ノ ー ト

液体シンチレータ廃液の新しい処理方法

—触媒による低温燃焼処理†—

小西恵美子^{*1}, 田原隆志^{*1}, 田村孝章^{*2}

(1981年7月23日受理)

(1981年10月7日再受理)

Low Temperature Catalytic Combustion, a New Method for Liquid Scintillation Waste Treatment†

Emiko KONISHI,^{*1} Takashi TABARA^{*1} and Takaaki TAMURA^{*2}

KEY WORDS : liquid scintillation, waste treatment, low temperature combustion, catalyst

I 緒 言

液体シンチレータ廃液（以下、液シン廃液）は、専門機関による回収が中止されてからすでに久しい。放射性液体廃棄物の取扱いに関する最近の国内動向を考慮すると、液シン廃液の問題は、国に依存することなく、各事業所において独自に解決すべき問題となりつつある。

液シン廃液の処理方法としては、蒸留法¹⁻⁵⁾、固化法^{6,7)}、および燃焼法⁸⁻¹³⁾などが考えられ、すでに一部では実施されている。それぞれに一長一短があるが、問題の緊急性と現在の法規制、および液シン廃液中の放射性物質の量が通常きわめて少ないことなどを考慮すると、現状において最も現実的な処理方法は、燃焼法であるというのが著者らの見解である。液シン廃液を排出する事

業所は、大学や研究機関などの小事業所が主体である。そこでは、廃棄物処理のために費しうる経費と場所や人手が常に不足しているという共通の問題をかかえている。

これらの諸点を考えると、液シン廃液の燃焼装置に必要とされる基本的な要件は、①経済的であること、②安全であること、および③小型であること、の3点であろう。この観点から、燃焼法による小型液シン廃液処理装置に関する検討を行った。本研究における燃焼法は、触媒による低温燃焼法を採用している点で、いままでに報告された液シン廃液焼却装置（以下、焼却炉）とは異なる。本方法に関する基礎的実験の結果と、それに基づく知見を中心に以下に報告する。

II 触媒による低温燃焼法を採用する理由

燃焼とは、燃料と空気中の酸素との化学反応である。燃焼が起るためには、燃料と酸素および着火エネルギーが必要である。液シン廃液の燃焼の場合、燃焼温度が着火温度以上であれば燃焼可能であるが、あまり低温であると、着火温度の維持が不安定になり、また不完全燃焼による媒煙発生の問題を起しやすい。したがって、着火温度よりもかなり高温で燃焼させる必要がある。このために、現在開発されている焼却炉の多くは、助燃剤を使

† 日本保健物理学会第15回研究発表会（1980年5月23日、千葉）にて発表。

^{*1} 東京大学原子力研究総合センター放射線管理室；東京都文京区弥生 2-11-16 (〒113) Radiation Safety Office, Research Center for Nuclear Science and Technology, Univ. of Tokyo; 16-11-2, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo.

^{*2} 東京大学工学部原子力工学研究施設；茨城県那珂郡東海村 (〒319-11) Nuclear Engineering Research Laboratory, Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo; Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken.

用して液シン廃液を燃焼させる方法を採用している。助燃剤としては、アルコールや灯油などの液体燃料、または都市ガスやプロパンガスなどの気体燃料が使われている。このような燃焼方法を、液シン廃液処理装置の3要件、すなわち安価、安全、小型の観点から眺めると、次のような問題点が考えられる。すなわち、助燃剤の使用によって、処理に要する経費が高くなる。また、処理中の温度上昇による液体助燃剤の引火や、気体助燃剤の使用に伴う爆発などの問題があり、これらに対する安全装置¹⁴⁾が必要となる。したがって、装置は大型となり高価となる。

