

超臨界水を用いた廃棄物処理システム

Organic Waste Treatment System with Oxidative Decomposition in Supercritical Water

山田 和矢
YAMADA Kazuya

赤井 芳恵
AKAI Yoshie

高田 孝夫
TAKADA Takao

臨界点(374 ℃, 22.1 MPa)以上の温度・圧力状態の水(超臨界水)は、有機物の分解力が強く、更に分解生成物を水中に保持することができるため、有害物質の分解処理への適用が期待される。実用化にあたっての課題であった装置材料の腐食と無機物の析出を、耐食性のチタン製反応器をステンレス製耐圧容器内に配した“一体型二段反応器”，及び有機物分解で生成する酸を利用する“pH制御”により解決した。原子力施設において水浄化のために使用された、比較的放射能レベルの高い使用済みの廃イオン交換樹脂の分解処理に超臨界水を適用することにより、廃棄物量を約1/4にできる高減容化プロセスを開発した。

Supercritical water (SCW), whose temperature and pressure exceed 374 ℃ and 22.1 MPa, respectively, can decompose organic substances rapidly and completely and retain all the decomposition products. There have been expectations for the application of SCW to the decomposition treatment of harmful organic substances, but material corrosion and salt precipitation have been serious problems requiring solution before industrial application was possible.

Toshiba has developed two technologies to solve these problems: a coupled two-stage reactor consisting of a corrosion-resistant titanium reactor and stainless steel pressure vessel, and a pH control method. Spent ion exchange resins generated from water purification in a nuclear facility can be reduced to one-quarter in volume by decomposition treatment with SCW.

1 まえがき

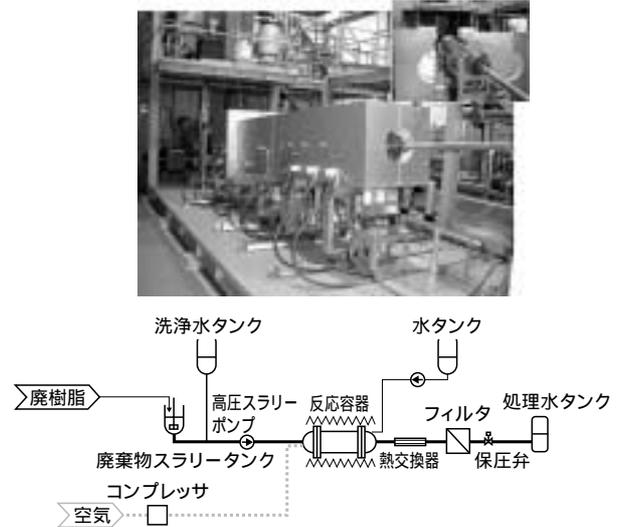
超臨界水は、液体(水)と気体(水蒸気)の中間の性質を持ち、油などの有機物を溶解し、塩などの無機物を析出するといった、われわれが通常接している水とは違うユニークな特性を現す。この特性を利用して、環境の浄化、未利用資源や廃棄物の資源化、微粒子製造、薄膜形成など様々な応用が考えられている⁽¹⁾。有機物の分解力が強力で、分解生成物を水中に閉じ込めておくことができることから、特に有害物質処理への適用の期待が大きい。超臨界水実用化にあたっての共通の課題は、装置材料の腐食への対策と、超臨界水中で溶解度が低下し析出する無機物への対策である。

われわれは、原子力施設で水浄化のために使用された、比較的放射能レベルの高い使用済みの廃イオン交換樹脂(以下、廃樹脂と略記)の分解処理に超臨界水を適用して、廃棄物量を減容することを目的に、上記課題を解決するプロセス、機器、システムの開発を進め、実機スケールのパイロットプラント完成に至った(図1)。ここでは、これらについて述べるとともに、超臨界水を適用することにより得られる廃棄物減容効果を示す。

2 超臨界水による有機物分解処理の特徴

水の状態図と超臨界水の模式図を図2に示す。水の臨界点は374 ℃, 22.1 MPaである。臨界点以上の温度・圧力条

一体型二段反応器



反応器の型式：一体型二段反応器(接液部の材質はチタン)

