



# 超臨界水有機溶液分解装置の設計・製作 と分解試験

日下 謙一 小田倉誠美 大内 祐司

東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

Design and Production of "Resolution Device of Organic Solution by Super Critical Water (ROSE)" and Preliminary Examination

Kenichi HINOSHITA Makoto ODAKURA Yuji OUCHI

Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

超臨界水を用いた有機溶液分解装置「ROSE」を製作し、東海事業所・地層処分放射化学研究施設（クオリティ）に設置した。超臨界水技術は焼却以外の有機溶液無機化方法の1つであり、本装置は使用済液体シンチレータのような放射性物質を含有する有機溶液を無機化することを目指している。

予備試験の結果では99.9%以上の有機物が分解して、回収液中の有機成分はCODあるいはTOCで10mg/l以下を達成した。

本稿では、グローブボックス内に設置した本装置の概要と、模擬液体シンチレータを用いた分解試験結果について報告する。

*Resolution device of Organic solution by Super critical water, given the name " ROSE, " has been manufactured and installed in the " QUALITY " facility at JNC Tokai Works. Super critical water is one of alternative technologies that can convert organic solutions into inorganic ones other than incineration. This device is designed to treat organic solutions containing radioactive nuclides, such as spent liquid scintillators and so on.*

*The results of preliminary examination suggest that more than 99.9% of organic carbons in liquid scintillators can be changed into inorganic ones. Additionally, recovered solutions contain less than 10 mg/l organics as COD or TOC.*

*This report outlines the feature of ROSE set up in a glove box and the examination results of resolving simulated liquid scintillators*

## キーワード

超臨界水，液体シンチレータ，有機溶液，COD，TOC，グローブボックス，過酸化水素

*Super Critical Water, Liquid Scintillator, Organic Solution, COD, TOC, Glove Box, Hydrogen Peroxide*

## 1. はじめに

使用済みの液体シンチレータは、特定の核種（H, C, S, Ca, P）のみを含む場合は「液体シンチレータ廃液の焼却に関する安全管理について」の通知<sup>1)</sup>により焼却の基準が定められている。一方、

それ以外の核種を含有する場合には焼却の基準がなく、可燃性の有機物として管理区域に保管することとなる。このような液体シンチレータも含めて、管理区域に保管されている有機溶液やオイル等の液体有機物を無機化することができれば、そ



日下 謙一  
放射化学研究グループ  
チームリーダー  
地層処分放射化学研究施設  
における分析業務に従事



小田倉誠美  
放射化学研究グループ  
副主任技術員  
地層処分放射化学研究施設  
における分析業務に従事



大内 祐司  
放射化学研究グループ  
地層処分放射化学研究施設  
における分析業務に従事

現在：株式会社東芝

の後の処理によってより一層減容された安定な性状へ変換できて、火災のリスクも大幅に低減できる。

焼却以外の有機溶液無機化方法の1つとして超臨界水技術があり、近年さまざまな応用が図られている。そこで、地層処分放射化学研究施設（以下、「クオリティ」という）内で発生する有機溶液等の無機化処理のために、超臨界水技術を適用した小型の分解装置を（株）東芝と共同で設計・製作し、クオリティ内のグローブボックスに設置した。本装置での予備試験では99.9%以上の有機物分解率が得られ、回収液中の有機物濃度は10mg/l以下を達成できるとの見通しが得られた。

本稿では本装置の概要と、模擬溶液による試験結果について報告する。

## 2. 原理

図1に水の状態図を示す。水の臨界点は647K (374 ) 22.1MPa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、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、有機物が共存していれば、水分子の塊が有機物の結合を切断して有機物を低分子化する。また、超臨界水は拡散係数が大きく、酸素が存在すれば有機物と酸素が均一に混合して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短時間（数分程度）で二酸化炭素と水に分解できる。また、水中で反応させることで、乾式燃焼に比べて酸化に伴う火災発生のリスクが少なく、分解しようとする有機溶液中の放射性物質や窒素

