

不溶性タンニンによる廃液処理プロセスの開発(Ⅲ)

——酸化及び還元雰囲気における熱分解試験——

1994年4月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついては複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

不溶性タンニンによる廃液処理プロセスの開発(III)
— 酸化及び還元雰囲気における熱分解試験 —

沼田 浩二*
根本 剛*
都所 昭雄*

要 旨

今回は、最終的に使用済吸着剤を容易に減容あるいは分解する場合、本吸着剤の分解温度、分解時間、分解ガスの成分と量、吸着剤中に含まれるメタルの最終残渣の酸化状態などの熱分解挙動を知るための試験を実施し、以下に示す結果を得た。

- (1) 分解炉中に空気を供給した酸化状態で約600℃まで加熱することにより、吸着剤単体はほぼ完全に分解された。その時の主なガス成分はCO₂であり、その他としてCO、CH₄が検出された。
- (2) 窒素ガス供給下(還元状態)で1000℃まで加熱しても、初期乾燥重量の約45%が残渣として残留する。残渣の主成分は、吸着剤の成分である炭素であり、試験に使用した白金皿に付着していた。
- (3) 酸化雰囲気下で加熱すると、吸着剤が分解し、大幅に重量減少する。最終的にはウラン、プルトニウムは安定な酸化物(例えば、それぞれU₃O₈、PuO₂の形態)として残留する。その他の元素も安定な酸化物として残留する。

* 核燃料技術開発部 転換技術開発室

目 次

1. 緒 言	1
2. 試験方法	2
2.1 不溶性タンニン	2
2.2 試験方法	2
2.2.1 熱分解挙動試験	2
2.2.2 熱分解生成物の物性確認試験	2
3. 試験結果及び考察	3
3.1 熱分解特性	3
3.1.1 酸化雰囲気における分解	3
3.1.2 還元雰囲気における分解	4
3.2 熱分解時の発生ガス	7
3.2.1 酸化雰囲気における分解	7
3.2.2 還元雰囲気における分解	7
3.3 熱分解時の残渣の物性	10
4. 結 論	13
5. 参考文献	14

1. 緒 言

不溶性タンニン（以下吸着剤と記す）¹⁾がウラン、TRU元素、重金属などに対して高い吸着性を有すること^{2), 3)}、この吸着剤は植物中のタンニンを原料としたC、H、Oの元素から構成しているため、焼却減容が可能であり、副生物発生量の低減化につながることに着目し、この吸着剤のプルトニウム吸着時の吸着速度、吸着量などの吸着特性について基礎試験^{1) 5)}を進めている。

この吸着剤を実際の処理プロセスに適用した場合、使用済吸着剤は最終的に熱分解により減容し、不純物を含むプルトニウム及びウランの残渣はそのまま貯蔵するか、あるいは回収・再利用することを計画している。その分解温度、分解時間、分解時に発生するガスの成分と量、その間の発熱、吸着剤中に含まれるメタルの最終残渣の酸化状態などの減容処理時の熱分解時挙動を知る必要である。そして、これらのデータから熱分解時の安全性について検討・評価することが重要である。

本報では、吸着剤単体およびウランあるいは鉄を吸着した吸着剤に空気あるいは窒素ガスを吹き込んだ状態での分解挙動について、熱天秤による重量測定、分解時に発生するガスのガスクロマトグラフィによる種類と量などを測定したので、その結果を報告するとともに安全性について検討した。

2. 試験方法

2.1 不溶性タンニン

使用した試料は、次に示す3種類のものである。

- ① 未使用吸着剤 (湿潤状態)
- ② 未使用吸着剤 (乾燥状態)
- ③ ウランおよび鉄を吸着した吸着剤 (乾燥状態)

また、物理的性質は以下のとおりである。

粒度範囲 [μm]	: 2360~180(7.5~83メッシュ)
見掛密度 [Wet-g/ ℓ]	: 645
水分含有率 [%]	: 75 ~85
最高使用温度 [$^{\circ}\text{C}$]	: 100
適用pH	: 0~12

2.2 実験方法

2.2.1 熱分解挙動試験

熱分解により使用済吸着剤を減容処理する場合、どの位の温度で重量減少が始まるのか、分解速度の最大温度はどのくらいか、また分解が一段か数段で進むか、酸素雰囲気と窒素雰囲気とどのように変化するのか、あるいは分解時に発生するガス成分の種類と組成、吸着した金属の熱分解後の化学形態などを事前に把握することが重要である。

