JAERI-M
87-101

液中燃焼法による廃溶媒処理試験

1987年7月

内山　軍蔵・天川　正幸・桑山　公一*
前田　　充

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは，日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは，日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて，お申しこしください。なお，このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行　日本原子力研究所
印　　刷　㈱高野高速印刷

液中燃焼法による廃溶媒処理試験

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部
内山　軍蔵・天川　正幸・桑山　公一*・前田　　充

（１９８７年6月２２日受理）

液中燃焼法の再処理廃溶媒処理への適用性を確認するため，工学試験装置（処理能力；６７０,０００kJ／ｈｒ）を用いて燃焼試験を実施した。廃溶媒の模擬試料として，ＴＢＰとｎ－ドデカン混合物（ＴＢＰ濃度；３０－１００％）を用いた。模擬廃溶媒はＴＢＰ濃度にかかわらず温度１３００－１５００℃，空気比1.2－1.4の処理条件下で，自己燃焼し，しかも完全燃焼することを明らかにした。なお，燃焼時にミストがかなり発生すること，非揮発性放射性物質の模擬物質として添加したジルコニウムは，ほぼ全量，燃焼炉回収缶液に捕集・濃縮され得ることを確認した。

本研究は，電源開発促進対策特別会計法に基づく科学技術庁からの委託研究によってなされた。

東海研究所：茨城県那珂郡東海村白方字白根２－４
＊　日鉄化工機（株）

Treatment test of spent solvents by submerged combustion process

Gunzo UCHIYAMA, Masayuki AMAKAWA, Koichi KUWAYAMA*
and Mitsuru MAEDA

Department of Nuclear Fuels and Materials Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 22, 1987)

Tests with the pilot scale combustor (combustion capacity; 670,000 KJ/hr) were conducted to investigate the applicability of submerged combustion process to the treatment of spent solvents generated from fuel reprocessing facility.

Simulated spent solvents of TBP and n-dodecane mixture (TBP vol%; 30 - 100) were tested. It was shown that they were completely combusted without any auxiliary fuel under the conditions of temperature; 1300 - 1500 °C, air ratio; 1.2 - 1.4 regardless of the given TBP concentration. It was found that significant amount of mist was generated with the combustion and that inactive zirconium which was added as a simulant of non-volatile radionuclides to simulated spent solvents, was effectively collected and was concentrated in the quench tank.

Keywords: Submerged Combustion, Incineration, Spent Solvent, Fuel Reprocessing, TBP, n-Dodecane, Radionuclide, TRU

This work was performed under contract with STA.

* Division of Research & Development, Nittetu Chemical Engineering LTD.

目　　次

1. 序　論 …… 1
2. 試験方法 …… 1
2.1 試　料 …… 1
2.2 試験装置 …… 2
2.3 試験条件 …… 3
2.4 試験手順 …… 3
2.5 分析 …… 3
3. 結果と考察 …… 9
3.1 燃焼安定性 …… 9
3.2 燃焼率 …… 9
3.3 リンの挙動 …… 10
3.4 非放射性ジルコニウムの挙動 …… 10
4. 結　論 …… 16
謝　辞 …… 16
参考文献 …… 17

Contents

1. Preface 1
2. Experiment 1
2.1 Reagents 1
2.2 Equipment 2
2.3 Experimental conditions 3
2.4 Experimental procedures 3
2.5 Analytical procedures 3
3. Results and discussion 9
3.1 Combustion stability 9
3.2 Combustion ratio 9
3.3 Behavior of phosphorus 10
3.4 Behavior of inactive zirconium 10
4. Conclusions 16
Acknowledgements 16
References 17

1. 序　　論

再処理工場から発生する抽出性能が劣化した廃溶媒はＴＲＵ核種を含む有機物であり，固化体廃棄物の減容，長期安定性の観点から適切な処理技術の確立が必要である。

著者らは，減圧蒸留法による溶媒回収を行った際に発生する蒸留残渣について，これを分解・無機化することにより，その廃棄物容積の大幅な低減と処分固化体の長期安定性の向上に継がる新しい廃溶媒処理技術の開発を行っている。

各種の再処理廃棄物の中でも，廃溶媒はその化学的性質のために，ハルや高レベル廃棄物と同様，他の廃棄物に比べるとその処理技術の開発は遅れて開始されており，諸外国において，種々の提案や技術開発[(1),(2),(3),(4),(5),(6)]がなされているものの，未だ確立されていない。

我が国においては，動力炉・核燃料開発事業団[(7)]において，リン酸錯化合物法による廃溶媒からの希釈剤ｎ－ドデカン（以下 ｎＤＤと略記）の分離回収および廃棄リン酸トリブチル（以下ＴＢＰと略記）のプラスチック固化を主体とするパイロット試験がなされている。また，科学技術庁において，薄膜式減圧蒸留法を主体とする溶媒回収または劣化溶媒分離の技術開発が進められている。

しかし，前者のプラスチック固化技術では，$\beta-\gamma$およびα核種を混在させた比較的容量の大きい（約２m^3固化体／m^3 －ＴＢＰ）有機固化体廃棄物の発生を伴うものと推定される。また，後者の技術では，廃溶媒中の超ウラン核種（以下ＴＲＵ核種と略記）などの放射性核種が濃縮されると思われる蒸留残渣に対する処理法の検討が残されている。今後，燃料の高燃焼度化などにより，廃溶媒発生量は増大し，また，含まれるＴＲＵ核種量も増加するものと予想される。従って，このような有機廃液を分解・無機化する技術の開発は，単に廃棄物の減容・安定化に留まらず，分解廃液からのＴＲＵ核種分離などにより，廃棄物管理上，負担の大きいＴＲＵ廃棄物の低減にも継がるものと期待される。

