

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2016-102710
(P2016-102710A)

(43) 公開日 平成28年6月2日(2016. 6. 2)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

G 2 1 F 9/06 (2006.01) G 2 1 F 9/06 5 5 1 A

G 2 1 F 9/28 (2006.01) G 2 1 F 9/28 5 2 5 B

G 2 1 F 9/30 (2006.01) G 2 1 F 9/30 5 6 1 B

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2014-240880 (P2014-240880)

(22) 出願日 平成26年11月28日 (2014. 11. 28)

(71) 出願人 507250427
日立GEニュークリア・エナジー株式会社
茨城県日立市幸町三丁目1番1号

(74) 代理人 110000350
ポレール特許業務法人

(72) 発明者 幡野 亜由美
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
式会社日立製作所内

(72) 発明者 石田 一成
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
式会社日立製作所内

(72) 発明者 長山 位
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
式会社日立製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機酸溶液分解装置及び有機酸溶液分解方法

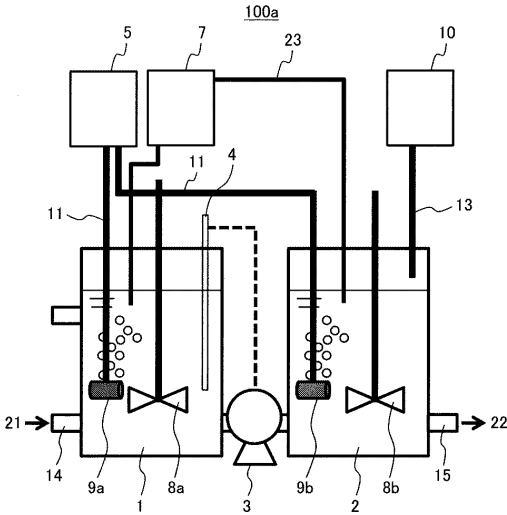
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】オゾンの自己分解量を低減し、オゾンの利用効率を高めることが可能な有機酸溶液分解装置及び方法を提供する。

【解決手段】ギ酸とシュウ酸とを含む有機酸溶液を収容する第1の反応槽1及び第2の反応槽2と、前記第1の反応槽から前記第2の反応槽へ前記有機酸溶液を送液する送液装置3と、前記第1の反応槽にオゾン注入する第1のオゾン注入装置9aと、前記第2の反応槽にオゾン注入する第2のオゾン注入装置9bと、を備え、第1のオゾン注入装置9aは、第2のオゾン注入装置9bよりも高いオゾン注入速度で第1の反応槽1にオゾンを注入して第1の反応槽1において前記ギ酸を優先的に分解し、送液装置3は、第1の反応槽1において処理された有機酸溶液を第2の反応槽2に送液し、第2の反応槽2において前記シュウ酸を優先的に分解する。

【選択図】図4

図 4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ギ酸とシュウ酸とを含む有機酸溶液を収容する第 1 の反応槽及び第 2 の反応槽と、
前記第 1 の反応槽から前記第 2 の反応槽へ前記有機酸溶液を送液する送液装置と、
前記第 1 の反応槽にオゾンを入力する第 1 のオゾン注入装置と、
前記第 2 の反応槽にオゾンを入力する第 2 のオゾン注入装置と、を備え、
前記第 1 のオゾン注入装置は、前記第 2 のオゾン注入装置よりも高いオゾン注入速度で
前記第 1 の反応槽にオゾンを入力して前記第 1 の反応槽において前記ギ酸を優先的に分解
し、

前記送液装置は、前記第 1 の反応槽において処理された有機酸溶液を前記第 2 の反応槽
に送液し、

前記第 2 の反応槽において前記シュウ酸を優先的に分解することを特徴とする有機酸溶
液分解装置。

【請求項 2】

ギ酸とシュウ酸とを含む有機酸溶液を収容し、一端に前記有機酸溶液の入口を有し、他
端に前記有機酸溶液の出口を有する反応槽と、

前記反応槽を、前記入口から前記出口に向かって第 1 の反応槽と第 2 の反応槽とに仕切
る仕切り板と、

前記第 1 の反応槽にオゾンを入力する第 1 のオゾン注入装置と、

前記第 2 の反応槽にオゾンを入力する第 2 のオゾン注入装置と、を備え、

前記仕切り板は、前記有機酸溶液が前記第 1 の反応槽から前記第 2 の反応槽へ送液可能
であるように前記反応槽を仕切り、

前記第 1 のオゾン注入装置は、前記第 2 のオゾン注入装置よりも高いオゾン注入速度で
前記第 1 の反応槽にオゾンを入力して前記第 1 の反応槽において前記ギ酸を優先的に分解
し、

前記第 1 の反応槽において処理された有機酸溶液を前記第 2 の反応槽に送液し、

前記第 2 の反応槽において前記シュウ酸を優先的に分解することを特徴とする有機酸溶
液分解装置。

【請求項 3】

前記第 1 の反応槽は、前記仕切り板によってさらに複数の反応槽に仕切られ、

前記複数の反応槽は、前記入口から前記出口に向かって容積が大きくなることを特徴と
する請求項 2 記載の有機酸溶液分解装置。

【請求項 4】

前記第 1 のオゾン注入装置のオゾン注入速度は、 $0.25 \text{ g} / (\text{h} \cdot \text{g} - \text{ギ酸})$ 以上で
あることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の有機酸溶液分解装置。

【請求項 5】

前記第 2 のオゾン注入装置のオゾン注入速度は、 $20 \text{ g} / (\text{h} \cdot \text{g} - \text{シュウ酸})$ 以下で
あることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の有機酸溶液分解装置。

