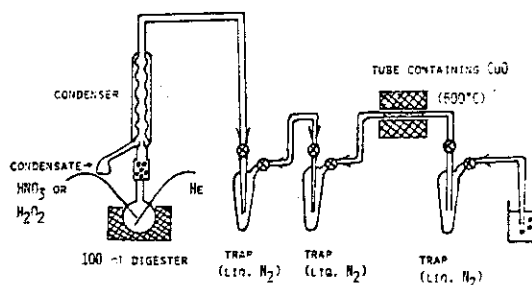


Fig.6 Schematic Diagram of Acid Digestion Apparatus

乾燥した試料 (100 ~ 200 mg) を濃硫酸 5 ml の入った三口フラスコに入れ、反応液にヘリウムを通気して系を十分攪拌する。反応容器中の空気がヘリウムで置換されたのち、三口フラスコをマントルヒーターで 200 ~ 270 °C に加熱保持する。つぎに濃硝酸 (14 N) の一定量を 12 分間で硫酸表面に滴下する。反応液の色は酸化反応の進行に依存して、黒色、かつ色、オレンジ色、黄色、無色と変化する。発生する気体のうち、例えば水、硝酸および硫酸はコンデンサーで凝縮され、また、CO₂、NO_x、SO_x等は液体窒素温度のトラップで捕集される。COはこのトラップで捕集されないので、装置に接続されている酸化銅カラム (600 °C に保持) を通してCO₂に酸化したのち、三番目の液体窒素温度のトラップで捕集した。捕集されたCO₂はガスクロマトグラフィーで定量した。

試料の酸化分解率, Y (%), は次式から求めた。

$$Y(\%) = \frac{\text{捕集されたCO}_2\text{のモル数} \times 100}{\text{試料中に含まれる炭素のモル数}} \quad (6)$$

イオン交換樹脂の場合, 樹脂中に含まれる水分ならびに架橋剤として加えられているジビニルベンゼンの含有率等が必ずしも明確にできないので, 含まれる炭素のモル数を計算によって求める事ができない。そこで, 炭素量をつぎのような方法によって実験的に求めた。すなわち, 乾燥樹脂(陽イオン交換樹脂: 105°Cで16時間, および陰イオン交換樹脂: 105°Cで6時間)の一定量を, 濃硫酸中で過剰の重クロム酸カリを加え約200°Cに加熱して酸化分解し, 発生したCO₂を捕集した。捕集されたCO₂を定量し, その値を以って試料中に含まれる炭素のモル数とした。ポリエチレンとポリスチレンについては, 上記の方法で求めた全炭素量と, それぞれの化学式から計算で求めた値と一致した。

5.3 結果と考察

硫酸-硝酸反応系で起こり得る反応は前述の様に種々考えられるが, 簡単のため(5)式で示される反応が主たるものであり, かつ加えた硝酸の全量が酸化反応に寄与すると仮定して, (すなわち, C1モルとHNO₃1モルが反応する酸分解に要する14N HNO₃の量を計算した。尚ここでは硫酸による酸化は無視した。計算結果と実測値との比較をTable 4に示した。

Table 4 Amounts of 14N Nitric Acid Needed for Acid Digestion of Various Materials (240 ~ 260°C)

Material	Carbon content (mole/g)	Volume of 14N HNO ₃ to oxidize 1g of material	
		Calculated (ml)	Observed (ml)
Polyethylene	7.14×10^{-2}	5.0	10
Polystyrene	7.69×10^{-2}	5.3	10
Solca Floc	3.70×10^{-2}	2.6	6
Cation exchange resin	4.22×10^{-2}	2.9	10
Anion exchange resin	4.77×10^{-2}	3.3	14

イオン交換樹脂を除いて, 実験に用いた試料はいずれもほぼ完全に酸化分解されるが, 実際の硝酸添加量と計算値との比は2~3となった。勿論, この比は反応条件, 反応容器の構造や規