廃溶媒を分解・無機化する方法は，燃焼法[(1)]，熱分解法[(3)]，酸化分解法[(4),(5),(6)]など原理的には各種の方法が考えられる。しかし，副生するリン酸による腐食など工程装置上の問題や廃液からのＴＲＵ核種の分離性などプロセス化学上の条件を考慮すると，燃焼法の中では，液中燃焼法[(8)]の廃溶媒処理への適用性が大きいと考えられる。

そこで，液中燃焼法について，廃溶媒処理への適用性を確認することを目的に，燃焼試験を実施した。主な試験項目は，難燃性のＴＢＰを主成分とする廃溶媒の燃焼性（燃焼条件，自己燃焼性），含有するリンの燃焼挙動，および模擬放射性物質（ジルコニウム）のオフガス移行挙動などである。以下に試験の結果について報告する。

2. 試　験　方　法

2.1　試　料

再処理工場から使用済となって発生する廃溶媒には，ＴＢＰやｎＤＤの放射線損傷あるいは化学損傷の結果生成する分解生成物が含まれる。しかし，その量はわずかであり，廃溶媒は，ＴＢＰ ３０％，

1. 序　　論

再処理工場から発生する抽出性能が劣化した廃溶媒はＴＲＵ核種を含む有機物であり，固化体廃棄物の減容，長期安定性の観点から適切な処理技術の確立が必要である。

著者らは，減圧蒸留法による溶媒回収を行った際に発生する蒸留残渣について，これを分解・無機化することにより，その廃棄物容積の大幅な低減と処分固化体の長期安定性の向上に継がる新しい廃溶媒処理技術の開発を行っている。

各種の再処理廃棄物の中でも，廃溶媒はその化学的性質のために，ハルや高レベル廃棄物と同様，他の廃棄物に比べるとその処理技術の開発は遅れて開始されており，諸外国において，種々の提案や技術開発[(1),(2),(3),(4),(5),(6)]がなされているものの，未だ確立されていない。

我が国においては，動力炉・核燃料開発事業団[(7)]において，リン酸錯化合物法による廃溶媒からの希釈剤ｎ－ドデカン（以下 ｎＤＤと略記）の分離回収および廃棄リン酸トリブチル（以下 ＴＢＰと略記）のプラスチック固化を主体とするパイロット試験がなされている。また，科学技術庁において，薄膜式減圧蒸留法を主体とする溶媒回収または劣化溶媒分離の技術開発が進められている。

しかし，前者のプラスチック固化技術では，$\beta-\gamma$およびα核種を混在させた比較的容量の大きい（約２m^3固化体／m^3 － ＴＢＰ）有機固化体廃棄物の発生を伴うものと推定される。また，後者の技術では，廃溶媒中の超ウラン核種（以下 ＴＲＵ核種と略記）などの放射性核種が濃縮されると思われる蒸留残渣に対する処理法の検討が残されている。今後，燃料の高燃焼度化などにより，廃溶媒発生量は増大し，また，含まれるＴＲＵ核種量も増加するものと予想される。従って，このような有機廃液を分解・無機化する技術の開発は，単に廃棄物の減容・安定化に留まらず，分解廃液からのＴＲＵ核種分離などにより，廃棄物管理上，負担の大きいＴＲＵ廃棄物の低減にも継がるものと期待される。

廃溶媒を分解・無機化する方法は，燃焼法[(1)]，熱分解法[(3)]，酸化分解法[(4),(5),(6)]など原理的には各種の方法が考えられる。しかし，副生するリン酸による腐食など工程装置上の問題や廃液からの ＴＲＵ核種の分離性などプロセス化学上の条件を考慮すると，燃焼法の中では，液中燃焼法[(8)]の廃溶媒処理への適用性が大きいと考えられる。

そこで，液中燃焼法について，廃溶媒処理への適用性を確認することを目的に，燃焼試験を実施した。主な試験項目は，難燃性の ＴＢＰを主成分とする廃溶媒の燃焼性（燃焼条件，自己燃焼性），含有するリンの燃焼挙動，および模擬放射性物質（ジルコニウム）のオフガス移行挙動などである。以下に試験の結果について報告する。

2. 試 験 方 法

2.1　試　料

再処理工場から使用済となって発生する廃溶媒には，ＴＢＰやｎＤＤの放射線損傷あるいは化学損傷の結果生成する分解生成物が含まれる。しかし，その量はわずかであり，廃溶媒は，ＴＢＰ ３０％，

nDD70%の混合有機溶媒とみなせる。一方，廃溶媒から健全なTBPやnDDを分離回収する目的で減圧蒸留して得られる蒸留残渣廃溶媒はTBPが大部分であり，nDDとこれらの分解生成物（DBP，MBPなど）が微量含まれる程度である[9]。そこで，本試験では，模擬廃溶媒として，TBP100%試料，TBP30%－nDD70%の混合試料を用いた。TBP（大八化学工業所（株），試薬特級）及びnDD（日本鉱業（株），試薬特級）は購入試薬をそのまま使用した。模擬廃溶媒の物理的・化学的な性質をTable 1に示す。一般産業廃棄物の処理時に補助燃料として使用されるnDDの発熱量に比較して，TBPはその70%弱であり，自己燃焼性を確認する必要がある。

