

超臨界水を用いた小型有機廃液処理装置

Compact Equipment for Organic Liquid Waste Treatment with Supercritical Water

赤井 芳恵

■ AKAI Yoshie

山田 和矢

■ YAMADA Kazuya

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できるため、有害物質の分解処理への適用が期待される。近年、原子力施設に保管されている少量の有機廃液を処理可能な小型超臨界水分解装置のニーズが高まっている。

東芝は、処理条件(温度, 時間)を最適化し、処理量33 g/hで、有機廃液中の炭素分の99.9%以上を二酸化炭素(CO₂)にまで完全に分解できる、超臨界水を用いた小型有機廃液処理装置を開発した。

Supercritical water (SCW), whose temperature and pressure exceed 374 °C and 22.1 MPa, respectively, can decompose organic substances rapidly and completely. It also retains all of the decomposed products. SCW is therefore expected to be applied to the decomposition treatment of harmful organic substances. In recent years, demand has been growing for compact equipment for the treatment of organic liquid waste kept at nuclear facilities.

Toshiba has developed compact equipment for organic liquid waste treatment with SCW. The temperature and time process conditions were optimized to realize a treatment capacity of 33 g/h and 99.9% or more decomposition of organic substances.

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、油などの有機物は溶解しやすいが、塩などの無機物は溶解しにくいといった、常温常圧の水とは異なるユニークな特性を持つ。この特性を利用し、有機廃棄物の分解処理、未利用資源・廃棄物の再資源化、微粒子製造など様々な応用が考えられている⁽¹⁾。特に、有機物の分解力が強力で、かつ硫黄酸化物(SO_x)、窒素酸化物(NO_x)、飛灰(ひばい)のような有害物を水の中に閉じ込めることができることから、乾式燃焼に代わる新しい有機廃棄物処理方法として注目されている。

原子力発電所をはじめとする原子力施設では放射性物質を含む様々な有機廃棄物が保管されており、これら廃棄物を分解し、無機化・減容して、安定化することが望まれる。このニーズに応える技術として超臨界水を利用した廃棄物処理システムの開発を実施してきた。これまでに、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、廃樹脂処理量1 kg/hの実機スケールの大型装置を完成させた^{(2),(3)}。

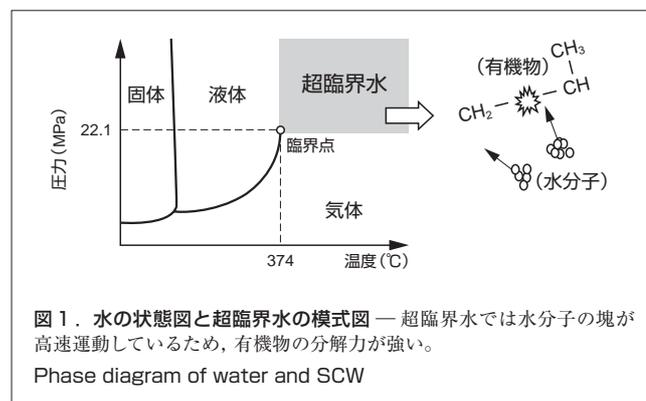
更に、超臨界水を用いた小型有機廃液処理装置(以下、小型超臨界水分解装置と略記)のニーズの高まりを受け、処理量33 g/hで、有機廃液中の炭素分の99.9%以上をCO₂にまで完全に分解できるコンパクトな処理装置を開発した。

処理条件(温度, 時間)を最適化して、反応容器を小型(容量500 cm³以下)にしたため、この装置は原子力施設で放射性物質管理のため使用されているグローブボックス(大きさ: 幅2m×奥行き1m×高さ1m程度)の中にも設置可能である。

