

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20686063

研究課題名(和文)

酸化ウラン触媒と副生成物吸着剤を併用する放射性廃棄物の熱処理法の開発

研究課題名(英文) Development of thermal treatment of radioactive waste by uranium oxide catalyst and absorbent for byproducts

研究代表者：

澤田 佳代 (SAWADA KAYO)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：90372531

研究成果の概要(和文)：

低レベル放射性廃棄物の熱処理によって発生する有害ガスとしてクロロベンゼンを対象としてウラン触媒(八酸化三ウラン粉末)による分解を行った。ウラン触媒を用いることで活性化エネルギーはおおよそ半減した。また、二酸化窒素が共存ガスとして存在することで分解率が向上した。カルシウム吸着剤として水酸化カルシウムを添加した場合、分解率の向上がみられた。さらに、シュウ酸を用いて模擬再生した試料を用いて 225℃ でクロロベンゼンの分解を行った結果、八酸化三ウランならびに水酸化カルシウムの混合粉末を用いた場合と同様の分解率が得られた。

研究成果の概要(英文)：

Catalytic decomposition employing uranium oxide,  $U_3O_8$ , powder was carried out for chlorobenzene as one of the toxic gases generated from the thermal treatment of low level radioactive waste. The activation energy of the catalytic decomposition decreased to approximately half of that of the thermal decomposition. Coexistence of nitrogen dioxide with chlorobenzene increased the decomposition rate of chlorobenzene. Addition of calcium hydroxide as an absorbent also increased the conversion. The conversion obtained with the simulated catalyst regenerated with oxalic acid was almost same to that obtained with the mixed powder of uranium oxide and calcium hydroxide at 225℃.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	12,100,000	3,630,000	15,730,000
2009年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
総計	19,100,000	5,730,000	24,830,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：酸化ウラン、触媒、吸着剤、放射性廃棄物、熱処理法

## 1. 研究開始当初の背景

原子力関連施設では、研究や設備のメンテナンス等の際に用いた紙、布、プラスチック、ゴム等の可燃性および難燃性の低レベル放射性廃棄物が排出される。これらは、通常、

種別毎に分けられ、ポリエチレンやポリ塩化ビニルの袋に厳重に梱包された上、廃棄物容器に詰め込められ、保管もしくは減容化施設へ移動される。減容化施設では、これらの廃棄物を開梱、再分別し、種別毎に適した処理

(焼却や溶融, 圧縮処理等)によって減容化する。比較的容易に大幅な減容化が図れる焼却では, ポリ塩化ビニルがダイオキシン類等の有害有機系ガス発生の要因となるため, 高温処理が必要とされる一方, 高温では放射線遮蔽のためにグローブやアクリル板の中に加えられていた鉛が揮発するという問題を抱えている。また, グローブには鉛以外にも硫黄や亜鉛等の元素が含まれ, これらについても排ガス中に移行することが予想される。このような焼却の制限より, 処理を行う焼却炉に合わせた廃棄物分別が必要不可欠であるものの, 多くの施設では過去の廃棄物が梱包保管されており, 過去の遺物については分別が十分である保証がないため, 多くの場合, 人の手による分別が行われている。このような状況を鑑み, 本研究では, 可燃性・難燃性廃棄物を一括熱処理し, 有害物質を分解・除去する方法を構築することを目的とする。

可燃性・難燃性廃棄物を一括熱処理した際に発生する有害有機系ガスを分離する方法として, ウラン触媒による分解に着目した。英国の Hutching らの研究グループは, 酸化ウランが揮発性有機化合物 (VOCs) の分解に酸化触媒として有効であることを示した。彼らは, これまでに報告されている種々の触媒による VOCs の分解結果と酸化ウランの性能を比較しても遜色ない上に, 貴金属系触媒では阻害が起こる水蒸気存在下でも触媒活性が失われないどころか反応率が向上する可能性があることをベンゼンやプロパンを対象ガスとして示した。この酸化ウランの優れた触媒性能に着目し, さらに分解によって生成する塩化水素や硫酸化物を吸着・除去するための副生成物吸着剤を反応場に存在させることで, より高効率な排ガス処理を行う。吸着剤として水酸化カルシウムを用い, 副成する塩化水素や硫酸化物を化学吸着し, 反応場からすることによって, VOCs の再合成を妨げることで, 反応温度のさらなる低温下が可能であると期待される。本研究では, これらの知見を最大限活用し, 化学吸着を併用する新たな触媒反応系の提案, さらに新規低レベル放射性廃棄物の減容化処理法の構築を行うことを目的とする。