【請求項 6】

前記第 2 のオゾン注入装置は、前記第 1 の反応槽の余剰オゾン回収し、前記第 2 の反
応槽に注入することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の有機酸溶液分解
装置。

【請求項 7】

前記第 2 の反応槽は、複数の反応槽からなることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいづれ
か 1 項に記載の有機酸溶液分解装置。

【請求項 8】

さらに、前記第 1 の反応槽及び前記第 2 の反応槽の有機酸溶液中の前記ギ酸及び前記シ
ュウ酸の濃度を測定する濃度センサを備えることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか
1 項に記載の有機酸溶液分解装置。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

さらに、前記有機酸溶液へのオゾンの吸収を促進又はオゾンと前記有機酸溶液との反応を促進する薬剤の添加を行う薬剤添加装置を備えることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の有機酸溶液分解装置。

【請求項 10】

さらに、前記第 1 の反応槽及び前記第 2 の反応槽の槽内を攪拌する攪拌手段を備えることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の有機酸溶液分解装置。

【請求項 11】

ギ酸とシュウ酸とを含む有機酸溶液を、第 1 の反応槽に収容し、
前記第 1 の反応槽に、第 1 のオゾン注入装置を用いてオゾンを注入し、
前記第 1 の反応槽で処理された有機酸溶液を第 2 の反応槽に送液し、
前記第 2 の反応槽に、第 2 のオゾン注入装置を用いてオゾンを注入し、
前記第 1 のオゾン注入装置は、前記第 2 のオゾン注入装置よりも高いオゾン注入速度で前記第 1 の反応槽にオゾンを注入して前記第 1 の反応槽において前記ギ酸を優先的に分解し、

10

前記第 2 の反応槽において前記シュウ酸を優先的に分解することを特徴とする有機酸溶液分解方法。

【請求項 12】

前記第 1 のオゾン注入装置のオゾン注入速度は、 $0.25 \text{ g} / (\text{h} \cdot \text{g} - \text{ギ酸})$ 以上であることを特徴とする請求項 11 記載の有機酸溶液分解方法。

【請求項 13】

前記第 2 のオゾン注入装置のオゾン注入速度は、 $20 \text{ g} / (\text{h} \cdot \text{g} - \text{シュウ酸})$ 以下であることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の有機酸溶液分解方法。

20

【請求項 14】

前記第 2 のオゾン注入装置は、前記第 1 の反応槽の余剰オゾンを回収し、前記第 2 の反応槽に注入することを特徴とする請求項 11 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の有機酸溶液分解方法。

【請求項 15】

前記第 2 の反応槽は、複数の反応槽からなることを特徴とする請求項 11 乃至 14 のいずれか 1 項に記載の有機酸溶液分解方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子力発電所で発生する放射性物質を溶離した除染剤（特に、有機酸溶液）を酸化分解する装置及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

原子炉水浄化系や燃料プール冷却材浄化系で循環利用される水の処理に用いられた使用済み樹脂は、放射性廃棄物として減容処理が求められている。これに対して、特許文献 1 及び特許文献 2 では、化学除染により使用済み樹脂の放射線量率を低減してから焼却することで減容を行なう技術が提案されている。

40

【0003】

特許文献 1（特開昭 61 - 254899 号公報）には、放射性イオン交換樹脂の処理方法において、酸（無機酸（硫酸及び硝酸等）又は有機酸（クエン酸及びシュウ酸等））水溶液にて放射性物質を溶離した樹脂を焼却炉にて焼却し、該放射性物質を溶存する酸水溶液は拡散透析膜で処理し、該処理により分離された酸水溶液は再使用し、放射性物質含有廃液は蒸発濃縮後、固化することを特徴とする放射性イオン交換樹脂の処理方法が開示されている。

【0004】

特許文献 2（特開 2014 - 142231 号公報）には、放射性核種を含む有機系廃棄物に含まれるセルロース系有機物を酵素で分解し、セルロース分解物とするセルロース分

50

解工程と、カルボン酸を用いて前記有機系廃棄物を化学除染する化学除染工程と、前記セルロース分解物及び前記化学除染工程にて生成した放射性核種溶解液を過酸化水素又はオゾンを用いて酸化分解する酸化分解工程とを含むことを特徴とする有機系廃棄物の処理方法が開示されている。

【0005】

また、原子力発電所では、放射性物質が付着した使用済み機器も発生する。このような機器からの放射性物質の除去手段として、有機酸溶液を用いた化学除染が行なわれている。化学除染に使用された除染剤は、放射性物質を含むことから2次廃棄物となるため、管理費用や埋設費用を低減するために減容が求められる。

【0006】

これに対し、特許文献3（特開2004-286471号公報）には、放射性物質で汚染された除染対象物をギ酸とシュウ酸からなる除染液に浸漬し前記除染対象物の電位を腐食領域まで下げて前記除染対象物の表面を溶解し、前記除染液中の金属イオンを陽イオン交換樹脂で分離除去し、除染液の廃液中に残留するギ酸は過酸化水素により、シュウ酸はオゾンあるいは過マンガン酸または過マンガン酸塩により、炭酸ガスと水に分解することを特徴とする放射能の化学除染方法が開示されている。