図1 超臨界水を用いた廃棄物処理パイロットプラント 粉末状イオン交換樹脂を1 kg/hで処理できる。

Pilot plant of organic waste treatment system with oxidative decomposition in SCW

件下にある水を超臨界水という。超臨界水の状態ではいくら加圧しても液相が現れず、いくら加熱しても気相が現れず、気液界面が存在しない。水分子の塊が気体中のように高速で運動しており、これが有機物の結合を切断し、有機物を低

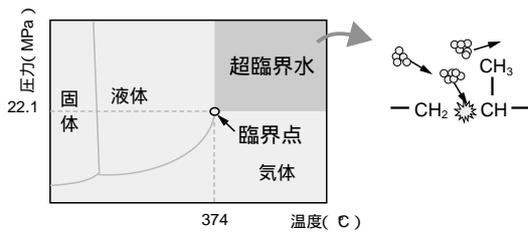


図2. 水の状態図と超臨界水の模式図 超臨界水では水分子の塊が高速運動しているため、有機物の分解力が強い。
Phase diagram of water and SCW

分子化する。また、拡散係数が大きく、酸素が存在すれば有機物と酸素が均一に混合し、酸化反応が促進される。このため、超臨界水中で有機物を酸化分解すると、難分解性物質であっても極めて高速に、ほぼ完全に二酸化炭素(CO₂)と水に分解できる。

イオン交換樹脂を超臨界水中で酸化分解した小規模バッチ試験の結果を図3に示す。陽イオン交換樹脂15 mgと酸化剤の過酸化水素(H₂O₂)0.2 gを容積10 cm³の反応容器に充填(じゅうてん)し、これに400℃で30 MPaとなる量の水を加えて密閉し、電気炉で400℃に保持した。3分後には、反応容器に充填した陽イオン交換樹脂のうち80%以上がCO₂に変わり、固形分残存量はゼロで、残りは酢酸を主成分とする水溶性の有機物となった。酢酸は難分解性の物質であるが、30分後には99%以上がCO₂に分解した。イオン交換樹脂は分解しにくい物質であるが、超臨界水中で酸化分解すれば短時間で分解できることがわかる。

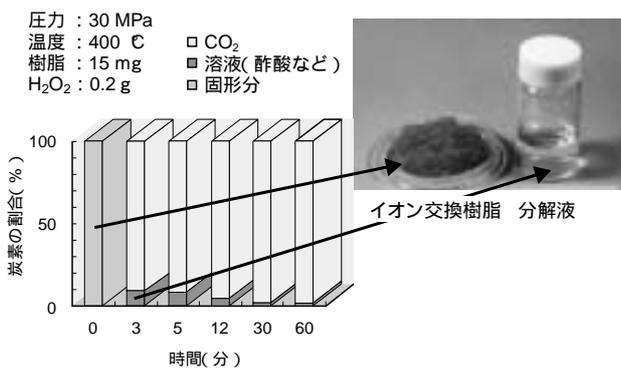


図3. 超臨界水によるイオン交換樹脂の分解試験結果 難分解性のイオン交換樹脂も3分間で固体がまったくなくなる。
Oxidative decomposition of ion exchange resin in SCW

更に、水中での反応のため、分解で生成する物質を水中に保持するので、硫酸化物、窒素酸化物や飛灰のような環境に有害な物質を放出しないクローズド系での処理が可能である。このため、超臨界水中での酸化分解プロセスには、

乾式燃焼において必要となる大がかりな排ガス処理設備が不要か、又はごく簡素なものになるという設備上の利点がある。

3 実用化にあたっての課題とその対策

超臨界水による廃樹脂分解処理を実用化するための技術課題は、装置材料の耐食性と無機物の析出対策である。超臨界水は、高温高压であるため装置材料には高温での強度が要求されるうえ、廃樹脂を酸化分解すると、硫酸(H₂SO₄)ベースの分解液となる。このため、他の技術で経験したことのない厳しい腐食環境が予想される。また、無機物の析出は、超臨界水中で無機物の溶解度が極めて小さいために起こり、廃棄物にもともと含まれる無機物や反応で生成した無機物が析出すると考えられる。析出物は流路の閉塞(へいそく)を引き起こしたり、材料の腐食を促したりする危険性がある。これらをいかに回避するかが成立性のキーポイントである。