横等にも依存するであろうが、かなり多量の硝酸が反応に寄与せずに消費される事が明らかとなった。

イオン交換樹脂の場合、見掛上反応が終了したと思われる時点で反応溶液はほぼ無色透明となる。しかし、この反応溶液に過剰の重クロム酸カリを添加したところ、さらに炭酸ガスの発生が認められ、10～15%程度の炭素がなんらかの化合物の形で濃硫酸中に溶存している事が推定された。本実験では酸化剤を添加する時間を12分間としたため、これら残留有機物が硝酸による酸化反応に対して安定でこれ以上酸化されないのか、又は反応速度が遅く徐々に酸化されるのか判定できなかつた。しかし、同様な実験を長時間に実施して、反応の後期では初期における迅速な反応にくらべてかなり遅いが酸化分解反応が徐々に進行するとの報告例もある。バッチ法の装置を用いる場合、このような極めて遅い反応の存在は明らかに望ましくない。一方、廃棄物を連続的に供給できる装置の場合、酸化反応に比較的安定な有機物が蓄積しある平衡濃度に達する事になり、その濃度が高いものであれば望ましくない影響を反応系に与える事も考えられる。いずれにしても、比較的速い反応速度を以って試料を完全に酸化分解できる反応条件を探索する必要がある。そこで、反応温度、硝酸添加速度を変化させて酸化率を求めた。

陽イオンおよび陰イオン交換樹脂の酸分解に対する硝酸添加量の影響を調べた結果をTable 5に示す。

Table 5 Effect of 14N HNO₃ Volume on Acid Digestion of Ion Exchange Resins (260°C)

Material (mg)	Volume of 14N HNO ₃ (ml/g. material)		Oxidation degree Y (%)
		$\frac{[\text{Vol.}] \text{ added}}{[\text{Vol.}] \text{ calcd.}}$	
Cation exchange resin			
107	4.7	1.6	70
106	7.1	2.4	99
105	9.5	3.3	100
Anion exchange resin			
110	4.5	1.4	65
110	9.3	2.8	91
100	13.5	4.1	95

いずれのイオン交換樹脂も硝酸の添加量の増加に伴って酸化率が増加する。陽イオン交換樹脂

の酸化分解は、硝酸添加量 7ml/g . 廃棄物でほぼ完全であるが、陰イオン交換樹脂の場合硝酸添加量約 14ml/g . 廃棄物でも酸化率は 95% 程度である。したがって、いずれも酸化剤必要量の計算値の 3~4 倍以上を要する事がわかった。また、陽イオン交換樹脂にくらべて陰イオン交換樹脂はさらに多くの酸化剤を必要とする事から、陰イオン交換樹脂の分解生成物はより酸化されがたい事がわかる。

反応溶液を液体クロマトグラフィーで調べたところ、多数のピークが認められ、残留有機物の化学種は複数である事がわかる。したがって、それらの全ての成分を化学的に同定する事は困難である。しかし、陰イオン交換樹脂の場合残留液にテトラフェニルボレートを加えると沈殿が生成する事とさらにその沈殿物をアルカリ性にした時に発生する特徴的なアミン臭とから、残留有機物中にアミンの硫酸塩が含まれている事が予想された。さらに陰イオン交換樹脂 (Diaion SA 10A) の残留液のアルカリ性で発生するガスにつき GC-MS 分析を行いその成分としてトリメチルアミンの存在を確認した。

イオン交換樹脂の酸化率と反応温度の関係を Table 6 に示す。

Table 6 Effect of Temperature on Acid Digestion of Ion Exchange Resins

Material (mg)	14 N HNO ₃ added (ml/g. material)	Temperature (°C)	Oxidation degree Y (%)
Cation exchange resin			
101	24.7	200	55
101	24.7	220	65
100	25.0	240	74
100	25.0	260	99
Anion exchange resin			
103	24.3	200	41
103	24.3	220	51
100	25.0	240	59
100	25.0	260	97

いずれの樹脂の酸化率も反応温度上昇に伴って増加する。260°C の反応温度で陽イオン交換樹脂はほぼ完全に分解されるが、陰イオン交換樹脂はこの温度でも 95% 程度酸化分解されるにすぎず、数%の炭素が比較的安定な有機化合物 (アミン塩) の形で反応溶液中に残留すると考えられる。

以上の結果から、フィルタスラッジ、ポリエチレンおよびポリスチレンは硫酸-硝酸反応系でほぼ完全に分解される事が明らかとなった。また、イオン交換樹脂、特に陰イオン交換樹脂

の酸化分解はこの反応系では必ずしも十分ではない。ここで注意すべき事は、バッチ法では一回毎に廃棄物のほぼ完全な酸化分解が要求されるが、廃棄物を連続的に供給する流動法では必ずしもバッチ法と同様な完全な酸化分解は要求されないという事である。しかしながら、いずれにしても迅速な酸化反応の進行と完全な酸化分解の達成が望ましい事は明らかである。したがって、より望ましい反応条件、反応系（代替反応系）の探索を行う必要もあろう。そこで、硫酸-硝酸反応系代替として硫酸-過酸化水素反応系による酸分解の研究を行った。

