



超臨界水による放射性有機廃棄物の 分解処理技術開発

佐々木紀樹 須藤 収

東海事業所 環境保全・研究開発センター 環境保全部

Development of Supercritical Water Technology for the Treatment of Radioactive Organic Wastes

Toshiki SASAKI Osamu SUTO

Waste Management Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

超臨界水によるフッ素油を含む廃油の分解処理技術の適用性評価を目的として、鉱物油（ネオバック）及びフッ素油（ダイフロイル、フォンブリン）の超臨界水による分解基礎試験を実施した。試験は、バッチ式の小型反応容器を使用して行った。温度、処理時間、酸化剤添加量、アルカリ添加量等をパラメータとした試験を行い、これらのパラメータが分解率に与える影響を明らかにした。また、処理条件の最適化により、ネオバック及びダイフロイルについては99.9%超の分解率を、フォンブリンについては99.2%の分解率を得た。

Decomposition of mineral oil (Neovac) and fluorinated oils (Daifloil, Fomblin) by supercritical water oxidation was studied to evaluate the feasibility of supercritical water technology as a means of treating radioactive waste oil. Experiments were conducted with tube bomb reactors. Effects of temperature, reaction time, and addition agents on decomposition efficiencies were studied. Over 99.9% of each sample of Neovac and Daifloil were decomposed by supercritical water oxidation. 99.2% of Fomblin was decomposed by supercritical water treatment.

キーワード

超臨界水, 超臨界水酸化, 放射性廃棄物, 廃油, 鉱物油, クロロトリフルオロエチレン重合体, パーフルオロポリエーテル

Supercritical Water, Supercritical Water Oxidation, Radioactive Waste, Waste Oil, Mineral Oil, Chlorotrifluoroethylene Polymer, Perfluoropolyether

1. はじめに

温度374℃以上及び圧力22.1MPa以上の超臨界状態にある水（図1参照）の中での酸化反応によって有機化合物を分解する超臨界水酸化は、

- ① 分解効率が非常に高く、処理過程でダイオキシン類が発生しない。
- ② NOX, SOX といった有害ガス及び煤が発生し

ないため、排ガス処理装置が不要又は簡単なもので済む。

- ③ 反応時間が短いため反応器が小型で済み、排ガス処理装置も不要であるため、装置の小型化が可能。

等の長所を持っており、環境保全性が高い廃棄物処理技術としてPCB、ダイオキシン類等の分解処理への適用が試みられている^{1)~3)}。

放射性廃棄物処理に超臨界水酸化を適用した場合には、難分解性の有機廃棄物を短時間で分解できること及びダイオキシン類や有害ガスが発生しないことから、廃溶媒、廃油、廃樹脂類等のこれまで焼却処理が難しかった種々の有機廃棄物を短時間で分解処理することが可能になる。

これらの廃棄物の中でも特にフッ素油を含む廃



佐々木紀樹

技術開発グループ所属
副主任技術員
低レベル放射性廃棄物処理
技術の開発に従事



須藤 収

技術開発グループリーダ
低レベル放射性廃棄物処理
技術の開発に従事
核燃料取扱主任者

油は、焼却によって発生するフッ化水素による炉壁の損傷という問題があるため焼却せずに保管されたままになっており、処理技術の開発が望まれていた。このため、焼却に替わる処理方法として超臨界水酸化による廃油処理技術の適用性評価のための基礎試験を行っている。

本報では、これまで実施してきた廃油の超臨界水酸化による分解試験の結果を報告する。

2. 超臨界水について

2.1 超臨界流体

二酸化炭素は、常温常圧の条件下では気体であるが、常温のまま圧縮していくと、気体から液体へと変化する。しかし、 31.1°C 、 7.38MPa の臨界点（水の場合には 374°C 、 22.1MPa ）を超えた状態では、どんなに圧縮しても液化が起こらなくなる。このような臨界点を超えた状態にある流体を超臨界流体と呼ぶ。

