

## 論文

## 酸化ルテニウム触媒超臨界水による放射性廃棄物処理

杉山 亘

**Disposition of nonflammable low-level radioactive wastes  
using supercritical water with ruthenium(IV) oxide catalyst**

Wataru Sugiyama

**Abstract**

This paper presents the distribution behavior of iron, cobalt, cesium, iodine and strontium attached to nonflammable organic materials, in solid, liquid and gas phases during the decomposition of these materials using supercritical water with ruthenium(IV) oxide ( $\text{RuO}_2$ ) catalyst. The distributions of these elements under various conditions (initial amounts, with/without precipitation reagent) were determined by using their radioisotopes as simulated low-level radioactive wastes (LLW) in order to ease the detection of trace amounts of elements even in solid and gas phases. Iron and cobalt were found only in the solid phase when iron hydroxide was added as a precipitation reagent before the supercritical water reaction. Cesium, iodine and strontium were found in the liquid phase after the reaction. Therefore, by adding precipitation reagents such as sodium tetrphenylborate, and sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (or sodium hydrogencarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ )) and silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) aqueous solutions to each resultant liquid phase containing cesium, strontium and iodine, respectively, these elements can be successfully recovered only in the solid phase. The gases produced during the decomposition of the organic material contain no radioactivity under all conditions in this study. These results indicate that all of the elements investigated in this study (iron, cobalt, cesium, iodine and strontium) can be recovered successfully by this supercritical water process using  $\text{RuO}_2$ . Consequently, this process is suggested as a predominant candidate for the treatment of nonflammable organic materials in LLW.

*Keywords:* Low-level radioactive wastes , Recovery of radioactivity as solids,  $\text{RuO}_2$ , Supercritical water

## 1. はじめに

原子力発電所などの汚染管理区域を有する施設では、放射性物質の拡散防止などの目的で難燃シート類やゴム手袋が使用され、使用後には、これらの物品は難燃性低レベル放射性廃棄物となる。難燃性低レベル放射性廃棄物の処理処分費用を削減する目的から、酸化ルテニウム(IV)を触媒として用いた超臨界水により減容処理する研究を実施している。現在、原子力発電所では、使用された難燃シート類、難燃テープ類及びゴム手袋などの難燃性低レベル放射性廃棄物を圧縮などの処理を実施した後、200 L ドラム缶で廃棄される。しかし、この手法では、難燃物を化学的に分解していないため減容効果が低い。したがって、難燃物を大幅に減容できると考えられる酸化ルテニウム(IV)触媒超臨界水による低レベル放射性廃棄物処理について、詳細な研究を実施し、その適用性の検討を実施している。

酸化ルテニウム(IV)触媒超臨界水の特徴として、ナフタレンなどの芳香族化合物を完全に気化分解し、分解に伴って発生する気体にメタンが含まれるため還元的に難燃物を分解することが知られている<sup>(1)</sup>。

## 2. 実験の概要

原子力発電所で使用されている難燃シートなどの難燃物 150 mg を試料とし、これを酸化ルテニウム(IV) (純度：99.9%、キシダ化学製) 30 mg 及び水 3 mL と共に内容積 10 mL のバッチ式超臨界水反応容器(ハステロイ C-22 製) に封入した。難燃物の分解率の

温度依存性及び時間依存性について検討するため、難燃物分解の実験を温度 400, 450, 500°C、時間 5, 30, 60, 180 min で実施した。この結果から、難燃物分解の最適条件を決定した。