6. 硫酸-過酸化水素反応系における酸分解

6.1 緒言

硫酸-硝酸反応系による可燃性廃棄物の酸分解を検討した結果、イオン交換樹脂に対してこの反応系は $230^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ では必ずしも十分な酸化率を与えない事が明らかとなった。そこでこれに代る反応系として硫酸-過酸化水素を検討し過酸化水素が硝酸に代る酸化剤として使用できる事を確認した。

6.2 実験

実験に用いた試料と装置、ならびに実験操作等は全て 5.1 で述べた通りである。但し、酸化剤として 30% 過酸化水素水を用いた。

6.3 結果と考察

硫酸-過酸化水素反応系で起こる有機物の酸化分解反応として(6)式のような単純な反応を仮定した。即ち炭素 1 モルを酸化するために 2 モルの過酸化水素が消費されるとした。過酸化水素水の必要量を計算した。計算結果と実測量とを Table 7 に示す。実験に用いたポリエチレン、ポリスチレン、ソルカフロックおよび陽イオン交換樹脂に対して過酸化水素は良好な酸化剤として作用する事がわかった。さらに計算値と実測値の比は 1 前後であり、添加した過酸化水素のほとんどが酸分解に効果的に寄与している事が示唆された。これに対し硫酸-硝酸系における酸化剤の計算値と実測値の比が 2 ~ 3 であった事から、過酸化水素は硝酸より効果的な酸化剤と評価できる。

さらに、イオン交換樹脂について反応条件と酸化率を検討し、まず酸分解における酸化率と反応温度との関係を Fig. 7 に示す。尚、比較のため硫酸-硝酸系で得られた結果を同図に加えた。この図に見られるように、樹脂の酸化率は反応温度の上昇に伴って増加する傾向を示す。陽イオン交換樹脂の硫酸-過酸化水素系による酸分解では酸化率は 240°C でほぼ 100% に達するが、陰イオン交換樹脂の酸化率は 260°C に至ってはじめてほぼ 100% になる。したがって、前述の硫酸-硝酸系と同様に、この反応系でも陰イオン交換樹脂の分解生成物は陽イオン交換

の酸化分解はこの反応系では必ずしも十分ではない。ここで注意すべき事は、バッチ法では一回毎に廃棄物のほぼ完全な酸化分解が要求されるが、廃棄物を連続的に供給する流動法では必ずしもバッチ法と同様な完全な酸化分解は要求されないという事である。しかしながら、いずれにしても迅速な酸化反応の進行と完全な酸化分解の達成が望ましい事は明らかである。したがって、より望ましい反応条件、反応系（代替反応系）の探索を行う必要もあろう。そこで、硫酸-硝酸反応系代替として硫酸-過酸化水素反応系による酸分解の研究を行った。

6. 硫酸-過酸化水素反応系における酸分解

6.1 緒言

硫酸-硝酸反応系による可燃性廃棄物の酸分解を検討した結果、イオン交換樹脂に対してこの反応系は $230^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ では必ずしも十分な酸化率を与えない事が明らかとなった。そこでこれに代る反応系として硫酸-過酸化水素を検討し過酸化水素が硝酸に代る酸化剤として使用できる事を確認した。

6.2 実験

実験に用いた試料と装置、ならびに実験操作等は全て 5.1 で述べた通りである。但し、酸化剤として 30% 過酸化水素水を用いた。

6.3 結果と考察

硫酸-過酸化水素反応系で起こる有機物の酸化分解反応として(6)式のような単純な反応を仮定した。即ち炭素 1 モルを酸化するために 2 モルの過酸化水素が消費されるとした。過酸化水素水の必要量を計算した。計算結果と実測量とを Table 7 に示す。実験に用いたポリエチレン、ポリスチレン、ソルカブロックおよび陽イオン交換樹脂に対して過酸化水素は良好な酸化剤として作用する事がわかった。さらに計算値と実測値の比は 1 前後であり、添加した過酸化水素のほとんどが酸分解に効果的に寄与している事が示唆された。これに対し硫酸-硝酸系における酸化剤の計算値と実測値の比が 2 ~ 3 であった事から、過酸化水素は硝酸より効果的な酸化剤と評価できる。

