(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7247343号
(P7247343)

(45)発行日　令和5年3月28日(2023.3.28)

(24)登録日　令和5年3月17日(2023.3.17)

(51)国際特許分類

		FI		
G21F 9/30 (2006.01)		G21F	9/30	571G
G21F 9/06 (2006.01)		G21F	9/06	G
G21F 9/08 (2006.01)		G21F	9/06	551A
		G21F	9/06	561
		G21F	9/08	

請求項の数　15　（全14頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-533460(P2021-533460)
(86)(22)出願日　令和1年11月28日(2019.11.28)
(65)公表番号　特表2022-512236(P2022-512236A)
(43)公表日　令和4年2月2日(2022.2.2)
(86)国際出願番号　PCT/EP2019/082826
(87)国際公開番号　WO2020/120143
(87)国際公開日　令和2年6月18日(2020.6.18)
審査請求日　令和4年5月11日(2022.5.11)
(31)優先権主張番号　102018131902.9
(32)優先日　平成30年12月12日(2018.12.12)
(33)優先権主張国・地域又は機関
ドイツ(DE)

(73)特許権者　518150493
フラマトム ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
ドイツ連邦共和国 ９１０５２ エアランゲン パウル－ゴッセン－シュトラーセ １００
(74)代理人　100145403
弁理士　山尾 憲人
(74)代理人　100132263
弁理士　江間 晴彦
(72)発明者　ゲルト・ザイベルト
ドイツ９１０５２エアランゲン、パウル－ゴッセン－シュトラーセ１００番、フラマトム・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　イオン交換樹脂のコンディショニング方法およびそれを実行するための装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

使用済イオン交換樹脂を水と混合して反応混合物を形成する工程、

該反応混合物のｐＨを１．０～３．５、好ましくは２．０～３．０の範囲に設定および監視する工程、

酸化剤、好ましくは過酸化水素水溶液を該反応混合物に添加し、該反応混合物の温度を９０℃以下、好ましくは８５℃以下に維持して、使用済イオン交換樹脂と酸化剤とを互いに反応させて、使用済イオン交換樹脂の有機反応生成物を含む反応水溶液を形成する工程；および

該反応水溶液中の有機反応生成物を、ホウ素ドープダイヤモンド電極（４０）を用いて電気化学的に酸化する工程を含み、

二酸化炭素を発生させ、ＴＯＣ（全有機炭素）値が５０ｐｐｍ未満の炭素欠乏性反応水溶液を得る、原子力施設からの使用済みイオン交換樹脂をコンディショニングする方法。

【請求項２】

前記イオン交換樹脂が有機錯化剤を含有する、請求項１記載の方法。

【請求項３】

前記反応混合物が、水と使用済みイオン交換樹脂を、３：１～１．５：１、好ましくは２．５：１～２：１、特に好ましくは２：１の体積比で含む、請求項１または２記載の方法。

【請求項４】

前記反応混合物の温度が、６０℃～９０℃、好ましくは７０℃～８５℃、特に好ましくは７０℃～８０℃の範囲に維持される、請求項１～３のいずれか１項記載の方法。
【請求項５】
前記反応混合物のｐＨが、鉱酸、好ましくは硫酸または硝酸、或いは塩基、好ましくはアルカリ水酸化物またはアルカリ土類水酸化物の添加によって、設定および制御される、請求項１～４のいずれか１項記載の方法。
【請求項６】
前記酸化剤が、３０～３５重量％の濃度の過酸化水素の水溶液である、請求項１～５のいずれか１項記載の方法。
【請求項７】
前記過酸化水素が、反応混合物中の過酸化水素濃度が少なくとも２０,０００ｐｐｍになるように、反応混合物に添加される、請求項１～６のいずれか１項記載の方法。
【請求項８】
前記反応混合物に消泡剤を添加しない、請求項１～７のいずれか１項記載の方法。
【請求項９】
前記反応水溶液がクリアで透明な溶液になった時点で、酸化剤の添加を終了し、電気化学的酸化を開始する、請求項１～８のいずれか１項記載の方法。
【請求項１０】
前記電気化学的酸化が、５Ｖ以下の電圧で行われる、請求項１～９のいずれか１項記載の方法。
【請求項１１】
前記電気化学的酸化の前に、反応混合物および／または反応水溶液からの水を、真空蒸留によって反応容器から除去する、請求項１～１０のいずれか１項記載の方法。
【請求項１２】
前記真空蒸留によって除去された水を逆浸透膜によって精製して揮発性有機物質を含み、揮発性有機物質を反応混合物および／または反応水溶液に戻す、請求項１１記載の方法。
【請求項１３】
使用済みイオン交換樹脂および水を収容するための反応容器（１０）と、
該反応容器（１０）に接続された酸化剤供給装置（２２）と、
該反応容器（１０）に接続されたスプレーカラム（２６）および凝縮器（２８）を含む真空蒸留ユニット（２４）と、
反応容器（１０）内に配置されるか、または反応容器（１０）に接続される、電気化学的酸化ユニット（３６）
を含み、
電気化学的酸化ユニット（３６）は、ホウ素ドープダイヤモンド電極を有する、使用済みイオン交換樹脂をコンディショニングするための装置。
【請求項１４】
前記凝縮器（２８）が逆浸透ユニット（３４）に接続されている、請求項１３記載の設備。
【請求項１５】
前記電気化学酸化ユニット（３６）が、反応器（３８）およびホウ素ドープダイヤモンド電極（４０）を含み、該反応器（３８）が反応容器（１０）に接続され、該ホウ素ドープダイヤモンド電極（４０）が反応器（３８）内に配置されている、請求項１３または１４記載の設備。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、原子力施設から排出される使用済みイオン交換樹脂のコンディショニング方法および使用済みイオン交換樹脂のコンディショニング装置に関する。
【背景技術】