前述の実験で決定した難燃物分解の最適条件下で、難燃性低レベル放射性廃棄物を模擬した試料を分解し、反応後に得た固体、液体及び気体に放射性物質がどの程度含まれるかについて研究を実施した。試料として積層シート 150 mg と共に放射性同位元素をトレーサーとして含む放射性水酸化鉄、放射性水酸化コバルト、放射性硝酸セシウム、放射性ヨウ化ナトリウム及び放射性ヨウ化銀の一定量の担体を個別に反応容器内に投入し、酸化ルテニウム(IV)30 mg 及び水 3 mL を加えた。実験では、放射性水酸化鉄、放射性水酸化コバルト、放射性硝酸セシウム、放射性ヨウ化ナトリウムあるいは放射性ヨウ化銀の添加量を変化させた。反応後、発生した気体を回収し、水 6 mL を反応容器内に添加して反応容器内を洗浄する様に反応容器内容物を回収し、さらに、内容物を遠心機により固体と液体に分離した。実験に使用した全ての放射性同位元素について、反応後に得た固体、液体及び気体への移行割合を決定するため、Ge 半導体検出器を用いた  $\gamma$  線スペクトロメトリーにより各相の放射能を測定した。

放射性水酸化鉄の合成方法についてであるが、10 mL ポリプロピレン製試験管に一定量の硝酸鉄(III)・9 水和物を投入し適量の水に溶解後、極微量の  $^{59}\text{Fe}$  (0.5 M 塩酸水溶

液、M: mol/L) を添加し十分に攪拌した。その後、2 M 水酸化カリウム水溶液を添加した。同様に、放射性水酸化コバルトを合成した。放射性ヨウ化銀の合成方法についてであるが、10 mL ポリプロピレン製試験管に一定量のヨウ化ナトリウムを投入し適量の水に溶解後、極微量の  $^{131}\text{I}$  (希水酸化ナトリウム水溶液) を添加し十分に攪拌した。その後、ヨウ化ナトリウムに対して2倍 mol の硝酸銀を水 1 mL に溶解した水溶液をパスツールピペットで1滴ずつ滴下した。放射性硝酸セシウム及び放射性ヨウ化ナトリウムの実験については、超臨界水反応に使用する水 3 mL に一定量の担体 (非放射性同位元素) と極微量の放射性水溶液を添加した。実験に使用した放射性同位元素は、全てアマシャムバイオサイエンス社製 (現在は GE ヘルスケアバイオサイエンス社) である。

本研究の予備実験で反応容器内に水 3 mL を入れた場合の温度と圧力を測定した。その結果、400°C では 31 MPa、450°C では 43 MPa であったことから、いずれの条件でも、反応容器内の水は超臨界状態にある。

### 3. 研究結果及び考察

原子力発電所で使用されている積層シート、難燃シート、ゴム手袋を 450°C で 30 min の条件で分解後の写真を図 1 から 3 に示す。積層シート、難燃シート分解後には残渣がほとんど見られないが、ゴム手袋分解後には原油状の残渣を確認した。



図 1 分解後の積層シート



図 2 分解後の難燃シート

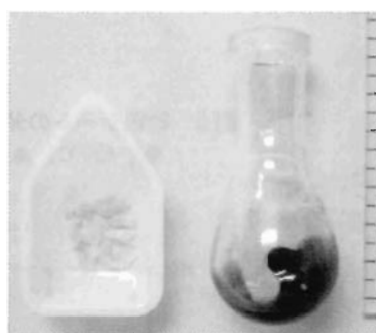


図 3 分解後のゴム手袋

各種難燃物の分解率の変化を図 4 から 8 に示す。なお、分解率 (Decomposition) は式 1 により計算した。

$$\text{Decomposition} = \frac{M_0 - M}{M_0} \times 100 (\text{wt}\%)$$

(式 1)

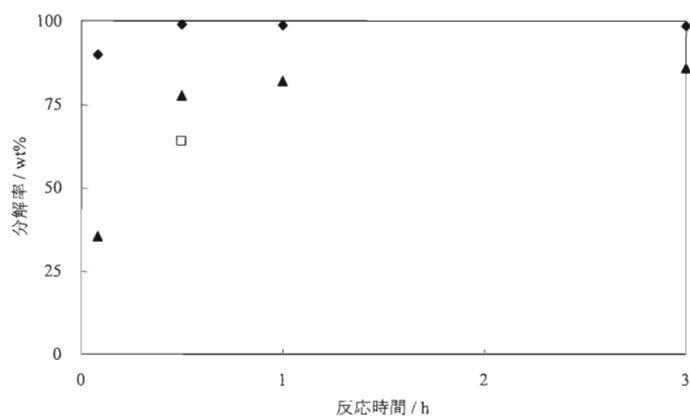


図4 積層シートの分解率に対する時間依存性及び温度依存性  
◆ ; 450°C、▲ ; 400°C、□ ; 450°C (RuO<sub>2</sub> 添加せず)

