



水蒸気改質処理法による模擬TBP/n-ドデカン及び フッ素系油の処理試験

Treatment of Simulated Waste TBP/n-dodecan and Halogenated Oils with
Steam Reforming System

曾根 智之 野中 一晴 佐々木 紀樹 山口 大美

Tomoyuki SONE, Kazuharu NONAKA, Toshiki SASAKI and Hiromi YAMAGUCHI

東海研究開発センター
核燃料サイクル工学研究所
環境技術管理部

Waste Management Department
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Tokai Research and Development Center

January 2008

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Technology

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行っ
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

水蒸気改質処理法による模擬 TBP/n - ドデカン 及びフッ素系油の処理試験

日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター
核燃料サイクル工学研究所 環境技術管理部
曽根 智之・野中 一晴・佐々木 紀樹・山口 大美

(2007年10月23日 受理)

二次廃棄物が多量に発生する等の理由により焼却処理が適さない有機系廃棄物（リン酸トリブチル廃溶媒、フッ素油を含む廃油等）の処理技術として、水蒸気改質処理法の開発を実施している。この処理法は、有機物を過熱水蒸気で分解・ガス化し、ガス化した廃棄物を高温空気で分解することにより有機系廃棄物の減容・無機化を行う処理技術である。

本試験では、模擬廃溶媒及び模擬廃油に対する実証規模水蒸気改質処理試験装置（処理能力 3kg/h）の処理性能の確認及び運転条件の最適化を行った。また、この装置を緊急停止させた際に発生する可燃性ガスが装置内で爆発する危険性について検討した。処理試験には、廃溶媒の模擬試料として、TBP と n-ドデカンの混合物、廃油の模擬試料として、フッ素油と鉍物油の混合物を用いた。

今回実施した試験で得られた成果は以下のとおりである。

- ・水蒸気改質処理による模擬廃溶媒及び模擬廃油のガス化率は 98wt%以上であった。また、二次廃棄物として回収された残渣は十分に無機化されていた。
- ・模擬廃油の処理において、放射性物質除去用フィルタの閉塞が確認されたが、水蒸気供給量を 1.5kg/h から 3.0kg/h に増加させることで閉塞の原因となっている無機炭素が生成しにくくなり、フィルタの閉塞を抑制できることが明らかになった。
- ・模擬廃溶媒の処理において、ガス化プロセスにおける加熱温度を 600～650℃に設定することにより、TBP の分解で生成したリン酸の大部分が蒸発した。この条件で廃溶媒を処理することにより放射性二次廃棄物になる残渣の発生量低減の可能性が示された。
- ・緊急停止直後に装置内に供給される窒素ガスによる希釈で排ガス中の酸素濃度が速やかに燃焼限界濃度以下となり、ガス爆発に至る危険性は非常に低いことが確認された。

Treatment of Simulated Waste TBP/n-dodecan and Halogenated Oils with Steam Reforming System

Tomoyuki SONE, Kazuharu NONAKA, Toshiki SASAKI and Hiromi YAMAGUCHI

Waste Management Department
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Tokai Research and Development Center
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 23, 2007)

Steam reforming method has been developed for the treatment of organic wastes which are not suitable materials (tributyl phosphate, halogenated oil) for the incineration due to large quantities of secondary wastes generation. This method consists of the gasification process which includes the decomposition and vaporization of organic waste with superheated steam and the oxidation process which includes the oxidation and decomposition of vaporized waste with heated air.

Process demonstration tests were conducted with the demonstration scale steam reforming system (maximum feed rate of waste: 3kg/h) to examine the feasibility of treatment of simulated waste solvent and simulated waste oils. These tests were also conducted to optimize the process conditions. In addition, the effluent gas from the system was analyzed to examine the possibility of explosion by the flammable gas generated in the system when the emergency shutdown was executed. TBP and n-dodecane mixture as simulated waste solvent and halogenated oils and mineral oil mixture as simulated waste oils were tested.

The results of these studies are as follows:

- More than 98% of the simulated wastes were evaporated in the gasification process. Solid residues removed from the gasification process as secondary wastes were inorganic compounds.
- While the simulated waste oils were treated, the stacking of the filter is reduced by increasing the feed rate of steam from 1.5 kg/h to 3.0 kg/h.
- Most of phosphoric acids produced by thermal decomposition of TBP were vaporized in the gasification process at 600-650°C. This result shows that volume of radioactive secondary waste can be effectively reduced.
- After the emergency shutdown of the system there is no possibility of gas explosion by remaining flammable gas. Because the concentration of oxygen in the gases became lower than minimum concentration of oxygen to support combustion of the gases by dilution with nitrogen gas fed into the gasification chamber.

Keywords : Steam Reforming, Waste Solvent, Waste Oil, TBP, Halogenated Oil, Gasification

目 次

1. はじめに	1
2. 試験方法	2
2.1 実証規模水蒸気改質処理試験装置の概要	2
2.2 対象廃棄物	4
2.2.1 模擬廃溶媒	4
2.2.2 模擬廃油	4
2.3 試験項目	5
2.3.1 処理性能の確認	5
2.3.2 運転条件の最適化	5
2.3.3 緊急停止時に発生する可燃性ガスの評価	7
2.3.4 デミスタの性能評価	7
2.4 試験条件	7
2.5 処理性能の確認試験	7
2.6 運転条件の最適化	8
2.6.1 放射性物質除去用フィルタの閉塞の抑制	8
2.6.2 ガス化装置からのリン移行率の評価	10
2.6.3 最小空気当量の確認	10
2.6.4 連続処理に向けた実証試験	11
2.7 緊急停止時に発生する可燃性ガスの評価	11
2.8 デミスタの性能評価	12
3. 試験結果及び考察	12
3.1 処理性能の確認	12
3.2 運転条件の最適化	13
3.2.1 放射性物質除去用フィルタの閉塞の抑制	13
3.2.2 ガス化装置からのリン移行率の評価	15
3.2.3 最小空気当量の確認	16
3.2.4 連続処理に向けた実証試験	17
3.3 緊急停止時に発生する可燃性ガスの評価	17
3.4 デミスタの性能評価	19
4. おわりに	20
参考文献	22

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Steam reforming system	2
2.2 Samples	4
2.2.1 Simulated waste solvent	4
2.2.2 Simulated waste halogenated oils	4
2.3 Experimental Items	5
2.3.1 Process demonstration tests	5
2.3.2 Determination of optimum treatment condition	5
2.3.3 Estimation of explosion in the system after system emergency shutdown	7
2.3.4 Estimation of phosphorous removal ability of demister	7
2.4 Treatment conditions	7
2.5 Process demonstration tests	7
2.6 Determination of optimum treatment condition	8
2.6.1 Inhibition of the filter plugging	8
2.6.2 Estimation of gasification rate of phosphorous	10
2.6.3 Determination of minimum feed rate of combustion air	10
2.6.4 Demonstration tests for continuous treatment	11
2.7 Estimation of explosion in the system after system emergency shutdown	11
2.8 Estimation of phosphorous removal ability of demister	12
3. Results and Discussion	12
3.1 Process demonstration tests	12
3.2 Determination of optimum treatment condition	13
3.2.1 Inhibition of the filter plugging	13
3.2.2 Estimation of gasification rate of phosphorous	15
3.2.3 Determination of minimum feed rate of combustion air	16
3.2.4 Demonstration tests for continuous treatment	17
3.3 Estimation of explosion in the system after system emergency shutdown	17
3.4 Estimation of phosphorous removal ability of demister	19
4. Conclusion	20
References	22

図表リスト

- 表 2.2-1 試験に用いた模擬廃溶媒の組成
- 表 2.2-2 実廃油の保管量及びフッ素濃度
- 表 2.2-3 試験に用いた模擬廃油の組成
- 表 2.4 試験で設定した基本条件
- 表 2.5 処理性能の確認試験において設定した試験条件
- 表 2.6.2 リンの移行率の評価試験において設定した試験条件
- 表 2.6.4 連続処理に向けた実証試験において設定した試験条件
- 表 3.1.1 廃棄物のガス化率
- 表 3.1.2 スクラバにおけるリン及びハロゲンの除去率
- 表 3.1.3 排ガス中の CO, NO_x, HF 及び HC 1 の濃度
- 表 3.1.4 残渣の構成成分
- 表 3.2.1-1 水蒸気供給速度に対する放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の上昇割合
及び 8 時間連続処理後のガス化装置内圧の推定値
- 表 3.2.1-2 放射性物質除去用フィルタ穴径に対するフィルタ前後の差圧の上昇割合
及び 8 時間連続処理後のガス化装置内圧の推定値
- 表 3.2.1-3 放射性物質除去用フィルタの付着物の CHN 分析
- 表 3.2.1-4 SEM-EDX による付着物の主要構成元素の定性分析
- 表 3.2.2 リン移行率のガス化温度依存性
- 表 3.3-1 空気中における可燃性ガスの爆発下限界
-
- 図 2.1 水蒸気改質試験装置の構成図
- 図 2.4 水蒸気改質処理試験装置における主要な計器の設置箇所
- 図 3.2.1-1 水蒸気供給速度に対する放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の経時変化
- 図 3.2.1-2 放射性物質除去用フィルタ穴径に対するフィルタ前後の差圧の経時変化
- 図 3.2.1-3 付着物の SEM 写真
- 図 3.2.3-1 空気当量に対する主反応器燃焼部の温度, CO 及び NO_x 濃度の変化 (TBP/n-ドデカン)
- 図 3.2.3-2 空気当量に対する排ガス中の粒子状物質濃度の変化 (TBP/n-ドデカン)
- 図 3.2.3-3 空気当量に対する主反応器燃焼部の温度, CO 及び NO_x 濃度の変化 (模擬廃油 3)
- 図 3.2.3-4 空気当量に対する排ガス中の粒子状物質濃度の変化 (模擬廃油 3)
- 図 3.2.4-1 主反応器燃焼部の温度, CO 及び NO_x 濃度の経時変化 (1 日目)
- 図 3.2.4-2 排ガス中の粒子状物質濃度の経時変化 (1 日目)
- 図 3.2.4-3 主反応器燃焼部の温度, CO 及び NO_x 濃度の経時変化 (2 日目)
- 図 3.2.4-4 排ガス中の粒子状物質濃度の経時変化 (2 日目)
- 図 3.2.4-5 主反応器燃焼部の温度, CO 及び NO_x 濃度の経時変化 (3 日目)
- 図 3.2.4-6 排ガス中の粒子状物質濃度の経時変化 (3 日目)
- 図 3.2.4-7 主反応器燃焼部の温度, CO 及び NO_x 濃度の経時変化 (5 時間連続)

- 図 3.2.4-8 排ガス中の粒子状物質濃度の経時変化 (5 時間連続)
- 図 3.2.4-9 主反応器燃焼部の温度, CO 及び NO_x 濃度の経時変化
- 図 3.2.4-10 排ガス中の粒子状物質濃度及び放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の経時変化
- 図 3.3-1 緊急停止後の排ガス中の可燃性ガス濃度の経時変化 (TBP/n-ドデカン)
- 図 3.3-2 緊急停止後の排ガス中の可燃性ガス濃度の経時変化 (模擬廃油 3)
- 図 3.3-3 緊急停止後の排ガス中の酸素濃度と最小酸素濃度の経時変化 (TBP/n-ドデカン)
- 図 3.3-4 緊急停止後の排ガス中の混合ガス濃度と爆発下限界の経時変化 (TBP/n-ドデカン)
- 図 3.3-5 緊急停止後の排ガス中の酸素濃度と最小酸素濃度の経時変化 (模擬廃油 3)
- 図 3.3-6 緊急停止後の排ガス中の混合ガス濃度と爆発下限界の経時変化 (模擬廃油 3)
- 図 3.4-1 デミスタ通過前及び通過後における排ガスの様子

1. はじめに

日本原子力研究開発機構（以下、JAEA とする）では、埋設処分に際して廃棄体への混入が禁止されている多量の危険物や有機物を含むし、焼却等の既存技術では分解・無機化処理することが困難な、もしくは処理は可能であるが多量の放射性二次廃棄物を発生させることが予想される放射性有機系廃棄物を保管している¹⁾。これらの廃棄物は有機系フッ素油を含む廃油、TBP を含む廃溶媒、テフロン樹脂、フッ素ゴム等である。これら廃棄物は、貯蔵及び埋設処分における長期安定性の向上及び処分コストの低減を図るため、分解・無機化及び減容化処理される必要がある。

環境技術管理部処理技術課（旧環境保全部技術開発 Gr）では、これら有機系廃棄物の分解・無機化及び減容化を実現させ、モルタル混練固化等による廃棄体化処理につなげるための技術として、技術調査に基づいて分解性能、設備コスト等の観点から水蒸気改質処理法を選定し、実用化に向けた技術開発を行っている。水蒸気改質処理法は、過熱水蒸気を用いて有機化合物の分解を行う技術であり、廃棄物処理の分野では、一般産業界において、廃タイヤのガス化処理、フロン分解処理、廃プラスチックの油化処理等に利用されている²⁾。また、原子力業界においても難燃物の処理技術として採用されている³⁾。水蒸気改質処理法の主な特徴は、① 有機化合物の分解を熱分解及び過熱水蒸気との化学反応を用いて行うため、ススやチャーの発生が少ない。② 水分を多量に含む廃棄物を処理することができる。③ 還元性の雰囲気の中で有機化合物の分解を行うため、ダイオキシン類の発生が少ない。④ 装置内を負圧にして分解を行うことができるため、内容物の漏洩に対する安全性が高い。⑤ ハロゲンやリン酸による炉材の腐食に対して、ガス化を行う反応器の構造が単純かつ小型であるため、定期的な交換を行うことで対処が可能なことである。これまでに小規模水蒸気改質処理試験装置を用いた基礎試験を実施し、各廃棄物の分解性能等のデータの取得及び適用性の評価を行った⁴⁾。また、基礎試験で蓄積したデータに基づき、ウラン系の有機系液体廃棄物（フッ素油を含む廃油及び TBP を含む廃溶媒）を処理対象とした実証規模試験装置の設計及び製作を行った。

本試験では、ウランで汚染した TBP を含む廃溶媒及びフッ素油を含む廃油の処理試験に向けて、模擬廃溶媒及び模擬廃油を用いたコールド処理試験を実施し、模擬廃棄物に対する本装置の基本的な処理性能（ガス化率、無機化率並びに排ガス中のハロゲン及びリン酸の除去性能）の把握、把握した処理性能データに基づく本装置の最適化、最適化した装置における運転条件の最適化及び長時間の安定した連続処理を可能とする運転条件の確認を行った。また、模擬廃溶媒及び模擬廃油の処理中に装置を緊急停止させ、装置内における可燃性ガスの滞留による爆発に対する安全性について評価した。

2. 試験方法

2.1 実証規模水蒸気改質処理試験装置の概要

実証規模水蒸気改質処理試験装置の構成図を図 2.1 に示す。

本装置は、有機系液体廃棄物のガス化を行うガス化装置、ガス化した有機化合物の完全分解を行う主反応器、排ガス処理を行うスクラバ等から構成される。ガス化装置では、400℃～600℃に加熱された水蒸気と有機化合物を向流接触させ、有機系液体廃棄物を低分子の有機化合物に分解する。ガスの流れに伴ってガス化装置から排出された粒子状物質は、ガス化装置の後段に設置された放射性物質除去用フィルタによって除去され、ガス化した有機化合物及び水蒸気が主反応器へと導入される。主反応器では、有機ガスと 800℃に加熱された空気を接触させ、主に酸化反応によって有機ガスを水と二酸化炭素に完全分解する。有機系廃棄物にフッ素油が含まれている場合はフッ化水素や塩化水素が生成され、TBP が含まれている場合はリン化合物が生成される。排ガスは、スクラバ等で処理され、フッ化水素、塩化水素、リン酸等が除去される。

本装置の主要な構成機器の概要を以下に示す。

(1) 水蒸気発生装置

水蒸気発生装置はガス化装置へ供給する水蒸気を発生させる装置で、水を蒸発缶に定量供給するポンプ、蒸発缶及び蒸発缶を加熱するヒータで構成されている。

- ①機器 : 定量供給ポンプ (水供給能力: 100ml/min)、
蒸発缶 (φ300mm)
ヒータ (約 7kW)
- ②供給量 : 最大 5kg/h

(2) 水蒸気加熱器

蒸気加熱器は水蒸気発生装置で発生させた水蒸気をガス化装置に導入する前に約 400℃まで昇温する装置であり、U字形管体及び管内に設置されたパイプヒータで構成されている。

- ①機器 : U字形管体 (SUS310S)
パイプヒータ (約 3kW)
- ②処理能力: 約 3kg/h

(3) ガス化装置

ガス化装置は廃棄物を搬送するスクリュー及び3ゾーン式のヒータを備えた電気炉で構成されている。ガス化装置内に供給された廃棄物をスクリューで搬送しながら、水蒸気と向流接触させることで有機ガスと残渣に分解させる。有機ガスはガス出口配管から排出されて放射性物質除去用フィルタに導入される。残渣は残渣受容器へ排出される。

- ①機器: ヒータ (6kW×3)、
スクリューフィーダ (SUS310S)

②温度：750℃（最高使用温度）

③容積：26L

(4) 放射性物質除去用フィルタ

放射性物質除去用フィルタはガス化装置から排出される有機ガスに同伴する粒子等を除去するメッシュフィルタであり、エレメントがヒータを付属した外筒内に設置されている。エレメントは、穴径を正確に制御したファインメッシュに、これよりも目開きの大きい保護メッシュと補強メッシュを4層重ねて一体化加工したものである。

①機器：フィルタエレメント（SUS316、穴径：10、40μm等）

②温度：650℃（最高使用温度）

(5) 主反応器

主反応器は燃焼部、本体部、急冷容器等で構成されている。導入された有機ガスを加熱空気と燃焼部で混合させることで酸化分解させる。分解ガスは、ダイオキシン生成を抑制するため、本体部で2秒以上滞留させた後、急冷容器にて80℃以下まで冷却される。なお、燃焼部が過度に昇温されることを防ぐため、温度制御用として燃焼部下部に冷却用空気導入部が設置されている。