そこで、熱天秤によりその挙動を調べた。未使用吸着剤としては湿潤および乾燥状態のものを使用し、ウランを吸着した吸着剤は乾燥状態のもので、それぞれ約10数mg使用した。つぎに、白金製のセルに秤量後の試料を入れ、熱天秤内に空気あるいは窒素ガスを10ml/minの流速で供給した。また昇温速度 4.2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で1000 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、試料の熱重量測定(TG)と一部示差熱分析(DTA)を行った。なお、分解試験に使用した熱天秤は島津製作所製熱分析装置(DT-40型)である。

2.2.2 熱分解生成物の物性確認試験

熱分解による重量減少の過程で発生するガス成分の種類と量を測定するため、室温から分解終了まで、約 200 $^{\circ}\text{C}$ 間隔で1000 $^{\circ}\text{C}$ までテドラーバック(1 ℓ)にサンプリングし、ガスクロマトグラフィ、C H N元素分析装置、水分計などを使用した。

3. 試験結果及び考察

3.1 熱分解特性

3.1.1 酸化雰囲気における分解

1) 湿潤状態の吸着剤

吸着剤を11.150mg採取し、10ml/minの流速で空気を吹き込んだ雰囲気中で加熱した。図-1(a)に示すように、最も重量減少の大きい温度は約100℃である。これは吸着剤に含まれている水分の蒸発によるものであり、全重量の約80%の重量が減少した。また、100℃～約400℃までの重量減少は緩やかである。水の蒸発を除き、最も重量減少の大きい温度は460℃付近である。これは吸着剤を構成するベンゼン環の分解に伴う急激な重量減少が起こるためであり、510℃まで続いた。さらに、加熱を継続しても重量の変化は全くなく一定になった。なお、冷却後の白金製セル内には肉眼で確認できるような残留物は観察されなかった。

2) 乾燥状態の吸着剤

本吸着剤は脱水乾燥しているため相対的に水分量の少ないものであるが、基本的な分解挙動は前項の湿潤状態のものと同じであった。吸着剤14.848mgを採取し、同じ加熱条件で行った結果、図-1(b)に示すような結果が得られた。すなわち、約100℃まではわずかに含まれている水分(約10%)が蒸発し、その後約400℃までの重量減少は穏やかである。しかし、460℃付近で熱分解による急激な重量変化が起こり、510℃付近まで継続した。さらに、加熱を続けても重量変化はなく、残留物の存在も確認できなかった。なお、分解時の示差熱分析(DSC)からすべての分解は発熱反応により分解することがわかった。

3) 含ウラン吸着剤

乾燥重量1gあたり0.3gのウランを吸着した乾燥吸着剤13.270mgを採取し、前項と同じ条件で加熱した。その結果を図-1(c)に示す。約400℃までの重量減少は穏やかであり、460℃付近で急激な重量減少が起こり、500℃付近まで続いたが、その後は重量減少がなく一定になった。この吸着剤の分解時の重量減少は、2)の乾燥吸着剤とほとんど同じであり、最終的に吸着していたウランのみが残渣として残った。

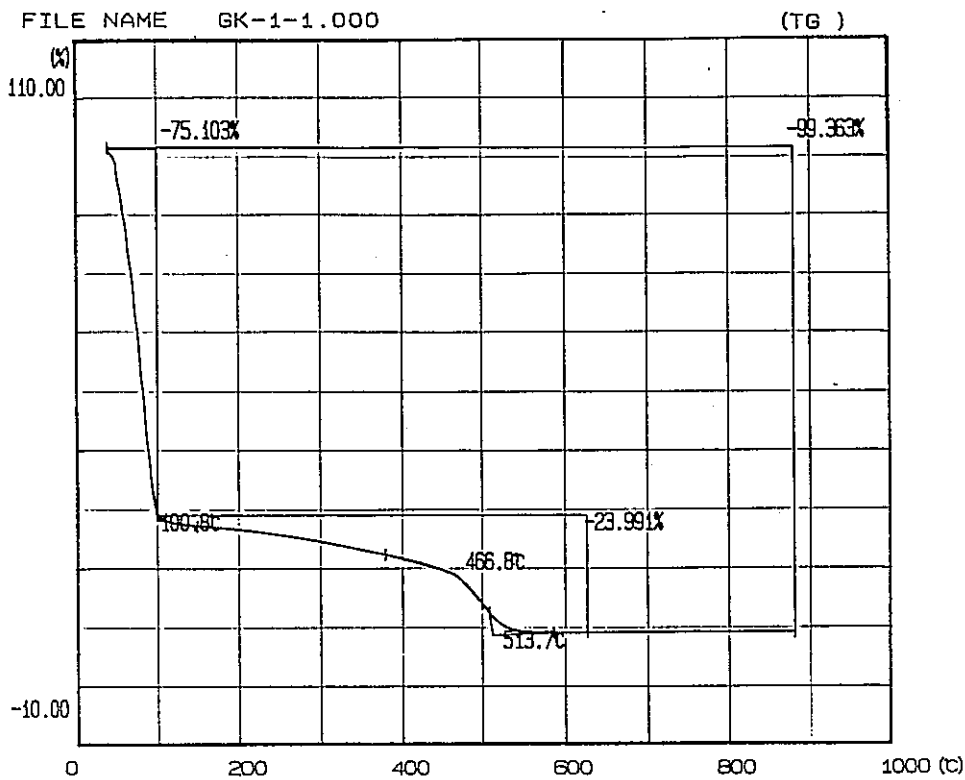
冷却後の白金製セル内からは U_3O_8 粉末として4.644 mg(3.933 mgU)が残渣として回収された。この回収量は乾燥吸着剤13.270mg中に含まれるウラン量と良く一致したことから、約500℃まで加熱することにより吸着剤はほとんど全量分解される。そして、大部分のウランは蒸発や昇華することなく、残渣として残ることが確認できた。