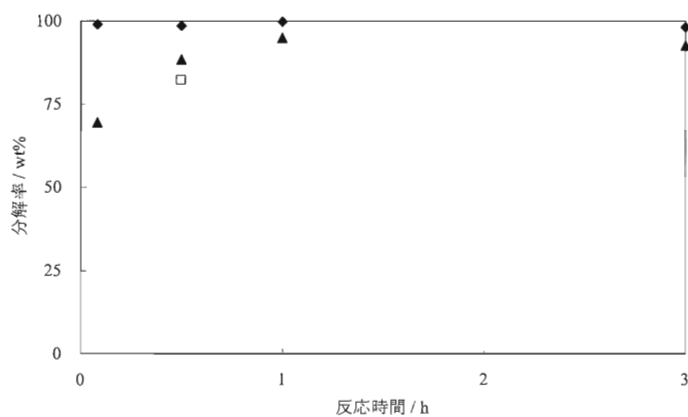


図5 難燃シートの分解率に対する時間依存性及び温度依存性  
◆ ; 450°C、▲ ; 400°C、□ ; 450°C (RuO<sub>2</sub> 添加せず)

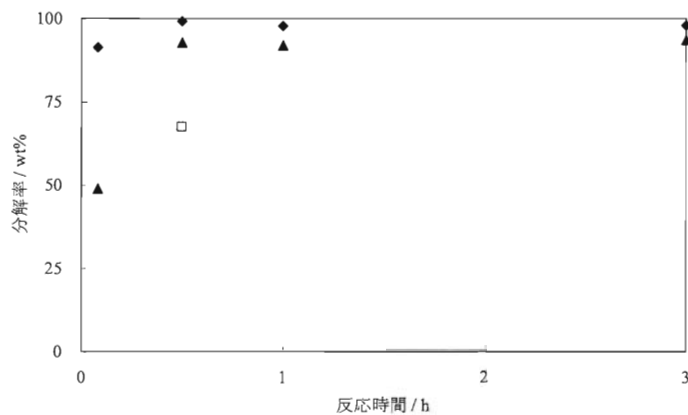


図6 難燃テープの分解率に対する時間依存性及び温度依存性  
◆ ; 450°C、▲ ; 400°C、□ ; 450°C (RuO<sub>2</sub> 添加せず)

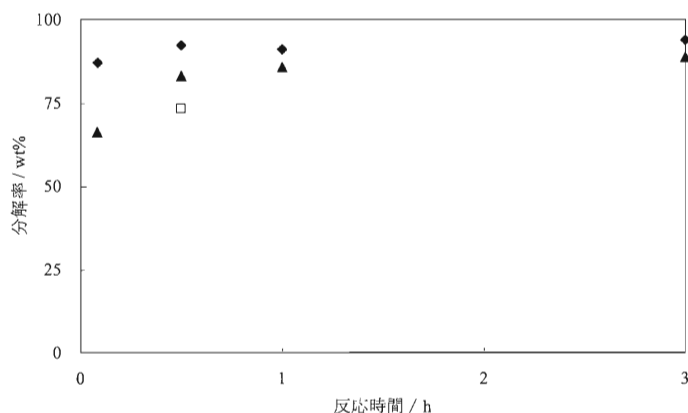


図7 陰イオン交換樹脂の分解率に対する時間依存性及び温度依存性  
◆ ; 450°C、▲ ; 400°C、□ ; 450°C (RuO<sub>2</sub>添加せず)