【０００２】
イオン交換樹脂は、通常、粗い球状粒子として存在し、例えば、原子力施設の運転中に、一次系の冷却水、すなわち水を浄化するために使用される。この浄化の目的は、一次回路構成要素の表面上の望ましくない堆積物を回避し、腐食を回避し、施設の一次回路内での汚染の形成を低減することである。この浄化の際には、酸性陽イオン交換器と塩基性陰イオン交換器の両方が使用され、前者は金属カチオンを保持し、後者は金属錯体などのアニオン性化合物を保持する。また、使用済イオン交換樹脂には、錯化剤などの他の有機物質が存在していてもよい。
【０００３】
金属の一部は放射性核種であるため、使用済みまたは充填されたイオン交換樹脂は放射性廃棄物となり、中間貯蔵または永久貯蔵に入れなければならない。また、放射性物質で汚染されたイオン交換樹脂は、原子力施設の除染、例えば一次回路除染の際にも発生する。このようなプロセスでは、一次回路部品の表面に存在する金属酸化物層は、除染溶液によって除去され、除染中または除染後に上記溶液をイオン交換器の上を通過させ、活性またはそこに含まれる金属カチオンが除去される。
【０００４】
永久保存や中間保存のためには、酸基または塩基性基を有する有機樹脂を主成分とする汚染されたイオン交換体をコンディショニングしなければならない。コンディショニングは、一般に、放射性廃棄物を貯蔵可能な形態に変換することを含む。
【０００５】
一般的には、イオン交換樹脂は乾燥され、永久保存のために、例えばコンクリート中に埋めることによって、固体マトリックスに埋め込まれる。しかし、これにより大量の固体マトリックスを必要とし、通常はイオン交換樹脂の６倍以上の体積を必要とし、大量の廃棄物が発生し、中間貯蔵や永久貯蔵のためのコストが高くなる。
【０００６】
そこで、廃棄物量を減らすために、イオン交換樹脂に酸化処理を施すことが可能である。非特許文献１には、有機放射性廃棄物の湿式酸化のための現行の工業規格が記載されている。大規模用途のための上記技術によれば、イオン交換樹脂の分解は、水の沸騰温度と大気圧、すなわち約１００℃で行われる。主に５０％の酸化剤としての過酸化水素、約２００ｐｐｍまたは０．２モル／Ｌの触媒量のＦｅ(II)やＣｕ(II)などの金属イオン、および分解中に継続的に添加しなければならない消泡剤が分解に使用される。全分解期間中、酸化剤によって導入された水量を蒸留して除去しなければならない。酸化剤の添加は、１時間あたり約３５ｋｇの最大投与速度まで直線的に増加させる。ｐＨは３．４～４に維持される。この方法では、約５０,０００ｐｐｍのＴＯＣ（全有機炭素）値に対応する、有機材料の約９５％を破壊することができる。この技術の技術的問題または増大したリスクは、５０％過酸化水素の取り扱い、放射性蒸留液および上記蒸留液中の有機物質の形での放射性二次廃棄物の発生、泡の形成および消泡剤の連続的な投与、酸化剤の遅いおよび限定された投与速度、不十分なＴＯＣ分解（＜９９％）、および不十分な反応制御のリスクである。
【０００７】
特許文献１には、放射能汚染されたイオン交換樹脂を水と混合し、水に添加された酸化剤により、少なくとも部分的に水溶性断片に分解することにより、放射能汚染されたイオン交換樹脂をコンディショニングする方法が開示されている。このようにして形成された水溶液は、水を蒸発させて濃縮した後、必要に応じて結合剤を添加して固化させる。このため、放射性廃棄物の処分や保管にかかるコストは許容できるものではない。
【０００８】
有機樹脂の形をした不溶性有機材料、または原子力施設からの放射性廃棄物や実験室や医療施設での動物や植物の組織を処理した廃棄物などの汚染物質を含む生物学的物質を帯水層容器に導入する方法が、特許文献２から知られている。水が撹拌されている間に、有機材料や汚染物質は紫外線とオゾンに暴露される。オゾンは有機樹脂や生体材料を酸化さ

せ、酸化の過程で主に水と二酸化炭素に分解する。紫外線やオゾンで所定時間処理すると、樹脂や生体材料は実質的に残らなくなる。汚染物質は、沈殿物として残留水中に、または溶液中に存在していてもよいし、気体として放出されてもよい。従って、汚染物質は、廃棄またはさらなる処理のために、任意の方法で水から分離することができる。本明細書中に記載の方法は、光触媒湿式酸化法である。水溶液の後処理は行われておらず、放射性廃棄物のＴＯＣ含有量に関する情報も与えられていない。

【０００９】

別の解決策として、イオン交換樹脂を酸化剤で完全に酸化する方法がある。特許文献３には、イオン交換樹脂を、過酸化水素を含む硫酸鉄（II）の溶液中で、高温で分解する方法が示されている。その後、溶液中に残った金属イオンを金属塩として沈殿させることにより、完全に無機化させることができる。本方法は、特に以下の工程：