ここでは、小型超臨界水分解装置の概要と、この装置を用いて有機廃液を分解し、処理装置としての成立性を検討した結果について述べる。

2 超臨界水による有機物分解の特徴

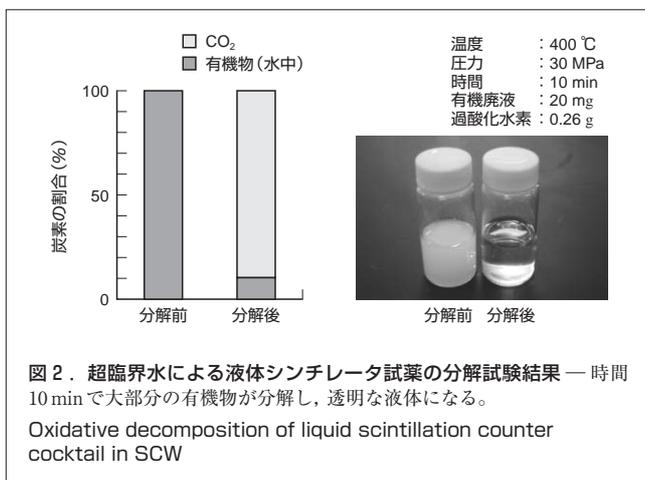
水の状態図と超臨界水の模式図を図1に示す。水の臨界点は374℃, 22.1 MPaであり、臨界点以上の温度・圧力条件下にある水を超臨界水という。



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CO₂と水に分解できる。また、水中で反応させるため、乾式燃焼に比べて、燃焼に伴う火災発生のリスクが少なく、有害物を水の中に回収でき排ガスがクリーンであるため、乾式燃焼時において必要な排ガス処理設備が不要である、などの利点がある。

有機廃液を超臨界水中で分解した結果の例を図2に示す。有機廃液としては、放射性元素を分析する場合に使用する、液体シンチレーションカウンタ用の有機試薬(以下、液体シンチレータ試薬と略記)を用いた。液体シンチレータ試薬の主成分は、フェノール類と界面活性剤である。試験はバッチ反応容器を用いて行った。液体シンチレータ試薬は、10 min 後には液体シンチレータ試薬中の炭素の90%以上がCO₂に変わり、残りは水溶性の有機物(酢酸など)に変換された。図2に分解前後の写真を併せて示す。処理時間10 minでも、透明の液体となり、超臨界水中で酸化分解すれば極めて容易に有機廃液を処理できる。



3 小型超臨界水分解装置の概要

小型超臨界水分解装置のフローを図3に示す。装置は、反応容器、過酸化水素(酸化剤)を供給する高圧ポンプ、有機廃液を供給する高圧ポンプ、保圧弁、気液分離器、タンクから成る。反応容器は、廃樹脂分解用の反応容器と同じ構造で、処理流体を閉じこめる内部容器と外部容器(耐压容器)から成り、内部容器は耐食性が高いチタン製とした^{(2),(4)}。

まず、有機廃液として液体シンチレータ試薬を33 g/hで処

理可能な装置を設計した。小型超臨界水処理装置の仕様を表1に示す。液体シンチレータ試薬を33 g/hで処理するためには、過酸化水素を濃度31%, 850 g/h(分解に必要な量の1.2倍量)で反応容器に供給する。

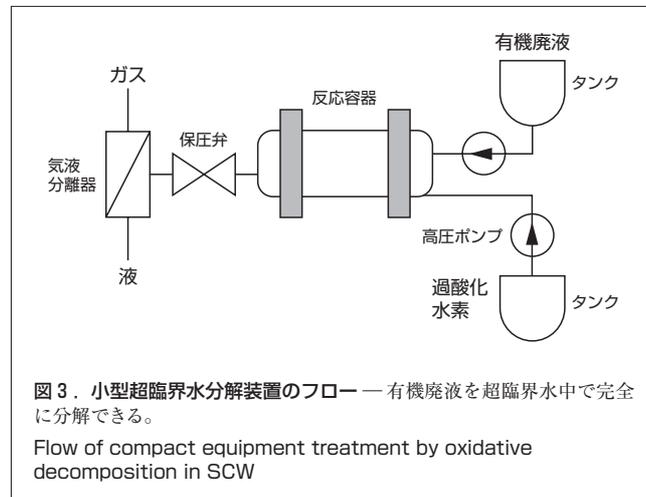


表1. 小型超臨界水分解装置の仕様

Specifications of compact equipment for organic liquid waste treatment by oxidative decomposition in SCW