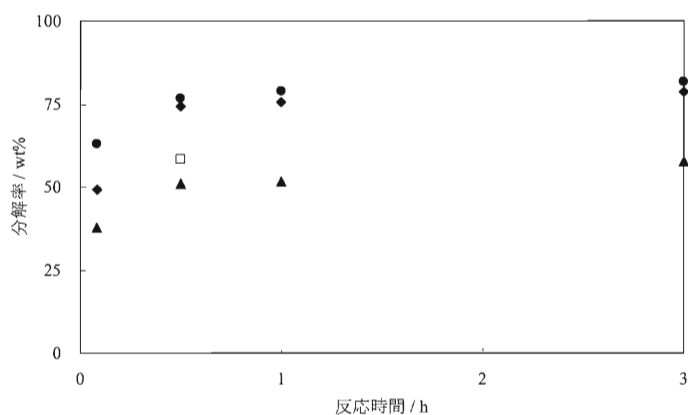


図8 ゴム手袋の分解率に対する時間依存性及び温度依存性  
◆ ; 450°C、▲ ; 400°C、● ; 500°C、□ ; 450°C (RuO<sub>2</sub>添加せず)

ここで、 $M_0$ は反応容器に投入した難燃物の質量であり、 $M$ は分解後の質量である。

分解率の温度依存性の実験結果から、ゴム手袋以外の難燃物については、400°Cの分解率に比べ450°Cの分解率の方が明確に高く、450°Cではほぼ完全に分解することが明らかとなった。分解率の時間依存性の実験結果から、30 min から 180 min の分解率には明確な差が認められないものの 5 min

の分解率は低いことが明らかとなった。以上の実験結果から、本手法による難燃物分解の最適条件を反応温度 450°C、反応時間 30 min と決定した<sup>(2)</sup>。

鉄、コバルト、セシウム及びヨウ素の放射性同位元素を添加した実験により、これら放射性同位元素の反応後に得た固体、液体及び気体の移行割合の研究を実施した。移行割合の結果を表1にまとめる。なお、

表 1 酸化ルテニウム(IV)触媒超臨界水反応後の鉄、コバルト、セシウム及びヨウ素の移行割合

元素	担体	担体の質量 / mg	トレーサー	放射能 / Bq	溶液量 / mL	気体発生量 / mL <sup>3)</sup>	固体 / %	液体 / %	気体 / %
Fe	Fe(OH) <sub>3</sub>	0.13 <sup>2)</sup>	<sup>59</sup> Fe	3.12×10 <sup>5</sup>	9	90	97.5	2.5	検出せず
		1.3 <sup>2)</sup>		0.60×10 <sup>5</sup>	9	79	99.9	0.1	検出せず
		13 <sup>2)</sup>		2.94×10 <sup>5</sup>	9	70	100	0.0	検出せず
		130 <sup>2)</sup>		3.90×10 <sup>5</sup>	9	41	100	0.0	検出せず
Co	Co(OH) <sub>3</sub>	2.3 <sup>4)</sup>	<sup>60</sup> Co	8.33×10 <sup>4</sup>	9	103	75.4	24.6	検出せず
		23 <sup>4)</sup>		9.02×10 <sup>4</sup>	9	90	76.7	23.3	検出せず
		230 <sup>4)</sup>		8.27×10 <sup>4</sup>	9	27	87.0	13.0	検出せず
Cs	CsNO <sub>3</sub>	添加せず	<sup>137</sup> Cs	0.69×10 <sup>5</sup>	9	104	9.4	90.6	検出せず
		0.5		0.58×10 <sup>5</sup>	9	104	9.1	90.9	検出せず
		5		1.21×10 <sup>5</sup>	9	57	4.3	95.7	検出せず
		50		0.53×10 <sup>5</sup>	9	36	0.4	99.6	検出せず
I	AgI, NaI	0, 0	<sup>131</sup> I	4.17×10 <sup>5</sup>	9	31	21.1	78.9	検出せず
		0, 5		3.70×10 <sup>5</sup>	9	28	2.8	97.2	検出せず
		0, 50		3.33×10 <sup>5</sup>	9	13	0.3	99.7	検出せず
		7.8 <sup>5)</sup> , 5		2.45×10 <sup>5</sup>	9	20	5.6	94.4	検出せず
		78 <sup>5)</sup> , 50		2.40×10 <sup>5</sup>	9	11	61.8	38.2	検出せず