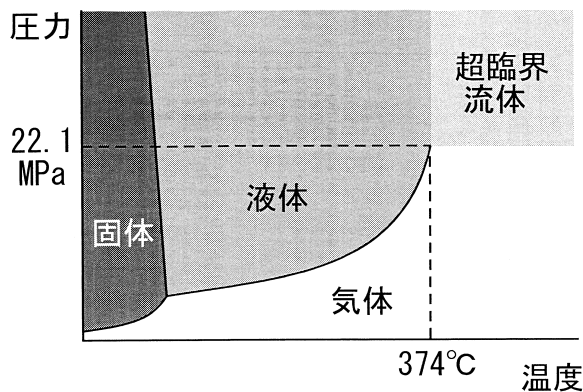


図1 水の状態図

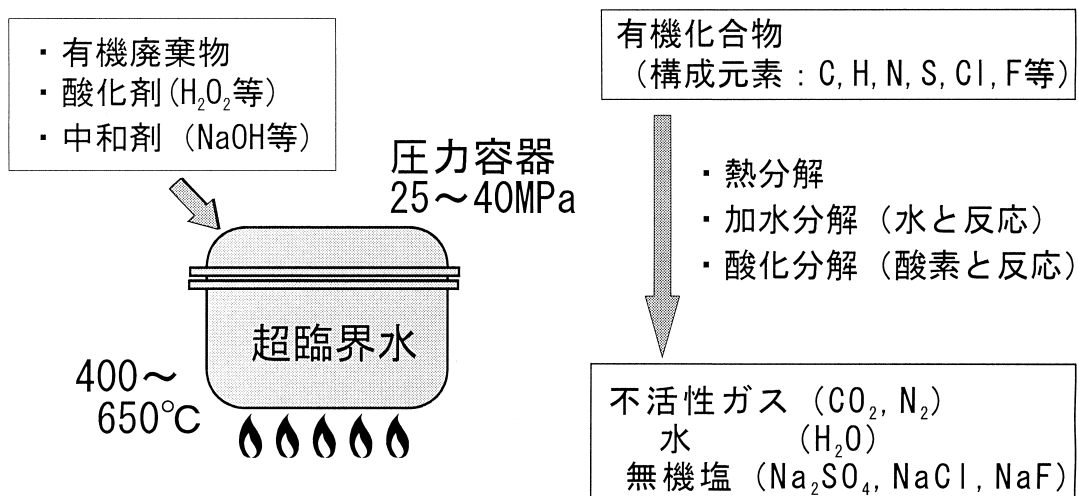


図2 超臨界水酸化の概要

超臨界流体は、高密度の気体と考えることができ、気体と液体の中間の性質を持つ。このため、気体のように物質の細部にまで容易に拡散していくことができる一方、液体のように物質を溶解することもでき、この性質を利用して抽出溶媒として広く利用されている。また、超臨界流体は、温度及び圧力を変えることによって自由に密度を変えることができることから、溶媒力の制御による反応速度の促進や反応経路の制御が期待されている。

2.2 超臨界水及び超臨界水酸化

臨界点（ 374°C 、 22.1MPa ）を超えた状態にある水は超臨界水と呼ばれ、以下に示すように常温常圧の水とは異なった性質を持つ。

- ① 誘電率が小さく、有機化合物及び酸素、窒素といった気体を任意の割合で溶解することができる。
- ② イオン積（ $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ ）が大きく、酸触媒又は塩基触媒として働く。

超臨界水酸化は、これらの性質を利用して超臨界状態の水の中で有機化合物を酸化分解する方法である（図2参照）。超臨界状態では、水、有機化合物、酸素が均一に溶解するため、通常であれば有機化合物と酸素の界面においてのみ起こる酸化反応が系内全体で起こるようになる。また、高温高圧の水が酸、塩基触媒の働きをするため、有機化合物の加水分解反応が高速で進む。これらの理由から、超臨界水中では有機化合物を短時間で完全分解することができる。

