# 廃炉・汚染水・処理水対策事業費補助金 固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発 (部分提案:中間処理) 2022年度及び2023年度成果概要

IHI

2024年 12月

**株式会社 | | |** 資源・エネルギー・環境事業領域 原子力SBU

© IHI Corporation All Rights Reserved.

### 目次

- 1. 研究の目的・背景
- 2. 本研究の実施項目
- 3. 実施スケジュール
- 4. 実施体制

5. 実施内容

- 5-1. 対象廃棄物の調査, 候補選定
- 5-2. 中間処理技術の調査, 選定
- 5-3. 熱分析データの取得
- 5-4. 熱分解試験データの取得
- 5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討
- 5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得

5-7.システム検討

6. まとめ

### 1. 研究の目的·背景:(1)事業目的

### ◆ <u>事業目的</u>

- ▶ 本事業では、福島第一原子力発電所の放射性固体廃棄物の内、<u>震災影響を受けた運転廃</u> <u>棄物および汚染水処理にて発生する廃棄物(水処理二次廃棄物)を対象</u>とし、これら対象廃 棄物に<u>中間処理技術を適用</u>することを検討する。
- ▶ 中間処理技術は, <u>廃棄物を固化体形状とすることなく, 保管時の潜在的リスクを低減するとともに, 保管容量を低減することを目的としており, 今後決定される処分方法に対して柔軟に対応することが可能</u>と考えられる。
- ▶ そのため、廃棄物を安全に保管しておくために、中間処理を行っておくことも一つの方策であり、 本技術開発により、処理技術の技術オプションの拡大に繋がるものといえる。
- ▶ 中間処理技術は、乾燥、圧縮、焼却、熱分解等、国内外の技術を調査し、「中間処理の目的」、「安定化処理時の要求項目」を踏まえて、最終選定するものとするが、本提案では、<u>"雰囲気制御による熱分解技術"</u>を適用する方針である。

中間処理の適用により以下が期待できる

- ▶ 震災影響を受けた運転廃棄物を含めて、水素発生抑制等の保管時のリスクを低減し、保管 容量を逼迫させることなく、安定した状態で中間保管できること。
- ▶ 将来的に最終廃棄体化のための処理・処分を実施できる状態で保管するため、後戻りすることなく、円滑に廃棄体化の処理に移行できること。

н

# 1. 研究の目的·背景:(2)背景



福島第一原子力発電所の放射性固体廃棄物には、以下のような特徴を持つものが含まれる。

- ▶ 放射能レベルが高いため、保管・処分時に水分等が含まれると放射線分解による水素発生が 懸念される。
- ▶ ゼオライト、スラッジ、使用済み樹脂等の多種多様な廃棄物が存在するとともに、廃棄物の組成 変動の可能性も高い。
- ▶ 可燃物を含む廃棄物が存在し,処分に際しては,無機化しておくことが必要となる。
- ➤ α核種が含まれ放射能レベルが高いものが混在し、廃棄体に安定性が求められる可能性がある。
- ▶ 処分(廃棄体化)までの貯蔵を考慮すると,可能な限り減容しておくことが好ましい。
- ▶ 原子力発電所の運転時には発生しない廃棄物があり、新たな開発が必要となる 等 ※通常の運転廃棄物も、震災での海水浸入により、従来の廃棄物処理要件と異なる点がある。

#### <u>福島第一原子力発電所の固体廃棄物に対する処理技術を検討する場合,有機物の無機化,</u> 水素発生の抑制,多種多様な廃棄物への対応,貯蔵物の安定性,減容性が必要。

THI

### 1. 研究の目的・背景:(3)研究の方針



▶ 本提案では、以下の特徴から、"雰囲気制御による熱分解技術"を適用する方針である。

#### 【雰囲気制御による熱分解技術の特徴】

- ▶ 熱分解技術は、高い減容性能を有するとともに、焼却処理等に比べ比較的低温域で処理することによる <u>揮発性物質の廃ガス側への移行抑制等が可能</u>である。
- ▶ 過去に得られた知見から、水蒸気雰囲気で有機系廃棄物を熱分解することで、より低温側で、 分解可能である。また、このとき、水蒸気無しの場合に比べて減重率を大幅に増加できる見通しがある。
- ▶ <u>処理する雰囲気, 処理温度を制御することで, 核種の廃ガス移行も抑制できる可能性</u>がある。



### 1. 研究の目的·背景:(4)中間処理(熱分解技術)の国内実績例 IHI

### > <u>NGKボール型熱分解炉(乾留炉)</u>

- ・日本原燃(株)殿六ヶ所廃溶媒処理へ導入
- ➢ IHI水蒸気改質処理試験装置
  - ・日本原子力研究開発機構殿東海 廃油・廃溶媒処理へ導入

(参考) NGKボール型熱分解炉(実規模試験装置)



引用)日本ガイシ株式会社技術資料

※処理残渣:熱分解処理後に発生する処理物

© IHI Corporation All Rights Reserved.

6

# 1. 研究の目的・背景: (5) 中間処理の目的及び要求事項



目的·要求事項	取得・検討すべき知見	データ取得
【中間処理の目的・要求項目】		
(1)保管時の潜在リスクが低減されること ・含有水分除去による水素発生抑制 ※定期的なベント作業の必要性を無くし,長期	①含水率 (高線量廃棄物の場合)	<ul><li>4)熱分解試験データの取得</li><li>6)実規模装置を用いた運転</li><li>データ取得</li></ul>
健全性を保つための金属製保管容器の腐 食懸念も低減されることも考慮	②処理残渣成分による保管容 器の腐食性の評価	5)処理残渣の保管・安定化の 検討
(2)保管容量を減らせること ※脱水,減容等により保管量を低減	③減重率	<ul><li>4)熱分解試験データの取得</li><li>6)実規模装置を用いた運転</li><li>データ取得</li></ul>
(3)二次廃棄物等により,廃棄物量が増加しないこと ※保管対象が増えないこと(核種の分散等)	<ul><li>④二次廃棄物発生量</li><li>⑤廃ガスへの核種移行挙動</li></ul>	4)熱分解試験データの取得 6)実規模装置を用いた運転 データ取得
(4)中間処理費+処理残渣の保管費≦廃棄物保管費 であること(※リスク低減があれば必須ではない)	⑥設備費, 操業費, 保管費等	本開発対象外とする (7)項にてシステムのみ検討)
【処理残渣の廃棄体化時の要求項目】		
(5)処理残渣を安定な廃棄体とすることが可能なこと ※安定な廃棄体として固型化できること	⑦固型化状態, 浸出率	5)処理残渣の保管·安定化の 検討
(6)廃棄体化時に,再度処理を施す等の後戻り作業 が発生しないこと ※固型化を阻害する成分や 溶出する有害な成分等が混在しないこと	<ul><li>⑧固型化状態,浸出率</li><li>⑨有害成分の混在処理</li></ul>	
(7)廃ガス等への核種移行等によって、インベントリ評価を複雑にしないこと※廃ガスへの移行挙動の把握、明確化(核種の分散の有無)	10廃ガスへの模擬核種挙動 データ	6)実規模装置を用いた運転 データ取得



# 2. 本研究の実施項目:(2)対象廃棄物毎の実施項目

### 各実施項目での対象廃棄物は以下のとおり。

	実施項目パラメータ						
対象廃棄物	3)熱分析データの 取得(*2)	4)熱分解試験 データの取得(*2)	5)処理残渣の安定化 の検討	6)実規模装置を用いた 運転データ取得(*1)			
	処理雰囲気 処理温度	処理雰囲気 処理温度	—	(3),4)の結果から設定)			
①廃樹脂 (運転廃棄物)	0	0	0	0			
②樹脂系吸着材	0	0	0	0			
③キレート樹脂	0	—(*3)	—(*3)	—(*3)			
④鉄共沈スラリー	0	0	0	—(*4)			
⑤炭酸塩スラリー	0	0	0	—(*4)			
⑥除染装置スラッジ	0	—(*5)	—(*5)	—(*5)			
⑦フェロシアン化合物	0	—(*5)	—(*5)	—(*5)			
⑧活性炭/ Ag添着活性炭	Ο	0	(*1)	(*1)			

\*1:熱分析データ及び熱分解試験データの評価結果に応じて,実施の可否を検討。

\*2:処理残渣の量が少量である場合、分析項目を限定して実施。

- \*3:熱分解反応への寄与が大きい吸着材の組成及び粒径は②樹脂系吸着材と類似するため,熱分解挙動が類似することを想定し,実用規模試験 は②に限定して実施。
- \*4:廃棄物構成成分より,熱分解処理の温度域においては,水分の脱水が主反応と想定されるため,熱分解基礎データ及び熱分解処理の基本特性 の取得にて評価を実施。
- \* 5:シアン含有物の加熱試験は試験設備の安全確保の観点から密閉を確保した装置にて行う必要があることから、小規模の機器分析に限定して実 施。小規模試験の熱分解挙動、処理残渣の性状を踏まえ、ボール型熱分解炉への適用時の課題抽出、適用性評価を検討。 9

THI

3. 実施スケジュール:(1)2022年度



	中态	千印	바 고 사						2022	2年度	Ē					2023
り		于权	변크	04	05	06	07	08	09	10	11	12	01	02	03	
主要マイルストーン		_	—						▼廃⋾	<b>▽</b> 棄物条	中間 件設定	報告 E			V	中間報告
1)対象廃棄物の 調査, 候補選定	対象廃棄物の化学組成,核種組成, 発生量等から対象廃棄物を選定する。	調査	IHI		誹	]査										
2)中間処理技術の 調査, 選定	国内外の技術を調査し, 中間処理に 適した技術を選定する。	調査	IHI			調	査									
3)熱分析データの 取得	熱分解試験に向けて,処理条件等を 確認する。また,熱力学的評価を実 施する。	基礎試験	Ⅲ/ 東京都市大		試馬	食計画	ī、試	験準備		1		基礎	試験			基礎試験
<b>4)</b> 熱分解試験データ の取得	実規模試験前に基礎データを取得し, 運転条件を設定する。	基礎試験/ 実験室規模 試験	IHI/NGK				試	験計画	可、試験	<sup>後準備</sup>		基礎	試験			基礎試験
5)処理残渣の保管・ 安定化の検討	処理残渣性状を考慮し,保管時のガ ス発生,腐食性等に係る検討を行う。	影響検討	IHI							易	影響検	討				影響検討
	処理残渣を用いて,安定化に係る検 討を行う。処理残渣を固型化したもの と,高温処理との比較を行う。	基礎試験/ 実験室規模 試験	IHI/九大				試験	計画、	試験準	≜備 ────			固	化試驗	<b>矣</b>	固化試験
6)実規模装置を用い た運転データ取得	減重率, 廃ガスへの核種移行率, 処 理残渣性状等を取得する。	実規模試験	NGK				試験	計画、	試験準	<sup>ᆂ</sup> 備	Ę	実用規	模試	<b></b>		実用規模試験
7)システム検討	2023年度に実施のため, 2022年度 は実施なしの予定。	プロセス検討	IHI/NGK													
8)評価・まとめ・報告 書作成	1)~6)を評価し,検討結果を報告書に 纏める。	_	IHI													
9)委員会 (事業者主催)	有識者による協議、評価	_	IHI												V	,
10)成果報告 (事務局主催)	進捗、成果報告	_	IHI								中間载	報告				▼ 中間報告

3. 実施スケジュール: (2)2023年度

	内容	手段	相当	2022	2023年度											
					04	05	06	07	08	09	10	11	<b>12</b>	01	02	03
主要マイルストーン		—	_								V	甲間	報告	実用	月規模 7	試験完 <sup>-</sup> 最終報( ▼
1)対象廃棄物の 調査, 候補選定	2022年度の調査結果より,必要に応じ て,追加調査を実施する。	調査	IHI	調査												
2)中間処理技術の 調査, 選定	2022年度実施のため, 2023年度は実 施なし。	調査	IHI	調査												
3)熱分析データの 取得	2022年度に継続して実施するが, 雰囲 気条件等異なる条件で実施する。	基礎試験	HI/ 東京都市 大	基礎試験	試	験準備	Ī			基礎	試験					
<b>4)</b> 熱分解試験データの取得	2022年度に継続して実施するが,雰囲 気条件等異なる条件で実施する。	基礎試験/ 実験室規模 試験	IHI/NGK	基礎試験		試験≥	隼備 」 基	礎試	験							
5)処理残渣の保管・ 安定化の検討	2022年度の検討結果を反映し,保管時 のガス発生,腐食性等に係る検討を行 う。	影響検討	IHI	影響検討					影	響検診	4					
	2022年度に作製した処理残渣を用いて, 安定化に係る検討を行う。処理残渣を 固型化したものと,高温処理との比較を 行う。	基礎試験/ 実験室規模 試験	IHI/九大	基礎試験/. 実験室規模詞	験	試	験準備	<b>第</b>	基礎	<sup>楚</sup> 試験 食室規	:/. .模試!	験				
6)実規模装置を用い た運転データ取得	減重率, 廃ガスへの核種移行率, 処理 残渣の性状等を取得。2022年度の結 果を受け設定した試験条件で実施する。	実規模試験	NGK	実用規模試験		武則	<b>澰準</b> 備			実用	規模詞	式験				
7)システム検討	供給,熱分解処理,廃ガス処理装置を 含む全体システムを検討 線量評価を行い,必要に応じて遠隔ハ ンドリングの概念を検討する。	プロセス検討	IHI/NGK							プロセ	ス検討	<b>討</b>				
8)評価・まとめ・報告 書作成	1)~7)を評価し,検討結果を報告書に纏 める。	_	IHI													
9)委員会 (事業者主催)	有識者による協議、評価	_	IHI									$\nabla$				$\nabla$
10)成果報告 (事務局主催)	進捗、成果報告	_	IHI								$\nabla$	7 中間	報告	<u>-</u>	Į	▼ 長終報

IHI

© IHI Corporation All Rights Reserved.