## 2. 研究の目的

本研究では, 低レベル放射性廃棄物の安全な減容化のため, 酸化ウラン触媒と副生成物吸着剤を同時に用いた新たな熱処理プロセスを提案する。概念図を図 1 に示す。本処理プロセスでは, ポリ塩化ビニルやグローブ等を含む可燃性・難燃性廃棄物を一括低温熱処理し, 発生する気体中の有害な有機系ガスおよび低沸点金属を酸化ウラン触媒とカルシウム吸着剤によって低温分解・除去する。酸化ウラン触媒とカルシウム吸着剤は, シュウ酸

を用いて再生し, 繰り返し利用する。本研究は, 被爆の可能性のある分別作業, 二次廃棄物の発生を低減する低レベル放射性廃棄物の減容化処理法の確立を目的とする。

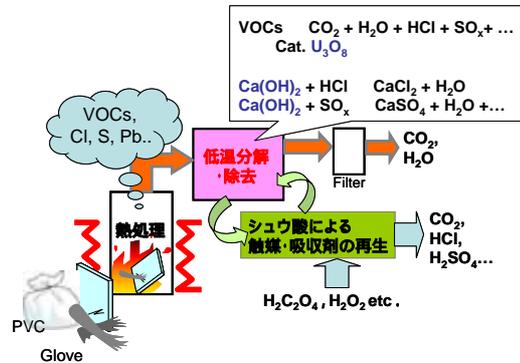


図 1 酸化ウラン触媒と副生成物吸着剤を併用する放射性廃棄物の新たな熱処理プロセス

## 3. 研究の方法

### (1) クロロベンゼンの分解実験

粒径 20 ~ 40  $\mu\text{m}$  の八酸化三ウラン ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) 0.1 g を内径 0.4 cm の石英製反応管に充填した。管状炉内部に設置した反応管を加熱し, クロロベンゼンと酸素または二酸化窒素を含むアルゴンガスを流量  $8.3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  で流通した。反応管出口ガスに含まれるクロロベンゼンの濃度をガスクロマトグラフを用いて測定した。クロロベンゼンの分解率を反応管入口ガスと出口ガスに含まれるクロロベンゼンの濃度比から求めた。

### (2) 二酸化窒素と酸化ウランの反応実験

管状電気炉 (アサヒ理化製作所株式会社製, ARF-30K) 内部に設置した石英反応管に石英ウールと粒径 20 ~ 40  $\mu\text{m}$  の  $\text{U}_3\text{O}_8$  を 0.4 g 充填した。装置内部をアルゴンガスで置換した状態で, 反応管を 673 K に加熱した後,  $\text{NO}_2$  を含むアルゴンガスを  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  で流通させた。出口ガスの  $\text{NO}_2$  濃度をフーリエ変換赤外分光光度計 (日本分光株式会社製, FT/IR-6100) で測定した。X 線回折装置 (理学電機株式会社製, MiniFlex) を用いて反応後の酸化ウランを分析した。

### (3) カルシウム吸着剤を併用したクロロベンゼンの触媒分解実験

上述の「3.1 クロロベンゼンの分解実験」と同様の実験装置を用いた。粒径 20-45  $\mu\text{m}$  に分級した八酸化三ウラン ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) および水酸化カルシウムをそれぞれ 0.1 g 秤取って混合し, 石英製反応管に充填した。クロロベンゼンと酸素または二酸化窒素を含むアルゴンガスを流量  $3.3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  で流通した。20 分後の反応

管出口ガスに含まれるクロロベンゼンの濃度をガスクロマトグラフを用いて測定した。クロロベンゼンの分解率を反応管入口ガスと出口ガスに含まれるクロロベンゼンの濃度比から求めた。

