

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：34419

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656572

研究課題名(和文) 難燃性廃棄物の飛躍的減容と液体燃料生成に関する技術開発

研究課題名(英文) Development of Incombustible Waste Disposal System Using Supercritical Water

研究代表者

杉山 亘 (SUGIYAMA, Wataru)

近畿大学・原子力研究所・講師

研究者番号：90510165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,500,000円

研究成果の概要(和文)：原子力発電所などを運用することにより難燃性廃棄物が発生する。この廃棄物を超臨界水あるいは亜臨界水により分解し減容処理するとともに廃棄物由来の液体燃料を生成する研究を実施した。研究の結果、現在、日本原燃株式会社低レベル放射性廃棄物処理センターでも受け入れられないゴム手袋は、ほぼ完全に減容できた。得られた油分の品質は原油相当であった。グリーンケミストリーの観点から、水を再利用する研究も実施した結果、水を再利用しても、難燃物由来の油分の品質は原油相当であった。

研究成果の概要(英文)：In nuclear power stations, rubber gloves and tapes made of polyvinyl chloride are used to minimize the radiation damage of workers. Once-through use is applied for these materials in spite of the incombustibility and, therefore, each site has recently suffered from increases in the amount of incombustible wastes. To overcome the problem, decomposition of such incombustible solid materials was examined by using supercritical or subcritical water in this study. One of the advantages of this method is that nothing except water should be added for the treatment, which greatly contributes to the suppression of generation of the secondary wastes.

As a result of the experiments, these materials were found to be decomposed to liquid under some conditions. In addition, an IR analysis identified the liquid as some forms of natural oil. This means that the proposed method is promising not only to the decomposition of incombustible wastes but also to the recovery of useful fuels.

研究分野：原子力学

キーワード：超臨界水 亜臨界水 減容処理 難燃性廃棄物 液体燃料生成

1. 研究開始当初の背景

原子力発電所から発生する低レベル放射性廃棄物は、性状に応じ、焼却、圧縮、破碎、切断などの手法により減容され、ドラム缶や鉄箱に保管された後、現在では、日本原燃株式会社低レベル放射性廃棄物埋設処理センターにて最終処分されている。しかしながら、天然成分などを原料とする難燃性廃棄物については、前述のセンターでも受け入れられない。原子力発電所では、ゴム手袋は数量(重量)を限定した焼却処理がされている現状にある。難燃性廃棄物の減容処理は圧縮や切断であり、決定的な減容処理方法とは言い難く、日々増加する方向にある。特に、福島第一原子力発電所の事故以降、急速に難燃性廃棄物の発生が増加している。

2. 研究の目的

本研究では、難燃性廃棄物を超臨界水あるいは亜臨界水処理することにより、減容させることのみならず、難燃性廃棄物由来の液体燃料を生成することを目的とする。

難燃性廃棄物とは、極微量の放射性物質が非放射性物質であるゴム手袋などの難燃物に付着したものである。つまり、難燃性廃棄物の大部分は非放射性物質である。そのため、ゴム手袋などに付着した鉄-59、コバルト-60などの放射性物質のみを固体として回収すれば飛躍的な減容となる。鉄などの金属は超臨界水あるいは亜臨界水処理後、固体として沈殿する。

本研究の具体的なポイントは、超臨界水あるいは亜臨界水により難燃性廃棄物を単純に酸分解(水及び二酸化炭素に分解)させるのではなく、難燃物は多数の炭素と炭素の二重結合を有することから、相手に電子を与えやすい還元的な雰囲気を利用して、難燃物に超臨界水あるいは亜臨界水由来の水素を付加させ、難燃物から液体燃料を得ることを目的とする。

実用化を目標とするために、ランニングコストなどの削減が不可避であることから、処理プロセスの簡素化のために、酸素(過酸化水素)などの添加物を一切使用しない。

ゴム手袋には硫黄が、塩化ビニルには塩素が、それぞれ含まれているため、原子力発電所の焼却炉のトラブル回避の観点から、全数を焼却処理により減容することは不可能である。高周波加熱処理では、難燃物の処理に伴い発生する気体により、体系内の圧力が急上昇する懸念のため、難燃物の処理には不適用である。

超臨界水処理あるいは亜臨界水処理により、難燃物に結合していた硫黄と塩素は処理後の水相に残存させ、有害な気体を環境に放出せず、難燃物由来の油分を回収すれば、処分に苦慮していた難燃物から液体燃料が生成できることになり、新規な難燃物のリサイクル手法となると考えた。