# 4.実施体制



株式会社IHI 原子力SBU

日本ガイシ株式会社:熱分解技術を用いた実規模試験,システム検討 実規模試験前の熱分解基礎データの取得等

東京都市大学:熱分析データの取得,核種挙動の評価等

九州大学:廃棄体処分に係るデータ取得・検討・評価等

#### □ 日本ガイシ株式会社:

国内の原子力関連施設における低レベル放射性廃棄物処理設備等の導入実績を有し,<u>ボール型熱分解</u> 処理技術及び実規模試験装置を保有。対象廃棄物に対する熱分解技術の実規模での試験の実施が可能。

#### □ 学校法人五島育英会東京都市大学:

放射性廃棄物に対する核種の酸化·揮発挙動,高温融体の構造解析等の研究実績を有する。本事業では,熱分析データの取得等の評価等を実施。

#### □ 国立大学法人九州大学:

放射性廃棄物の処分の観点からのガラス固化体の評価に関わる研究実績,知見を有する。本事業では, <u>廃棄体の処分に係るデータ取得・検討・評価等を実施。</u>

# 目次

1. 研究の目的・背景

2. 本研究の実施項目

- 3. 実施スケジュール
- 4. 実施体制

5. 実施内容

- 5-1. 対象廃棄物の調査, 候補選定
  5-2. 中間処理技術の調査, 選定
  5-3. 熱分析データの取得
  5-4. 熱分解試験データの取得
  5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討
- 5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得

5-7.システム検討

6. まとめ

### 5. 実施内容

5-1. 対象廃棄物の調査, 候補選定

▶ 固体廃棄物の内,震災影響を受けた運転廃棄物および汚染水処理にて発生する廃棄物(水処理二次廃棄物)等を対象とする。

- ▶ 上記対象廃棄物の内,廃棄物の化学組成,核種組成,保管形態等から中間処理が有効と考えられ,かつ, 熱分解処理技術にて効果が期待できる廃棄物候補を選定した。
- ▶ 水処理二次廃棄物の内, ゼオライトやケイチタン酸塩は先行研究の熱分析結果から, 1000℃以下において水 分除去以外の大きな重量変化が見込まれず熱分解に適しないことから対象廃棄物には選定しなかった。

	対象廃棄物	模擬核種等	保管形態	処	理目的
樹脂系	①廃樹脂 (運転廃棄物) ※海水成分を含有	<ul><li>Co(試験では</li><li>Feも添加)</li><li>※腐食生成物</li><li>由来</li></ul>	貯蔵タンクに保管	<u>減容・減重化, 無機化</u> 水分除去によるガス発生抑制	有機物成分の分解・ 水分除去
	②樹脂系吸着材	Ru	吸着塔内で水抜きをし て保管	<u>減容・減重化, 無機化</u> 水分除去によるガス発生抑制	有機物成分の分解・ 水分除去(核種は処理残渣側で保持)
	③キレート樹脂	Ru	水抜きをしてHIC <sup>(*1)</sup> に 保管	<u>減容・減重化,無機化</u> 水分除去によるガス発生抑制	有機物成分の分解・ 水分除去(核種は処理残渣側で保持)
スラリー系	④鉄共沈スラリー	Sr (試験では Csも添加)	脱水体で保管予定(樹 脂ライニング金属容器 予定 <sup>(*2)</sup> )	<u>水素発生に伴うガス発生抑制</u> , 減重化	水分除去(核種は処理残渣側で保持)
	⑤炭酸塩スラリー	Sr (試験では Csも添加)	脱水体で保管予定(樹 脂ライニング金属容器 予定 <sup>(*2)</sup> )	<u>水素発生に伴うガス発生抑制</u> , 減重化	水分除去(核種は処理残渣側で保持)
フェロシアン	⑥除染装置 スラッジ	Cs、Sr	廃スラッジ保管容器へ 移送・保管予定	<u>シアン無毒化,水素発生に伴う</u> <u>ガス発生抑制</u> ,減重化	シアンの分解・水分除去 (核種は処理残渣側で保持)
<b>召</b> 有庑果初	⑦フェロシアン 化合物	Cs	水抜きをしてHICに保管	<u>シアン無毒化</u> 水分除去によるガス発生抑制	シアンの分解・水分除去 (核種は処理残渣側で保持)
活性炭系	⑧活性炭/ Ag添着活性炭	I	水抜きをしてHICに保管	<u>減重化</u> 水分除去によるガス発生抑制	水分除去 (核種は処理残渣側で保持)

\* 1: High Integrity Container:高性能容器

© IHI Corporation All Rights Reserved.

引用)\*2: 東京電力ホールディングス株式会社「多核種除去設備スラリー安定化処理設備の設置に関する補足説明資料」(2021年6月2日)

IHI

- ▶ 対象廃棄物の中間処理技術(乾燥, 圧縮, 焼却, 熱分解等)として, <u>国内外の技術を調査し,</u> 特徴(対象廃棄物, 装置構成, 減容率等)を整理する。
- ▶ さらに、「中間処理の目的」、「安定化処理時の要求項目」を踏まえて、中間処理に適した技術を選定する。

	乾燥·脱水	高圧縮	熱分解	焼却
概要	熱風乾燥・凍結乾燥等 によって水分を除去する。	高圧縮によって, 減容す る。	熱分解,水蒸気改質 によって無機化する。	燃焼によって有機物を 無機化する。
概念図・ 外観写真 (例)	マイルタブレス機 5 布部 (フイルタブレス機 5 布部 すべん 5 の一 の加圧圧搾る過 (フイルタプレス) (*1)	縦絞U高田縮(*2)		
			(乾留炉) <sup>(*2)</sup>	
実績 <sup>(*3)</sup>	福島第一原子力発電所 (ATOX)	原子力発電所多数	日本原燃/六ヶ所再処 理工場(NGK) JAEA/核燃料サイクル 工学研究所(IHI)	原子力発電所 多数

引用)\*1: |経済産業省ウェブサイト「廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議(第42回)」 (<u>https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2017/05/3-04-04.pdf</u>)IRID/ATOX;平成26年度

補正予算「廃炉・汚染水対策事業補助金」(固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発)スラリー安定化技術の検討状況について(平成29年5月25日)

<sup>\*2:</sup> 日本ガイシ株式会社ホームページ, ※3 ()内は導入メーカーを示す。

- E							
		脱水			南	之燥	
	ベルトプレス	圧入式スク リュープレス	フィルタプレス	熱風乾燥	間接乾燥	赤外線乾燥	フリーズドライ
概念図	2日日 2日日 日 1日 1日 1日 1日 1日 1日 1日 1日 1	* 2	* 3	【開放状想】 (現気) ヤック・ ・ (見気) ・ (見) ・ (見)	* 5	restances and the second secon	
技術の概要	<ul> <li>・2枚のろ布の間</li> <li>に汚泥を挟んで</li> <li>脱水する技術。</li> </ul>	<ul> <li>・供給側へりしょう</li> <li>・供創へりしょう</li> <li>・て対象がるないので、</li> <li>・と対して、</li> <li>・と対して、</li> <li>・と対して、</li> <li>・とのから、</li> <li>・</li> <li>・</li></ul>	・金属や樹脂製の穴のあいたろ板にろ布を張ったものを直列に密着させたもので、スラリー状の廃ろ板中止入し、脱水する技術。	<ul> <li>・直接または間接的に発生させた熱風を吹き付けることで乾燥させる。</li> <li>・熱風後、一般の発生方法(直の発生方法)(直後の有い、対象物との病間(開放,循環),対象物との接(可定))(方法(平型)、コンベア型)等により、方式を分類。</li> </ul>	【バッチ型】 ・ 炉内と燃焼室を 分離し, バー ナー等で燃焼 管を加熱し, 燃 を行う を行う を行う の加 たり たいた に 熱 に 、 素 の た の た の た 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	<ul> <li>・熱源と乾燥する</li> <li>対象が非接体を必</li> <li>中間にない(放</li> <li>・熱流大式。</li> <li>・熱流大熱気にきく変温度より</li> <li>高くできる。</li> </ul>	<ul> <li>・対象物を凍結させ、 真空状態に置き、 水分を昇華させ乾燥させる技術。</li> <li>・成分の変化が少なく、元の形を保つことができる(復元性がよい)、長期保存が可能という特徴がある。</li> </ul>
温度	常温	常温	常温	50~250℃程度(熱風 最大700℃程度)	50~250℃程度(熱 風最大700℃程度)	40~200℃程度	低温凍結(-30℃程度) ⇒真空乾燥
処理物	汚泥	汚泥	スラリー, 廃水, 食品製造, 化学 工業等	汚泥等	焼却灰, 炭, 汚 泥等	廃棄物への適用 例なし(塗装時・粉 体の乾燥等)	廃棄物への適用例 なし(食物等)

引用)\*1:栗田工業株式会社ホームページ(<u>https://kcr.kurita.co.jp/wtschool/050.html</u>),\*2:スクリュープレス式脱水機(月島マシンセールス株式会社),\*3:日本濾過装置株式会社ホームページ(<u>https://www.nihon-rokasochi.co.jp/filterpress/flow/</u>),\*4,5:黒田工業株式会社(<u>www.kuroda-dryer.co.jp/</u>),\*6:JASE-W 国際展開技術集(<u>https://www.jase-w.eccj.or.jp/technologies-</u>j/index.html),\*7:株式会社永谷園フーズ(https://www.nagatanien-foods.co.jp/business/freeze dry/)

© IHI Corporation All Rights Reserved.

	日	E縮		熱分解		焪	短
	高圧縮プレス	HIP (熱間等方加圧法)	ボール型熱分解炉	水蒸気改質法	流動床型蒸気改質法	竪型円筒焼却炉	高温焼却炉 (焼却溶融炉)
概念図	Fa-2 and a series	Кази-у- Кази- С Кази- С Кази- Кази- Кази- Кази- Кази- Кази- Кази Кази- С С Кази- С С С С С С С С С С С С С С С С С С С	тана белева ната и селева ната и	Supplies Solver Supplies Solver Nover Hover 	the second secon	単語 中面目1980年 中国11980年 中国11980	##i9>>9 наляя п.с.т. жлед урадалани жлед урадалани колонови с с с с с с с с с с с с с с с с с с с
技術の概要	<ul> <li>油圧を用いて 物理的に圧縮 減容を行う技 術。</li> <li>・原理そのものが 簡便確実な処 理方法である。</li> </ul>	<ul> <li>・アルゴンなどの不 活性ガスを圧力 媒体とし,通常</li> <li>1,000kgf/cm<sup>2</sup>以 上の圧力と,数</li> <li>100℃以上の温 度との相乗効果</li> <li>を利用して加圧 処理する技術。</li> </ul>	<ul> <li>・窒素雰囲気で熱分解を行う乾留処理法,過熱素気を投入することで熱加水分解炉としての処理にも対応。</li> <li>・熱分解・ガス化する反応炉となるボール充填層部とガス化/処理生成物の抜出を行う粉体抜出部,排ガス除塵用フィルタから構成。</li> </ul>	・600℃程度の過熱 水蒸気と廃棄物を 接触させ,廃棄物 中の有機成分を 熱分解・ガス化し, その後発生したガ スを低分子化する ため,改質器にて 水蒸気とともに 1000℃程度まで 加熱し分解・改質 する2段階処理を 特徴としている。	<ul> <li>・過熱水蒸気で 有後物をもいたので</li> <li>するとともりによりによりによび</li> <li>主体成物発生の</li> <li>主体のの</li> <li>たケイ酸</li> <li>たたりの</li> <li>たくの</li> <li>たくの</li> <li>たの</li> <li>たくの</li> <li>たの</li> <li>たい</li> <li>たい<th><ul> <li>上部から廃棄 物を自動供給, 焼却却ガスと</li> <li>赤燃ダストを, 排ガス処理す</li> <li>る技術。</li> </ul></th><th>・細かく破砕した可 燃物と不燃物を 溶融内でバー ナー等の熱により 焼却・溶融し、溶 融物を水中に滴 下して安定なガラ ス状グラニュー ル(ポーラスな粒 状物)として取り 出す技術。</th></li></ul>	<ul> <li>上部から廃棄 物を自動供給, 焼却却ガスと</li> <li>赤燃ダストを, 排ガス処理す</li> <li>る技術。</li> </ul>	・細かく破砕した可 燃物と不燃物を 溶融内でバー ナー等の熱により 焼却・溶融し、溶 融物を水中に滴 下して安定なガラ ス状グラニュー ル(ポーラスな粒 状物)として取り 出す技術。
温 度	室温	数100~2000℃(数 10~200MPa下)	温度雰囲気400~600℃	廃棄物反応部∶500- 600℃(改質器1000℃)	廃棄物反応部∶600- 750℃(流動床部 800-1000℃)	800∼1100°C	1400∼1500°C
処理物	不燃性雑固体廃棄 物(金属,フィルタ類, ガラス,コンクリート)等 (放射性廃棄物)	金属, 超硬合金, フェ ライト, ジルコニア, アル ミナ, カーボン等	廃溶媒(再処理施設), 使用済樹脂 (放射性廃棄物)	除染廃液, 雑固体, フィルタ類等 (放射性廃棄物)	硝酸廃液,使用済樹 脂,可燃物等 (放射性廃棄物)	雑固体廃棄物(紙・ 布・ポリエチレン等の 可燃物等),廃油, 廃樹脂,廃活性炭	可燃物が主体, 但し, 一定比率以上の 不燃物(砂, ガラス, コ ンクリート等)も処理可

引用)\*1: 日本ガイシ株式会社 部田勝敏他, 不燃性雑固体廃棄物 高圧縮プレスシステムの実証試験, \*2: HIP技術の最新の動向, 資源処理技術, スクリュープレス式脱水機(月島マシンセールス株式会社), \*3: 日本ガイシ株式会社ホームページ, 日本ガイシ株式会社 ボール型熱加水分解炉によるイオン交換樹脂処理技術, デコミッショニング技報, \*4: VOLUME REDUCTION OF LOW LEVEL WASTES BY STEAM REFORMING, Radioactive Waste Management and Environmental Remediation - ASME 2001, \*5 Howard Stevens, Treatment of Activated Carbon, PVC, and Other Wastes using the THOR process – Pilot Plant Test Summary, WM2017 Conference, \*6: 日本ガイシ株式会社ホームページ, \*7: 日本原子力産業会議, "放射性廃棄物管理-日本の技術開発と計画"



▶ 今回の水処理二次廃棄物に対する中間処理技術としては、水素発生抑制、減容化、無機化に効果があるとともに、Cs 等の揮発抑制も実施可能と考えられる熱分解技術を選定した。

		保管状態	脱水	乾燥	高圧縮	熱分解	焼却
	廃樹脂	貯蔵タンクに保管 想定核種:Co	Δ	△ (減容化,無機化 への効果低)	×	〇 (焼却に比べ装置 的なメリット有)	0
	樹脂系吸着材	吸着塔に充填し保管 想定核種:Ru	Δ	△ (減容化,無機化 への効果低)	×	Ο	△ (揮発·移行率大)
≣₩	キレート樹脂	脱水してHICに保管 想定核種:Ru	Δ	△ (減容化,無機化 への効果低)	×	0	△ (揮発·移行率大)
価	鉄共沈スラリー	脱水体で保管予定( 樹脂ライニング金属 容器) 想定核種:Sr,(Cs)	×	△ (減容化, 無機化 への効果低)	×	△ (水分・水酸基の除 去のみ <sup>(*1)</sup> )	×
	炭酸塩スラリー	脱水体で保管予定( 樹脂ライニング金属 容器) 想定核種:Sr,(Cs)	×	△ (減容化, 無機化 への効果低)	×	△ (水分, 水酸基の 除去のみ <sup>(*1)</sup> )	Х
	除染装置スラッジ	廃スラッジ保管容器 へ移送・保管予定 想定核種:Cs,Sr	Δ	△ (減容化, 無機化 への効果低)	×	△ (シアンの分解への 効果は期待できる が減容効果は低い <sup>(*1)</sup> )	△ (揮発·移行率大)
	フェロシアン化合物	脱水してHICに保管 想定核種:Cs	Δ	△ (減容化,無機化 への効果低)	×	△ (シアンの分解への 効果は期待できる が減容効果は低い <sup>(*1)</sup> )	△ (揮発·移行率大)
	活性炭	脱水してHICに保管 想定核種:I	×	△ (減容化,無機化 への効果低)	Δ	△ (減容効果なし <sup>(*1)</sup> )	△ (揮発·移行率大)

© IHI Corporation All Rights Reserved.