項目	仕様	
反応容器	構造	二重容器(耐压容器と内部容器)
	材質	耐压容器: ステンレス, 内部容器: チタン
	容量	反応部 500 cm ³
設置スペース	幅2 m × 奥行1 m × 高さ1 m程度	
酸化剤	過酸化水素	
処理量*	33 g/h	
分解率*	99.96%以上	

*有機廃液の種類により異なる。値は液体シンチレータ試薬の例。

液体シンチレータ試薬を分解する小型超臨界水分解装置の要求仕様を以下に示す。このなかで、特に(1), (2)を満足するように処理条件(温度, 時間)を最適化し、装置を設計した。開発にあたっては、ポンプ、タンクなどの機器の容量と配置も最適化して、グローブボックス内に設置可能なコンパクトな装置を実現した。

- (1) 処理後に得られる分解液の排水処理(中和, 重金属の分離など)が容易に行えるように、分解液中の有機体炭素濃度(TOC)は10 ppm (= 10 g/m³)以下とすること。供給液中のTOC濃度(最大28,000 ppmを想定)から有機物分解率は少なくとも99.96%必要である。
- (2) グローブボックス内(大きさ: 幅2 m × 奥行1 m × 高さ1 m程度)に設置可能な装置とすること。特に反応容器容量を500 cm³以下の小型容器にする。
- (3) 起動, 停止合わせて5 h以内に完了すること。1日の運転時間を8 hとすると、処理時間3 hで約100 g/day

(= 33 g/h × 3h)の有機廃液の処理が可能となる。

- (4) 液体シンチレータ試薬に含まれる硫黄がSO_xガス、窒素がNO_xガスになり、系外へ排出されないこと。

4 有機廃液処理条件の最適化

液体シンチレータ試薬の分解に及ぼす温度と時間の影響を調べた結果を図4に示す。試験は図5に示す連続分解試験装置を用い、温度は450℃と500℃、圧力は30 MPa一定とした。

炭素残存比は、分解液中のTOC濃度と供給液中のTOC濃度の比である。時間が長く、温度が高いほど、炭素残存比の値が小さくなり分解が進む。反応容器容量500 cm³以下の小型容器で有機物分解率99.96%以上(炭素残存比0.0004以下)

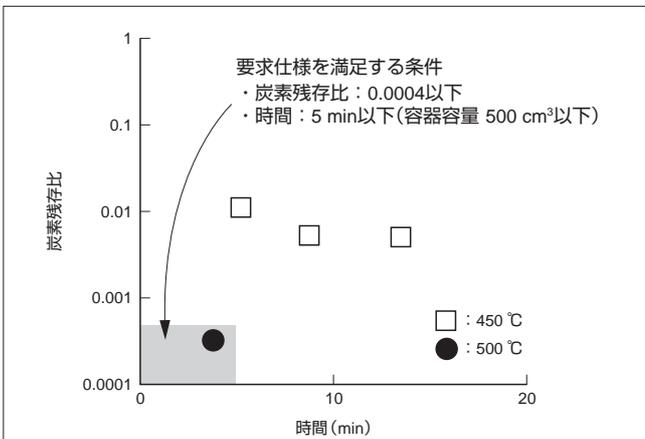


図4. 液体シンチレータ試薬分解に及ぼす温度と滞留時間の影響 — 温度の増加、時間の増加とともに分解が進む。
Effect of reaction temperature and time on liquid scintillation counter cocktail decomposition



図5. 連続分解試験装置 — 有機廃液の分解特性と装置特性を調査できる。
Test equipment for treatment by oxidative decomposition in SCW

を満足する条件範囲を図4に示す。500℃、3.8 minの条件で処理した結果、これら仕様を満足することが確認できた。

5 有機廃液の処理試験結果

図5に示す超臨界水分解試験装置を用い、液体シンチレータ試薬の連続分解試験を実施し、分解特性と装置特性を調べた。温度500℃、圧力30 MPa、滞留時間3.8 minの処理条件での試験結果を以下に記す。