1) 初期条件：難燃物；積層シート 150 mg, RuO<sub>2</sub> 30 mg, 水；3 mL, 反応条件 450°C-30 min

2) Fe(OH)<sub>3</sub>の質量は、Fe(OH)<sub>3</sub>を合成するために用いた Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oの質量から計算により決定した。

3) 発生した気体の体積は、反応後の圧力計の値から計算により決定した。

4) Co(OH)<sub>3</sub>の質量は、Co(OH)<sub>3</sub>を合成するために用いた CoCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの質量から計算により決定した。

5) AgIの質量は、AgIを合成するために用いた NaIの質量から計算により決定した。

超臨界水反応後における各放射性物質の移行割合 (Distribution) は式 2 により計算した。

$$\text{Distribution} = \frac{A_{\text{phase}}}{A_{\text{T}}} \times 100(\%) \quad (\text{式 2})$$

ここで、 $A_{\text{phase}}$  は各相の放射能を、 $A_{\text{T}}$  は反応後の各相に含まれる放射能の合計をそれぞれ示す。

この実験結果から、難燃物分解に伴い発生する気体には、これらの放射性同位元素は存在しなかった。鉄は、反応後に得た固体に大部分が含まれることが明らかとなった。コバルトは、反応後に得た固体に大部分が含まれるものの、反応後に得た液体に 20%程度含まれることも明らかとなった。セシウム及びヨウ素については、反応後に

得た液体に大部分が含まれることが明らかとなった。放射性ヨウ化銀の実験から、放射性ヨウ素が反応後の液体に大部分が移行する結果を得たため、ヨウ化銀は本処理により分解することが明らかとなった。

放射性物質 (放射性同位元素) のみを固体として回収することを研究するために、難燃物、酸化ルテニウム(IV)及び水と共に非放射性水酸化鉄を反応前に添加する実験を実施した。その結果、コバルトは反応後に得た固体に大部分が含まれることが明らかとなった。実験結果を表 2 にまとめる。

水溶液中のセシウムを固体として回収する研究を、テトラフェニルホウ酸ナトリウム (*t*-phBNa) 水溶液を用い実施した。水 3 mL に一定量の非放射性硝酸セシウム (CsNO<sub>3</sub>)

と極微量の  $^{137}\text{Cs}$  (0.5 M 塩酸水溶液) を添加し、十分に攪拌した。水 1 mL に前述の  $\text{CsNO}_3$  に対して 2 倍 mol の *t*-phBNa を溶解後、*t*-phBNa 水溶液をパスツールピペットで 1 滴ずつ放射性セシウム水溶液に滴下した。その結果、白色微粉末が形成した。遠心機

により、液体と固体と分離した。液体中の  $^{137}\text{Cs}$  について、 $\gamma$  線スペクトロメトリーの結果から、 $^{137}\text{Cs}$  を検出しなかった。したがって、水溶液中のセシウムは完全に固体として回収可能であることが明らかとなった。実験結果を表 3 にまとめる。

表 2 水酸化鉄 200 mg<sup>1)</sup> を反応前に添加した場合のコバルトの移行割合

元素	担体	担体の質量 / mg	トレーサー	放射能 / Bq	溶液量 / mL	気体発生量 / mL <sup>2)</sup>	固体 / %	液体 / %	気体 / %
Co	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	添加せず	$^{60}\text{Co}$	$2.19 \times 10^5$	9	27	98.5	1.5	検出せず
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5		$2.18 \times 10^5$	9	27	99.4	0.6	検出せず

- 1) 200 mg の  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を合成するために用いた 500 mg の  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  から計算により決定した。  
2) 発生した気体の体積は、反応後の圧力計の値から計算により決定した。

表 3 セシウム水溶液にテトラフェニルホウ酸ナトリウム水溶液を添加した場合の液体へのセシウムの移行割合

元素	沈殿剤	担体	担体の質量 / mg	トレーサー	放射能 / Bq	液体 / %
Cs	<i>t</i> -phBNa	$\text{CsNO}_3$	0.5	$^{137}\text{Cs}$	$2.88 \times 10^4$	検出せず
			5		$3.00 \times 10^4$	検出せず