【0007】

一方、有機物の分解技術として、特許文献4（特開2009-090258号公報）及び特許文献5（特開2002-001366号公報）がある。特許文献4には、有機物含有廃液の処理が連続的に行われるように構成された複数の反応槽からなる多段式のオゾン反応槽と、オゾンガスを発生させ、上記オゾン反応槽に上記オゾンガスを供給するオゾンガス供給手段と、上記オゾンガス供給手段から供給されたオゾンガスを上記有機物含有廃液に溶解させるオゾンガス溶解手段と、上記多段式のオゾン反応槽の第2槽目以降に設けられ、上記オゾン反応槽中の上記有機物含有廃液にアルカリ剤を供給するアルカリ供給手段とを備えたことを特徴とする廃液処理装置が開示されている。特許文献4では、有機物含有廃液にオゾン溶解させる手段と、オゾンと有機物とを反応させる反応槽を別に設け、初期段階の酸化分解反応（1槽目）では、オゾンガスの廃液中への溶解を効率的に行い、第二段階の酸化分解反応（2槽目）では、オゾン分子の分解反応を効率的に行うことによりオゾンの吸収率と有機物の分解効率を向上している。

【0008】

一方、特許文献5には、オゾンと過酸化水素とを併用して被処理水を処理する水中の有機物処理方法において、1以上の反応槽に充填された被処理水に、導入されるオゾン含有ガスの微細気泡を発生させることで、被処理水にオゾンを溶解させ酸化処理する1以上の処理工程を備え、少なくとも1以上の上記処理工程に導入される前記オゾン含有ガスは、1回以上被処理水を通して被処理水の液面上に排出されたオゾン含有ガスを少なくとも含むことを特徴とする水中の有機物処理方法が開示されている。特許文献5は、1回以上有機物含有溶液を通して排出されたオゾン含有ガスを処理工程に導入されるオゾン含有ガスとして利用することで、有機物の分解効率を向上し、オゾンの使用量を低減させて効率よく酸化処理することが可能であるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開昭61-254899号広報

【特許文献2】特開2014-142231号広報

【特許文献3】特開2004-286471号公報

【特許文献4】特開2009-090258号広報

【特許文献5】特開2002-001366号広報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記特許文献 1 の技術は、放射性物質を溶解した酸又は中性塩の大部分を拡散透析で除去する必要があり、設備コストが増大する。また、上記した特許文献 2 ～ 5 の技術は、分解対象となる有機物を含む溶液へのオゾンの吸収率を増大させ、オゾンの使用量を低減する上で有効であるが、ギ酸及びシュウ酸を含む有機酸溶液のオゾンによる酸化分解において、オゾンの自己分解による損失を低減してオゾンの利用効率を高めることについては、何ら検討がなされていない。

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記事情に鑑み、ギ酸及びシュウ酸を含む有機酸溶液をオゾンによって酸化分解する際に、オゾンの自己分解量を低減し、オゾンの利用効率を高める有機酸溶液分解装置及び方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明の一態様は、上記目的を達成するために、ギ酸とシュウ酸とを含む有機酸溶液を収容する第 1 の反応槽及び第 2 の反応槽と、上記第 1 の反応槽から上記第 2 の反応槽へ上記有機酸溶液を送液する送液装置と、上記第 1 の反応槽にオゾンを注入する第 1 のオゾン注入装置と、上記第 2 の反応槽にオゾンを注入する第 2 のオゾン注入装置と、を備え、上記第 1 のオゾン注入装置は、上記第 2 のオゾン注入装置よりも高いオゾン注入速度で上記第 1 の反応槽にオゾンを注入して上記第 1 の反応槽において上記ギ酸を優先的に分解し、上記送液装置は、上記第 1 の反応槽において処理された有機酸溶液を上記第 2 の反応槽に送液し、上記第 2 の反応槽において上記シュウ酸を優先的に分解することを特徴とする有機酸溶液分解装置を提供する。

20

【 0 0 1 3 】

また、本発明の他の態様は、上記目的を達成するために、ギ酸とシュウ酸とを含む有機酸溶液を収容し、一端に上記有機酸溶液の入口を有し、他端に上記有機酸溶液の出口を有する反応槽と、上記反応槽を、上記入口から上記出口に向かって第 1 の反応槽と第 2 の反応槽とに仕切る仕切り板と、上記第 1 の反応槽にオゾンを注入する第 1 のオゾン注入装置と、上記第 2 の反応槽にオゾンを注入する第 2 のオゾン注入装置と、を備え、上記仕切り板は、上記有機酸溶液が上記第 1 の反応槽から上記第 2 の反応槽へ送液可能であるように上記反応槽を仕切り、上記第 1 のオゾン注入装置は、上記第 2 のオゾン注入装置よりも高いオゾン注入速度で上記第 1 の反応槽にオゾンを注入して上記第 1 の反応槽において上記ギ酸を優先的に分解し、上記第 1 の反応槽において処理された有機酸溶液を、上記第 2 の反応槽に送液し、上記第 2 の反応槽において上記シュウ酸を優先的に分解することを特徴とする有機酸溶液分解装置を提供する。

30

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、上記目的を達成するために、ギ酸とシュウ酸とを含む有機酸溶液を、第 1 の反応槽に収容し、上記第 1 の反応槽に、第 1 のオゾン注入装置を用いてオゾンを注入し、上記第 1 の反応槽で処理された有機酸溶液を第 2 の反応槽に送液し、上記第 2 の反応槽に、第 2 のオゾン注入装置を用いてオゾンを注入し、上記第 1 のオゾン注入装置は、上記第 2 のオゾン注入装置よりも高いオゾン注入速度で上記第 1 の反応槽にオゾンを注入して上記第 1 の反応槽において上記ギ酸を優先的に分解し、上記第 2 の反応槽において上記シュウ酸を優先的に分解することを特徴とする有機酸溶液分解方法を提供する。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、オゾンによって比較的分解されやすい（オゾンとの反応速度が高い）ギ酸と、オゾンによって比較的分解されにくい（オゾンとの反応速度が低い）シュウ酸とを含む有機酸溶液を分解する際に、前段において、高い注入速度でオゾンを注入することでギ酸を優先的に分解し、後段において、オゾンの自己分解量を低減するために、低い注入速度でオゾンを注入してシュウ酸を優先的に分解することで、有機酸溶液をオゾン分解する際のオゾンの自己分解量を低減し、オゾンの使用量を低減することができる。この結果、オゾンの利用効率を高めることができる。