廃溶媒には，プルトニウムなどのTRU核種をはじめ，ルテニウムなどの放射性核種がかなり含まれる。たとえば，廃溶媒1 m^3 当たり，プルトニウムは0.05－5g，ルテニウムは1.45×10^{10}－2.53×10^{10} Bq[11]と報告されている。そこで，本試験では，非揮発性放射性核種の燃焼時の挙動を調べる目的で，非放射性のジルコニウムを模擬物質として用いた。オキシ硝酸ジルコニウム（$ZrO(NO_3)_2\cdot2H_2O$，関東化学（株），試薬特級）を蒸留水に溶かした（Zr濃度：12.4 wt%）後，TBPとともに焼却炉に供給し，ジルコニウムのオフガス移行挙動を測定した。供給したTBPと水溶液の混合液中のジルコニウム濃度は0.50g／ℓであり，実廃溶媒中のプルトニウム濃度に比べ2けた以上高くなっている。

2.2 試験装置

試験に用いた竪型液中燃焼試験装置（日鉄化工機（株）所有）のフローシートをFig. 1に示す。試験装置の全景及び竪型液中燃焼炉の写真をPhoto. 1，2にそれぞれ示す。また，装置の主な仕様をTable 2に示す。

液中燃焼法は，一般産業有機廃液の処理技術として実用化されている方法であり，高温燃焼を原理としている。模擬廃溶媒は焼却炉の上部に設けた噴霧ノズルから微粒化され，補助バーナーの火炎の端部に噴出される。有機物は焼却炉内で燃焼・熱分解される。燃焼ガスは焼却炉下部の回収缶内のダウンカマーチューブを通って液中に噴出される。燃焼ガスは，回収缶内で液温とほぼ同一温度まで冷却され，発生する水蒸気とともに炉外へ排出される。

ここで，本試験に用いた液中燃焼装置の特徴を示すと次のようにまとめられる。

① 低発熱量の廃液でも完全燃焼することが可能。
② 空気率の広い範囲で処理が可能。
③ きわめて高い熱効率が得られる。
④ 伝熱面のスケールトラブルがない。
⑤ 腐食性の強い廃液に対して有利。
⑥ 材質の選定が比較的容易。
⑦ オフガス温度が非常に低いため，処理が容易。
⑧ 廃液中の有用金属の濃縮・分離が可能。

プルトニウムなどのTRU核種を含有し，また，発熱量が比較的小さいTBPを主な成分とする廃溶媒の処理に対しては，①，⑤，⑧などの特徴が特に評価された。

2.3 試験条件

試験条件の概略をTable 3に示す。試験パラメーターとして，2.2項に述べた模擬廃溶媒のTBP濃度の他に，空気比εを選び，模擬廃溶媒の燃焼性を調べた。空気比εは燃焼挙動にもっとも影響するパラメーターで，次式で定義される値である。

$$空気比\ \varepsilon = \frac{実供給空気量\quad A\ (Nm^3/hr)}{理論空気量\quad A_0\ (Nm^3/hr)}$$

各試験条件における理論空気量A_0および理論燃焼オフガス組成（Dry Base）をあらかじめ計算で求め，試験中の運転管理を行った。

Table 2に示す模擬廃溶媒の供給量は，最大処理能力の70%に相当する460,000 kJ／hrになるように設定したものである。試験は，各試験条件につき1－3時間の範囲で模擬廃溶媒を燃焼し，その燃焼率を測定した。

2.4 試験手順

以下に本試験の手順を示す。

試験は，まず，補助燃料のLPGを空気燃焼し，焼却炉内温度を有機物が自己燃焼可能な1400－1500℃に昇温する。昇温後，模擬廃溶媒を，目標とする供給量の半分程度から徐々に供給を開始する。さらに供給量を増やし，燃焼状態を監視しながら，LPGの供給量を減少させ，模擬廃溶媒の単独燃焼に切替えた。温度低下による消炎など不安定な燃焼状態が発生した場合には，LPGの添加により調整した。また，前述したように，空気比の設定は，オフガス酸素濃度を監視しながら行った。

試験は，模擬廃溶媒が所定の条件下で，1－3時間程度安定に燃焼することを確認した後，模擬廃溶媒の供給を停止し，試験を終了させた。

なお，水蒸気を含んだ燃焼ガスはコンデンサーで冷却し，凝縮水を回収缶液として循環使用した。

2.5 分 析

分析は，回収缶液，コンデンサー凝縮液およびオフガスについて主に行った。各分析項目と分析方法をTable 4に示す。回収缶液中の全有機炭素濃度（TOC）およびオフガス中の二酸化炭素（CO_2），一酸化炭素（CO），ブタンなどの炭化水素系ガス（HC）は模擬廃溶媒の燃焼性を表わす分析項目である。分析試料のサンプリングは，回収缶液およびコンデンサー凝縮液については20－40分毎に0.5－1.0ℓ採取して行った。オフガス成分は，Fig. 2に示す前処理を行って防害成分（リン，CO_2，水分）を除去した後，インライン的に分析した。また，コンデンサー以降に移行するリンおよびジルコニウム量を分析するため，Fig. 3に示す方法でオフガス成分を蒸留水に吸収させた。

Table 1　模擬廃溶媒の物理的・化学的性質

	分子量[12] (−)	粘度 (21℃) (Pa・s)	比重 (−)	発熱量 (KJ／kg)	リン含有率 (wt%)	理論空気量 A_0 (Nm³／kg)
TBP	266.3	0.00375	0.981 (21℃)	30,820	11.6	7.2
nDD	170.3	0.00160	0.750 (21℃)	47,270	0	11.6
30% TBP −70%nDD	—	—	0.805 (18℃)	42,290	3.5	10.3