このように、熱天秤を使用して吸着剤の熱分解特性を調べた結果、いずれの吸着剤も熱分解により460℃付近で急激な重量減少が観察された。これはこの吸着剤を構成しているベンゼン環が460℃付近で分解することを示している。

また、吸着剤の減容処理時の加熱分解過程で、吸着剤に吸着されているプルトニウム、ウランなどのTRU元素類は安定な酸化物の残渣として残留するため、回収が可能であると考えられる。しかし、加熱分解後に生成した極微量の酸化物が吹き込み空気中に移行し、加熱分解炉の排気系などにどの程度拡散するか、また拡散した場合の除染をどうするか、排気系のフィルターの耐熱温度はどのくらいかなど排気系全体をとおしての安全性を評価することが設計上重要である。したがって、今後加熱分解時のTRU元素の拡散挙動、排ガス温度分布などを把握する必要がある。

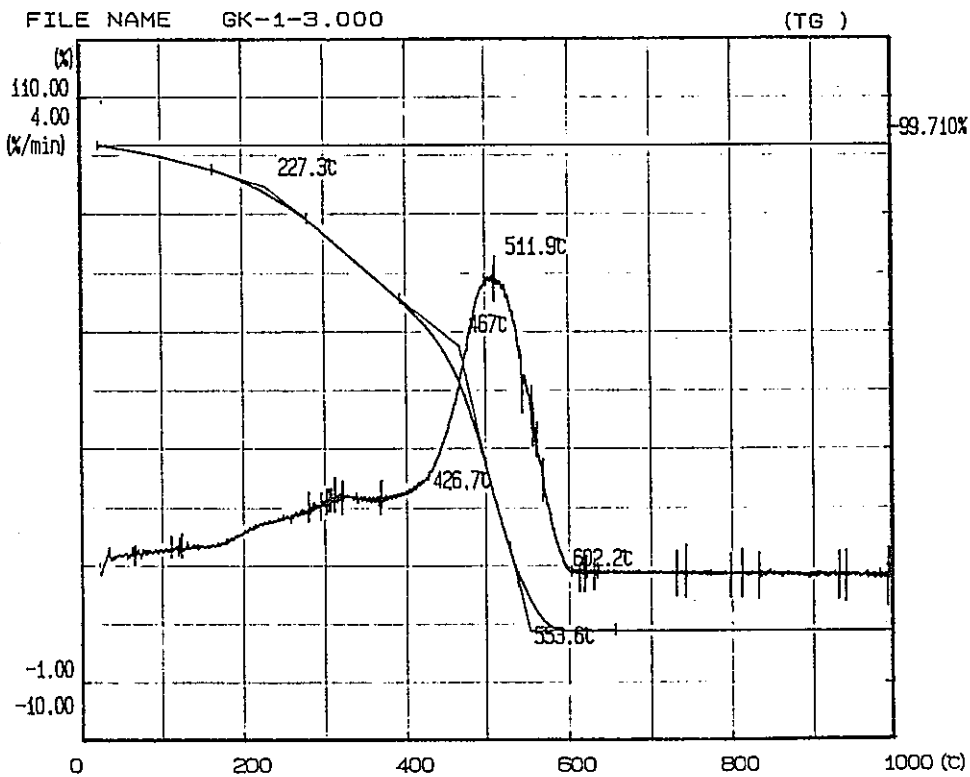
3.1.2 還元雰囲気における分解

熱天秤炉内を十分窒素ガスで置換した還元雰囲気における吸着剤（乾燥状態）の分解について実験を行った。実験条件は空気の代わりに窒素ガスを用いた以外、すべて同じ条件である。結果を図-2に示す。試料17.568mgを1000℃まで加熱分解したが、約45.4%の7.972mgの残渣が残った。この白金製セル内の残渣は、酸素不足のため炭化した炭素である。また、発熱反応も緩慢であり、なだらかに重量減少を示した。後述するように、分解ガスも当然少なく、CH₄ガスの比率が上昇している。このように、加熱分解時に吸着剤の約半分以上が残渣として残留することから、吸着した核燃料物質の飛散防止に有効であると予想されるが、一方で減容率の低下、核燃料物質の再利用が困難などの課題もある。