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図 1】ギ酸濃度と積算オゾン注入量の関係を示す図である。

【図 2】シュウ酸濃度と積算オゾン注入量の関係を示す図である。

【図 3】余剰オゾン流出速度とオゾン注入速度の関係を示す図である。

【図 4】本発明に係る有機酸溶液分解装置の第 1 の実施例の全体概略構成を模式的に示す図である。

【図 5】本発明に係る有機酸溶液分解装置の第 2 の実施例の全体概略構成を模式的に示す図である。

【図 6】本発明に係る有機酸溶液分解装置の第 3 の実施例の全体概略構成を模式的に示す図である。

10

【図 7】本発明に係る有機酸溶液分解装置の第 4 の実施例の全体概略構成を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

[本発明の基本思想]

有機酸溶液中の有機物とオゾンとの反応速度は、有機物によって異なる。分解対象の有機物の種類によっては、オゾン注入濃度が高すぎると、有機物とオゾンとが反応する前にオゾン同士が反応し、オゾンの自己分解による損失が大きくなる懸念がある。よって、有機酸溶液の分解効率を高めて使用オゾン量を低減するためには、ギ酸及びシュウ酸のそれぞれとオゾンとの反応速度を考慮し、オゾンの自己分解による損失を低減する必要がある。

20

【 0 0 1 8 】

そこで、本発明は、ギ酸及びシュウ酸を含む有機酸溶液において、ギ酸とシュウ酸とでオゾンとの反応速度が異なることに注目し、ギ酸を分解する際のオゾン注入速度及びシュウ酸を分解する際のオゾン注入速度を変えることで、オゾンの自己分解量を低減し、オゾンの利用効率を高めるものである。

【 0 0 1 9 】

以下に、ギ酸及びシュウ酸の分解量とオゾンの注入速度との関係について、予備実験 1 及び 2 に基づいて説明する。

30

【 0 0 2 0 】

< 予備実験 1 >

まず、放射性物質の除染剤を模した有機酸溶液として、ギ酸 208, 000 ppm、シュウ酸 6, 700 ppm 及び鉄 1300 ppm を含む溶液 150 ml を調製し、オゾンによる分解に供した。攪拌しながらオゾンを吹き込み、ギ酸及びシュウ酸を酸化分解した。定期的に有機酸溶液をサンプリングし、ギ酸及びシュウ酸濃度を測定した。ギ酸及びシュウ酸の濃度測定は、イオンクロマトグラフィーにて行った。本実験系では、ギ酸又はシュウ酸の濃度が 10 ppm 未満となったところで分解が完了したとみなした。

【 0 0 2 1 】

図 1 はギ酸濃度と積算オゾン注入量の関係を示す図であり、図 3 はシュウ酸濃度と積算オゾン注入量の関係を示す図である。図 2 及び図 3 とともにオゾン分解の際のオゾン注入速度として 3.1 g/h、7.6 g/h 及び 10.2 g/h の 3 種類を実施した。図 1 に示すように、ギ酸濃度は積算オゾン注入量に依存（オゾン注入量の増加にともなって減少）し、オゾン注入速度の差による大きな違いは見られなかった。なお、ギ酸の分解が完了した時点でのシュウ酸の濃度は、1,000 ppm ~ 3,500 ppm（オゾン注入速度に依存）であった。

40

【 0 0 2 2 】

一方、シュウ酸は、オゾン注入速度が 3.1 g/h のときに、7.6 g/h 及び 10.2 g/h よりも少ないオゾン注入量でシュウ酸の分解が生じた。オゾン注入速度が 3.1 g/h よりも大きい 7.6 g/h 及び 10.2 g/h のときにオゾン注入量が増大したの

50

は、シュウ酸はオゾンとの反応速度がギ酸よりも低く、ギ酸の分解時と同じ注入速度（例えば、 7.6 g/h 及び 10.2 g/h ）でオゾンを注入すると、シュウ酸の分解反応に寄与しない未反応のオゾンが自己分解反応を起こし、シュウ酸の分解効率が低下するためであると考えられる。

【0023】

以上より、ギ酸の分解の際は、分解に要する時間を短縮するために高いオゾン注入速度（ 7.6 g/h 以上）で分解を行い、一方シュウ酸の分解の際には、ギ酸の分解時よりも低いオゾン注入速度（ 3.1 g/h 以下）で分解を行なうと、オゾンの自己分解を抑制し、有機酸溶液の分解を効率よく行うことが可能であることがわかった。

【0024】

オゾン注入速度は、有機酸溶液の濃度によって異なる。よって、ギ酸の分解の際には、上記オゾン注入速度をギ酸の質量で規格化した $0.25 \text{ g/(h} \cdot \text{g - ギ酸)}$ 以上でオゾンを注入することが好適である。一方、シュウ酸の分解の際には、上記オゾン注入速度をシュウ酸の質量で規格化した $20 \text{ g/(h} \cdot \text{g - シュウ酸)}$ 以下でオゾンを注入することが好適である。