反応容器内温度と分解液中のTOC濃度の経時変化を図6に示す。分解液中のTOC濃度は10 ppm以下の値を示し、安定していた。分解液中のTOC濃度の平均値6 ppmと、供給液中のTOC濃度16,000 ppmから、分解率は99.96%と評価できる。

更に、液体シンチレータ試薬に含まれる硫黄分の挙動を調べた。図7に分解液中に含まれる硫酸イオン濃度、分解ガス中に含まれるSO₂(二酸化硫黄)濃度の経時変化を示す。分解液中の硫酸イオン濃度は約250 ppmであるが、分解ガス中のSO₂濃度は検出限界以下で、乾式燃焼時に発生するようなSO_xは認められなかった。液体シンチレータ試薬に含まれる硫黄量から回収率を計算した結果、回収率は約100%となり、硫黄の全量を水の中に回収できた。超臨界水を用いて有機廃液を処理すると、SO_xなどの有害な物質を水中

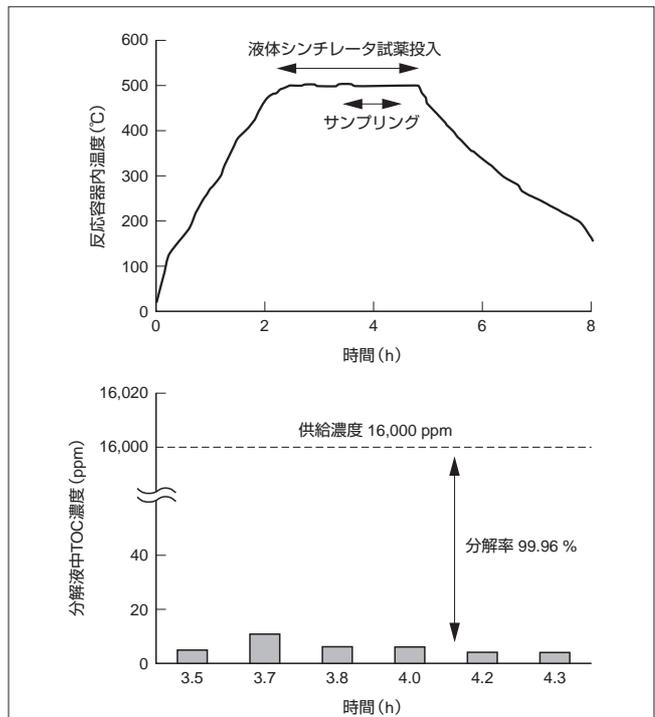


図6. 反応器内温度(上)及び分解液TOC濃度(下)の経時変化 — 反応器内温度、処理性能ともに安定している。
Changes in reactor temperature and total organic carbon (TOC) in effluent during decomposition