3. 研究の方法

本研究で使用した反応容器は内容積10cm³のバッチ式であり、材質は Hastelloy C-276 である。

本研究に際し、予備実験として温度と圧力の測定を実施した。バッチ式反応容器であることから、密封した水の体積と温度により圧力が決定できる。以下に、超臨界水、亜臨界水、使用した難燃物など、本研究の条件の詳細について示す。なお、本研究で使用した水は蒸留水である。

(1) 本研究の超臨界水について

反応容器内部に水 4 cm³ を封入し内部温度を 450°C とした場合、内部圧力は 28 MPa であった。これを本研究の超臨界水の条件とした。この超臨界水を 5 分あるいは 30 分保持し、難燃物を分解した。

(2) 本研究の亜臨界水について

反応容器内部に水 8 cm³ を封入し内部温度を 370°C とした場合、内部圧力は 20 MPa であった。これを本研究の亜臨界水の条件とした。この亜臨界水を 5 分あるいは 30 分保持し、難燃物を分解した。

(3) 本研究に使用した難燃物について

原子力発電所で使用されているゴム手袋(チオックス)並びに塩化ビニルテープ(日東電工製)を分解した。

一方、ゴム手袋並びに塩化ビニルテープには、不純物が含まれている。詳細な研究を実施するため、ゴム手袋の主成分のラテックス試薬及びポリ塩化ビニル試薬も本研究に使用した。ラテックス試薬についてであるが、試薬開封時に特異臭を認めたことから、揮発性の物質が含まれていることが明らかとなった。このことから、実験に際し、正確な秤量のために、24 時間以上、乾燥後、使用した。このことにより、白色の液体状のラテックス試薬は黄色ゴム状に変化し、秤量が可能となった。

(4) 減容処理及び内容物の回収について

難燃物及び水を反応容器内部に封入後、電気炉を用いて昇温し、超臨界水あるいは亜臨界水条件を保持することにより減容処理した。その後、室温まで放冷した。

開封後、水及びクロロホルムで反応容器内部を洗浄するようにして、分解した難燃物をパスツールピペットにより回収した。固体残渣は必要に応じてピンセットなどにより回収した。

水及びクロロホルムで回収した内容物をミリポアメンブレンフィルター(テフロン製、ポアサイズ: 0.1µm)を用いて吸引過後、分液ロートにより水相とクロロホルム相に分液した。

難燃物が分解したことにより生成する液体燃料(油分残渣)はクロロホルム相に

抽出される。ロータリーエバポレーターを用いて、クロロホルムを蒸発させ、油分残渣を回収した。回収した油分残渣を室温にて1週間乾固させた後、秤量した。

(5) 油分転化率について

難燃物分解後に得られた油分残渣の質量から、以下の式により油分転化率[%]を算出した。

$$\text{油分転化率} = \frac{\text{油分残渣質量}}{\text{封入した試料質量}} \times 100$$

(6) 水再利用実験について

水を再利用した場合、油分転化率及び得られる油分の品質などに影響があるかについて、亜臨界水条件下で研究を実施した。

この実験で使用した水についてであるが、難燃物処理後の水を6 cm³、蒸留水を2 cm³加えることで、亜臨界水条件を満足するようにした。本実験で使用した難燃物はラテックスである。

4. 研究成果

(1) 超臨界水における油分転化率について

超臨界水の研究では、難燃物をゴム手袋及び塩化ビニルテープとして実験を実施した。実験の結果、ゴム手袋の油分転化率は塩化ビニルテープよりも高いため、ゴム手袋の方が液体燃料を生成しやすいことが明らかとなった。また、各々の難燃物共に保持時間が短いほど油分転化率が高くなる傾向の時間依存性を確認した。超臨界水の条件における各々の難燃物の油分転化率の結果を第1表及び第2表に示す。

第1表 ゴム手袋の油分転化率[%]

質量 / mg	保持時間 / min	
	5	30
200	34.2	33.3
300	33.2	37.9
400	37.5	36.8
500	39.5	42.5

第2表 塩化ビニルテープの油分転化率[%]

質量 / mg	保持時間 / min	
	5	30
200	13.3	11.4
300	12.5	10.4
400	12.6	11.2
500	12.0	10.5

(2) 亜臨界水における油分転化率について

亜臨界水の実験では、難燃物としてゴム手袋及び塩化ビニルテープ、これらの原料のラテックス試薬及びポリ塩化ビニル試薬を分解する実験を実施した。実験の結果、超臨界水と同様に、ゴム手袋の油分転化率