【0025】

< 予備実験 2 >

予備実験 1 と同様に、有機酸溶液として、ギ酸 $208,000 \text{ ppm}$ 、シュウ酸 $6,700 \text{ ppm}$ 及び鉄 1300 ppm を含む溶液 150 ml を調製した。該溶液を、オゾン吹き込み口と排ガス回収口を有する容器に投入し、オゾン吹き込み口から 3.1 g/h 、 7.6 g/h 及び 10.2 g/h の 3 種類の速度でオゾンを注入した際の排ガスを回収した。一定時間の間に排出される排ガス中に含まれるオゾンの量を測定し、該オゾン濃度から余剰オゾン（分解反応に寄与しなかった未反応のオゾン）の流出速度（ g/h ）を算出した。排ガス中に含まれるオゾンの量は、排ガスをヨウ化カリウム（ KI ）溶液に通し、 KI 溶液をチオ硫酸ナトリウム（ 0.1 mol ）で滴定することによって算出した。

【0026】

図 3 は、余剰オゾン流出速度とオゾン注入速度の関係を示す図である。図 3 に示すように、オゾン注入速度 7.6 g/h 及び 10.2 g/h のときの余剰オゾン流出速度は、それぞれ 4.2 g/h 及び 5.0 g/h であり、いずれも 3.1 g/h より大きくなった。この結果と上記予備実験 1 の結果を合わせると、前段のオゾン注入速度を 7.6 g/h 以上とすれば、後段でシュウ酸の分解に使用するオゾンは、前段のギ酸の分解の際に生じる余剰オゾンを回収することでまかなえることがわかった。

【0027】

7.6 g/h の注入速度でオゾンを注入した場合には、ギ酸の分解はオゾン注入開始から 8 時間経過後に完了し、シュウ酸の分解はオゾン注入開始から 11 時間経過後に完了した。よって、ギ酸の分解の間（8 時間）は、ギ酸の分解で生じる余剰オゾンでシュウ酸の分解を行うことができ、ギ酸の分解終了後、3 時間の間、シュウ酸の分解のためにオゾンを注入すればよい。この結果、オゾンの使用量を 27% （ $(11 \text{ 時間} - 8 \text{ 時間}) / 11 \text{ 時間} \times 100$ ）削減することができる。

【0028】

以上のことをまとめると、シュウ酸の分解速度はギ酸の分解速度よりも低いので、ギ酸を分解する反応槽（工程）とシュウ酸を分解する反応槽（工程）とを分け、シュウ酸を分解する反応槽においては、ギ酸を分解する反応槽よりも低いオゾン注入速度でオゾンを注入することが、オゾンの自己分解量を低減する上で有効である。また、ギ酸を分解する反応槽におけるオゾン注入速度を 7.6 g/h 以上とすれば、ギ酸の分解に寄与しなかったオゾン（余剰オゾン）を回収することで、シュウ酸の分解を行うことができ、オゾンの利用効率を高めてオゾンの使用量を低減できる。

【0029】

以上の知見に基づいて、本発明では、有機酸溶液をオゾンで分解する際のオゾン使用量を低減可能な有機酸溶液分解装置及び有機酸溶液分解方法を提案する。具体的には、前段

10

20

30

40

50

において分解されやすいギ酸を高いオゾン注入速度により分解し、後段において分解されにくいシュウ酸を低いオゾン注入速度で分解する。

【 0 0 3 0 】

以下、図面を用いて本発明に係る有機酸溶液分解装置及び有機酸溶液分解方法について詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施形態に限定されることは無く、本発明の要旨を変更しない範囲で適宜改良や変更を加えることが可能である。

【 実施例 1 】

【 0 0 3 1 】

図 4 は、本発明に係る有機酸溶液分解装置の第 1 の実施例の全体概略構成を模式的に示す図である。図 4 に示すように、本発明に係る有機酸溶液分解装置 1 0 0 a は、ギ酸とシュウ酸とを含む有機酸溶液を収容する第 1 の反応槽 1 及び第 2 の反応槽 2 と、第 1 の反応槽 1 から第 2 の反応槽 2 へ有機酸溶液を送液する送液装置（ポンプ）3 と、オゾン発生装置 5 から第 1 の反応槽 1 にオゾン 1 1 を注入する第 1 のオゾン注入装置（オゾン吹き込み装置）9 a と、オゾン発生装置 5 から第 2 の反応槽 2 にオゾン 1 1 を注入する第 2 のオゾン注入装置（オゾン吹き込み装置）9 b とを備える。

10

【 0 0 3 2 】

本発明の分解対象物となるギ酸及びシュウ酸を含む有機酸溶液は、例えば放射性物質の除染剤由来のものである。有機酸溶液は、第 1 の反応槽 1 の入口 2 1 から第 1 の反応槽 1 に投入され、第 1 のオゾン注入装置 9 a によって第 1 の反応槽 1 内の有機酸溶液にオゾンが注入される（前段工程）。そして、第 1 の反応槽 1 において処理された有機酸溶液は、ポンプ 3 によって第 2 の反応槽 2 に送液され、第 2 のオゾン注入装置 9 b によって第 2 の反応槽 2 内の有機酸溶液にオゾンが注入される（後段工程）。

20

【 0 0 3 3 】

本発明は、第 1 のオゾン注入装置 9 a のオゾン注入速度を第 2 のオゾン注入装置 9 b のオゾン注入速度よりも高くし、第 1 の反応槽 1 においてギ酸を優先的に分解し、第 2 の反応槽 2 においてシュウ酸を優先的に分解する構成とする。なお、図 1 は、第 1 の反応槽 1 での処理が終わった有機酸溶液が第 2 の反応槽 2 に送液されており、新たな有機酸溶液が第 1 の反応槽に投入されている状態を示している。以下、図 5 及び図 6 においても同様である。