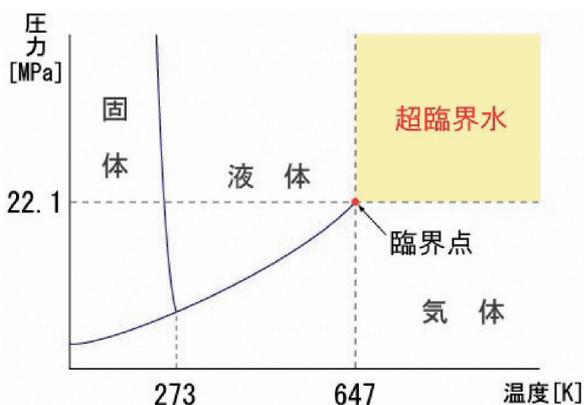


図1 水の状態図と超臨界水

酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) やイオウ酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) 等の分解生成物を水の中に維持できる。このため、排ガスはほとんどが二酸化炭素であり、排ガス処理設備が不要となるといった利点がある。

## 3. 装置

有機溶液分解装置を設計・製作し、核燃料サイクル開発機構・東海事業所（以下「サイクル機構・東海事業所」という）・クオリティに装置を設置した。本装置の名称を「超臨界水有機溶液分解装置 (Resolution device of Organic solution by Super critical water, 略称: ROSE (ローズ))」とした。東海事業所のある茨城県の県花である「バラ」にちなんで命名している。

装置の設計・製作にあたって、有機物分解性能を、分解処理後の回収液中有機物濃度を排水基準で指標とされるCOD (Chemical Oxygen Demand: 化学的酸素要求量) で10mg/l以下にできることを目標とした。なお、試験での有機物濃度の測定にはCOD測定とともに、TOC (Total Organic Carbon: 全有機炭素) 測定も併用した。

### 3.1 概要

表1にクオリティに設置した超臨界水有機溶液分解装置（以下、「ROSE」という）の装置概要を、図2にROSE概略設備図を示す。また、写真1にROSEを設置したグローブボックスと主要設備を示す。

ROSEは、放射性物質を含有する有機溶液を分解することを想定しているため、放射性物質に接触する機器をグローブボックス（以下、「GB」という）内に、放射性物質に接触しない機器類をGB外に設置している。

GB内には、酸化分解反応の起こる反応容器を中

表1 ROSEの装置概要

	設計条件	備考
圧力	通常使用圧力: 29MPa	設計圧力: 31MPa
温度	通常使用温度: 773K (500 )	設計温度: 803K (530 )
処理能力	有機物分解速度: 33g/hr以上 分解液のCOD濃度: 10mg/l以下	液体シンチレータで評価
酸化剤	31%過酸化水素水	
反応容器	内容積: 630ml 材質: SUS304	小型圧力容器
内部容器	内容積: 477ml 材質: チタン2種	

