

硫黄分を含む有機廃液を 処理できる超臨界水分解装置

チタンを内部容器とする二重容器で 難分解性有機物を安定に分解処理

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、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ます。近年、原子力施設に保管されている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ます。

東芝は、反応容器材料・構造と処理条件(温度, 時間)を最適化し、処理量 33 g/h で、硫黄分を含む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コンパクトな装置を開発しました。今後、一般産業で発生する廃棄物への適用を図っていきます。

超臨界水による 有機物分解の特長

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ます。東芝は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を開発してきました。

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います(図1)。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、気液界面が存在しません。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、有機物を低分子化します。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ます。

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 と水に分解できます。また、水中で反応させるため、乾式燃焼に比べて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、排ガス処理設備が不要であるなどの利点があります。

反応容器の材料と構造

超臨界水は、有機物を完全に分解できる特長がありますが、“材料腐食”や、超臨界水への無機塩の溶解度が低いことによる“無機塩の析出による配管の閉塞(へいそく)”などの課題があります。特に、硫黄を含む有機廃液を処理すると硫酸

が生成して、材料腐食が深刻となります。

一般には、材料腐食の問題を回避するため、アルカリを添加して酸濃度を下げ材料の腐食を回避してきました。しかしアルカリを添加すると、無機塩の析出による配管の閉塞のため、安定な処理ができない問題がありました。

当社は、無機塩が生成しない酸性の条件下で処理する方法を選択し、これに対応した反応容器の材料と構造を検討し装置を開発しました。超臨界水条件下で、2%硫酸+2%過酸化水素溶液に5時間浸漬(しんせき)した後の質量変化を図2に示します。

ステンレスなどは超臨界水中で激しく腐食が進行し、質量が減少しています。一方、チタンなどは質量がわずかに増加する傾向が見られ、ステンレスに比べて腐食の程度が小さいことがわかります。チタンは、表面に緻密な

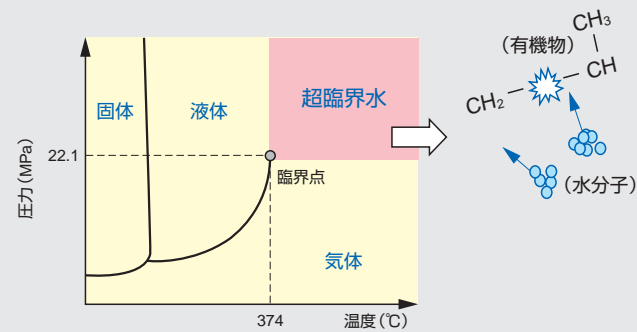


図1. 水の状態図と超臨界水の模式図 — 超臨界水では水分子の塊が高速で運動しているため、有機物に対する強い分解力を持ちます。

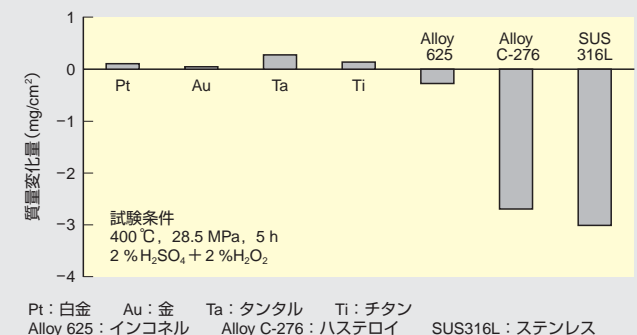


図2. 各種材料の腐食試験結果 — 試験条件 400℃, 28.5 MPa で、2%硫酸+2%過酸化水素溶液に5時間浸漬しました。チタンはステンレスなどに比べて腐食しにくいことがわかります。