○:効果あり、△:一部効果あり(十分ではない)、×:効果なし \*1:試験結果を評価に反映



### 5-3. 熱分析データの取得(1)目的



目的 ▶ 処理雰囲気(Ar,水蒸気)をパラメータとしたTG-DSCの熱分析データを取得するとともに、 その処理残渣に対する下表のような分析や、TG-MS取得時に発生する発生ガスの同定 を通じて、本熱分解処理技術の適用性の観点から熱分解試験等の候補となる<u>廃棄物を</u> 絞り込み、その際の処理条件(温度など)を検討する。

▶ 熱力学的視点より加熱時に起きる熱分解反応機構を明らかにする。

No	対象廃棄物	含有模擬核種	TG-DSC	SEM/EDS	X線回折	EXAFS	TG-MS
確認内容	_	—	反応温度 確認	処理残渣 の確認	処理残渣 の確認	処理残渣 の確認	発生ガス 同定
1	廃樹脂	Со	0	0	0	0	0
2	樹脂系吸着材	Ru	0		—	0	0
3	キレート樹脂	Ru	0	—	—	0	0
4	鉄共沈スラリー	Sr, (Cs)	0	0	0	0	0
5	炭酸塩スラリー	Sr, (Cs)	0	0	0	0	O <sup>(*2)</sup>
6	除染装置スラッジ	Cs,Sr	0	—	—	0	0
$\bigcirc$	フェロシアン化合物	Cs	0	—	—	0	0
8	活性炭	I	0	—	_	O <sup>(*1)</sup>	0

熱分析データ取得に向けた対象廃棄物に対する分析項目

#### 〇:実施した項目

\*1:分析実施したが, EXAFS測定はノイズがひどく解析困難であった。500℃加熱の試料から吸収端を確認。

\*2:水蒸気雰囲気については、試料がはじけ飛ぶ現象により測定不可であった。

# 5-3. 熱分析データの取得(2) TG-DSC 測定条件

### 【TG-DSC測定条件】

件名	<b>1000℃のAr</b> 雰囲気	<b>1000℃</b> の水蒸気雰囲気
昇温開始温度	85°C	85°C
昇温速度	10°C/min	10°C/min
到達温度	1000°C	1000°C
雰囲気	Ar雰囲気	水蒸気雰囲気 (露点82℃相当) Ar:約50% 水蒸気:約50% (室温)
ガス流量	50mL/min(バージガス) (20mL/min(プロテクティブガス))	50mL/min(バージガス) (20mL/min(プロテクティブガス))

# 5-3. 熱分析データの取得(3) TG-MSにおける発生ガスまとめ IHI

- > 1000℃までに加熱した際のTG-MSにおける発生ガス検出ピーク温度を表に示す。
- ▶ 樹脂系の全ての廃棄物にて500℃まででベンゼン系まで分解が行われており、500℃までに 熱分解する可能性が高い。
- ▶ ベンゼン系の分解は水蒸気雰囲気の方が低い温度で分解が始まる。

対象	雰囲気	CO <sub>2</sub>	<b>CH₃CI</b> (クロロメタン)	<b>C₃H₅N</b> (プロピルアミン)	CH₅NO₃S (アミノメタン スルホン酸)	<b>C</b> 9H13N (ベンゼン系)	H <sub>2</sub> O
成性化	Ar	400°C	251°C	279°C	363°C	449°C	463°C
) ר ר ר ר ר	水蒸気	512°C, 707°C	242°C	268°C	342°C, 441°C	436°C	_
樹脂系	Ar	223°C	301°C	226°C	310°C	415°C	_
吸着材	水蒸気	_	305°C	310°C	292°C	393°C	_
キレート	Ar	311°C, 456°C	268°C, 405°C	265°C	_	408°C	_
樹脂	水蒸気	—	397°C	268°C		404°C	—

#### 発生ガス検出ピーク温度

\*:---は発生ガス検出ピークが確認されていないことを示す。

© IHI Corporation All Rights Reserved.

# 5-3. 熱分析データの取得(3) TG-MSにおける発生ガスまとめ IHI

▶ フェロシアン系廃棄物は水蒸気雰囲気の方が低い温度で分解が始まる。

対象	雰囲気	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> <sup>(*1)</sup>	HCI	HCN	<b>I</b> <sub>2</sub>
鉄共沈 スラリー	Ar		_	—	_	—
	水蒸気	_	—	_		—
炭酸塩	Ar	103°C, 340°C	382°C, 651°C	—	_	
スラリー	水蒸気					
<ul><li>除染装置</li><li>スラッジ</li></ul>	Ar	272°C	389°C, 546°C, 600°C			
	水蒸気	—	368°C	—	_	—
フェロシアン 化合物	Ar	_	818°C	856°C, 878°C	867°C	
	水蒸気	—	364°C, 486°C, 698°C	—	—	—
活性炭	Ar			_		701°C
	水蒸気		956°C			_

#### 発生ガス検出ピーク温度

\*1:除染装置スラッジ,フェロシアン化合物において発生したCO2は,廃棄物の構成成分より,シアンが分解して発生したガスと推察した。 \*2: —は発生ガス検出ピークが確認されていないことを示す。

# 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ①廃樹脂

※強酸性陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂を2:1 【測定試料条件(廃樹脂)】 に混合して模擬廃棄物を調合し、各試験で使用

分類	強酸性陽イオン交換樹脂	強塩基性陰イオン交換樹脂
樹脂	Sulfonated copolymer of styrene, ethylstyrene, and divinylbenzene in the hydrogen form.	Trimethylamine functionalized, chloromethylated copolymer of styrene,ethylstyrene, and divinylbenzene in the hydroxide form.
官能基	-SO <sub>3</sub> M	$-N \equiv (CH_3)_3 X$
基準形	H <sup>+</sup> 形	OH <sup>-</sup> 形
含水率	50~65wt%	50~65wt%
形状	微細粒子	微細粒子
粒子径	38∼250µm	38∼250µm

【模擬廃棄物の作製の流れ)】



交換樹脂





模擬海水中にCoCl₂を溶解させ 樹脂を浸漬しCoを吸着



樹脂(Co吸着) 十海水成分



樹脂(Co吸着) +海水成分 +Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(クラッド成分模擬)

交換樹脂

### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ①廃樹脂

【陽イオン交換樹脂+陰イオン交換樹脂 TG-MS】



←分析に使用した廃棄物

IHI



<u>Ar雰囲気</u>

水蒸気雰囲気

#### 発生ガス検出ピーク温度

	Ar雰囲気	水蒸気雰囲気
CO <sub>2</sub>	400℃付近から常時	97°C、512°C、707°C
CH <sub>3</sub> CI(クロロメタン)	251°C	242°C
$C_{3}H_{9}N($ プロピルアミン)	279°C	268°C
$CH_5NO_3S(アミノメタンスルホン酸)$	363°C	342°C、441°C
<b>C</b> <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N(ベンゼン系)	449°C	436°C
H <sub>2</sub> O	463°C	—*

※水蒸気雰囲気ではH2Oガス発生量を分析できない

# 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得

①廃樹脂



- イオン交換樹脂のみのガス分析結果を踏まえ、500℃までにイオン交換樹脂の分解反応は生じ、700℃の重 量減少は、CO2のみ発生していたことから一度反応し出来た炭化物の分解と考える。
- ▶ 水蒸気雰囲気の方が重量減少が大きいことから,分解反応が促進されていると考える。
- ▶ 以上の結果から、廃樹脂に対しては水蒸気の効果が認められ、500℃程度においても十分に廃樹脂を中間 処理できる可能性があると評価した。

# 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ①廃樹脂

【廃樹脂 広域X線吸収微細構造(~500℃まで加熱)】



### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ②樹脂系吸着材

# IHI

### 【測定試料条件(樹脂系吸着材)】

	陽イオン交換樹脂	陰イオン交換樹脂
分類	強酸性陽イオン 交換樹脂	強塩基性陰イオン 交換樹脂
樹脂	Benzene, diethenyl-, polymer with ethenylbenzene and ethenylethylbenzene, Sulfonated	Benzene, diethenyl-, polymer with ethenylbenzene and ethenylethylbenzene, chloromethylated, trimethylamine-quaternized, Hydroxide
官能基	—SO <sub>3</sub> M	$-N \equiv (CH_3)_3 X$
基準形	H <sup>+</sup> 形	OH <sup>-</sup> 形
含水率	45~55wt%	60~70wt%
形状	粒状	粒状
粒子径	0.5~1.0µm	0.5~1.0µm

### 【模擬廃棄物の作製の流れ)】







© IHI Corporation All Rights Reserved.

# 5-3. 熱分析データの取得(4)熱分析データの取得 ②樹脂系吸着材

### 【樹脂系吸着材 TG-MS】



<u>Ar雰囲気</u>

水蒸気雰囲気

### <u>発生ガス検出ピーク温度</u> Ar雰囲気

	AI分四X	
CO <sub>2</sub>	223°C	—
<b>CH<sub>3</sub>CI</b> (クロロメタン)	301°C	305°C
$C_{3}H_{9}N($ プロピルアミン)	226°C	310°C
$CH_5NO_3S(アミノメタンスルホン酸)$	310°C	292°C
<b>C</b> <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N(ベンゼン系)	415°C	393°C

# 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得

### ②樹脂系吸着材

【樹脂系吸着材 TG-DSC】

緑線:Ar雰囲気,赤線:水蒸気雰囲気,青:空気



- ▶ 樹脂系吸着材のガス分析結果を踏まえ,500℃までに分解反応は生じたと考える。
- ➤ TG-DSCの結果からも、500℃程度においても十分に中間処理できる可能性があると評価した。



水蒸気雰囲気1000℃加熱時の加熱前後写真 (左:加熱前,右:加熱後)

### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ②樹脂系吸着材

【広域X線吸収微細構造(~500℃まで加熱)】



- ▶ 今回,塩化ルテニウム溶液にて樹脂の吸着を実施しており,Rult塩化物錯体として陰イオン交換樹脂に吸着しているか,水酸化物として陽イオン交換樹脂に吸着しているものと考えられる。
- ▶ 加熱後はRu金属となっており、炭素によって還元された可能性が考えられた。また、Ar雰囲気より、水蒸気雰囲気の方が加熱後のRuのピークは大きくなっており、Ruの還元がより進行する可能性がある。
- ▶ EXAFSの結果から、Ruが加熱後の試料に残っていることを確認できた。

### 【測定試料条件(キレート樹脂)】

	内容
分類	キレート樹脂グルカミン型
樹脂	エチルスチレン・スチレン・ジビニルベンゼン共重合物のクロロメチル化物と 1ーデオキシー1—メチルアミノーD—グリシトールとの反応生成物
含水率	30~70%
形状	粒状
粒子径	0.1~2.0mm

### 【模擬廃棄物の作製の流れ)】





イオン交換水にRuCl<sub>3</sub>を溶解 させ樹脂を浸漬しRuを吸着

IHI

【キレート樹脂 TG-MS】



#### 発生ガス検出ピーク温度

	Ar雰囲気	水蒸気雰囲気	
CO <sub>2</sub>	311, 456°C	96°C	
CH <sub>3</sub> CI(クロロメタン)	268, 405°C	397°C	
$C_{3}H_{9}N($ プロピルアミン)	265°C	268°C	
<b>C</b> <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N(ベンゼン系)	408°C	404°C	

【キレート樹脂 TG-DSC】

緑線:Ar雰囲気,赤線:水蒸気雰囲気



- ▶ キレート樹脂のガス分析結果を踏まえ,500℃までに分解 反応は生じたと考える。
- ➤ TG-DSCからも、500℃程度においても十分に中間処理で きる可能性があると評価した。



<u>水蒸気雰囲気1000℃加熱時の加熱前後写真</u> (<u>左:加熱前, 右:加熱後)</u>

IHI

【広域X線吸収微細構造(~500℃まで加熱)】



- ▶ 塩化ルテニウム溶液にて樹脂の吸着を実施しており、XANESスペクトルにおける吸収端の立ち上がりの形状より、酸化物として陽イオン交換樹脂に吸着しているものと考えられる。
- ➤ XANESスペクトルにおける吸収端の立ち上がりの形状から、Ar雰囲気による加熱後の試料中のRuの存在形態は酸化物と考えられる。また、水蒸気雰囲気による加熱後試料は4価の酸化物と0価の金属の共存した状態で存在していると考えられる。

# 5-3. 熱分析データの取得 (4) 熱分析データの取得 ④鉄共沈スラリー

### 【測定試料条件(鉄共沈スラリー)】

対象廃棄物		作製方法等	模擬核種
スラリー系	鉄共沈スラリー	<ul> <li>・鉄共沈スラリーをフィルタープレスにより脱水体としたもの</li> <li>・鉄共沈スラリーの主成分はFeOOH</li> <li>・模擬スラリーは海水成分(NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>含有)をNaOHにてpH調整しFe(OH)<sub>2</sub>及び高分子凝集剤添加にて作製</li> <li>・模擬スラリー作製時にCs及びSrを塩化物形態にて添加</li> </ul>	Sr, (Cs) <sup>%1</sup>

※1: 主核種はSrであり、CsはSrに比べ非常に少ないことが想定されるが、熱分解による核種の移行を確認するため、 揮発性核種であるCsも添加する。

# 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ④鉄共沈スラリー

【鉄共沈スラリー TG-DSC】 【緑:Ar雰囲気,赤:水蒸気雰囲気】



> Ar雰囲気では、1000℃までの間、TGにて温度とともになだらかな重量減少が見られる。

 ▶ 水蒸気雰囲気では、<u>TGにて200℃程度で重量減少</u>が見られ、その後400℃程度まで更なる重量減少が見られ、 これらの温度域で脱水、一部分解反応等が生じている。そのあとは顕著な重量減少を伴う反応は見られない。
 ▶ どちらの条件も、<u>1000℃までの加熱で、大きな重量減少を伴う反応は見られない</u>。
### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ④鉄共沈スラリー

IHI

【鉄共沈スラリー TG-MS】



- ▶ Ar雰囲気では, H<sub>2</sub>0, CO<sub>2</sub>共に加熱開始時から断続的に発生していることが確認でき, H<sub>2</sub>0とC成分の分解による重量減少のみと推測できた。
- ▶ 水蒸気雰囲気では、H<sub>2</sub>0ガスは測定できないが、Ar雰囲気と同様に発生したものと考えられる。

### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ④鉄共沈スラリー

(2)EXAFS分析結果(鉄共沈スラリー): Sr近傍



▶ Srは塩化ストロンチウムにて添加しており,加熱前は塩化ストロンチウムとして存在していると考えられる。

- ▶ 加熱前後でSr近傍のEXAFS構造関数のピークに若干の違いはあるが、異なる雰囲気の加熱後の試料では、 違いは見られず、熱分解時の雰囲気による影響は見られなかった。
- ▶ 加熱後もSrは試料に残っていることを確認できた。

### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ④鉄共沈スラリー

(2)EXAFS分析結果(鉄共沈スラリー): Cs近傍



- ▶ Csは塩化セシウムにて添加しており、加熱前は塩化セシウムとして存在している可能性がある。
- ▶ 加熱前の試料, Ar雰囲気および水蒸気濃度の低い水蒸気雰囲気(露点30℃)の条件では大きな違いは見られないが,水蒸気雰囲気(露点82℃)では,若干の違いが見られた。
- ▶ Csが加熱後の試料に残存していることを確認できた。

### 5-3. 熱分析データの取得 (4) 熱分析データの取得 ⑤ 炭酸塩スラリー

【測定試料条件(炭酸塩スラリー)】

対象廃棄物		作製方法等	模擬核種
スラリー系	炭酸塩スラリー	<ul> <li>         ・炭酸塩スラリーをフィルタープレスにより脱水体としたもの         ・炭酸塩スラリーの主成分はCaCO3         ・模擬スラリーは海水成分(NaCl, MgCl2, CaCl2, MgSO4含有)をNaOHにてpH調整しNa2CO3を添加し作製         ・模擬スラリー作製時にCs及びSrを塩化物形態にて添加     </li> </ul>	Sr, (Cs) <sup>%1</sup>

※1: 主核種はSrであり、CsはSrに比べ非常に少ないことが想定されるが、熱分解による核種の移行を確認するため、 揮発性核種であるCsも添加する。

### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ⑤炭酸塩スラリー

【炭酸塩スラリー TG-DSC】 【緑:Ar雰囲気,赤:水蒸気雰囲気】



- ▶ Ar雰囲気及び水蒸気雰囲気ともに200℃程度,400℃程度,750℃程度にてTGにて重量減少が見られ、これらの温度域で脱水、一部分解反応等が生じている。
- ▶ 水蒸気雰囲気ではTGにて200℃程度で重量減少がみられ、この温度域で脱水、一部分解反応等が生じている。
   但し、200℃程度にて試料が容器からはじけ出ていることが確認され、炭酸塩の分解等が生じたものと考えられる。
   ▶ 試料のはじけによる重量減少以外は、Ar雰囲気と水蒸気雰囲気で大きな違いは見られなかった。

### 5-3.熱分析データの取得(4)熱分析データの取得 ⑤炭酸塩スラリー

【広域X線吸収微細構造(~1000℃まで加熱)】



▶ 1000℃での加熱後も加熱前と同様のピーク形であることからSrは酸化物として残留していると考えられる。
 ▶ Ar雰囲気,水蒸気雰囲気共に加熱前と似た構造を示しており,熱分解による影響は見られなかった。

### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ⑥除染装置スラッジ

	対象廃棄物	作製方法等	模擬 核種
<ul><li>(3)フェロ</li><li>シアン含</li><li>有廃棄物</li></ul>	除染装置スラッジ BaSO <sub>4</sub> SrSO <sub>4</sub> - 65wt% NaCl Cs <sub>2</sub> NiFe(CN) <sub>6</sub> :25wt% FeOOH:8wt% SiO <sub>2</sub> :2wt%	<ul> <li>BaSO<sub>4</sub>生成過程でのSr共沈 SrCl<sub>2</sub>溶液中にBaCl<sub>2</sub>及びNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加し, pHを3~9内に調整し沈殿物を回収。</li> <li>フェロシアン化合物作製及びCs吸着 NiCl<sub>2</sub>溶液中にK<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]を添加し, CsClを投入し沈殿物を回収。</li> <li>FeOOH及びSiO<sub>2</sub>試薬を添加。</li> </ul>	Sr Cs
	フェロシアン化合物 Cs <sub>2</sub> CoFe(CN) <sub>6</sub>	<ul> <li>フェロシアン化合物作製及びCs吸着 CoCl<sub>2</sub>溶液中にK<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]を添加し, CsClを投入し沈殿物を回収。</li> </ul>	Cs

### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ⑥除染装置スラッジ

【除染装置スラッジ TG-MS】



予想)、そのまま残存と考えられる。

※Thermal behaviour of iron(III) oxide hydroxside(V.Balek and J. Subrt)参照

THI



- ▶ 除染装置スラッジに対してはフェロシアン化合物の分解に水蒸気の効果は認められ、 500℃程度においても除染装置スラッジ中のフェロシアン化合物を中間処理できる 可能性があるが、主成分である硫酸バリウム等が分解しないため減重率は低い。
- ▶ 800℃程度から重量減少が見られ、Csが揮発している可能性がある。

### 5-3. 熱分析データの取得(4)熱分析データの取得 ⑥除染装置スラッジ

【除染装置スラッジ 広域X線吸収微細構造(~500℃まで加熱)】



### 5-3. 熱分析データの取得 (4) 熱分析データの取得 ⑦フェロシアン化合物

	対象廃棄物	作製方法等	模擬 核種
(3)フェロ シアン含 有廃棄物	除染装置スラッジ BaSO <sub>4</sub> SrSO <sub>4</sub> NaCl Cs <sub>2</sub> NiFe(CN) <sub>6</sub> :25wt% FeOOH:8wt% SiO <sub>2</sub> :2wt%	<ul> <li>BaSO<sub>4</sub>生成過程でのSr共沈 SrCl<sub>2</sub>溶液中にBaCl<sub>2</sub>及びNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加し, pHを3~9内に調整し沈殿物を回収。</li> <li>フェロシアン化合物作製及びCs吸着。 NiCl<sub>2</sub>溶液中にK<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]を添加し, CsClを投入し沈殿物を回収。</li> <li>FeOOH及びSiO<sub>2</sub>試薬を添加。</li> </ul>	Sr Cs
	フェロシアン化合物 Cs <sub>2</sub> CoFe(CN) <sub>6</sub>	<ul> <li>フェロシアン化合物作製及びCs吸着 CoCl<sub>2</sub>溶液中にK<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]を添加し, CsClを投入し沈殿物を回収。</li> </ul>	Cs

### 5-3. 熱分析データの取得 (4) 熱分析データの取得 ⑦フェロシアン化合物

【フェロシアン化合物 TG-MS Ar雰囲気】



#### 発生ガス検出ピーク温度

	Ar雰囲気	水蒸気雰囲気		
H <sub>2</sub> O	88°C	— <u></u> 1		
	818°C	96°C, 364°C, 486°C, 698°C		
HCN	867°C	96°C, 486°C		
HCI	856°C, 878°C	—※2		
※1:水蒸気雰囲気ではH <sub>2</sub> Oガス発生量を分析できない。				
※2:水蒸気雰囲気ではHCIの発生ガスピークは確認されなかった。				



▶ 800℃程度から重量減少が見られ, Csが揮発している可能性がある。

© IHI Corporation All Rights Reserved.

生量を分析できない。

<sup>49</sup> 

### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ⑦フェロシアン化合物

【フェロシアン化合物 広域X線吸収微細構造(~500℃まで加熱)】



### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得

⑧活性炭

IHI

### 【測定試料条件(活性炭)】

	対象廃棄物	作製方法等	模擬 核種
活性炭系	<ul> <li>⑧活性炭</li> <li>化学式:C及びAg</li> <li>発火点:250°C以上</li> <li>ジロング</li> <li>シロング</li> <li>シロン</li></ul>	<ul> <li>Ag添着活性炭(Ag添着率は約0.1wt%)</li> <li>Iを吸着(I吸着量は吸着試験により決める)</li> </ul>	I (ヨウ素)

### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ⑧活性炭

【活性炭 TG-MS]



### 5-3. 熱分析データの取得(4) 熱分析データの取得 ⑧活性炭

【活性炭 TG-DSC】 緑線: Ar雰囲気,赤線:水蒸気雰囲気





IHI

【加熱後】

- ▶ Ar雰囲気では100℃程度で、TGにて重量減少が生じ脱水反応等が生じていると考えられ、以降はなだらかに重量が減少しており、一部、「(ヨウ素)やC成分の分解反応が生じている可能性もある。
- ▶ 水蒸気雰囲気では、TGにて800℃程度から急激な重量減少が生じており、C成分の分解反応が生じた可能性がある。

### 5-3. 熱分析データの取得 (4) 熱分析データの取得 ⑨まとめ



### ▶ TG-DSC等の分析により水蒸気雰囲気の処理条件として分解温度範囲を確認した。

対象廃棄物	処理条件検討結果
①廃樹脂 (運転廃棄物)	500℃までに分解反応は生じたと考えられ,十分に中間処理を適用できる可能性がある。
②樹脂系吸着材	500℃までに分解反応は生じたと考えられ,十分に中間処理を適用できる可能性がある。
③キレート樹脂	500℃までに分解反応は生じたと考えられ,十分に中間処理を適用できる可能性がある。
④鉄共沈スラリー	200℃程度から400℃程度までに僅かに重量減少が見られ,OH基の分解があり,中間 処理の効果がある可能性はあるが,減重率は低い。
⑤炭酸塩スラリー	200℃程度, 400℃程度, 750℃程度にて重量減少が見られる。一部OH基の分解が生 じたと考えられるがあるが, 500℃以上でもOH基が残存する可能性あり。
⑥除染装置 スラッジ	500℃程度においても除染装置スラッジ中のNi系のフェロシアン化合物を分解できる可 能性があるが, 主成分である硫酸バリウム等が分解しないため減重率は低い。
⑦フェロシアン 化合物	500℃程度で重量減少しており、シアンが分解すると考えられるが、一部500℃以上でも シアンの分解と想定されるCO2ガスの発生が見られており、一部処理残渣中に残留して いる可能性あり。
⑧活性炭/ Ag添着活性炭	800℃程度から急激な重量減少が生じており,活性炭が分解される。

### 5-4. 熱分解試験データの取得(1)目的

▶<u>バッチ式試験装置で基礎試験を行い,熱分解試験データを取得</u>し,以下の項目について 確認する。

【確認項目】

- ◆中間処理の減容効果の確認【減重率・減容率】
- ◆中間処理時の廃ガスへの核種移行挙動の確認 【模擬核種挙動】
- ◆中間処理後の保管特性の確認⇒ 5-5項で実施
  - 【含水率, 処理残渣組成, 処理残渣特性(吸湿性·潮解性等)】
- ◆上記を踏まえて, 5-6項の運転条件を設定

【対象廃棄物】

廃樹脂/樹脂系吸着材/鉄共沈スラリー/炭酸塩スラリー/活性炭 【試験パラメータ】

処理雰囲気(水蒸気,窒素,空気),処理温度(加熱温度)

#### 【試験装置】

過熱蒸気試験炉(比較データ取得に管状炉,電気炉を使用)

### 【試験方法】

バッチ式試験装置で試料を熱分解処理し,処理残渣,廃ガス(参考)<sup>(\*1)</sup>の分析を実施する。

\*1 熱分解試験では、処理する試料量が限られていることにより、発生ガスが少なく、正確なデータが得難いため参考とする。廃ガスの評価に関しては実規模試験での評価とし、 熱分解試験では処理残渣による評価を主とする。

### 5-4. 熱分解試験データの取得 (2)試験方法

#### 【試験方法】

バッチ式試験装置にて, 試料(数グラム程度)を水蒸気雰囲気で1時間加熱処理し, 処理残渣, 廃ガス(参考)<sup>(\*1)</sup>に関して評価を行う。 なお, 水蒸気雰囲気に対する比較として, 窒素, 空気雰囲気での加熱処理を管状炉, 電気炉で実施する。

#### 【バッチ式試験装置】



#### 処理温度は「熱分析データの取得」および実規模装置の処理可能温度域に基づき,450,500,550℃とする。

【評価内容】:各廃棄物の処理目的より、以下の項目に関して評価し、熱分解への適用性を判断する。

評価項目	·····································
処理残渣水分量	処理残渣を105℃で加熱し,前後の重量差から処理残渣の水分量を求め, (短期的な)吸湿性を確認。
減重率(乾燥基準 <sup>(*2)</sup> )·減容率	処理前後の廃棄物の重量比より減重率を確認し、容積比より減容率を確認。
模擬核種挙動	処理残渣,廃ガス(参考) <sup>(*1)</sup> の模擬核種量より,模擬核種が処理残渣に残存するか,廃ガスへ移行するか の傾向を確認(廃樹脂:Co,樹脂系吸着材:Ru,鉄共沈スラリー及び炭酸塩スラリー:Sr, Cs,活性炭:l。)

\*1 熱分解試験では、処理する試料量が限られていることにより、発生ガスが少なく、正確なデータが得難いため参考とする。廃ガスの評価に関しては実規模試験での評価とし、 熱分解試験では処理残渣による評価を主とする。

\*2 水分蒸発の減重量を含まない減重率

© IHI Corporation All Rights Reserved.