3.1 pH制御 無機物の溶解回収

廃樹脂の酸化分解で生成するH₂SO₄を利用し、水のpHを制御して放射性物質を水溶液中に溶解・回収する方法を開発した。水溶液として回収することにより、分解液から必要に応じて放射性物質分離や濃縮、あるいはそのままセメントなどの固化剤と混ぜて均質な廃棄体としたり、その後の処理の選択肢を広げることが可能になる。

イオン交換樹脂にセリウムを0.002 wt%と鉄を2 wt%添加した模擬廃棄物を用いて、pH制御の効果を調べた。温度、圧力は400℃、30 MPaとし、酸化剤としてH₂O₂を化学量論量の2倍加え、pHを0.3に制御した。試験の結果、イオン交換樹脂は99.96%が分解しCO₂になった。また、添加したセリウムと鉄は、すべて分解液にイオンとして溶解・回収できることが確認できた⁽²⁾。

3.2 一体型二段反応器 材料選定と構造設計

上述のように、有機物を分解処理したうえで、放射性物質を分解液中にイオンの状態で溶解・回収するためには、pHを1以下の条件にする必要がある。そのため、極めて厳しい腐食条件にさらされる接液部の材料の耐食性が重要である。超臨界水中の酸化条件下で比較的耐食性が高いとされる材料について、温度400℃、圧力28.5 MPaの条件で、2% H₂SO₄ + 2% H₂O₂に5時間浸漬したときの重量変化を調べるスクリーニング試験と、同条件で100時間の腐食試験を行った。これらの試験により接液部材料としてチタンを選定した⁽³⁾。

廃樹脂分解処理用の超臨界水酸化反応器には、超臨界水を閉じ込める耐圧強度と、イオン交換樹脂の酸化分解で生成するH₂SO₄に対する耐食性が要求されるため、大型化には特別な構造設計が必要となる。上述のとおり、プロセス

条件下での耐食性に優れているのはチタンである。しかし、チタンには350℃以上の高温での機械的強度がなく、耐圧容器を構成することはできない。そこで、耐圧強度と耐食性を併せ持つ一体型二段反応器を考案した(図4)。

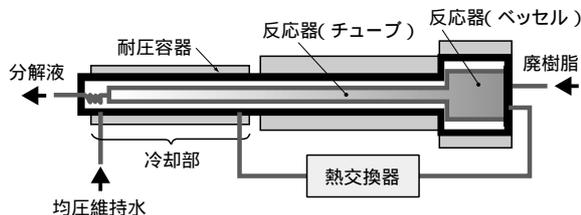


図4. 一体型二段反応器の構造 チタン製反応器(内容器)とステンレス製耐圧容器(外容器)の二重構造で耐食性と耐圧強度を持たせた。
Coupled two-stage reactor

一体型二段反応器の特長は、以下のとおりである。

- (1) 耐食性と耐圧強度を備えた二重容器構造 プロセス流体を閉じ込める内部容器(反応器)と外部容器(耐圧容器)から成る。反応器と耐圧容器のすき間と反応器内を接続して、反応器の内外が均圧に維持できる構造とした。反応器は H_2SO_4 に対する耐食性が優れるチタン製とし、耐圧容器はステンレス製とした。
- (2) 固体の連続処理が可能な二段反応器 一段目に内部で有機固形物を水溶性物質に低分子化して、酸素とよく混合する機能を持つベッセル型反応器、二段目に流れの方向に混合しにくい構造で、水溶性有機物を CO_2 に完全分解する機能を持つチューブ型反応器を配した。イオン交換樹脂分解に対する二段反応器の有効性は、小型連続試験で確認した。
- (3) コンパクトな一体型構造 耐圧容器のコンパクト化のため、二段反応器と分解液の冷却器を一体構造にした。

4 一体型二段反応器の処理特性

一体型二段反応器のベンチスケール装置を試作して、処理特性を試験した。反応器の容量は 500 cm^3 である。高圧スラリーポンプにより、粉末状イオン交換樹脂を水に懸濁したスラリーを反応器に連続供給した。