Table 2　液中燃焼試験装置の概略仕様

装置構成	仕様	
①焼却炉	・処理能力 （100%TBP換算）	670,000 KJ／hr （　22ℓ／hr）
	・寸法 （キャスター内張）	内径　高さ 180mm,　500mm
	・バーナー形式	二流体噴霧式 噴霧液滴径　1～100μm
	・材質	SUS 304
②液膜冷却缶	・冷却方式	流下液膜式
	・材質	SUS 304
③ダウンカマー	・形状	二重円筒管式
	・材質	SUS 304
④回収缶	・液量	210 ℓ
	・材質	SUS 304
⑤コンデンサー	・形式	多管式熱交器
	・伝熱面積	3.3 m^2
	・材質	SUS 304
⑥その他	・薬液供給ポンプ	プランジャー式
	・分析計	O_2, CO_2, CO, HC計など
	・フレーム監視装置	
	・ブロワー	

Table 3　模擬廃溶媒を用いた液中燃焼法試験条件

Run No.	模擬廃溶媒 TBP濃度 (v／o)	模擬廃溶媒 供給流量 (kg／hr)	空気比 ε (－)	模擬放射性物質の供給有無 *
1	30	11	1.25	無
2	30		1.5	無
3	100	15	1.25	無
4	100		1.5	無
5	100		1.25	有 (60mℓ/hr)
6	100		1.5	有 (60mℓ/hr)

* $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Table 4　液およびガスに係わる分析項目および分析方法

分析項目	分　析　方　法
リ　　ン	モリブデンブルー吸光光度法 （JIS－K0102－1981）
ジルコニウム	アルセナゾⅢ吸光光度法
全有機炭素濃度 （TOC）	TOC　計 （燃焼 —— 非分散赤外線吸収法）
O_2	磁気式（ダムーベル型）
CO	非分散赤外線吸収法
CO_2	非分散形赤外線吸収法
炭化水素ガス （HC）	水素炎イオン検出法 （CH_4 換算）
PH	ガラス電極法 （JIS－Z－8802）
粘　　度	B 型粘度計
比　　重	浮きばかり法 （ボーX 比重計）