表1 試験に供した鉱物油及びフッ素油の化学式及び化学的性質

| 供試油名称 | 化学式 | 化学的性質 |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| ネオバック | CnHm | 石油を蒸留して製造される石油系炭化水素化合物の混合物である。危険物第4類第4石油類に該当し、引火点は230 以上である。 |
| ダイフロイル | (CF ₂ CFCl) _n | 分子内にフッ素原子を多く含むため、優れた耐熱性、耐薬品性を示す。分解開始温度は、250 以上であり、強酸、アルカリ、酸化剤に対しても非常に安定である。 |
| フォンブリン | CF ₃ (O CF CF ₂) _m (O CF ₂) _n O CF ₃ CF ₃ | 炭素、酸素、フッ素から構成される化合物であり、酸素中でも380 まで安定と非常に高い耐熱性を持っている。また、耐薬品性も非常に高く、常温ではほとんど全ての化学薬品に対して安定である。 |

3. 試験方法

3.1 試料

今回の試験では、廃油の主な成分である鉱物油とフッ素油の中で過去の使用量が多かったものを分解試験の対象とした。分解試験に使用した試料は、ネオバック MR200 (松村石油, 鉱物油), フォンブリン Y LVAC25/6 (アウジモント, 化学名: パーフルオロポリエーテル, フッ素油), ダイフロイル 10 (ダイキン工業, 化学名: クロロトリフルオロエチレン重合体, フッ素油) である。表1に分解試験に使用した鉱物油及びフッ素油の化学式及び化学的性質を示す。

3.2 試験装置

図3に反応容器の形状を示す。反応容器は、SUS316製チューブ(外直径12.7mm, 肉厚2.1mm, 長さ105mm又は210mm)の両端にSwagelokチューブ継手のキャップ(SS 810 C)を取り付けたものを使用した。反応容器の内容積は、長さ105mmのものは6 cm³, 長さ210mmのものは12 cm³である。

反応容器の加熱には、サンドバス(高林理化学アルフローバスTK 3)を使用した。サンドバス内にはアルミナ粉末が充てんされており、電熱線ヒーターでアルミナ粉末の加熱を行う。底部より圧縮空気を吹き込んでアルミナ粉末の攪拌を行うことにより、サンドバス内の温度分布を一定に保っている。流動しているアルミナ粉末は、液体のような状態になるため、オイルバスや溶融塩バスのように容易にバス内に加熱対象物を浸すことができる。

3.3 試薬類の封入量の算定

水の密度の温度及び圧力依存性については、In-

1/2インチSUS316チューブ
(外直径 12.7mm, 肉厚 2.1mm, 長さ 105mm又は 210mm)

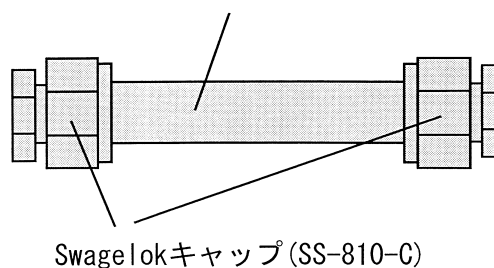
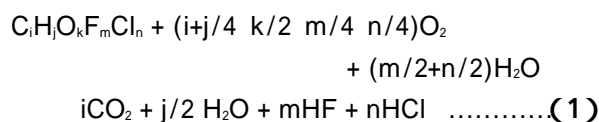


図3 反応容器の形状

ternational Association for the Properties of Steam によって最確値と誤差が取りまとめられており⁴⁾, この値を基に試験温度, 圧力, 反応容器の内容積から水の封入量を算定した。例えば, 内容積12cm³の反応容器を使用した場合には, 400 で圧力を30 MPaにするために必要な水の量は, 4.2gであり, 550 で圧力を30 MPaにするために必要な水の量は, 1.2gである。