【 0 0 3 4 】

上述したように、第 1 のオゾン注入装置のオゾン注入速度は、 $0.25 \text{ g} / (\text{h} \cdot \text{g} - \text{ギ酸})$ 以上とし、第 2 のオゾン注入装置のオゾン注入速度は、 $20 \text{ g} / (\text{h} \cdot \text{g} - \text{シュウ酸})$ 以下とすることが好ましい。オゾン注入速度を上記値にすることで、第 1 の反応槽 1 において、有機酸溶液中のギ酸を優先的に分解し、第 2 の反応槽 2 において、有機酸溶液中のシュウ酸を優先的に分解することができるためである。

30

【 0 0 3 5 】

第 1 の反応槽 1 には、有機物濃度センサ 4 を設けていてもよい。第 1 の反応槽 1 において、有機酸溶液中のギ酸の大部分が分解されたところで、有機酸溶液を第 2 の反応槽 2 に移動する。このとき、上述したとおりギ酸とオゾンの反応に比べてシュウ酸とオゾンの反応は著しく遅いことから、第 1 の反応槽 1 で分解された有機酸の大部分はギ酸である。よって、例えば有機物濃度センサ 4 によって第 1 の反応槽 1 での有機酸濃度を随時測定し、第 1 の反応槽 1 での処理の前後の濃度差をギ酸減少量と見なすことで、有機酸溶液を第 1 の反応槽 1 から第 2 の反応槽 2 に移動するタイミングをより適切に決定することが出来る。なお、有機酸濃度の測定は、センサ以外にも紫外線吸収スペクトル、赤外線吸収スペクトル、指示薬による呈色等を利用した分析で行なっても良い。

40

【 0 0 3 6 】

また、第 2 の反応槽 2 に有機物濃度センサを設け、第 2 の反応槽 2 における処理の終了を判断するために用いてもよい。

【 0 0 3 7 】

さらに、有機酸溶液へのオゾンの吸収を促進又はオゾンと有機酸溶液との反応を促進す

50

る薬剤の添加を行う薬剤添加装置 7 を備えていてもよい。吸収を促進する薬剤としては、酸が挙げられる。酸は、有機酸溶液へのオゾンの溶解度を増加させる効果を有する。また、反応を促進する薬剤としては、塩基及び過酸化水素水が挙げられる。塩基は、有機酸溶液の分解の開始反応を促進し、また過酸化水素水は、OH ラジカルの生成に寄与し、有機酸溶液の分解反応を促進する。また、上記酸及び塩基を有機酸溶液中に安定に供給するための緩衝剤を薬剤として添加してもよい。

【0038】

さらに、第 1 の反応槽 1 は攪拌装置 8 a を、第 2 の反応槽 2 は攪拌装置 8 b を備えていてもよい。攪拌装置によって反応槽内を攪拌することで、オゾンの有機酸溶液への吸収を促進することができる。

10

【0039】

なお、図示しないが、ポンプ 3、第 1 のオゾン注入装置 9 a、第 2 のオゾン注入装置 9 b、攪拌装置 8 a、攪拌装置 8 b、オゾン発生装置 5 及び薬剤添加装置 7 を制御する制御装置を備えていてもよい。

【0040】

また、図 4 に示すように、排ガス処理装置 10 を更に備えていてもよい。排ガス処理装置 10 は、有機酸溶液に吸収されずに流出したオゾン及び有機酸溶液分解に伴い発生した二酸化炭素 (CO_2) 等の排ガスを回収し、処理する。

【0041】

第 2 の反応槽 2 において、シュウ酸が分解され目的の濃度まで減少したところで処理後の溶液 22 として第 2 の反応槽 2 に設けられた出口 15 から外部へ溶液を回収する。

20

【実施例 2】

【0042】

図 5 は、本発明に係る有機酸溶液分解装置の第 2 の実施例の全体概略構成を模式的に示す図である。図 4 と同様の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略する。本実施例の有機酸溶液分解装置 100 b は、実施例 1 の第 2 のオゾン注入装置 9 b を、オゾン回収装置 12 として、第 1 の反応槽 1 で回収した余剰オゾンを第 2 の反応槽 2 に注入する構成とした。すなわち、第 2 の反応槽 2 では、第 1 の反応槽 1 から流出し、オゾン回収装置 6 によって回収された余剰オゾン 12 を、第 2 のオゾン注入装置 9 b によって第 2 の反応槽 2 内の有機酸溶液に吹き込み、シュウ酸を分解する。

30

【0043】

上述した第 2 の予備実験で説明したとおり、第 1 の反応槽 1 に注入するオゾン注入速度を 7.6 g/h 以上とすれば、第 2 の反応槽 2 のシュウ酸の分解に使用するオゾンは、第 1 の反応槽 1 におけるギ酸の分解の際に生じる余剰オゾンでまかなうことができる。

【0044】

上記構成とすることで、さらにオゾンの使用量を低減し、オゾンの利用効率を高めることができる。

【実施例 3】

【0045】

図 6 は、本発明に係る有機酸溶液分解装置の第 3 の実施例の全体概略構成を模式的に示す図である。図 5 と同様の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略する。本実施例の有機酸溶液分解装置 100 c は、実施例 2 の第 2 の反応槽 2 を 2 つの槽 2 a 及び 2 b に分けたことに特徴がある。