分解試験時の反応器内温度、分解液の有機体炭素(TOC)濃度の経時変化を図5に示す。試験条件は、温度 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 、圧力 28 MPa 、滞留時間は 1.9 分 、 H_2O_2 は化学量論量の 1.2 倍とした。

供給ラインでの溶解や分解による目詰まりを防止するため、スラリーは予熱せずに直接反応器に供給した。そのた

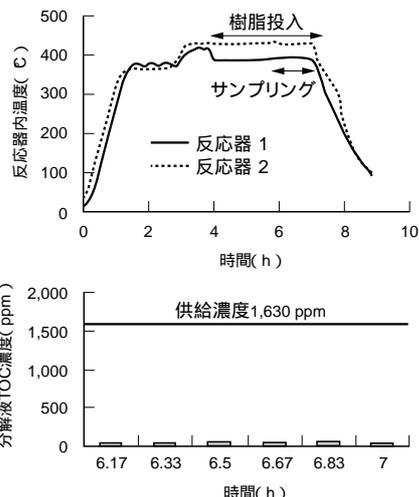


図5. 分解試験時の反応器温度及び分解液TOC濃度の経時変化
反応器温度、処理性能とも安定している。

Changes in reactor temperature and total organic carbon (TOC) in effluent during decomposition

め、反応器内の温度は、スラリー供給開始時に $430\text{ }^\circ\text{C}$ から $390\text{ }^\circ\text{C}$ に低下したが、その後は $390\text{ }^\circ\text{C}$ でほぼ一定で安定であった。分解試験中の分解液中のTOC濃度は約 50 ppm で、安定していた。

分解に及ぼす滞留時間の影響を図6に示す。炭素残存比は、分解液中のTOC濃度と、供給液中のTOC濃度との比である。前述の容量 10 cm^3 の反応容器による、小規模バッチ試験の結果を基にした分解モデルからの推定値を併せて示す。炭素残存比の実測値は推定値と比較的よく一致し、滞留時間が長いほど炭素残存比が小さくなり、分解が進む。小規模バッチ試験で得られた分解速度とほぼ一致したことから、一体型二段反応器内では理想的な分解が行われていると考えられる。

接液材料であるチタンの健全性を、分解液のpHから評価した。仮にチタンが H_2SO_4 と反応すると仮定すればpHが1けた程度増加するが、この試験では分解液中のpHの実測

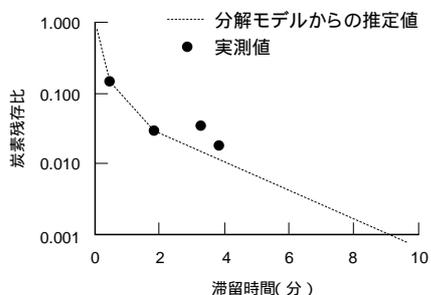


図6. 一体型二段反応器における粉末イオン交換樹脂分解速度
小規模バッチ試験と同様の分解速度が得られた。

Decomposition rate of powdered ion exchange resin in coupled two-stage reactor

値は2.1となり、推定値2.3とほぼ一致した。この結果から、チタンはH₂SO₄と反応せず健全であることがわかった。

この方式により、耐圧性及び耐食性に優れた反応容器が実現でき、粉末状イオン交換樹脂の連続分解処理システムとして成立することがわかった。

5 廃棄物減容効果

廃樹脂を超臨界水中でCO₂と水に酸化分解した後、分解液中に回収した放射性物質を分離するプロセスフローを図7に示す。放射性物質の分離は、水酸化鉄による晶析と無機吸着材による吸着により行う。このプロセスによれば、それ自体が高ベータガンマ(βγ)廃棄物に分類される廃樹脂から、放射性物質だけを少量の高βγ廃棄物として分離し、残りは低レベル廃棄物とすることができる。