酸化剤及び中和剤については, 鉱物油及びフッ素油の分解が



の反応式に従うと仮定して, 添加量の算定を行った。この反応式を基に, 炭素を完全に二酸化炭素に分解するために必要な酸化剤の量を酸化剤必要量の1当量, フッ化水素及び塩化水素を完全に中和するために必要な水酸化ナトリウムの量を中和剤必要加量の1当量と定めている。

3.4 試験手順

所定量の試料, 蒸留水, 30%過酸化水素水(酸化剤), 水酸化ナトリウム(中和剤)を封入した反

反応容器をサンドバスに浸漬し、反応容器の加熱を行った。反応容器内の温度は、浸漬後1～2分でサンドバスの温度とほぼ同じ温度まで上昇する。試験条件に応じてあらかじめ定めておいた反応時間の間サンドバスへ浸漬した後、反応容器をサンドバスから取り出し、冷却水の中に浸して反応を停止させた。反応終了後の反応容器の内容物は、分解せずに残留した油の重量と溶液中の全有機体炭素を測定し、これらの値より分解率を算定した。分解せずに残留した油は、フッ素系有機溶媒で抽出、分離した後、溶媒を蒸発させ、重量を測定した。全有機体炭素濃度は全有機体炭素計（島津TOC 5000A）を用いて測定した。

4. 試験結果及び考察

4.1 ネオバックMR200（鉱物油）

温度及び反応時間をパラメータとした試験結果を図4に示す。圧力、試料濃度、過酸化水素添加量については、それぞれ約30MPa、2wt%、2当量と一定にした。圧力については、水の封入量、反応容器の内容積、温度から計算した値であり、実測はしていない。

温度依存性については、反応時間5分の点の比較から分かるように、400、500、550と温度が上昇するにつれて分解率が高くなっており、温度が高くなるほど分解速度が大きくなっていることが分かる。

分解率の時間依存性については、400の場合には、反応時間15分を過ぎたあたりから分解率の上昇が鈍くなり、反応時間30分以降では分解率99.8%付近で頭打ちになっている。温度の低い条件では、反応時間を延ばすだけでは分解率を上昇させることは難しく、より高い分解率を得るためには、温度を上昇させることが重要であることがこの図から読み取れる。温度の低い条件では反応時間を伸ばしても分解率が上昇しないという現象は、多くの有機化合物で観測されており、酸化されにくい低級カルボン酸の生成が原因であることが知られている⁵⁾。したがって、鉱物油の場合にも400で処理した際には低級カルボン酸が生成していると予想される。

分解率の温度及び反応時間依存性から、99.9%以上の高い分解率を得るためには、500～550に加熱する必要があることが分かった。しかし、温度を上げていくと、金属材料の強度低下、応力腐