## 5-4. 熱分解試験データの取得(3)試験結果 ① 廃樹脂 ▶ 熱分解による減重・減容を確認。特に水蒸気(熱分解)では空気(燃焼)と同等の減容を確認した。 ▶ 熱分解により模擬核種Coが処理残渣側にほぼ残留することを確認した。

→ 熱分解の適用性あり。実規模試験(水蒸気雰囲気)を実施する。

【減重率(乾燥基準)·減容率】



\*1:窒素・空気は別装置(管状炉・電気炉)での試験結果

評価項目	評価結果
含水率	✔ 処理残渣の特性として,有意な吸湿性はない(但し,短期的)ことを確認した。
減重率·減容率	<ul> <li>✓ 水蒸気(熱分解)の減重率は空気(燃焼)より低い傾向であるが,減容率では同等。</li> <li>✓ 水蒸気と窒素では同じ熱分解であるが,特に減容率において水蒸気が高い傾向にある。</li> </ul>

### **5-4.** 熱分解試験データの取得(3)試験結果<br/>①廃樹脂

処理前試料の模擬核種量を100wt%とし,処理残渣および廃ガス(参考)<sup>(\*1)</sup>に移行した模擬核種量をマスバランスとして評価。

◇550℃処理		[wt%]	♦450°C	[wt%	
	処理残渣 模擬核種	廃ガス(参考) <sup>(*1)</sup> 模擬核種		処理残渣 模擬核種	廃ガス(参考) <sup>(*1)</sup> 模擬核種
水蒸気	95.6	ND(バックグラウンド以下 <sup>(*2)</sup> )	水蒸気	96.6	ND(バックグラウンド以下 <sup>(*2)</sup> )
窒素	92.7	0.0008	窒素	99.5	ND(<0.0039)
空気	93.7	0.001	空気	98.7	ND(<0.0053)

評価項目	評価結果
模擬核種挙動(Co)	✓ 各熱処理において、模擬核種Coが処理残渣側にほぼ残留することを確認した。

- \*1: 熱分解試験では,処理する試料量が限られていることにより,発生ガスが少なく,正確なデータが得難いため参考とする。廃ガスの評価に関しては 実規模試験での評価とし,熱分解試験では処理残渣による評価を主とする。
- \*2: 過熱水蒸気試験炉で使用のセラミックフィルタには元々Coが含有されているため,バックグラウンド測定(Coを含有しない樹脂処理)でも廃ガスで Coが検出された。廃樹脂処理時の廃ガスでのCoの検出値はこのバックグラウンド測定結果よりも低い値であったため,NDと評価した。

TH

# 5-4. 熱分解試験データの取得(3)試験結果 ②樹脂系吸着材 > 熱分解による減重・減容を確認。特に水蒸気(熱分解)では空気(燃焼)と同等の減容を確認した。 > 模擬核種Rult処理温度により、マスバランスに差異があることを確認した。 → 熱分解の適用性あり。実規模試験(水蒸気雰囲気)を実施し、処理温度によるRuの挙動を確認する。

【減重率(乾燥基準)·減容率】



\*1:窒素・空気は別装置(管状炉・電気炉)での試験結果

評価項目	評価結果
含水率	✓ 処理残渣の特性として,有意な吸湿性はない(但し,短期的)ことを確認した。
減重率·減容率	<ul> <li>✓ 水蒸気(熱分解)の減重率は空気(燃焼)より低い傾向であるが,減容率では同等</li> <li>✓ 水蒸気と窒素では同じ熱分解であるが,特に減容率において水蒸気が高い傾向にある。</li> </ul>

### 5-4. 熱分解試験データの取得(3)試験結果 ②樹脂系吸着材

【模擬核種挙動(Ru)】

処理前試料の模擬核種量を100wt%とし、処理残渣および廃ガス(参考)<sup>(\*1)</sup>に移行した模擬核種量を マスバランスとして評価。

◇550℃処理 [wt%		[wt%]	◇450℃処理		[wt%]	
	処理残渣 模擬核種	廃ガス(参考) <sup>(*1)</sup> 模擬核種		処理残渣 模擬核種	廃ガス(参考) <sup>(*1)</sup> 模擬核種	
水蒸気	90.0	—	水蒸気	99.2	—	
窒素	92.1	—	窒素	99.4	—	
空気	87.4	—				

評価項目	評価結果
模擬核種挙動(Ru)	<ul> <li>✓ 550℃処理ではいずれの雰囲気でも処理残渣に残存したRuは90wt%程度であることより、残りの10wt%程度は廃ガス側へ移行したと考えられる。</li> <li>✓ 450℃処理では水蒸気と窒素雰囲気でRuのほぼ全量が処理残渣側に残存することを確認。</li> <li>⇒実規模試験にて処理温度ごとのRuの挙動を廃ガスサンプリングにより評価。</li> </ul>

\*1: 熱分解試験では,処理する試料量が限られていることにより,発生ガスが少なく,正確なデータが得難いため参考とする。廃ガスの評価に関しては 実規模試験での評価とし,熱分解試験では処理残渣による評価を主とする。

TH

### 5-4. 熱分解試験データの取得(3)試験結果 ③鉄共沈スラリー

- ▶ 減重率は各処理雰囲気で同等(10wt%程度)
- → 熱分解の適用性なし。実規模試験(水蒸気雰囲気)は実施なし。

### 【減重率(乾燥基準)】



\*1:窒素・空気は別装置(管状炉・電気炉)での試験結果

評価項目
含水率
減重率

### 5-4. 熱分解試験データの取得(3)試験結果 ③鉄共沈スラリー

【模擬核種挙動(Sr, Cs)】

処理前試料の模擬核種量を100wt%とし、処理残渣および廃ガス(参考)<sup>(\*1)</sup>に移行した模擬核種量を マスバランスとして評価。

**◇550℃**処理

Sr	[wt%]			]	[wt%]
	処理残渣 模擬核種	廃ガス(参考) <sup>(*1)</sup> 模擬核種		処理残渣 模擬核種	廃ガス(参考) <sup>(*1)</sup> 模擬核種
水蒸気	96.9	0.042	水蒸気	96.4	0.020
窒素	95.3	ND(<0.00075)	窒素	94.7	ND(<0.00075)
空気	<b>103.9</b> <sup>(*2)</sup>	0.0002	空気	101.5 <sup>(*2)</sup>	ND(<0.00012)

評価項目	評価結果
模擬核種挙動(Sr, Cs)	✓ 各熱処理において, 模擬核種Sr, Csが処理残渣側にほぼ残留することを確認した。

<sup>\*1:</sup> 熱分解試験では,処理する試料量が限られていることにより,発生ガスが少なく,正確なデータが得難いため参考とし,処理残渣による評価を主とする。

\*2: 処理前試料での模擬核種の吸着状態が完全な均一でないことより,マスバランスが100%を超える場合がある。

TH

### 5-4. 熱分解試験データの取得(3)試験結果 ④炭酸塩スラリー

▶ 減重率は各処理雰囲気で同等(15wt%程度)。
→ 熱分解の適用性なし。実規模試験(水蒸気雰囲気)は実施なし。

### 【減重率(乾燥基準)】



\*1:窒素・空気は別装置(管状炉・電気炉)での試験結果

評価項目	評価結果
含水率	✓ 処理残渣の特性として,有意な吸湿性はない(但し,短期的)ことを確認した。
減重率	<ul> <li>✓ 各温度, 雰囲気での減重率の差異はほぼなし。</li> <li>✓ 各処理で確認の水分蒸発以外の減重(15wt%程度)は炭酸マグネシウム及び水酸化マグネシウムの分解によるものと推測。</li> </ul>

### 5-4. 熱分解試験データの取得(3)試験結果 ④炭酸塩スラリー

【模擬核種挙動(Sr, Cs)】

処理前試料の模擬核種量を100wt%とし、処理残渣および廃ガス(参考)<sup>(\*1)</sup>に移行した模擬核種量を マスバランスとして評価。

**◇550℃**処理

Sr	[wt%]			]	[wt%]
	処理残渣 模擬核種	廃ガス(参考) <sup>(*1)</sup> 模擬核種		処理残渣 模擬核種	廃ガス(参考) <sup>(*1)</sup> 模擬核種
水蒸気	100.5 <sup>(*2)</sup>	0.026	水蒸気	94.2	0.010
窒素	99.5	ND(<0.00063)	窒素	91.3	ND(<0.00080)
空気	95.5	0.0010	空気	105.9 <sup>(*2)</sup>	0.00023

評価項目	評価結果
模擬核種挙動(Sr, Cs)	✓ 各熱処理において, 模擬核種Sr, Csが処理残渣側にほぼ残留することを確認した。

\*1: 熱分解試験では,処理する試料量が限られていることにより,発生ガスが少なく,正確なデータが得難いため参考とし,処理残渣による評価を主とする。

\*2: 処理前試料での模擬核種の吸着状態が完全な均一でないことより、マスバランスが100%を超える場合がある。

THI

### 5-4. 熱分解試験データの取得(3)試験結果 ⑤活性炭

- > 空気雰囲気のみ水分蒸発以外の減重を確認。
- → 熱分解の適用性なし。実規模試験(水蒸気雰囲気)は実施なし。

### 【減重率(乾燥基準)·減容率】



\*1:窒素・空気は別装置(管状炉・電気炉)での試験結果

評価項目	評価結果
含水率	✓ 処理残渣の特性として,有意な吸湿性はない(但し,短期的)ことを確認した。
试手交	✓ 水蒸気雰囲気, 窒素雰囲気では水分蒸発以外の減重はない(熱分解しない)。
<u> </u>	✓ 空気雰囲気では水分蒸発以外の減重を確認した(燃焼)。

### **5-4.** 熱分解試験データの取得(3)試験結果 ⑤活性炭

【模擬核種挙動(I)】

処理前試料の模擬核種量を100wt%とし,処理残渣および廃ガス(参考)<sup>(\*1)</sup>に移行した模擬核種量をマスバランスとして評価。

<b>◇550℃</b> 処理		[wt%]	[wt%]		
	処理残渣 模擬核種	廃ガス(参考) <sup>(*1)</sup> 模擬核種		処理残渣 模擬核種	廃ガス(参考) <sup>(*1)</sup> 模擬核種
水蒸気	43.1	47.3	水蒸気	66.4	ND(<21.2)
空気	100	—	空気	100	_

評価項目	評価結果
模擬核種挙動(I)	<ul> <li>✓ 水蒸気雰囲気では、ヨウ素(I)は廃ガス側へ移行することを確認した。</li> <li>✓ 活性炭の改質処理方法として既存技術で水蒸気が利用されていることもあり、活 性炭とヨウ素(I)との間に何がしかの反応が生じたものと推測する。</li> <li>✓ 450、550℃の空気処理ではヨウ素(I)は処理残渣に残存することを確認した。</li> </ul>

\*1: 熱分解試験では,処理する試料量が限られていることにより,発生ガスが少なく,正確なデータが得難いため参考とし,処理残渣による評価を主とする。

### 5-4. 熱分解試験データの取得 (3)試験結果 ⑥まとめ

IHI

▶ 水蒸気による熱分解効果のある廃樹脂・樹脂系吸着材に関して,実規模試験を実施する。

计合成存储		実規模試験		
刈豕焼苿初	処理残渣水分量	減重率·減容率	模擬核種挙動	要否
廃樹脂(Co)	○ 吸湿性なし(*1)	○各雰囲気で減重・減容	○処理残渣にほぼ残留	要
樹脂系吸着材(Ru)	○ 吸湿性なし(*1)	○各雰囲気で減重・減容	△処理温度に依存	要
鉄共沈スラリー (Sr, Cs)	〇 吸湿性なし <sup>(*1)</sup>	×効果なし	〇処理残渣にほぼ残留	否
炭酸塩スラリー (Sr, Cs)	○ 吸湿性なし(*1)	×効果なし	○処理残渣にほぼ残留	否
活性炭(I)	○ 吸湿性なし(*1)	×空気のみ減重	×水蒸気では廃ガスへ移行	否

\*1:短期的に吸湿性がないことを確認

### 5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討(1)目的



目的 ▶ 処理残渣に対して,保管(ガス発生抑制,腐食抑制の効果等),安定化(浸出挙動, 固型化)の観点から評価を行い,中間処理の効果を確認する。

### ①保管の評価

 処理物である処理残渣に対して、以下のデータを取得し、机上検討によって、保管時のガス 発生抑制、腐食抑制の効果を確認する。

【評価項目】

- ・ ガス発生抑制:含水率
- ・腐食抑制:処理残渣組成,処理残渣特性(吸湿性・潮解性等)
   ②安定化の評価
- 中間処理後の処理残渣に対して、以下のデータを取得し、処理残 渣を固型化した場合の浸出挙動や固化体特性を確認する。
- 上記と同様の廃棄物に対して、高温処理技術(ガラス固化技術)
   で廃棄体を作製し、廃棄体特性の比較・評価を行う。

【評価項目】

- 固型化特性:固型化試験(セメント固化)
  - ①配合比検討(水/セメント比,廃棄物充填率)
  - ②圧縮強度
- 浸出特性:浸出試験(MCC-1等,比較ガラス固化体\*\*1)



#### <u>廃樹脂のセメント固化体</u>

\*1:ガラス固化体についてはCCIM小型炉にて作製し、セメント固化体とガラス固化体の比較については約5日間の浸出試験を実施。

### 5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討(2)保管の評価



▶本検討の対象廃棄物として,以下の赤枠のものについて検討を実施。

	対象廃棄物	模擬 核種等	保管形態	処	理目的
(1) 樹脂系	①廃樹脂 (運転廃棄物) ※海水成分を含有	Co (試験では Feも添加) ※腐食生成物 由来	貯蔵タンクに保管	<u>減容・減重化, 無機化</u> 水分除去によるガス発生抑制	有機物成分の分解・ 水分除去
	②樹脂系吸着材	Ru	吸着塔内で水抜きをし て保管	, <u>減容・減重化, 無機化</u> 水分除去によるガス発生抑制	有機物成分の分解・ 水分除去(核種は処理残渣側で保持)
	③キレート樹脂	Ru	水抜きをしてHIC <sup>(*1)</sup> に 保管	- <u>減容・減重化,無機化</u> 水分除去によるガス発生抑制	有機物成分の分解・ 水分除去(核種は処理残渣側で保持)
(2) スラリー系	④鉄共沈スラリー	Sr (試験では Csも添加)	脱水体で保管予定(樹 脂ライニング金属容器 予定 <sup>(*2)</sup> )	<u>水素発生に伴うガス発生抑制</u> , 減重化	水分除去(核種は処理残渣側で保持)
	⑤炭酸塩スラリー	Sr (試験では Csも添加)	脱水体で保管予定(樹 脂ライニング金属容器 予定 <sup>(*2)</sup> )	<u>水素発生に伴うガス発生抑制</u> , 減重化	水分除去(核種は処理残渣側で保持)
(3) フェロシアン 今ち 広	⑥除染装置 スラッジ	Cs、Sr	水抜きをしてHIC <sup>(*1)</sup> に 保管	<u>シアン無毒化,水素発生に伴う</u> ガス発生抑制,減重化	シアンの分解・水分除去 (核種は処理残渣側で保持)
占有庑耒彻	⑦フェロシアン 化合物	Cs	水抜きをしてHIC <sup>(*1)</sup> に 保管	シ <u>アン無毒化</u> 水分除去によるガス発生抑制	シアンの分解・水分除去 (核種は処理残渣側で保持)
( <b>4</b> ) 活性炭系	⑧活性炭/ Ag添着活性炭	I	水抜きをしてHIC <sup>(*1)</sup> に 保管	- <u>減重化</u> 水分除去によるガス発生抑制	水分除去 (核種は処理残渣側で保持)

\* 1: High Integrity Container:高性能容器

© IHI Corporation All Rights Reserved.

ved. 引用) \* 2: 東京電力ホールディングス株式会社「多核種除去設備スラリー安定化処理設備の設置に関する補足説明資料」 (2021年6月2日 )

### 5-5. 処理残渣の保管·安定化の検討(2)保管の評価 (処理残渣の特性:①廃樹脂)

【熱分解前】

分類	強酸性陽イオン交換樹脂	強塩基性陰イオン交換樹脂
官能基	—SO <sub>3</sub> M	$-N \equiv (CH_3)_3 X$
基準形	H <sup>+</sup> 形	OH <sup>-</sup> 形
模擬核種	Со	
添加物	Fe(腐食生成物),海水成分(NaCl, N	MgCl <sub>2,</sub> CaCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub> )