#### (4)再生触媒-吸収剤によるクロロベンゼンの分解実験

八酸化ウラン 0.2 g と水酸化カルシウム 0.2 g を混合した後、 $1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸  $0.5 \text{ cm}^3$  を加えることで模擬試料を作製した。これを  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  シュウ酸水溶液  $40 \text{ cm}^3$  と混合して模擬試料中に含まれる塩化物イオンを除去した後、固液分離を行って得られた試料をマッフル炉 (ASONE 製, HPM-1G) を用いて 800 で焼成した。これに純水を加えて消化することで再生した。得られた模擬再生試料の XRD 分析を行うとともに、「3.3 カルシウム吸着剤を併用したクロロベンゼンの触媒分解実験」と同様の手法で 225 におけるクロロベンゼンの分解率を求めた。

## 4. 研究成果

### (1)クロロベンゼンの触媒分解

図 1 にクロロベンゼンの分解率の温度依存性を示す。実験から求めた分解率が 0.01 を越えた場合を分解と定義すると、酸化ウランを用いた場合、623 K 以上でクロロベンゼンが分解し、923 K では 99% 以上を分解できた。酸化ウランを用いない場合の熱分解では、923 K より高い温度でクロロベンゼンが分解した。酸化ウランを用いることで熱分解より低い温度でクロロベンゼンを分解することができた。クロロベンゼンの分解の反応速度  $r$  ( $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$ ) を以下の式によって求めた。

$$r = \frac{u(C_0 - C)}{WV} \quad (1)$$

ここで  $u$  は流量 ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )、 $C_0$  は反応管入口でのクロロベンゼンの濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ )、 $W$  は充填した  $\text{U}_3\text{O}_8$  の重量 (g)、 $V$  は  $\text{U}_3\text{O}_8$  の充填層の体積 ( $\text{cm}^3$ ) である。クロロベンゼン分解の反応速度式を以下のように仮定する

$$r = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]^m[\text{O}_2]^n \quad (2)$$

ここで  $k$  は反応速度定数、 $m$  と  $n$  は反応次数である。図 2 にクロロベンゼン分解の反応速度の濃度依存性を示す。図 2 の直線の傾きから  $m$ 、 $n$  をそれぞれ 1、0.1 と求め、反応速度がクロロベンゼン濃度に依存し酸素濃度にほとんど依存しないことがわかった。

図 3 にアレニウスプロットを示す。図 3 の傾きより、酸化ウランを用いたクロロベンゼンの分解の活性化エネルギーは、 $78 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、クロロベンゼンの熱分解の活性化エネルギーは  $139 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$  と求めた。酸化ウランがクロロベンゼンの分解の触媒となり活性化エネルギーが低下することが確認できた。図 4 に酸化ウランを触媒として、酸化剤に二酸化窒素を用いたクロロベンゼンの分解率を示す。酸化ウランを触媒とした場合でも、二酸化窒素を用いることでクロロベンゼン分解の反応速度が上がり、より低い温度でクロロベンゼンを分解できることがわかった。酸素よりも二酸化窒素の方が、酸化ウラン触媒表面の反応に寄与する酸素を効果的に補うことができると考えられた。