硫酸鉄の溶液にイオン交換樹脂を添加し、撹拌しながら溶液を９０℃以上かつ溶液の沸点以下の温度に加熱する工程；

この溶液に過酸化水素水溶液を添加し、得られた硫酸または水酸化バリウムとの混合物のｐＨを湿式酸化に適したｐＨ範囲に設定する工程；

湿式酸化が終了した後、水酸化バリウムを溶液に添加して、溶液のｐＨを上昇させ、溶液中の硫酸塩により硫酸バリウムを生成させる工程（これにより、同時に、アンモニウムイオンを水酸化アンモニウムまたはアンモニアガスとして溶液から放出させる。）；および

硫酸バリウムスラリーに固化剤を添加して、均質に混合し、次いで混合物を固化するまで放置する工程；

を含む。

【００１０】

この方法は溶液の沸点付近で行われるため、分解反応中に大量の発泡が起こり、工業的な応用に支障をきたす、および／またはかなりの量の消泡剤の添加を必要とする。また、この方法は実験室規模でしか使用できず、工業規模では使用できない。更に、例えば化学的除染からの、高充填イオン交換樹脂では、酸化に使用される過酸化水素が触媒的に分解するため、十分なＴＯＣの還元が達成されない。金属錯体もこの方法では確実に分解することができない。

【００１１】

放射性廃棄物の湿式化学コンディショニングの技術的背景としては、以下のような文献が考えられます。例えば、特許文献４には、酸化分解反応の中間生成物が凝縮液中に移動するのを防ぎ、凝縮液を後処理することなく再利用または放出する方法が記載されている。この方法は、放射性有機廃棄物を水性媒体中で鉄イオンおよび／または銅イオンの存在下で過酸化水素と反応させ、有機廃棄物を酸化的に分解することからなる。このために、蒸気と低分子量有機酸、アミン、アンモニア、シアノ化合物および炭化水素の少なくとも一つを含む中間生成物の混合物を酸化反応タンクから取り出し、加熱する。次いで、この混合物を、酸化触媒を備えた燃焼装置に渡す。燃焼装置内では、中間生成物の二次酸化分解のために酸素が供給される。燃焼装置で得られた排ガスを凝縮器で冷却し、無害で無臭の排ガスと炭素質物質を含まない凝縮液を得る。

【００１２】

特許文献５は、放射性有機廃棄物の酸化分解に用いることができる放射性有機廃棄物の処分方法および処分施設に関するものである。反応タンク内の過酸化水素による放射性有機廃棄物の酸化分解の反応速度が反応期間の途中から低下すると、放射性有機廃棄物の酸化分解に伴って発生する二酸化炭素等の排気ガスの量も減少する。排気ガス検知器と蒸気検知器は、排気ガスの発生量と蒸気の発生量を監視し、排気ガスの発生量や蒸気の発生量の減少を検知すると制御装置に信号を送る。制御装置は、反応タンクに新しい触媒を供給する。

【００１３】

非特許文献２には、原子力発電所の使用済み放射性イオン交換樹脂を効果的に分解して

無機化するために開発されたＦｅｎｔｏｎ酸化法およびＦｅｎｔｏｎ類似酸化法について述べている。この文献では、化学的酸素要求量(ＣＯＤ)の除去と廃棄物の減量化を目的としたフェントン様プロセスによる使用済カチオン性樹脂の分解について研究している。特に、初期ｐＨ、Cu^{2+}濃度およびH_2O_2添加量が樹脂分解に及ぼす影響を研究している。その結果、反応液の初期ｐＨが低いほどＣＯＤ堆積速度（ＣＯＤ ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ ｒａｔｅ）が高くなることがわかった。また、Cu^{2+}濃度とH_2O_2の添加量が増加すると，樹脂のＣＯＤ除去速度は最初に増加したが、その後減少した。０．２ＭのCu^{2+}と３５ｍＬの３０％のH_2O_2を有する反応液を用いて、ｐＨ０．７５、温度９５℃で、樹脂の分解効率（ＣＯＤ分解速度に対する）および重量減少率は、それぞれ９９％、３９％であった。

【００１４】

非特許文献３には、光Ｆｅｎｔｏｎ法（ｐｈｏｔｏ Ｆｅｎｔｏｎ ｐｒｏｃｅｓｓ）による使用済みイオン交換樹脂の湿式酸化が記載されている。光Ｆｅｎｔｏｎ法は室温で行われたもので、９０～９５℃のＦｅｎｔｏｎ酸化条件下での化学的な湿式酸化では７０～２００％の過酸化水素の過剰量を必要とするのに対し、化学量論量の過酸化水素のみを必要とすると言われている。

【００１５】

特許文献６には、対極としてのアノード（Ａ）およびカソード（Ｃ）としてダイヤモンド電極を用いた電気化学的処理により、原子力施設の廃水中の窒素含有化合物を酸化的に分解する方法が開示されている。窒素含有化合物の破壊と全窒素量の低減は、第一段階でアノード（Ａ）に第１の電流密度を設定して窒素含有化合物を酸化させた後、第１の電流密度よりも低い第２の電流密度を設定することにより、分子状窒素の放出により溶存全窒素量を低減させることで同時に達成されている。また、廃水の処理にダイヤモンド電極を用いて全有機炭素（ＴＯＣ）含有量を低減させることも指摘されている。しかし、原子力施設から排出される使用済みイオン交換樹脂の処理については、同文献では取り上げられていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１６】