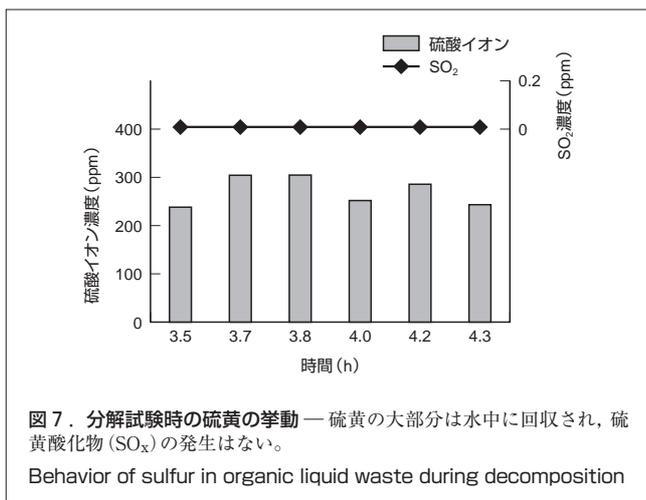


図7. 分解試験時の硫黄の挙動 — 硫黄の大部分は水中に回収され、硫酸化物(SO_x)の発生はない。

Behavior of sulfur in organic liquid waste during decomposition

に保持でき、排ガスがクリーンであることが確認できた。

以上により、超臨界水を用いた液体シンチレータ試薬を分解する試験から、次の結果が得られた。

- (1) 有機廃液を安定に分解できる
- (2) 処理ガス中にSO_xなどの有害物質を含まない
- (3) 分解液中のTOC濃度は10 ppm以下

これにより、小型超臨界水分解装置の成立性を確認できた。

6 その他廃棄物への適用

他の有機廃液の分解特性を調べ、液体シンチレータ試薬以外の廃棄物への適用性を検討した。様々な有機廃液を小型バッチ試験で分解した結果を図8に示す。試験条件は、400℃、30 MPa(シリコンオイルは27 MPa)、30 minとした。図8には、同じ条件で液体シンチレータ試薬を分解した結果を合わせて示す。タービン油の99%、TBP(リン酸トリブチ

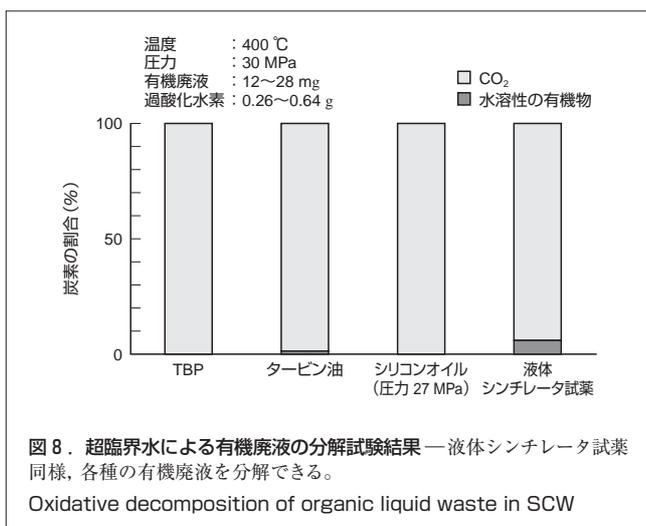


図8. 超臨界水による有機廃液の分解試験結果 — 液体シンチレータ試薬同様、各種の有機廃液を分解できる。

Oxidative decomposition of organic liquid waste in SCW

ル)、シリコンオイルの99.9%がCO₂に変わり、残りは水溶性の有機物(酢酸など)に変換された。液体シンチレータ試薬と同様に各種の有機廃液を分解できることが確認できた。これらの廃液処理へも適用可能であると考えられる。

7 あとがき

放射性廃棄物処理は、放射性物質の厳重な閉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。原子力発電所には、少量ではあるが放射性有機廃液が存在する。このなかで比較的分解しにくい液体シンチレータ試薬を分解可能な、小型超臨界水分解装置を開発することができた。この装置は、既に液体シンチレータ試薬などの有機溶媒を分解する装置として原子力施設に納入されている。

今後、原子力施設から発生する有機廃液だけでなく、原子力施設以外から発生する様々な有機廃液処理への適用性を検討していく。

文献

- (1) 斉藤正三郎,ほか. 超臨界流体の科学と技術. 仙台. 三共ビジネス, 1996, 355p.
- (2) 山田和矢,ほか. 超臨界水を用いた廃棄物処理システム. 東芝レビュー. 56, 9, 2001, p.58 - 61.
- (3) 赤井芳恵,ほか. 超臨界水を用いた有機廃棄物処理システム. 混相流. 17, 2, 2003, p.136 - 142.
- (4) 土屋由美子,ほか. 超臨界水酸化を利用した有機廃棄物処理システムの装置材料の腐食挙動. 材料と環境. 52, 11, 2003, p.599 - 605.



赤井 芳恵 AKAI Yoshie

電力・社会システム社 電力・社会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, 化学工学会員。
Power and Industrial Systems Research and Development Center



山田 和矢 YAMADA Kazuya

電力・社会システム社 電力・社会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, 化学工学会員。
Power and Industrial Systems Research and Development Center



高田 孝夫 TAKADA Takao

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