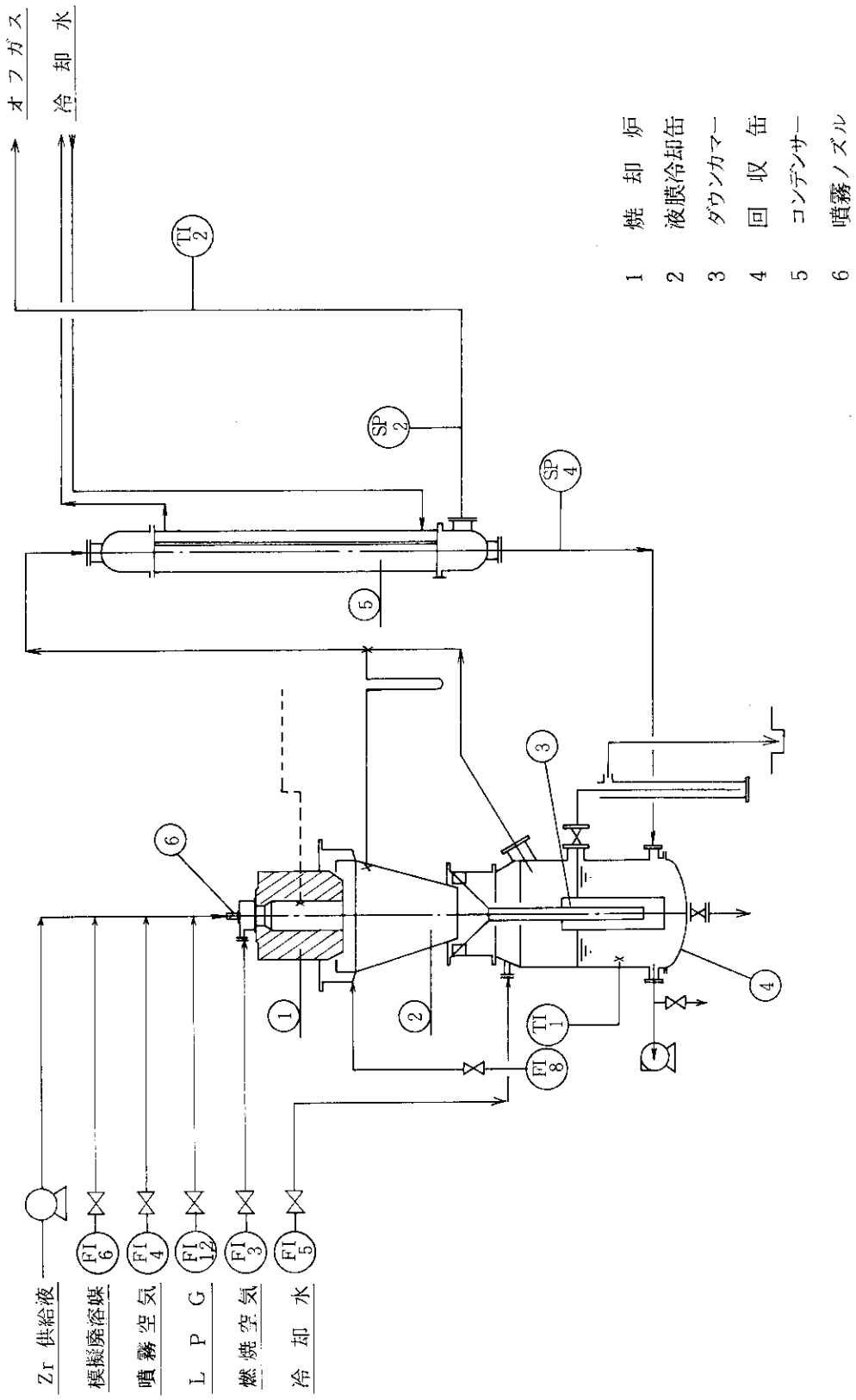

Fig. 1 液中燃焼法試験フローシート

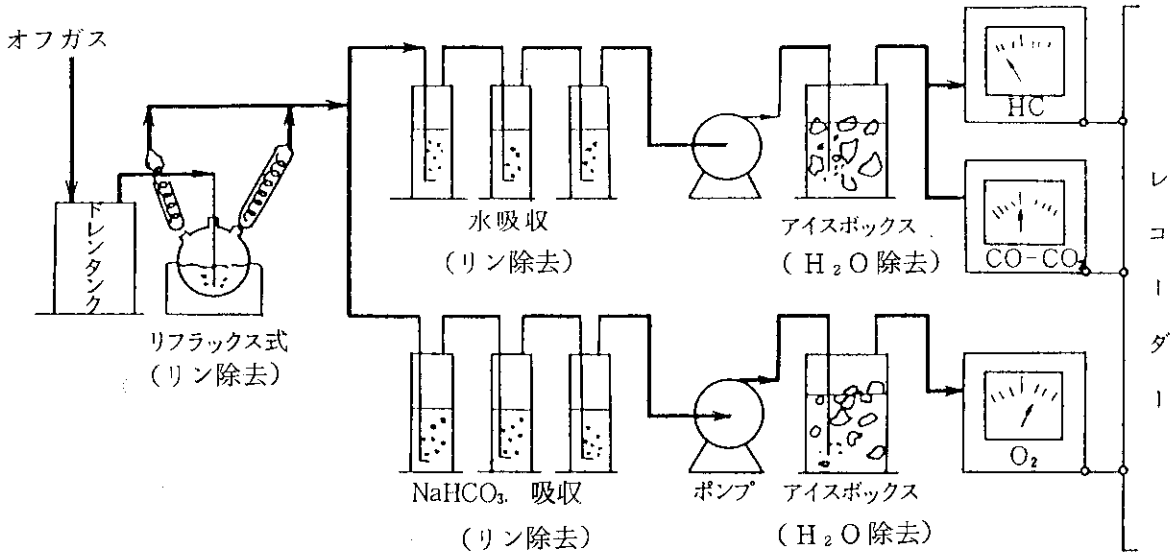

Fig. 2　オフガス中の二酸化炭素，一酸化炭素，炭化水素および酸素ガス分析のための前処理方法

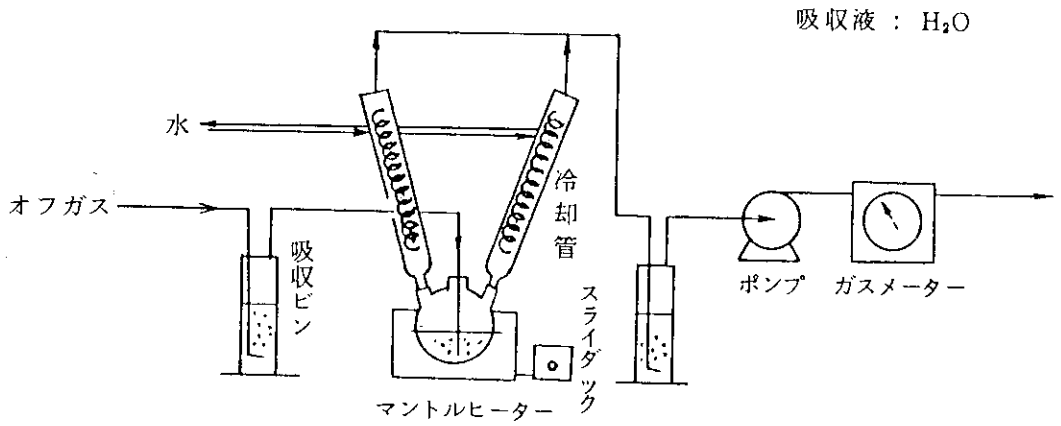

Fig. 3　オフガス中のリンおよびジルコニウム分析のための前処理方法

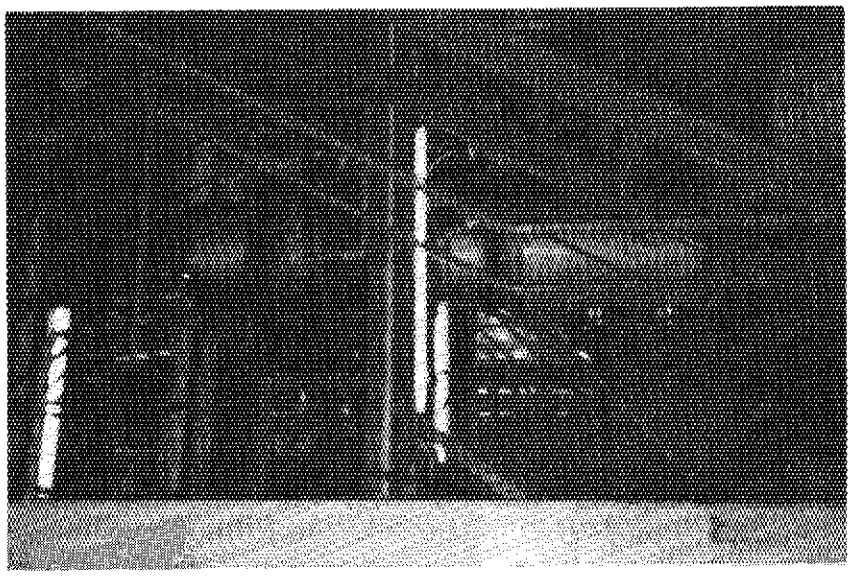

Photo.2 竪型液中燃焼炉

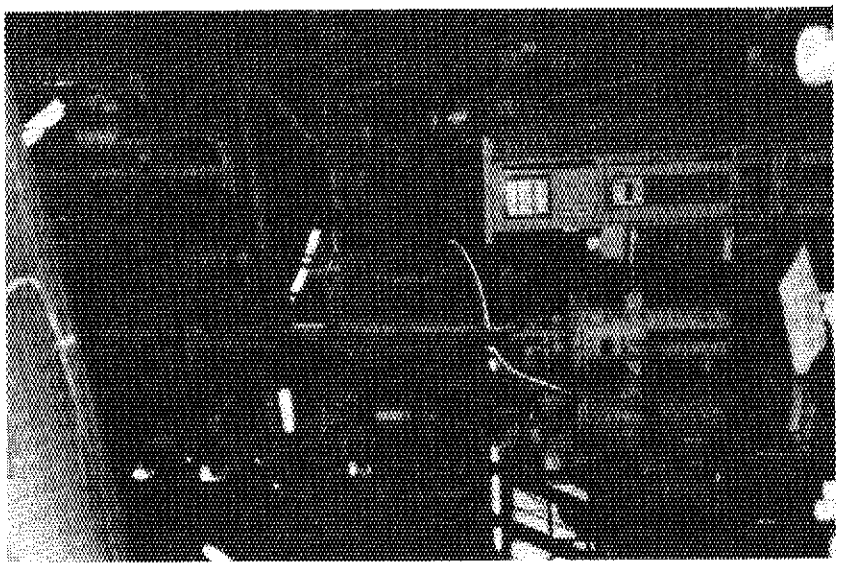

Photo.1 液中燃焼法実験装置全景

3. 結 果 と 考 察

3.1 燃焼安定性

TBP 100%を模擬廃溶媒として燃焼させた時の燃焼温度（焼却炉内温度）およびオフガス成分（CO_2，CO）の経時変化を Fig. 4に示す。燃焼温度およびオフガス CO_2 濃度はLPGの燃焼から模擬廃溶媒の単独燃焼に切替えた直後に，多少変動しているが，その後はほぼ一定値を示している。空気比εが1.21では，燃焼温度は1450℃，オフガス CO_2 濃度は12.2%，同じくCO濃度は25 ppmである。空気比εを1.21から1.40に増やすとそれに伴ない空気量が増えるため，その冷却効果，希釈効果により燃焼温度は1,310℃，オフガス CO_2 濃度は10.6%にそれぞれ低下している。一方，CO濃度は20 ppmと空気比による変化はほとんどみられない。このように，CO濃度が極めて小さいこと，空気量の増加による変化がないことから，模擬廃溶媒はほぼ完全燃焼していると考えられる。燃焼温度については，空気比εが1.21の条件では，有機物が自己燃焼するに十分な温度に保つことができたが，空気比εが1.40では1300℃前後であり，長時間処理する場合に消炎現象などの燃焼状態の不安定性が懸念される。