このような点を考えると、液シン廃液燃焼装置としては、助燃剤を使わないことが望ましい。本研究において触媒を使用した燃焼法の採用を考えた理由はこのような点にある。

燃料と酸素との反応を適当な触媒の存在下で行わせると、ふつうの燃焼における着火エネルギーよりも低いエネルギーで火炎を生ずることなく燃焼し、したがって燃料の供給が微量でも燃焼の持続が可能となる。燃焼手段として触媒を用いる方法は、学問的観点から提唱されており、元素分析の手法に応用されている。しかし、工業的規模での燃焼の目的に実用化された例はない。

本方法による燃焼においては、触媒の選択がきわめて重要である。そこで、田村らが窒素酸化物の脱硝の目的に、活性、耐久性ともにすぐれた特性を有することを確認している酸化触媒¹⁵⁾を用いて、燃焼効果を検討することとした。とくに、以下の点を基礎的実験の目標とした。すなわち、①低温で燃焼すること、②助燃剤を使わないこと、③燃料の供給量が微量でも燃焼が維持できること、④爆発のおそれがないこと、および⑤不完全燃焼の問題がないこと、の5点である。

III 基礎的実験

使用した触媒は、銅・鉄・コバルト担持天然ゼオライト触媒¹⁵⁾である。燃焼試料は、液シン廃液の主体をなす有機溶媒であり、①親油性溶液としてトルエン 100% 溶液、②親水性溶液としてトルエン (66.7%)・トライトン X-100 (33.3%) 混合溶液、および③乳化性溶液として 10% の水を含んだトルエン・トライトン X-100 混合溶液の3種類を使用した。

試料溶液をバブラにより気化させ、空気との混合ガスを作り、これをヒーターによって加熱した触媒槽に導いた。ヒーターは、混合ガスの燃焼反応の開始時にのみ用いた。混合ガスの流量は約 5 l/min とし、また触媒容積は 100 cm³ とした。触媒槽に供給する混合ガス中の可

燃性成分の濃度は、バブラおよび触媒槽へそれぞれ導く空気量と、試料溶液の温度とによって制御した。燃焼効果は、触媒槽への流入ガスおよび触媒槽からの排出ガスをガスクロマトグラフィーによってそれぞれ分析することによって調べた。

以下に、検討課題とした事項と、それに関する実験結果とについて述べる。

1. 燃焼開始温度は十分に低いか

混合ガスを流し、触媒加熱用ヒーターの温度を徐々に上げ、触媒槽の温度を記録計によって記録した。触媒槽の温度が急激に上昇し始める時の触媒温度を燃焼開始温度とした。トルエンの燃焼開始温度は約 300°C であった。これはトルエンの着火温度 (約 550°C)¹⁶⁾ よりもはるかに低温である。

2. 実用上の燃焼温度はどの程度とすべきか

処理装置の安全上、燃焼はできるだけ低い温度で行わせることが望ましい。しかしあまり低温であると、燃料の一部が燃焼しないまま排ガス中に放出される可能性がある。したがって、処理装置の設計にあたっては、供給された燃料の全量が燃焼に消費される (すなわち、燃焼効率が 100% となる) 最低温度、すなわち最適燃焼温度を求めることが必要となる。このことに関する実験結果を Fig. 1 に示す。

トルエンを試料として種々の温度で燃焼を行い、混合ガス中に供給されたトルエン量と、燃焼に消費されたトルエン量との関係を求めた。トルエン量は、燃焼前の混合ガスおよび燃焼後の排ガスのガスクロマトグラフィーによって測定した。

Fig. 1 Catalyst temperature and reaction velocity of toluene.

Flow rate of supplied mixture gas : 5 l/min. Catalyst volume : 100 cm³.

Table 1 Combustion efficiency of scintillation liquid at catalyst temperature 600°C.

Sample liquid	Combustion efficiency (%)	
	Experiment A*	Experiment B*
Toluene	100	100
Toluene (66.7%)/Triton X-100 (33.3%)	99.9	99.7
Toluene/Triton X-100+10% water	100	99.8

* Concentration of gassified sample in supplied mixture gas: experiment A; 0.5%, experiment B; 1.0%.
Flow rate of supplied mixture gas: 5l/min. Catalyst volume: 100 cm³.