【文献】欧州特許第２２２４８１３４号明細書

米国特許第４,４３７,９９９号明細書

独国特許第６０２００４００３４６４（Ｔ２）号明細書

特開２０００－０６５９８６号公報

特開２００３－０５７３９５号公報

独国特許第１０２０１４００２４５０（Ａ１）号明細書

【００１７】

【文献】Ｒ．Ｇ．ＣｈａｒｍａｎおよびＭ．Ａ．Ｔｗｉｓｓｅｌｌの「Ｗｅｔ Ｏｘｉｄａｔｉｏｎ ｍｏｂｉｌｅ ｐｉｌｏｔ ｐｌａｎｔ ｄｅｍｏｎｓｔｒａｔｉｏｎ ｏｎ ｏｒｇａｎｉｃ ｒａｄｉｏａｃｔｉｖｅ ｗａｓｔｅｓ」、Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ｃｏｍｍｉｓｓｉｏｎ ＥＵＲ １９０６４、１９９９年

Ｌ．Ｊ．Ｘｕらの「Ｔｒｅａｔｍｅｎｔ ｏｆ ｓｐｅｎｔ ｒａｄｉｏａｃｔｉｖｅ ｃａｔｉｏｎｉｃ ｅｘｃｈａｎｇｅ ｒｅｓｉｎｓ ｕｓｅｄ ｉｎ ｎｕｃｌｅａｒ ｐｏｗｅｒ ｐｌａｎｔｓ ｂｙ Ｆｅｎｔｏｎ-ｌｉｋｅ ｏｘｉｄａｔｉｏｎ ｐｒｏｃｅｓｓ」、Ｅ-Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｍａｉｎｔｅｎａｎｃｅ、ｖｏｌ．９-２（２０１７）１４５－１５１

Ｃ．Ｓｒｉｎｉｖａｓらの「Ｍａｎａｇｅｍｅｎｔ ｏｆ Ｓｐｅｎｔ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｉｏｎ-Ｅｘｃｈａｎｇｅ Ｒｅｓｉｎｓ ｂｙ ｐｈｏｔｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｏｘｉｄａｔｉｏｎ」、ＷＭ'０３ ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ、２３－２７、２００３年2月、Ｔｕｃｓｏｎ、Ａｒｉｚｏｎａ（米国）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【００１８】
本発明の目的は、使用済みイオン交換樹脂を工業的規模でコンディショニングする方法であって、より費用対効果が高く、より良好な制御が可能な方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１９】
本発明によれば、上記目的は、以下の工程：
使用済イオン交換樹脂を水と混合して反応混合物を形成する工程、
該反応混合物のｐＨを１．０～３．５、好ましくは２．０～３．０の範囲に設定および監視する工程、
酸化剤、好ましくは過酸化水素水溶液を該反応混合物に添加し、該反応混合物の温度を９０℃以下、好ましくは８５℃以下に維持して、使用済イオン交換樹脂と酸化剤を反応させて、使用済イオン交換樹脂の有機反応生成物を含む反応水溶液を形成する工程；および
該反応水溶液中の有機反応生成物を電気化学的に酸化する工程を含み、
二酸化炭素を発生させ、ＴＯＣ（全有機炭素）値が５０ｐｐｍ未満の炭素欠乏性反応水溶液（ｃａｒｂｏｎ‐ｄｅｐｌｅｔｅｄ ａｑｕｅｏｕｓ ｒｅａｃｔｉｏｎ ｓｏｌｕｔｉｏｎ）を得る、原子力施設からの使用済みイオン交換樹脂をコンディショニングする方法によって達成される。
【００２０】
湿式化学酸化工程でイオン交換樹脂を酸化剤と反応させ、得られた反応生成物を第２の工程で電気化学的に酸化するという複数の連続した酸化工程を用いることで、イオン交換樹脂を工業規模でほぼ完全に反応させ、最終的に溶液中の全有機炭素量を示すＴＯＣ値が５０ｐｐｍ以下の反応水溶液を得ることができる。
【発明の効果】
【００２１】
このようにイオン交換樹脂を完全に無機化することは、放射性廃棄物の体積を減少させ、有機錯化剤や金属錯体を破壊し、永久保存用のほとんど炭素を含まない放射性廃棄物を得ることができる優れた方法である。また、第１の酸化工程は、９０℃以下、好ましくは８５℃以下の低温で行われる。溶媒として水を用いるため、このような低温でも反応混合物が沸騰することがなく、有機イオン交換樹脂と過酸化水素との発熱反応時にも泡の発生を大幅に抑制することができる。これにより、制御された工程管理が可能となり、消泡剤の使用量を大幅に削減、または完全に不要にすることができる。また、二次廃棄物の発生量を低減することができる。
【００２２】
制御された反応管理により、プロセスの中断のリスクが低減されるので、より少ない中断で本方法を実施することができ、従って、より経済的である。
【００２３】
更に、反応温度が低いことは、酸化剤、特に過酸化水素の水溶液がより少ない自己分解を示すことを意味する。従って、イオン交換樹脂を完全に分解するために必要な酸化剤の量が少なくて済む。
【００２４】
多段酸化法を使用することにより、酸化手順の２つの部分的な工程をプロセス内で分離することができ、従って、使用済みイオン交換樹脂のコンディショニングのための対応する設備のより高い容量の利用を可能にすることができる。
【００２５】
また、イオン交換樹脂は、有機錯化剤、例えば、イオン交換樹脂に結合した金属錯体の形態で、遊離形態で、またはイオン交換樹脂に結合した金属錯体の形態で、更に有機物質を含有することができる。特に、有機錯化剤は、コンクリートなどの固定化廃棄物中の放射性物質のキレート剤として機能することができ、従って、その移動性を高めることができる。また、いくつかの有機物質のクラスは、コンクリートの強度に悪影響を及ぼすこと