サンプル量 ; 11.150mg
 昇温速度 ; 4.2 °C/min
 最高温度 ; 1000°C
 空気供給量 ; 10ml/min

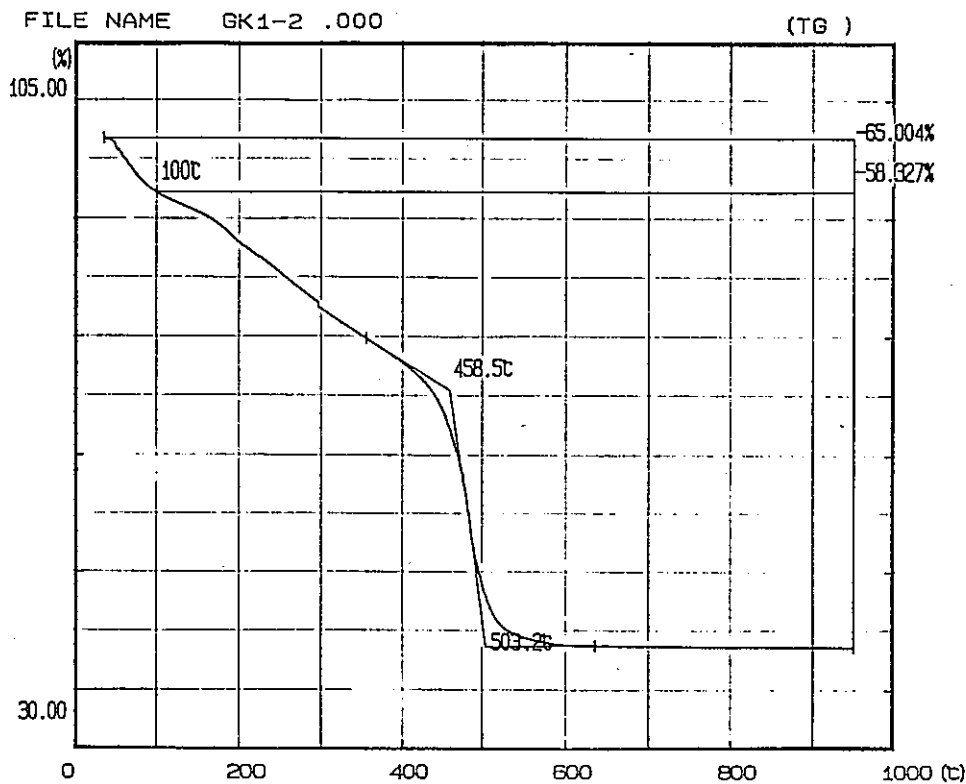
(a) 湿潤タンニン



サンプル量 ; 14.848mg
 昇温速度 ; 4.2 °C/min
 最高温度 ; 1000°C
 空気供給量 ; 10ml/min

(b) 乾燥タンニン

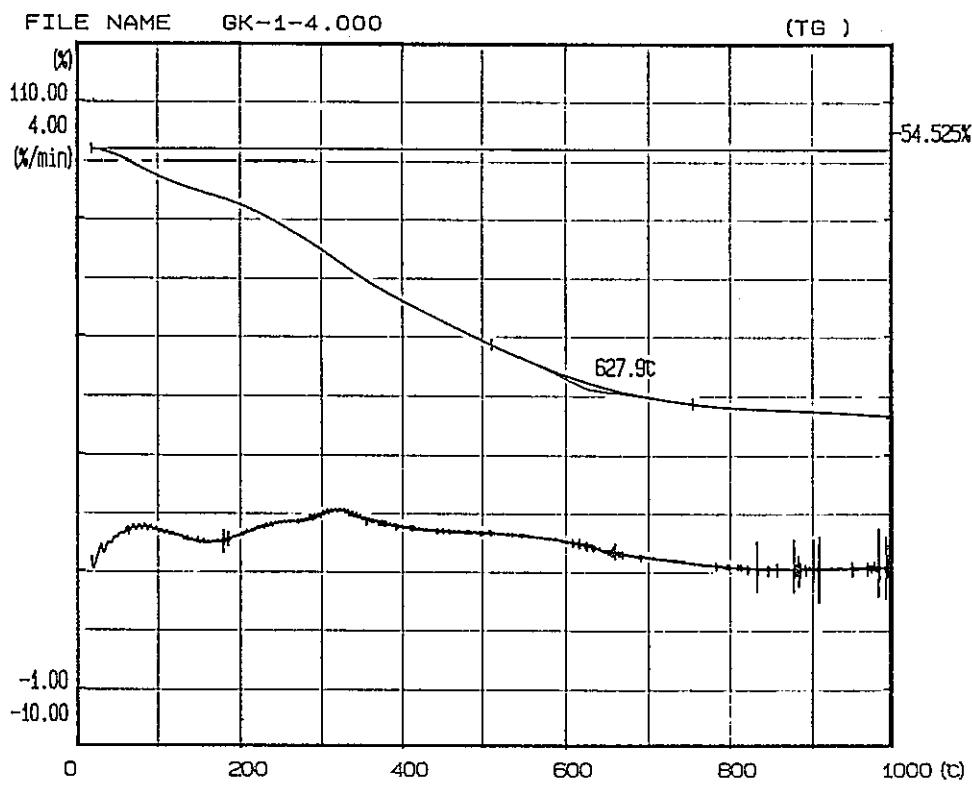
図-1 酸化雰囲気中における不溶性タンニンの熱重量 (TG) 変化



サンプル量 ; 13.270mg
 昇温速度 ; 4.2 °C/min
 最高温度 ; 1000°C
 空気供給量 ; 10ml/min

(c) ウラン吸着乾燥タンニン

図-1 酸化雰囲気中における不溶性タンニンの熱重量 (TG) 変化 (続き)



サンプル量 ; 17.568mg
 昇温速度 ; 4.2 °C/min
 最高温度 ; 1000°C
 N₂ 供給量 ; 10ml/min

図-2 還元雰囲気中における不溶性タンニンの熱重量 (TG) 変化

3.2 熱分解時の発生ガス

分解の全ぼうを知るには、重量減少のみならず、発生ガスの種類、量、その間の発吸熱など、分解に伴う情報を可能な限り入手し、分解時の安全性を評価する必要がある。そのため、熱重量測定(TG)時に発生するガスを200°C間隔でサンプリングし、ガスクロマトグラフィで分析した。分解条件として、空気を流通し酸素過剰の酸化雰囲気の場合と窒素ガスを流通し還元雰囲気の場合の2つのケースについて行った。

200°C間隔でサンプリングし測定した結果、各温度範囲ごとの分解ガスの成分とCO₂、CH₄、CO中に含まれる炭素を炭素に換算した量を表-1~2に示す。