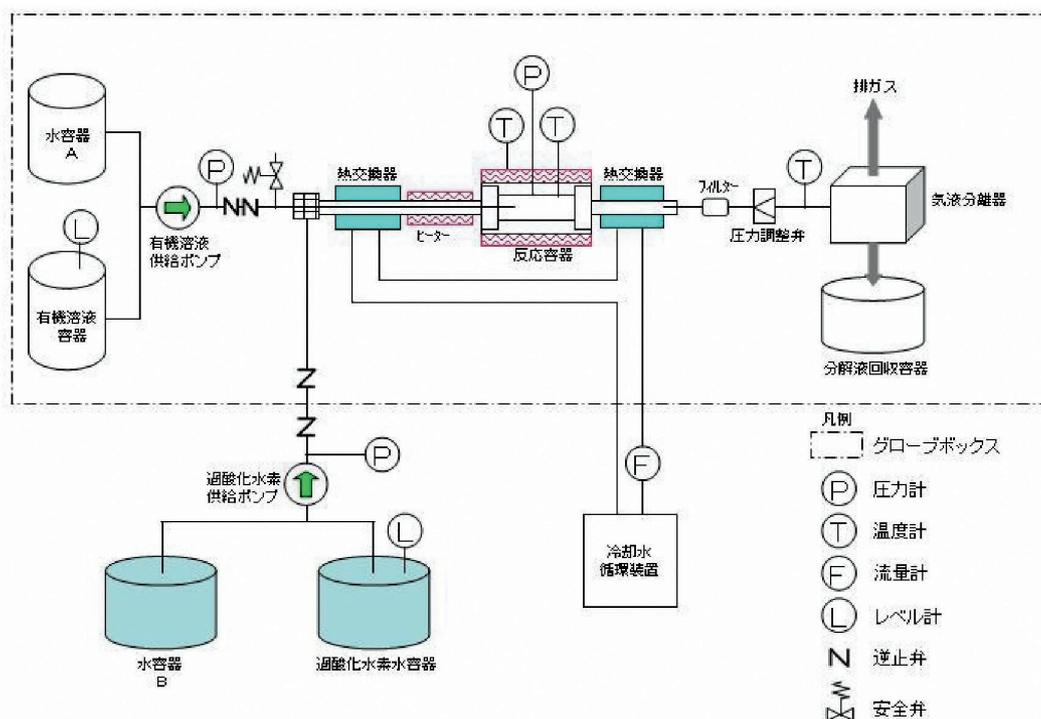


図2 ROSE 概略設備図

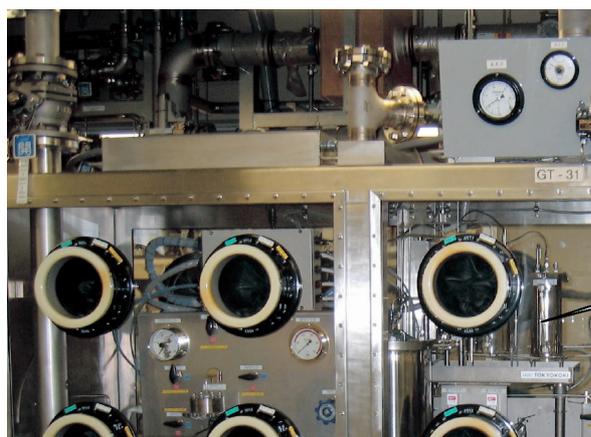


写真1 ROSE 外観

心に、上流側に分解対象の有機溶液と水の容器及びその高圧供給ポンプ（有機溶液供給ポンプ）等を、下流側に熱交換器、圧力調整弁、気液分離器、分解液回収容器等を設置している。反応容器は、内部容器と外部容器（小型圧力容器）からなり、内部容器内で酸化反応が起こる。そのため、内部容器は耐食性の高いチタン製としている。内部容器と外部容器は均圧に保たれ、高圧は外部容器で維持されている。GB内の限られた空間（概略寸法：0.8m × 1.1m × 2.0m）に設置するため、反応容器の容量を630mlとしており、有機物の処理量とし

て約33g/hの能力を有する。

GB外には、酸化剤（過酸化水素）と水の容器及びその高圧供給ポンプ（過酸化水素供給ポンプ）熱交換器等へ冷却水を供給する冷却水循環装置、制御盤等を設置している。

### 3.2 運転方法

ROSEの運転では、処理対象の有機溶液の条件（性状、濃度等）により、温度、圧力、有機溶液及び酸化剤の供給量等を変更する。ここでは、分解運転時の温度773K(500 ) 圧力29MPaにおいて、濃度50%の有機溶液を有機物として処理量100g/日で処理する場合の運転手順を示す。