がある。これは、固化した廃棄物の長期的な安定性を低下させ、それにより、中間貯蔵および／または永久貯蔵における地下水汚染の危険性を増大させる。従って、本発明に従った方法は、好ましくは、更に有機化合物、特に有機錯化剤を含む使用済みイオン交換樹脂をコンディショニングするように設計されている。

【００２６】

湿式化学酸化のための反応混合物は、水と使用済みイオン交換樹脂とを、３：１～１．５：１、好ましくは２．５：１～２：１、特に好ましくは約２：１の体積比で含むことができる。水／イオン交換樹脂の体積比が高いものも使用できるので、湿式化学酸化の前に多量の余分な水を除去することなく、イオン交換樹脂を水と共に先に反応容器に移しておくことができる。体積比が低すぎると発泡が多くなり、分解反応の制御が難しくなり、高すぎるとバッチサイズが小さくなる。

【００２７】

好ましくは、反応混合物の温度は、６０℃～９０℃、好ましくは７０℃～８５℃、特に好ましくは７０℃～８０℃の範囲に維持される。このように、一方では、高速反応コースのための十分に高い温度を利用することができ、他方では、泡の形成を防止することができる。同時に、低温は酸化剤の自己酸化を制限し、特に酸化剤として過酸化水素の水溶液を用いる場合には、酸化剤の過剰量を少なくすることができる。

【００２８】

分解反応は非常に発熱性が高いので、反応容器は、反応混合物の温度を安定に維持するために、必要に応じて反応混合物を加熱または冷却することを可能にする加熱冷却回路に結合することができる。制御された反応管理において、所望の温度はまた、少なくとも酸化反応の開始時には、反応熱によって排他的に設定することができる。

【００２９】

反応混合物のｐＨは、鉱酸、好ましくは硫酸または硝酸、または塩基、好ましくは例えば苛性ソーダの形態などのアルカリ水酸化物、またはアルカリ土類水酸化物を添加することによって設定され、制御されてもよい。これにより、反応混合物のｐＨを１．０～３．５、好ましくは２．０～３．０の範囲に設定し、連続的に再コンディショニングすることができる。反応混合物のｐＨが３．５を超えると、反応混合物に溶解した鉄塩や任意に添加した触媒が沈殿するおそれがある。１．０～２．０未満のｐＨでは、反応速度が著しく低下するため、経済的にこの方法を実施することができない。

【００３０】

酸化剤としては、３０～３５重量％の濃度の過酸化水素水溶液を用いることができる。過酸化水素との反応は発熱性が高いため、反応熱により所望の反応温度に先に到達し、維持することができる。同時に、反応の開始時に４０重量％を超える過酸化水素を含むより高い濃度の溶液を使用しないことは、その後の反応の制御がより困難になるので有利である。好ましい実施形態によれば、酸化反応の開始時に、好ましくは反応期間の少なくとも半分にわたって、３０～３５重量％の過酸化水素を有する低濃度の溶液を使用し、反応混合物の温度が安定化した後に、より高濃度の、例えば５０重量％までの過酸化水素を有する溶液を使用する。このようにして、より低い量の酸化剤を添加することができる。

【００３１】

好ましくは、酸化剤としての過酸化水素の水溶液は、反応混合物中の過酸化水素の濃度が少なくとも２０，０００ｐｐｍとなるように、反応混合物に添加される。従って、使用済みイオン交換樹脂を完全に分解するために十分に高い濃度が存在することが保証される。

【００３２】

好ましい実施形態では、反応混合物に消泡剤は添加されない。これにより、消泡剤のためのコストおよび追加の投与支出が節約される。

【００３３】

反応水溶液がクリアな（ｃｌｅａｒ）溶液、好ましくは透明な（ｔｒａｎｓｐａｒｅｎｔ）溶液になった時点で、酸化剤の添加を終了し、電気化学的酸化を開始してもよい。こ

の時点で、元のイオン交換樹脂は完全に可溶性の低分子量有機化合物に分解されているので、イオン交換樹脂のより大きな粒子が後続の電気化学的酸化工程で電極を塞ぐことはない。同時に、このようにして、イオン交換樹脂が完全に分解された時点を容易に決定することができる。光触媒分解とは対照的に、電気化学的酸化は、透明な放射性溶液を必要としない。

【００３４】

有機イオン交換樹脂１００～５００Ｌのバッチの湿式化学酸化は、通常８時間以内に完了し、提供されるイオン交換樹脂の体積に比べて約１０～２０倍の体積の３５％過酸化水素溶液を必要とする。反応容器の容積は、それぞれの寸法を有していなければならない。この時点で既に反応液中のＴＯＣ値は低下している。しかし、本発明者らは、過酸化水素を用いた湿式化学酸化による炭素量の低減を、永遠に続けることはできないことを認識している。それにもかかわらず、最終的に得られる放射性廃棄物中で有機成分が放射化し、その貯蔵安定性に影響を及ぼす可能性があるため、できるだけ低いＴＯＣ値が望ましい。