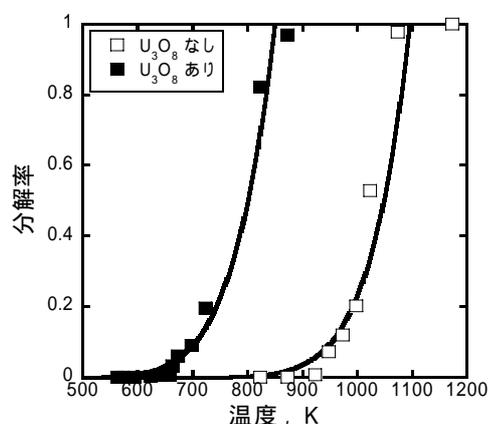


図 1 クロロベンゼンの分解率の温度依存性

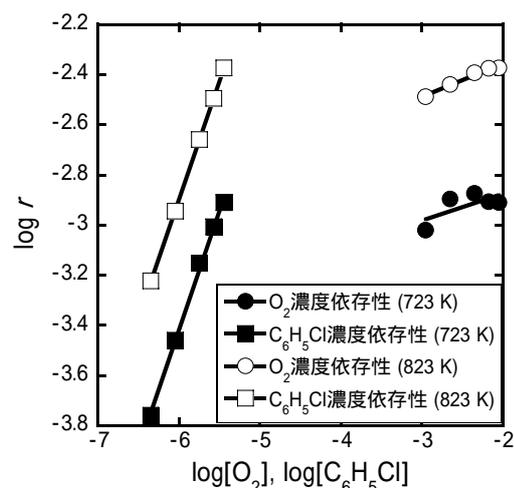


図 2 反応速度の濃度依存性

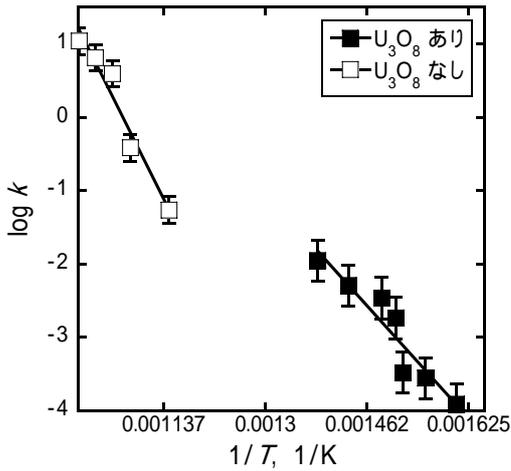


図3 アレニウスプロット

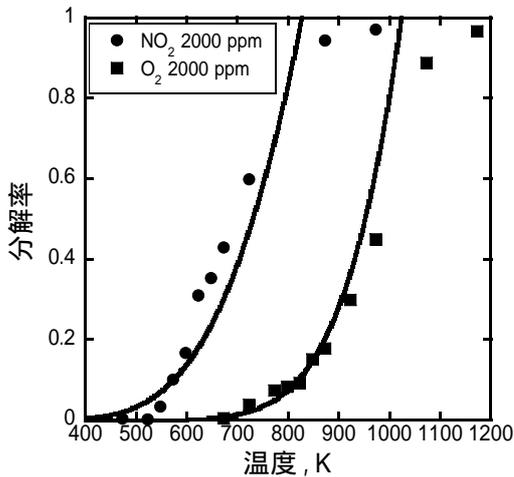


図4 二酸化窒素を用いたクロロベンゼンの分解率

(2) 二酸化窒素と八酸化三ウランの反応

図5に反応管出口と入口の二酸化窒素濃度の時間変化を示す。図5より、反応時間がある程度経過すると、反応管出口濃度の時間変化が反応管入口濃度と同じになり、それ以降は二酸化窒素が分解しなかった。反応管入口濃度の時間変化と反応管出口濃度の時間変化で囲まれた部分の面積が分解したNO<sub>2</sub>の総量である。表1に反応管に充填したU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>の量と分解したNO<sub>2</sub>の量を示す。いずれの条件でも反応管に充填したU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>の量である4.8×10<sup>-4</sup> molとほぼ等しくなった。図6に用いた酸化ウランの反応前後のX線回折の結果を示す。反応後の酸化ウランのX線回折の結果、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

を示すピークが確認された。また、質量分析によってNOが確認されたことから、次式の反応によってNO<sub>2</sub>がNOに分解されたと考えられる。

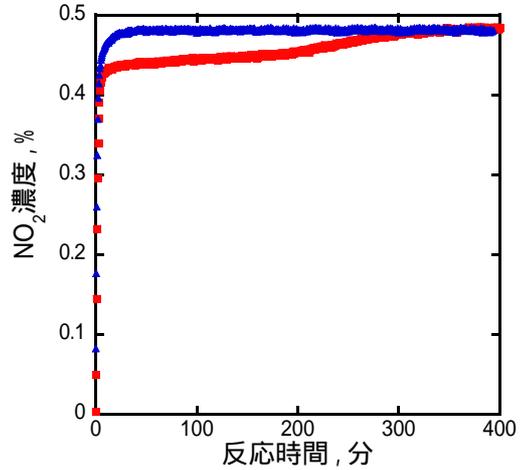


図5 出口ガスNO<sub>2</sub>濃度の経時変化

表1 NO<sub>2</sub>分解量とU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>充填量の比