図3に本条件における運転モードを示す。

#### (1) 水の供給と昇圧

水容器A及びBから供給ポンプでイオン交換水を供給して、ROSEの圧力を29MPaに上昇させる。

#### (2) 昇温運転

急激な温度変化を避けるために、昇温プログラムに従って昇温する。昇温中も水の供給は継続する。

#### (3) 過酸化水素及び有機溶液の供給

予定の分解温度である773Kに達する前に、過酸化水素供給ポンプの供給を水から過酸化水素へ切り替える。その後、有機溶液供給ポンプの供給を

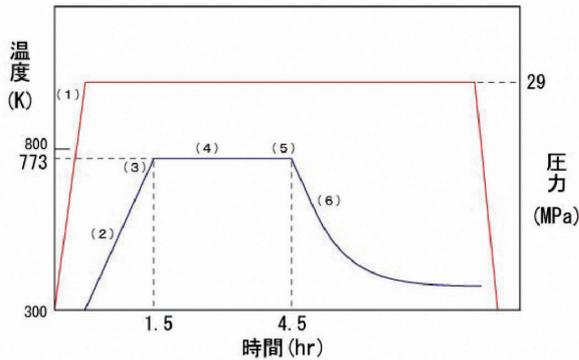


図3 分解運転モード

水から有機溶液へ切り替える。過酸化水素及び有機溶液の分解反応により反応容器内温度が上昇するため、目標温度に達する前に供給を開始する。

#### (4) 分解運転

773Kで分解運転を所定の時間(3時間)継続する。

#### (5) 有機溶液の供給停止

所定の分解運転を終了したら、有機溶液の供給を停止し、水に供給を切り替える。

#### (6) 降温運転

有機溶液の供給停止30分後に降温プログラムに従って降温を開始する。過酸化水素の供給は降温開始後30分継続し、その後水に切り替える。なお、有機溶液の性状によっては、過酸化水素の供給継続時間を変更する。

十分に温度が下がってから、ポンプを停止し、必要に応じて容器内の圧力を開放する。

### 3.3 安全対策

装置の運転時の異常事象に対処するために表2に示す各種の対策をとっている。概要は以下の通

表2 安全対策一覧

監視項目	監視対象	対策
圧力	反応容器内圧力	・圧力異常(上限及び下限)でポンプ停止 ・ポンプ停止に伴いヒーター停止
	ポンプ供給圧力	
	ポンプ異常	
温度	反応容器内温度	・温度上昇(上限)及びヒーター異常でヒーターを停止
	ヒーター温度	
	冷却後出口温度	
	ヒーター異常	
冷却水	流量	・流量の低下及び冷却水循環装置の異常でヒーターを停止
	冷却水循環装置異常	
容器水位	有機溶液容器水位	・水位低で供給ポンプを停止
	過酸化水素水容器水位	

りである。

#### (1) 圧力及び供給ポンプ異常

圧力については、事前に設定した運転圧力の上限及び下限(漏えい時)で検知してポンプを停止する。ヒーターはポンプが運転されていないと稼働しないため、ポンプが停止することでヒーターも停止する。

上限圧力の最大は設計圧力の31 MPaとし、下限は(運転圧力 - 2) MPaとする。運転圧力が低い場合は、(運転圧力 ± 2) MPaを上限及び下限とする。

また安全弁の作動圧力も31 MPaとしているため、安全弁の作動前に圧力監視により安全機能が作動するように設定している。

#### (2) 温度及びヒーター異常

温度については、上限を検知してヒーターを停止する。反応容器への外部からの液体供給を維持する方が温度を下げる効果があるため、ヒーターが停止してもポンプは停止しない。

#### (3) 冷却水流量及びチラー異常

冷却水の停止や流量の低下を検知して、ヒーターを停止する。

#### (4) 容器水位低

分解試験中の反応容器への液の供給容器(有機溶液及び過酸化水素)の水位が設定値よりも低下した場合には、ポンプを供給停止する。ポンプの停止に伴いヒーターも停止する。

## 4. 試験

### 4.1 試験方法

#### (1) 液体シンチレータ分解試験

##### 1) 分解性能に及ぼす温度の影響

ROSE 納入前に製作工場において、模擬液体シンチレータを用いて分解性能に及ぼす温度の影響について試験を実施した。模擬液体シンチレータとして、イオン交換水を用いて液体シンチレータ試薬を50%に希釈して使用した。使用済液体シンチレータとしては、シンチレータが50%以上のものもあるが、供給ポンプの制約(供給液の粘度)から最大50%としている。

運転手順に従って装置を起動して、上記の模擬液体シンチレータを有機物処理量33g/hの条件で分解を行い、分解液を採取してCODを測定した。COD測定はJISのMn法<sup>2)</sup>に従った。