【００３５】

このように、本発明によれば、過酸化水素による湿式化学酸化に続いて、好ましくはホウ素ドープダイヤモンド電極を用いて、より好ましくは５Ｖ以下の電圧で行われる電気化学酸化が行われる。ホウ素ドープダイヤモンド電極は、湿式化学酸化からの有機反応生成物のさらなる酸化に使用できる水からヒドロキシルラジカルを生成することができる。電気化学的酸化の間の余分な酸化剤の添加は、本発明によれば必要ではなく、提供されない。同時に、電気化学的酸化は、電極でガス状反応生成物としての二酸化炭素を生成するのに必要な比較的大きな過電圧を使用することを可能にする。しかしながら、選択される過電圧は、そうでなければ、水は電気分解で水素と酸素に分解され、制御されない酸水素反応（ｏｘｙｈｙｄｒｏｇｅｎ ｒｅａｃｔｉｏｎｓ）を可能にするので、高すぎてはならない。

【００３６】

また、湿式化学酸化によるイオン交換樹脂の分解と電気化学酸化によるＴＯＣの還元を切り離すことで、この方法の実施に必要な時間を大幅に短縮することができる。更に、高充填のイオン交換樹脂もまた、電気化学的酸化によって確実にコンディショニングすることができる。

【００３７】

有利には、電気化学的酸化に先立って、反応混合物からおよび／または過酸化水素の添加によって反応水溶液から導入された水を、真空蒸留によって反応容器から除去することができる。好ましくは、真空蒸留は、過酸化水素による湿式化学酸化の間に先に行われていてもよい。これにより、電気化学的酸化のための反応容積が減少し、これにより、電気化学的酸化のために使用される反応器の寸法を小さくすることができる。

【００３８】

同時に、既に発生している二酸化炭素および他の無害な気体状の反応生成物の除去のために真空蒸留が使用される。更に、抽出されたガスを浄化するために、空気中の粒子フィルタを更に設けることができる。大気圧での蒸留と比較して、真空蒸留は、より高いスループット（ｔｈｒｏｕｇｈｐｕｔ）の生成を可能にし、それにより、それぞれのプロセス工程を短縮することができる。

【００３９】

反応混合物の水および／または水性反応溶液とは別に、揮発性の高い有機物質が真空蒸留によって蒸発される。しかし、これらは、少なくとも部分的に更に分解されて二酸化炭素を形成するので、リサイクル工程で反応混合物および／または反応溶液に戻すことが有利である。このように、真空蒸留によって除去された水は、揮発性有機物質を分離して反応混合物および／または水性反応溶液に戻すために、逆浸透法によって更に精製することができる。同時に、蒸留除去された水は、逆浸透法により精製された状態で得られ、その後廃棄されてもよい。

【００４０】

本発明のさらなる目的は、
使用済みイオン交換樹脂および水を収容するための反応容器と、
上記反応容器に接続された酸化剤供給装置と、
上記反応容器に接続されたスプレーカラムおよび凝縮器からなる減圧蒸留装置と、
上記反応容器内に配置されるか、または反応容器に接続される電気化学的酸化のためのユニット
を含み、
電気化学的酸化のためのユニットは、ホウ素ドープダイヤモンド電極を有する、使用済みイオン交換樹脂をコンディショニングするための装置である。

【００４１】

湿式化学酸化は、酸化剤、特に過酸化水素の水溶液が酸化剤供給手段によって投与されている間に、反応容器内で行われることができる。湿式化学酸化の間であっても、過剰の水およびガス状の反応生成物は、真空蒸留ユニットを用いて、反応混合物および／または反応溶液から除去することができる。

【００４２】

反応容器は、原子力施設または除染施設の冷却水再処理システムからのイオン交換樹脂のバッチを収容するように設計されている。典型的には、１００～５００Ｌの容量のイオン交換樹脂が処理される。特に、原子力施設の除染で発生する廃棄物には、有機錯化剤および他の有機物質が多く含まれている場合がある。

【００４３】

水と共に蒸発した揮発性の高い有機物質は、凝縮器で再液化した後、リサイクル工程で更に反応させるために、スプレーカラムを用いて反応混合物および／または反応溶液に戻すことができる。

【００４４】

一般に、スプレーカラムの代わりに他のカラムを使用することができ、その選択は所望の分離効果に基づいて行うことができる。

【００４５】

ホウ素ドープダイヤモンド電極を有し、反応容器内に配置されているか、またはそれに接続されている電気化学的酸化のためのユニットは、湿式化学酸化後に得られた反応液を第２段階で電気化学的に酸化して、そして総炭素含有量（ＴＯＣ値）が５０ｐｐｍ未満の水性反応液を得ることができる。

【００４６】

有利には、上記装置はまた、凝縮器に接続された逆浸透ユニットを有する。従って、水と共に蒸留して除去され揮発性有機物質は、凝縮器内で再液化され、その後、逆浸透ユニットによって水から除去され、反応混合物および／または反応溶液に戻され、同時に、蒸留されて除去された水を除去することができる。

【００４７】

電気化学的酸化のためのユニットは、反応器およびホウ素ドープダイヤモンド電極を含むことができ、反応器は反応容器に接続され、ホウ素ドープダイヤモンド電極は反応器内に配置されている。このように、湿式化学酸化により得られた反応水溶液を反応器に移送した後、ホウ素ドープダイヤモンド電極により更に電気化学的に処理される。