さらに、イオン交換樹脂について反応条件と酸化率を検討し、まず酸分解における酸化率と反応温度との関係を Fig. 7 に示す。尚、比較のため硫酸-硝酸系で得られた結果を同図に加えた。この図に見られるように、樹脂の酸化率は反応温度の上昇に伴って増加する傾向を示す。陽イオン交換樹脂の硫酸-過酸化水素系による酸分解では酸化率は 240°C でほぼ 100% に達するが、陰イオン交換樹脂の酸化率は 260°C に至ってはじめてほぼ 100% になる。したがって、前述の硫酸-硝酸系と同様に、この反応系でも陰イオン交換樹脂の分解生成物は陽イオン交換

樹脂のそれにくらべて酸化分解されにくい。両者の反応系を比較すると、いずれの樹脂も硫酸-過酸化水素ではより低い湿度でより高い酸化率を示している。

つぎに、イオン交換樹脂の酸化率に対する30%過酸化水素の添加量の影響をTable 8に示す。

Table 7 Amounts of 30% H₂O₂ Needed for Acid Digestion of Various Materials
(260 °C)

Materials	Carbon content (mole/g. material)	Volume of 30% H ₂ O ₂ to oxidize 1g of material	
		Observed (ml)	Calculated (ml)
Polyethylene	7.14×10^{-2}	9 ~ 10	16.2
Polystyrene	7.69×10^{-2}	11 ~ 12	17.6
Solca Floc	3.70×10^{-2}	9 ~ 10	8.5
Cation exchange resin	4.22×10^{-2}	11 ~ 12	9.6

Table 8 Effect of 30% H₂O₂ Volume on Acid Digestion of Ion Exchange Resins (260 °C)

Materials	Volume of 30% H ₂ O ₂		Oxidation degree Y (%)
	(ml/g. material)	$\frac{[\text{Vol.}] \text{ added}}{[\text{Vol.}] \text{ calcd.}}$	
Cation exchange resin			
201	7.5	0.8	75
200	10.0	1.0	94
223	13.4	1.4	100
Anion exchange resin			
207	6.8	0.6	49
203	9.8	0.9	73
208	14.4	1.3	90
204	19.6	1.8	95

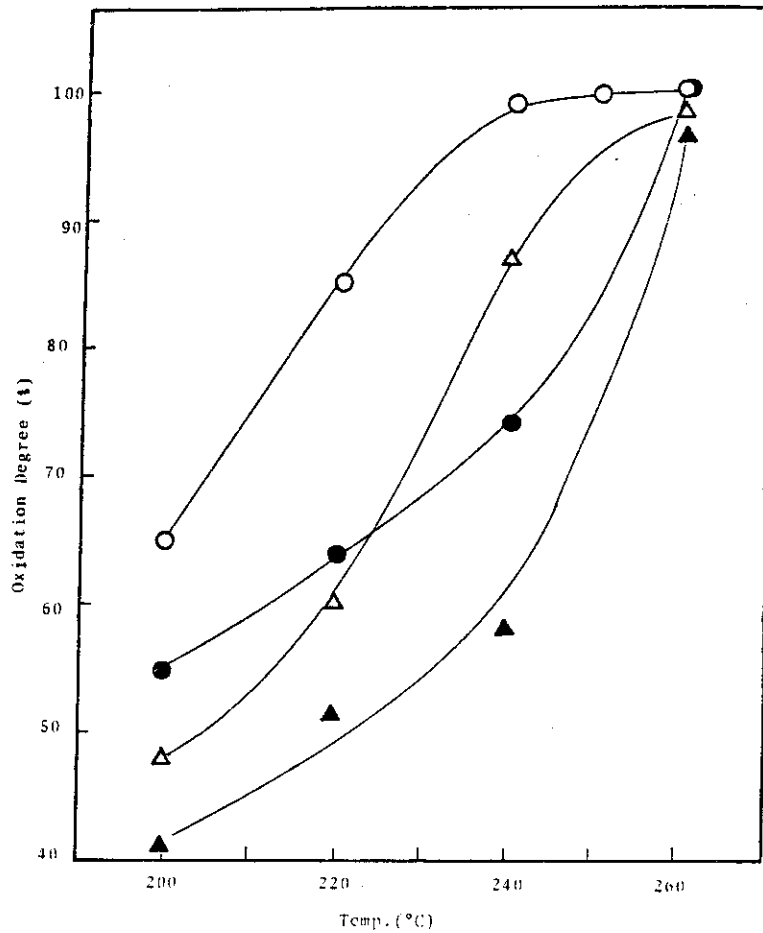


Fig.7 RELATIONSHIP BETWEEN TEMPERATURE AND OXIDATION DEGREE
IN ACID DIGESTION

- :Cation exchange resin, H₂SO₄-H₂O₂ system.
- :Cation exchange resin, H₂SO₄-HNO₃ system.
- △ :Anion exchange resin, H₂SO₄-H₂O₂ system.
- ▲ :Anion exchange resin, H₂SO₄-HNO₃ system.