40

【0046】

図 6 に示す有機酸溶液分解装置 100 c では、ポンプ 3 は、第 1 の反応槽 1 においてギ酸が分解された有機酸溶液を、第 2 の反応槽 2 a 及び 2 b のそれぞれに送液する。第 1 の反応槽 1 から流出した余剰オゾンは、オゾン回収装置 6 によって回収され、第 2 の反応槽 2 a 及び 2 b のそれぞれに注入される。これによって、第 2 の反応槽 2 a 及び 2 b への余剰オゾンの注入速度を自然に下げることができ、オゾンの自己分解量を簡単に低減することができる。また、2 つの第 2 の反応槽の処理を同時に行うことができるので、処理効率

50

を向上することができる。

【 0 0 4 7 】

第 1 の反応槽 1 の余剰オゾンを経第 2 の反応槽 2 に注入する際に、オゾン注入速度を下げる方法としては、第 2 の反応槽を 2 つに分けることの他に、第 1 の反応槽 1 の余剰オゾンに外部から空気を混入して第 2 の反応槽 2 に供給することも考えられるが、上記したように第 2 のオゾン注入装置を 2 つに分岐する方が、空気混入量の制御が必要無い分簡単に実施することができる。

【 0 0 4 8 】

なお、図 6 の構成では、第 2 の反応槽 2 を 2 つに分けたが、3 槽以上としても良い。

【実施例 4】

10

【 0 0 4 9 】

図 7 は、本発明に係る有機酸溶液分解装置の第 4 の実施例の全体概略構成を模式的に示す図である。図 1 と同様の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略する。本実施例の有機酸溶液分解装置 1 0 0 d は、実施例 1 の第 1 の反応槽及び第 2 の反応槽を 1 つの反応槽 3 1 内に設け、前段と後段とを連続的に行うことができるようにしたことに特徴がある。

【 0 0 5 0 】

反応槽 3 1 は、仕切り板 3 8 によって、ギ酸を分解する第 1 の反応槽 4 4 及びシュウ酸を分解する第 2 の反応槽 4 5 とに分けられる。有機酸溶液が前記第 1 の反応槽 4 4 から前記第 2 の反応槽 4 5 へ送液可能であるように、仕切り板 3 8 は、有機酸溶液の流路を確保しつつ反応槽 3 1 を仕切る。

20

【 0 0 5 1 】

第 1 の反応槽 4 4 及び第 2 の反応槽 4 5 は、それぞれ仕切り板 3 8 によってさらに複数の反応槽に分けられていてもよい。本実施例では、第 1 の反応槽は仕切り板 3 8 によって 3 つの反応槽に分けられている。

【 0 0 5 2 】

反応槽 3 1 の入口 1 4 から反応槽 3 1 内に有機酸溶液 2 1 を投入し、オゾン発生装置 5 に接続された第 1 のオゾン注入装置 3 9 a 及び第 2 のオゾン注入装置 3 9 b からオゾンを吹き込むことで、有機酸の分解を行なった後、処理後の溶液 2 2 を出口 1 5 から外部へ回収する。

30

【 0 0 5 3 】

反応槽 3 1 の入口近辺では、ギ酸の分解が主となることから、オゾン注入量を高めるために、第 1 のオゾン注入装置 3 9 a を高頻度で設置することが好ましい。一方、反応槽 3 1 の出口近辺では、シュウ酸の分解が主となることから、オゾン注入量が低くても良いため、第 2 のオゾン注入装置 3 9 b を低頻度で設置することが好ましい。

【 0 0 5 4 】

有機酸溶液に吸収されなかった余剰オゾン 1 2 は、オゾン回収装置 3 6 によって回収される。回収された余剰オゾン 1 2 は、再び第 1 のオゾン注入装置 3 9 a 及び第 2 のオゾン注入装置 3 9 b に送られ、オゾン発生装置 5 によって生成されたオゾンと任意の割合で混合される。これによって、反応槽 3 1 の出口近辺の有機酸溶液の分解に、余剰オゾン 1 2 を再利用することができる。

40

【 0 0 5 5 】

上記構成によれば、1 つの反応槽 1 を仕切り板で複数の反応槽に分けることで、ギ酸及びシュウ酸の分解を連続的に行うことができる。このため、分解対象となる有機酸溶液を別の反応槽に送液する装置及び工程が不要となるので、有機酸溶液の分解処理をより効率的に行うことができる。

【 0 0 5 6 】

以上、本発明によれば、オゾンによって比較的分解されやすいギ酸と、オゾンによって比較的分解されにくいシュウ酸とを含む有機酸溶液を分解する際に、前段において、高い注入速度でオゾンを注入することでギ酸を優先的に分解し、後段において、オゾンの自己

50

分解量を低減するために、低い注入速度でオゾン进行注入してシュウ酸を優先的分解することで、有機酸溶液をオゾン分解する際のオゾンの自己分解量を低減し、オゾンの使用量を低減することができ、この結果、オゾンの利用効率を高めることができる有機酸溶液分解装置及び有機酸溶液分解方法を提供することができることが示された。

【 0 0 5 7 】

なお、本発明は上記した実施例に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、上記実施例は本発明を分かりやすく説明する為に詳細に説明したものであり、必ずしも説明したすべての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。また、各実施例の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