水溶液中のヨウ素は、硝酸銀水溶液を添加することでヨウ化銀を形成し固体となることは明らかである。以上の実験結果及び考察から、酸化ルテニウム(IV)触媒超臨界水法により難燃物を完全に分解し、鉄、コバルト、セシウム及びヨウ素を固体として回収することは可能であると結論する<sup>(3)</sup>。

放射性水酸化鉄の実験から、反応後に得た固体は磁石に反応することが明らかとなった。この事実の詳細を解明するために、放射性水酸化鉄の合成手法に準じ、硝酸鉄・9水和物から非放射性水酸化鉄を合成し、放射性水酸化鉄の場合と同様の実験を

実施した。その結果、反応後に得た固体は放射性水酸化鉄の場合と同様に磁石に反応した。水酸化鉄は赤茶色であったが、回収した固体は黒色であった。この固体の X 線回折 (図 9 参照) により、Fe(II)と Fe(III)が混在する磁性体である  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成されることが明確となった。

添加した Fe(III)が Fe(II)に還元する事実を明らかにするため、反応後に得た液体に含まれる鉄の酸化状態を確認する比色分析を実施した。2,2'-ビピリジル及び 1,10-フェナンソロリンは水溶液中の Fe(II)と安定した錯体を形成し<sup>(4)-(9)</sup>、Fe(II)の比色分析が可

能となることが知られている。反応後に得た液体に極微量の鉄が含まれる条件（表 1 参照）の内、担体の水酸化鉄質量 1.3 mg について、2,2'-ビピリジル及び 1,10-フェナンスロリン水溶液を添加したところ、初め無色透明であった液体は、淡桃色に変化した。淡桃色液体の吸収スペクトルを測定したところ、520 nm に吸収帯を確認した。この吸収帯は Fe(II) に由来<sup>(9)</sup>することから、実験前

に添加した Fe(III) は Fe(II) に還元されると十分に推察できる。

以上の結果から、反応前に添加した一部の Fe(III) は、酸化ルテニウム(IV)触媒超臨界水処理法により Fe(II) に還元されると結論付け、酸化ルテニウム(IV)触媒超臨界水法による難燃性低レベル放射性廃棄物分解のメカニズムを図 10 に提案する。