### 【熱分解後】

- ▶ 下表に処理残渣の分析結果等を示す。
- ➤ スルフォン酸基(-SO<sub>3</sub>H):熱分解により、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やSO<sub>2</sub>を生成。
- ➤ その他樹脂成分:熱分解により, CO, CO<sub>2</sub>, NOx, SOx, 金属酸化物, 硫黄系化合物となる。
- ▶ 模擬核種Co,添加物Fe:処理残渣側に残留(但し, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主成分のため, Coの含有濃度低)
- ➢ 海水成分:処理残渣側には,硫酸塩が残留,CIは極微量(XRDの検出なし)。

試料	処理残渣組成			処理残渣特性
	主要成分/EDS <sup>(*1)</sup> ※()内はwt%	微量成分/ICP, IC ※()内はwt%	化学形態 /XRD	
実規模試験処理残渣 ・処理温度:550℃ ・回収箇所:炉底部, フィルタ底部, 炉内付着物	O(37.8), Fe(35.6), Na(12.2), S(11.0), Mg(1.5), Ca(0.63), Al(0.56), K(0.41), $C^{(*2)}$	Co(0.21) Cl <sup>-</sup> (0.63)	$\begin{array}{l} Fe_2O_3,\\ Na_6Mg(SO_4)_4,\\ Na_2SO_4,\\ Na_2Mg(SO_4)_2\\ \cdot 4H_2O \end{array}$	·含水なし ·有意な吸湿性 なし

### 5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討(2)保管の評価 (処理残渣の特性:②鉄共沈スラリー)



【熱分解前】

項目	組成
構成成分	主成分:FeOOH
模擬核種	Sr, Cs
添加物	海水成分(NaCl, MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub> )にNaOHにてpH調整し, Fe(OH) <sub>2</sub> 及び高分子凝集剤添加。

### 【熱分解後】

- ▶ 下表に処理残渣の分析結果等を示す。
- 主要成分:熱分解により、FeOOH由来のα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が残留。
- ➤ S成分: SO<sub>4</sub><sup>2</sup>·形態が増加。
- ▶ 模擬核種Sr, Cs:処理残渣側に残留(但し,含有濃度低)。
- ▶ 海水成分:処理残渣側には,NaClが残留。

試料	処理残渣組成			処理残渣特性
	主要成分/EDS <sup>(*1)</sup> ※()内はwt%	微量成分/ICP, IC ※()内はwt%	化学形態 /XRD	
試験処理残渣 ·処理温度∶550℃	O(27.6), Fe(54.2), CI(8.3) Na(4.4), Mg(1.6), AI(0.7), Ca(0.5), S(0.3)	Sr(0.94) Cs(0.17)	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NaCl	・含水なし ・吸湿性なし(短期)
	*1:半定量分析結果			_

### 5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討(2)保管の評価 (処理残渣の特性:③炭酸塩スラリー)



【熱分解前】

項目	組成
構成成分	主成分:CaCO <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub>
模擬核種	Sr, Cs
添加物	海水成分(NaCl, MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub> )にNaOHにてpH調整し, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> を添加。

### 【熱分解後】

- > 下表に処理残渣の分析結果等を示す。
- ▶ 主要成分: CaCO<sub>3</sub>, MgO(Mg(OH)<sub>2</sub>から脱水)が残留。
- ➤ S成分: SO<sub>4</sub><sup>2</sup>·形態が増加。
- ▶ 模擬核種Sr, Cs:処理残渣側に残留(但し,含有濃度低)。
- ▶ 海水成分:処理残渣側には,NaClが残留。

試料	処理残渣組成			処理残渣特性
	主要成分/EDS <sup>(*1)</sup> ※()内はwt%	微量成分/ICP, IC ※()内はwt%	化学形態 /XRD	
試験処理残渣 ·処理温度∶550℃	O(28.4), Mg(20.5) Ca(19.8), Na (16.2), Cl(11.4), Al(0.4), S(0.4)	Sr(0.68) Cs(0.16)	CaCO <sub>3</sub> , MgO, NaCl	・含水なし ・吸湿性なし(短期)
	*1:半定量分析結果			
# 5-5. 処理残渣の保管·安定化の検討(2)保管の評価 (保管時の腐食影響)

試験後の処理残渣の分析,性状確認結果より,保管時の腐食影響について検討した結果,以 下に評価結果を示す。

### 【廃樹脂】

- ▶ 処理残渣中の成分に着目すると,硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)は,溶液中で腐食性が危惧される化 学種となるが,廃樹脂の熱分解後の処理残渣中では,Na,Mgなどで固定され硫酸塩と なっているため,腐食性は無いものと判断される。
- ▶ 熱分解後の処理残渣は、硫酸イオンや<sup>60</sup>Coを含むが、水分(湿分)を含まない固体である ため、非腐食性環境にあるから、容器内面側の腐食を考慮する必要が無いものといえる。
- ▶ 上記のような処理残渣の性状より、保管容器としては、長期間の保管を考慮した場合、炭素鋼製保管容器の適用も可能性として考えられる。

【鉄共沈スラリー、炭酸塩スラリー】

- 鉄共沈スラリーは、Sr:約1%、Cs:0.2%を含有するα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNaClを主体とする固体、炭酸塩スラリーは、Sr:約0.7%、Cs:約0.2%を含有するCaCO<sub>3</sub>、MgO、NaClを主体とする 固体で、いずれの化学種も腐食性は乏しいといえる。
- ▶ 但し、長期的には吸湿性を有する可能性があることから、保管時に湿潤環境に晒されることは避ける必要がある。

# 5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討(3)安定化の評価 (処理残渣の固型化特性 セメント固化)



▶ 廃樹脂の処理残渣(実規模試験機にて処理)の固型化試験(セメント固化)を実施 【①配合比検討】

- ▶ 処理残渣は実規模試験機にて550℃の水蒸気雰囲気処理により取得し、先行研究\*1を基に充填率を 30wt%で設定した。
- ▶ 3条件の水セメント比\*<sup>2</sup>に対して, 流動性・圧縮強度を確認し, 水/セメント=1.2が適切と評価。下記表の条件2にて圧縮強度及び浸出特性(p80, 81を参照)の評価を実施。

配合条件	処理残渣 <b>[wt</b> %]	水セメント比*2 (水/セメント)	流動性 ( <b>Φ40mm</b> の小型フロー試験)	評価結果
条件1	30.0	1.0	流動性少	
条件2	30.0	1.2	流動性あり	流動性が適正なため圧縮強度及び浸出特性評価実施へ
条件3	30.0	1.5	流動性過多	

## 【②圧縮強度(材齢28日)】

- ▶ 条件2(水/セメント=1.2)にて圧縮強度測定を実施。
- ▶ 本研究では処理残渣の取得量が限られていることにより、標準的な試験体(Φ50mm×100mm)で はなく、小型試験体(20mm×20mm×30mm)での確認とする。(先行研究<sup>(\*1)</sup>により、標準的な試 験体との整合性を確認済み)

圧縮強度 <b>[N/mm²]</b>	評価結果
<b>7.6</b>	評価基準『1.47N/mm <sup>2</sup> 以上』(先行研究 <sup>(*1)</sup> より)に対し,
(3検体:7.9, 8.1, 6.8の平均)	十分な裕度があり,問題なし



## 【評価】

処理残渣のセメント固化体で流動性・圧縮強度が十分であることより、処理残渣は従来の処分廃棄物と比べて特異な性状でないことを確認した。

\*1 先行研究:<u>https://irid.or.jp/wp-content/uploads/2021/12/2020010kotaihaikibuturev2.pdf</u> (『固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発:2020年度最終報告』 P147, 149, 159)

\*2 普通ポルトランドセメントを使用し、減水剤等の添加剤は不使用

# 5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討(3)安定化の評価 (処理残渣の固型化特性 参考:ガラス固化)







CCIM小型炉





廃樹脂スラリー処理の様子



- ✓ 廃樹脂(スラリー状),鉄共沈スラリー脱水体,炭酸塩スラリー脱水体対し,CCIM小型炉を用いて, ガラス固化し、ガラス固化体を作製した。
- ✓ 作製したガラス固化体については、浸出試験を実施し、対象廃棄物毎の模擬核種(Co, Cs, Sr)の 溶出について評価した。それら結果をセメント固化体と比較しての評価を実施。(測定結果はP76. P77に記載)

# 5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討(3)安定化の評価 (処理残渣の固型化特性 評価結果)



	固型化特性	評価
廃樹脂 処理残 渣	<ul> <li>【①配合比検討】</li> <li>▶ 処理残渣30wt%,水セメント比<sup>(*1)</sup>1.2にて流動性が十分であることを確認。</li> <li>【②圧縮強度(材齢28日)<sup>(*2)</sup>】</li> <li>▶ 6.8~8.1 [N/mm<sup>2</sup>](3検体実施,平均値7.6[N/mm<sup>2</sup>]) ※参考:ガラス(処理残渣酸化物換算20wt%):729N/mm<sup>2</sup></li> <li>▶ 先行研究<sup>(*3)</sup>による評価基準:1.47[N/mm<sup>2</sup>]より十分な裕度があり,問題なし。</li> </ul>	〇 流動性,圧縮強度より, 廃樹脂の処理 残渣の固化体は従来の処分廃棄物と 比して特異な性状でないことを確認し た。
樹脂系 吸着材 処理残 渣	<ul> <li>【①配合比検討】</li> <li>▶ 処理残渣30wt%,水セメント比<sup>(*1)</sup>1.0にて流動性が十分であることを確認。</li> <li>【②圧縮強度(材齢28日)<sup>(*2)</sup>】</li> <li>▶ 6.2~6.8 [N/mm<sup>2</sup>](3検体実施,平均値6.5[N/mm<sup>2</sup>])</li> <li>▶ 先行研究<sup>(*3)</sup>による評価基準:1.47[N/mm<sup>2</sup>]より十分な裕度があり,問題なし。</li> </ul>	〇 流動性,圧縮強度より,樹脂系吸着材 の処理残渣の固化体は従来の処分廃 棄物と比べて特異な性状でないことを 確認した。

\*1 普通ポルトランドセメントを使用し、減水剤等の添加剤は不使用。

\*2 本研究では処理残渣の取得量が限られていることより,標準的な試験体(Φ50mm×100mm)ではなく.小型試験体(20m×20mm×30mm)での確認とする (先行研究により,標準的な試験体との整合性を確認済み)。 先行研究:https://irid.or.jp/wp-content/uploads/2021/12/2020010kotaihaikibuturev2.pdf

\*3 (『固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発:2020年度最終報告』)

TH

# 5-5. 処理残渣の保管·安定化の検討(3)安定化の評価 (処理残渣の固型化特性 評価結果)



▶ 鉄共沈スラリー脱水体および炭酸塩スラリー脱水体の処理残渣で固型化試験(セメント固化) を実施。

	固型化特性	評価
鉄共沈 スラリー 脱水体	<ul> <li>【①配合比検討】</li> <li>▶ 処理残渣20wt%,水セメント比<sup>(*1)</sup>0.65にて流動性が十分であることを確認。</li> <li>【②圧縮強度(材齢28日)<sup>(*2)</sup>】</li> <li>▶ 23.0~23.9 [N/mm<sup>2</sup>](3検体平均値23.3[N/mm<sup>2</sup>]) ※参考:ガラス(残渣酸化物30wt%):729N/mm<sup>2</sup></li> <li>▶ 先行研究<sup>(*3)</sup>による評価基準:1.47[N/mm<sup>2</sup>]より十分な裕度があり,問題なし。</li> </ul>	〇 流動性,圧縮強度より,鉄共沈スラリー の処理残渣の固化体は従来の処分廃 棄物と比して特異な性状でないことを 確認した。
炭酸塩 スラリー 脱水体	<ul> <li>【①配合比検討】</li> <li>▶ 処理残渣30wt%,水セメント比<sup>(*1)</sup>1.2にて流動性が十分であることを確認。</li> <li>【②圧縮強度(材齢28日)<sup>(*2)</sup>】</li> <li>▶ 2.8~2.9 [N/mm<sup>2</sup>](3検体平均値2.8[N/mm<sup>2</sup>]) ※参考:ガラス(処理残渣酸化物換算20wt%):655N/mm<sup>2</sup></li> <li>▶ 先行研究<sup>(*3)</sup>による評価基準:1.47[N/mm<sup>2</sup>]より裕度があり,問題なし。</li> </ul>	〇 流動性,圧縮強度より,炭酸塩スラリー の処理残渣の固化体は従来の処分廃 棄物と比べて特異な性状でないことを 確認した。

- \*1 普通ポルトランドセメントを使用し,減水剤等の添加剤は不使用。
- \*2 本研究では標準的な試験体(Ф50mm×100mm)ででの確認とする(ボール型熱分解炉ではなく電気炉大気雰囲気にて残渣を作製)。
- \*3 先行研究:<u>https://irid.or.jp/wp-content/uploads/2021/12/2020010kotaihaikibuturev2.pdf</u> (『固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発:2020年度最終報告』)

# 5-5. 処理残渣の保管·安定化の検討(3)安定化の評価 (浸出特性の概要)

┏━━━━━ 恒温槽(90°C) ━━	サンプリング	試料	セメント固化体 ・廃樹脂 ・鉄共沈スラリー脱水体 ・炭酸塩スラリー脱水体	ガラス固化体 ・廃樹脂 ・鉄共沈スラリー脱水体 ・炭酸塩スラリー脱水体
		反応幾何表面積(S)	$4 \times 10^{-4} m^2$	$9.2 \times 10^{-4}  m^2$
P.P.容器	Ĭ	試験方法	静的溶解試験	
		反応溶液(V)	10 <sup>-3</sup> mol/L KCI溶液 400mL	
アプロジボ		反応溶液pH	pH10 (KOHにて調整)	
		反応温度	90°C	
セメントor ガラス試料			~5日間 サンプリング1日毎	
反応溶液		液相分析	模擬核種濃度 ・廃樹脂(Co) ・鉄共沈スラリー脱水体 ・炭酸塩スラリー脱水体	(Cs, Sr) (Cs, Sr)
		TONT		
試験イメージ		2.74		

50

廃樹脂セメント固化体試料

※研磨加工等にはエタノールを使用

60

70 80

廃樹脂ガラス固化体試料

90

# 5-5. 処理残渣の保管·安定化の検討(3)安定化の評価 (固化体の浸出特性①廃樹脂)

IHI

## 【廃樹脂】

- ▶ 固化体の組成を考慮し規格化溶解量NL(g/m<sup>2</sup>)及び規格化溶解速度NR(g/m<sup>2</sup>/t)にて評価した。
- ▶ 元素が固化体の組成比に従ってガラス表面から溶解する場合(調和的溶解), NL(NR)は全ての元素で同 一の値となる。

$$\begin{aligned} NR_{i} [g/m^{2}/d] &= \frac{\Delta NL_{i}}{\Delta t} = \frac{C_{i}}{\Delta t} \frac{1}{f_{i}} \frac{V}{S} \end{aligned} \qquad \begin{aligned} NL_{i}: 元素の規格化溶解量 [g/m^{2}]) \\ Dt. 各サンプリング時間 [day] \\ C_{i}: Dtでサンプリングした溶液中の元素濃度 [g/m^{3}] \\ f_{i}: 反応前ガラス試料中の元素重量分率 [-] \\ V: サンプリング溶液体積 [m^{3}] \\ S: 反応表面積 [m^{2}] \end{aligned}$$