【００４８】

湿式化学酸化のための反応容器に加えて、電気化学酸化のための反応器を設けることは、２つのプロセス工程を分離するために使用することができ、従って、上記施設を特に経済的に運営することができる。

【００４９】

一般に、電極はまた、電気化学的酸化のために別個の反応器を必要としないように反応容器内に配置することができる。

【図面の簡単な説明】

【００５０】

【図１】本発明の方法を実施するための装置の概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００５１】
本発明のさらなる利点および特徴は、好ましい実施形態の後続の説明および参照される図面から明らかになる。しかしながら、それらは限定的なものとして解されるべきではない。
【００５２】
単一の図は、反応容器１０内で反応混合物を得るために、水と共に使用済みイオン交換樹脂が投与ユニット１２によって投与される反応容器１０を示している。特に、使用済みイオン交換樹脂は、有機錯化剤を含むことができる。投与ユニット１２には、使用済みイオン交換樹脂を収容した第１のリザーバ１４と、水を収容した第２のリザーバ１６とが接続されていてもよい。得られた反応混合物は、スターラーによって常時撹拌されている。
【００５３】
提供される反応混合物において、水とイオン交換樹脂との体積比は、有利には約２：１、より好ましくは約３：１～１．５：１である。
【００５４】
反応容器１０は、熱交換器２０を有する加熱冷却回路１８に結合されている。反応容器１０は、有利には二重壁の反応容器１０として存在し、それによって加熱冷却回路１８の冷却剤が二重壁内を通過する。
【００５５】
反応容器１０内の反応混合物に、少量の鉄（II）塩または銅（II）塩を触媒として、例えば２００ｐｐｍの量で添加してもよい。
【００５６】
反応混合物のｐＨは、鉱酸、例えば硫酸や硝酸、および／または塩基、例えば苛性ソーダなどを用いて２．５～３の値に設定し、連続的にチェックする。
【００５７】
次いで、酸化剤を酸化剤供給装置２２から投与ユニット１２により反応混合物に添加する。
【００５８】
以下では、酸化剤として過酸化水素の水溶液が用いられる。しかし、一般的には、オゾン等の他の酸化剤を用いることもできる。
【００５９】
まず、３５重量％の過酸化水素を有する過酸化水素の水溶液を反応混合物に添加し、例えばイオン交換樹脂１リットルおよび１時間当たり２００ｇの溶液の投与速度で、イオン交換樹脂１リットル当たり、１時間の投与速度で、開始する。平衡状態を確立した後、投与速度を連続的に増加させることができる。必要な過酸化水素の約半分が添加された後、酸化溶液中の過酸化水素濃度を５０重量％まで増加してもよい。
【００６０】
反応混合物の温度は、６０～９０℃、好ましくは７０～８０℃に設定される。ただし、反応混合物の沸騰は、イオン交換樹脂の湿式化学酸化中に発泡が発生しないか、またはほとんど発生しないようにすることが好ましいので、消泡剤の添加は不要である。しかし、一般的には、必要に応じて、投与ユニット１２により消泡剤を添加してもよい。
【００６１】
反応温度までの加熱は、発熱反応による発熱のみで行い、加熱冷却回路１８により所望の反応温度に達した後に制御することができる。
【００６２】
反応容器１０の寸法は、必要な容積をすべて収容できるようなものである。過酸化水素の含有量が３５重量％の過酸化水素水溶液を使用する場合には、提供されるイオン交換樹脂の少なくとも１０～２０倍量を添加しなければならない。
【００６３】

反応混合物が透明な反応液になるまで湿式化学酸化を続ける。この時点で、もともと提供されていたイオン交換樹脂は完全に低分子量の可溶性有機物質に分解されている。これで湿式化学酸化には約８時間を要する。

【００６４】

湿式化学酸化後の反応液のＴＯＣ値は、好ましくは最大でも１００ｇ／Ｌ以下、より好ましくは最大でも７５ｇ／Ｌ以下、特に好ましくは最大でも５０ｇ／Ｌ以下である。

【００６５】

反応容器１０に接続されたスプレーカラム２６と、凝縮器２８と、真空ポンプ３２との間に配置された浮遊粒子フィルタ３０を含む真空蒸留ユニット２４が、反応容器１０に接続されている。真空蒸留ユニット２４は、湿式化学酸化の間に、既に作動可能である。

【００６６】

反応混合物および／または反応溶液からの上昇蒸気は、水、酸素、二酸化炭素、および揮発性の高い有機化合物を含む。後者は、スプレーカラム２４内の整流によって既に部分的に再凝縮し、反応容器１０に逆流することができる。

【００６７】

水および高揮発性有機化合物は、スプレーカラム２６を通って完全に上昇した後、凝縮器２８内で再凝縮し、酸素および二酸化炭素を真空ポンプ３２によって取り出す。

【００６８】

更に、酸素および二酸化炭素と共に蒸気のさらなる成分が取り出されるのを防ぐために、排気ガスを浄化するために、浮遊粒子フィルタ３０、例えばＨＥＰＡフィルタを設けることができる。