3.2.1 酸化雰囲気における分解

TGにおいて400~600°Cの温度で重量減少が最も大きかったが、この減少は吸着剤の分解によるものであり、CO₂ガスが約93%と支配的であり、その他としてCO、CH₄ガスが検出された。また、鉄を吸着した吸着剤の分解では、COガスが6.1%から15.6%に上昇するがCH₄は検出されなかった。

分解時の吸着剤量(乾燥状態)に対する炭素の割合は46.5%である。

3.2.2 還元雰囲気における分解

酸化雰囲気では、乾燥吸着剤量の約46.5%が炭素として分解するが、この還元雰囲気では酸素が存在しないため、約14~10%が分解ガスとして放出される。残りの炭素は炭素残渣として試料皿に残る。また、酸素雰囲気では僅かに検出されたCH₄(0.9%)は、吸着剤中に含まれる水素と反応するため6.9%と増加する。

このように、400~600°Cの温度で分解する。また、その時の分解ガスはCO₂ガスが主成分である。また、還元雰囲気ではCO₂の他にCO、CH₄の割合が増加する。なお、分解時のCH₄の安全性については爆発限界値の5.53%に対し非常に低く問題ないことが確認できた。

表-1 酸化雰囲気における熱分解ガスの成分 (不溶性タンニン : 20mg)

(a) 湿潤タンニン

Temp. (°C)	Carbon weight (μg)			
	C/CO	C/CH ₄	C/CO ₂	C Total
~ 200	ND	ND	32.0	32.0
200~ 400	22.8	ND	193.8	216.6
400~ 600	89.4	16.1	1311.9	1417.4
600~ 800	ND	ND	155.7	155.7
800~1000	ND	ND	23.4	23.4
C Total	112.2	16.1	1716.8	1845.1