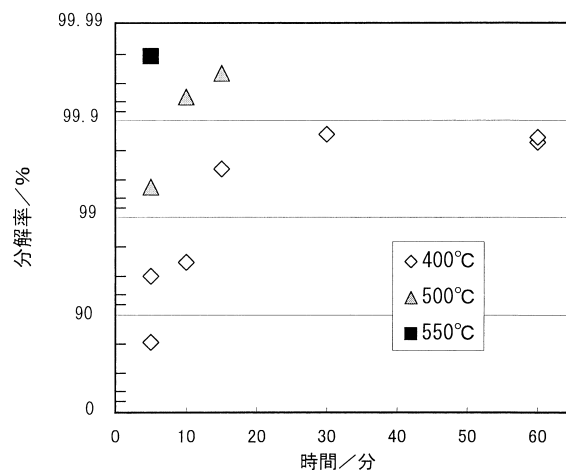


図4 ネオバック分解率の温度及び反応時間依存性
試験条件は、圧力約30MPa、試料濃度2wt%、過酸化水素添加量2当量。

食割れの発生等の問題が生じるため、配管肉厚の増加、高耐食性材料の使用等の対策が必要になり、装置の製作コストも上昇する。このため、できるだけ低い温度で処理できた方が安全面及びコスト面で有利となる。酸化剤の種類を過マンガン酸カリウム等に変えることや触媒の添加によって分解率を上昇できることが知られているが⁶⁾⁷⁾、過マンガン酸カリウムの使用や触媒の添加は、二次廃棄物を増大させるため、放射性廃棄物を処理する際には適当な方法とはいえない。そこで、過酸化水素の添加量を増加させることによって処理温度の低下を図った。試験の結果は、過酸化水素の添加量が1当量の場合には、95.5%であるのに対し、添加量を1.5当量、2.0当量、2.3当量と増やしていくと、分解率はそれぞれ、98.8%、99.7%、99.96%と大きく上昇し、400でも99.9%超の分解率が得られることが分かった。酸化剤に30%過酸化水素水を使用しているため、過酸化水素添加量が2.3当量より多い部分の試験は出来なかったが、過酸化水素の添加量を増やしていけば更に高い分解率が得られると予想される。

過酸化水素の添加量を増やしていくと分解率が上昇することは分かったが、過酸化水素を大過剰に加えることは、ランニングコストの上昇という問題を生じる。そこで、過酸化水素添加量とネオバック添加量が分解率へ及ぼす影響を更に詳しく調べるため、ネオバックの添加量と過酸化水素の添加量の比を一定に保ったまま両者の添加量を増やしていく試験及び過酸化水素の添加量を一定に

保ってネオバックの添加量を変えた試験を行った。図5は、ネオバックの添加量と過酸化水素の添加量の比を一定に保ったまま両者の添加量を増やしていった試験の結果である。ネオバックの添加量と過酸化水素の添加量の比は一定であるにもかかわらず、分解率は大きく上昇している。これに対し、過酸化水素の初期濃度を16%に保ったままネオバックの添加量を変え、過酸化水素添加量と酸化剤必要量の比を1.2から4.5の間で変えた試験では、分解率がほとんど変化しなかった(ただし、1以下では大きく減少した)。これらの結果から、400 で高い分解率を得るためには過酸化水素の初期濃度を高くすることが重要であり、過酸化水素添加量と酸化剤必要量の比は1.2以上確保すれば十分であることが分かった。したがって、過酸化水素を大過剰に加える必要はなく、過酸化水素の添加量を増やした分だけネオバックの添加量も増やせば、経済性を損なわずに高い分解率を得ることができる。

4.2 ダイフロイル 10(フッ素油)

温度及び反応時間をパラメータとした試験結果を図6に示す。圧力、試料濃度、過酸化水素添加量、NaOH添加量については、それぞれ約30MPa、2wt%、6当量、1.1当量と一定にした。

ネオバックの場合とは異なり、温度の上昇や反応時間の延長によって分解率が上がるという顕著な傾向は見られない。450 では反応時間を15分から30分へ延ばすと分解率が上がっているが、500