30%TBP－70%nDDの模擬廃溶媒を試験した場合も同様の燃焼傾向がみられた。

これらの結果から，模擬廃溶媒を処理するには燃焼温度を1300℃に保持する条件であれば安定した燃焼状態が維持できるものと思われる。

なお，模擬廃溶媒燃焼中の回収缶液温，コンデンサー出口ガス温度は，それぞれ86℃，35℃と安定していた。

3.2 燃焼率

焼却炉に供給された模擬廃溶媒は気体状でオフガス系へ移行するか，回収缶液に捕促されるはずである。回収缶液をサンプリングし，全有機炭素濃度を分析した結果3 mg／ℓ以下であった。この量は，供給した模擬廃溶媒の構成炭素量の0.03%以下に相当する。模擬廃溶媒の燃焼率を評価する上では，この量は無視できるものと考え，ここでは，燃焼率Bをオフガスの組成から次式で算出した。

$$\text{燃焼率B} = \frac{[CO_2]}{[CO_2]+[CO]+[HC]} \times 100 \quad (\%)$$

［CO_2］；オフガス CO_2 濃度　(%)
［CO］；オフガス CO 濃度　(%)
［HC］；オフガス HC 濃度　(%)

各試験条件について，求めた燃焼率Bを Table 5に示す。各試験条件とも燃焼率は99.9%以上の値が得られた。Table 1に示したようにTBPの発熱量はnDDの発熱量の70%弱しかなく，難燃性有機物であるが，この結果から，燃焼条件として，空気比εを1.2－1.4の範囲で選び，燃焼

温度を１３００℃－１５００℃で処理すれば模擬廃溶媒は自己燃焼し，完全燃焼することができることが確認された。

3.3　リンの挙動

ＴＢＰを主な成分とする廃溶媒の処理においては，その燃焼で生成するリン酸の腐食作用が考えられるため，装置材料の選定には検討を要する。ここでは，液中燃焼時のリンのオフガス移行挙動を調べた。