(b) Fe²⁺吸着湿潤タンニン

Temp. (°C)	Carbon weight (μg)			
	C/CO	C/CH ₄	C/CO ₂	C Total
~ 200	ND	ND	ND	ND
200~ 400	19.0	ND	126.9	145.9
400~ 600	190.0	ND	763.4	953.4
600~ 800	22.5	ND	365.6	388.1
800~1000	ND	ND	ND	ND
C Total	231.5		1255.9	1487.4

ND: < 2 μg

表-2 還元雰囲気における熱分解ガスの成分 (不溶性タンニン : 20mg)

(a) 湿潤タンニン

Temp. (°C)	Carbon weight (μg)			
	C/CO	C/CH ₄	C/CO ₂	C Total
~ 200	ND	ND	7.0	7.0
200~ 400	14.3	ND	124.0	138.3
400~ 600	24.4	22.4	94.4	141.2
600~ 800	17.7	16.5	55.6	89.8
800~1000	ND	ND	187.6	187.6
C Total	56.4	38.9	468.6	563.9

(b) Fe²⁺吸着湿潤タンニン

Temp. (°C)	Carbon weight (μg)			
	C/CO	C/CH ₄	C/CO ₂	C Total
~ 200	ND	ND	ND	ND
200~ 400	7.6	ND	48.7	56.3
400~ 600	25.1	13.4	55.5	94.0
600~ 800	18.6	9.0	53.3	80.9
800~1000	1.5	ND	114.0	115.5
C Total	52.8	22.4	271.5	346.6

ND: < 2 μg

3.3 熱分解時の残渣の物性

ウランやプルトニウムなどの核燃料物質および鉄、クロム、ニッケルなどの機器構造材の腐食生成物を吸着した使用済吸着剤は、空気を吹き込みながら加熱分解する方法が減容率の面から望ましい。前述の分解挙動から吸着剤の分解温度は約515℃であり、600～650℃まで加熱すれば完全に分解する。

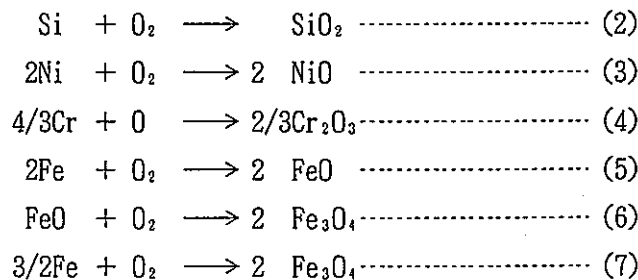
この温度まで加熱した場合、吸着した元素がどのような安定化合物になっているかを知る必要がある。一般に、吸着剤を構成する酸素は炭素と反応しCO₂として消費される。そのため、吸着剤に吸着された元素の周辺に結合できる自由な酸素があるかどうか、また全体として自由な酸素がどのくらい存在するかによって、吸着元素の化学状態が異なってくる。さらに、決定的に重要な要因は加熱分解時の温度であり、元素の酸化物が熱力学的に安定に存在するかどうかである。

今回の実験において、吸着剤分解後の吸着した UO₂⁺²は、酸素中あるいは空気中で次式の反応により最終的にU₃O₈になることを重量増加率から確認した。



次に、図-3⁶⁾には元素の酸化物が生成するときの生成自由エネルギーの温度による変化を示す。この図からPu⁺⁴は安定なPuO₂になる。

一方、今回の実験で確認しなかったその他のステンレス鋼の腐食生成物、例えばニッケル、クロム、鉄などの吸着元素についても、上記の加熱分解条件では図-4⁷⁾から次に示す反応式により安定な化合物を形成するものとする。なお、鉄については600℃近傍では条件によっては(5)(6)(7)式の反応が進むことが予想される。



これらの酸化物の気化温度や蒸気圧などから原理的には加熱分解後は残渣として残る。しかし、工学的には加熱分解時の条件によっては拡散、局部加熱、空気の吹き込み速度、加熱分解装置など種々の条件によりプロセス系から排気系などに飛散することが予想されるので、小規模の工学実験により確認する必要があると考える。