陽イオン交換樹脂は過酸化水素添加量と計算値 (Table 7 参照) との比 1 前後でほぼ完全に酸化されるが、陰イオン交換樹脂ではほぼ完全な酸化分解を得るためには、計算値の約 2 倍の過酸化水素添加量を要する。

以上の結果から、硫酸-硝酸系では比較的分解されがたかったイオン交換樹脂に対しても、この反応系は硝酸系より良好な酸化率を与える事が明らかとなった。この実験では 30% 過酸化水素水を用いたが、実際のプラントでこれを用いると、反応容器の構造と加熱方法によっては、水の蒸発に要する熱を余分に加えなければならないので、若干の問題が生ずる可能性がある。また、硫酸-過酸化水素反応系における反応容器、例えばタンタル、の腐食について必ずしも十分検討がなされていないので、容器の腐食試験を行う必要がある。

謝 辞

本報告書を作成するに際し種々御助言を賜った和達嘉樹低レベル廃棄物処理処分研究室長ならびに上野馨放射化学研究室長に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Larson, I. : Practices in the Treatment of Low- and Intermediate- Level Radioactive Wastes, P. 763, IAEA (1965).
- 2) Lerch, R. E. . Cooley, C. R. : Treatment of Low- Level Alpha - Contaminated Solid Waste by Acid Digestion, HEDL - TME 73 - 22 (1973)
- 3) Lerch, R. E. , Divine, J. R. : Waste Volume Reduction by Acid Digestion, HEDL - SA - 963 (1975)
- 4) Lerch, R. E. , Allen, C. R. , Blasewitz, A. G. : Treatment of Alpha - Bearing Combustible Wastes Using Acid Digestion, HEDL - SA - 1392 (1977)
- 5) Lerch, R. E. , Allen, C. R. : HEDL - TME - 78 - 73 (1978).
- 6) Allen, C. R. : Radioactive Acid Digestion Test Unit, HEDL - SA 2239 (1980).
- 7) OECD / NEA International Workshop on Acid Digestion, (1980).

陽イオン交換樹脂は過酸化水素添加量と計算値 (Table 7 参照) との比 1 前後でほぼ完全に酸化されるが、陰イオン交換樹脂ではほぼ完全な酸化分解を得るためには、計算値の約 2 倍の過酸化水素添加量を要する。

以上の結果から、硫酸-硝酸系では比較的分解されがたかったイオン交換樹脂に対しても、この反応系は硝酸系より良好な酸化率を与える事が明らかとなった。この実験では 30% 過酸化水素水を用いたが、実際のプラントでこれを用いると、反応容器の構造と加熱方法によっては、水の蒸発に要する熱を余分に加えなければならないので、若干の問題が生ずる可能性がある。また、硫酸-過酸化水素反応系における反応容器、例えばタンタル、の腐食について必ずしも十分検討がなされていないので、容器の腐食試験を行う必要がある。

謝 辞

本報告書を作成するに際し種々御助言を賜った和達嘉樹低レベル廃棄物処理処分研究室長ならびに上野馨放射化学研究室長に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Larson, I. : Practices in the Treatment of Low- and Intermediate- Level Radioactive Wastes, P. 763, IAEA (1965).
- 2) Lerch, R. E., Cooley, C. R. : Treatment of Low- Level Alpha- Contaminated Solid Waste by Acid Digestion, HEDL - TME 73 - 22 (1973)
- 3) Lerch, R. E., Divine, J. R. : Waste Volume Reduction by Acid Digestion, HEDL - SA - 963 (1975)
- 4) Lerch, R. E., Allen, C. R., Blasewitz, A. G. : Treatment of Alpha- Bearing Combustible Wastes Using Acid Digestion, HEDL - SA - 1392 (1977)
- 5) Lerch, R. E., Allen, C. R. : HEDL - TME - 78 - 73 (1978).
- 6) Allen, C. R. : Radioactive Acid Digestion Test Unit, HEDL - SA 2239 (1980).
- 7) OECD / NEA International Workshop on Acid Digestion, (1980).