## 2) TOC濃度の経時変化

ROSEをクオリティ内のGBに設置した後、773K、29MPaで水で希釈した50%模擬液体シンチレータ(放射性物質を含まない)を、処理量33g/hの条件で分解試験を行い、分解液中のTOC濃度の経時変化を測定した。

なお、排水基準等では排水中の有機物の指標としてCODが用いられることから、装置の納入時性能としてCODを用いたが、有機物がどれだけ分解したかという評価には、TOCで測定する方が分解性能は明確である。そこで、クオリティでの試験ではTOCを指標として測定することとした<sup>3)</sup>。

TOC測定には以下の装置を使用した。

### 全有機炭素測定装置

- ・型 式：島津製作所製  
TOC 5000A改
- ・測定方法：燃焼 - 非分散形赤外線  
ガス分析法
- ・燃焼温度：753K
- ・キャリアガス：高純度空気

また、TOCとCODの相関を求めるために、以下の方法でCODを簡易測定した。

### バックテスト

- ・型式：共立理化学研究所製 WAC COD
- ・方式：常温アルカリ性過マンガン酸  
カリウム酸化法

## (2) 液体シンチレータ以外の有機溶液分解試験

液体シンチレータ以外にも、クオリティにおいて各種の有機溶液やオイル等の使用済液体有機物が発生している。これらの有機溶液に対するROSEの適用性を把握することを目的として以下の試験を実施した。

いくつかの有機溶液等については、これまでの東芝における研究開発で小型パッチ超臨界水装置での試験結果がある。そこで、液体シンチレータについても同じ装置を用いた分解試験を実施し、各溶液の分解率を比較することで、液体シンチレータ以外の有機溶液等に対する適用性を評価した。

試験条件は、小型パッチ試験装置の制約から673K(400 )、30MPaで実施している(ただし、シリコンオイルは27MPa)。液体シンチレータの分解試験も同様に673K、30MPa条件とした。また、パッチ試験での反応時間を30分とし、試験前後のTOC濃度を測定して分解率を求めた。

## 4.2 試験結果及び考察

### (1) 液体シンチレータ分解試験

#### 1) 分解性能に及ぼす温度の影響

分解液中のCOD濃度に対する反応容器内温度の影響を測定した結果を図4に示す。反応容器内の温度が高くなるにつれて分解液中のCOD濃度が低下している。

この結果から装置の使用温度・圧力(773K、29MPa)で、50%模擬液体シンチレータ処理量33g/hの処理条件で、分解液中のCOD濃度は10mg/l以下を達成できることを確認した。