【００６９】

また、得られた凝縮液は、凝縮器２８からスプレーカラム２６を介して反応容器１０に戻すことができる。

【００７０】

更に、凝縮器２８と反応容器１０とに接続された逆浸透ユニット３４を設けることができる。凝縮器２８から得られた凝縮液は、逆浸透ユニット３４によって精製することができる。凝縮液中にまだ含まれている揮発性有機化合物は、逆浸透によって凝縮液から除去され、反応容器１０に戻される。その後、精製された縮合液は、反応容器１０内の反応混合物および／または反応液の総量が減るように廃棄することができる。

【００７１】

次いで、湿式化学酸化から得られた反応溶液は、反応器３８およびホウ素ドープダイヤモンド電極４０からなる電気化学酸化ユニット３６に移送される。

【００７２】

別の実施形態では、電気化学的酸化のためのユニット３６は、反応器３８およびホウ素ドープダイヤモンド電極４０と共に反応容器１０内に配置されていてもよい。従って、湿式化学酸化後に得られた反応液を別個の反応器３８に移す必要はない。

【００７３】

湿式化学酸化で得られた有機反応生成物は、反応器３８内で電気化学的に酸化される。このために、好ましくは約５Ｖの電圧をホウ素ドープダイヤモンド電極４０に印加し、約２００ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流を流す。電気化学的酸化では、湿式化学酸化の反応生成物から二酸化炭素が生成され、最終的な総炭素含有量（ＴＯＣ）が５０ｐｐｍ未満の炭素減少反応水溶液が得られる。

【００７４】

ホウ素ドープダイヤモンド電極４０は、少なくとも約１ｍ^{2}の活性表面を有する。好ましくは、約５ｍ^{2}までの活性表面を有するホウ素ドープダイヤモンド電極４０が使用される。ホウ素ドープダイヤモンド電極４０の選択された活性表面が大きいほど、電気化学的酸化をより速く完了させることができる。好ましくは、ホウ素ドープダイヤモンド電極４０はグリッド電極である。

【００７５】

理想的な条件下では、電気化学的酸化は約８時間かかるので、全工程を約１６時間で完了させることができる。反応器３８を反応容器１０から独立して作動させると、前のバッチの電気化学的酸化が反応器３８で行われる間に、反応容器１０内で次のバッチのイオン交換樹脂を用いた湿式化学酸化が既に行われている可能性がある。このような並行した手順により、装置をより有効に利用することができ、従って、より経済的に運転することができる。

【００７６】

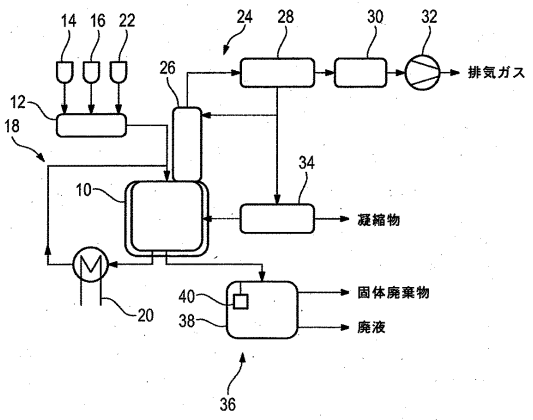
その後、炭素を除去した反応液を後処理して、含有する放射性金属を少量の固形廃棄物として得ることができる。この目的のために、例えば、金属を沈殿させ、余分な水を蒸留して除去することができる。あるいは、余剰の水を、放射性金属を含む炭素減少反応液をセメント化するために直接使用することもできる。全体としては、イオン交換樹脂を直接セメント化する場合に比べて、廃棄物量を５～２０分の１に削減することができる。このようにして得られた放射性廃棄物は、ほとんど炭素を含まず、特に有機錯化剤を含まないため、貯蔵安定性に優れている。

【符号の説明】

【００７７】

１０ … 反応容器
１２ … 投与ユニット
１４ … 第１のリザーバ
１６ … 第２のリザーバ
１８ … 加熱冷却回路
２０ … 熱交換器
２２ … 酸化剤供給装置
２４ … 真空蒸留ユニット
２６ … スプレーカラム
２８ … 凝縮器
３０ … 浮遊粒子フィルタ
３２ … 真空ポンプ
３４ … 逆浸透ユニット
３６ … 電気化学的酸化ユニット
３８ … 反応器
４０ … ホウ素ドープダイヤモンド電極

【図面】
【図１】
Fig. 1



フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
　　Ｇ２１Ｆ　　9/06　　５１１Ｃ

(72)発明者　ローベルト・レーア
ドイツ９１０５２エアランゲン、パウル－ゴッセン－シュトラーセ１００番、フラマトム・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング内
(72)発明者　ベルトラム・ツァイラー
ドイツ９１０５２エアランゲン、パウル－ゴッセン－シュトラーセ１００番、フラマトム・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング内
(72)発明者　フィリップ・シューベルト
ドイツ９１０５２エアランゲン、パウル－ゴッセン－シュトラーセ１００番、フラマトム・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング内
(72)発明者　シュテッフェン・ヴァイス
ドイツ９１０５２エアランゲン、パウル－ゴッセン－シュトラーセ１００番、フラマトム・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング内

審査官　右▲高▼ 孝幸

(56)参考文献　欧州特許出願公開第１７８６０００（ＥＰ，Ａ１）
特表２０１９－５２３４０６（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２１２４９１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ２１Ｆ　９／３０
Ｇ２１Ｆ　９／０６
Ｇ２１Ｆ　９／０８