NO <sub>2</sub> 濃度, vol%	NO <sub>2</sub> 分解量, mol	NO <sub>2</sub> 分解量とU <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 量の比
1.0	4.5 × 10 <sup>-4</sup>	0.94
0.5	4.1 × 10 <sup>-4</sup>	0.92
0.25	4.6 × 10 <sup>-4</sup>	0.97

図7にNO<sub>2</sub>の分解量の時間変化を示す。図7の傾きからNO<sub>2</sub>分解の反応速度を求めた結果、反応管入口濃度が0.25, 0.5, 1.0%のときそれぞれ1.6×10<sup>-8</sup>, 2.7×10<sup>-8</sup>, 5.7×10<sup>-8</sup> mol/s<sup>-1</sup>となった。図8にNO<sub>2</sub>分解の反応速度の濃度依存性を示すNO<sub>2</sub>分解の反応速度式を(4)式のように仮定する。

$$r = k[\text{NO}_2]^m \quad (4)$$

図8より、m=1と求められ、673 Kにおいてはk=3.6×10<sup>-2</sup>となった。二酸化窒素によるU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>の酸化の反応速度式は式(5)のようになった。

$$r = 3.6 \times 10^{-2} [\text{NO}_2] \quad (5)$$

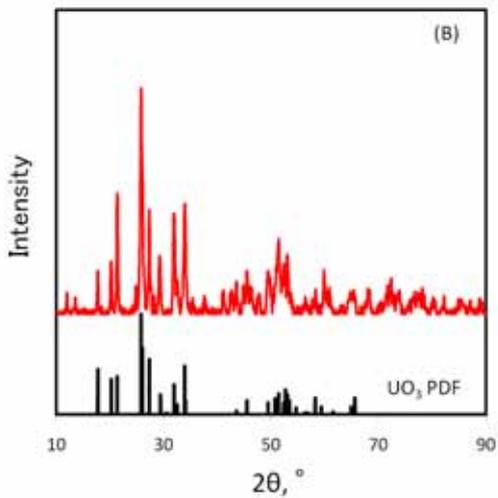
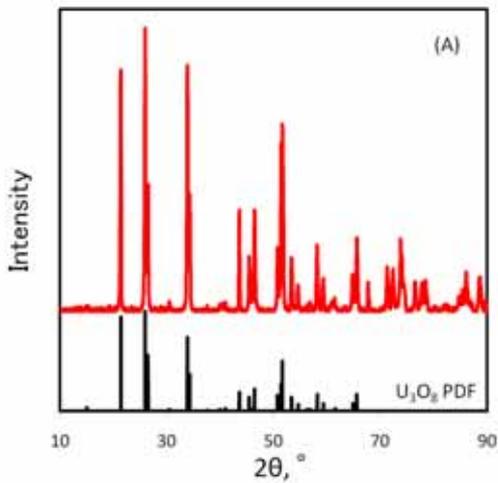