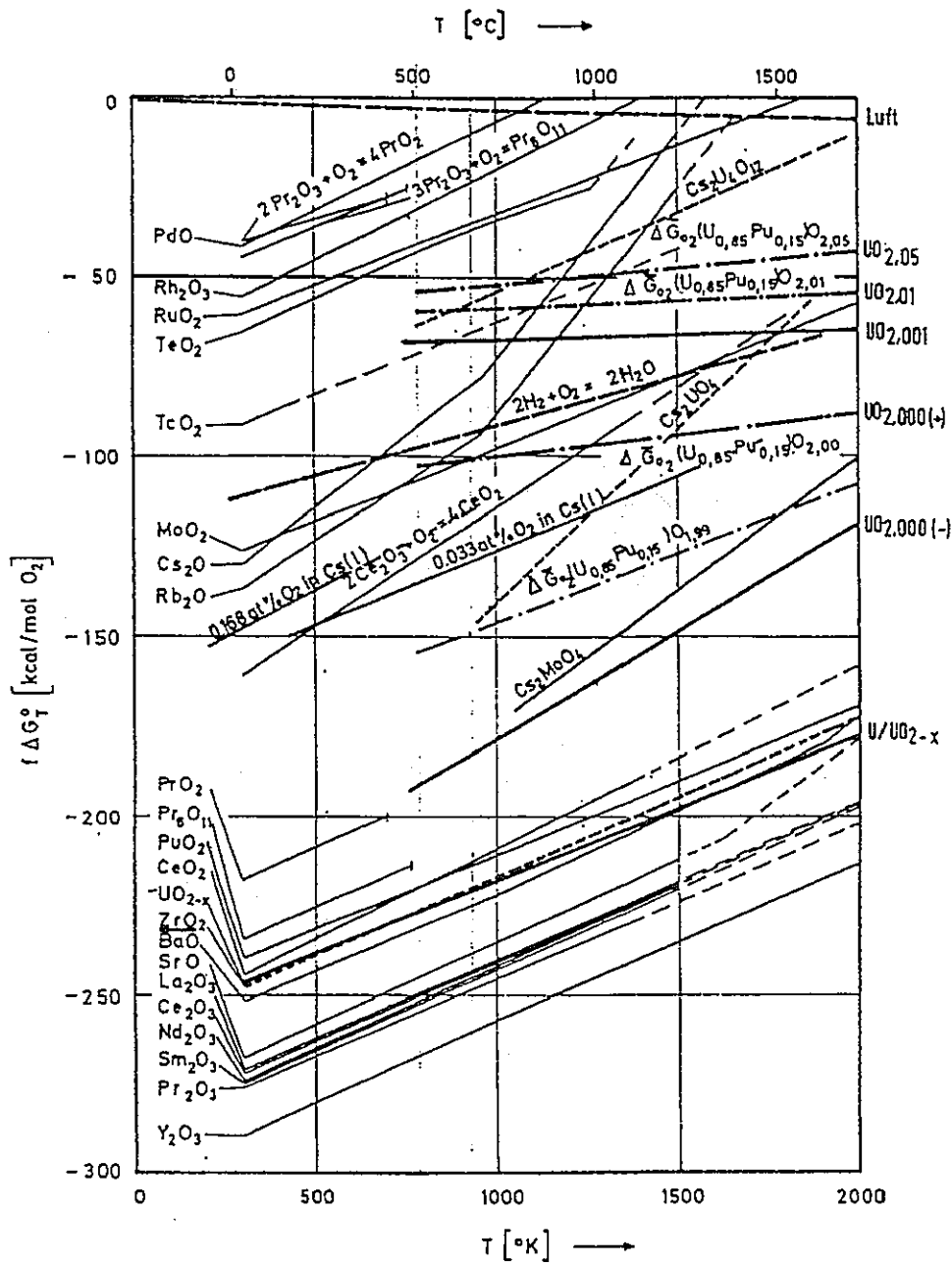


図-3 酸化物の生成自由エネルギー・温度図 ⁶⁾

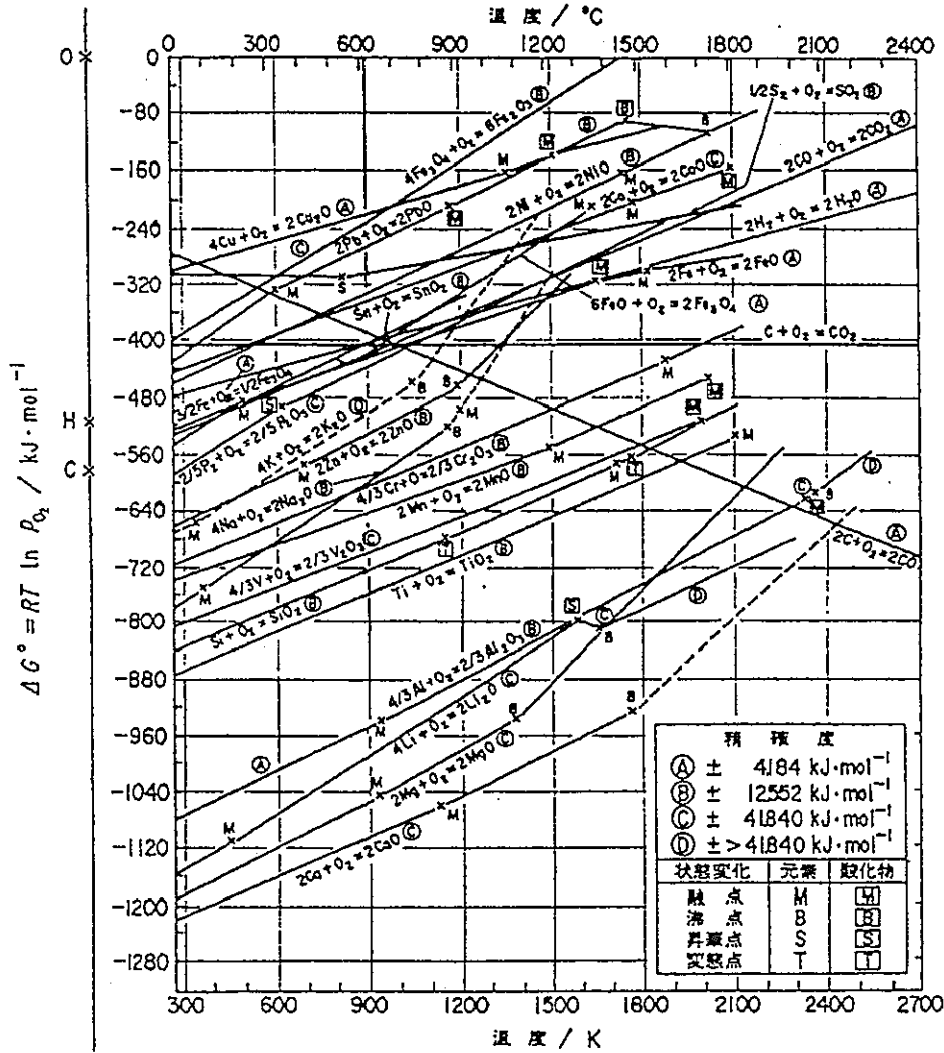


図-4 腐食生成物の生成自由エネルギー・温度図¹⁾

5. 結 論

使用済吸着剤を減容処理する方法として、酸化および還元雰囲気下における加熱分解時の分解挙動を熱天秤、ガスクロマトグラフィなどを用いて測定し、次の結論を得た。

- (1) 吸着剤に空気を供給した酸化雰囲気下で約 600℃まで加熱することにより、吸着剤単体はほぼ完全に分解される。その時の主なガス成分はCO₂ であり、その他としてCO、CH₄ が検出された。
- (2) 窒素ガス供給下で1000℃まで加熱しても、初期乾燥吸着剤重量の約45%が残渣として残留する。残渣の主成分は、酸素不足により吸着剤の成分である炭素であり、実験に使用した白金皿に付着していた。
- (3) 酸化雰囲気下で加熱すると、吸着剤が分解するため、大幅に重量減少する。最終的にはウラン、プルトニウムは安定な酸化物（例えば、U₃O₈、PuO₂の形態）として残留する。その他の元素も安定な酸化物として残留する。