①機器：燃焼器（断熱材：アルミナキャストブル、構造材：SUS310S）

本体部（断熱材：アルミナキャストブル、構造材：SUS310S）

急冷容器（インコネル622）

②温度：1300℃（最高使用温度）

③容積：245L

(6) 空気加熱器

空気加熱器は主反応器燃焼部に供給する燃焼空気を加熱する筒状のヒータである。

①機器：スーパーヒータ（12kW）、2基

②供給量：90Nm³/h（最高）

③温度：1000℃（最高使用温度）

(7) 水スクラバ

水スクラバは排ガス中の酸性ガス（HCl、HF、H₃PO₄等）を除去する装置である。処理性能の確認試験の後に増設された。

①機器：スクラバ（ハステロイC22）

デミスタ（フッ素樹脂）

充填材（フッ素樹脂）

②液量：50L～150L

③温度：45℃（運転時）

④液：イオン交換水

(8) アルカリスクラバ

アルカリスクラバは水スクラバで除去できなかった酸性ガス (HCl、HF、 H_3PO_4 等) をアルカリ溶液で中和処理する装置である。

- ①機器 : スクラバ (SUS316)
 デミスタ (フッ素樹脂)
 充填材 (フッ素樹脂)
- ②液量 : 350L~700L
- ③温度 : 45°C以下
- ④アルカリ溶液 : NaOH (5wt%以下) 水溶液

(9) デミスタ

デミスタは排ガスに同伴する粉塵やスクラバで除去できなかったリン酸を除去する密閉式吸引型のフィルタである。処理性能の確認試験の後に増設された。

- ①機器 : 外筒 (SUS316)
 エレメント (ガラス繊維)
- ②処理ガス量 : 1.2Nm³/min
- ③温度 : 45°C以下

(10) 排ガス分析系

排ガス分析系は、排ガス中の CO、O₂、NO_x、H₂ 濃度を測定する定電位電解方式ガス濃度計 (TESTO 350XL)、CO₂ 濃度を測定する非分散形赤外線吸収方式ガス濃度計 (島津製作所 CGT-10-1A) 及び粉塵量を測定する光散乱式粉塵計 (柴田科学 LD-2) で構成されている。これらの分析装置により、排ガス中の各物質の濃度等が連続的に測定される。

2.2 対象廃棄物

2.2.1 模擬廃溶媒

JAEA が保管しているウランで汚染された TBP を含む廃溶媒は、使用済み燃焼の再処理技術である Purex 法の開発におけるウラン試験により発生したものである。この廃溶媒の主な成分は、ウランの抽出剤として使用された TBP と希釈剤として使用されたノルマルドデカン (以下、n-ドデカンとする) である。

試験に用いた模擬廃溶媒は、使用済み燃焼の再処理事業において採用されている Purex 法における代表的な組成を模擬したものとした。試験に用いた模擬廃溶媒の組成を表 2.2-1 に示す。TBP (大八化学工業製) 及び n-ドデカン (日鉱石油化学製) は購入試薬を使用した。

2.2.2 模擬廃油

JAEA が保管しているフッ素油を含む廃油の主な成分は、ロータリポンプの潤滑油として使用した鉍物油及びフッ素油であり、その保管量は 22, 150L (200L ドラム缶 130 本) である。

鉍物油としては、主に石油系炭化水素（村松石油製、商品名：ネオバック）が使用されており、フッ素油としては、主にトリフロオロクロロエチレン（ダイキン工業製、商品名：ダイフロイル）及びパーフルオロポリエーテル（デュポン製、商品名：フォンブリン）が使用されていた。ダイフロイルは、ポリ塩化ビニルの水素原子をフッ素原子で置換した重合体であり、 $(-CF_2-CFCl-)_n$ の化学式で表される。フォンブリンは、炭素、酸素、フッ素から構成される低重合体であり、 $CF_3-(O-CF_2-CF_2)_m-(O-CF_2)_n-O-CF_3$ の化学式で表される。保管しているドラム缶毎のフッ素濃度は 1～13wt% であり、平均濃度は 5.5wt% である。フッ素油中のフッ素の構成割合は、フッ素油の種類によって異なり、49～67wt% である。従って、廃油中の平均フッ素濃度をフッ素油中のフッ素の構成割合で割ることにより、廃油中の平均フッ素濃度は 8～11wt% と推定される。また、同様の計算により廃油中の最大フッ素濃度は 27wt% と推定される。フッ素油を含む廃油の保管量及びフッ素濃度を表 2.2-2 に示す。

処理性能の確認試験では、鉍物油に比べて熱分解が困難なフッ素油の割合を最大に設定した 2 種類の組成の模擬廃油（以下、模擬廃油 1 及び模擬廃油 2 とする）を用いた。また、運転条件の最適化試験では、フッ素油を全てダイフロイルと仮定し、廃油中の平均フッ素濃度からダイフロイル濃度を設定した組成の模擬廃油（以下、模擬廃油 3 とする）を用いた。試験に用いた模擬廃油の組成を表 2.2-3 に示す。

2.3 試験項目

2.3.1 処理性能の確認

実証規模水蒸気改質処理試験装置を用いて模擬廃溶媒及び模擬廃油を用いた処理試験を実施してガス化装置における廃棄物のガス化率、スクラバにおけるリン及びハロゲンの除去率、排ガス中の環境規制物質濃度及び残渣の無機化について調査し、本装置の廃 TBP/n-ドデカン溶媒及びフッ素油を含む鉍物油処理への適用性を検討する。

2.3.2 運転条件の最適化

(1) 放射性物質除去用フィルタの閉塞の抑制

処理性能の確認試験において、ダイフロイルを含む模擬廃油の処理を行うと放射性物質除去用フィルタの閉塞が起り、長時間の連続処理に支障をきたすことが明らかになった。

ここでは、以下に示す試験を実施し、ダイフロイルを含む廃油の長時間の連続処理を可能とする最適な処理条件を抽出する。さらに、フィルタ閉塞物の特定と閉塞メカニズムについて考察する。

1) 水蒸気供給の効果

放射性物質除去用フィルタの閉塞の進行度合いはガス化装置内のダイフロイル濃度の増加に依存して大きくなることが予想される。ガス化装置内のダイフロイル濃度を決定する主な因子として、模擬廃油中のダイフロイル濃度、模擬廃油供給速度及び水蒸気供給速度が考えられるが、実廃棄物処理において最も容易に調整が可能な因子は水蒸気供給速度

である。ここでは、水蒸気供給速度をパラメータにした試験を実施し、放射性物質除去用フィルタの閉塞の進行度合いに対する水蒸気供給の効果を定量的に評価し、長時間の連続処理を可能とする適切な水蒸気供給速度を決定する。

2) フィルタ穴径の検討

放射性物質除去用フィルタの閉塞抑制の対策としてフィルタ穴径を大きくすることは、一般的に有効な手段である。一方、実廃棄物の処理試験においてはフィルタ穴径を小さくするほどフィルタにおけるウランの除染係数が高くなり、後段の装置から発生する廃液の処理や装置のメンテナンスに係る負荷を軽減することが可能となる。ここでは、1)の試験で得られた最適な処理条件において、穴径を小さくしたフィルタを用いて試験を実施し、長時間の連続処理を可能とする放射性物質除去用フィルタの適切な穴径について検討する。

3) フィルタ付着物の分析

放射性物質除去用フィルタ表面に付着した物質の成分分析を行い、ダイフロイルの処理中にフィルタを閉塞させる物質を推定する。また、分析で得られた結果に基づきフィルタ閉塞のメカニズムを考察する。

(2) ガス化装置からのリン移行率の評価

模擬廃溶媒を処理対象にした基礎試験及び処理性能の確認試験において、ガス化温度が低くなるほどガス化装置内に残存するリンの割合が高くなる傾向にあること及びガス化装置内に滞留した残渣の主成分がリン化合物であることが確認された。この結果は、実廃棄物の処理によって発生する放射性固体廃棄物がガス化温度の上昇に依存して少なくなることを示している。一方、ガス化温度が高くなるほど排ガスに移行するリンの割合が増加し、排ガス処理系（スクラバ及びデミスタ）から発生する廃液の処理によって発生する二次廃棄物量が増加する。しかし、廃棄物に含まれているウランは、ガス化装置内の気流に伴ってガス化装置から放出されたとしてもガス化装置と主反応器の間に設置された放射性物質除去用フィルタにおいてそのほとんどが除去されると考えられるため、フィルタより後段で発生した廃液はウラン濃度が法規制値未満の液体廃棄物として廃棄できる可能性が高いと考えられる。従って、放射性二次廃棄物の低減の観点において、ガス化温度の上昇は有効な手段になり得る。一方、装置の寿命延長や運転中の安全性の向上の観点において、ガス化温度は可能な限り低く設定することが望ましい。

ここでは、ガス化装置からのリンの移行率のガス化温度依存性について、試験データに基づく評価を行い、上記要件を満足する最適なガス化装置温度を決定する。

(3) 最小空気当量の確認

実廃棄物の処理では、廃棄物組成の変動が避けられず、これを考慮した空気当量の設定を行うことで長期間に渡って安定な燃焼を維持していく必要がある。

ここでは、廃棄物組成の変動を考慮した空気当量の設定に資するデータを整備するため、模擬廃棄物の処理において安定した燃焼状態を維持できる最小の空気当量を調査する。

(4) 連続処理に向けた実証試験

実廃棄物の処理では、長時間の連続処理が予定されており、この体制においても安定な処理が可能であることを目安をつけておく必要がある。

ここでは、これまでの試験で得られた知見に基づいて設定した最適な処理条件において、5時間の連続処理試験等を実施し、長時間の連続処理における安定した処理の実現性について検討する。

2.3.3 緊急停止時に発生する可燃性ガスの評価

本装置には、装置内の温度及び圧力等が予め設定した範囲を超えた場合、試料の供給、水蒸気の供給、主反応器への燃焼空気の供給及びヒータによる加熱が自動的に停止し、窒素ガスを供給する緊急停止機能が備わっている。緊急停止直後は既に装置内に供給されている試料の熱分解により多量の有機炭素等の可燃性ガスが発生する。ここでは、緊急停止時の可燃性ガスの発生と挙動を調査し、ガス爆発に対する安全性を評価する。

2.3.4 デミスタの性能評価

処理性能の確認試験において、排ガス中に多量の白煙が確認され、白煙はリン酸ミストであると推察された。この結果は、スクラバにおける排ガスからのリンの捕集能力が不足していることを示しており、このままの状態では管理区域内における処理を行った場合、建屋排気系のフィルタを閉塞させることが予想される。このため、スクラバで回収できなかったリン化合物を排ガスから取り除くため、デミスタをアルカリスクラバの後段に設置し、デミスタにおける排ガスからのリン酸ミストの除去性能を評価する。

2.4 試験条件

本試験で設定した主要な条件を表 2.4、本装置における主要な計器の設置箇所を図 2.4 に示す。本試験では表 2.4 に示した条件を基本試験条件とし、2.5 項以降では各試験において基本試験条件から変動させた条件についてのみを記す。

2.5 処理性能の確認試験

模擬廃棄物毎に約 3 時間の処理試験を表 2.5 に示す条件で実施し、ガス化装置における各廃棄物のガス化率、スクラバにおけるリン及びハロゲンの除去率、排ガス中の環境規制物質 (CO、NO_x、HC 1、HF) 濃度並びに廃棄物の無機化について評価した。

ガス化装置における各廃棄物のガス化率は、以下の式を用いて算出した。

$$\text{ガス化率 (\%)} = 1 - (\text{ガス化装置内の残渣重量} / \text{処理した廃棄物重量}) \times 100$$

ここで、ガス化装置内の残渣重量は、残渣受け容器及びガス化装置内に残った固体を回収し、乾燥重量を測定することで決定した。

スクラバにおけるリン除去率は、スクラバに移行したリンの重量を廃棄物として投入したリンの重量で除することで算出した。ここで、スクラバに移行したリンの重量は、スクラバ廃液中のリン濃度をイオンクロマトグラフィーで測定することで推定した。スクラバにおけるハロゲンの除去率は、排ガス中の HF 及び HC 1 濃度から評価した。

排ガス中の CO 濃度及び NO_x 濃度は TEST0350XL で試験中に連続して測定した。また、排ガス中の HF 濃度及び HC 1 濃度は検知管(ガステック(株)製)を用いて試験中に 30 分間隔で測定した。

残渣の無機化は、TBP/n-ドデカン及び模擬廃油 2 の処理において発生した残渣の成分分析を行うことで評価した。残渣中の炭素濃度、水素濃度及び窒素濃度の分析は、燃焼熱伝導法で行った。残渣中のリン濃度の分析は、モリブドリン酸青吸光度法で行った。

2.6 運転条件の最適化

2.6.1 放射性物質除去用フィルタの閉塞の抑制

(1) 水蒸気の効果の確認

水蒸気供給速度をパラメータとして、以下に示す条件で試験を実施し、放射性物質除去用フィルタの閉塞の進行度合いに対する水蒸気供給速度の影響を定量的に評価した。放射性物質除去用フィルタの閉塞の進行度合いの確認は、放射性物質除去用フィルタ前後の差圧を測定することで行った。また、実廃棄物処理に向けて、測定した放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の上昇割合から 8 時間の廃油処理を行った後におけるガス化装置内圧を推定し、評価基準と比較することで、8 時間の連続処理を可能とする水蒸気供給速度を検討した。なお、連続処理の可否を決定する評価基準は、処理運転中の突発的な内圧上昇が発生したとしても装置の自動緊急停止を作動（作動基準：ガス化装置内圧-1kPa）させないことを条件に、ガス化装置内圧-4kPa 以下とした。

設定した試験条件は以下のとおりである。

- ・水蒸気供給量 : 1.5 kg/h、3.0 kg/h、4.5 kg/h
- ・ガス化装置温度（出口／中央／入口） : 550°C／650°C／650°C
- ・ガス化装置出口配管 : 550°C
- ・空気当量 : 1.8
- ・試料供給速度 : 3kg/h
- ・処理時間 : 3時間
- ・放射性物質除去用フィルタ穴径 : 40 μm

(2) フィルタ穴径の検討

放射性物質除去用フィルタ穴径をパラメータとして、(1)項の試験で得られた最適な処理条件で試験を実施し、8時間の連続処理を可能とするフィルタ穴径の検討を行った。連続処理の可否の評価は、(1)項に示した方法で行った。

設定した試験条件は以下のとおりである。

- ・放射性物質除去用フィルタ穴径 : 10 μ m、40 μ m*
- ・水蒸気供給量 : 3.0 kg/h
- ・ガス化装置温度 (出口/中央/入口) : 550°C/650°C/650°C
- ・ガス化装置出口配管 : 550°C
- ・空気当量 : 1.8
- ・試料供給速度 : 3kg/h
- ・処理時間 : 3時間

* 放射性物質除去用フィルタ穴径 40 μ mについては、(1)項で実施した。

(3) フィルタ付着物の分析

(2)項の試験で使用した放射性物質除去用フィルタの表面付着物の成分分析を以下に示す方法で行った。分析用試料の採取は、フィルタ表面の付着物をブラシでかきとることで行った。また、分析結果に基づき放射性物質除去用フィルタの閉塞抑制に対する水蒸気添加の効果について検討した。

① 炭素、水素及び窒素 (CHN) 分析

- ・分析装置 : ヤナコ製 MT700HCN
- ・燃焼管温度 : 850°C
- ・還元管温度 : 550°C
- ・試料量 : 約 40mg
- ・検出器 : 燃焼熱伝導度法

② 主要構成元素の定性分析

- ・分析装置 (観察) : 日立製作所製 S-4000 電界放射型走査電子顕微鏡
- ・分析装置 (分析) : 堀場製作所製 EMAX-5770W エネルギー分散型 X線分析装置
- ・加速電圧 : 20kV
- ・撮影方法 : 二次電子像
- ・測定時間 : 100sec

2.6.2 ガス化装置からのリン移行率の評価

ガス化装置ヒータ温度をパラメータとして、表 2.6.2 に示す条件で処理試験を実施し、ガス化装置からのリン移行率のガス化温度依存性について定量的な評価を行った。リン移行率は、ガス化装置内（残渣受容器を含む）、水スクラバ、アルカリススクラバ、デミスタ及びデミスタ後段の排ガスへのリンの移行量を以下に示す方法で算出することで推定した。

① ガス化装置内へのリン移行量

試験後に残渣受容器及びガス化装置内に残った固体を回収し、乾燥重量を測定した。次に回収された全ての固体中のリン濃度を処理性能の確認試験における残渣の分析で得られたリン濃度と同じであると仮定して、固体中のリン量を計算した。残渣受容器内に液体が溜まっている場合は、液体を回収し重量を測定した。液体中のリン酸濃度をイオンクロマトグラフィで定量してリン量を計算した。固体中のリン量と液体中のリン量の和からガス化装置内へのリン移行量を算出した。

② 水スクラバ及びアルカリススクラバへのリン移行量

試験後のスクラバ液量を測定した。次にスクラバ液を十分に攪拌し、分析用試料をサンプリングした。試料中のリン酸濃度を液体クロマトグラフィで定量してスクラバ液中のリン量を計算した。試験前と試験後のスクラバ液中のリン量の差からスクラバへのリン移行量を算出した。

③ デミスタへのリン移行量

ガス化装置、水スクラバ、アルカリススクラバ及び排ガスに移行しなかったリンは全てデミスタに捕捉されたと仮定して、デミスタへのリンの移行量を計算した。

④ 排ガスへのリン移行量

粉塵計で連続的に測定したデミスタ後段における排ガス中の粒子状物質濃度から TBP/n-ドデカンの処理中における排ガス中の粒子状物質濃度の平均値を算出した。デミスタ後段の排ガスに含まれる粒子状物質を全てリン酸と仮定して、平均濃度、処理期間中における平均排ガス量及び処理時間の積から排ガスへのリンの移行量を計算した。

2.6.3 最小空気当量の確認

TBP/n-ドデカン及び模擬廃油 3 を処理対象に空気当量をパラメータとして、以下に示す条件で処理試験を実施し、安定な運転を可能とする最小の空気当量を確認した。

安定な運転であることの見安は、主反応器燃焼部の温度（以下、燃焼温度とする。）が 1200℃前後で安定していること、主反応器において有機ガスを燃焼した際に煤が発生しないこと、排ガス中の CO 及び NO_x の濃度がそれぞれ廃棄物処理法及び茨城県公害防止条例で定められた規制値（100ppm 及び 250ppm）以下であることとした。ここで、本装置は廃棄物処理法の規制対象外であるため CO 濃度の管理を行う必要はないが、不完全燃焼の指標としてこれに

準拠した管理を行うこととした。燃焼温度は熱電対で連続測定した。煤の発生については、装置内の目視観察及び粉塵計による粒子状物質質量の測定から判断した。CO 及び NO_x の濃度は、TEST0350XL で測定した。

(1) TBP/n-ドデカンを対象にした試験条件

- ・空気当量 : 1.5、1.3、1.2、1.1、1.0 (5 条件)
- ・処理時間 : 各空気当量で 30 分
- ・ガス化装置温度 (出口/中央/入口) : 600°C/600°C/600°C
- ・試料供給速度 : 3kg/h
- ・水蒸気供給速度 : 1.5kg/h
- ・放射性物質除去用フィルタ穴径 : 10 μm

(2) 模擬廃油 3 を対象にした試験条件

- ・空気当量 : 1.8、1.6、1.5、1.4 (4 条件)
- ・処理時間 : 各空気当量で 30 分
- ・ガス化装置温度 (出口/中央/入口) : 550°C/650°C/650°C
- ・ガス化装置出口配管 : 550°C
- ・試料供給速度 : 3kg/h
- ・水蒸気供給速度 : 3kg/h
- ・放射性物質除去用フィルタ穴径 : 40 μm

2.6.4 連続処理に向けた実証試験

TBP/n-ドデカンを対象に表 2.6.4 に示す条件で 1 日 3 時間の 3 日繰り返し処理及び 1 日 5 時間の処理を実施し、連続運転においても安定な運転が可能であることを確認した。また、模擬廃油 3 を処理対象に表 2.6.4 に示す条件で 1 日 5 時間の処理を実施し、連続運転においても安定な運転が可能であることを確認した。

ここで、安定な運転の目安は、2.6.3 項に示した条件とした。ただし、模擬廃油については、8 時間処理後におけるガス化装置内圧の推定値が-4kPa 以下であることを条件に追加した。

2.7 緊急停止時に発生する可燃性ガスの評価

2.6.3 項に示した試験の終了後に装置を強制的に緊急停止させ、排ガス中の可燃性ガス濃度の分析及び爆発に対する安全性の検討を行った。分析用試料のサンプリングは、デミスタ後段に設置したサンプリングポートにおいて、緊急停止直後から 3 分~10 分の間隔で行った。可燃性ガスの分析は、ガスクロマトグラフィー及び GC-MS で行った。分析対象とした可燃性ガスは、TBP/n-ドデカンの処理においては、H₂、CO、CH₄、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、1-C₄H₈、cis-2-C₄H₈、iso-C₄H₈、1-C₅H₁₀ の 10 物質、模擬廃油 3 の処理においては、H₂、CO、CH₄、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、1-C₄H₈ の 6 物

質である。

2.8 デミスタの性能評価

2.6 項に示した試験中に以下に示す2項目の確認及び測定を行うことにより、デミスタにおける排ガスからの粒子状物質の除去効果を確認した。

- ① デミスタ前段及び後段における排ガスの目視観察
- ② 粉塵計によるデミスタ後段における排ガス中の粒子状物質濃度

3. 試験結果及び考察

3.1 処理性能の確認

(1) ガス化率

今回の試験で得られたデータから算出した各廃棄物のガス化率を表 3.1.1 に示す。試験に用いた全ての試料において、ガス化装置におけるガス化率は 98%以上となった。この結果から今回対象とした廃棄物に対して水蒸気改質処理法は、減容効果の高い手法であることが確認された。

(2) スクラバにおける排ガス処理性能

今回の試験で得られたデータから算出したアルカリスクラバにおけるリン及びハロゲンの除去率を表 3.1.2 に示す。フッ素油に含まれていたフッ素及び塩素の 99.9%以上がアルカリスクラバで除去されることが確認された。一方、TBP に含まれていたリンはスクラバにおいて 56%しか除去されず、ガス化装置に残留したリンを除く残りの全てが排ガスとともに装置から放出されていたことが確認された。これは、試験中にスクラバ後段における排ガス中に多量の白色ミストが観察されたこととも一致する。

このままの状態で管理区域内において廃溶媒の処理を行った場合、排ガスと共に装置から排出されたリンが建屋排気系のフィルタの閉塞を促進させることが予想された。この対策として、スクラバで回収できなかったリン化合物を排ガスから取り除くための水スクラバとデミスタを新たに設置することとした。

(3) 排ガス中の環境規制物質の濃度

今回の試験で得られた排ガス中の CO 濃度、NO_x 濃度、HCl 濃度及び HF 濃度の廃棄物処理期間中の平均値を表 3.1.3 に示す。全ての試料において、排ガス中の環境規制物質の濃度が規制値を下回っており、主反応器における燃焼が安定していたこと及び排ガスからのハロゲンの除去に対してスクラバが有効に機能していることが確認された。

(4) 廃棄物の無機化率

TBP/n-ドデカン及び模擬廃油 2 を処理したときに発生した残渣の成分分析の結果を表 3.1.4 に示す。

TBP/n-ドデカンを処理したときに発生した残渣の主な成分は、リン (20wt%) であることが分かった。このリンの化学形態を PO_4^{3-} と仮定した場合の重量割合は、60wt%となる。残渣中に水素が存在していることから残渣中のリンは、無機のリン酸水素塩の形態で存在していると推察される。また、炭素の含有率が低いことから残渣は十分に無機化されていると推察される。

模擬廃油 2 を処理したときに発生した残渣の主成分は、炭素 (73.9wt%) であることが分かった。分析結果に基づき算出した残渣中の炭素と水素のモル比は、約 4:1 であり、炭素に比べて水素の存在率が非常に低いことが分かった。今回の試験で得られた残渣は、炭素と水素の比から炭素類に分類され、廃棄物の炭素化 (無機化) が十分に進んだ状態にあると推察される⁵⁾。

以上に示した結果から今回対象とした廃棄物の無機化に対して水蒸気改質処理法は有効な手法であることが確認された。

3.2 運転条件の最適化

3.2.1 放射性物質除去用フィルタの閉塞の抑制

(1) 水蒸気の効果の確認

今回の試験で得られた模擬廃油 3 の処理時間に対する放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の変化を図 3.2.1-1 に示す。全ての水蒸気供給速度条件において、模擬廃油 3 の処理期間中に放射性物質除去用フィルタ前後の差圧は概ね線形に上昇しており、放射性物質除去用フィルタの閉塞が処理期間中に連続的に進行していることが確認された。また、水蒸気供給速度の増加にともなって、処理時間に対する放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の上昇割合が低下しており、水蒸気の添加が放射性物質除去用フィルタ閉塞の抑制に効果があることが確認された。模擬廃油 3 の処理中の放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の上昇割合及び 8 時間の連続処理試験後におけるガス化装置内圧の推定値を水蒸気供給速度毎に表 3.2.1-1 に示す。なお、これまでの試験結果から模擬廃油処理中の放射性物質除去用フィルタ後段の内圧は-7kPa 程度で安定していたことから、8 時間の連続処理試験後のガス化装置内圧は、放射性物質除去用フィルタ後段の初期の内圧を-7kPa と仮定して推定した。この結果から 8 時間以上の連続処理試験を実現するためには、水蒸気供給速度を 3.0kg/h 以上に設定する必要があることが確認された。

(2) フィルタ穴径の検討

穴径 10 μm 及び 40 μm の放射性物質除去用フィルタを用いた試験における放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の経時変化を図 3.2.1-2 に、放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の上昇割合及び 8 時間の連続処理試験後におけるガス化装置内圧の推定値を表 3.2.1-2 に示す。

穴径 $10\ \mu\text{m}$ の放射性物質除去用フィルタにおける差圧は、穴径 $40\ \mu\text{m}$ のフィルタに比べて大きな上昇傾向を示し、その上昇割合は穴径 $40\ \mu\text{m}$ のフィルタの4倍であった。また、穴径 $10\ \mu\text{m}$ の放射性物質除去用フィルタを用いた場合の8時間連続処理後におけるガス化装置内圧は -0.6kPa と推定され、評価基準である -4kPa を大きく上回った。この結果から穴径 $10\ \mu\text{m}$ のフィルタでは8時間の連続処理の実施が困難なこと及び連続処理を可能とするフィルタの最小の穴径は $10\ \mu\text{m}$ から $40\ \mu\text{m}$ の間に存在することが確認された。フィルタ穴径の最適化は、フィルタにおけるウランの除去率を考慮した上で行う必要があることから、ここでは更なる最小穴径の検討を行わず、今後実施予定のウラン試料を用いた処理試験においてウランの除去率に関するデータが整備された段階で評価することとする。

(3) フィルタ付着物の分析

放射性物質除去用フィルタ付着物の CHN 分析及び SEM-EDX による主要構成元素の定性分析の結果を表 3.2.1-3 及び表 3.2.1-4 に、フィルタ付着物の SEM 写真を図 3.2.1-3 に示す。CHN 分析の結果からフィルタ付着物は水素をほとんど含んでいないことが判明し、付着物中の炭素は炭化物、窒素は硝酸などの無機態であると推定された。また、付着物の SEM 写真に見られるように付着物は数百 μm 程度の鱗片状の物質と微量の粉体から構成されており、付着物が鱗片状の物質としてフィルタに固着していたことが推察された。EDX による分析の結果から付着物の主な成分は、C、O、P、Cr、Fe 及び Ni であることが分かった。炭素は模擬廃油の分解により生成されたものと考えられ、CHN 分析の結果から推察されるとおり無機炭素の形態であると考えられる。リンは模擬廃油処理前に実施した廃溶媒処理試験時に装置内に残存しその後のメンテナンスにおいても除去しきれなかったものと考えられる。その形態は、酸素の割合が高いことからリン酸化物もしくはその金属塩と考えられる。また、鉄、クロム及びニッケルはフィルタ構成成分であることからフィルタを起源としたものである可能性が高い。これら主要元素の中でリン酸化物は、TBP/n-ドデカン処理時に放射性物質除去用フィルタの閉塞が確認されていないことから今回の閉塞の原因とは考えられない。また、同様な理由からフィルタ構成成分である鉄、クロム及びニッケルもフィルタ閉塞物ではないと考えられる。従って、放射性物質除去用フィルタの閉塞物は、残りの主要構成成分である無機炭素であったと推定された。

有機化合物の熱分解による無機炭素の生成において、塩化炭素化合物の添加により有機化合物の縮重合反応が促進され、より低温で結晶性の高い炭素状物質が得られることが知られている⁶⁾。このときの無機炭素の生成原理は以下に示す通りと考えられる。

- ① 結合エネルギーの低い塩化炭素化合物の C1-C 結合並びに塩化炭素化合物及び有機炭素の C-C 結合が供給された熱によって開裂する。
- ② 開裂した C1 が有機化合物から H を引き抜いて結合する。
- ③ H を引き抜かれたことで有機化合物の縮重合反応が促進する。
- ④ ①～③が繰り返され巨大分子の炭素状物質が生成される。

一方、模擬廃油の中で塩素を含むものはダイフロイルのみであり、ダイフロイルを処理したときにのみ放射性物質除去用フィルタの閉塞が起こっていることから、放射性物質除去用フィルタを閉塞させた無機炭素は、上記原理に基づいて生成されたものと推察できる。これらを踏まえると放射性物質除去用フィルタ閉塞抑制に対する水蒸気添加の効果は、有機炭素の縮重合反応の抑制による無機炭素の生成量の減少及びサイズの縮小にあると考えられる。具体的には、以下に示す効果によるものとする。

- ① 水蒸気添加量の増加により水蒸気中の H と反応する C1 の割合が増加し、有機炭素の縮重合反応が抑制された。
- ② 水蒸気添加量の増加によりガス中の有機炭素濃度が減少し、有機炭素の縮重合反応が抑制された。
- ③ 水蒸気添加量の増加により装置内におけるガスの流速が増加し、分解ガスが放射性物質除去用フィルタを通過するまでの時間が短縮されたことにより、フィルタに到達するまでに起こる有機炭素の縮重合反応の頻度が低下した。

3.2.2 ガス化装置からのリン移行率の評価

今回の試験で得られた各装置へのリンの移行率を表 3.2.2 に示す。ガス化装置に残留するリンの割合は、ガス化装置温度 500°C の条件では約 50% であるのに対して 600°C 及び 650°C の条件ではどちらも数%と同程度であり、ガス化装置温度 500°C から 600°C の間の温度を境にして TBP のガス化特性に明確な違いがあることが分かった。残留物の形態についても同様の傾向が観察されており、ガス化装置温度 500°C における残留物は、液体、スラッジ及び潮解性固体の 3 種類であったのに対して、ガス化装置温度 600°C 及び 650°C においては全て乾燥固体であった。ガス化装置温度 500°C において確認された液体は約 75wt% のリン酸溶液であり、ガス化装置に残留した全リンの約 85% を占めていた。ガス化装置内に導入された TBP は、熱分解及び水蒸気改質反応により低分子の有機炭素とリン酸に分解されるが、リン酸は 200°C ~ 300°C 以上の温度において縮合反応によってポリリン酸等に変化する⁷⁾と考えられる。このため、生成したリン酸は、十分な反応時間が与えられた場合、ガス化装置内でポリリン酸等に変化していたと考えられる。ポリリン酸の沸点は、100%リン酸水溶液の沸点 261°C⁸⁾ よりも高く、生成される直鎖状リン酸の種類により異なるものの概ね 300°C ~ 550°C の範囲⁹⁾¹⁰⁾にある。一方、ガス化装置内の温度は、ヒータから供給された熱エネルギーが試料の熱分解及び気化並びに水蒸気の加熱等に消費されるため、設定したガス化装置温度よりも低くなる。ガス化装置温度 500°C の条件における TBP のガス化率の低下は、ガス化装置内でポリリン酸が生成され、その沸点がガス化装置内温度を上回っていたためと推察される。以上の結果からガス化装置内に残留するリン量を抑制させるためには、ガス化装置温度を 600°C 以上にする必要があることが確認された。

水スクラバにおける排ガスからのリンの除去率は、水スクラバに導入されたリンに対してガス化装置温度 500°C の条件では 55%、600°C 及び 650°C の条件では 43% であり、温度条件によらず 50% 前後であることが分かった。なお、ガス化装置温度 500°C の条件におけるリン

の除去率が他の条件に比べてわずかに高くなった理由は、水スクラバに導入されたガス中のリン濃度が他の条件よりも低かったために洗浄水と酸化リンの接触効率が向上した効果によるものと考えられる。アルカリススクラバに捕捉されたリンの割合は、全ての温度条件において約 1%と非常に低かった。また、リンは排ガスにほとんど移行していないことから、アルカリススクラバを通過したリンのほぼ全てがデミスタに捕捉されたと推測された。以上の結果から排ガス処理系に移行したリンのほとんど全てが水スクラバ及びデミスタで捕捉できることが確認された。

3.2.3 最小空気当量の確認

今回の試験で得られた主反応器燃焼部の温度、CO 及び NOx 濃度の変化並びに粒子状物質濃度の変化を試料毎に図 3.2.3-1 から図 3.2.3-4 に示す。

TBP/n-ドデカンを処理対象にした試験における排ガス中の CO 濃度は、空気当量 1.5 から 1.2 まで 2ppm 以下で安定していたが、空気当量 1.1 では 10~20ppm 程度のピークが確認された。さらに、空気当量を 1.0 に低下させると CO 濃度は急激に上昇し最大で約 1300ppm のピークが確認され、評価基準である 100ppm を大きく上回った。NOx 濃度は、空気当量に依存することなく 120ppm 程度で安定しており、評価基準である 250ppm を上回ることはなかった。また、主反応器燃焼部の温度も、空気当量に依存することなく、1100°Cから 1200°Cの範囲で安定して制御できることが確認された。なお、空気当量の低下に従って燃焼温度が徐々に上昇する傾向が見られたが、これは燃焼空気の削減量の半分以上を冷却空気量を減少させることで賄ったため、燃焼部における冷却効果が低下したためと考えられる。これについては運転方法を変更することにより改善が可能であることから、安定な運転の可否を判断する対象から除外した。排ガス中の粒子状物質濃度は、空気当量の低下に従って段階的に減少する傾向が確認された。一般的に空気当量の低下に従って燃焼は不安定になることから煤の発生量は増加する傾向にあると考えられる。従って、計測された粒子状物質のほとんどはリン酸ミストであったと考えられる。なお、空気当量の低下に従って排ガス中のリン酸ミスト濃度が減少した要因は、主反応器から排出されるガス流量の減少にともなってスクラバ及びデミスタにおけるリン化合物の捕捉効率が上昇したためと考えられる。以上の結果から TBP/n-ドデカンの安定した処理が行える空気当量は CO 濃度が規制値を超えていない 1.1 以上であることが確認された。

模擬廃油 3 を処理対象にした試験においても CO 濃度、NOx 濃度及び主反応器燃焼部の温度は概ね同様の傾向を示した。粒子状物質濃度は、全ての空気当量において検出されなかった。CO 濃度は、空気当量 1.5 において 30ppm 程度のピークが確認され始め、空気当量 1.4 において急激に上昇した。これは、主反応器における燃焼状態が酸素不足により不安定になっていることを示している。このまま試験を継続した場合、CO 濃度の上昇速度から判断して評価基準である 100ppm を容易に超えることが予測できたため、試験を中止した。以上の結果から模擬廃油の安定した処理が行える空気当量は CO 濃度の顕著な発生が見られなかった 1.5 までであることが確認された。

3.2.4 連続処理に向けた実証試験

TBP/n-ドデカンを処理対象にした試験で得られた主反応器燃焼部の温度、CO 及び NOx 濃度の変化並びに粒子状物質濃度の変化を試験毎に図 3.2.4-1～図 3.2.4-8 に示す。また、模擬廃油 3 を対象にした試験で得られた主反応器燃焼部の温度、CO 及び NOx 濃度の変化を図 3.2.4-9 に、排ガス中の粒子状物質濃度の変化及び放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の変化を図 3.2.4-10 に示す。

TBP/n-ドデカンを処理対象にした 1 日 3 時間の 3 日繰り返し処理において、主反応器燃焼部の温度は、3 日間を通して処理中に急激に上昇することなく、1100℃～1200℃の範囲で安定に制御できることが確認された。CO 濃度及び NOx 濃度は、3 日間を通してそれぞれ平均 5ppm 程度及び平均 120ppm 程度で安定しており、処理中に規制値を上回ることにはなかった。また、排ガス中の粒子状物質濃度も、試験日毎にその変動傾向が異なるものの、3 日間を通して処理中の平均値が 0.5mg/m³ 程度と少なく、主反応器において安定した燃焼が維持されていることが確認された。

TBP/n-ドデカン及び模擬廃油 3 を対象にした 1 日 5 時間の処理においても同様の燃焼傾向が見られた。また、模擬廃油 3 を対象にした試験において、放射性物質除去用フィルタの差圧は 1.6kPa 上昇し、その上昇割合は 0.32kPa/h であった。差圧の上昇傾向は、これまでの試験で得られた結果と同様に処理時間に対して概ね線形であり、上昇割合が急激に大きくなることはなかった。試験で得られた差圧の上昇割合を用いて算出した 8 時間連続処理後のガス化装置内圧の推定値は -4.5kPa であり、評価基準である -4kPa を下回った。

以上に示した結果から、いずれの試料に対しても今回設定した条件で処理することにより安定した燃焼状態が維持され、8 時間の連続処理に対しても安定した処理が可能であると推察された。

3.3 緊急停止時に発生する可燃性ガスの評価

今回の試験で得られた TBP/n-ドデカン及び模擬廃油 3 処理時の装置緊急停止後のデミスタ後段における排ガス中の可燃性ガス濃度の分析結果を図 3.3-1 及び図 3.3-2 に示す。CO を除く全ての可燃性ガスは、緊急停止後 21 分から 27 分 (TBP/ドデカン) 及び 16 分から 19 分 (模擬廃油 3) の間に濃度のピークを示した。また、いずれの試料においても発生量の多かった可燃性物質は、CH₄、C₂H₄ 及び C₃H₆ であり、低分子の炭化水素であることが分かった。これら可燃性物質のピーク濃度及びピーク発現時間は、TBP/n-ドデカンにおいて約 1.6%、27 分後 (CH₄)、約 2.9%、24 分後 (C₂H₄) 及び約 1.9%、22 分後 (C₃H₆) であり、模擬廃油 3 において約 1.6%、27 分後 (CH₄)、約 2.9%、24 分後 (C₂H₄) 及び約 1.9%、22 分後 (C₃H₆) であった。

本装置の緊急停止は、試料供給、水蒸気供給、燃焼空気供給及び各ヒータの停止とガス化装置への滞留ガス押出し用窒素ガス及び主反応器への可燃性ガス希釈用窒素ガスの供給により行われる。この操作により、ガス化装置における可燃性ガスの新たな発生を抑制するとともに、発生した可燃性ガスの装置内への滞留を防止することができる。また、窒素ガスの供給及び燃焼空気供給の停止を行うことによって排ガス中の可燃性ガス濃度及び酸素濃度を低下させる

ことで発生した可燃性ガスによる爆発の危険性を回避する対策をとっている。今回の試験では、TBP/n-ドデカン処理時のガス化装置及び主反応器への窒素ガス供給量を 2m³/h、模擬廃油 3 処理時のガス化装置及び主反応器への窒素ガスの供給量を 1m³/h 及び 4m³/h に設定している。供給した窒素ガスの熱膨張を考慮した流量と装置内容積（約 1.8m³）からガス化装置内で発生した可燃性ガスがデミスタを通過するまでに要する時間を計算するとそれぞれ約 23 分及び約 19 分となり、いずれの試料においても可燃性ガスのピーク発現時間と概ね一致していることが分かった。この結果は、試料の供給停止及び水蒸気の供給停止により可燃性ガスの発生が抑制されていること並びに窒素ガスの供給により装置内で発生したガスが装置外に速やかに排出されていることを示唆している。

次に、装置緊急停止に伴って発生した可燃性ガスによる爆発の危険性について検討する。一般的に空気中における可燃性ガスは、その濃度が爆発下限界よりも低ければ爆発しない。また、系内を不活性ガスで希釈することで酸素濃度を低下させていくと可燃性ガスの爆発が起こらない濃度（燃焼に要する最小酸素濃度）に到達し、この濃度未満となるように管理することで可燃性ガスの爆発を防止できることが知られている¹¹⁾¹²⁾¹³⁾。従って、排ガス中の酸素濃度の分析値が最小酸素濃度未満であること、もしくは排ガス中の可燃性混合ガス濃度の分析値が空気中の爆発下限界未満であることのいずれかを示すことで、今回の試験で発生した可燃性混合ガスの爆発の可能性が低いことを示すことが可能となる。爆発下限界及び最小酸素濃度については、各種可燃性ガス、空気及び不活性ガスの混合ガスに対して多数の測定が行われている¹¹⁾。しかし、複数の可燃性ガスの混合物に対しては、対象とする組成の数が膨大となり全てを把握することが現実的に困難なため、計算による近似的な算出が行われている。空気中における可燃性混合ガスの爆発下限界は、(1)式に示すル・シャトリエの法則により近似的に算出することができる¹¹⁾¹²⁾。また、最小酸素濃度は、(2)式に示すとおり、空気中における爆発下限界と可燃性混合ガスを完全燃焼するのに必要となる酸素量 (mol) を可燃性混合ガス量 (mol) で規格化した理論酸素量の積で近似的に算出することができる¹²⁾。

$$LFL = 100 / \sum (N_i/L_i) \quad \dots \dots \dots (1)$$

- LFL : 可燃性混合ガスの爆発下限界 (%)
- N_i : 可燃性混合ガス中の i 成分の割合 (%)
- ここで、 $\sum N_i = 100$ (%)
- L_i : i 成分単独の爆発下限界

$$MOC = LFL \times O_{th} \quad \dots \dots \dots (2)$$

- MOC : 最小酸素濃度 (%)
- O_{th} : 理論酸素量
- ここで、可燃性混合ガスの 1mol 当たりの全成分を C_mH_nO_y で表すと、
- $O_{th} = m + n/4 - y/2$

ここでは、排ガス中の酸素濃度の分析値が(1)式及び(2)式を用いて算出した最小酸素濃度よ

りも低くなっていることを指標にして可燃性混合物による爆発の危険性について検討する。また、装置緊急停止直後は、窒素ガスによる排ガスの希釈が不十分であることが予測されるため、排ガス中の可燃性混合ガス濃度の分析値が算出した空気中における爆発下限界よりも低くなっていることも指標に加えて検討する。可燃性混合ガスの爆発下限界の算出に用いた各可燃性ガスの空気中における爆発下限界¹¹⁾¹²⁾を表 3.3-1 に、排ガス中の酸素濃度と算出した最小酸素濃度の経時変化を図 3.3-3 及び図 3.3-5 に、排ガス中の可燃性混合ガスの濃度と算出した空気中における爆発下限界の経時変化を図 3.3-4 及び図 3.3-6 にそれぞれ試料毎に示す。

TBP/n-ドデカンの処理時における排ガス中の酸素濃度と最小酸素濃度の比較から、緊急停止から 9 分後までに酸素濃度が最小酸素濃度を下回り、これ以降の時間帯において可燃性混合ガスの爆発が起こらないことが確認された。また、排ガス中の可燃性混合ガス濃度と爆発下限界を比較することにより、緊急停止から 15 分後までは可燃性混合ガス濃度が爆発下限界を下回り、これ以前の時間帯において可燃性混合ガスの爆発が起こらないことが確認された。以上に示した 2 つの指標に基づく検討の結果から全ての時間帯において、TBP/n-ドデカンの処理時における緊急停止に伴って発生した可燃性混合ガスの爆発が起こらないことが確認された。

模擬廃油 3 処理時における排ガス中の酸素濃度と最小酸素濃度を比較することにより、緊急停止から 10 分後までに酸素濃度が最小酸素濃度を下回り、これ以降の時間帯において可燃性混合ガスの爆発が起こらないことが確認された。また、排ガス中の可燃性混合ガス濃度と爆発下限界を比較することにより、緊急停止から 5 分後までは可燃性混合ガス濃度が爆発下限界を下回り、これ以前の時間帯において可燃性混合ガスの爆発が起こらないことが確認された。以上に示した 2 つの指標に基づく検討では、緊急停止後 5 分から 10 分の時間帯に可燃性混合ガスの爆発が起こらないと断定することができなかつた。しかし、同時時間帯において、排ガス中の酸素濃度が 10.2% から 5.9% まで急速に低下していること及び最小酸素濃度が上昇傾向にあると考えられることから、酸素濃度は緊急停止から 5 分経過直後に最小酸素濃度を下回ったと推測できる。同時時間帯に最小酸素濃度が上昇傾向にあることは、図 3.3-2 に示したとおり、理論酸素量の増加効果の高い有機炭素の上昇傾向が H₂ 及び CO に比べて大きいことから推察できる。更に、同時時間帯において、爆発下限界が概ね一定となっているのに対して可燃性混合ガス濃度が 0.6% から 3.5% まで急速に増加していること及び緊急停止後 10 分における可燃性混合ガス濃度 (3.5%) が爆発下限界 (3.4%) をわずかに上回っているだけであることから、排ガス中の可燃性混合ガス濃度は緊急停止から 10 分経過直前まで爆発下限界を下回っていたと推測できる。以上に示した推測から同時時間帯において、排ガス中の酸素濃度は可燃性混合ガス濃度が爆発下限界を上回る前に最小酸素濃度を下回っていたと考えられ、緊急停止後 5 分から 10 分の時間帯においても可燃性混合ガスの爆発が起こる可能性が非常に低いことが推察された。

以上に示した結果から緊急停止に伴って発生した可燃性ガスによる爆発の危険性は非常に低いことが推察された。

3.4 デミスタの性能評価

TBP/n-ドデカンの処理試験中におけるデミスタ前段及び後段における排ガスの観察写真を

図 3.4-1 に示す。デミスタ通過前の排ガス中に確認された白色のリン酸化物ミストは、デミスタ通過後の排ガス中には確認されず、デミスタエレメントによって除去されていることが確認された。また、3.2 項に記述したとおり、デミスタ後段の排ガス中へのリンの移行率は 0.1% 以下と非常に少なく、このことから排ガス中のリン化合物がデミスタエレメントによって除去されていることが確認できた。

4. おわりに

ウランで汚染した TBP/n-ドデカン及びフッ素油を含有する鉍物油の処理試験に向けて、模擬廃棄物を用いたコールド処理試験を実施し、各廃棄物に対する処理性能の確認及び運転条件の最適化を行った。さらに、これらの条件において、8 時間の連続処理が可能であることを確認した。最後に各廃棄物に対して装置緊急停止後の排ガス中の可燃性ガスの分析を行い、爆発に対する安全性の検討を行った。

これらの試験で得られた結果から、処理対象とした全ての試料について、ガス化装置において 98wt% 以上がガス化されること、ガス化装置に残留した残渣は十分に無機化されていることが確認された。

模擬廃油について、ダイフロイルを含有した鉍物油を処理した際に見られる放射性除去用フィルタの閉塞は、水蒸気供給量の増加に従って抑制されることが確認された。この結果から水蒸気供給量を 3kg/h 以上に設定することで 8 時間の連続処理が可能になると推察された。また、閉塞物の主成分は無機炭素であると推察され、その生成のメカニズムはフッ素油中の塩素が鉍物油中の水素を引き抜くことを起点に進行する有機炭素の縮重合であること、フィルタ閉塞に対する水蒸気添加の効果は塩素によって引き抜かれる鉍物油中の水素の割合が減少し、それに続く有機炭素の縮重合反応が抑制されること等にあると考察された。

模擬廃溶媒について、ガス化装置温度を 600°C 以上とすることでガス化装置に残存するリン量が抑制され、二次廃棄物発生量を低減できる可能性があること、排ガスに移行したリンのほとんど全てが水スクラバ及びデミスタで除去できることが確認された。

模擬廃溶媒及び模擬廃油について、安定な処理運転を可能とする最小空気当量が確認され、これにより実廃棄物処理における廃棄物組成の変動を考慮した空気当量の設定が可能となり、安定運転の実現の可能性が向上した。

さらに、今回設定した最適な処理条件において、5 時間の安定な処理が可能であることが分かり、実廃棄物処理において想定されている 1 日 8 時間以上の長期連続処理の実現の見通しが得られた。

最後に、緊急停止時の可燃性ガスの発生と挙動を調べ、緊急停止直後に装置内に供給される窒素ガスによる希釈で排ガス中の酸素濃度は速やかに燃焼に要する最小酸素量以下となり、ガス爆発に至る危険性は非常に低いことが確認された。

今回実施した試験で得られた成果により、本水蒸気改質処理試験装置を用いた実廃溶媒及び

実廃油の安定処理を実現するための運転条件に関するデータが整備された。また、本装置の緊急停止時の可燃性ガスの爆発に対する安全性が確認された。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構 : “低レベル放射性廃棄物管理プログラム”, JNC TN 1400 2001-019 (2002)
- 2) 吉田 隆 : “過熱水蒸気技術集成”, (株)エヌ・ティー・エス, p130 (2005)
- 3) J. Bradley Mason, et al. : “Studsvik processing facility - Pyrolysis/steam reforming technology for volume and weight reduction and stabilization of LLRW and mixed wastes”, WM’ 00 (2000)
- 4) 青山誠, 他 : “水蒸気改質法を用いた低レベル放射性有機廃棄物の処理”, 日本原子力学会 2003年春の年会予稿集, p.706 (2003)
- 5) 大谷杉朗, 木村真 : “炭素繊維”, 近代編集社 (1972)
- 6) 産業技術総合研究所 : “高密度炭素状物質の製造法”, 産業技術研究所北海道センター術資料 TN9, (online)
Available from <<http://unit.aist.go.jp/hokkaido/database/database.htm>>
- 7) 大木道則, 他 : “化学大辞典”, 東京化学同人, p.1708 (1989)
- 8) Derek Corbridge : “PHOSPHORUS 2000”, ELSEVIER, p.1218 (2000)
- 9) Physical and theoretical chemistry laboratory, University of Oxford: Safety data for polyphosphoric acid(2005), (online)
Available from <<http://physchem.ox.ac.uk>>
- 10) Science Lab.com : Material Safety Data Sheet(2005) , (online)
Available from <<http://www.sciencelab.com>>
- 11) 安全工学協会 : “新安全工学便覧”, コロナ社, p.127-145 (1999)
- 12) F.T. ボダーサ : “爆発防止技術の実際”, 海文堂, p.13-23 (1984)
- 13) 安全工学協会 : “爆発”, 海文堂, p.46-48 (1983)

表 2.2-1 試験に用いた模擬廃溶媒の組成

成 分	重量比
TBP	30wt%
ノルマルドデカン	70wt%

表 2.2-2 実廃油の保管量及びフッ素濃度

保管量	22,150 リットル (200 リットルドラム缶で約 130 本)
フッ素濃度	全保管容器の平均 : 5.5wt% 保管容器毎 : 1 wt% (最低) ~13wt% (最高)

表 2.2-3 試験に用いた模擬廃油の組成

成 分	処理性能の確認		運転条件の最適化
	模擬廃油 1	模擬廃油 2	模擬廃油 3
ネオバック	70wt%	70wt%	89wt%
ダイフロイル	0wt%	15wt%	11wt%
フォンブリン	30wt%	15wt%	0wt%

表 2.4 試験で設定した基本条件

項 目	設定値
試料供給速度	3kg/h
水蒸気供給速度	1.5kg/h
T001 水蒸気配管温度	200°C
T105 ガス化装置出口	600°C
T104 ガス化装置中央	600°C
T103 ガス化装置入口	600°C
T101 蒸気過熱器出口蒸気	400°C
T117 ガス化装置出口配管	600°C
T107 放射性物質除去用フィルタ表面	600°C
T108 熱分解ガス配管	600°C
T109 空気加熱器 A ヒータ	1000°C
T110 空気加熱器 B ヒータ	1000°C
T112 主反応器燃焼部温度	<1300°C
T114 急冷容器出口ガス温度	[40°C]

表 2.5 処理性能の確認試験において設定した試験条件

	TBP/n-ドデカン	模擬廃油 1 *1	模擬廃油 2
ガス化装置温度 (出口/中央/入口)	600°C/600°C/600°C	650°C/650°C/650°C	500°C/600°C/650°C
試料供給速度	3kg/h	3kg/h	3kg/h
水蒸気供給速度	1.5kg/h	3kg/h	3kg/h
空気当量 *2	2.0	1.6	2.0

*1 ガス化装置と主反応器の間にあるガス化装置出口配管、放射性物質除去用フィルタ及び熱分解ガス配管についても設定温度を 650°Cとした。

*2 ガス化装置に供給した試料の全てがガス化されると仮定したときに、このガスを主反応器で完全燃焼させるのに必要な理論上の最小空気量に対して、主反応器に供給した空気量の比

表 2.6.2 リンの移行率の評価試験において設定した試験条件

	TBP/n-ドデカン		
ガス化装置温度 (出口/中央/入口)	500°C/500°C/500°C	600°C/600°C/600°C	650°C/650°C/650°C*
空気当量	1.7	1.7	1.7
処理時間	3 時間	3 時間	3 時間
フィルタ穴径	10 μ m	10 μ m	10 μ m

* ガス化装置と主反応器の間にあるガス化装置出口配管、放射性物質除去用フィルタ及び熱分解ガス配管についても設定温度を 650°Cとした。

表 2.6.4 連続処理に向けた実証試験において設定した試験条件

	TBP/n-ドデカン		模擬廃油 3
	ガス化装置温度 (出口/中央/入口)	600°C/600°C/600°C	600°C/600°C/600°C
ガス化装置出口配管温度	600°C	600°C	550°C
試料供給速度	3kg/h	3kg/h	3kg/h
水蒸気供給速度	1.5kg/h	1.5kg/h	3kg/h
空気当量	1.5	1.3	2.0
処理時間	3 時間×3 日間	5 時間	5 時間
フィルタ穴径	10 μm	10 μm	40 μm

表 3.1.1 廃棄物のガス化率

	処理した試料重量 (kg)	残渣の重量 (kg)	ガス化率 (%)
TBP/ドデカン	8.9	0.05	99.4
模擬廃油 1	7.8	0.03	99.3
模擬廃油 2	6.8	0.12	98.0

表 3.1.2 スクラバにおけるリン及びハロゲンの除去率

	H ₃ PO ₄	HF	HC 1
TBP/ドデカン	56%	—	—
模擬廃油 1	—	>99.9%	—
模擬廃油 2	—	>99.9%	>99.9%

表 3.1.3 排ガス中の CO, NO_x, HF 及び HC 1 の濃度

	CO	NO _x	HC1	HF
規制値 *	100ppm	250ppm	430ppm (700mg/Nm ³)	3ppm
TBP/ドデカン	5ppm	115ppm	—	—
模擬廃油 1	<1ppm	170ppm	—	<0.5ppm
模擬廃油 2	13ppm	107ppm	<1ppm	<0.5ppm

* NO_x 濃度及び HC 1 濃度は茨城県公害防止条例で定められた値。

HF 濃度は特定化学物質等障害予防規定で定められた値。

CO 濃度は廃棄物処理法で定められた値。本装置は廃棄物処理法の規制対象外であるため CO 濃度を管理する必要はないが、不完全燃焼の指標としてこれに準拠した管理を行う。

表 3.1.4 残渣の構成成分

	C	H	N	P
TBP/ドデカン	0.5 wt%	1.8 wt%	<0.1 wt%	20.0 wt%
模擬廃油 2	73.9 wt%	1.7 wt%	0.2 wt%	1.3 wt%

表 3.2.1-1 水蒸気供給速度に対する放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の上昇割合及び 8 時間連続処理後のガス化装置内圧の推定値

水蒸気供給速度 (kg/h)	フィルタ前後の差圧 上昇割合 (kPa/h)	8 時間連続処理後の ガス化装置内圧 (kPa)
1.5	0.4	-3.8
3.0	0.2	-5.4
4.5	0.1	-6.2

表 3.2.1-2 放射性物質除去用フィルタ穴径に対するフィルタ前後の差圧の上昇割合及び 8 時間連続処理後のガス化装置内圧の推定値

フィルタ穴径 (μm)	フィルタ前後の差圧 上昇割合 (kPa/h)	8 時間連続処理後の ガス化装置内圧 (kPa)
10	0.8	-0.6
40	0.2	-5.4

表 3.2.1-3 放射性物質除去用フィルタの付着物の CHN 分析 (wt%)

分析対象元素	C	H	N
重量比	28.9	<0.01	1.7

表 3.2.1-4 SEM-EDX による付着物の主要構成元素の定性分析 (wt%)

分析対象元素	C	O	Si	P	Cr	Fe	Ni
重量比	43.5	30.2	0.1	10.5	2.6	10.8	2.3

表 3.2.2 リン移行率のガス化温度依存性

ガス化温度	リンの移行率 (wt%)				
	ガス化装置*	水スクラバ	アルカリ スクラバ	デミスタ	排ガス
500°C	51.1	27.1	0.6	21.2	<0.1
600°C	2.9	41.8	1.0	54.2	<0.1
650°C	5.7	40.5	1.2	52.6	<0.1

* 残渣中のリン濃度の分析結果に基づいて、ガス化装置内に残存した固体物質中のリン濃度を 20wt%と仮定して計算

表 3.3-1 空気中における可燃性ガスの爆発下限界 ¹¹⁾¹²⁾

成分名	爆発下限界 (wt%)
水素 (H ₂)	4
一酸化炭素 (CO)	12.5
メタン (CH ₄)	5.3
エテン (C ₂ H ₄)	2.7
エタン (C ₂ H ₆)	3
プロペン (C ₃ H ₆)	2
1-ブテン (C ₄ H ₈)	1.6
cis-2-ブテン (C ₄ H ₈)	1.7
iso-ブテン (C ₄ H ₈)	1.8
1-ペンテン (C ₅ H ₁₀)	1.4

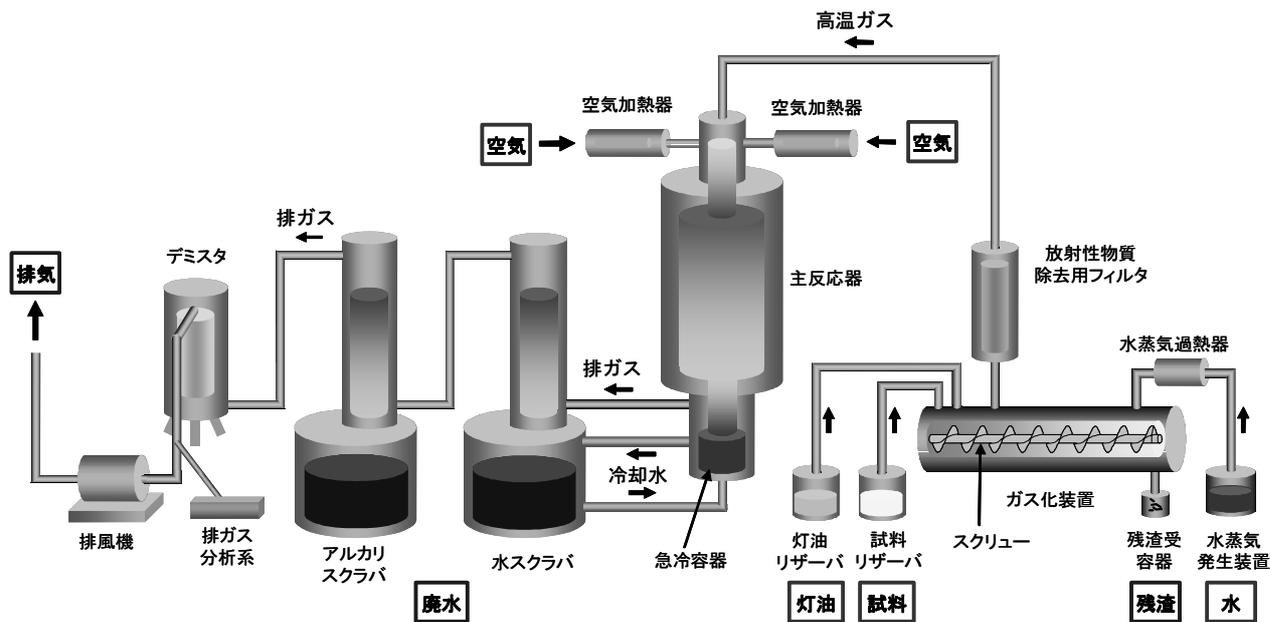


図 2.1 水蒸気改質試験装置の構成図

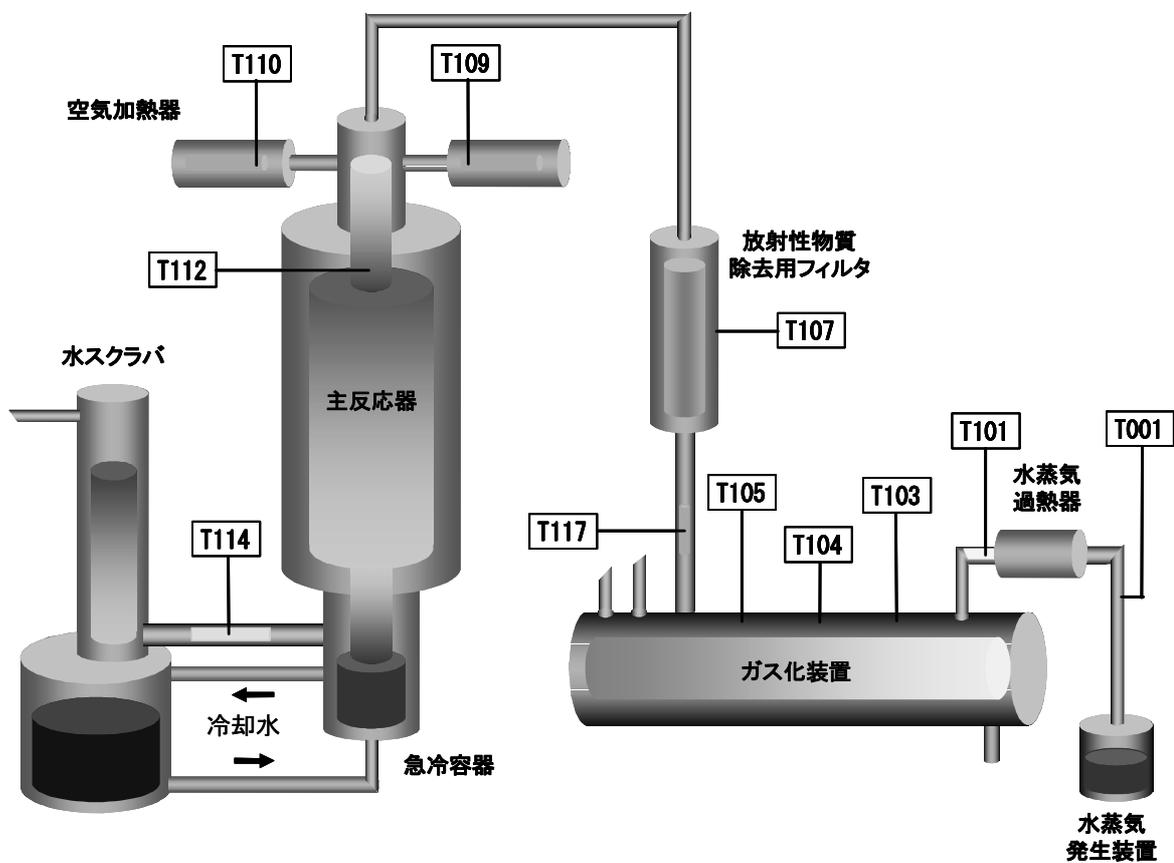


図 2.4 水蒸気改質処理試験装置における主要な計器の設置箇所

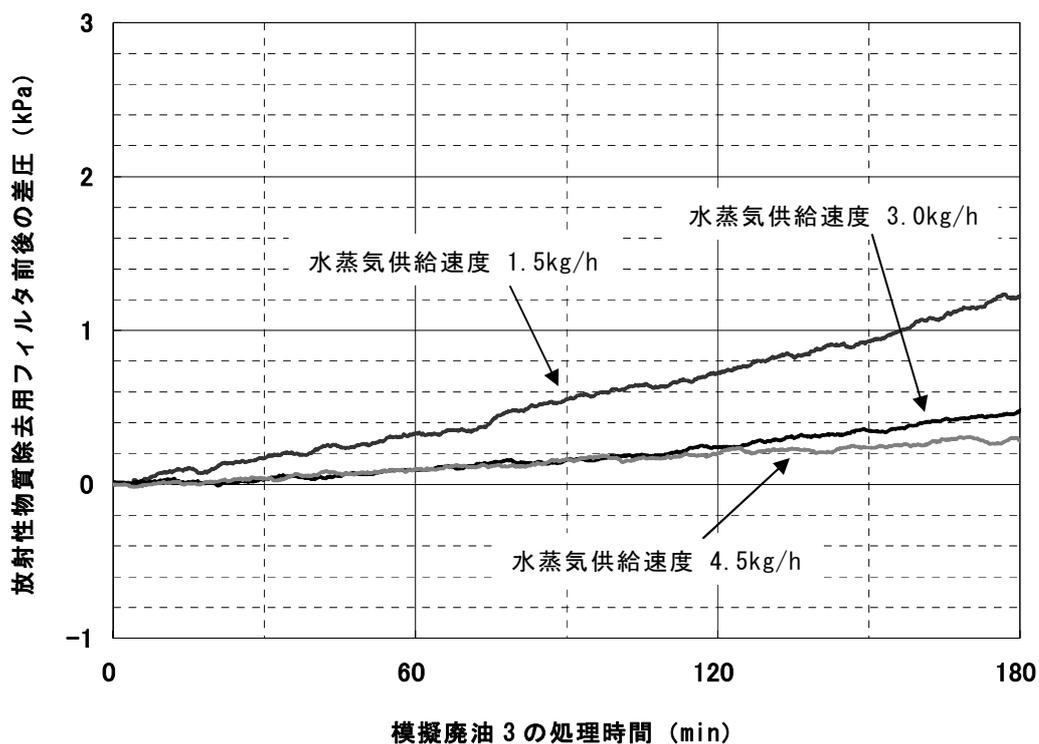


図 3.2.1-1 水蒸気供給速度に対する放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の経時変化

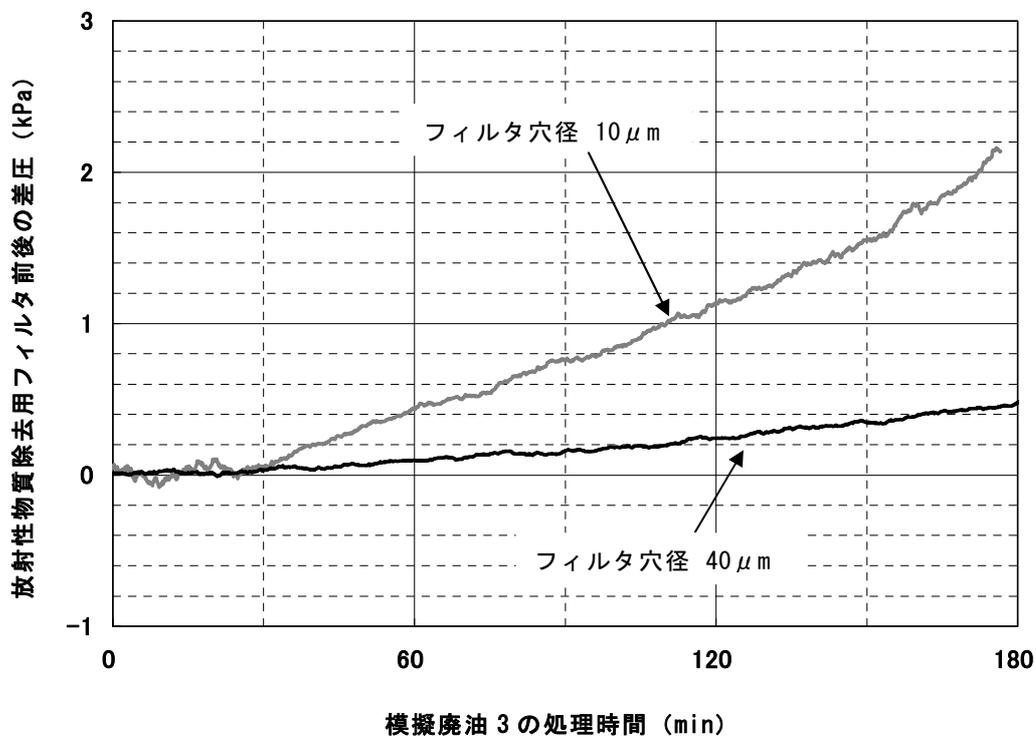


図 3.2.1-2 放射性物質除去用フィルタ穴径に対するフィルタ前後の差圧の経時変化

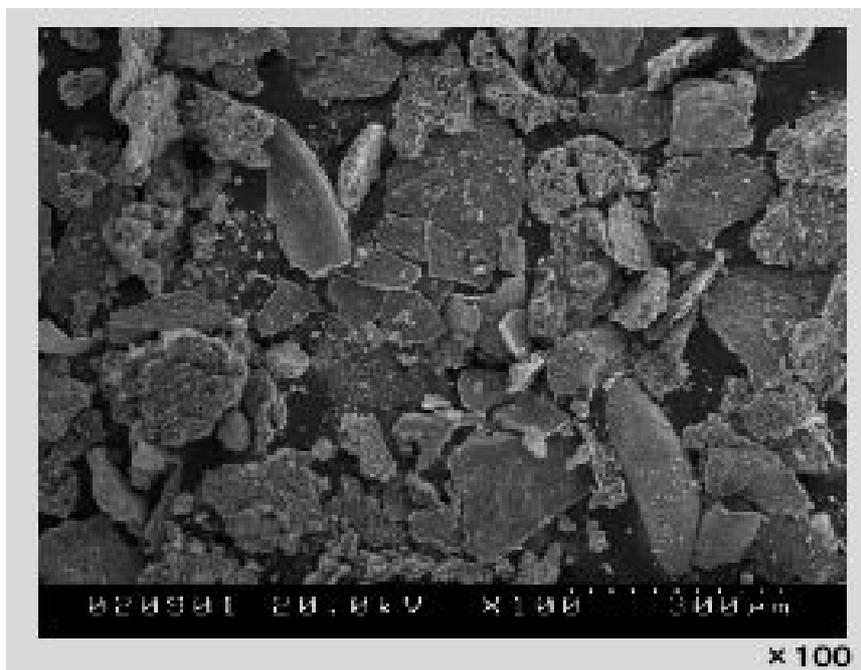


図 3.2.1-3 付着物の SEM 写真

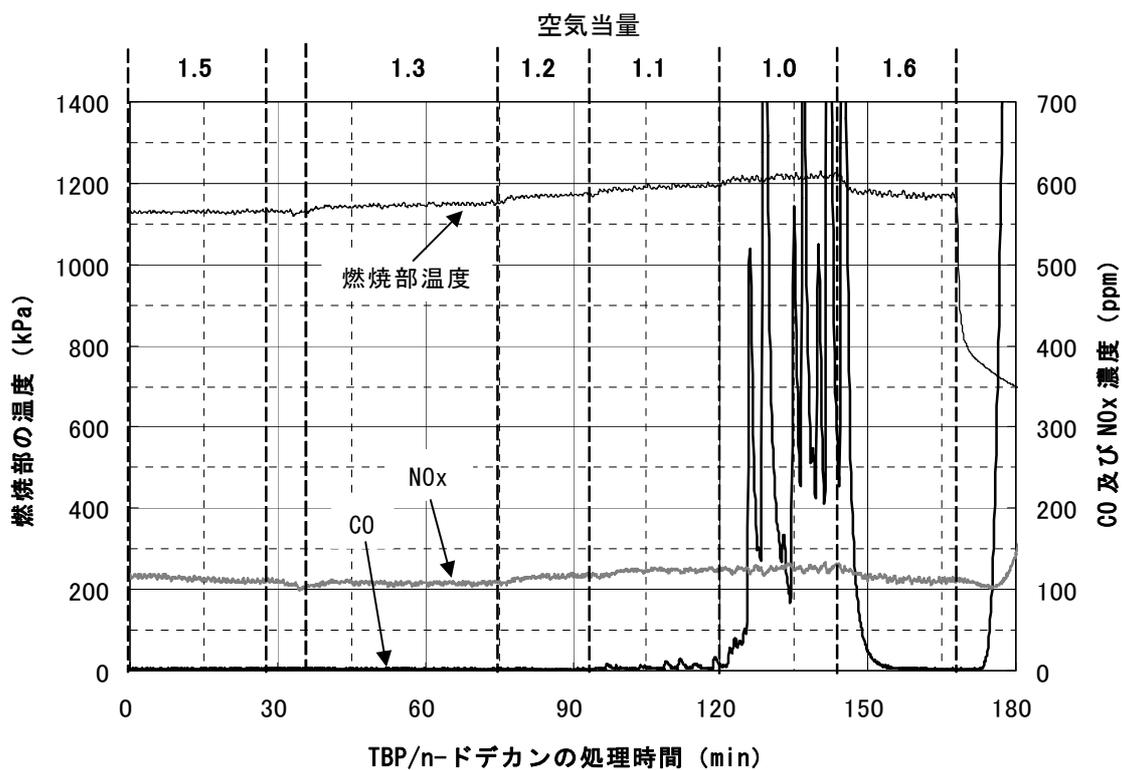


図 3. 2. 3-1 空気当量に対する主反応器燃焼部の温度, CO 及び NOx 濃度の変化 (TBP/n-ドデカン)

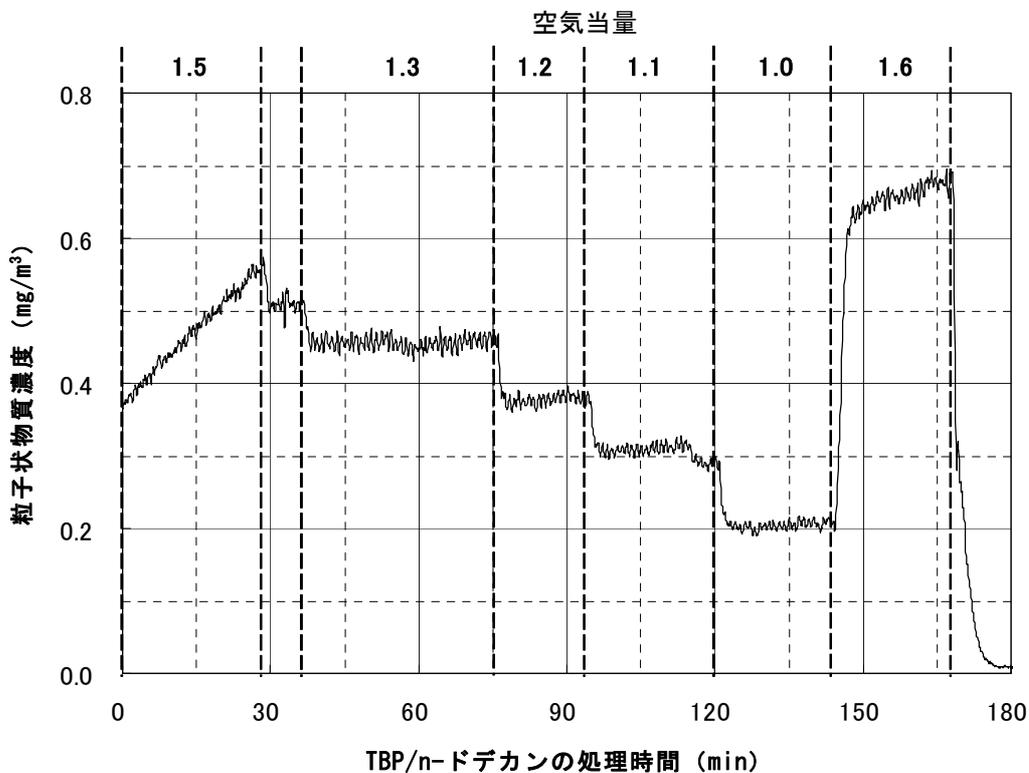


図 3. 2. 3-2 空気当量に対する排ガス中の粒子状物質濃度の変化 (TBP/n-ドデカン)

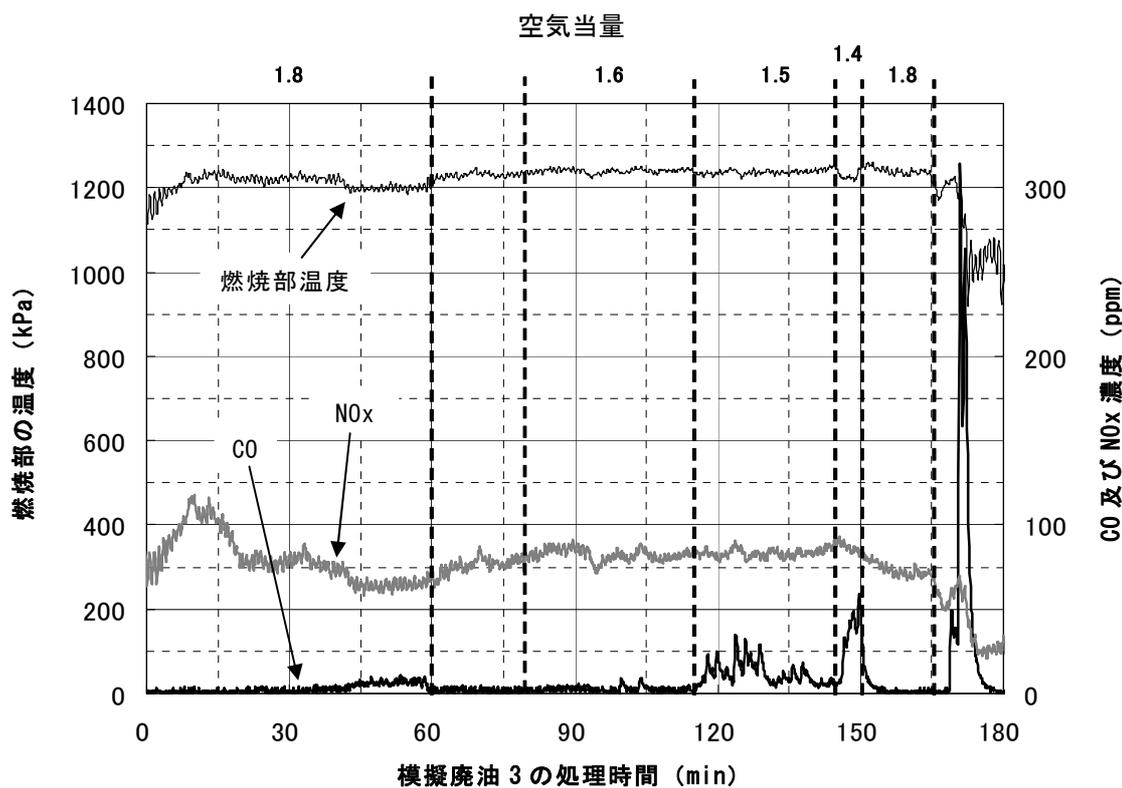


図 3.2.3-3 空気当量に対する主反応器燃焼部の温度，CO 及び NOx 濃度の変化（模擬廃油 3）

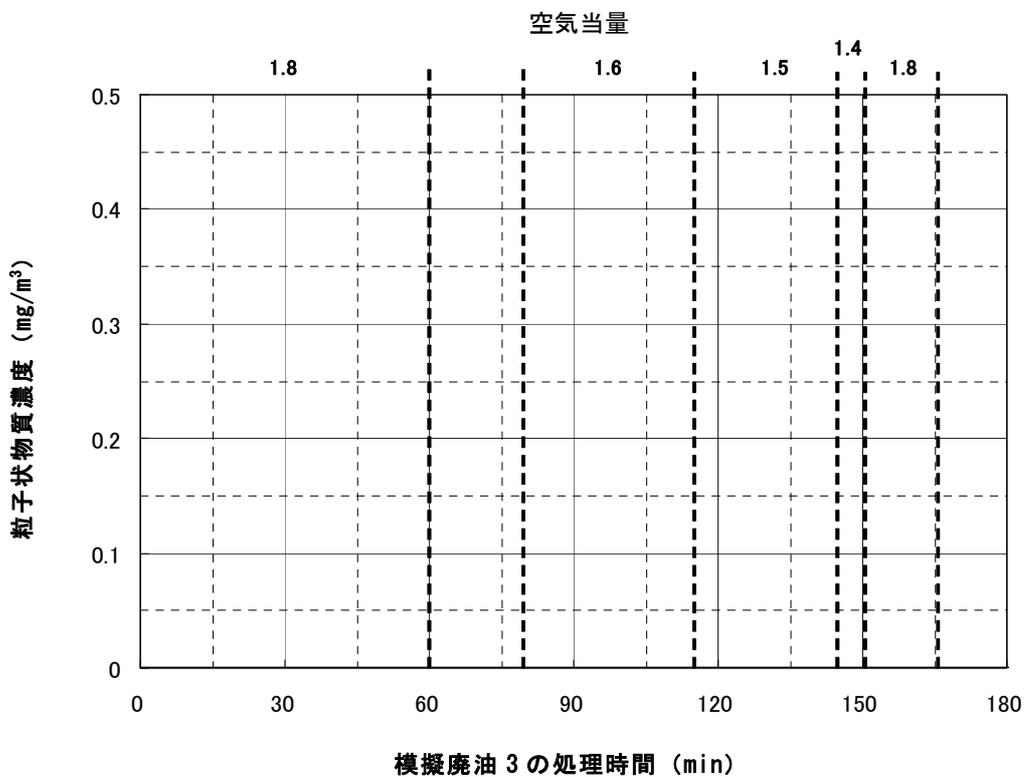


図 3.2.3-4 空気当量に対する排ガス中の粒子状物質濃度の変化（模擬廃油 3）

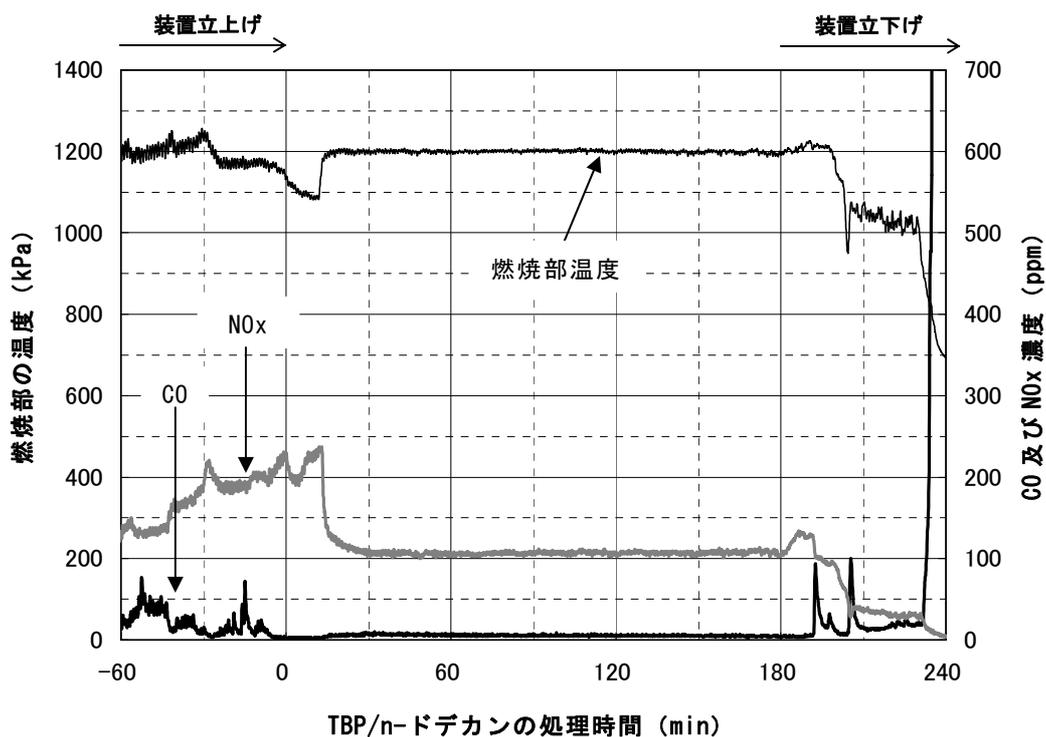


図 3.2.4-1 主反応器燃焼部の温度，CO 及び NOx 濃度の経時変化（1 日目）

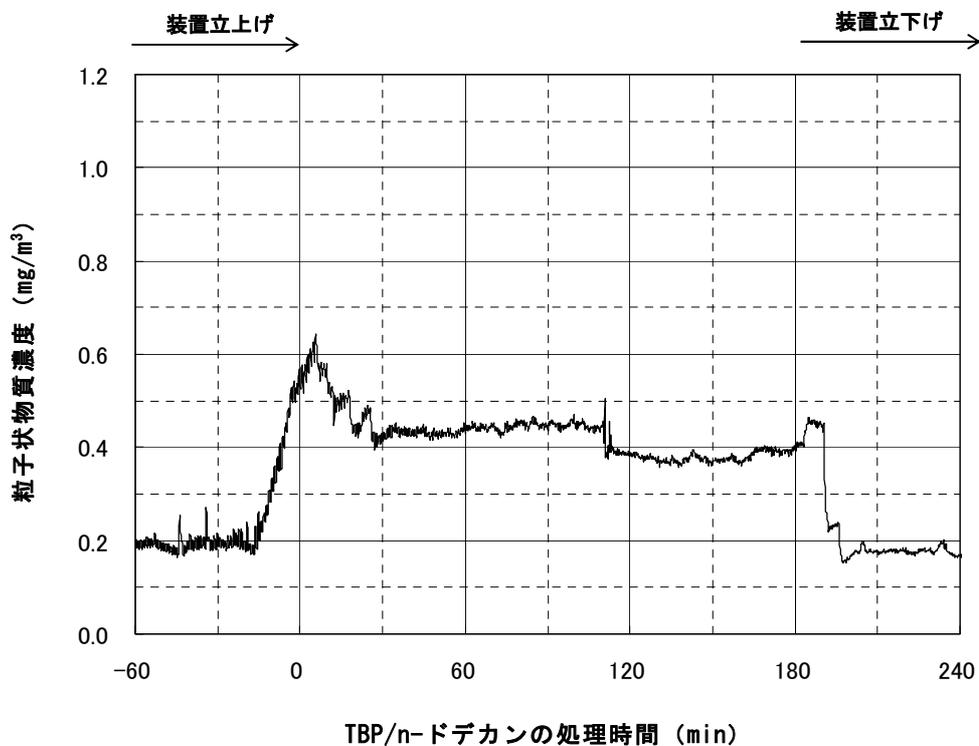


図 3.2.4-2 排ガス中の粒子状物質濃度の経時変化（1 日目）

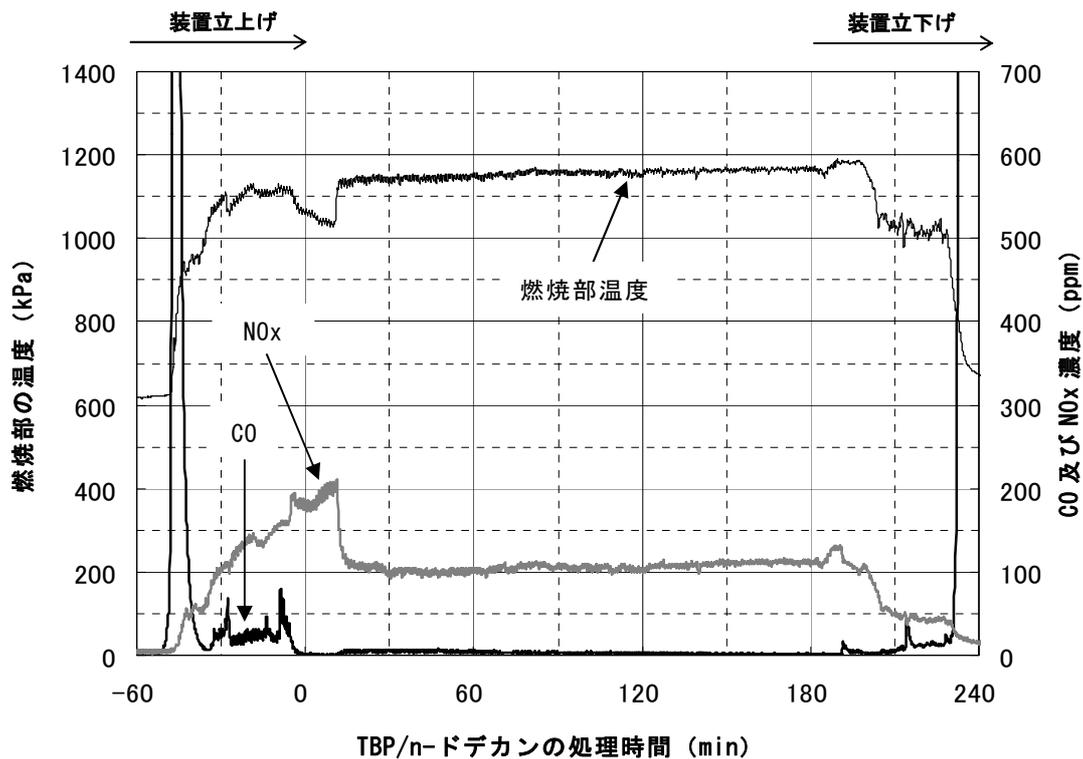


図 3.2.4-3 主反応器燃焼部の温度，CO 及び NOx 濃度の経時変化（2 日目）

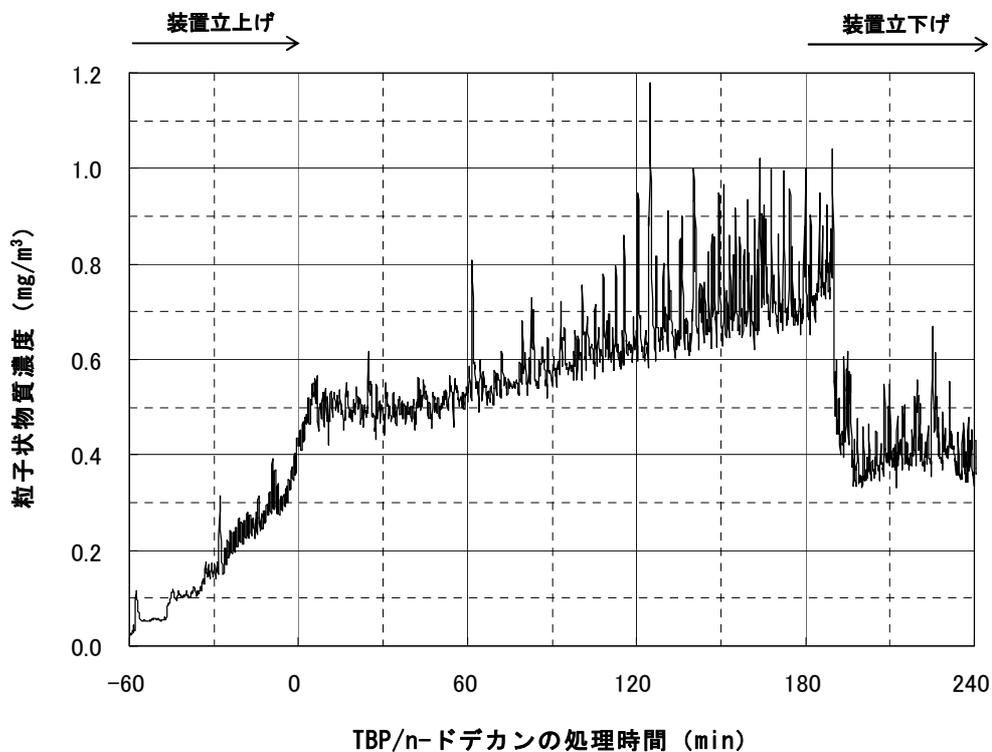


図 3.2.4-4 排ガス中の粒子状物質濃度の経時変化（2 日目）

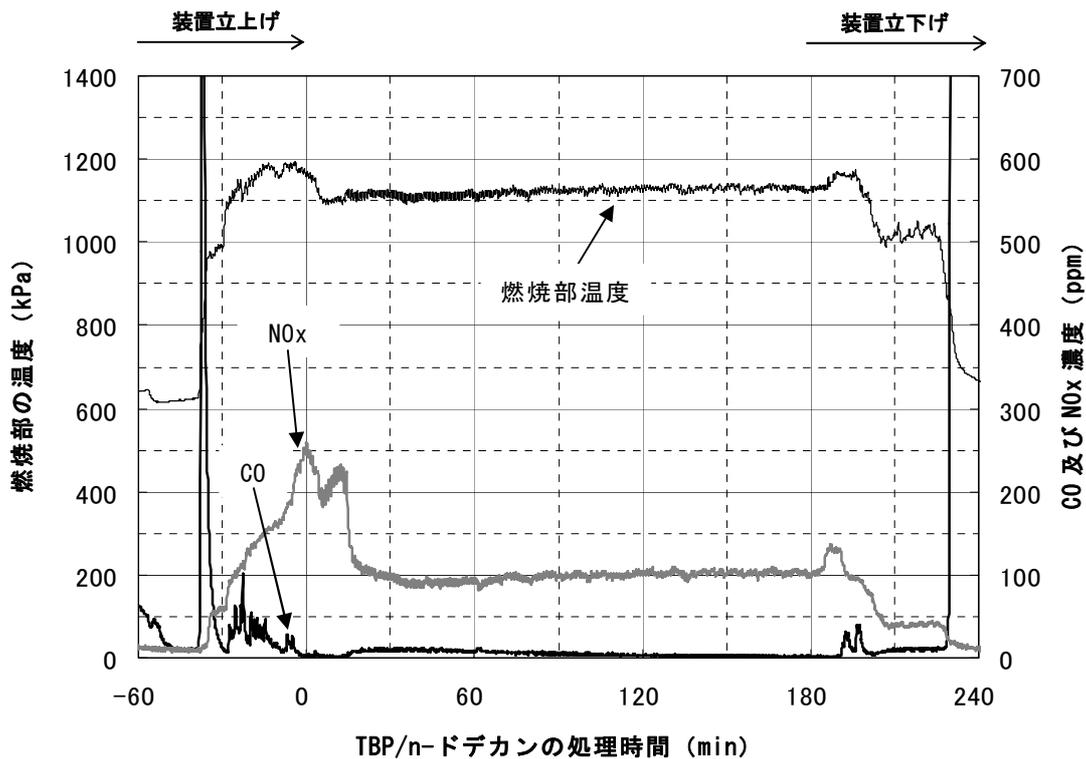


図 3.2.4-5 主反応器燃焼部の温度，CO 及び NOx 濃度の経時変化（3 日目）

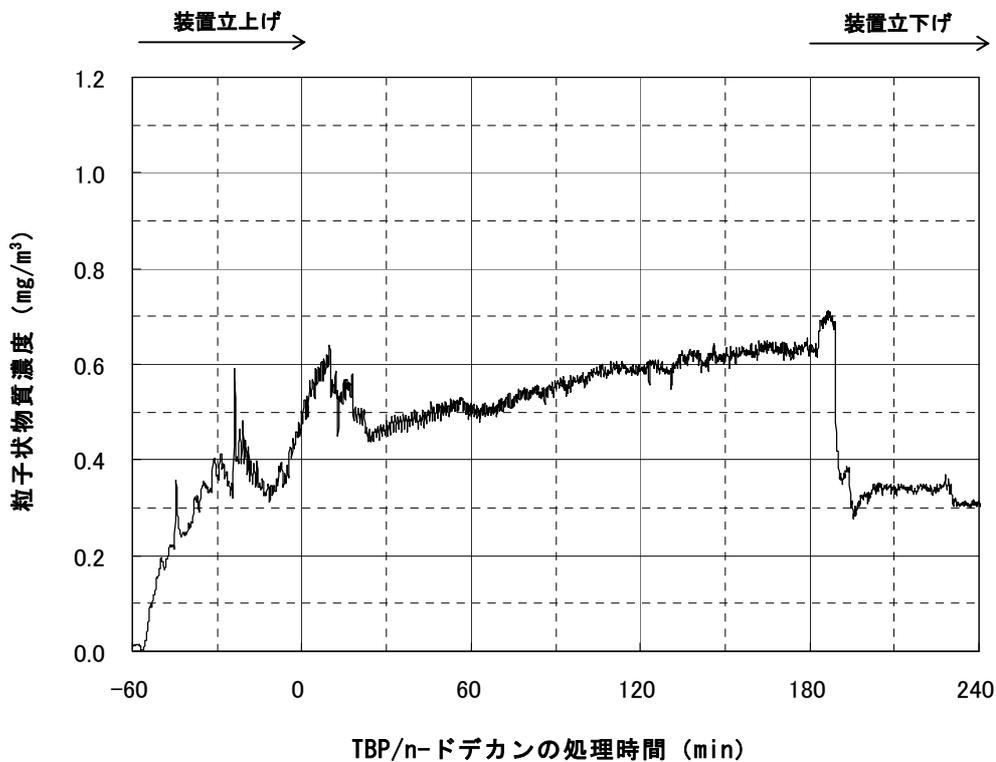


図 3.2.4-6 排ガス中の粒子状物質濃度の経時変化（3 日目）

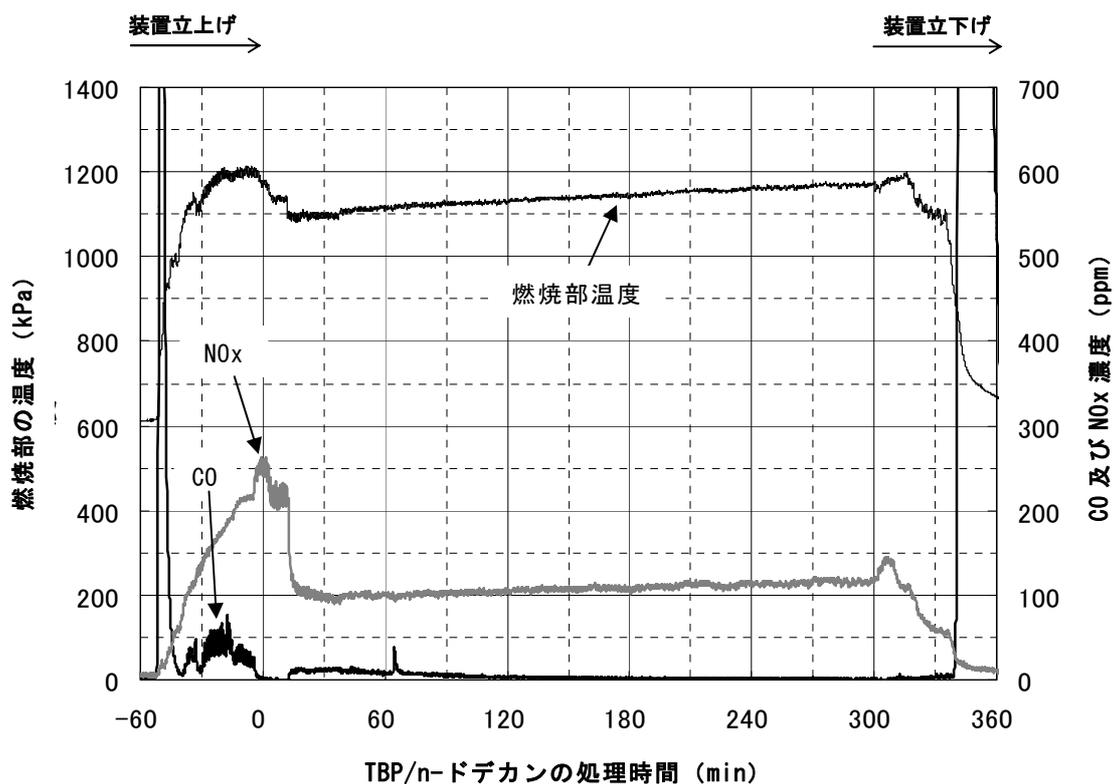


図 3.2.4-7 主反応器燃焼部の温度，CO 及び NOx 濃度の経時変化（5 時間連続）

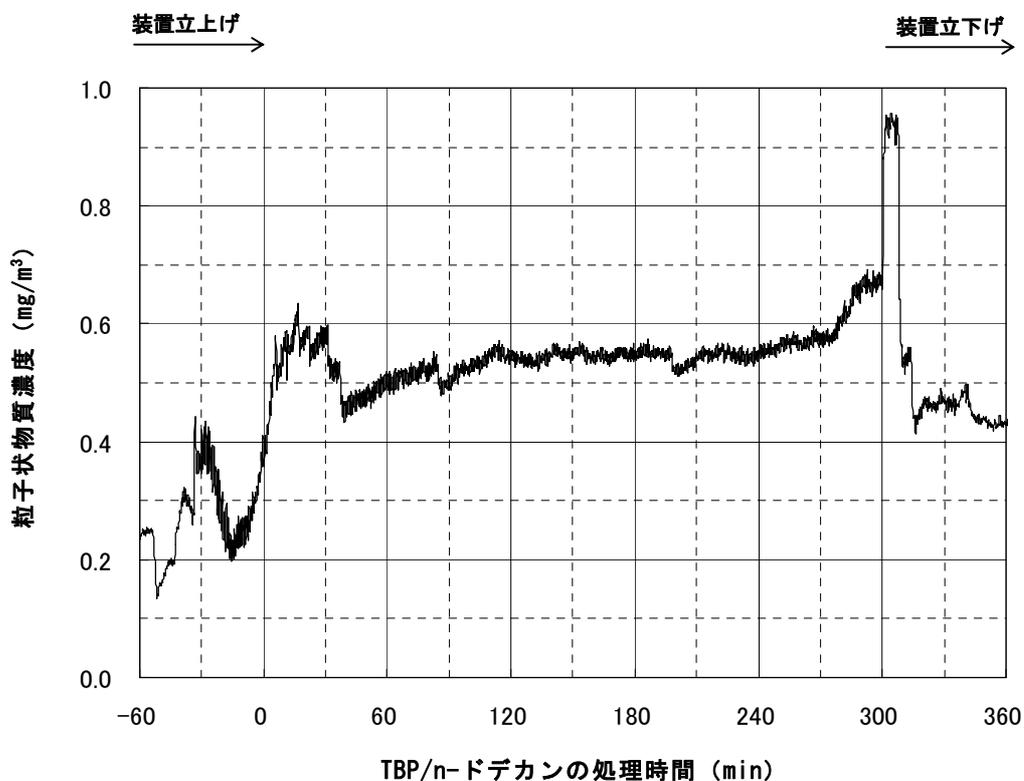


図 3.2.4-8 排ガス中の粒子状物質濃度の経時変化（5 時間連続）

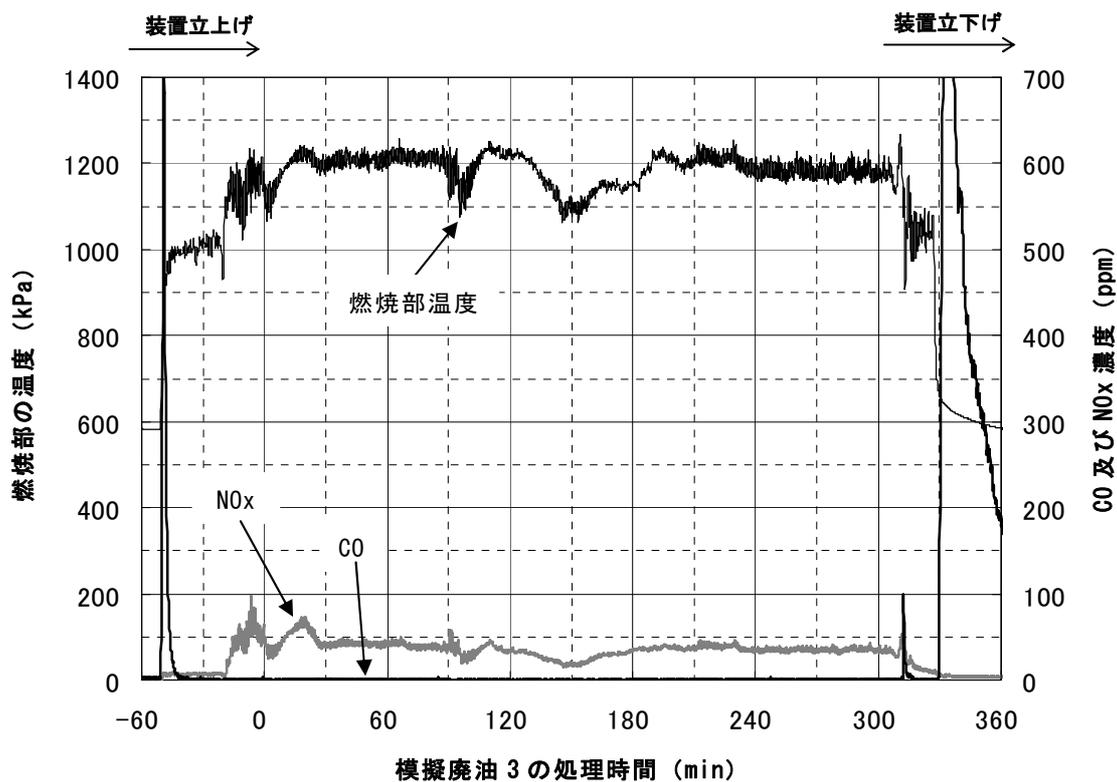


図 3. 2. 4-9 主反応器燃焼部の温度, CO 及び NOx 濃度の経時変化

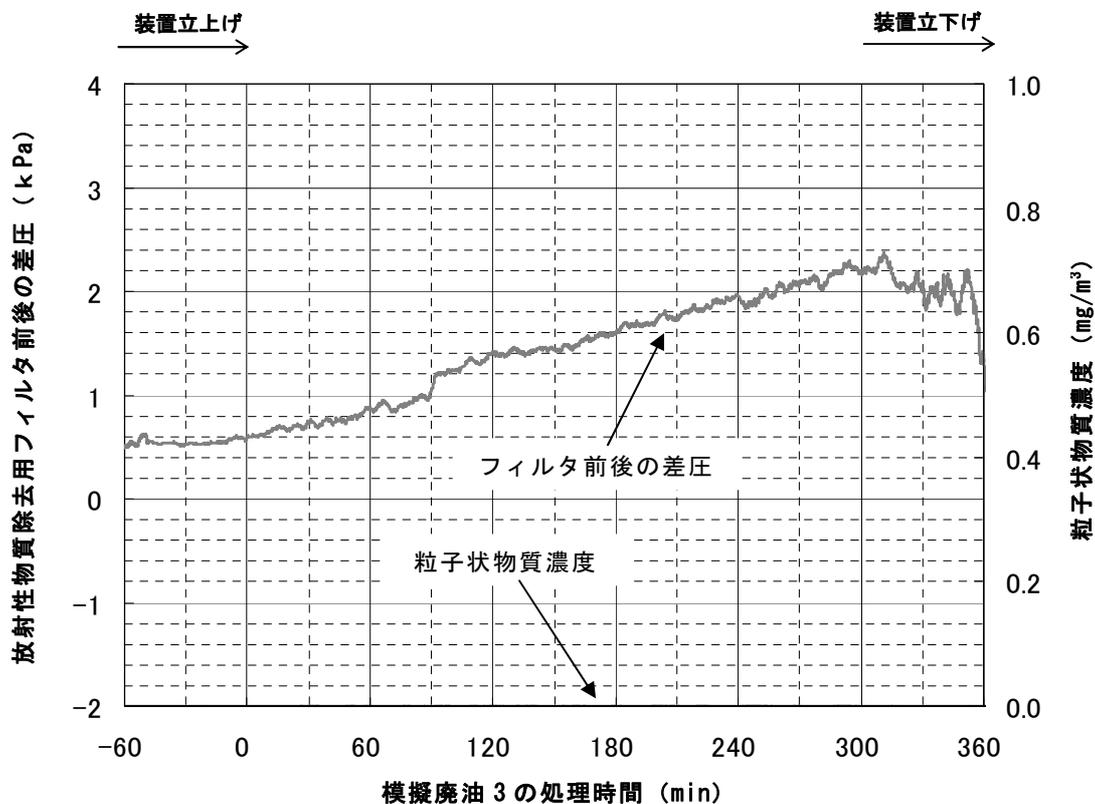


図 3. 2. 4-10 排ガス中の粒子状物質濃度及び放射性物質除去用フィルタ前後の差圧の経時変化

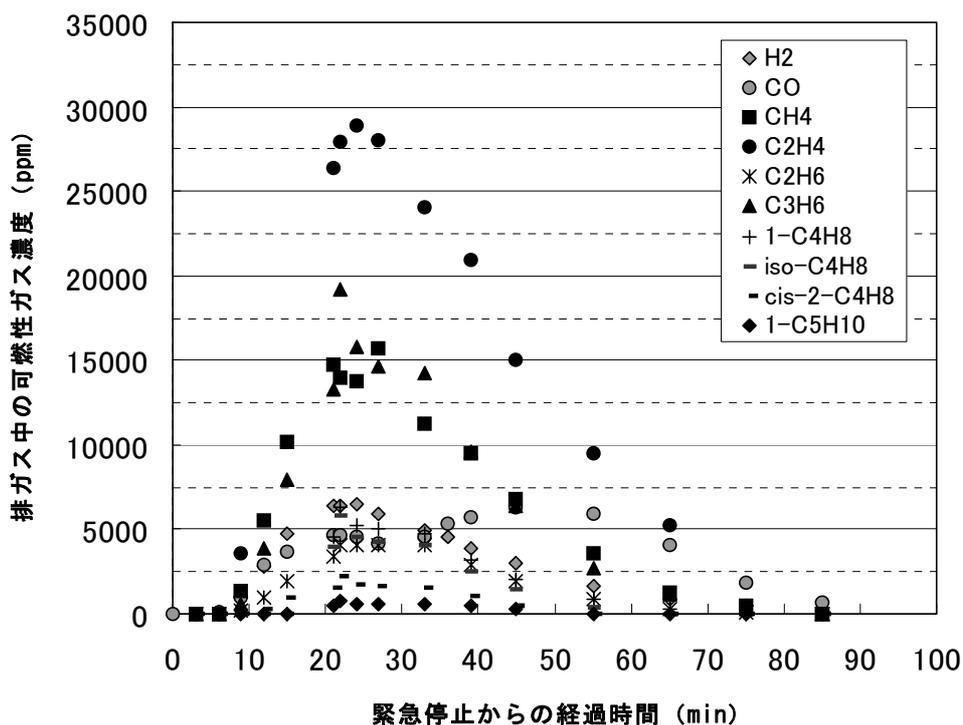


図 3.3-1 緊急停止後の排ガス中の可燃性ガス濃度の経時変化 (TBP/n-ドデカン)

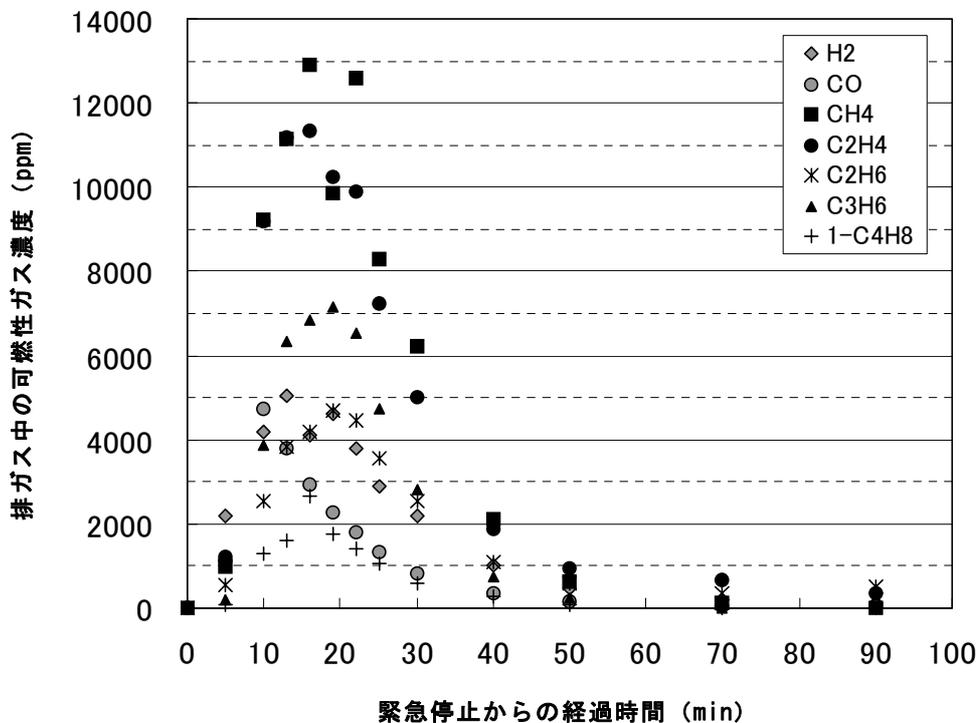


図 3.3-2 緊急停止後の排ガス中の可燃性ガス濃度の経時変化 (模擬廃油 3)

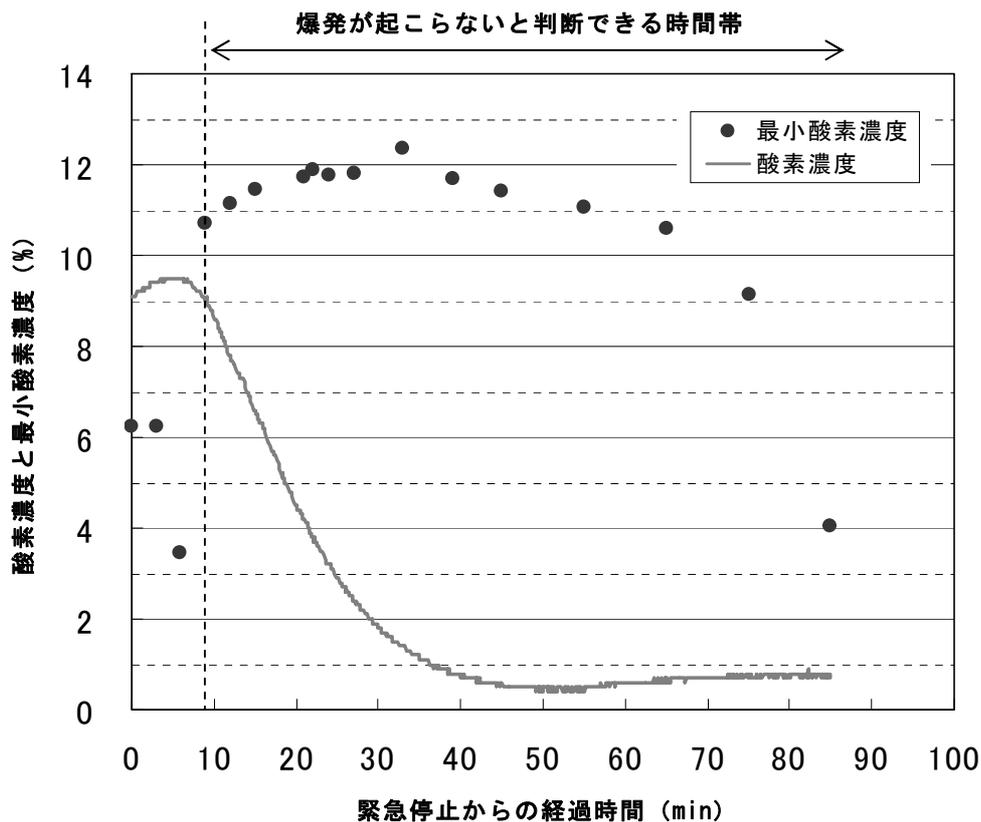


図 3.3-3 緊急停止後の排ガス中の酸素濃度と最小酸素濃度の経時変化 (TBP/n-ドデカン)

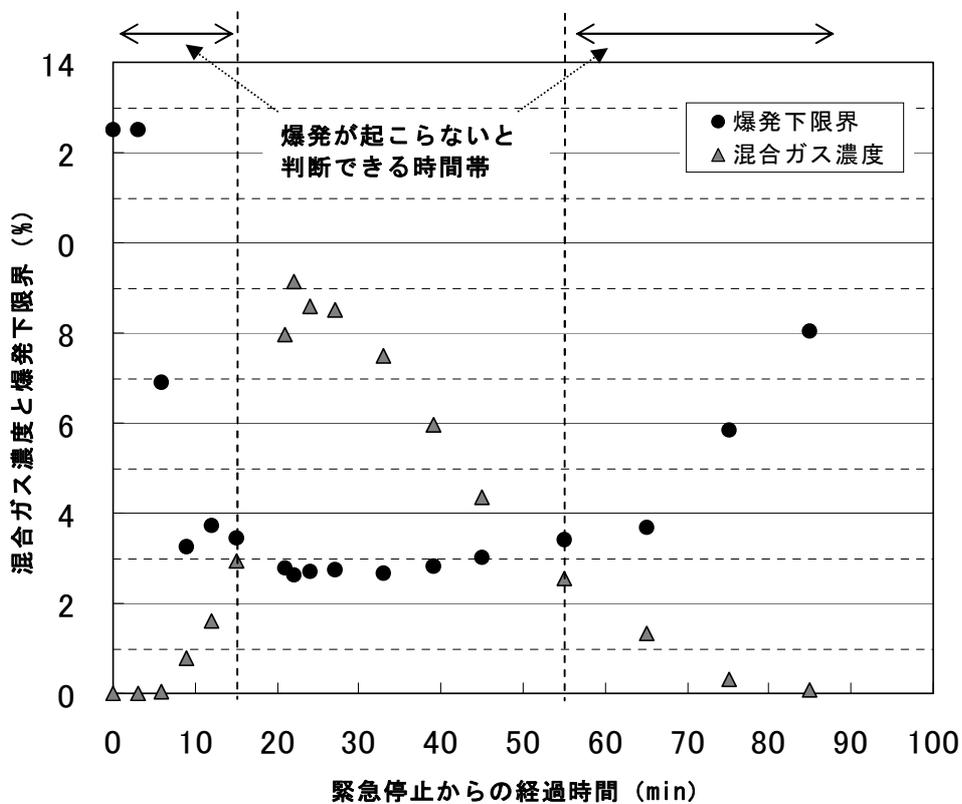


図 3.3-4 緊急停止後の排ガス中の混合ガス濃度と爆発下限界の経時変化 (TBP/n-ドデカン)

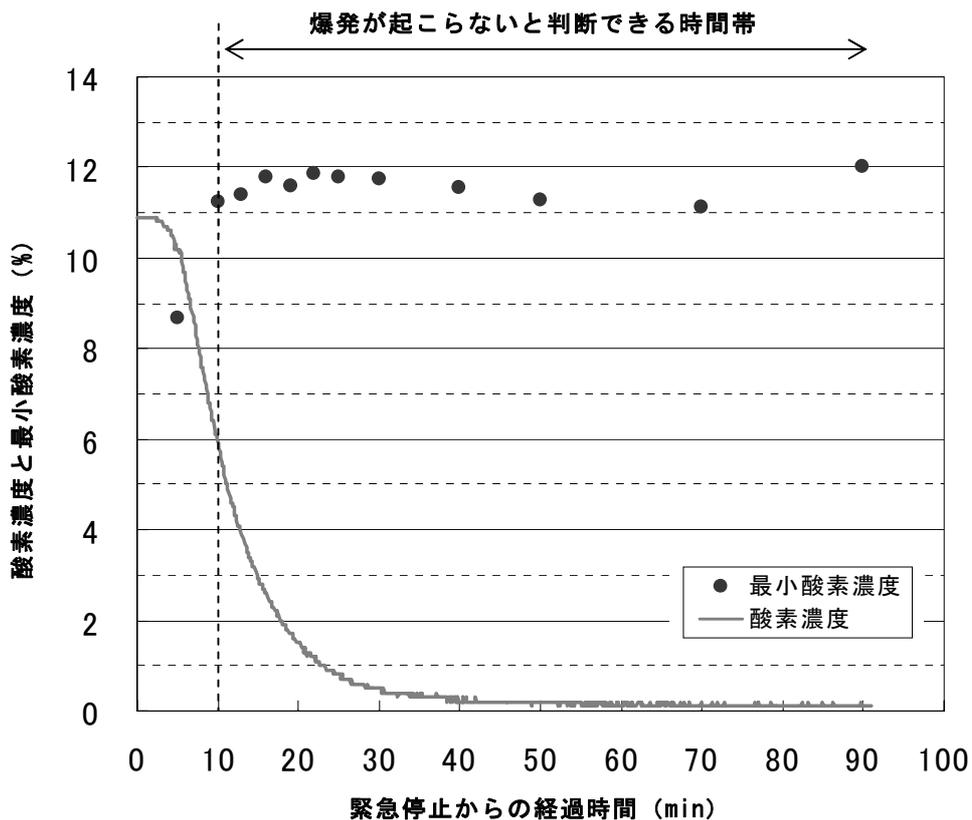


図 3.3-5 緊急停止後の排ガス中の酸素濃度と最小酸素濃度の経時変化 (模擬廃油 3)

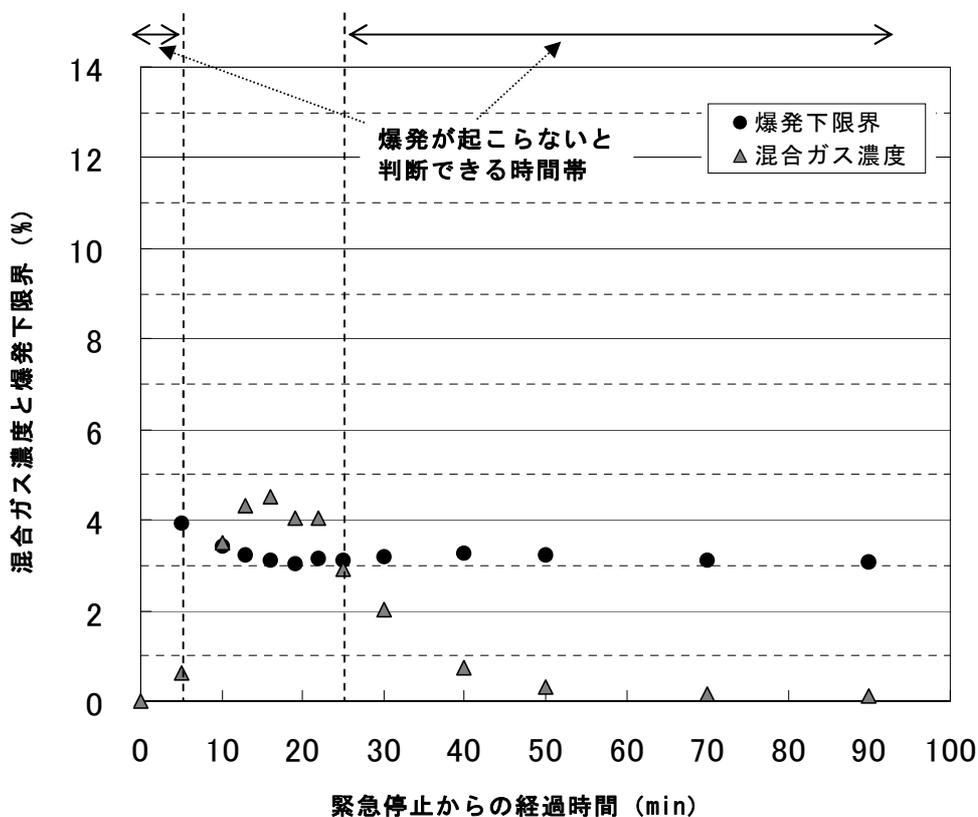
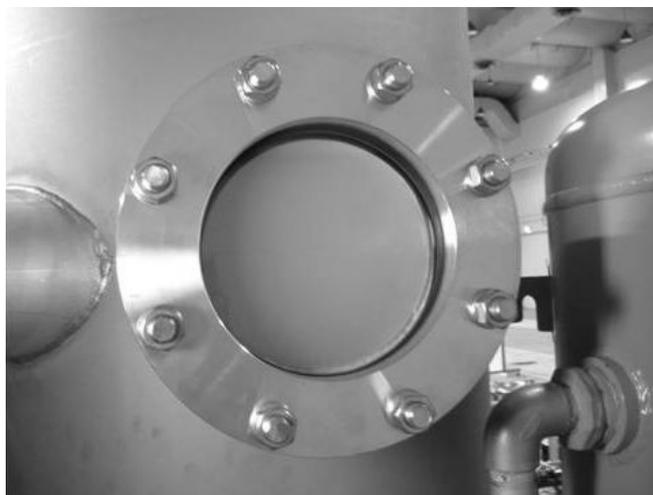


図 3.3-6 緊急停止後の排ガス中の混合ガス濃度と爆発下限界の経時変化 (模擬廃油 3)



デミスタ通過前



デミスタ通過後

図 3. 4-1 デミスタ通過前及び通過後における排ガスの様子

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度 (質量密度)	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
質量体積 (比体積)	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
(物質の)濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率	(数の) 1	1

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(a)	rad		m ² ・m ⁻¹ =1 ^(b)
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)		m ² ・m ⁻² =1 ^(b)
周波数	ヘルツ	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m ² ・kg ² ・s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N・m	m ² ・kg ² ・s ⁻²
工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² ・kg ² ・s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s ² ・A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ⁴ ・A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・A ⁻²
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ³ ・A ²
磁束密度	ウェーバ	Wb	V・s	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg ² ・s ⁻² ・A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	°C		K
光照射度	ルーメン	lm	cd・sr ^(c)	m ² ・m ⁻² ・cd=cd
放射能	ベクレル	Bq	lm/m ²	m ² ・m ⁻¹ ・cd=m ² ・cd
(放射性核種の)放射能	ベクレル	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 質量エネルギー当量	グレイ	Gy	J/kg	m ² ・s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量, 組織線量当量	シーベルト	Sv	J/kg	m ² ・s ⁻²

- (a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作る際のいくつかの用例は表4に示されている。
- (b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。
- (c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
- (d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘着力のモーメント	パスカル秒	Pa・s	m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N・m	m ² ・kg ² ・s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg ² ・s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m ² ・m ⁻¹ ・s ⁻¹ =s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	m ² ・m ⁻¹ ・s ⁻² =s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg ² ・s ⁻³
質量熱容量 (比熱容量), 質量エントロピー	ジュール毎キログラム	J/K	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・K ⁻¹
質量エネルギー (比エネルギー)	ジュール毎キログラム	J/(kg・K)	m ² ・s ⁻² ・K ⁻¹
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m・K)	m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・A ⁻¹
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ ・s ² ・A
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² ・s ² ・A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m ⁻³ ・kg ⁻¹ ・s ⁴ ・A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・mol ⁻¹
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol・K)	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・K ⁻¹ ・mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ ・s ² ・A
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	m ² ・s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ ・m ⁻² ・kg ² ・s ⁻³ =m ² ・kg ² ・s ⁻³
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² ・sr)	m ² ・m ⁻² ・kg ² ・s ⁻³ =kg ² ・s ⁻³

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
リットル	l, L	1 l=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg
ネーパ	Np	1 Np=1
ベル	B	1 B=(1/2) ln10 (Np)

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.60217733(49)×10 ⁻¹⁹ J
統一原子質量単位	u	1 u=1.6605402(10)×10 ⁻²⁷ kg
天文単位	ua	1 ua=1.49597870691(30)×10 ¹¹ m

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	海里	1 海里=1852m
ノット	ノット	1 ノット=1 海里毎時=(1852/3600)m/s
アール	a	1 a=1 dam ² =10 ² m ²
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10 ⁵ Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=10 ⁻¹⁰ m
バール	b	1 b=100fm ² =10 ⁻²⁸ m ²

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn・s/cm ² =0.1Pa・s
ストークス	St	1 St=1cm ² /s=10 ⁻⁴ m ² /s
ガウス	G	1 G=10 ⁴ T
エルステッド	Oe	1 Oe=10 ⁴ (1000/4π)A/m
マクスウェル	Mx	1 Mx=10 ⁻⁸ Wb
スチルブ	sb	1 sb=1cd/cm ² =10 ⁴ cd/m ²
ホト	ph	1 ph=10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm/s ² =10 ⁻² m/s ²

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
X線単位	X unit	1 X unit=1.002×10 ⁻¹¹ nm
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
ジャンスキー	Jy	1 Jy=10 ⁻²⁶ W・m ⁻² ・Hz ⁻¹
フェルミ	fem	1 fermi=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1 metric carat = 200 mg = 2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリ	cal	
マイクロン	μ	1 μ = 1μm=10 ⁻⁶ m