燃焼温度が 600°C の場合は、直線の勾配は 45° であり、燃焼効率は 100% であった。500°C でもほぼ 100% の燃焼効率が得られた。400°C では燃焼効率は低かった。したがってトルエンの燃焼の場合、実用上の燃焼温度は 500°C から 600°C の範囲に設定すればよいことがわかった。これは、ふつうの火炎を生ずる燃焼よりも、はるかに低温の燃焼である。たとえば、都市ガスを助燃剤として液シン廃液を燃焼させる場合の火炎の温度は、2,000°C 程度に達する¹⁷⁾。

3. 燃料の供給量がきわめて微量でも、100% の燃焼効率が得られるか

このことに関する実験結果は、**Fig. 1** に見られるとおりである。燃焼温度が 500°C 以上の場合には、燃料として供給したトルエン量が、空気 1l に対し 2 mg (すなわちトルエン濃度 0.05%) ときわめて微量でも、100% の燃焼効率が得られた。

トルエンをふつうの方法で燃焼させる場合は、混合ガス中のトルエン濃度を 1.3~7.0%¹⁶⁾ の範囲としなければ燃焼は起らない。また、トルエンの爆発範囲は 1.4~6.7%¹⁸⁾ であり、上記の燃焼範囲にほぼ一致している。したがって、焼却炉による燃焼の場合は、爆発のおそれを常に考慮する必要がある。本方法によれば、燃焼範囲よりもはるかに低い濃度で燃焼させることが可能であり、したがって、爆発のおそれがない。

4. 液シン廃液の種類が異なっても、100% の燃焼効率が得られるか

燃焼温度を 600°C に設定して、いろいろの液シン試料溶液の燃焼効率を求めた。実験は、混合ガス中の可燃性成分濃度を 0.5% とした場合と、1% とした場合とについて行った。その結果を **Table 1** に示す。

いずれの場合も、燃焼効率は 100%, またはほぼ 100% であった。

5. 完全燃焼するか

燃焼効率が 100% の場合であっても、酸化反応が不完全であれば、排ガス中に不完全反応成分が放出されるこ

ととなる。そこで、500°C~600°C の温度で燃焼させた場合の排ガスを、ガスクロマトグラフィーによって分析し、完全燃焼しているか否かを調べた。

その結果、低炭素数の不完全反応成分が検出された。しかし、その濃度はきわめて低く、1~2 ppm の程度であった。「放射性有機廃液の焼却に関する安全指針」¹⁴⁾によると、「不完全燃焼しにくいこと」という事項は努力規定とされており、この程度の不完全反応成分の放出は実際上ほとんど問題にならないと考えられる。万全を期するためには、触媒槽を 2 槽とし、段階的に反応を行わせることによって、この問題は解決できよう。

IV 考 察

基礎実験によって得た知見に基づき、触媒による低温燃焼法を採用した液シン廃液処理装置の設計について検討を行った。装置の構成を **Fig. 2** に示す。設計上とくに考慮する点について以下に述べる。

1. 液シン廃液の供給方法

液シン廃液を気化させ、燃料として供給する。このことにより、廃液中の固形物の燃焼装置への混入が防げる。ポンプからの供給空気は、バルブ調節によって一部をバブラに導き、廃液の気化に使用し、残りは直接触媒槽に送る。したがって、触媒槽に供給される混合ガス中の可燃性成分濃度は常に燃焼範囲以下に維持され、爆発のおそれがない。

気化供給方法の欠点は、大量の液シン廃液を短時間に処理することができない点である。1 事業所における液シン廃液排出量は、多いところで年間 1,000l 程度¹⁹⁾といわれているが、ふつう数百 l である。この場合、燃焼装置の処理能力は 1 日当り 4~5l 程度あれば十分と考えられる。このためには、送風量約 200l/min 程度のポンプを用いればよいことが基礎実験の結果からいえる。

2. 触媒槽

電氣的な温度制御装置によって、最適燃焼温度を維持

Fig. 2 Low temperature catalytic combustion process of liquid scintillation waste.