最後に、本実験を行うにあたり、有意義な助言と試料の提供をいただいた三菱原子燃料株式会社開発試験センターの亀井義信氏に感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) 三菱原子燃料(株) “不溶性タンニンのウラン・重金属吸着剤”, 新金属工業, No.348, 29, 1992
- 2) 亀井義信, 他, “不溶性タンニンによるウラン含有廃液処理”, 日本原子力学会「1992年春の年会」予稿集, C28, 1992
- 3) 亀井義信, 他, “不溶性タンニンによるTRU含有廃液処理”, 日本原子力学会「1992年春の年会」予稿集, C29, 1992
- 4) 沼田浩二, 他, “ノンスラッジ廃液処理プロセス(I) —不溶性タンニンによるPu吸着試験—”, 日本原子力学会「1993年春の年会」予稿集, H37, 1993
- 5) 根本 剛, 他, “不溶性タンニンによる放射性廃液中の微量プルトニウムの吸着挙動”
- 6) P. Hofmann, “Simulation of the Chemical State of Irradiated Oxide Fuel; Influence of the Internal Corrosion on the Mechanical Properties of Zry-4 Tubing”, KfK 2785, 1979
- 7) 日本金属学会, “冶金物理化学”, 講座・現代の金属学 精錬編4, 財団法人日本金属学会, 1985