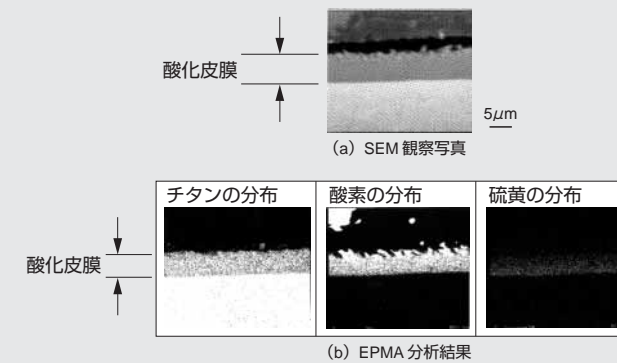


図3. チタン表面の分析結果 — EPMAによる分析結果から、チタン表面の酸化皮膜で腐食を抑制していることがわかります。

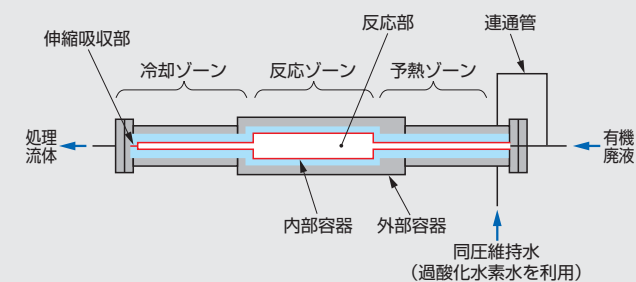


図4. 反応容器の構造 — 内部容器(チタン製)と外部容器(ステンレス製)から成ります。

酸化皮膜が生成して腐食を抑制します(図3)。

材料腐食はチタンを用いることで回避できます。しかし、チタンは 350℃ 以上の高温では機械的強度が弱く、耐圧容器を構成することができません。そこで反応容器は、プロセス流体を閉じ込める内部容器(チタン製)と外部容器(ステンレス製)から成る二重容器構造としました。内部容器と外部容器のすき間と反応部を連通して内部容器の内外が同圧に維持できる構造としました(図4)。また、チタンに比べてステンレスは約2倍の線膨張係数を持つため、この伸びの差を吸収する機構を設けました。

小型装置の概要と廃液処理の例

小型超臨界水分解装置とそのフロー

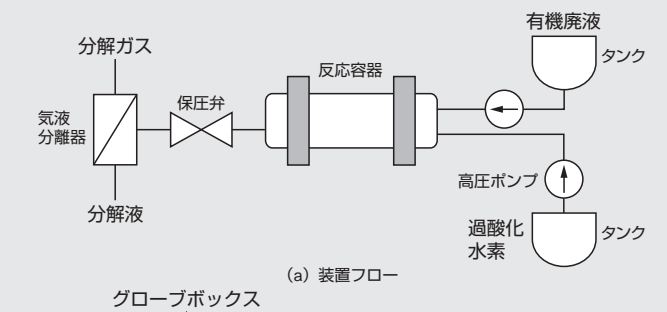


図5. 小型超臨界水分解装置 — 有機廃液を超臨界水中で完全に分解できます。

を図5に示します。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、及びタンクから成ります。

有機廃液として、放射性元素の分析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、液体シンチレータと略記)を用いました。主成分はフェノール類と硫黄を含む界面活性剤です。

反応容器内は温度 500℃, 圧力 30 MPa とし、液体シンチレータを含む廃液を約4分間反応容器内に滞留させて処理しました。処理液は透明の液体となり、大部分の有機物は CO₂ に変換されました。元の有機廃液の有機体炭素(TOC)濃度は 16,000 ppm であったものが、分解処理後の TOC 濃度は 6 ppm になったことから、分解率は 99.96% と

評価できます。また、分解ガス中の二酸化硫黄(SO₂)濃度は検出限界以下でした。

小型超臨界水分解装置は、有機廃液を完全に分解し、かつ排ガスがクリーンな処理装置であることを確認できました。

適用の拡大を目指して

原子力関連施設のグローブボックスに小型超臨界水分解装置(液体シンチレータ処理量 33 g/h)を設置した例を図5(b)に示します。

小型装置は持ち運びが便利で設置が容易なことから、原子力関連施設だけでなく、一般産業で発生する有機廃液の処理へも適用が可能です。今後、様々な適用先を検討していきます。

赤井 芳恵

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