各試験条件とも，燃焼中に白煙状のミストが大量に発生し，オフガス系全体に及んだ。回収缶液およびオフガス吸収液にリン酸が存在したことから，ミストの主成分はリン化合物（五酸化リンあるいはメタリン酸）と思われる。回収缶液のＰＨの経時変化をＦｉｇ．５に，回収缶液のリン蓄積量をＦｉｇ．６に示す。回収缶液のＰＨの経時変化，リンの蓄積量とし，模擬廃溶媒のＴＢＰ組成に対応した差がみられる。回収缶液のＰＨは，リン（リン酸）の蓄積量が増加するにつれて減少している。１００％ＴＢＰ模擬廃溶媒を燃焼した場合では，３時間の処理の間に回収缶液のリン濃度は１６ｇ／ℓに達している。今回の試験では，廃溶媒の燃焼により発生する水の他，コンデンサー凝縮液を回収缶に循環しており，新たな冷却水は供給していないためリン濃度は時間とともに増加している。実際のプロセスでは，回収缶，オフガス凝縮器系の材質を考慮して回収缶液のリン酸濃度が決められることになる。所定のリン酸濃度に回収缶液がバランスするように新たに供給する冷却水量及び回収缶液排出水量が決められる。

今回の試験では，回収缶液の比重，粘度はそれぞれ，１.０２，０.００１３０ Pa･s程度でほとんど変化はなかった。

各試験のリン収支を回収缶液およびオフガス吸収液のリン濃度をもとに求めた。その結果をTable ６に示す。模擬廃溶媒として供給されるＴＢＰ量から計算したリン供給量（Ｔ－Ｐ$_0$）と回収缶液およびオフガス吸収液のリン重量を次式に代入し，リンのオフガス移行率，リン回収率を算出した。

$$\text{リンのオフガス移行率} = \frac{\text{オフガス吸収液中リン重量}}{\text{リン供給量（T－P}_0\text{）}} \times 100\ (\%)$$

$$\text{リン回収率} = \frac{\text{回収缶液中リン重量＋オフガス吸収液中リン重量}}{\text{リン供給量（T－P}_0\text{）}} \times 100\ (\%)$$

リンのオフガス移行率，回収率とも試験条件による大きな差はなかった。リンのオフガス移行率は，約３０％と高く，かなりのミストが発生したことを示している。リン回収率は約９０％と高い値が得られている。１００％に満たないのは，オフガス吸収液に吸収されずに排気されたためと思われる。

以上のように廃溶媒の処理においてリン化合物ミストが大量に発生し，オフガス系へ移行するため，耐食性材質からなるミスト除去装置を設ける必要がある。

3.4　非放射性ジルコニウムの挙動

前述した如く，再処理廃溶媒にはＴＲＵ核種をはじめとする放射性核種がかなり残留している。こ

れらの核種のうち，特に，非揮発性核種の液中燃焼時の挙動を検討する目的で非放射性のジルコニウムを模擬物質として模擬廃溶媒とともに燃焼し，その燃焼挙動を調べた。

模擬廃溶媒の燃焼とともに，回収缶液に白い細かな不溶解性物質が発生した。この物質は，高温酸化して生成したジルコニウム酸化物と思われる。生成した酸化物は安定に存在し，リン酸系の回収缶液（８６℃）には不溶であった。

ジルコニウムの分布に関する測定結果を Table 7 に示す。模擬廃溶媒とともに焼却炉に供給したジルコニウム量は２４.４ｇである。回収缶液中のジルコニウム濃度は２３０mg／ℓであるのに対し，コンデンサー凝縮液中およびオフガス吸収液中ジルコニウム濃度はともに検出限界以下（0.０２mg／ℓ）であった。この結果から，供給したジルコニウムはほぼ全量，回収缶液に捕集されたと考えられる。また，一般的に液中燃焼法では，コンデンサー凝縮液は回収缶に戻し循環されるため長時間燃焼の間に，回収缶液のジルコニウム酸化物は凝縮されていくことになる。

このようなジルコニウムの燃焼挙動から，プルトニウムなどのＴＲＵ核種も酸化物として回収缶液に捕集・濃縮されるものと予想される。廃溶媒の処理技術として液中燃焼法の適用性を検討する場合，リン酸系廃液からのＴＲＵ酸化物（固体粒子）の分離・回収法の確立が重要な課題と思われる。

Table 5　模擬廃溶媒を用いて行った液中燃焼試験結果

RUN No.	供給液量 (kg/hr)	LPG (Nm³/hr)	発熱量 (×10⁴KJ/hr)	空気量 (Nm³/hr)	空気比 ε (−)	炉内頂部温度 (℃)	オフガス組成 O_2 (%)	CO_2 (%)	CO (ppm)	HC (ppm)	燃焼率 (%)
1	11.3	0	47.3	141	1.21	1490	3.9	12.0	20	174	99.9
2	11.3	0	47.3	155	1.33	1420	5.4	11.2	21	154	99.9
3	15.0	0	46.1	131	1.21	1450	3.9	12.2	25	10	100.0
4	15.0	0	46.1	151	1.40	1310	6.3	10.6	22	11	100.0
5	14.2	0	44.0	123	1.20	1430	3.7	12.5	25	3	100.0
6	14.2	0	44.0	145	1.42	1240	6.5	10.4	20	1	100.0

Table 6　液中燃焼法におけるリン収支

Run No.	TBP供給量 (kg/TBP)	リン供給量 $T-P_0$ (kg−P)	回収缶液中リン量 (kg−P)	オフガス吸収液中リン量 (kg−P)	リンのオフガス移行率 (%)	リンの回収率 (%)
1	8.3	0.97	0.69	0.22	22.7	94.1
2	2.3	0.26	0.19	0.08	30.8	102.4
3	22.5	2.62	1.89	0.40	15.3	87.4
4	18.8	2.18	1.58	0.32	14.7	87.2
5	21.3	2.48	1.86	0.35	14.1	89.1
6	5.9	0.68	0.51	0.13	19.1	93.4