10

【 符号の説明 】

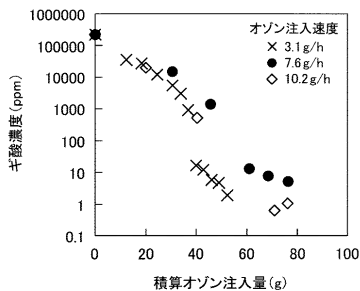
【 0 0 5 8 】

1, 4 4 ... 第1の反応槽、2, 4 5 ... 第2の反応槽、2 a, 2 b ... 第2の反応槽、3 ... 送液装置（ポンプ）、4 ... 有機物濃度センサ、5 ... オゾン発生装置、6 ... オゾン回収装置、7 ... 薬剤添加装置、8 a, 8 b ... 攪拌装置、9 a, 3 9 a ... 第1のオゾン注入装置（オゾン吹き込み装置）、9 b, 3 9 b ... 第2のオゾン注入装置（オゾン吹き込み装置）、1 0 ... 廃ガス処理装置、1 1 ... オゾン、1 2 ... 余剰オゾン、1 3 ... 廃ガス、1 4 ... 有機酸溶液の入口、1 5 ... 有機酸溶液の出口、2 1 ... 有機酸溶液、2 2 ... 処理後の溶液、2 3 ... 薬剤、3 1 ... 反応槽、3 6 ... オゾン回収装置、3 8 ... 仕切り板、1 0 0 a, 1 0 0 b, 1 0 0 c, 1 0 0 d ... 有機酸溶液分解装置。

20

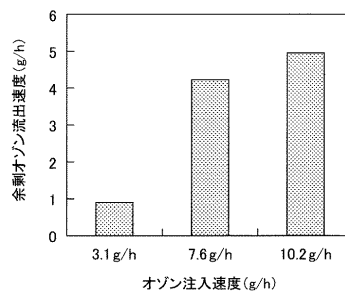
【 図 1 】

図 1



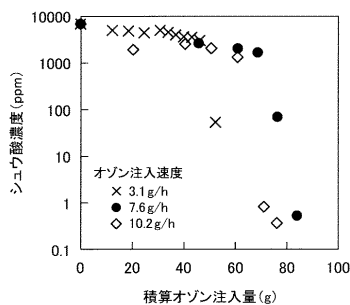
【 図 3 】

図 3



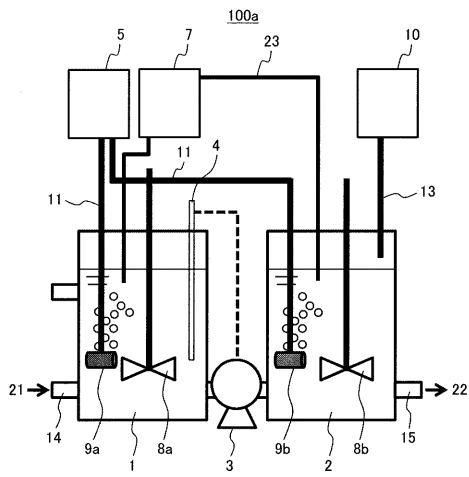
【 図 2 】

図 2



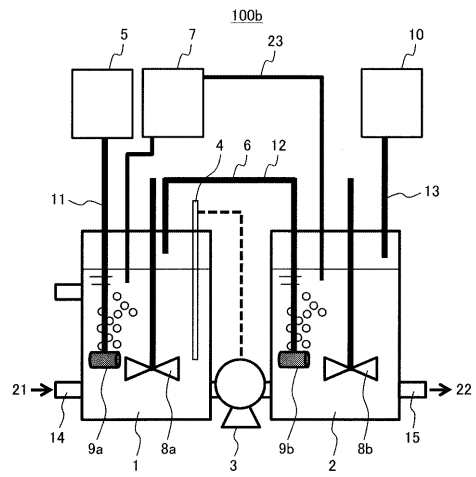
【図 4】

図 4



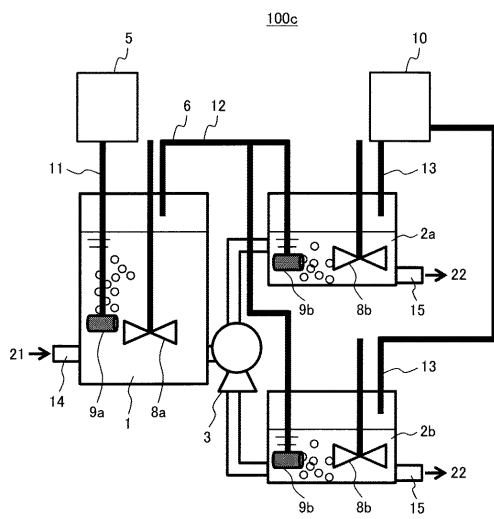
【図 5】

図 5



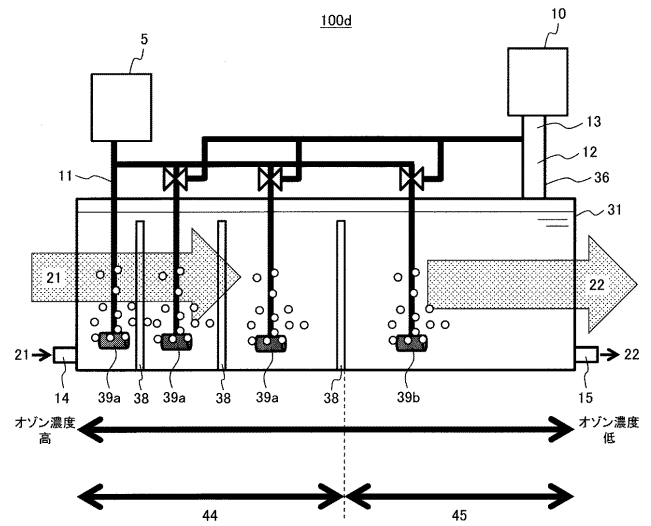
【図 6】

図 6



【図 7】

図 7



フロントページの続き

- (72)発明者 雪田 篤
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 日立GEニュークリア・エナジー株式会社内
- (72)発明者 住谷 貴子
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 日立GEニュークリア・エナジー株式会社内
- (72)発明者 野下 健司
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内