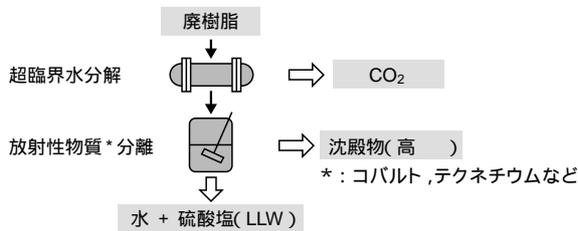


図7. 廃樹脂の処理フロー 超臨界水を用いて有機物をCO₂と水に分解した後、回収した放射性物質だけを分離することにより、廃棄物量を減容できる。

Flow of waste volume reduction process with decomposition in SCW and precipitation

廃樹脂100 t(トン)を直接そのままセメントで固化処理した場合と、このプロセス、すなわち超臨界水中で有機物を酸化分解した後、晶析と吸着で放射性物質を分離するプロセスで処理した場合の、廃棄物固化体発生量と処分コストの比較を表1に示す。廃棄物固化体発生量は200 Lドラム缶本数で表した。また、廃棄物固化体1本当たりの処分コストは、高βγ廃棄物を低レベル廃棄物の6倍とした。このプロセスによれば、直接そのままセメントで固化した場合と比べて、高βγ廃棄物の発生量が約1/20、処分コストが1/10

表1. 超臨界水処理システムによる廃棄物固化体発生本数及び処分コストの削減効果(廃樹脂100 t)

Reduction effect on volume and disposal cost

処理方式	高 廃棄物(*)	低レベル廃棄物(*)	処分コスト(相対値)
直接固化	2,000	0	1
超臨界水処理	90	390	0.08

* 200 Lドラム缶本数

以下となり、減容効果が極めて大きいことがわかる。

このプロセスの特長は、以下のとおりである。

- (1) 高βγ廃棄物と低レベル廃棄物を分離することにより、処分費用が極小化できる。
- (2) 有機物を99%以上分解できるため、高βγ廃棄物に有機物が混入せず、長期的に安定な廃棄体とすることができる。
- (3) 高βγ廃棄物に、固形化材であるセメントと反応して固化体の強度を劣化する、硫酸塩が混入しない。
- (4) 比較的シンプルな装置構成で、高放射線対応が容易である。

6 あとがき

放射性廃棄物処理においては、放射性物質の厳重な封じ込めが要求されるため、分解生成物を水中に閉じ込められる超臨界水による処理が適している分野の一つと考えられる。現在、図1に示した実規模パイロットプラントにより、高減容化プロセスのシステム総合試験中である。今後、原子力施設の実廃棄物処理による性能実証を実施し、実機への適用を目指したい。

文 献

- (1) 斎藤正三郎,ほか. 超臨界流体の科学と技術. 仙台,三共ビジネス,1996,355p.
- (2) Yamada, K., et al. "Organic Solid Waste Treatment with High-Temperature, High-Pressure Water". The 5th Int. Nucl. Conf. on Recycling, Conditioning and Disposal, Recod '98. Jean-Pierre Giraud. Nice France, 1998-10, SFEN & ENS. Paris France, SFEN, 1998, p.489 - 496.
- (3) 斎藤宣久,ほか. "原子力施設における有機廃棄物の超臨界水酸化分解装置の材料問題". 日本金属学会分科会シンポジウム: 環境有害物質処理プロセスと装置材料. 杉本克久,ほか. 東京,1999-07 (社)日本金属学会. 仙台,佐川印刷(株),1999,p.5 - 8.



山田 和矢 YAMADA Kazuya

電力システム社 電力・産業システム技術開発センター 化学システム開発部グループ長。原子力発電所水処理・廃液処理システムの開発に従事。日本原子力学会,化学工学会会員。Power and Industrial Systems Research and Development Center



赤井 芳恵 AKAI Yoshie

電力システム社 電力・産業システム技術開発センター 化学システム開発部主務。原子力発電所廃棄物処理システムの開発に従事。日本原子力学会,化学工学会会員。Power and Industrial Systems Research and Development Center



高田 孝夫 TAKADA Takao

電力システム社 原子力事業部 磁子エンジニアリングセンター。原子力発電所廃棄物処理システムの設計に従事。Nuclear Energy Systems & Services Div.