図6 反応前後の酸化ウランのX線回折  
(A) 反応前 (B) 反応後

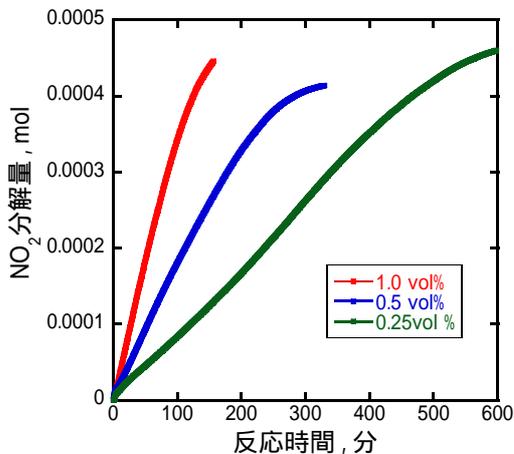


図7 NO<sub>2</sub>の分解量の時間変化

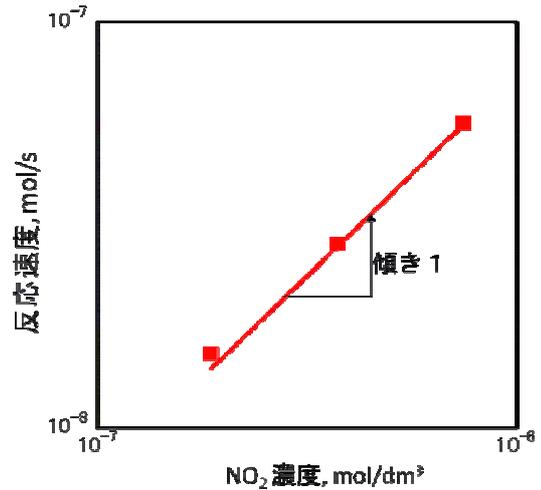


図8 NO<sub>2</sub>分解の反応速度の濃度依存性

(3)カルシウム吸着剤添加のクロロベンゼンの触媒分解に及ぼす効果

図9に水酸化カルシウムを添加した際のクロロベンゼンの分解率を示す。水酸化カルシウムが共存することでクロロベンゼンの分解率が向上することが分かった。

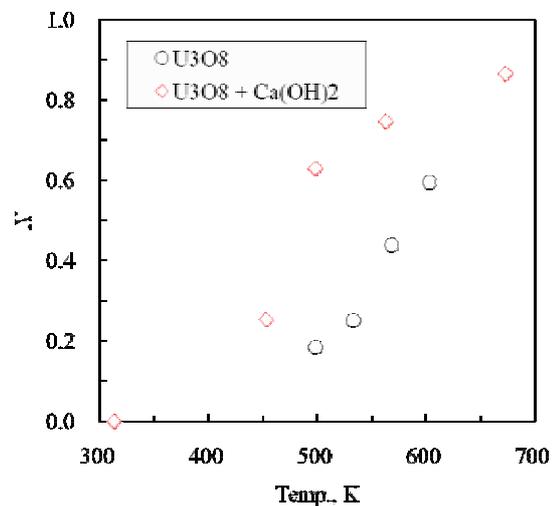


図9 カルシウム吸着剤添加のクロロベンゼンの触媒分解に及ぼす効果

(4)ウランとカルシウムの再生・繰り返し利用

シュウ酸を用いて作製した模擬再生試料のXRD分析結果を図10に示す。八酸化三ウラン

ならびに水酸化カルシウムの生成を確認した。模擬再生した試料を用いて 225 でクロロベンゼンの分解を行った結果、分解率は 0.75 となり、八酸化三ウランならびに水酸化カルシウムの混合粉末を用いた場合と同様の分解率が得られた。これらの結果より、ウラン触媒とカルシウム吸着剤を併用することで、クロロベンゼンを効果的に分解することができ、さらにシュウ酸を用いて吸着剤を再生できることが明らかとなった。

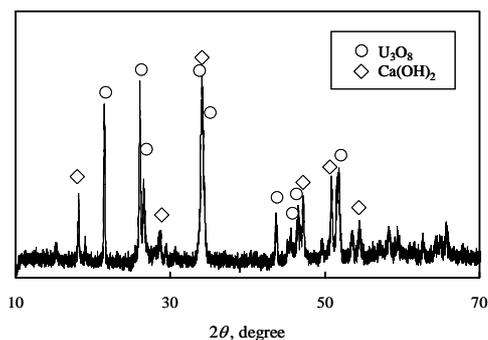


図 10 模擬再生試料の XRD パターン

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 2 件)

猪飼智治, 澤田佳代, 榎田洋一、二酸化窒素の酸化ウランを用いた分解、日本原子力学会中部支部第 40 回研究発表会、平成 20 年 12 月 10 日、名古屋大学

T. Ikai, K. Sawada, Y. Enokida、Decomposition of NO<sub>2</sub> and VOCs using uranium oxide、The R'09 Twin World Congress、Sep. 14-16, 2009、Nagoua, Japan

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他] 特になし

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤田佳代 (SAWADA KAYO)

研究者番号: 90372531

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし