

量子工学試験施設における  
NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>処理設備の開発

— ベンチスケール試験 —

(試験報告書)

1999年3月

核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1194

Japan.

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

1999

量子工学試験施設における  
NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>処理設備の開発  
—ベンチスケール試験—  
(試験報告書)

大村明子\*、久保田昌宏\*\*、  
長谷川信\*、谷賢\*\*\*

## 要旨

現在、核種分離・消滅処理研究（通称：オメガ計画）の一環として、高レベル放射性廃棄物の消滅処理に適用できる大電流電子線形加速器の開発を行っている。このため、加速器付帯設備である、空気処理設備についても、他の加速器要素と同様に大電流化に対応できる技術を確立する必要がある。

加速器を運転することで発生する窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）、オゾン（O<sub>3</sub>）の処理技術の開発・設計のためベンチスケール試験を行った。

本報告書では、ベンチスケール試験により得られた結果を報告する。この試験により以下のことが得られた。

- (1) NO<sub>x</sub>を除去する為にモル比で1.5倍以上のO<sub>3</sub>の共存が必要であることがわかった。また、このため加速器の停止後もO<sub>3</sub>を系内に残存させる必要があることがわかった。
- (2) 加速器室で生成したNO<sub>x</sub>は、硝酸の形で加速器構成部材、加速器室壁面に吸着し、運転停止後の加速器室の濃度低下に伴い再度気相側に離脱すると推定された。

---

\* 大洗工学センターシステム技術開発部ビーム利用技術開発グループ

\*\* 瑞豊産業株式会社

\*\*\* 敦賀本部業務統括部

# The development of NOx and ozon removal unit in Quantum technology Development Facility —Bench scale test—

A.Omura \* , M.Kubota\*\* ,  
M.Hasegawa\* , S.Tani\*\*\*

## Abstract

JNC is investigating the best way to treat high-level radioactive nuclear waste from reactors . For basic research into the transmutation of fission products, JNC developed a high-power CW electron linac. Therefore, on air treatment system which is one of the incidental systems for accelerator , it is also necessary to establish the technology which can deal with the current enlargement as well as other accelerator element.

The bench-scale of air treatment system test was carried out for development and design of removal technology nitrogen oxides and ozone which create by driving the accelerator.

In this report, the result obtained by bench-scale test is reported. Following fact was obtained by this test .

- (1) For the removal of NOx, coexistence of O<sub>3</sub> over 1.5 times of NOx is necessary at the mole ratio. So, it must be made to remain O<sub>3</sub> after the shutdown of the accelerator in the inside system.
- (2) The NOx which is created in the accelerator room is adsorbed in the form of the nitric acid in constructional element and accelerator room wall surface. It seems to leave it with the lowering of concentration after the shutdown in the again vapor phase side again.

---

\* Beam Technology Development Group, System Engineering Technology Division, Oarai Engineering Center  
\*\* Zuihou Sangyou , Co.Ltd  
\*\*\* Administration Division, Tsuruga Head Office

## 目次

1. はじめに .....	1
2. 現状と問題点 .....	2
3. ベンチスケール試験 .....	3
3. 1 NO <sub>x</sub> 、O <sub>3</sub> 反応試験 .....	3
3. 2 O <sub>3</sub> 分解反応試験 .....	4
3. 3 NO <sub>x</sub> 吸着塔試験 .....	4
4. 考察 .....	5
4. 1 NO <sub>x</sub> 、O <sub>3</sub> 反応試験 .....	5
4. 2 O <sub>3</sub> 分解反応試験 .....	8
4. 3 NO <sub>x</sub> 吸着塔試験 .....	8
5. まとめ .....	11
6. 謝辞 .....	12
参考文献 .....	13
図表 .....	14

## 表リスト

- 表3-1 NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>反応試験条件
- 表3-2 実験変数と反応性の関係
- 表3-3 O<sub>3</sub>分解反応試験
- 表4-1 NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>反応試験結果
- 表4-2 O<sub>3</sub>分解反応試験結果
- 表4-3 タンク内のNO<sub>x</sub>濃度

## 図リスト

- 図3-1 試験装置フローシート
- 図4-1 a) 入口NOx、O<sub>3</sub>濃度変化(モル比一定)とNOx流過率
- 図4-1 b) 入口NOx、O<sub>3</sub>濃度変化(モル比一定)とタンク出口残存NOx
- 図4-1 c) 入口NOx、O<sub>3</sub>濃度変化(モル比一定)とタンク捕捉及び流過硝酸
- 図4-2 a) 入口NOx濃度変化(O<sub>3</sub>濃度一定)とNOx流過率
- 図4-2 b) 入口NOx濃度変化(O<sub>3</sub>濃度一定)とタンク出口残存NOx
- 図4-2 c) 入口NOx濃度変化(O<sub>3</sub>濃度一定)とタンク捕捉及び流過硝酸
- 図4-3 a) 入口NOx濃度変化(O<sub>3</sub>濃度一定)とNOx流過率
- 図4-3 b) 入口NOx濃度変化(O<sub>3</sub>濃度一定)とタンク出口残存NOx
- 図4-3 c) 入口NOx濃度変化(O<sub>3</sub>濃度一定)とタンク捕捉及び流過硝酸
- 図4-4 a) 入口O<sub>3</sub>濃度変化(NOx濃度一定)とNOx流過率
- 図4-4 b) 入口O<sub>3</sub>濃度変化(NOx濃度一定)とタンク出口残存NOx
- 図4-4 c) 入口O<sub>3</sub>濃度変化(NOx濃度一定)とタンク捕捉及び流過硝酸
- 図4-5 a) 水分濃度変化とNOx流過率
- 図4-5 b) 水分濃度変化とタンク出口残存NOx
- 図4-5 c) 水分濃度変化とタンク捕捉及び流過硝酸
- 図4-6 a) ガス温度変化とNOx流過率
- 図4-6 b) ガス温度変化とタンク出口残存NOx
- 図4-6 c) ガス温度変化とタンク捕捉及び流過硝酸
- 図4-7 a) 流量変化とNOx流過率
- 図4-7 b) 流量変化とタンク出口残存NOx
- 図4-7 c) 流量変化とタンク捕捉及び流過硝酸

- 図4-8 入口O<sub>3</sub>濃度とO<sub>3</sub>分解率
- 図4-9 入口O<sub>3</sub>濃度と出口O<sub>3</sub>濃度
- 図4-10 相対湿度とO<sub>3</sub>分解率
- 図4-11 入口ガス温度とO<sub>3</sub>分解率
- 図4-12 入口ガス流量とO<sub>3</sub>分解率
- 図4-13 循環試験時の物質収支
- 図4-14 NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の濃度変化
- 図4-15 O<sub>3</sub>分解性能とNO<sub>x</sub>除去効率
- 図4-16 トータルNO<sub>x</sub>サンプリング及び計測方法

## 1. はじめに

現在、核種分離・消滅処理研究（通称：オメガ計画）の一環として、高レベル放射性廃棄物の消滅処理に適用できる大電流電子線形加速器の開発を行っている<sup>1)</sup>。この加速器の特徴は、平均ビーム電流が既存の加速器よりも2桁程度高いことである。このため加速器システムを構成する全ての要素に対しても既存の加速器にはない大電流化技術を開発する必要がある<sup>2)</sup>。加速器を運転することで発生する窒素酸化物（NOx）、オゾン（O<sub>3</sub>）等を処理する空気処理設備に関しても、他の加速器要素と同様に大電流化に対応できる技術を確立する必要がある。すなわち、加速器から漏洩する大量の電子線、X線等により空気が解離して生成するNOx、O<sub>3</sub>の処理技術の開発が急務となっている。

量子工学試験施設の空気処理設備は、

- ① 空調設備：加速器及び機器等の正常な運転のため、加速器室空調、電子銃室空調及び加速器空調室空調の3系統で空調管理を行う。
- ② NOx、O<sub>3</sub>処理設備：加速器の運転により発生するNOx、O<sub>3</sub>の処理を行う。
- ③ 貯留設備：万が一生成された放射性物質を加速器室外に放散しないよう、加速器室空気を貯留タンクにて貯留減衰を行う。

で構成されている。

## 2. 現状と問題点

加速器室で空気の解離により生成したNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>は、水蒸気との反応により強吸着成分である硝酸に転換される。このため、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の除去方法については、耐酸性吸着剤である高シリカゼオライトにより、硝酸のかたちで吸着除去し、残存するO<sub>3</sub>についてはO<sub>3</sub>分解触媒で酸素に分解する方法がもっとも合理的と評価された。

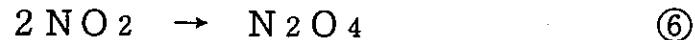
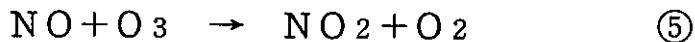
先行実施例である原研高崎の加速器<sup>3)</sup>におけるオフガスからのNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>処理<sup>4)</sup>については、アルミノシケート吸着剤と活性炭の混合物を使用してNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の吸着除去がなされたと報告されている。この吸着剤についての試験によるとO<sub>3</sub>は活性炭との接触反応により完全に分解されるものの、NO<sub>x</sub>については本計画で要求される除去量の20%程度しか処理できないことが予想され、また本計画のような閉鎖系では活性炭の自然酸化により有害な一酸化炭素が生成することも懸念される。

このように先行実施例の基本構成は本計画と一部一致しない点が含まれていることと、現在計画中のNO<sub>x</sub>吸着剤、O<sub>3</sub>分解触媒の評価は数グラムのサンプルを使用した小型カラムでの評価に留まっており、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>反応による硝酸生成等の複雑な現象を含むことから、実機へのスケールアップにおいてはベンチスケール級の試験による本装置の信頼性の確認と設計データの取得が必要である。

### 3. ベンチスケール試験

#### 3. 1 NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>反応試験

加速器室で空気の解離により生成したNO、O<sub>3</sub>はNO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>へと段階的に酸化された後、共存する水蒸気との反応で硝酸へと転換する。以下に反応式を示す。



吸着度の点では硝酸は非常に強い吸着力を示すものの、他のNO<sub>x</sub>は硝酸に比較すると吸着強度は弱く、吸着剤によるNO<sub>x</sub>の処理は完全な硝酸への転換が前提となる。硝酸への転換反応はNO<sub>x</sub>/O<sub>3</sub>のモル比、温度、水蒸気分圧、滞留時間の影響を受けるため理論的な予測を行うことは難しい。

この為、本試験では加速器室を模擬したタンクにNO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>を所定の水蒸気分圧、温度、滞留時間の下で定量注入し、この時のタンク出口のNO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>濃度の計測値を求め、加速器室での反応を予測することとした。

表3-1に本試験の条件を示し、表3-2に本試験における実験変数と、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の反応性の関係を示す。本試験においては反応終了後のガスは吸着層、触媒層で吸着、分解された後系外に放出することとしており循環による影響が入らないようにしている。試験装置のフローシートを図3-1に示す。

### 3. 2 O<sub>3</sub>分解反応試験

O<sub>3</sub>の80%程度は、NO<sub>x</sub>吸着塔に充填された高シリカゼオライトにより硝酸（前項の反応式参照）のかたちで吸着すると思われるが、残る20%程度は流化してO<sub>3</sub>分解触媒に至る。O<sub>3</sub>分解触媒には貴金属系の触媒が充填されており、触媒との接触でO<sub>3</sub>は分解する。O<sub>3</sub>の分解反応は触媒層の温度、湿度、触媒表面積、空塔速度に大きく依存する。この為本試験では、O<sub>3</sub>の分解試験を行い触媒塔の最適条件を求ることとする。

表3-3に試験条件を示す。試験においては触媒塔の最適条件を求めるため、触媒層の入口O<sub>3</sub>濃度を一定に保つようタンクへのNOの注入を停止し、またNO<sub>x</sub>吸着塔をバイパスしてO<sub>3</sub>分解触媒塔へのO<sub>3</sub>含有ガスの供給を行う。

### 3. 3 NO<sub>x</sub>吸着塔試験

NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の反応により生成した硝酸、NO<sub>2</sub>、未反応のNO、O<sub>3</sub>、共存する水蒸気を含む加速器室の空気は1時間に6回の循環比でNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>フィルターに流入する。吸着塔に流化した空気中の硝酸は吸着されて（共存するNO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、水蒸気も吸着されるが吸着力が弱いことから短時間で流過するものと思われる。）、吸着塔に吸着帯を形成する。本装置設計では、吸着塔が年間加速器運転時間である1000時間の運転後でも硝酸を吸着できることが条件となる。本試験では吸着塔設計データの取得と共に、年間1000時間の運転においても硝酸吸着帯が吸着塔内に留まることを実証すること目的として行う。

図3-1に本試験のフローシートを示す。試験は10時間NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>を注入した後、2時間NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の注入を停止し、その間に系内のNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>を目標の0.05 ppm以下に低減する性能が1000時間にわたり達成可能かを確認する。

## 4. 考察

### 4. 1 NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>反応試験

(1) 本試験の結果を表4-1に示す。表4-1において入口NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>は質量流量計による設定値である。入口硝酸濃度は注入NO<sub>x</sub>量からダミータンク出口の全NO<sub>x</sub>量を引いた値で、outlet/noNaOHにおけるNOは出口の採取ガスを化学発光分析計に導いたものである。ここでtotalNO<sub>x</sub>は化学発光分析計に付設のコンバーターで全NO<sub>x</sub>をNOに分解して計測したものである。コンバーターでは硝酸は分解されないとしてtotalNO<sub>x</sub>とNOの差分をNO<sub>2</sub>とした。次に出口ガスをNaOH溶液に通しこの時には硝酸は吸収されるがNO、NO<sub>2</sub>は吸収されないとしてtotalNO<sub>x</sub>を求め、NaOHを通さない時のtotalNO<sub>x</sub>との差分を硝酸とした。以上の計測により入口NO<sub>x</sub>、壁面吸着硝酸、出口NO、NO<sub>2</sub>、硝酸を求めた。またO<sub>3</sub>については出口採取ガスを紫外吸収式O<sub>3</sub>濃度計で求めている。

(2) 入口NO、O<sub>3</sub>濃度変化依存性 (O<sub>3</sub>/NOモル比一定)

NO<sub>x</sub>流過率については、

$\text{NO}_{x,\text{out}}/\text{NO}_{x,\text{inlet}} = \text{出口} [\text{NO} + \text{NO}_2] / \text{入口totalNO}_x$

で定義した。これは吸着塔では硝酸のみが吸着されてNO、NO<sub>2</sub>は流過するからであり、この数字が小さいほどNO<sub>x</sub>の除去は実施しやすい。

図4-1 a) に入口NO<sub>x</sub>濃度とNO<sub>x</sub>流過率の関係を示す。入口NO<sub>x</sub>濃度が増大するほど反応が促進され流過率は低下した。この事からNO<sub>x</sub>濃度が低くなるとNOから硝酸への転換反応の効率は低下することとなる。

図4-1 b) に入口NO濃度とNO<sub>x</sub>残存濃度を示す。NO<sub>x</sub>残存濃度は出口NOとNO<sub>2</sub>の合計濃度とした。図4-1 b) からNO<sub>x</sub>の残存濃度は入口NO濃度を変化させても殆ど変わらないことがわかる。

図4-1 c) に入口NO濃度とダミータンク壁面に捕捉された硝酸及びタンク出口に流過した硝酸を示す。入口NO濃度の上昇に伴い壁面に捕捉される硝酸の量が増えている。また流過する硝

酸濃度は一定である。この事からかなりの量の硝酸がタンクで生成するとともに、その場所で捕捉されていることとなる。硝酸は水よりも揮発性の高い気体ではあるが吸着力は水よりもかなり強いため壁面に吸着されたものと思われる。このため実機では運転に伴い加速器室に蓄積され、特に放射線に照射される場所では解離してNO<sub>3</sub>ラディカルを生成するため腐食の懸念もある。これについて別途加速器室内での除去等を考える必要がある。

### (3) 入口NO濃度変化依存性 (O<sub>3</sub>濃度一定)

図4-2 a) に入口O<sub>3</sub>/NOモル比とNO<sub>x</sub>流過率の関係を示す。入口NO濃度の上昇に伴いモル比は低下するため流過率は大きくなり硝酸の生成が低下していることが分かる。

図4-2 b) にモル比と残存NO<sub>x</sub>の関係を示す。モル比の低下に伴い残存NO<sub>x</sub>濃度は上昇する。またNO<sub>x</sub>モル比が1.6付近まではそれほど大きな残存NO<sub>x</sub>量を示さなかった。量論的には1モルのNOに対して1.5モルのO<sub>3</sub>で硝酸への転換が進行することとなるが結果はほぼそれに近い結果となっている。

図4-2 c) にモル比と生成硝酸量の関係を示す。モル比の低い側で硝酸の生成量が多い。これはモル比が効いているよりも低モル比側では入口NO濃度が高いため多量に硝酸が生成したためと思われる。

図4-3 a)、b)、c) は図4-2 a)、b)、c) のモル比を入口NO<sub>x</sub>濃度で置き直したものである。

以上の結果から、NO<sub>x</sub>の除去の為にはモル比で1.5倍以上のO<sub>3</sub>の共存が必要である。このため加速器を停止してからもO<sub>3</sub>が残存するように、バイパスを設けてO<sub>3</sub>を流過する必要がある。

### (4) 入口O<sub>3</sub>濃度変化依存性 (NO濃度一定)

図4-4 a) に入口O<sub>3</sub>濃度とNO<sub>x</sub>流過率の関係を示す。O<sub>3</sub>/NOモル比が高領域での試験のため入口O<sub>3</sub>濃度の変化に対してNO<sub>x</sub>流過率はあまり変化しない。

図4-4 b) に入口O<sub>3</sub>濃度と残存NO<sub>x</sub>濃度の関係を示す。モル比が大きくても一定量のNO<sub>x</sub>は残存することになる。従って実機においては一定量のNO<sub>x</sub>が吸着塔を流過することになり、この

NO<sub>x</sub>に見合ったO<sub>3</sub>が共存しないと規制値以下の系外への放出は難しい条件も考えられる。

図4-4 c) に入口O<sub>3</sub>濃度と生成硝酸量の関係を示す。硝酸の生成量については壁面、出口ともほぼ一定値を示している。この事からダミータンクでの硝酸の生成はほぼ終了していることが示された。

#### (5) 入口水分濃度依存性

入口水分濃度とNO<sub>x</sub>流過率の関係を図4-5 a) に、出口残存NO<sub>x</sub>との関係を図4-5 b) に、硝酸生成量との関係を図4-5 c) に示す。何れの結果もこの水分濃度範囲での変化に対してほぼ一定値を示した。これは水分濃度が2000ppm程度とNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の0.5～20ppmに対して非常に大きな値の為と考えられる。

#### (6) ガス温度依存性

ガス温度を25℃から35℃の範囲で変更した。この時の流過率との関係を図4-6 a) に、残存NO<sub>x</sub>濃度との関係を図4-6 b) に、生成硝酸量との関係を図4-6 c) に示す。温度の上昇に対してNO<sub>x</sub>から硝酸への転換は殆ど変化しなかった。

#### (7) 入口流量依存性

本反応はかなり遅い反応を有するのでダミータンクでの滞留時間変更してNO<sub>x</sub>流過率、残存NO<sub>x</sub>濃度、硝酸生成量との関係を求めた。図4-7 a) に流量とNO<sub>x</sub>流過率の関係を示す。流量の増大に伴いNO<sub>x</sub>の流過率が増大している。図4-7 b) にその時の残存NO<sub>x</sub>濃度との関係を示すが流量の増大に伴い残存NO<sub>x</sub>濃度も上昇しているので反応がこの滞留時間では完了していないことになる。図4-7 c) に流量と生成硝酸量の関係を示すが流量の減少により壁面での生成硝酸量は増大しており、本反応系のNO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の反応が進行して硝酸の生成量が増大したものと考えられる。

#### 4. 2 O<sub>3</sub>分解反応試験

本試験の結果を表4-2に示し、図4-8に入口O<sub>3</sub>濃度とO<sub>3</sub>分解率の関係を、図4-9に入口O<sub>3</sub>濃度と出口O<sub>3</sub>濃度の関係を示す。図4-8及び図4-9からO<sub>3</sub>分解率は、当初の予定の80%以上の97%程度の分解率が得られることがわかる。

図4-10に相対湿度とO<sub>3</sub>分解率の関係を示す。相対湿度50%以上でO<sub>3</sub>分解率が低下するが、設計値の30%付近での分解率は98%程度である。

図4-11に入口ガス温度とO<sub>3</sub>分解率の関係を示す。入口ガス温度23℃以下でO<sub>3</sub>分解率が低下するが、設計値の25℃付近での分解率は96%程度である。

図4-12に入口ガス流量とO<sub>3</sub>分解率の関係を示す。入口ガス流量の増大に伴いO<sub>3</sub>分解率が低下することがわかる。

#### 4. 3 NO<sub>x</sub>吸着塔試験

##### (1) 定常運転条件

定常運転条件は加速器運転状態とし、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>が生成される状態を模擬した。循環試験時の物質収支を図4-13a)～f)に示す。図中で採取点はS1～S3であるがこれ以外に吸着塔内の中間に採取点を設けてNO<sub>x</sub>吸着塔内の硝酸破過曲線の評価を行った。結果として図4-13f)を例に定常運転時の物質収支を記す。原料タンクではNOとO<sub>3</sub>の反応が進行して硝酸が生成するためタンクの出口S1ではNOは検出されず、NO<sub>2</sub>が0.02ppm、硝酸0.012ppmへと酸化が進行しているのが分かる。ここで重要なことはタンクに注入したNO<sub>x</sub>の約60%が消失していることである。考えられる原因としてはタンクの内面に硝酸の形で吸着している可能性の高いことである。

NO<sub>x</sub>吸着塔でNO<sub>x</sub>濃度は減少している。これはNO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>からN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を経由した硝酸の生成が進行しているためと思われ、塔後方に行くほどNO<sub>2</sub>の濃度は減少し、生成した硝酸は暫時吸着されているものと思われる。

運転停止後のNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>フィルター出口のNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>濃度の経時変化を図4-14 a) ~ f) に示す。この図から分かるようにフィルター出口のNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>濃度は大きく変化しなかった。この事から1000時間／年程度の負荷であれば吸着剤、触媒とともに十分に処理能力を維持しうることが分かった。

## (2) 無負荷条件

10時間の定常試験が終了するとNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の注入を停止して循環を続ける。この時のO<sub>3</sub>分解塔出口S3のNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>濃度の経時変化を図4-14 a) ~ f) に示す。注入の停止に伴いNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>濃度はともに減少するが、特にO<sub>3</sub>の減少は著しく注入停止後30分で計測下限界以下に低下する。この事はO<sub>3</sub>の処理の観点からは好ましいことではあるが、事前に予測されていたようにO<sub>3</sub>の消失にともないNO<sub>x</sub>の硝酸への酸化も停止するため30分以降はNO<sub>x</sub>濃度は変わらないこととなる。従ってNO<sub>x</sub>とO<sub>3</sub>のバランスのとれた処理を考える場合、本プロセスにおいてはO<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>のモル比を高値に保つことが非常に重要になることが分かる。ただし、運転の途中でO<sub>3</sub>分解触媒の性能が向上しすぎると運転停止時に系内のO<sub>3</sub>が消失してNO<sub>x</sub>から硝酸への転換が進行しない。このため運転停止2時間後のNO<sub>x</sub>濃度が目標の0.05 ppm程度を上回ることが判明した。図4-15に運転停止時のO<sub>3</sub>濃度が0 ppmに到達するのに要する時間と、系内のNO<sub>x</sub>濃度の関係を示す。O<sub>3</sub>が短時間で消失するほど残存NO<sub>x</sub>の濃度の高い結果が得られた。

## (3) ダミータンク内のNO<sub>x</sub>、硝酸濃度

1000時間運転終了直前にダミータンク内のNO<sub>x</sub>濃度を計測した。この計測においては採取したNO<sub>x</sub>、硝酸の全量をNOに分解し、かつO<sub>3</sub>も分解して化学発光分析計に供給するため、図4-16に示すようにサンプリングラインの直後に補助コンバータ(600°Cに加熱したSUS管)を配置した。この方法を採用することにより吸着性の強い硝酸、亜硝酸も壁面に吸着されることなく採取できるため、タンク内のNO<sub>x</sub>濃度は真値に近い状態で計測できる。この結果を表4-3に示す。補助コンバータの付設により運転停止後のNO<sub>x</sub>濃度は0.1 ppm程度を示すことが判明した。

このため流量、共存O<sub>3</sub>濃度等を変更してNOの注入を停止してもNO濃度が下がらない原因を検討したが、

- ・ NOx、O<sub>3</sub>分解塔出口ではNOx値が小さく、徐々に低下する
- ・ 共存O<sub>3</sub>濃度の影響を受けない
- ・ 流量を変化しても濃度変化はない

等から、これは壁面に蓄積した硝酸、亜硝酸が運転停止後のバルク濃度の低下に伴い、再度気相側に離脱したものと思われる。この時の硝酸濃度は0.1～0.15 ppm程度と考えられ、これは許容値の2 ppmを下回るが、日常業務として長期にわたり人がこの様な空気にさらされ得るかについては慎重に検討する必要がある。

硝酸等の壁面への蓄積防止対策は、補助NOx、O<sub>3</sub>処理フィルターを加速器室に設置し、硝酸等を極力除去するとともに、この処理後の空気を放射線漏洩部にエアーカーテンとして使用し、硝酸の付着を極力抑制することが望ましいと考えられる。

## 5. まとめ

NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>処理設備の信頼性の確認と設計データの取得のためベンチスケール試験として

- ・ NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>反応試験
- ・ O<sub>3</sub>分解反応試験
- ・ NO<sub>x</sub>吸着塔試験

を行った。以下に得られた結果をまとめる。

- (1) O<sub>3</sub>分解率は当初予定以上の97%程度の分解率が得られることがわかったが、NO<sub>x</sub>の除去の為にはモル比で1.5倍以上のO<sub>3</sub>の共存が必要である。このため加速器を停止してからもO<sub>3</sub>が残存するよう、バイパスを設けてO<sub>3</sub>を流過する必要がある。
- (2) 加速器室で生成したNO<sub>x</sub>は、硝酸の形で構成部材、加速器室壁面に吸着され、運転停止後のバルク濃度の低下に伴い再度気相側に離脱すると考えられる。この時の硝酸濃度は0.1～0.15 ppm程度と考えられ、これは許容値の2 ppmを下回るが、日常業務として長期にわたり人がこの様な空気にさらされ得るかについては慎重に検討する必要がある。
- (3) 1000時間の累積試験により1000時間／年程度の負荷であれば吸着剤、触媒ともに十分に処理能力を維持しうることが分かり、本設計条件の妥当性が検証された。

## 6. 謝辞

本研究を行うにあたり有益な助言をしてくださった、三菱重工業(株)の泉順主査、石倉修一主務及び日本原子力研究所の須永博美課長代理に感謝致します。また、本報で報告した試験では三菱重工業長崎研究所の丸尾実験場の協力と助力を得た。これらの方々に感謝を表します。

## 参考文献

- 1) 遠山、谷賢、 大電流電子線形加速器の開発 動燃技報 88 p19(1993)  
PNC TN1340 93-004 1993年12月
- 2) 武井、武田、 大電力電子線用ビームダンプの開発 PNC TN9410 96-072  
1996年 3月
- 3) 四本他、 2 MeV、 60 kWデュアルビーム形電子加速器照射施設  
JAERI-M 84-032 1984年2月
- 4) 水橋他、 活性炭配合剤を用いた電子加速器用オゾン処理装置の窒素  
酸化物処理効果 公害と対策 Vol.17 No.12

表 3-1 NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>反応試験条件

run	NO Conc. [ ppm ]	O <sub>3</sub> Conc. [ ppm ]	H <sub>2</sub> O [%]	温度 [°C]	流量 [ m <sup>3</sup> N/h ]	O <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub>
1	3	24	60	25	40	8
2	15	120	60	25	40	8
3	26	210	60	25	40	8
4	15	24	60	25	40	1.6
5	300	24	60	25	40	0.08
6	15	60	60	25	40	4
7	15	40	60	25	40	2.7
8	15	120	50	25	40	8
9	15	120	75	25	40	8
10	15	120	60	35	40	8
11	15	120	60	25	20	8
12	15	120	60	25	10	8

表 3-2 実験変数と反応性の関係

run No.	試験項目
1, 2, 3	入口NO・O <sub>3</sub> 濃度変化依存性
1, 4, 5	入口NO濃度変化依存性
2, 6, 7	入口O <sub>3</sub> 濃度変化依存性
2, 8, 9	水分濃度依存性
2, 10	ガス温度依存性
2, 11, 12	流量依存性

表 3-3 O<sub>3</sub>分解反応試験

run	O <sub>3</sub> 注入量 [ppm/h]	湿度 [RH at 25°C]	温度 [°C]	流量 [m <sup>3</sup> N/h]	備考
1	24	50	25	40	O <sub>3</sub> 濃度依存性
2	12	50	25	40	O <sub>3</sub> 濃度依存性
3	17	50	25	40	O <sub>3</sub> 濃度依存性
4	24	30	25	40	水蒸気濃度依存性
5	24	70	25	40	水蒸気濃度依存性
6	24	50	20	40	温度依存性
7	24	50	30	40	温度依存性
8	24	50	25	30	滞留時間依存性
9	24	50	25	25	滞留時間依存性
10	24	50	25	27	滞留時間依存性

表 4-1 NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>反応試験結果

run No.	Inlet			Outlet/ no NaOH			Outlet/ NaOH			Outlet/ NOx			NOx out NOx inlet	H <sub>2</sub> O (%)	Temp (°C)	Flow Rate (m <sup>3</sup> N/h)	
	NOx (ppm)	O <sub>3</sub> (ppm)	Wall HNO <sub>3</sub> (ppm)	Total NOx (ppm)	NO (ppm)	NOx- NO (ppm)	O <sub>3</sub> (ppm)	Total NOx (ppm)	NO (ppm)	NOx- NO (ppm)	NO (ppm)	NO <sub>2</sub> (ppm)	HNO <sub>3</sub> (ppm)				
1	0.37	2.9	0.17	0.2	0.09	0.11	2.4	0.14	0.09	0.05	0.09	0.05	0.06	0.378	60	24	40
2	1.9	14.4	1.53	0.37	0.09	0.28	10.2	0.17	0.09	0.08	0.09	0.08	0.2	0.089	65	24	40
3	3.2	26.2	3.02	0.18	0.02	0.16	24.4	0.09	0.02	0.07	0.02	0.07	0.09	0.028	50	24.5	40
4	1.87	2.99	1.01	0.86	0.01	0.85	0.86	0.54	0.01	0.53	0.01	0.53	0.32	0.289	70	24	40
5	39	3.1	4.4	34.6	23.8	10.8	0	26.6	23.8	2.8	23.8	2.8	8	0.682	55	25	40
6	1.85	7.5	1.6	0.25	0	0.25	5.7	0.15	0	0.15	0	0.15	0.1	0.081	60	23	40
7	1.86	5.15	1.45	0.41	0.02	0.39	1.2	0.26	0.02	0.24	0.02	0.24	0.15	0.140	60	24	40
8	1.85	14.55	1.71	0.14	0	0.14	11.32	0.06	0	0.06	0	0.06	0.08	0.032	50	27	40
9	1.83	14.7	1.66	0.17	0	0.17	10.66	0.1	0	0.1	0	0.1	0.07	0.055	75	24	40
10	1.96	15.26	1.7	0.26	0.12	0.14	12.5	0.15	0.12	0.03	0.12	0.03	0.11	0.077	60	32	40
11	3.61	31.5	3.44	0.17	0.05	0.12	23.56	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.028	70	24.5	20
12	7.08	54.5	7	0.2	0.06	0.14	45.5	0.08	0.06	0.02	0.06	0.02	0.12	0.011	70	26	10

表 4-2 O<sub>3</sub>分解反応試験結果

run	流量 [m <sup>3</sup> N/h]	タンク内温度 [°C]	タンク内湿度 [%]	入口O <sub>3</sub> 濃度 [ppm]	出口O <sub>3</sub> 濃度 [ppm]	O <sub>3</sub> 分解率 [%]
1	40	23.7	50	24.7	0.8	96.8
2	39.9	24.4	50.7	12.1	0	100
3	39.9	26.3	49.7	17.1	0.55	96.8
4	39.9	25.5	33.5	24.2	0.55	97.7
5	40	23.7	7.0	24.7	3.1	87.5
6	40	18.5	49	24	2.2	90.8
7	39.9	30.2	49.3	23.5	0.56	97.6
8	30.1	25.8	49.7	24.5	0.27	98.9
9	25	26.2	49.7	24.1	0	100
10	27	26.2	49.7	24.3	0.17	99.3

表 4-3 タンク内のNO<sub>x</sub>濃度

分析項目	補助コンバータ	O <sub>3</sub> 注入量 [ppm/h]	NO注入量 [ppm/h]	Total NO <sub>x</sub> 濃度 [ppm]
定常運転時	無	24	3	0.038
	有	24	3	0.08~0.11
NO注入停止 2時間後	無	0	0	0.025
	有	0	0	0.08~0.11
NO注入停止、O <sub>3</sub> 注入継続	無	24	0	0.01
	有	24	0	0.05~0.08
循環量20m <sup>3</sup> N/h (50%負荷)	無	24	3	0.038
	有	24	3	0.08~0.11

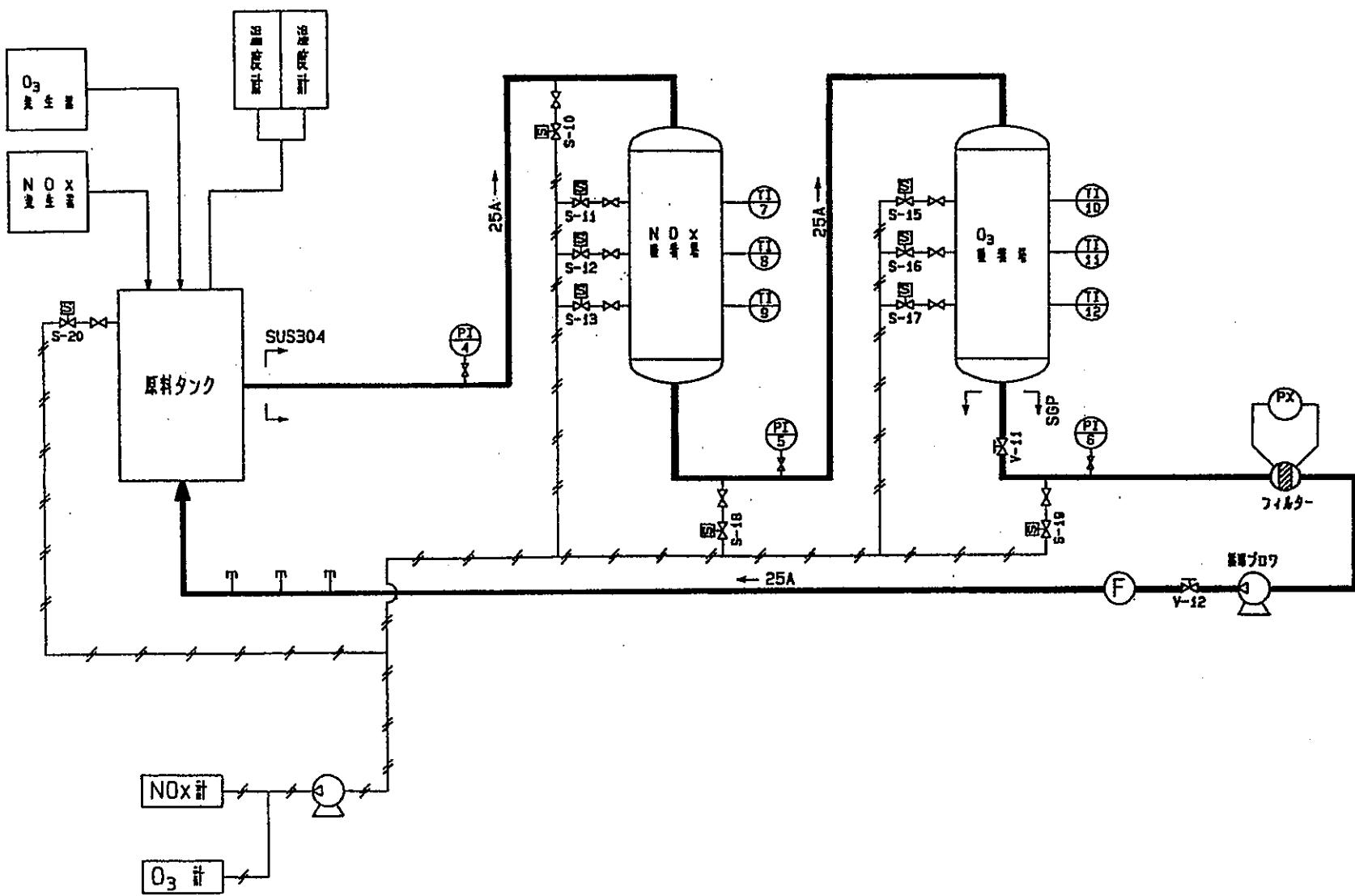


図 3-1 試験装置フローシート

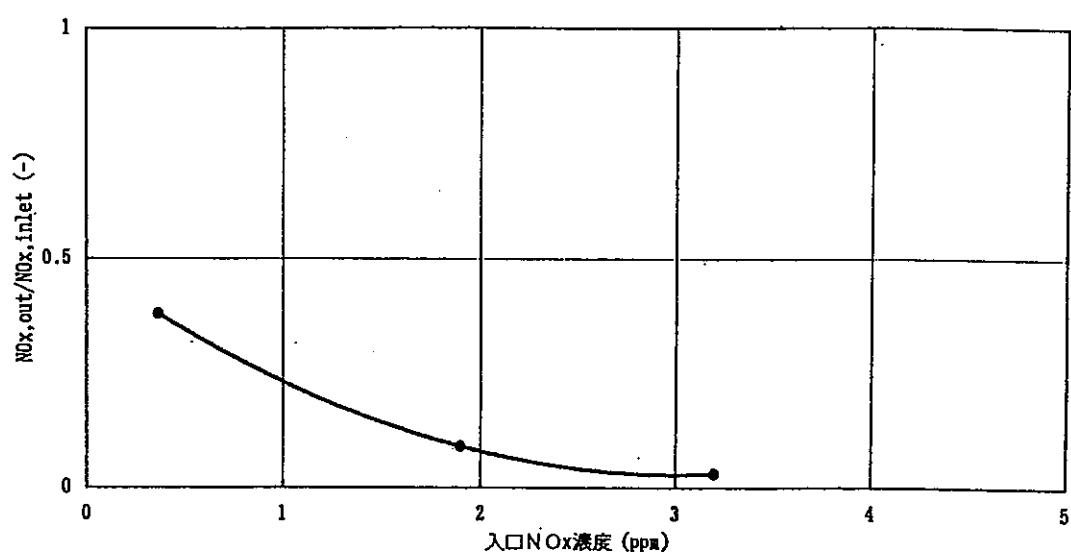


図 4 - 1 a) 入口NOx、O<sub>3</sub>濃度変化(モル比一定)とNOx流過率

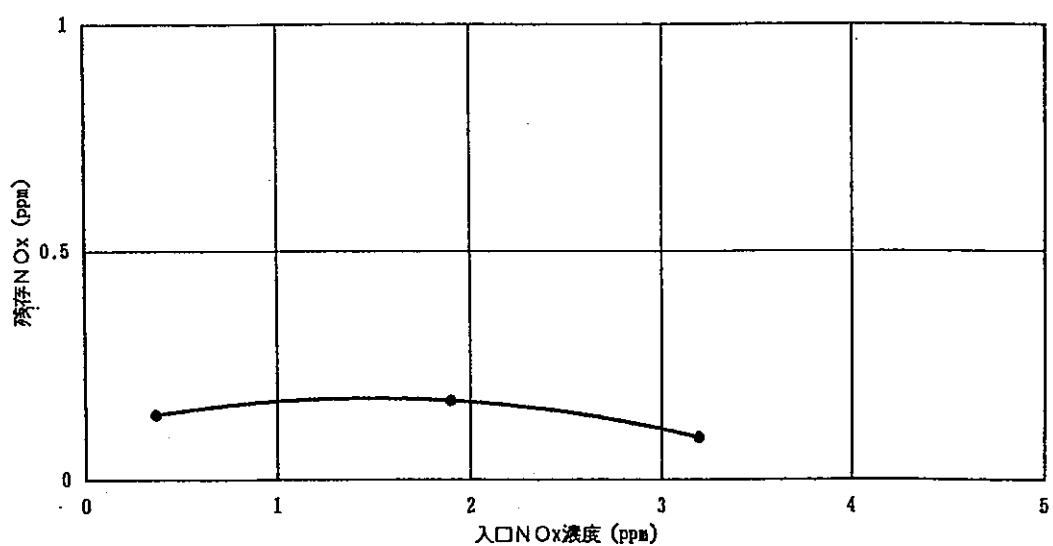


図 4 - 1 b) 入口NOx、O<sub>3</sub>濃度変化(モル比一定)とタンク出口残存NOx

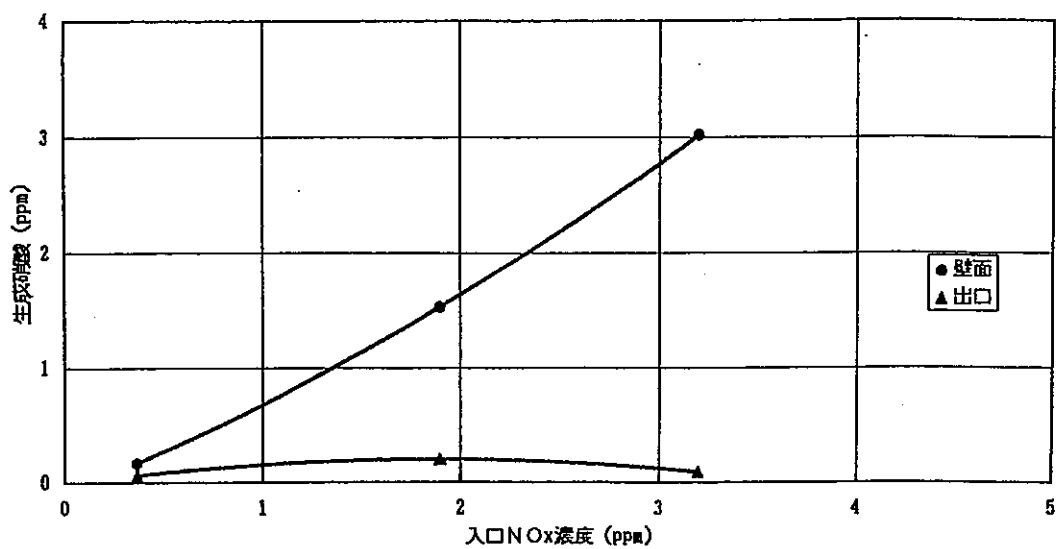


図 4 - 1 c) 入口NOx、O<sub>3</sub>濃度変化 (モル比一定) とタンク捕捉及び流過硝酸

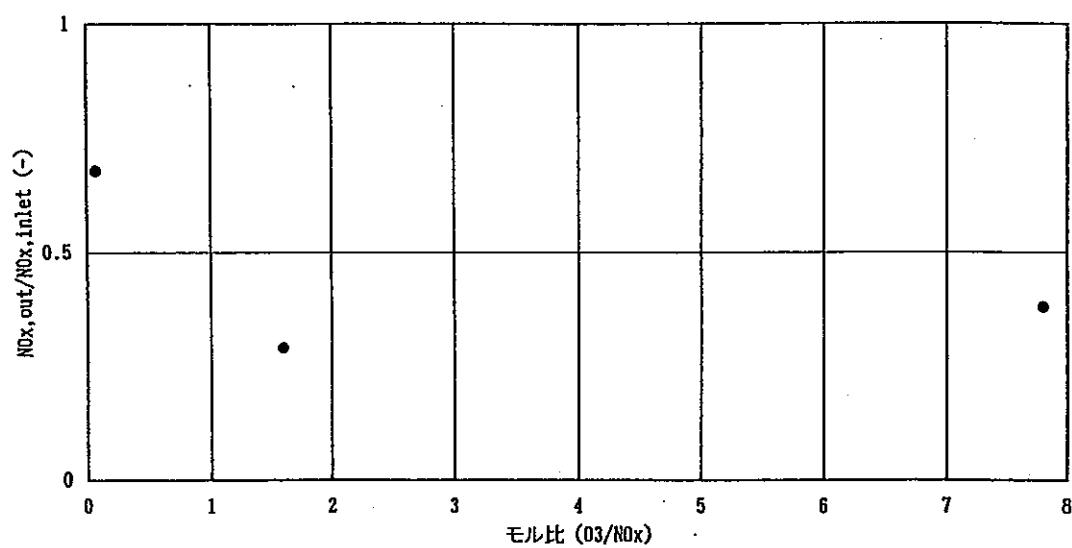


図 4 - 2 a) 入口NOx濃度変化 (O<sub>3</sub>濃度一定) とNOx流過率

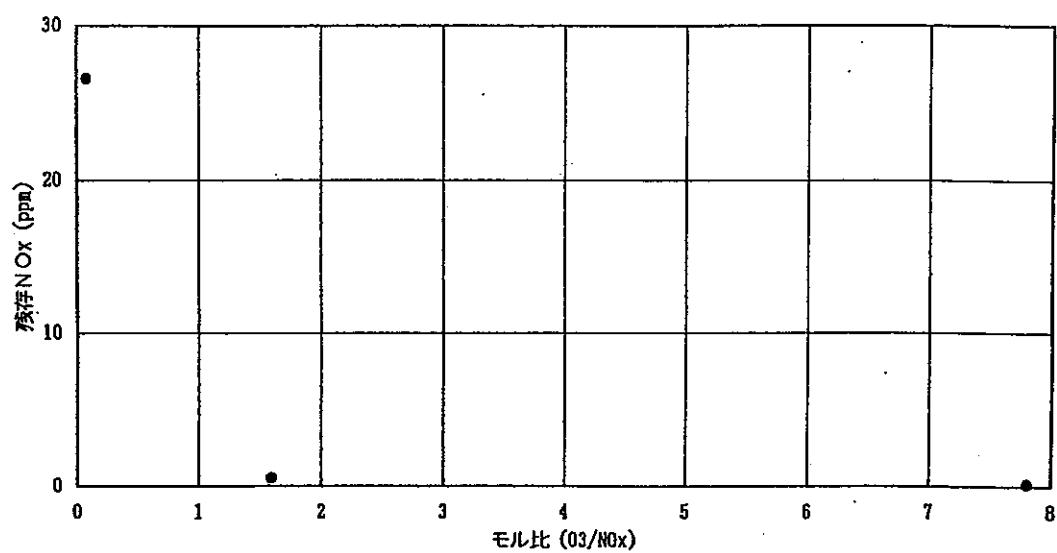


図4-2 b) 入口NOx濃度変化 (O<sub>3</sub>濃度一定) とタンク出口残存NOx

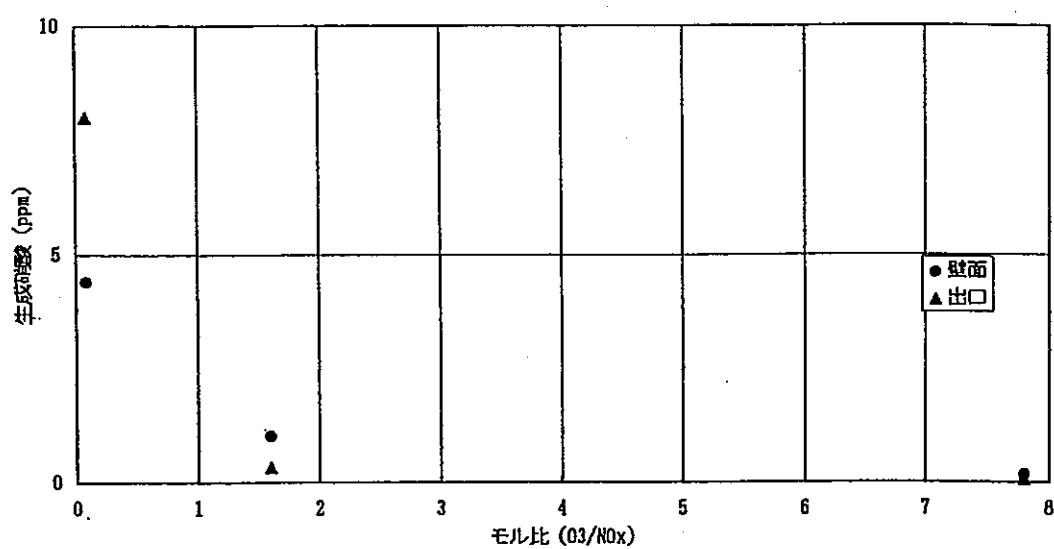


図4-2 c) 入口NOx濃度変化 (O<sub>3</sub>濃度一定) とタンク捕捉及び流過硝酸

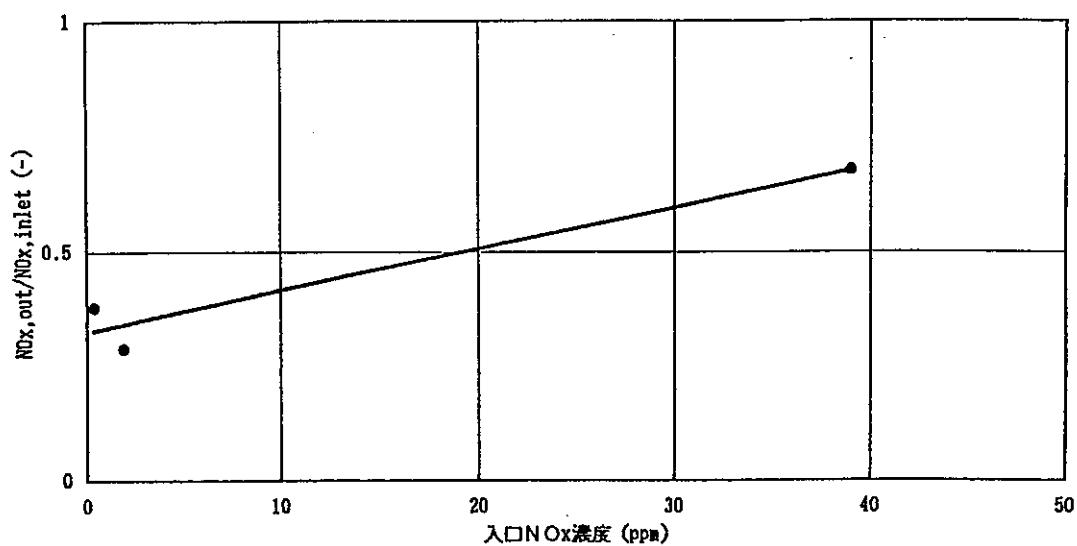


図4-3 a) 入口NOx濃度変化 ( $O_3$  濃度一定) とNOx流過率

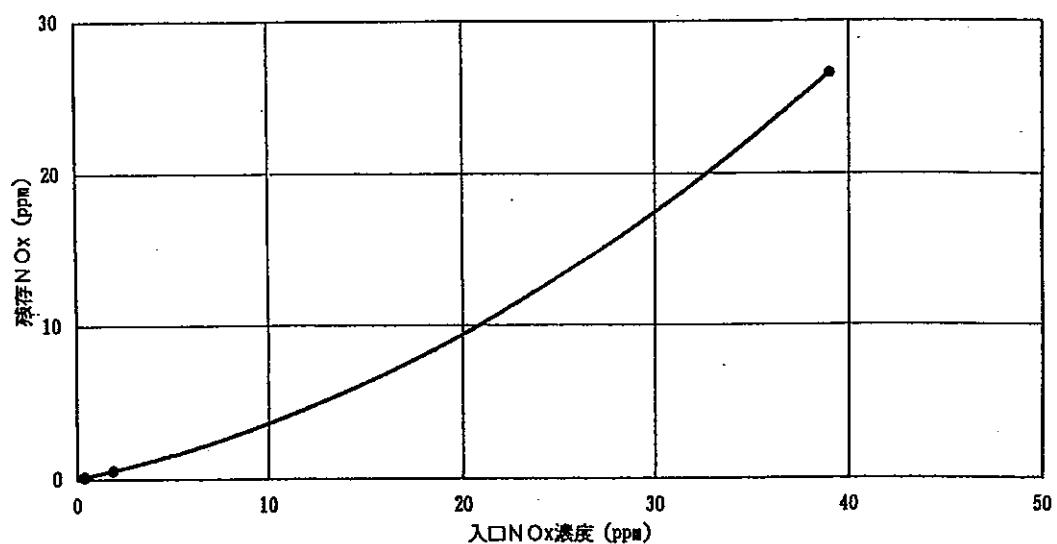


図4-3 b) 入口NOx濃度変化 ( $O_3$  濃度一定) とタンク出口残存NOx

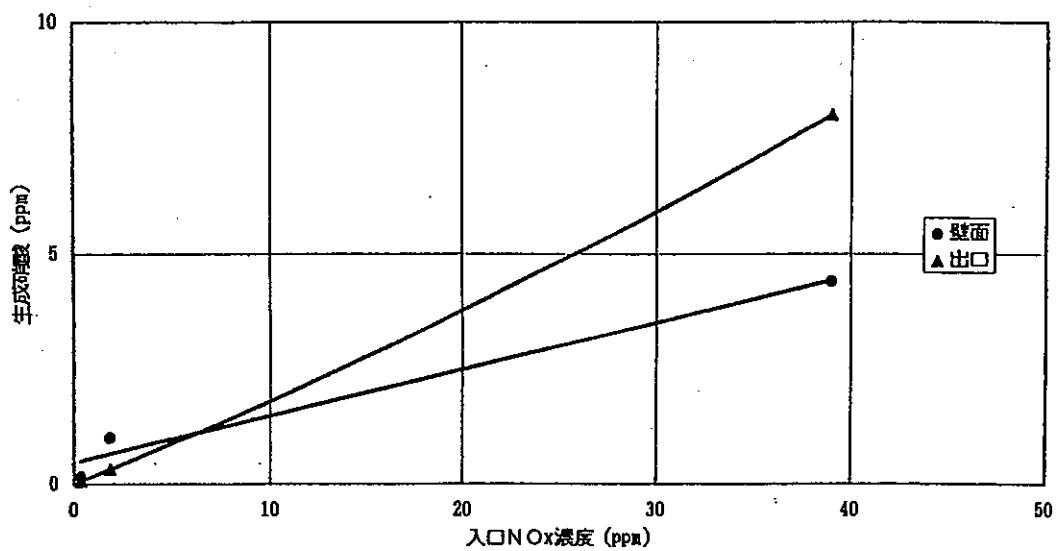


図 4-3 c) 入口NOx濃度変化 (O<sub>3</sub>濃度一定) とタンク捕捉及び流過硝酸

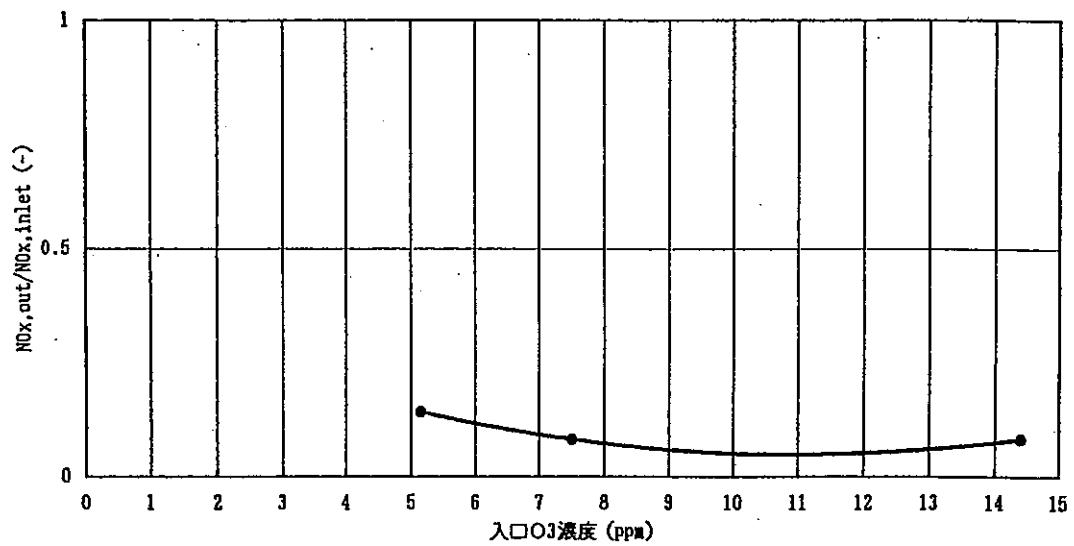


図 4-4 a) 入口O<sub>3</sub>濃度変化 (NO<sub>x</sub>濃度一定) とNOx流過率

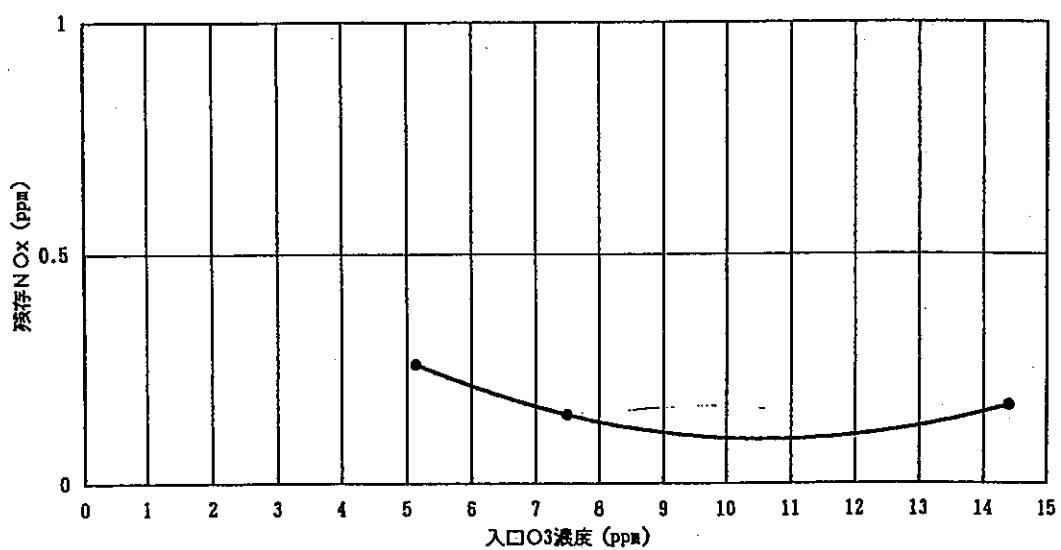


図 4-4 b) 入口O<sub>3</sub>濃度変化 (NO<sub>x</sub>濃度一定) とタンク出口残存NO<sub>x</sub>

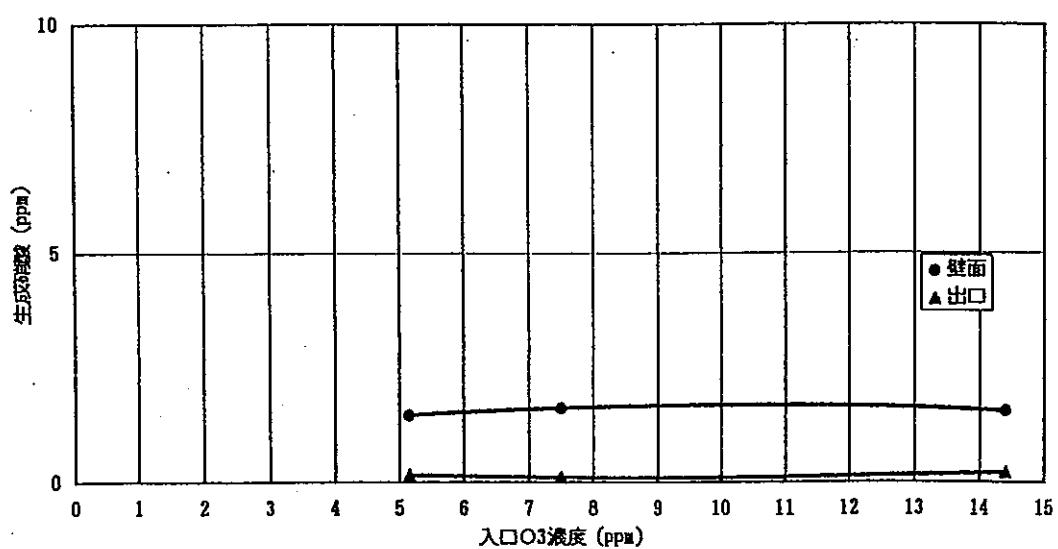


図 4-4 c) 入口O<sub>3</sub>濃度変化 (NO<sub>x</sub>濃度一定) とタンク捕捉及び流過硝酸

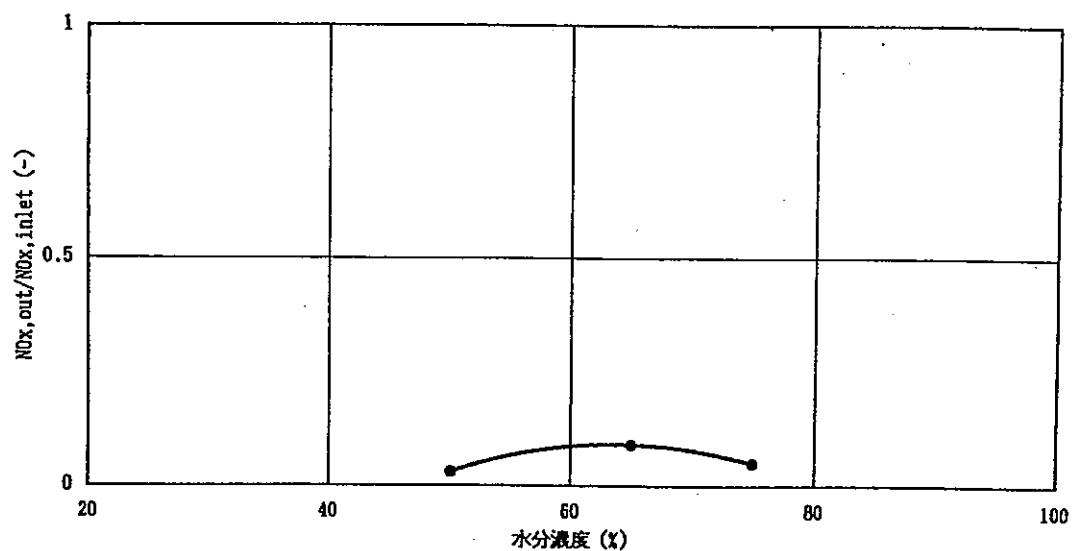


図 4 - 5 a) 水分濃度変化とNO<sub>x</sub>流過率

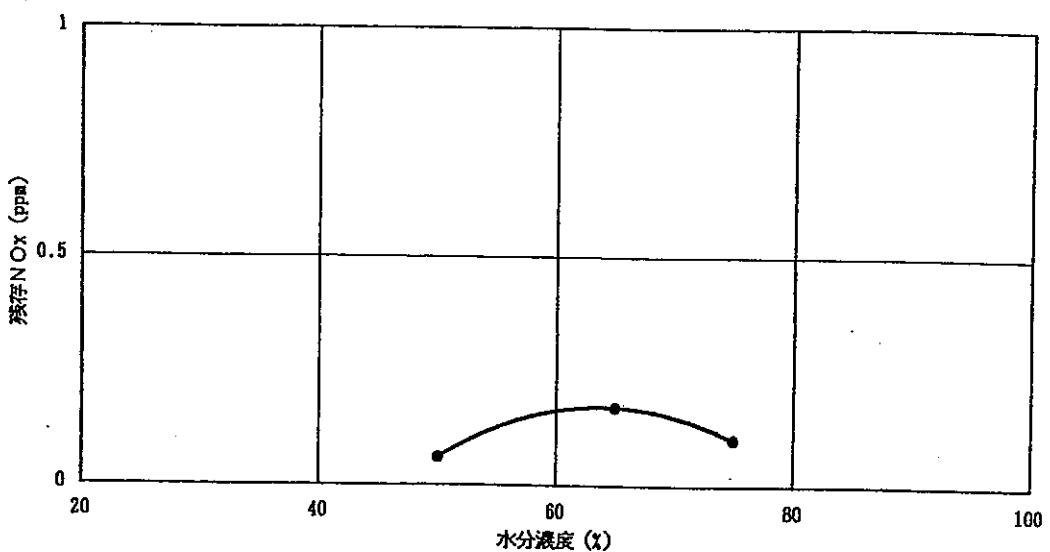


図 4 - 5 b) 水分濃度変化とタンク出口残存NO<sub>x</sub>

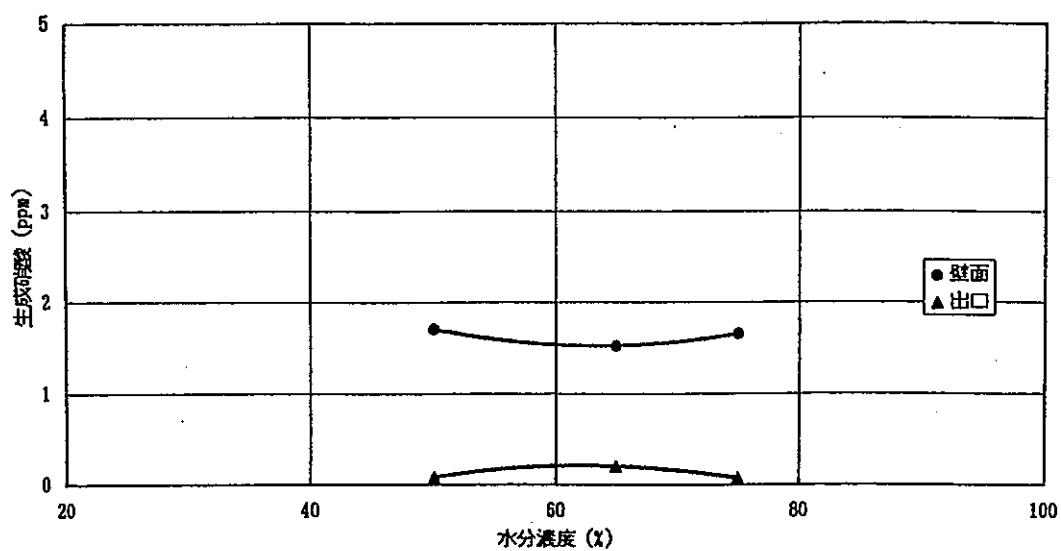


図 4-5 c) 水分濃度変化とタンク捕捉及び流過硝酸

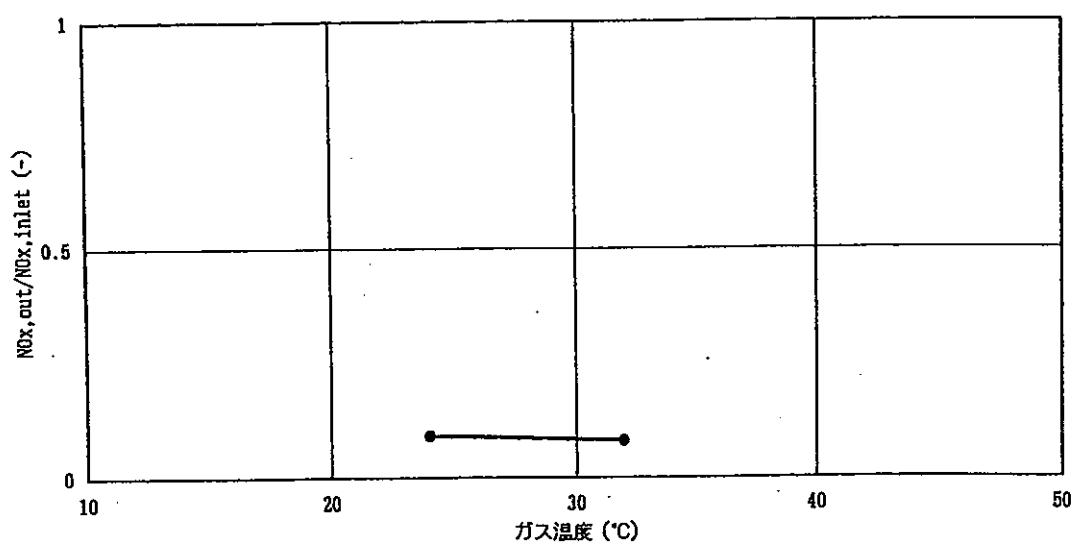


図 4-6 a) ガス温度変化とNOx流過率

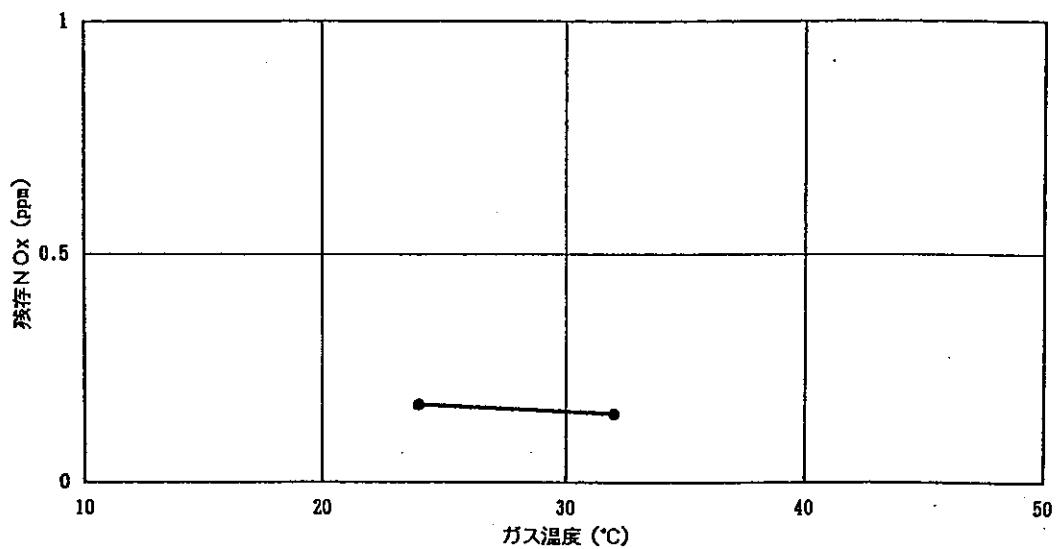


図 4 - 6 b) ガス温度変化とタンク出口残存NO<sub>x</sub>

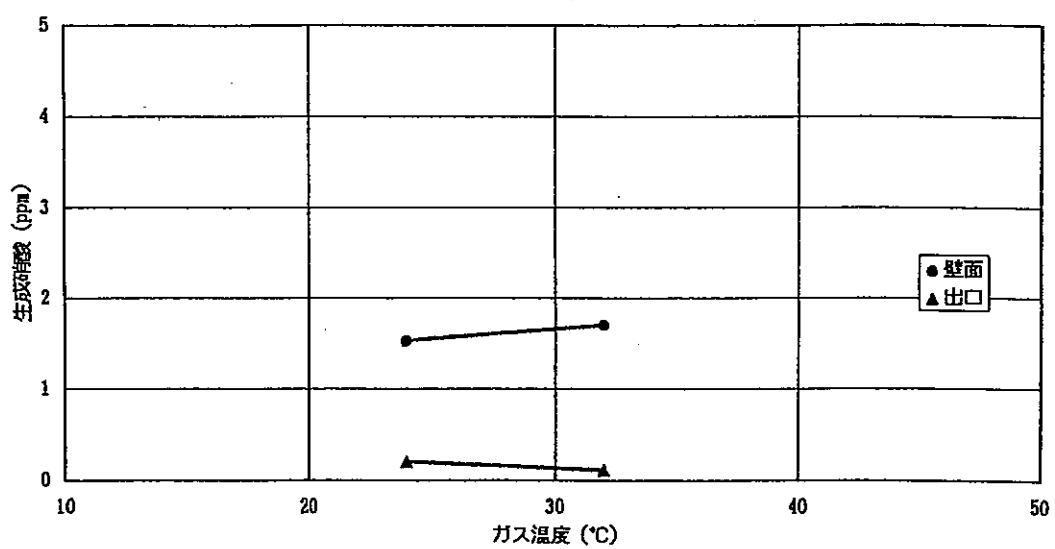


図 4 - 6 c) ガス温度変化とタンク捕捉及び流過硝酸

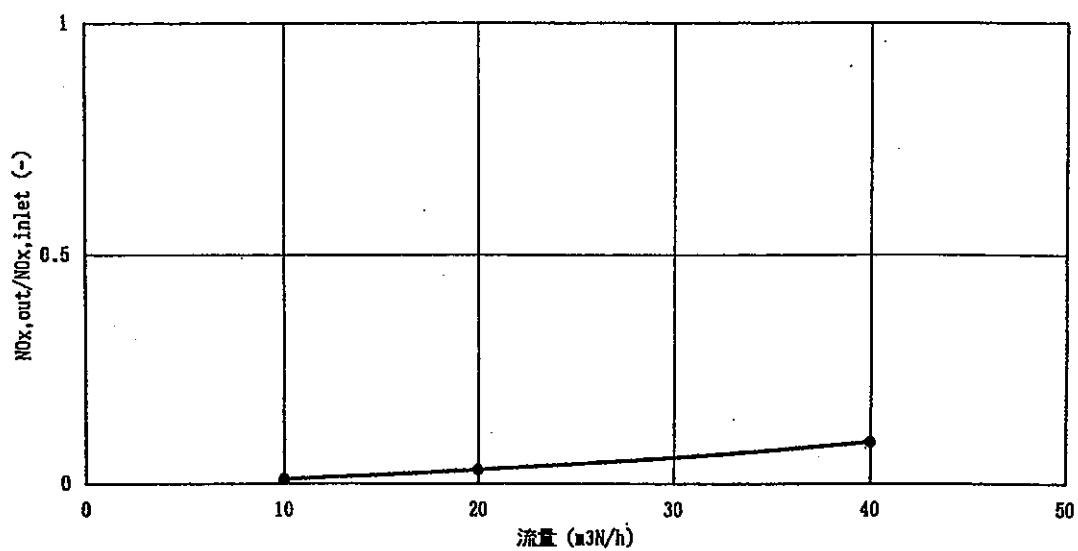


図 4 - 7 a) 流量変化とNO<sub>x</sub>流過率

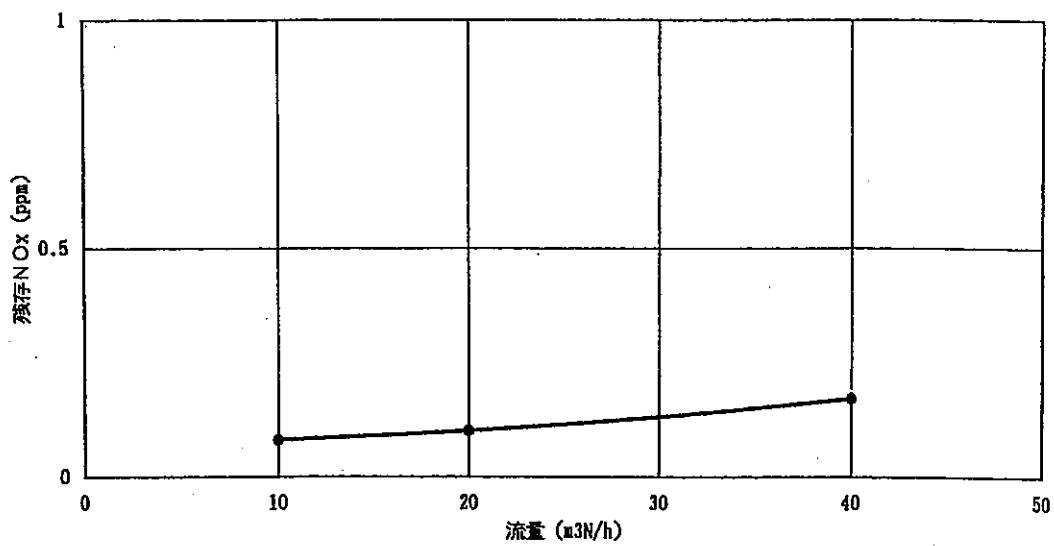


図 4 - 7 b) 流量変化とタンク出口残存NO<sub>x</sub>

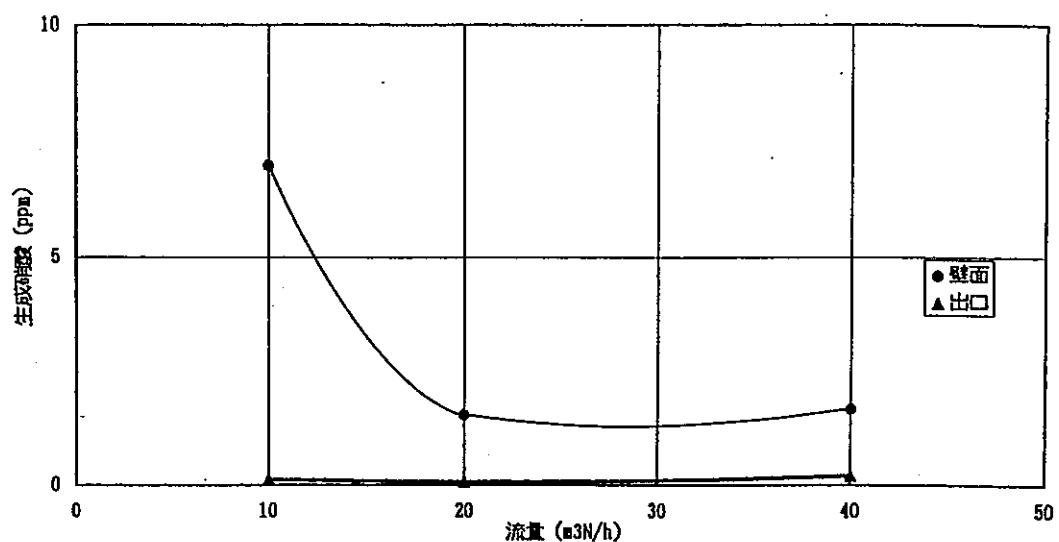


図 4-7 c) 流量変化とタンク捕捉及び流過硝酸

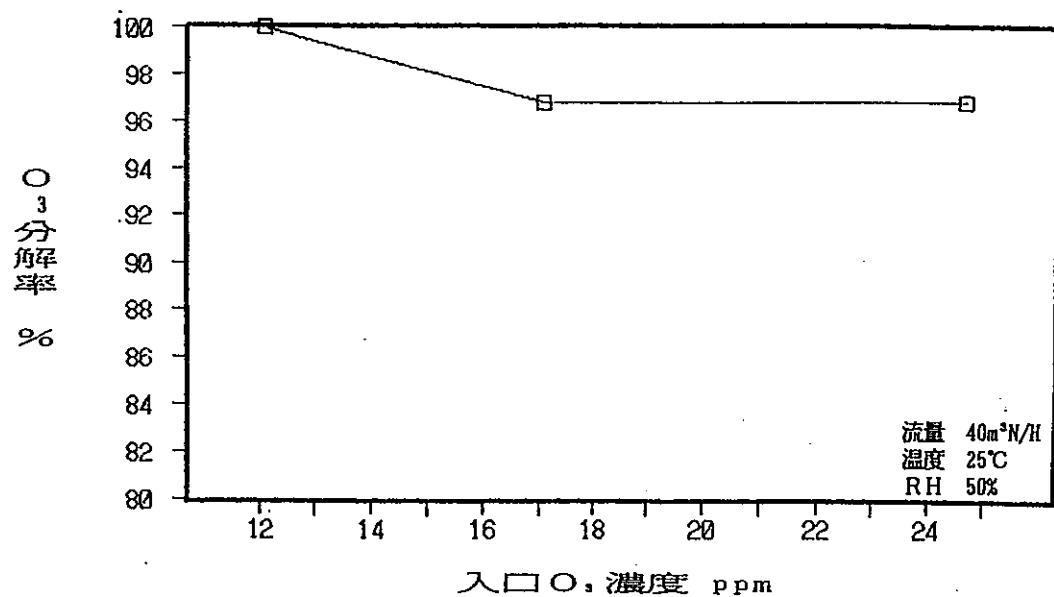


図 4-8 入口O<sub>3</sub>濃度とO<sub>3</sub>分解率

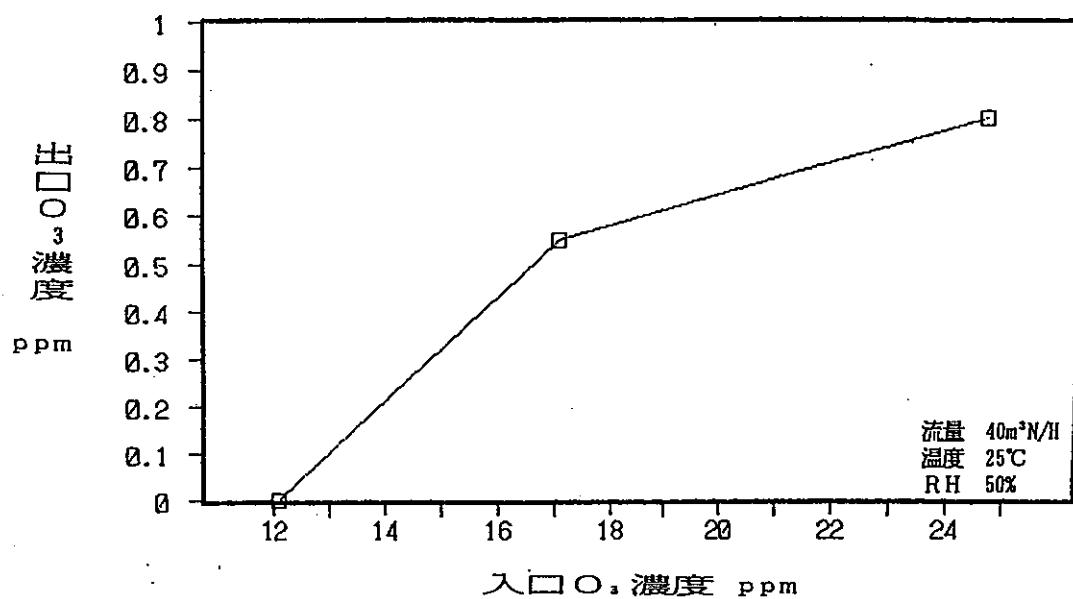


図 4-9 入口  $O_3$  濃度と出口  $O_3$  濃度

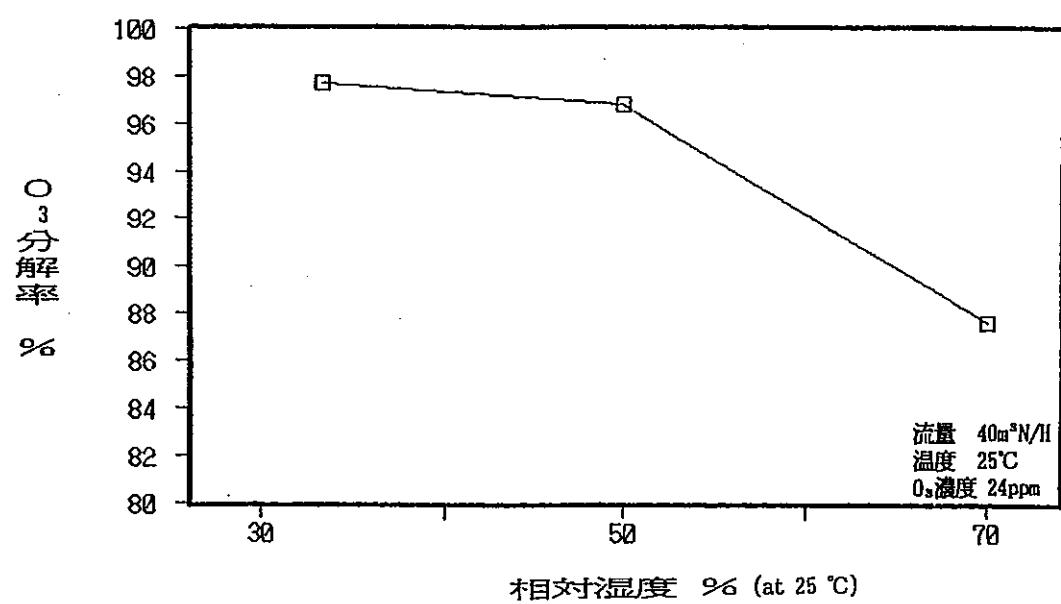


図 4-10 相対湿度と  $O_3$  分解率

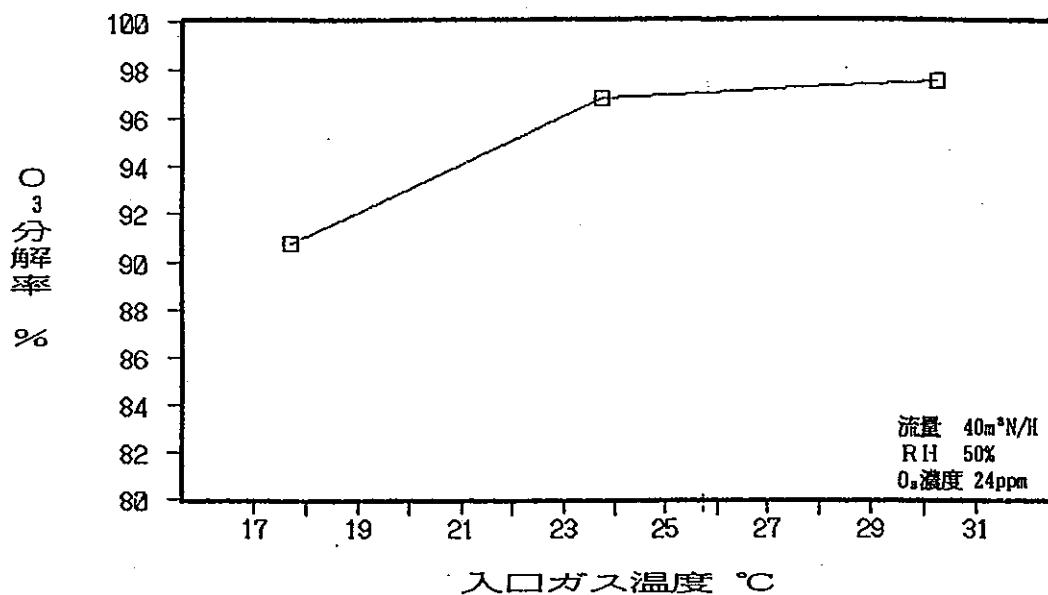


図 4-1-1 入口ガス温度とO<sub>3</sub>分解率

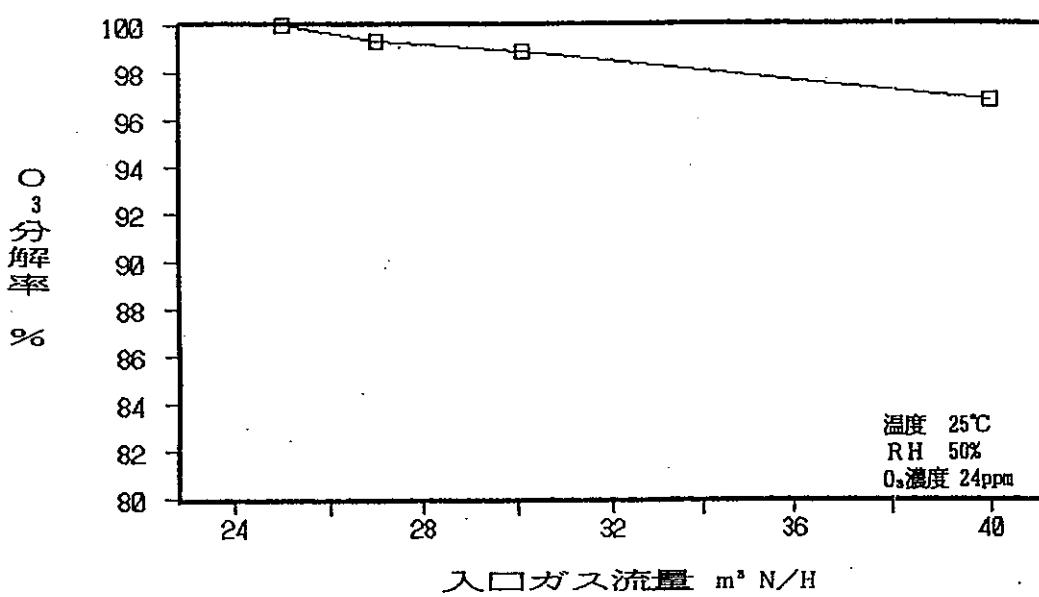


図 4-1-2 入口ガス流量とO<sub>3</sub>分解率

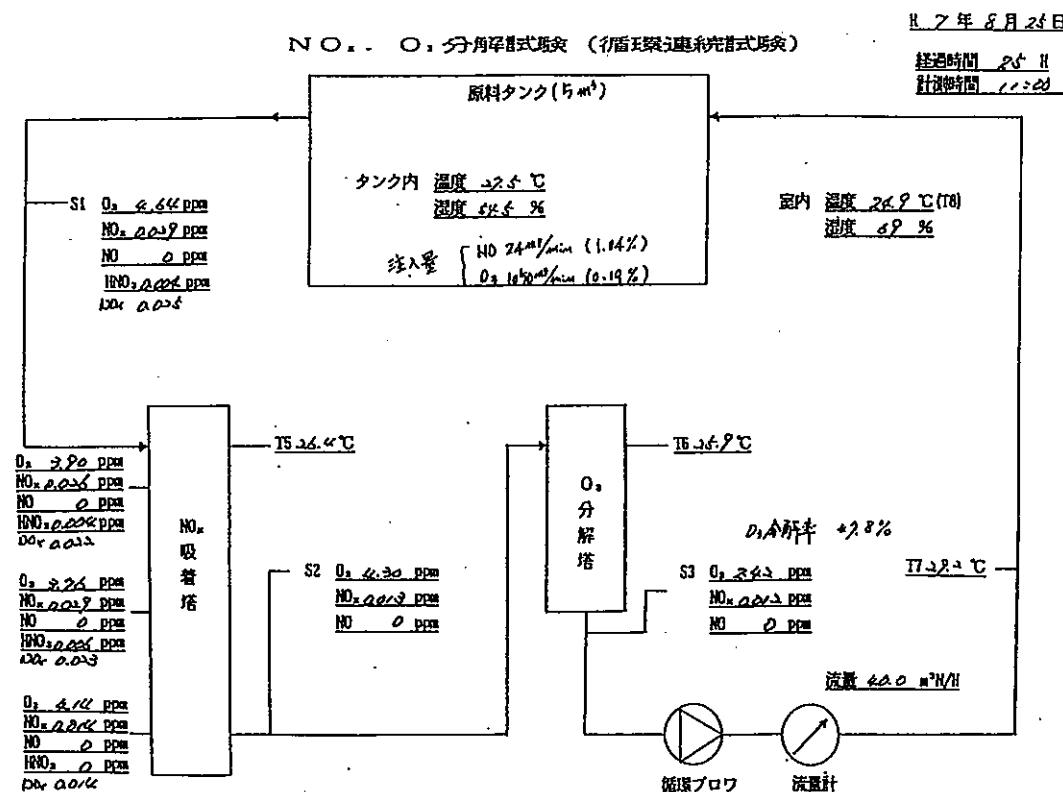


図 4-13 a) 循環試験時の物質収支

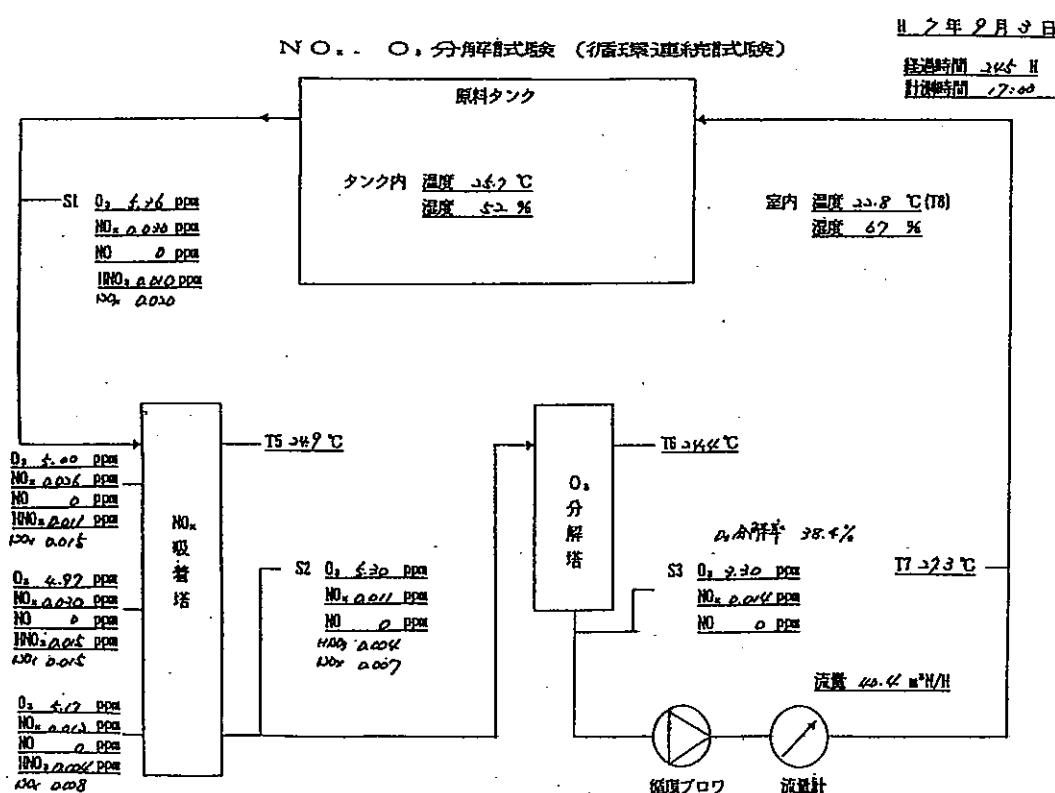


図 4-13 b) 循環試験時の物質収支

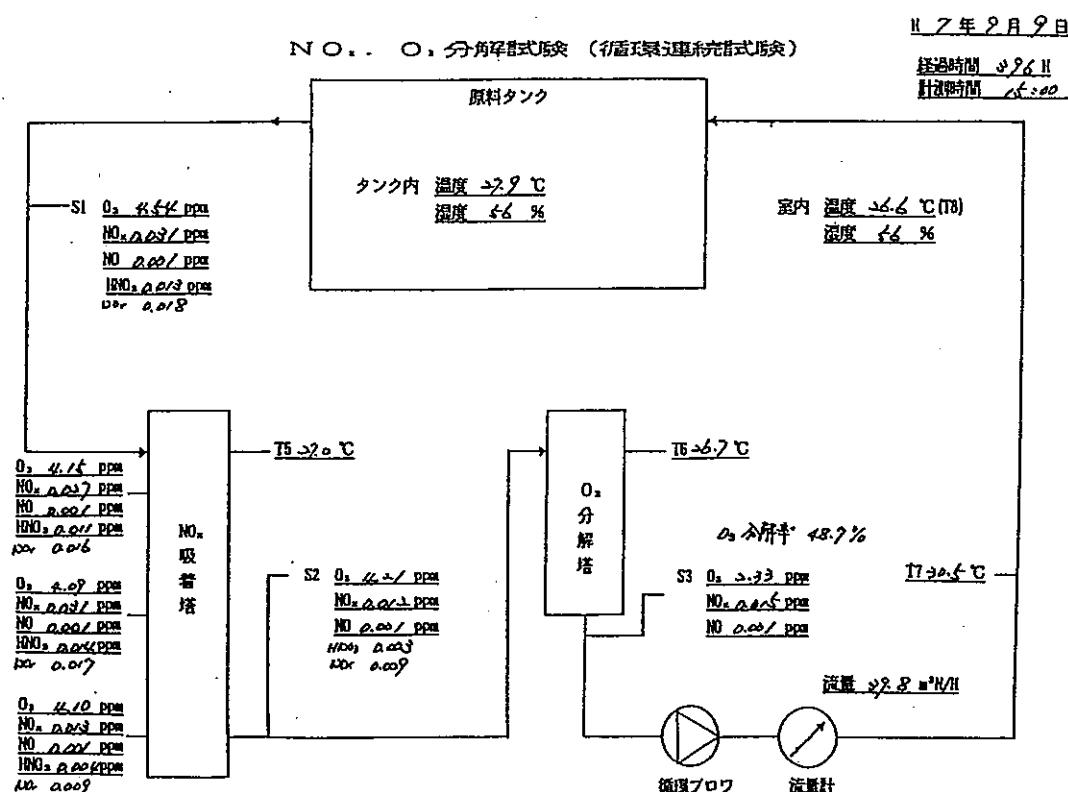


図 4-13c) 循環試験時の物質収支

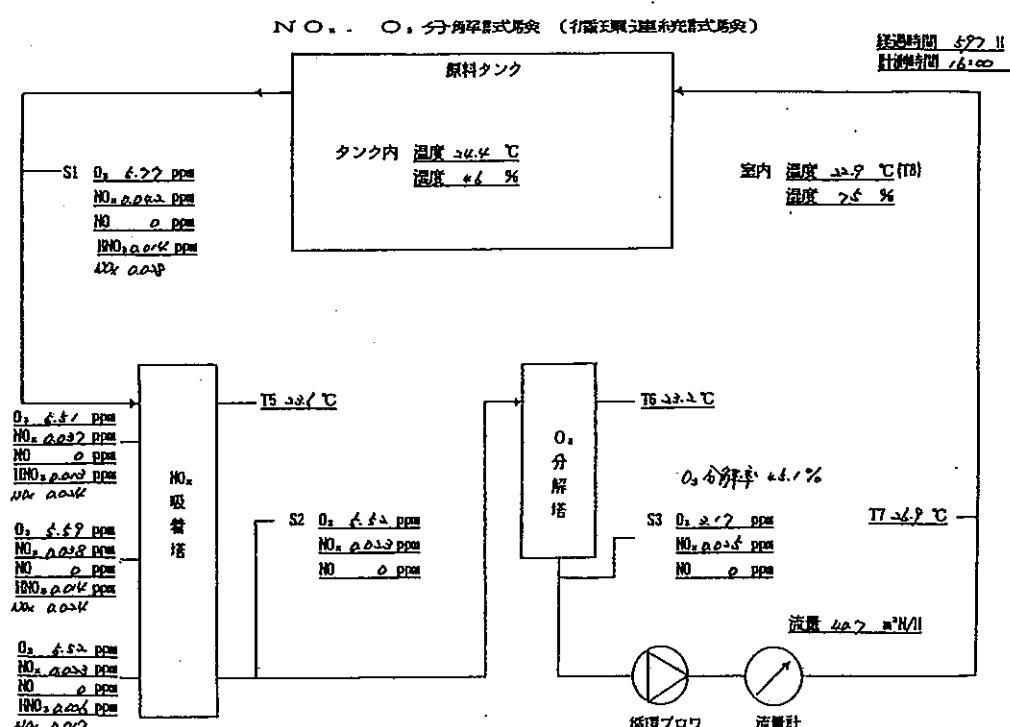


図 4-13d) 循環試験時の物質収支

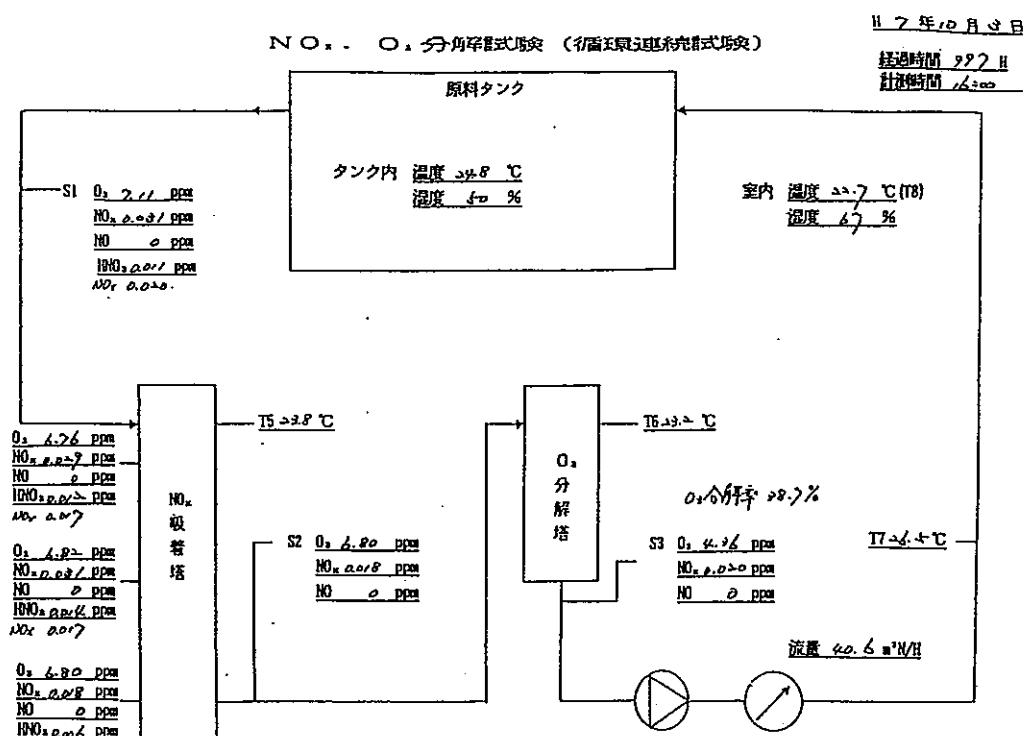
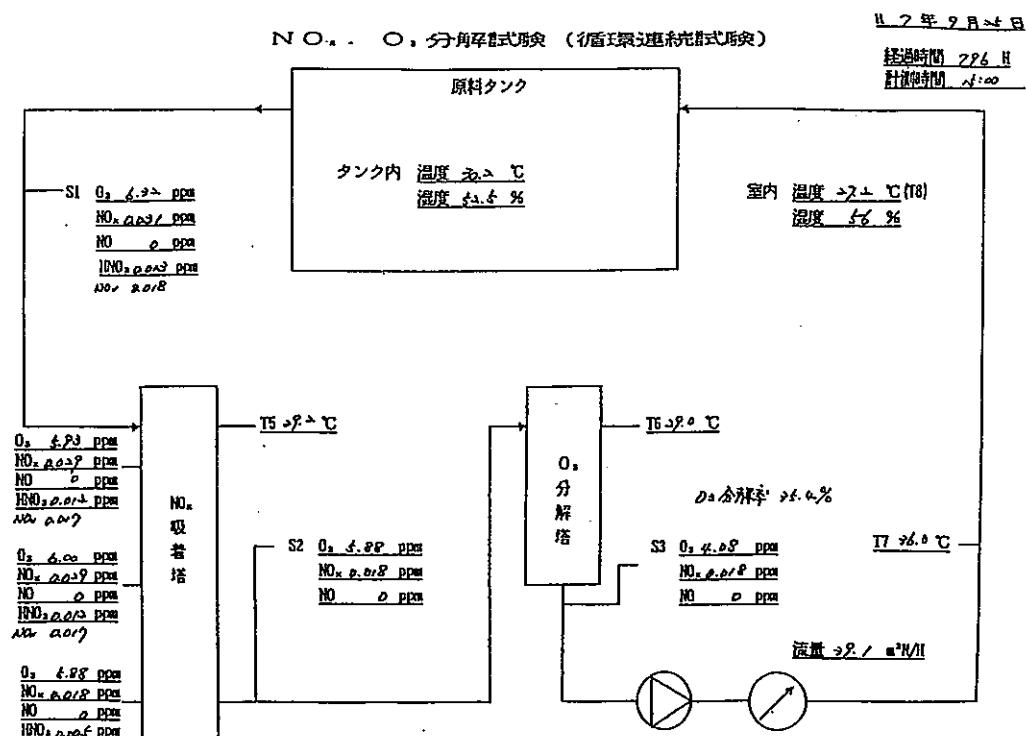
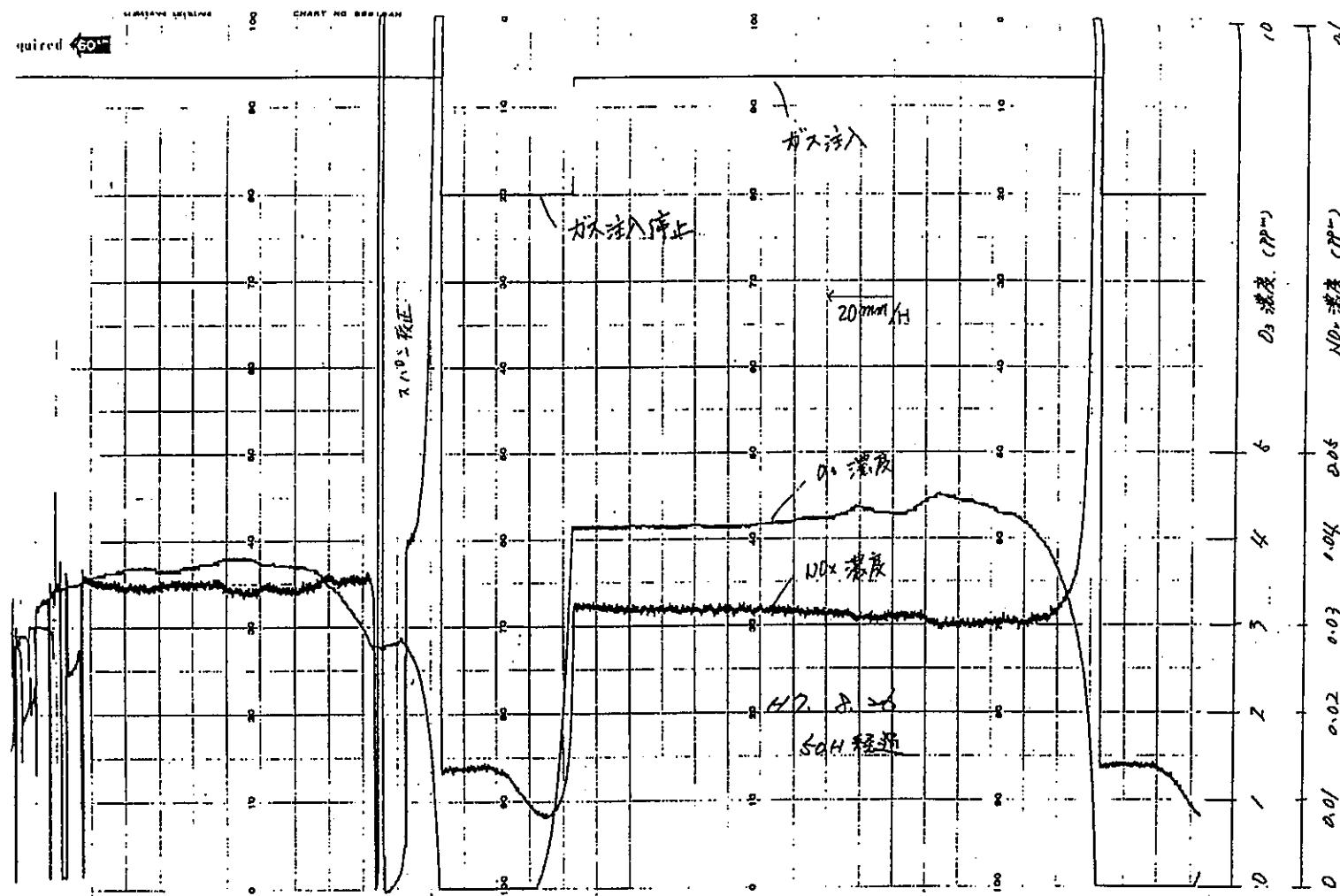
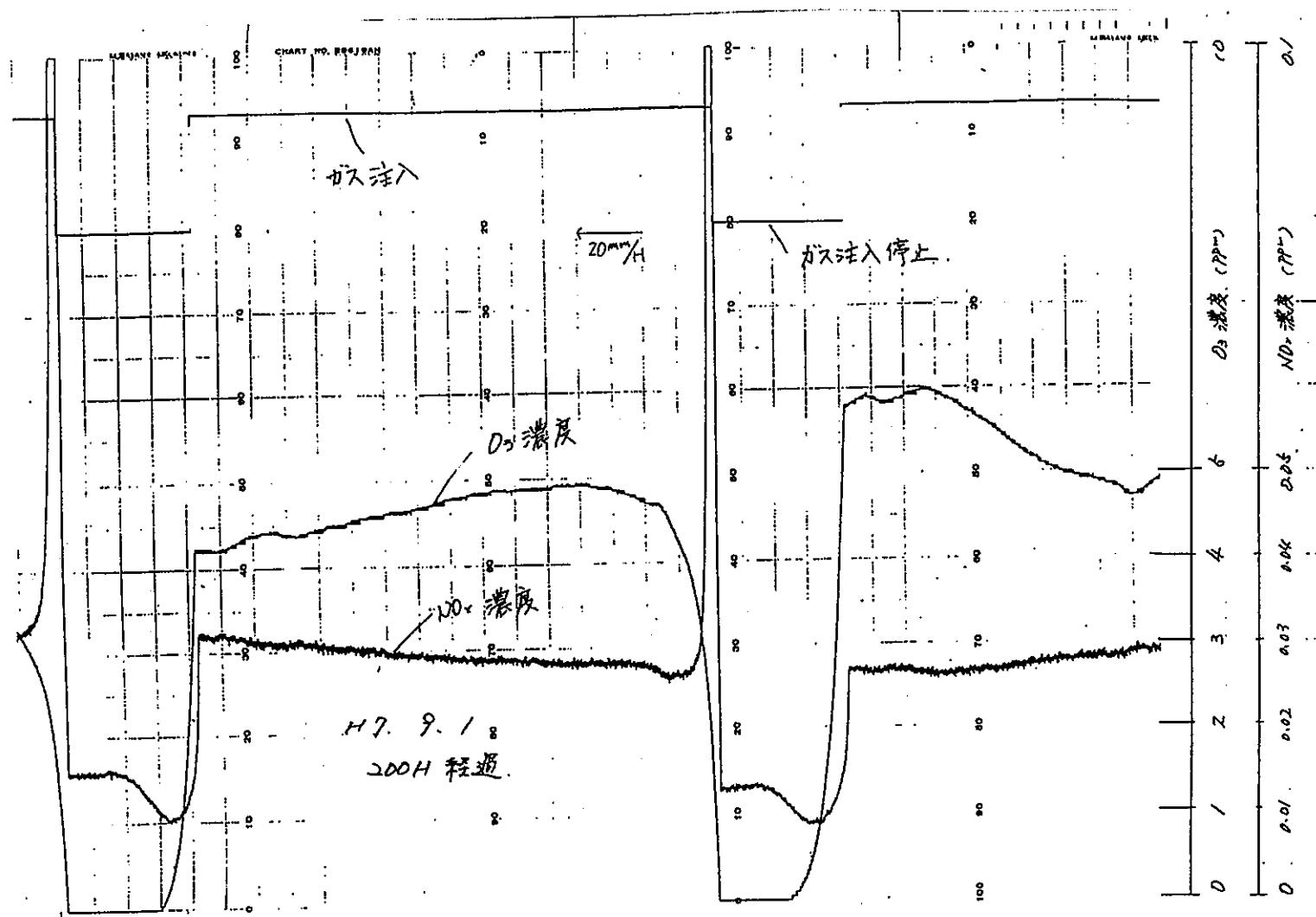
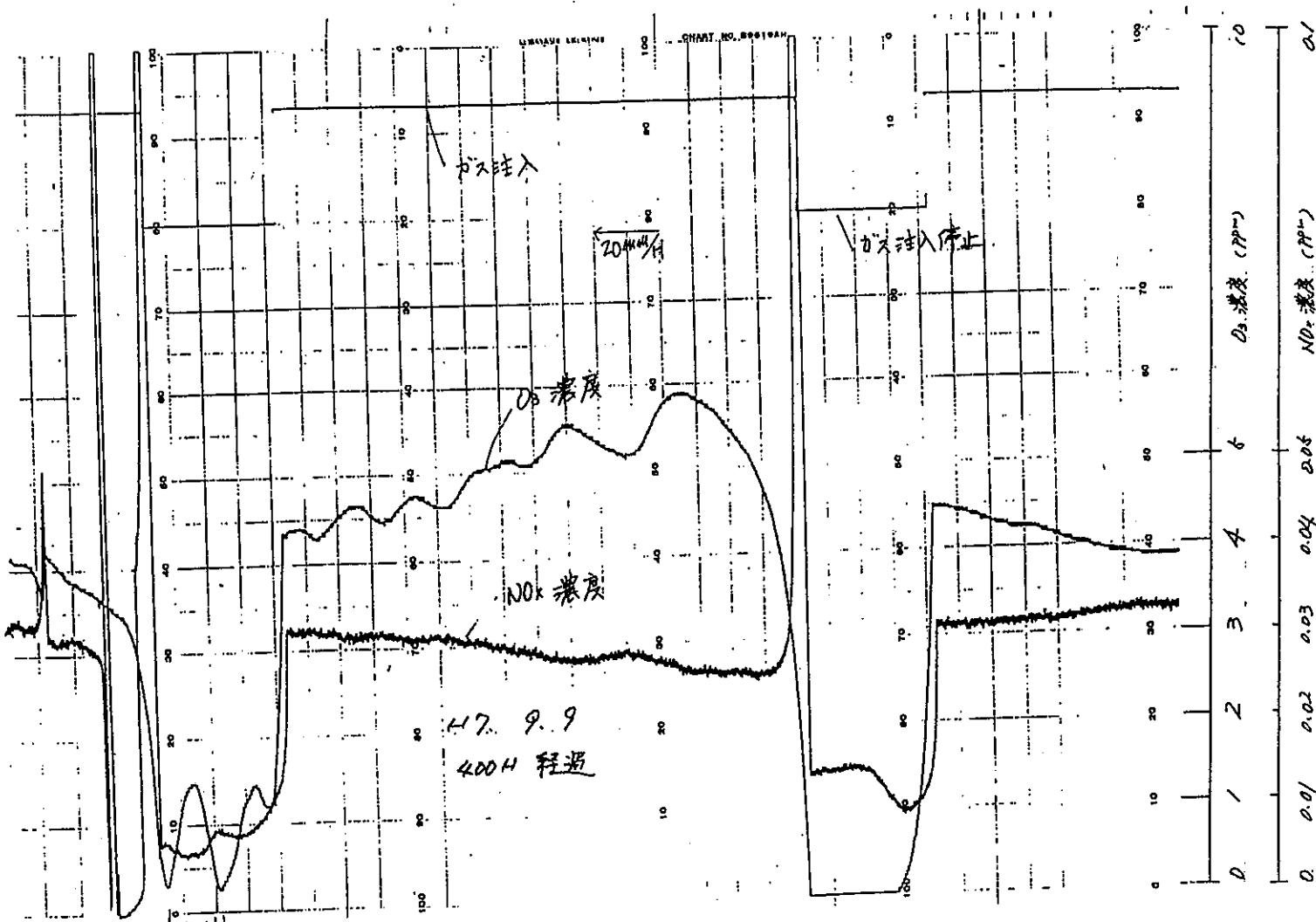
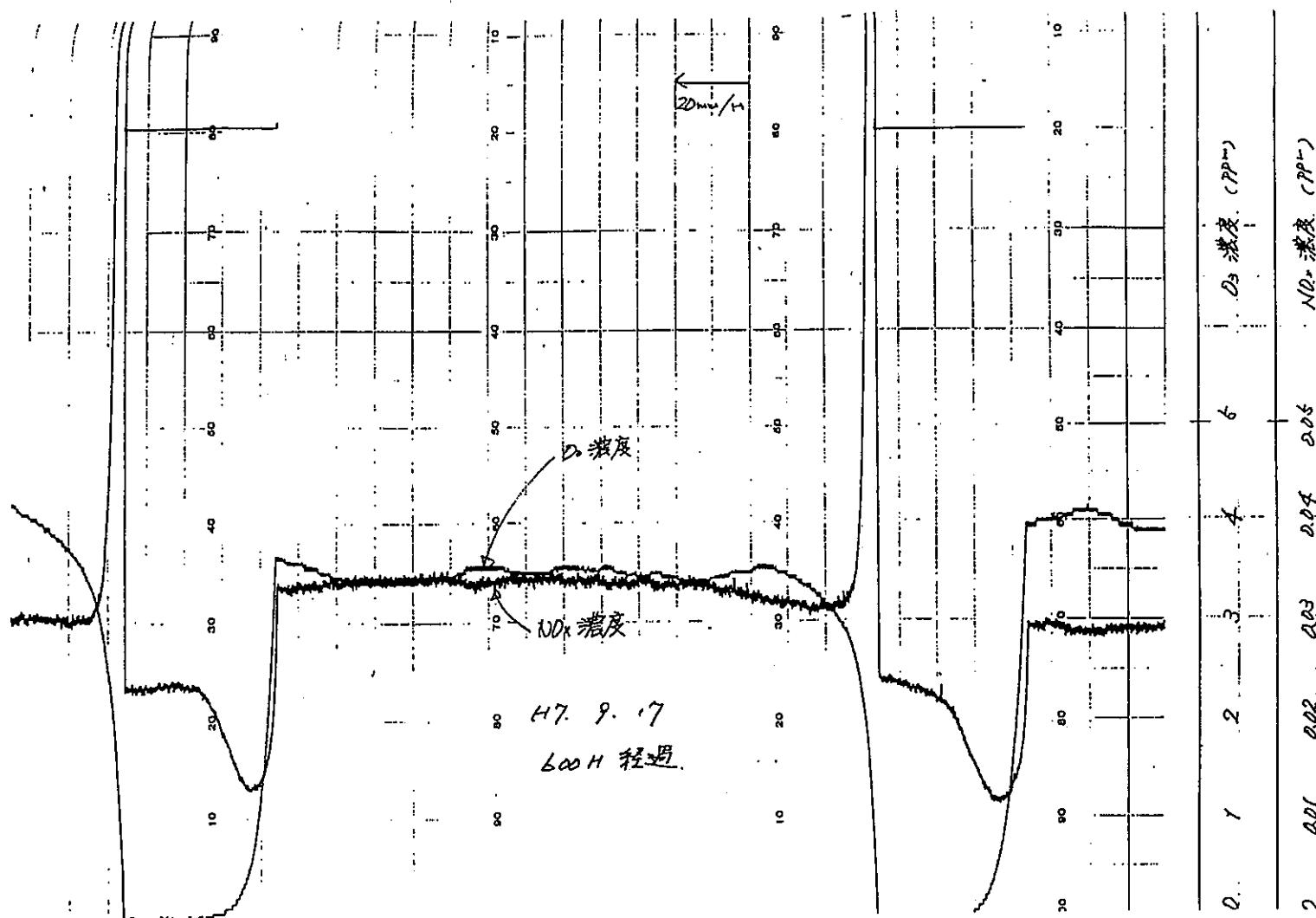


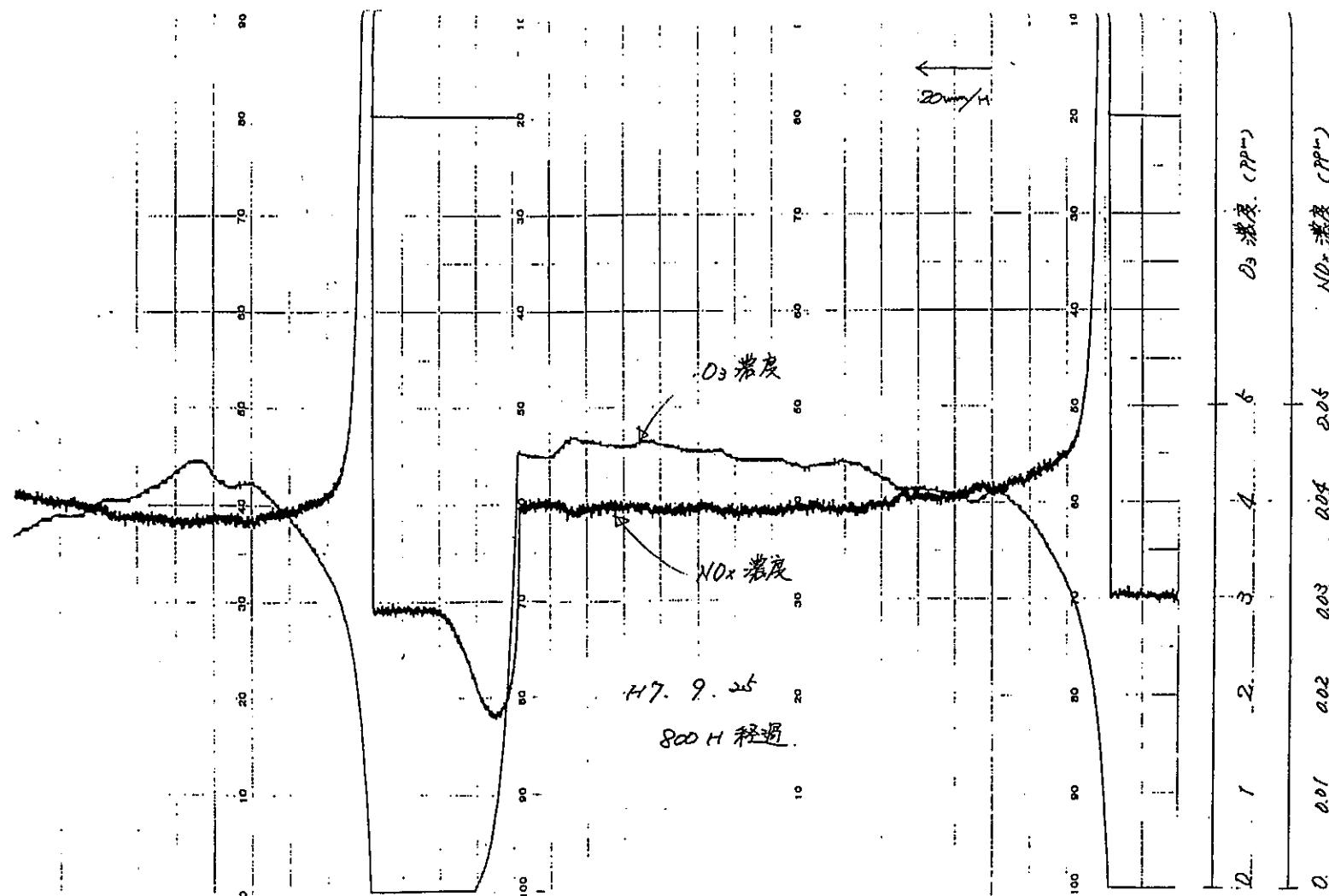
図 4-13f) 循環試験時の物質収支

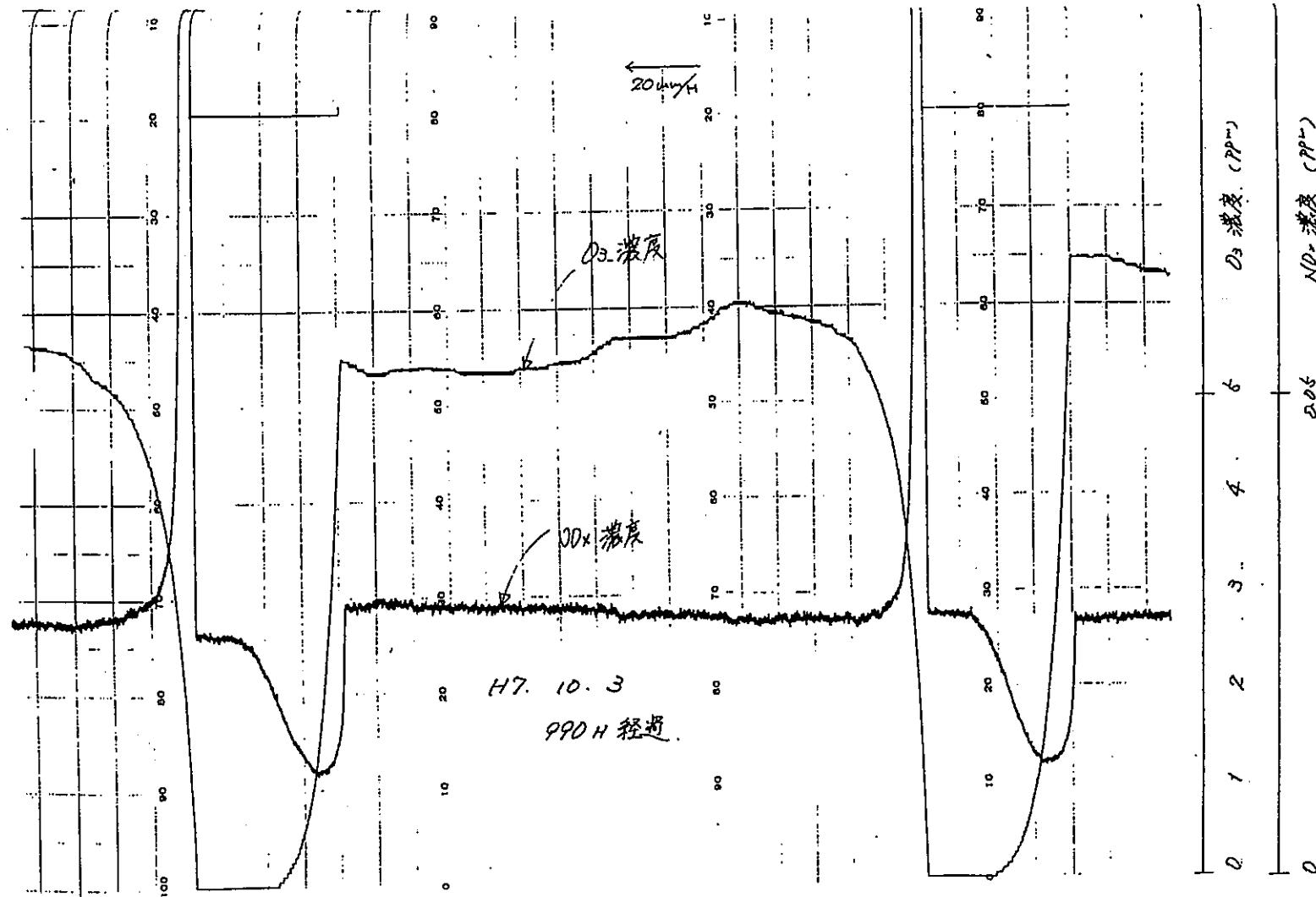
図 4-1 4 a)  $NO_x$ 、 $O_3$ の濃度変化

図 4-1 4 b) NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の濃度変化

図 4-14c) NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の濃度変化

図 4 - 1 4 d) NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の濃度変化

図 4 - 1 4 e)  $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ の濃度変化

図 4 - 1 4 f) NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の濃度変化

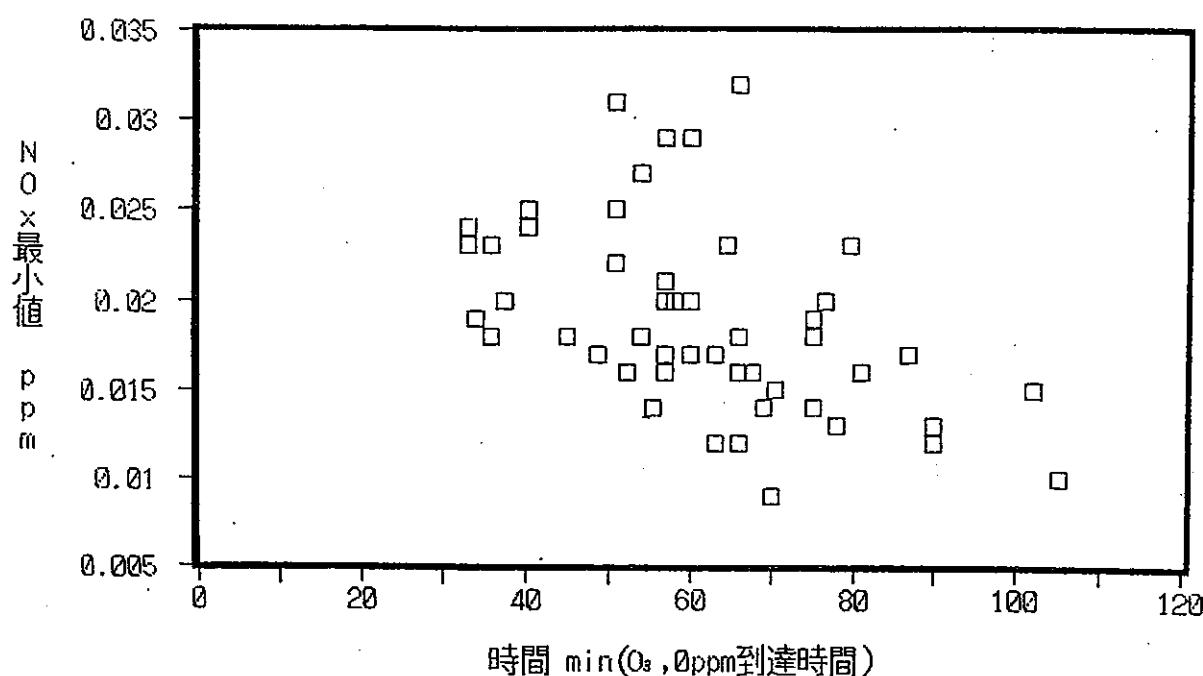


図 4-15 O<sub>3</sub>分解性能とNOx除去効率

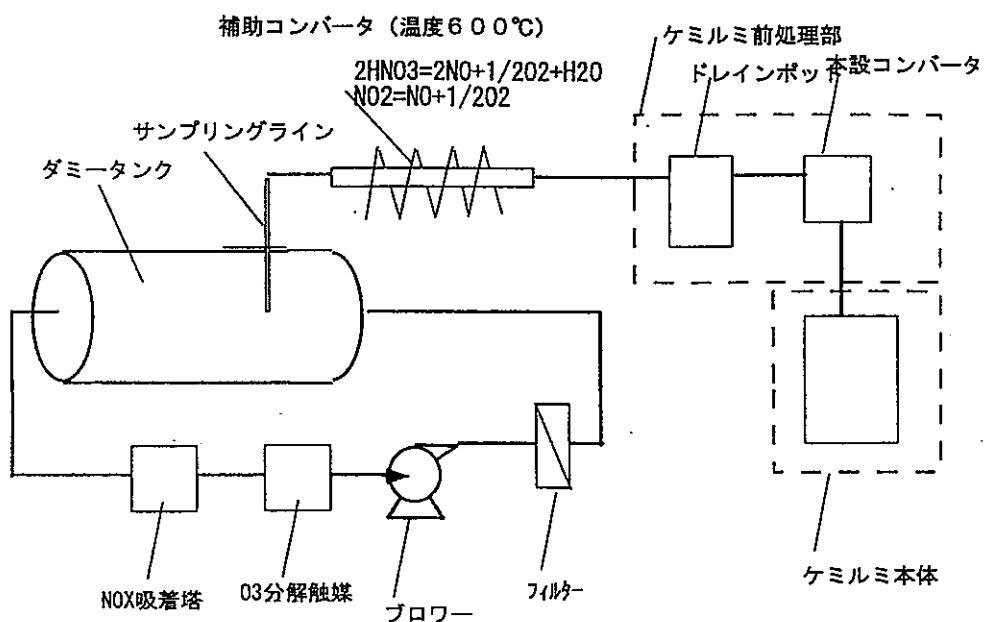


図 4-16 トータルNOxサンプリング及び計測方法