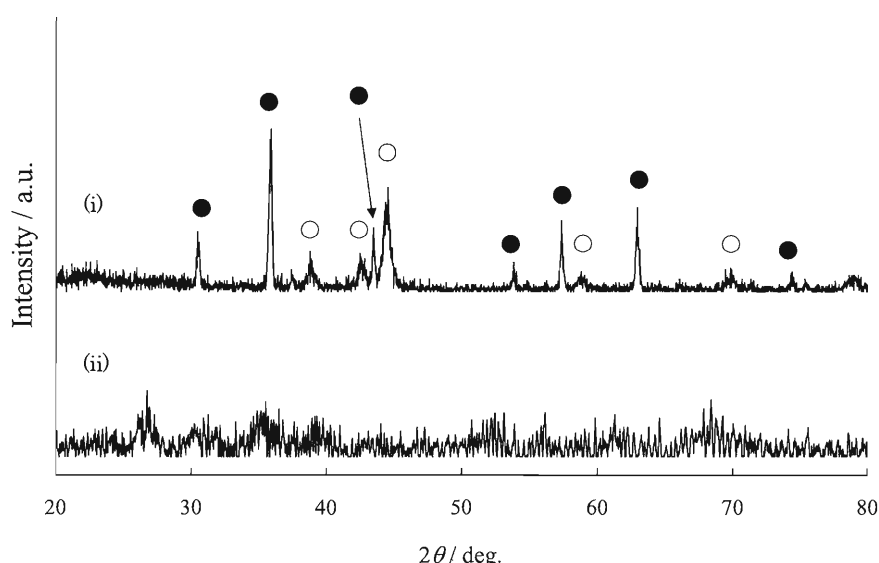


図 9 酸化ルテニウム(IV)触媒超臨界水法により積層シートと Fe(OH)<sub>3</sub> を処理した後に得た固体の X 線回折図形、(i) Fe(OH)<sub>3</sub> を 130 mg\* 投入した後に得た固体、(ii) 投入した Fe(OH)<sub>3</sub>。○ ; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、● ; Ru、\* ; Fe(OH)<sub>3</sub> の質量は、Fe(OH)<sub>3</sub> の合成に用いた硝酸鉄・9 水和物の質量から計算した。なお、使用した X 線は CuK<sub>α1</sub> である。

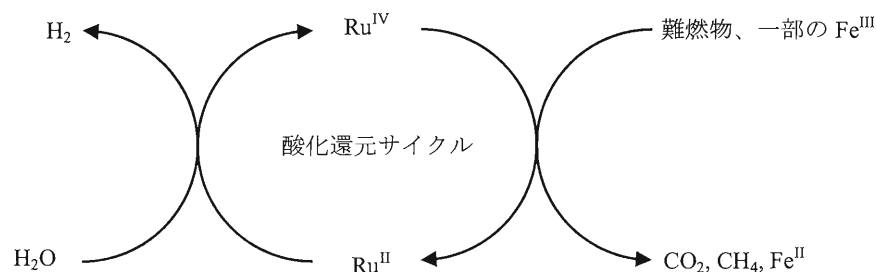


図 10 酸化ルテニウム(IV)触媒超臨界水処理法による難燃性低レベル放射性廃棄物の分解メカニズム



#### 4. まとめ

酸化ルテニウム(IV)触媒超臨界水法により、原子力発電所で使用される難燃シートなどは、ほぼ完全に気化分解することが明らかとなった。本手法により、難燃物を450°C-30 minで効果的に分解できることがわかった。また、難燃物に付着する極微量の放射性物質（鉄、コバルト、セシウム及びヨウ素）は気体に移行することなく、固体として回収可能であることから、低レベル放射性廃棄物を安全に減容処理でき、最終的に埋設処分が必要となる廃棄物発生量を大幅に減少できると考える。

#### 参考文献

- (1) K.-C. Park, H. Tomiyasu, Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO<sub>2</sub> in supercritical water, Chem. Comm., 694 (2003).
- (2) W. Sugiyama, K.-C. Park, T. Yamamura, H. Okada, Y. Sugita, H. Tomiyasu, Decomposition of Radioactive Organic Wastes with Supercritical Water Medium Containing RuO<sub>2</sub>, J. Nucl. Sci. Technol., 42[2] (2005) 1.
- (3) W. Sugiyama, T. Yamamura, K.-C. Park, H. Tomiyasu, I. Satoh, Y. Shiokawa, H. Okada, Y. Sugita, Recovery of radioactivity as solids from nonflammable organic low-level radioactive wastes using supercritical water mixed with RuO<sub>2</sub>, J. Supercrit. Fluid., 35 (2005) 240.
- (4) P. Krumhols, Nature, 163 (1949) 724.
- (5) H. Irving, D. H. Mellor, The stability of metal complex of 1,10-phenanthroline and its analogues part I. 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridyl, J Chem. Soc. (1962) 5222.
- (6) T. S. Lee, I. M. Kolthoff, D. L. Leussing, Reaction of ferrous and ferric ion with 1,10-Phenanthroline. I. Dissociation constants of ferrous and ferric phenanthroline, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2348.
- (7) T. S. Lee, I. M. Kolthoff, D. L. Leussing, Reaction of ferrous and ferric ion with 1,10-Phenanthroline. II. Kinetics of formation and dissociation of ferrous phenanthroline, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 3596.
- (8) A. リングボム, 田中信行, 杉春子, 錯形成反応—分析化学における応用—, 産業図書. (1965).
- (9) C. V. Banks, R. I. Bystroff, Stability orders in transition metal 1,10-phenanthroline complexes, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 6153.