は塩化ビニルテープよりも高く、液体燃料を生成しやすいことが明らかとなった。また、油分転化率の時間依存性については、超臨界水の条件に比べ顕著となり、保持時間が短いほど油分転化率が高くなった。この理由は、開封時に反応容器内部から減圧音と共に原油のような特異臭を確認したことから、固体である難燃物が油分(液体燃料)に分解され、さらに油分が気体にまで分解されたためであると考察した。亜臨界水条件での油分転化率の結果を第3表から第6表に示す。

第3表 ゴム手袋の油分転化率[%]

質量 / mg	保持時間 / min	
	5	30
200	77.3	67.6
300	78.4	76.2
400	78.9	76.4
500	82.2	80.2

第4表 塩化ビニルテープの油分転化率[%]

質量 / mg	保持時間 / min	
	5	30
200	3.4	2.6
300	3.2	2.7
400	3.6	2.6
500	3.2	2.1

第5表 ラテックスの油分転化率[%]

質量 / mg	保持時間 / min	
	5	30
200	79.0	77.9
300	84.1	78.1
400	82.2	81.3
500	81.6	80.9

第6表 ポリ塩化ビニルの油分転化率[%]

質量 / mg	保持時間 / min	
	5	30
200	0.8	1.9
300	0.6	0.4
400	0.3	0.8
500	0.2	0.5

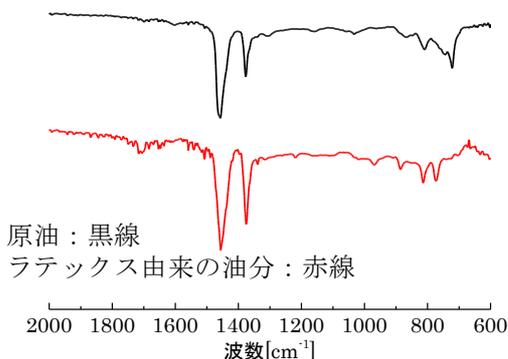
(3) 水再利用実験について

水を再利用することにより、得られた油分(液体燃料)の品質が原油相当であるか、亜臨界水条件で難燃物をラテックスとして研究を実施した。水を蒸留水のみ、すなわち、再利用水を使用しない亜臨界水条件でラテックスを分解し得られた油分と原油のIRスペクトルを図1に示す。この結果から、水を再利用しない亜臨界水条件でラテックスを分解し得られた油分の品質は原油相当であると結論する。

水を1回から3回再利用しラテックスを分解し得られた油分のIRの測定結果を図2に示す。この結果から、水を再利用して

も得られた油分の品質は原油相当にあり、水は再利用可能であると考察した。

なお、原油は、石油連盟からサンプルを頂いた。



原油：黒線
ラテックス由来の油分：赤線

図 1 原油とラテックス由来の油分の IR スペクトル

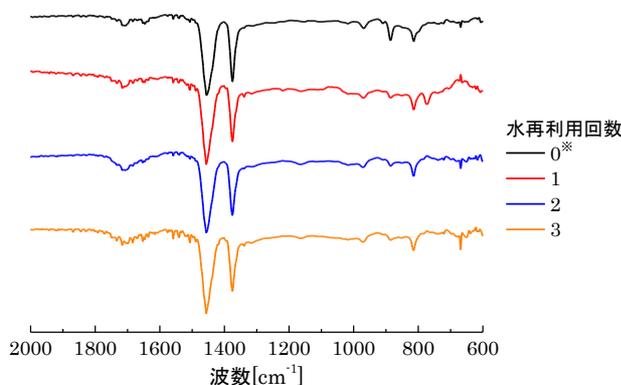


図 2 亜臨界水条件で分解したラテックス由来の油分の IR スペクトル (※：蒸留水のみ)

(4) 塩化ビニルの脱塩素について

天然ゴムについては完全に分解し原油相当の品質の液体燃料が生成可能であることが本研究により明らかとなった。

一方、塩化ビニルテープ及びポリ塩化ビニルについては、完全に液体にまで分解することは難しいと判断した。これらの難燃物処理後には、黒色の脆い固体残渣を確認した。固体残渣は黒色に変化していることから、塩化ビニルテープ及びポリ塩化ビニルは酸化し、ほぼ炭化していると考えられる。これらの難燃物が酸化する原因は、反応容器内部（内容積 10cm³）に全て水を封入していないため、反応容器内部には空間があり、その空間に含まれる酸素によるものが主要因であると考察した。

塩化ビニルテープ及びポリ塩化ビニル分解後の水の液性は pH2 程度の酸性であった。この水相に硝酸銀水溶液を滴下した結果、白色沈殿を確認した (図 3 参照)。この白色沈殿は塩化銀であることから、塩化ビニルテープ及びポリ塩化ビニル分解後の水相には、塩化物イオンが含まれていることが明らかと