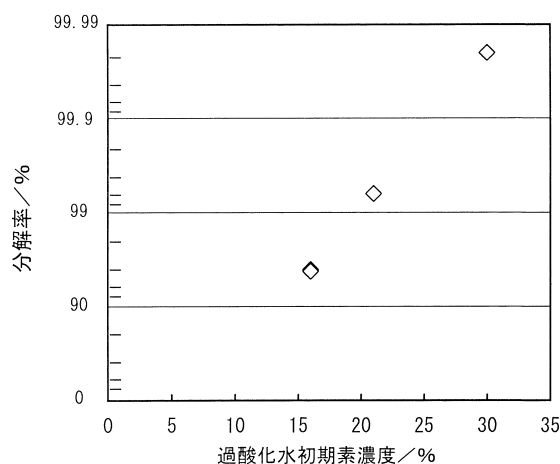


図5 ネオバック分解率の過酸化水素初期濃度依存性
試験条件は、温度400、圧力約30MPa、処理時間15分、過酸化水素添加量 / 酸化剤必要量1.6。

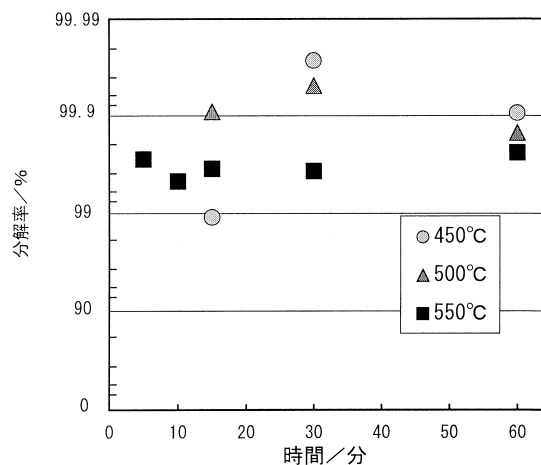


図6 ダイフロイル分解率の温度及び反応時間依存性
試験条件は、圧力約30MPa、試料濃度2wt%、過酸化水素添加量6当量、NaOH添加量1.1当量。

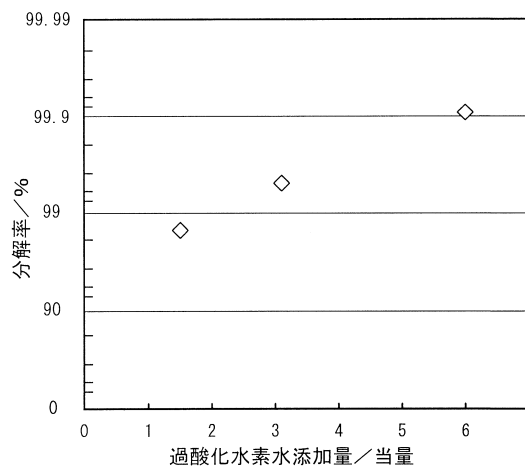


図7 ダイフロイル分解率の過酸化水素添加量依存性
試験条件は、温度500、圧力約30MPa、処理時間15分、試料濃度2wt%、NaOH添加量1.1当量。

以上では時間依存性がない。また、温度依存性についても、450 と500 ではほぼ同じ分解率であり、温度を550まで上げると分解率は下がってしまう。分解率は99.9%前後と高い値であるため、試験を行った450~550の温度範囲では、設定した反応時間よりも短い時間で分解反応が終了してしまっているために顕著な温度及び反応時間依存性が現われないと考えられる。

次に分解率の過酸化水素添加量依存性を図7に示す。ネオバックの場合と同様に過酸化水素添加量の増加に伴って分解率が上昇している。99.9%以上の分解率を得るためには6当量必要であり、ネオバックの場合と比べてはるかに多くの酸化剤

が必要になっている。この原因としては、反応容器の腐食が考えられる。ダイフロイルは分解すると塩素イオンを生成するため、この塩素イオンによって反応容器の腐食が大きく加速される。試験後の反応容器内は、ネオバックを分解した際には内面が変色しているだけなのに対し、ダイフロイルを分解した際には内面が激しく腐食されている。酸化剤は反応容器の腐食に消費されるため、ダイフロイルの酸化に使用される酸化剤の量が減り、より多くの酸化剤が必要になっていると考えられる。

4.3 フォンブリンY LVAC25/6 (フッ素油)

温度及び反応時間をパラメータとした試験結果を図8に示す。圧力、試料濃度、過酸化水素添加量、NaOH添加量については、ダイフロイルと同じ初期濃度条件とし、それぞれ約30MPa、2wt%、14当量、1当量と一定にした(ダイフロイルとフォンブリンでは単位重量当たりの酸化剤必要量及び中和剤必要量が異なるため、当量で比較すると異なる値になっているが、反応容器内に入れた酸化剤及び中和剤の重量は同一である)。

500以下では、ほとんど分解反応が進んでいない。550でも分解反応は遅く、9割分解するために1時間以上の反応時間が必要となっている。ダイフロイルと同じ条件ではフォンブリンの分解が非常に困難であることが分かった。