- ▶ 固化体からのCo 溶解は、液中Co 濃度が5ppb以下となり、検出下限以下。そのため、セメント固化体の液サンプルのみppt オーダーまで再測定を実施。その結果、液中のCo 濃度は、80ppt 程度であり、規格化浸出量は0.13g/m<sup>2</sup> 程度と低い結果となった。ガラス固化体についても同程度もしくはそれより低い規格化浸出量になることが考えられる。
- ▶ セメント固化体からのCoの規格化浸出量は経過時間と共に減少しており,一度溶解したCoが析出した可能性も考えられる。



# 5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討(3)安定化の評価 (固化体の浸出特性②鉄共沈スラリー)

- ➤ Cs はSr より選択的に溶解する。
- ▶ セメント固化体も, Sr 及びCs の溶出率(溶解した元素の量/固化体中の元素の量)は, 先行研究(\*1)と同程度であった。

IHI

▶ さらに、ガラス固化体とセメント固化体を比較すると、ガラス固化体の方がセメント固化体より規格 化浸出量が低いことが確認された。



# 5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討(3)安定化の評価 (固化体の浸出特性③炭酸塩スラリー)

- ▶ ガラス固化体は調和的溶解。セメント固化体はCsがSrより選択的に溶解する。
- ▶ セメント固化体も, Sr 及びCs の溶出率(溶解した元素の量/固化体中の元素の量)は, 先行研究(\*1)と同程度であった。

IHI

▶ ガラス固化体とセメント固化体を比較すると、ガラス固化体の方がセメント固化体より規格化浸出量が低いことが確認された。



# 5-5. 処理残渣の保管・安定化の検討(4)まとめ

▶ 廃樹脂,鉄共沈スラリー脱水体および炭酸塩スラリー脱水体の処理残渣に対しセメント固化を 実施した後,浸出特性の評価を実施。

	浸出特性	まとめ	
廃樹脂	<ul> <li>【規格化浸出量】</li> <li>▶ 反応溶液中の模擬核種Co濃度測定結果は、反応 期間を通じて非常に低かった。</li> <li>▶ 時間経過で濃度が下がっていることから析出した可 能性も考えられる。</li> </ul>	固化体からのCo 溶解は, 液中Co 濃度が 80ppt 程度と低い結果となった。	
鉄共沈 スラリー 脱水体	<ul> <li>【規格化浸出量】</li> <li>&gt; 模擬核種Csの規格化溶解速度は5日間では大きく 変わらず、セメント固化体からの溶解が継続している と考えられた。</li> <li>&gt; 模擬核種SrlこついてはCsより規格化溶解量が1桁 程度低く、Csの方が選択的に溶解している可能性 が考えられる。</li> </ul>	Sr 及びCs の溶出率(溶解した元素の量 /固化体中の元素の量)は, 先行研究(*1) と同程度であった。	
炭酸塩 スラリー 脱水体	<ul> <li>【規格化浸出量】</li> <li>&gt; 模擬核種Csの規格化溶解速度は、5日間で徐々に 低くなっており、溶解量が少なくなっていると考えら れた。</li> <li>&gt; 模擬核種Srについては、Csの規格化溶解量の約 1/30程度であり、鉄共沈スラリー脱水体と同様にCs の方が選択的に溶解している可能性が考えられる。</li> </ul>	Sr 及びCs の溶出率(溶解した元素の量 /固化体中の元素の量)は, 先行研究(*1) と同程度であった。	

\*1: 先行研究:<u>https://irid.or.jp/wp-content/uploads/2021/12/2020010kotaihaikibuturev2.pdf</u> (『固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発:2020年度最終報告)

THI

## 5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得(1)目的

日的 > 実規模装置を用いて,減重率,模擬核種挙動を取得し,以下の項目について確認する。 運転条件は,「熱分解試験データの取得」等で設定する。

## 【確認項目】

◆中間処理の減容効果の確認【減重率・減容率】

◆中間処理時の廃ガスへの核種移行挙動の確認 【模擬核種挙動】

◆中間処理後の保管特性の確認 ⇒ 5-5項で実施

【含水率, 処理残渣組成, 処理残渣特性(吸湿性·潮解性等)】

◆プロセスデータの取得

【対象廃棄物】

·廃樹脂

·樹脂系吸着材

【試験パラメータ】

処理雰囲気(水蒸気),処理温度(加熱温度)

【試験装置】

ボール型熱分解炉

#### 【試験方法】

1. 処理性能, 核種挙動の評価等により, 処理可能な条件を検討。

2.1で設定の条件にて実運転を想定し,運転の安定性を評価。

## 5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得 (2)試験内容

▶ 実規模装置(ボール型熱分解炉)<sup>(\*1)</sup>にて模擬廃棄物(廃樹脂および樹脂系吸着材)の処理試験 を実施し,減重率,模擬核種挙動,プロセスデータ(各所温度およびガス成分等)等を評価する。

○ボール型熱分解炉



\*1 日本ガイシ(株)保有の試験装置を使用

IHI

# 5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得(3)装置運転条件 **IHI**

▶ 事前確認(処理可能な条件の調整含)に基づき,以下の運転条件で実規模試験を実施する。



No	項目	廃樹脂(模擬核種Co)設定	樹脂系吸着材(模擬核種Ru) 設定
1	スラリー	<ul> <li>含水率:85wt%</li> <li>供給速度:1.0dry-kg/h(乾燥基準重量)</li> <li>供給時間:1,3,5h</li> </ul>	・含水率∶85wt% ・供給速度∶0.75dry-kg/h (乾燥基準重量) ・供給時間∶1, 3, 5h
2	処理温度 (ヒーティング温度であり, 炉内ガス温度は別途測定)	<ul> <li> 炉:450, 500, 550℃</li> <li> フィルタ:450℃</li> </ul>	
3	過熱水蒸気流量	<ul> <li>炉:18kg/h</li> <li>フィルタ:6kg/h</li> </ul>	<ul> <li>炉:12kg/h</li> <li>フィルタ:9kg/h</li> </ul>
4	炉内圧	• -2∼-1kPa	

© IHI Corporation All Rights Reserved.

## 5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得 (4)運転チャート

- ▶ ボール型熱分解炉では処理残渣は炉およびフィルタの底部に蓄積していく。
- ▶ そのため実機では一定処理量ごとに水蒸気供給を止め、処理残渣を回収し、再度処理運転を 実施するバッチ運転方式を想定する。
- ▶ 実規模試験では各処理条件で1バッチのみ実施し,装置を停止とする。



※廃樹脂処理では炉内壁面への処理残渣付着が確認されたため、装置停止後に付着処理残渣の回収を実施した。

\*1:廃棄物供給終了後, 炉内に残留する廃棄物を処理しきるまで運転を継続する。NGK経験より十分に処理しきれる時間として本研究では一律1時間で設定。

THI

# 5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得 (5)試験条件

- ▶ 処理性能評価にて、妥当な処理温度を確認する。
- > その処理温度にて最大5時間の処理試験を実施し,運転安定性評価を実施する。

	処理性能評価	運転安定性評価
内容	各処理温度での処理能力およびDF性能を確認し, 妥当な処理温度を判断する。	処理性能評価で良好であった処理温度にて, 1,3,5時間処理時の処理能力およびプロセス データ等から安定して運転できることを確認する。
処理温度	450, 500, 550℃ (『熱分解試験』にて500℃で熱分解を確認のため, 500℃ 付近の処理性能を確認)	処理性能評価で妥当と判断した1条件
廃棄物 供給時間	3時間	1, 3, 5時間
評価項目	・減重率,減容率(各処理温度での比較) ・模擬核種挙動 (DF評価) (処理残渣組成・特性は「5-5項処理残渣の保管・安定化の検討」 の項にて評価)	・減重率, 減容率(各処理時間での比較) ・酸性ガス濃度 ・プロセスデータ

TH

# 5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得(6)評価内容

#### 評価内容

評価項目	内容
減重率(乾燥基準 <sup>(*1)</sup> )·減容率	処理前後の廃棄物の重量比より減重率を確認し、容積比より減容率を確認
模擬核種挙動 (DF評価)	廃ガス側へ移行した模擬核種を測定し、系統のDF性能を確認
酸性ガス濃度	処理運転時の廃ガス中の酸性ガス濃度を測定し、運転の安定性を確認
プロセスデータ	運転中データ(温度, 圧力, 流量)を確認し, 運転の安定性を確認



\*1:水分蒸発の減重量を含まない減重率

\*2:フィルタ後段は廃ガス中の水蒸気割合が高く,測定困難のため参考データとし,アフターバーナ後段での測定によりフィルタDFを評価する。

IHI



- ✓ いずれも赤色の処理残渣(クラッド成 分であるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の色)
- ✓ 廃樹脂処理により、炉内壁面に処理
   残渣付着が発生(後述)

\*1 水分蒸発を含まない減重率

\*2 廃樹脂に添加されているFe2O3,海水成分は処理残渣に残留するため,減重率の上限は76wt%となる。

項目	評価結果
減重率	✓ 550℃処理で樹脂成分 (Co, クラッド, 海水成分を除く)のほぼ全量が減重することを確認
減容率	✓ 減重率と同様の傾向であり、処理前試料と処理残渣のかさ比重の差異が小さいことを確認

## 5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得 (7)試験結果 ①廃樹脂 処理性能評価

## 【模擬核種挙動(Co)】

系統各所で廃ガス中のCoを測定し、DFを評価

◇550℃処理	評価対象	フィルタ以降		HEPA以降
	測定箇所	アフタバーナ出口 <sup>(*1)</sup>	冷却塔出口	HEPA出口
	DF測定結果	$1.4  imes 10^4  imes 2.4  imes 10^4$	$1.0  imes 10^4  accilon 2.9  imes 10^4$	(*2)
	DF評価	10 <sup>4</sup> J	以上	10 <sup>7</sup> 以上

◇450℃処理	評価対象	フィル・	HEPA以降	
	測定箇所	アフタバーナ出口 <sup>(*1)</sup>	冷却塔出口	HEPA出口
	DF測定結果	$4.4 \times 10^4 \sim 5.9 \times 10^4$	$3.7 \times 10^4 \sim 6.8 \times 10^4$	(*2)
	DF評価	10⁴以上		<b>10</b> 7以上

- \*1: フィルタ出口では水蒸気割合が高く,必要な測定精度が得られないことより,アフターバーナ出口以降での測定による評価とする。
- \*2: バックグラウンド測定(Coを含有しない樹脂処理)でもCoが検出されたことより,系統内にCoのコンタミがあり,廃樹脂ではDF10<sup>4</sup>オーダーの測定が限界であった。した がってHEPAによるDFは先行研究:<u>https://dccc-program.jp/wp-content/uploads/20240214 |Hl.pdf</u>(『固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発 CCIMによる ガラス固化技術 2021年度及び2022年度事業成果概要』)を参照し,系統全体で10<sup>7</sup>以上と評価した。

項目	評価結果
模擬核種挙動	<ul> <li>✓ ボール型熱分解炉とフィルタにより模擬核種Coに対して10<sup>4</sup>以上のDFが確認された。</li> <li>✓ 冷却塔出口でも、その上流のアフターバーナ出口と同等の10<sup>4</sup>オーダーのDFが確認されたことより、冷却塔での冷却水噴霧によるCoの凝縮はないものと考えられ、系統内でのCoの蓄積・濃縮は発生し得ないと判断する。</li> </ul>

5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得 (7)試験結果 ①廃樹脂 運転安定性評価

550℃処理を最大5時間実施し,運転の安定性を評価 ⇒ 1バッチ(~5h)運転では運転安定,異常値なし



酸性ガス濃度 樹脂の組成から考えて,測定結果は妥当である。  $\checkmark$ 

✓ 処理運転中の酸性ガス濃度 (SOx, NOx, HCI)は安定していることを確認。

プロセスデータ 各所温度と炉内圧・フィルタ差圧は設計値範囲内で処理運転できることを確認。

© IHI Corporation All Rights Reserved.

TH

## 5-6.実規模装置を用いた運転データ取得 (7)試験結果 ①廃樹脂 運転安定性評価(炉内付着に関して)



#### 【炉内付着】

- ▶ 廃樹脂処理後, 炉内に処理残渣の付着を確認した。
- ➢ NGKでは従来発生のない事象より、海水成分特有の事象と 推測。
- ▶ 但し、フィルタの目詰まり、ボール部の固着など、大きな問題はなく、処理運転は可能。

#### 【炉内付着量の推移】

- ▶ 累積処理量に対して炉内に付着した処理残渣を清掃回 収し、その処理量に対する炉内付着量を調査した。
- > 累積処理量5dry-kg以降は付着量の増加は少ない。
- ▶ 処理残渣付着による実運転への影響は今後の検討課 題とする。



© IHI Corporation All Rights Reserved.