写真2に分解前の50%液体シンチレータとCOD濃度は10mg/l以下となった分解後の回収液の様子を示す。分解回収液は透明な液体となっている。

#### 2) TOC濃度の経時変化

図5に試験時の温度モードとそれぞれのサンプリング時点でのTOC濃度を示す。

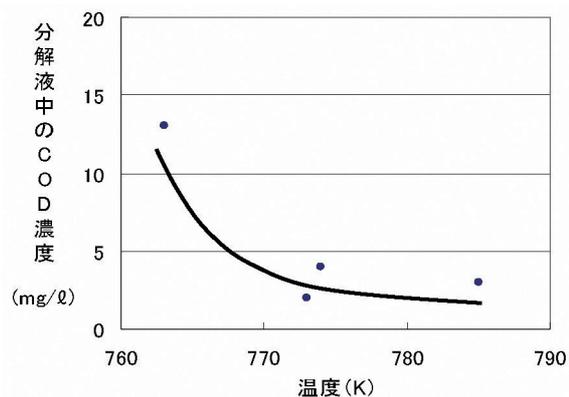


図4 液体シンチレータの分解性能に及ぼす反応温度の影響



写真2 分解前の50%液体シンチレータ(左)と分解後の回収液(右)<sup>3)</sup>

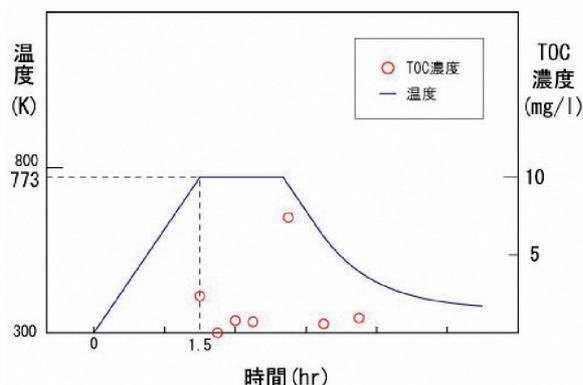


図5 分解回収液中TOC濃度の経時変化  
 処理液：50%液体シンチレータ  
 処理量：33g/hr (100%液体シンチレータとして)

分解運転中を通じてTOC濃度は十分に低い値を得られたが、一時的に高い値が見られた。これは液体シンチレータや過酸化水素の供給停止(水への切り替え)に伴う操作で運転条件が不安定になったことが原因と考えられる。

また、過酸化水素の供給停止後にTOC濃度が上昇する傾向も見られた。これは液体シンチレータの粘性が高く、反応容器への供給配管内に付着・残留し、これが液体シンチレータから水へ切替えた後に徐々に反応容器に流れ込んだと推定される。今後の試験結果によっては、過酸化水素供給時間の延長を考慮する必要がある。

なお、液体シンチレータ分解液の簡易COD測定では、COD濃度はTOC濃度のおよそ3倍の値を示した。したがって、COD濃度を10mg/l以下を目標とする場合には、TOC濃度3mg/lを目標とする必要がある。

## (2) その他の有機溶液の分解試験

超臨界水の小型バッチ試験で各種の有機溶液を分解した結果を表3に示す。

673K, 30MPa (シリコンオイルは27MPa), 反応時間30分で、タービン油の99%, リン酸トリブチル(TBP), シリコンオイルの99.9%が分解している。一方、小型バッチ試験におけるこの条件では、液体シンチレータの分解率は95.0%であり、他の有機溶液よりも低かった。

液体シンチレータはこれらの有機物の中では難分解性であると考えられる。もっと高い反応温度条件を得られるROSEでは、液体シンチレータの分解率が99.9%以上であることから、タービン油、TBP、シリコンオイル等の有機物も十分に低い

表3 各種有機物の分解特性

有機溶液の種類		分解率	温度	圧力
T	B P	99.9%	673K	30MPa
タービン油		99.0%	673K	30MPa
シリコン油		99.9%	673K	27MPa
液体シンチレータ		95.0%	673K	30MPa

COD濃度及びTOC濃度まで分解できると推測できる。

## 5. おわりに

管理区域内で発生する使用済液体シンチレータについて焼却以外の分解処理方法として、超臨界水技術に着目して超臨界水有機溶液分解装置「ROSE」を設計・製作した。模擬液体シンチレータの分解試験の結果、分解回収液中のCOD濃度及びTOC濃度として10mg/l以下を達成した。

また、液体シンチレータ以外の各種有機溶液及び液体有機物についても、小型バッチ超臨界水試験装置での分解率比較からROSEでの分解処理が可能であると判断できた。

今後、本装置を用いてクオリティで発生する様々な有機溶液について、より効率的な処理条件を把握しつつ放射性物質を含有する溶液処理への適用を進めていく計画である。

## 6. 謝辞

ROSEはサイクル機構の発注により、株式会社東芝における超臨界水技術を取り入れて設計・製作されたものである。同社のこれまでの研究成果を提示いただくとともに、各種試験を実施いただいたことに感謝いたします。とりわけ、設備設計における高田孝夫氏、試験実施における赤井芳恵氏の尽力に謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 科学技術庁原子力安全局放射線安全課長; 液体シンチレータ廃液の焼却に関する安全管理について”, 1999年6月1日
- 2) 日本規格協会, JIS K0102, “工場廃水試験方法, 100における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(CODMn)”
- 3) 第7回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会資料, “有機物の指標について(TOCの基準値案について)”, 2003年2月17日
- 4) 赤井芳恵, 他, “超臨界水を用いた小型有機廃液処理装置”, 東芝レビュー, 59, 8, 2004