させる。

3. 熱交換筒

排ガスを熱交換筒に導き、触媒槽に供給する空気を予熱する。このことにより、排ガス温度を低くでき、排ガス冷却のための設備を必要としない。

4. 安全装置

「放射性有機廃液の焼却に関する安全指針」¹⁴⁾に定められた燃焼の安全のための諸設備のうち以下のものは、本装置においては不要である。

- ① 助燃剤の引火防止設備：助燃剤は使用しない。
- ② 爆発防止設備：気化させた液シン廃液を燃料として、爆発範囲以下の濃度で供給するため、爆発は起らない。
- ③ 火災検知装置：本装置における燃焼は、火災を生じない燃焼であるので、この設備は必要ない。

V 結 語

液シン廃液処理方法として、触媒による低温燃焼法を採用し、基礎的実験を行った結果を報告するとともに、実際の液シン廃液処理装置の設計上の留意点について述べた。本方法による液シン廃液燃焼装置の特徴は以下のとおりである。

- ① 低温で燃焼する。
- ② 燃料の供給がきわめて微量でも燃焼を維持できる。
- ③ 助燃剤が不要である。
- ④ 引火、または爆発のおそれがない。
- ⑤ 焼却炉において必要とされる安全装置の多くが、本装置においては不要である。したがって、

⑥ 小型、かつ安価に製作できる。

本研究にあたり、終始貴重な助言と示唆を賜った東京大学医学部吉澤康雄教授、および基礎実験にご協力戴いた財団法人工業開発研究所藤田矩彦氏に深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 斎藤智雄, 西山由美子, 渡部和郎, 森川尚威; *Radioisotopes*, 26, 95 (1977).
- 2) 那波克己, 鬼沢隆彦, 高橋大器, 中里一久, 徳永昇, 荒山 寛; *Pure Chemicals "Daiichi,"* 9, 30 (1978).
- 3) 馬場茂雄, 古田 隆, 五郎九毅, 堀江正信, 遠藤英男; *Radioisotopes*, 28, 775 (1979).
- 4) 榎田義彦; 有機廃液対策調査検討結果報告書, 日本アイソトープ協会有機廃液特別対策委員会, p. 31 (1979), 日本アイソトープ協会, 東京.
- 5) 日本製薬工業協会研究開発対策委員会 RI 部会; 同上, p. 35 (1979).
- 6) 松尾光芳, 金子孝夫; 同上, p. 50 (1979).
- 7) 銭谷豊晴, 榊原吉郎; 同上, p. 52 (1979).
- 8) 瀧 幸; 同上, p. 39 (1979).
- 9) 中埜栄三; 同上, p. 42 (1979).
- 10) 横島徹熹; 同上, p. 45 (1979).
- 11) 町田忠司; 同上, p. 48 (1979).
- 12) 馬場茂雄, 古田 隆, 五郎九毅, 堀江正信; *Radioisotopes*, 28, 778 (1979).
- 13) 青木勝己, 斎藤充平, 瀧 幸, 柏木 登, 橋本

- 省三；同上，28，514（1979）.
- 14) 科学技術庁原子力安全局放射線安全課；*Isotope news*, 9, 33 (1980).
- 15) 藤田矩彦，松浦千尋，田村孝章，大島恵一，伊藤亘，根岸直毅；窒素酸化物のアンモニアによる接触還元除去—金属担持天然ゼオライト触媒，日本化学会誌，(5)，722（1977）.
- 16) 飯牟禮渚；“危険物取扱者必携”，p.104（1979），産業図書，東京.
- 17) 同上，p.95（1979），産業図書，東京.
- 18) 日本化学会；“化学実験の安全指針”，p.47（1966），丸善，東京.
- 19) 中埜栄三；公害と対策，15，657（1979）.