そこで、分解率の向上を図るため、アルカリ添加量及び酸化剤添加量をパラメータとした試験を行った。その結果、図9に示すように、酸

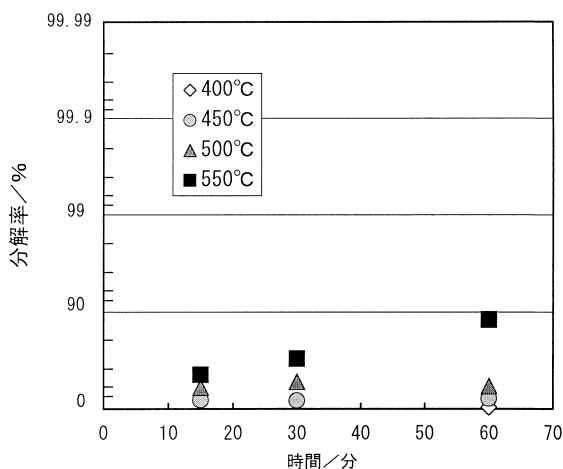


図8 フォンブリン分解率の温度及び処理時間依存性
試験条件は、圧力約30MPa、試料濃度2wt%、過酸化水素添加量14当量、NaOH添加量1当量。

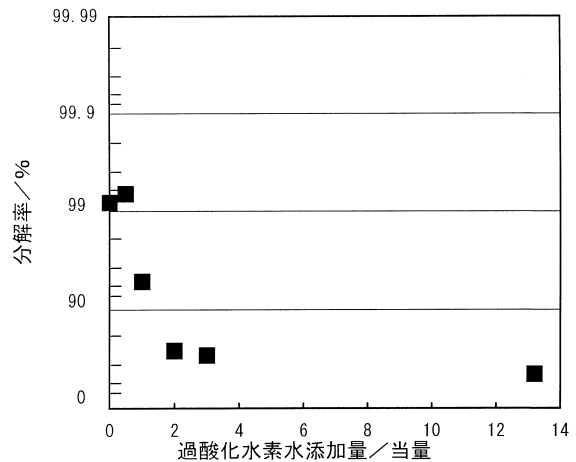


図9 フォンブリン分解率の過酸化水素添加量依存性
試験条件は、温度550、圧力約30MPa、処理時間15分、試料濃度2wt%、NaOH添加量1.3当量。

化剤添加量を減らすと大きく分解率が上昇することが分かった。また、アルカリ添加量依存性についても、過酸化水素を添加した条件ではアルカリ添加量は分解率に影響を及ぼさないが、過酸化水素が添加されていない状態では、アルカリ添加量の増加に伴って分解率が大きく上昇することが分かった(NaOH無添加での分解率が60%であるのに対し、1.4当量添加した場合の分解率は99.2%)。アルカリ添加量の増加に伴って分解率が上昇していることから、過酸化水素がない条件では、OH⁻とFの置換反応によってフッ素の脱離が起きていると予想される。これに対し、過酸化水素が存在している条件では、分解率が低く、アルカリ添加量に分解率が全く依存していないため、OH⁻とFの置換反応が起きにくくなっていると推測されるが、何が原因でこのような現象が起きているかについては現時点では分かっていない。

図10は、上記の試験結果を基に酸化剤添加量及びアルカリ添加量を最適化した上で実施した分解率の温度及び処理時間依存性試験の結果である。550、15分間の処理で99.2%の分解率が得られており、ダイフロイルの処理条件と同じ条件で行った図8の結果に比べて大きく分解率が向上している。500以上の温度条件では、反応時間を15分より長くしても分解率は上昇していない。また、99.2%という分解率の値は、ネオバックやダイフロイルの99.9%超という値に比べて低くなっている。これは、酸化剤が入っていない条件で処理したため、炭酸ガスまで酸化されていない炭素が液