## 5-6.実規模装置を用いた運転データ取得 (7)試験結果 ②樹脂系吸着材 処理性能評価

▶ 減重率・減容率および模擬核種Rulc対するDF(p94参照)より、550℃が処理温度として 妥当と評価した。このため、運転安定性確認は550℃で実施することとした。

#### 【減重率(乾燥基準<sup>(\*1)</sup>)·減容率】



\*1:水分蒸発を含まない減重率

項目	評価結果
減重率	✓ 550℃処理で樹脂成分 (ごく少量のRu添加以外)がほぼ全量減重することを確認。
減容率	✓ 減重率と同様の傾向であり,処理前試料と処理残渣のかさ比重の差異が小さいことを確認。

処理残渣外観:例550℃処理

IHI

## 5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得 (7)試験結果 ②樹脂系吸着材 処理性能評価

#### 【模擬核種挙動(Ru)】

系統各所で廃ガス中のRuを測定し, DFを評価

◇550℃処理	評価対象	フィル	HEPA以降	
	測定箇所	アフタバーナ出口 <sup>(*1)</sup>	冷却塔出口	HEPA出口
	DF測定結果	$2.3  imes 10^4  acceleftarrow 6.1  imes 10^4$	$1.2 \times 10^{4}$	(*2)
	DF評価	104以上		<b>10</b> 7以上

◇450℃処理	評価対象	フィル・	<b>HEPA</b> 以降	
	測定箇所	アフタバーナ出口 <sup>(*1)</sup>	冷却塔出口	HEPA出口
	DF測定結果	$3.7  imes 10^{5}$	$2.6  imes 10^4  arrow 2.7  imes 10^4$	(*2)
	DF評価	104以上		10 <sup>7</sup> 以上

- \*1:フィルタ出口では水蒸気割合が高く、必要な測定精度が得られないことより、アフターバーナ出口以降での測定による評価とする。
- \*2: 廃樹脂(Co)同様に, バックグラウンド測定(Ruを含有しない樹脂処理)でもRuが検出されたことより, 系統内にRuのコンタミがあり, 樹脂系吸着材ではDF10<sup>4</sup>オーダー の測定が限界であった。したがってHEPAによるDFは先行研究:<u>https://dccc-program.jp/wp-content/uploads/20240214 |Hl.pdf</u>(『固体廃棄物の処理・処分に 関する研究開発 CCIMによるガラス固化技術 2021年度及び2022年度事業成果概要』)を参照し, 系統全体で10<sup>7</sup>以上と評価した。

項目	評価結果
模擬核種挙動	<ul> <li>✓ 熱分解試験では550℃処理によってRuの一部が廃ガスへ移行したことが推測されたが、実規模試験では 450℃と同等のDFを確認より、フィルタで捕集ができている。</li> <li>✓ 冷却塔出口でも、その上流のアフターバーナ出口と同等の10<sup>4</sup>オーダーのDFが確認されたことより、冷却塔で の冷却水噴霧によるRuの凝縮はないものと考えられ、系統内でのRuの蓄積・濃縮は発生し得ないと判断する。</li> </ul>

# 5-6. 実規模装置を用いた運転データ取得 (8)まとめ

▶ 廃樹脂および樹脂系吸着材でボール型熱分解炉での処理適用性があることを確認。

廃棄物	·····································	システム検討
廃樹脂	<ul> <li>【減重率】</li> <li>550°C処理時,減重率(乾燥基準(*1))は76.6wt%。</li> <li>組成(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および海水成分は残留)から考えられる減重率上限76wt%と同等であること より、十分に処理できていると判断する。</li> <li>【模擬核種挙動】</li> <li>炉、フィルタにより模擬核種Colc対してDF10<sup>4</sup>以上を確認した。</li> <li>【運転安定性】</li> <li>処理中の酸性ガス(SOx, NOx, HCI)の発生量は安定していることを確認した。</li> <li>各所温度と炉内圧・フィルタ差圧は設計値範囲内で処理運転できることを確認した。</li> <li>【炉内壁面への処理残渣付着】</li> <li>廃樹脂処理後,炉内壁面に処理残渣付着を確認した(海水成分の入っていない樹脂では 発生しない事象)。</li> <li>本研究の試験ではフィルタ目詰まりなど大きな問題はなく,処理運転は可能であった。実運</li> </ul>	○実施する ボール型熱分解炉での 処理適用性あり
	転への影響は今後の検討課題とする。	
樹脂系 吸着材	<ul> <li>【減重率】</li> <li>▶ 550°C処理時,減重率(乾燥基準<sup>(*1)</sup>)は99wt%以上。</li> <li>▶ 組成から考えられる減重率上限と同等であることより,十分に処理できていると判断する。</li> <li>【模擬核種挙動】</li> <li>▶ 炉,フィルタにより模擬核種Rulc対してDF10<sup>4</sup>以上を確認した。</li> </ul>	○実施する ボール型熱分解炉での 処理適用性あり
	<ul> <li>【運転安定性】</li> <li>▶ 処理中の酸性ガス(SOx, NOx)の発生量は安定していることを確認した。</li> <li>▶ 各所温度と炉内圧・フィルタ差圧は設計値範囲内で処理運転できることを確認した。</li> </ul>	

TH

## 5-7.システム検討(1)概要

#### 【概略】

▶対象廃棄物を処理する装置に関して機器構成,プロセスフロー等を検討する。
▶廃棄物,処理残渣等の線量評価,遮へい計算を行い,遠隔保守対象機器の抽出を行う。



本研究での成果およびNGKの実績に基づき,ボール型熱分解炉のシステム検討を行う。

【主な実施内容<sup>(\*1)</sup>】

・機器構成の検討

・プロセスフローおよびマテリアルバランスの検討

・機器容量の検討

・機器外形の検討

・遮へい計算および遠隔保守対象機器の抽出

\*1:本資料では機器構成の検討,プロセスフローの検討,機器容量の検討に関する成果を掲載した。

\*2:実規模試験により廃樹脂同様の処理条件・傾向を確認したため、本研究では廃樹脂に対するシステム検討のみを実施し、樹脂系吸着材での検討は 省略とした。

#### 96

【対象廃棄物】

·廃樹脂

·樹脂系吸着材<sup>(\*2)</sup>

## 5-7. システム検討 (2)処理条件の設定



処理負荷の大きい条件として、水切り3dry-kg/hを処理可能なシステムを検討

【ボール型熱分解炉 年間処理時間の検討】

▶ 年間稼働日数

起動・停止, 定検等を考慮し, 200日/年 処理運転可能とする (土日祝および長期休暇+定検2ケ月程度停止として)

▶ 一日の処理運転サイクル

1サイクル(8h):処理運転(廃棄物供給 5h+残燃1h)⇒処理残渣回収・フィルタ逆洗および再昇温, プロセス状態調 整(2h)

⇒1日に3サイクル実施し, 15h/日 処理可能

▶ 年間処理時間

15h/日×200日/年=3000h/年

【年間の処理量】

- ▶ ボール型熱分解炉のサイズは本研究で用いた実規模装置と同じとしてシステム検討を実施する。(\*1)
- ▶ 以下より、スラリー状態の処理では3dry-t/年、水切り状態の処理では9dry-t/年の処理量とする。 (熱分解炉1基の場合)。
- ▶ より処理負荷の大きい条件である水切り状態(3dry-kg/h)にて熱分解炉システムを検討。

廃樹脂 供給形態	含水率	処理量 [dry-kg/h]	処理量 [dry-t/年]
スラリー状態	90%	1(試験で確認済)	3dry-t/年
水切り状態	65%程度	3 <sup>(*2)</sup> (試験は未実施)	9dry-t/年

\*1: ボール型熱分解炉の構造上, サイズを変更すると処理挙動が悪化する可能性がある。また, 高線量メンテナンスの都合も考慮して炉のサイズ変更 (容量アップ)は行わない。さらに処理能力が必要な場合は実機設計時に複数系統化等を検討するものとする。

\*2: 廃樹脂では未実施の処理条件であるが, NGKにて類似樹脂で処理可能を確認済みのため設定。

## 5-7. システム検討 (3)機器構成の検討

IHI

本研究で取得したデータおよびNGK実績に基づき,以下の機器構成を検討



機器	機能
熱分解炉	廃棄物の熱分解および処理残渣の回収
フィルタ	飛灰の捕集,系統DFの確保および処理残渣の回収
アフターバーナ	800℃以上の加熱により,有機ガスを完全燃焼(ダイオキシンの発生抑制)
冷却塔	廃ガスの急冷によるダイオキシンの発生抑制およびHEPA耐熱温度以下まで廃ガスを冷却
HEPA	系統DFの確保
スクラバ	酸性ガス成分(SOx)の吸収
凝縮器	廃ガス中水分の捕集による系統の腐食防止
ブロワ	系統内負圧保持

## 5-7.システム検討 (4)プロセスフローの検討

機器容量検討のために各機器の温度,流量を概略で算出



#### ボール型熱分解炉 フィルタ アフターバーナ 冷却塔 廃樹脂(乾燥重量) 廃樹脂(水分量) 水蒸気 空気 水蒸気 空気 LPG 空気 温度 [℃] 30 550 30 450 30 30 30 30 5.6 10~30 流量 [kg/h] 3 6 \_\_\_\_ \_ 流量 [Nm<sup>3</sup>/h] $\sim 10$ 80 0.7 23 \_\_\_\_ \_\_\_\_ \_\_\_\_ 流量 [m<sup>3</sup>/h] 89 0.8 25

【廃ガス】

	1	2	3	4	5	6	Ø	8	9
温度 [℃]	550	450	850	230	220	50	25	80	30
流量 [Nm <sup>3</sup> /h]	38	46	126	198	198	120	111	181	936
流量 [m <sup>3</sup> /h]	117	129	563	399	394	161	142	234	843

#### 【処理残渣·廃液】

	10	1)	12
	処理残渣	廃液	廃液
温度 [℃]	30	51	25
流量 [kg/h]	0.8	63	7

水

30

40

\_\_\_\_

© IHI Corporation All Rights Reserved.

IHI

# 5-7.システム検討(5)機器容量の検討



### プロセスフロー等より機器の容量を設定

機器	容量	考え方
ボール型 熱分解炉	3dry-kg/h	<ul> <li>実規模装置<sup>(*1)</sup>にて処理可能を確認のため、同形状とする。</li> </ul>
フィルタ	60Nm <sup>3</sup> /h	• 廃ガス流量より必要なフィルタ本数を設定し、それに応じた缶体サイズを設定する。
アフター バーナ	190Nm³/h	<ul> <li>・ダイオキシン類対策特別措置法の規定に準拠し,廃ガスが850℃で2秒以上滞留する容量として設定する。</li> </ul>
冷却塔	300Nm <sup>3</sup> /h	• 廃ガスがHEPAの耐熱温度以下となる容量とする。
HEPA	300Nm <sup>3</sup> /h	• 廃ガス流量に応じたHEPAフィルタエレメント1段を設置可能な缶体とする。
スクラバ	300Nm <sup>3</sup> /h	<ul> <li>実規模試験結果より, 廃ガス中のSOx発生量: 0.23Nm<sup>3</sup>/h程度想定</li> <li>規制値: 0.03Nm<sup>3</sup>/h程度想定</li> <li>規制値に加え, 系統腐食の観点も加味し, SOx濃度が1/100以下(0.002Nm<sup>3</sup>/h)程度となる容量として設定する。</li> </ul>
凝縮器	160Nm <sup>3</sup> /h	• 系統の腐食を防ぐために廃ガスの水分が十分に凝縮する容量として設定する。
ブロワ	220Nm <sup>3</sup> /h	• 廃ガス流量より設定する。

\*1 日本ガイシ(株)保有の試験装置

6.まとめ



▶ 福島第一原子力発電府	所の放射性固体廃棄物に対する中間処理技術の適用に向けた検討を実施した。
項目	得られた成果
対象廃棄物の調査,候補選定	▶ 中間処理が有効と考えられ、かつ、熱分解処理技術にて効果が期待できる廃棄物候補を選定し、組成設定、試験に向けた模擬廃棄物の調整を実施した。
中間処理技術の調査, 選定	▶ 中間処理の要求機能に対する評価を実施し、水処理二次廃棄物の中間処理技術として、熱分解技術の適用性が高いものと評価した。
熱分析データの取得	▶ 樹脂系,スラリー系,フェロシアン含有,活性炭系の廃棄物に対して,水蒸気および還元雰囲気下における反応温度等の熱分析データを取得し,各廃棄物の分解温度,減重率を確認するとともに,熱分解中の発生ガス,生成した処理残渣の特性について確認を行い,熱分解技術の適用性について検討した。
熱分解試験データの取得	▶ <u>廃樹脂および樹脂系吸着材は水蒸気雰囲気下での熱分解効果が確認されたため,実規模 試験の対象廃棄物とした。</u>
処理残渣の保管・安定化の検討	▶ 廃樹脂,鉄共沈スラリー,炭酸塩スラリーの熱分解後の処理残渣に対して保管時の腐食性の評価を実施し,含有する成分形態から容器内面側の腐食を考慮する必要は低いものと評価した。但し,スラリー系については,湿潤環境に晒されることは避ける必要があるものと考えられた。
	廃樹脂,樹脂系吸着材,鉄共沈スラリー,炭酸塩スラリーの熱分解後の処理残渣に対して, セメント固化試験を実施し,固化体の評価として流動性,圧縮強度を評価し,処理残渣は, 前処理なしに廃棄体化可能であり,従来の処分廃棄体と比べて特異な性状でないことを確 認した。
実規模装置を用いた運転データ 取得	<u>廃樹脂および樹脂系吸着材に対して実規模試験を実施し、熱分解処理技術の適用性があることを確認</u> した。本結果を基に熱分解処理技術のシステム検討を実施した。
システム検討	廃樹脂を対象とした熱分解システムの検討により、廃樹脂の含有核種および処理時の性状 から機器構成および機器容量の検討、遠隔保守が必要な機器の抽出を実施した。

6. まとめ



対象廃棄物	3)熱分析データの取得	4)熱分解試験 データの取得	5)処理残渣の 安定化の検討	6)実規模装置を用いた運 転データ取得	評価
①廃樹脂 (運転廃棄物)	減重率:〇 反応温度:500℃程度で樹脂系 成分を分解	含水率:〇 減重率:〇 核種挙動:〇	セメント固化: 〇 ガラス固化:済	減重率:O, 核種挙動:O 含水率:O, 処理残渣特性:済 プロセスデータ:済	<u>熱分解の適用性大</u> 処理残渣の廃棄体化も可能
②樹脂系吸着 材	減重率:〇 反応温度:500℃程度で樹脂系 成分を分解	含水率:〇 減重率:〇 核種挙動:〇	セメント固化: 〇 ガラス固化:一	減重率:O, 核種挙動:O 含水率:O, 処理残渣特性:済 プロセスデータ:済	<u>熱分解の適用性大</u> 処理残渣の廃棄体化も可能
③キレート樹脂	減重率:〇 反応温度:500℃程度で樹脂系 成分を分解	—	—	—	②同様, <u>熱分解の適用性大</u> 処理残渣の廃棄体化も可能 の見込み
④ 鉄 共 沈 スラ リー	減重率:× 反応温度:500℃程度でOH基を 分解	含水率:〇 減重率:× 核種挙動:〇	セメント固化: 〇 ガラス固化:済	_	脱水およびOH基等の分解は 可能。但し,減重率が低い ⇒より高温での処理が有効な 可能性あり
⑤炭酸塩スラ リー	減重率:× 反応温度:OH基の分解には 750℃程度	含水率:〇 減重率:× 核種挙動:〇	セメント固化: 〇 ガラス固化:済	—	脱水可能であるが、OH基等 の分解には更なる高温が必要。 減重率が低い⇒より高温での 処理が有効な可能性あり
⑥除染装置 スラッジ	減重率:× 反応温度:500℃程度でシアン 分解の可能性あり(300℃まではシ アンの分解なし)	—	—	_	主要成分が硫酸バリウムのた め,減重率は低いが,水蒸気 雰囲気でシアンを分解できる 可能性あり
⑦フェロシアン 化合物	減重率:× 反応温度:シアンの分解が 500℃より高温で生じた可能性あり (300℃まではシアンの分解なし)	—	—	_	水蒸気雰囲気で <u>シアンを分解</u> <u>できる可能性はあるが、500℃</u> <u>では、一部残留の可能性あり</u>
⑧活性炭/ Ag添着活性炭	減重率:× 反応温度:500℃程度ではC成 分の大幅な分解なし	含水率:〇 減重率:× 核種挙動:×	—	—	脱水可能であるが、 C成分の 分解には800℃程度が必要。

(〇:熱分解技術適用による効果あり、×:効果なし、済:データ取得済み、一:今回実施なし)