なった。したがって、本研究の亜臨界水条件下において、塩化ビニルテープ及びポリ塩化ビニルは、わずかではあるが、油分（液体燃料）にまで分解し、脱塩素すると考察した。

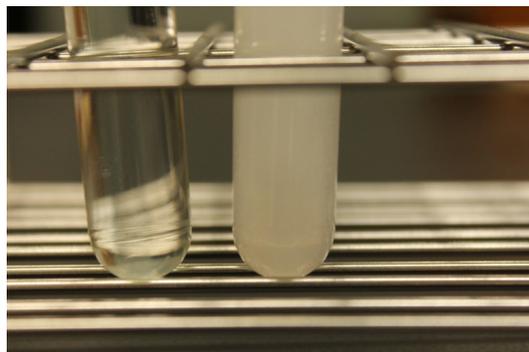


図 3 ポリ塩化ビニル分解後の水相 (左) とポリ塩化ビニル分解後の水相に硝酸銀水溶液を添加した水相 (右) (封入試料質量: 500 mg、保持時間: 30 min)

ポリ塩化ビニルテープあるいはポリ塩化ビニル分解後の水相の ICP 発光分析の結果、ハステロイ C-276 製のバッチ式反応容器に由来するニッケルイオンを確認した。塩化ビニルテープ及びポリ塩化ビニルの油分転化率がゴム手袋に比べ低いことから、塩化物イオンが発生すると難燃物の分解が妨げられると考察した。

本研究の亜臨界水条件がポリ塩化ビニルから塩素が脱離したことを明確にするため、分解後の水相を 0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液中で中和する実験を実施した。その結果、反応容器に封入したポリ塩化ビニル質量が大きいほど、塩化物イオンが分解後の水相に多く含まれていることが明らかとなった。このことから、本研究の亜臨界水条件は脱塩素反応に寄与することが明らかとなった。図 4 にポリ塩化ビニル試薬分解後の水相に含まれる塩化物イオンの質量依存性のグラフを示す。

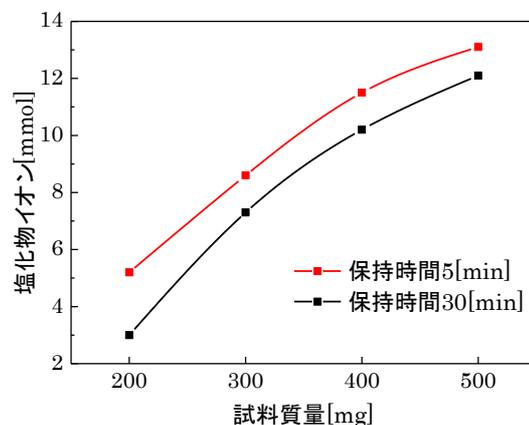


図 4 ポリ塩化ビニル試薬分解後の水相に含まれる塩化物イオンの質量依存性

謝辞

本研究の実施に際し、東北大学金属材料研究所山村朝雄先生並びに近畿大学大学院総合理工学研究科野上雅伸先生から適時適切な助言を賜りました。厚く御礼を申し上げます。

<引用文献>

- ① Wataru Sugiyama, *et. al.*,
Decomposition of Radioactive Organic Wastes with Supercritical Water Medium Containing RuO₂, Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, 42 (2) (2005) 256-258.
- ② Wataru Sugiyama, *et. al.*, Recovery of radioactivity as solids from nonflammable organic low-level radioactive wastes using supercritical water mixed with RuO₂, ELSEVIER, The Journal of Supercritical Fluids, 25 (2005) 240-246.
- ③ 杉山 亘 他、酸化ルテニウム触媒超臨界水による放射性廃棄物処理, 火力原子力発電, 57 (1) (2005) 29-33.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 3 件)

- ① 超臨界水を用いた難燃性廃棄物処理システムの開発 (3) 杉山 亘 他、日本原子力学会、2015年春の年会、2015年3月20日～22日、茨城大学日立キャンパス、(茨城県).
- ② 超臨界水を用いた難燃性廃棄物処理システムの開発 (2)、杉山 亘 他、日本原子力学会、2014年春の年会、2014年3月26日～28日、東京都市大学世田谷キャンパス、(東京都).
- ③ 超臨界水を用いた難燃性廃棄物処理システムの開発、杉山 亘 他、日本原子力学会、2013年春の年会、2013年3月26日～28日、近畿大学東大阪キャンパス、(大阪府).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉山 亘 (SUGIYAMA, Wataru)

近畿大学・原子力研究所・講師

研究者番号：90510165