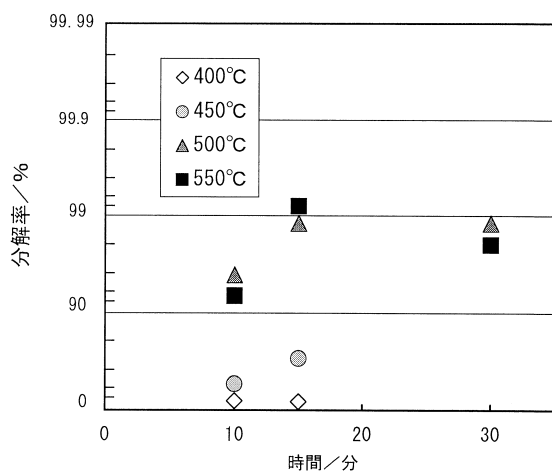


図10 フォンブリン分解率の温度及び処理時間依存性
試験条件は、圧力約30MPa，試料濃度2 wt%，酸化剤添加量0当量，NaOH添加量1.4当量。

中に残存することが原因であり，酸化剤なしの条件ではこれ以上分解率を上昇させることは難しいと考えられる。今回使用したバッチ式の試験装置では実施が難しいが，連続供給式の試験装置を使用して，初めに酸化剤なしの条件でフッ素を脱離させた後，酸化剤を供給して残っている炭素を酸化分解すれば，ネオバックやダイフロイルと同様に99.9%超の値が得られると考えられる。

5. おわりに

超臨界水による鉱物油及びフッ素油の分解試験を行い，以下の結果を得た。

- ① 鉱物油，フッ素油とも超臨界水処理によってほぼ完全に分解可能である。
- ② ネオバック（鉱物油）は，過酸化水素の添加量を増やすと比較的低い温度（400）でも99.9%以上の分解率が得られる。
- ③ フッ素油は鉱物油に比べて分解に必要な温度が高い（500～550）。
- ④ フォンブリン（フッ素油）は，過酸化水素の添加によって分解が阻害される。
- ⑤ 水酸化ナトリウムの添加は，フォンブリンの

分解を大きく加速する。

これまでに実施してきた試験によって超臨界水処理は廃油分解に非常に有効であることが分かった。しかし，フッ素油を処理する場合には，装置構成材料の腐食が予想され，高圧環境でもあることから，放射性物質の漏洩等の潜在的危険性がある。

今後は，より安全性の高い技術の探索という観点から，常圧の高温水蒸気を利用した処理技術を中心に，焼却が困難な有機廃棄物の処理技術開発を行っていく予定である。

謝 辞

本研究を実施するに当たり，東北大学大学院工学研究科新井邦夫教授，阿尻雅文助教授，渡邊賢助手から御指導を頂いた。ここに深く感謝の意を表する。

参考文献

- 1) T. Sako, T. Sugeta, et al.: "Decomposition of Polychlorinated Dibenzo-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans with Supercritical Water", Proceedings of The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, p.103 (1997).
- 2) K. Hatakedo, Y. Ikushima, et al.: "Supercritical Water Oxidation of Polychlorinated Biphenyls using Hydrogen Peroxide", Chemical Engineering Science, Vol.54, p.3079 (1999).
- 3) 安生徳幸，鈴木明：“超臨界水酸化法によるPCBsの完全分解処理”，第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集，916（1997）。
- 4) H. Sato, M. Uematsu, et al.: "New International Skeleton Tables for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance", J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.17, p.1439 (1988).
- 5) V. Mishra, V. Mahajani, et al.: "Wet Air Oxidation", Ind. Eng. Chem. Res., Vol.34, p.2 (1995)/
- 6) K. Chang, L. Li, et al.: "Supercritical Water Oxidation of Acetic Acid by Potassium Permanganate", J. Hazardous Materials, Vol.33, p.51 (1993).
- 7) S. Imamura, I. Fukuda, et al.: "Wet Oxidation Catalyzed by Ruthenium Supported on Cerium() Oxides", Ind. Eng. Chem. Res., Vol.27, p.721 (1988).