Table 7　模擬放射性物質ジルコニウムの分布

供給ジルコニウム量　(g)	回収缶液中ジルコニウム濃度 (mg／ℓ)	コンデンサー凝縮液中ジルコニウム濃度 (mg／ℓ)	オフガス吸収液中ジルコニウム濃度 (mg／ℓ)
24.4	230	検出限界以下 (0.02>)	検出限界以下 (0.02>)

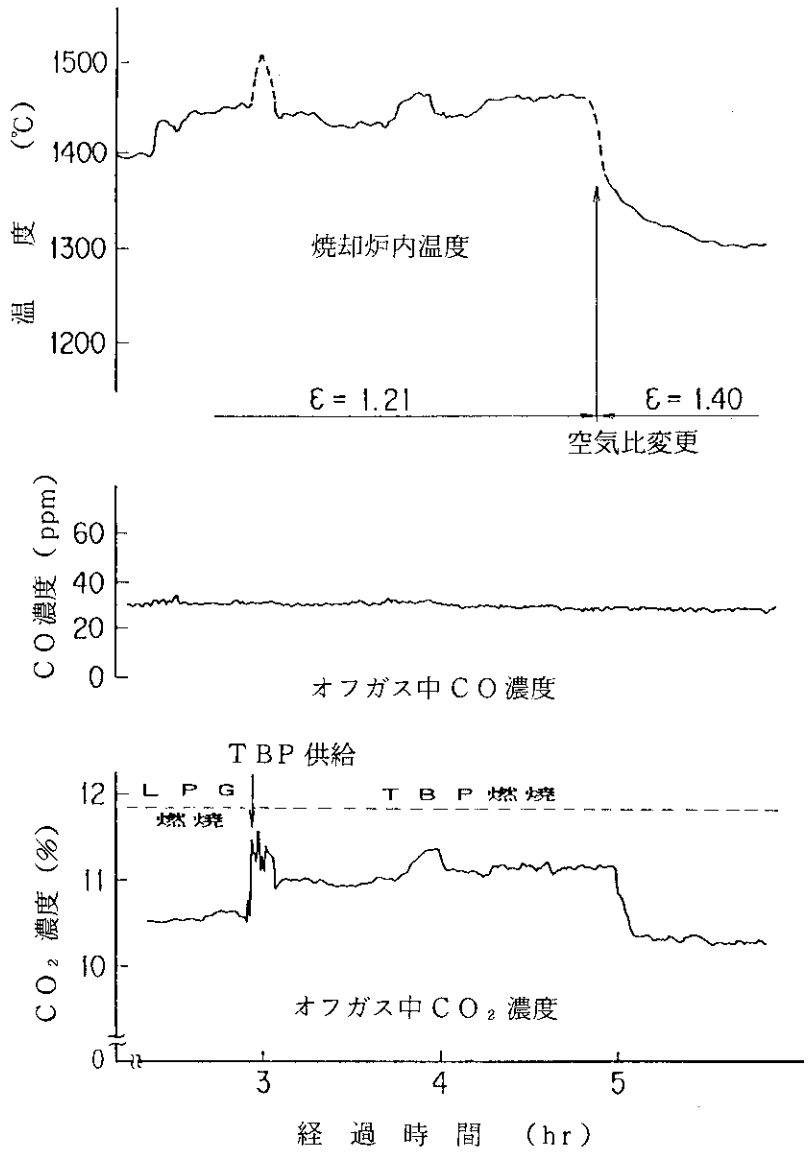

Fig. 4　焼却炉内温度およびオフガス中CO_2－CO濃度の経時変化

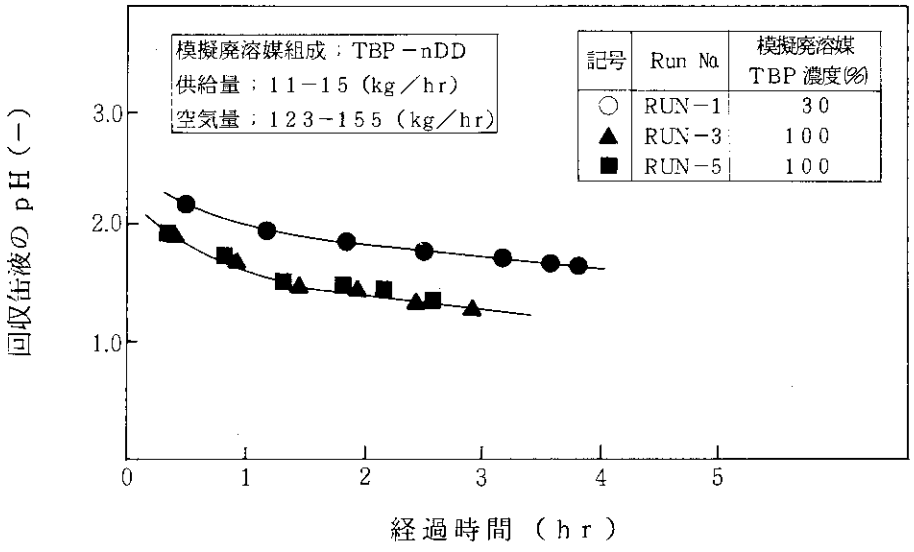

Fig. 5　模擬廃溶媒燃焼にともなう回収缶液のPH変化

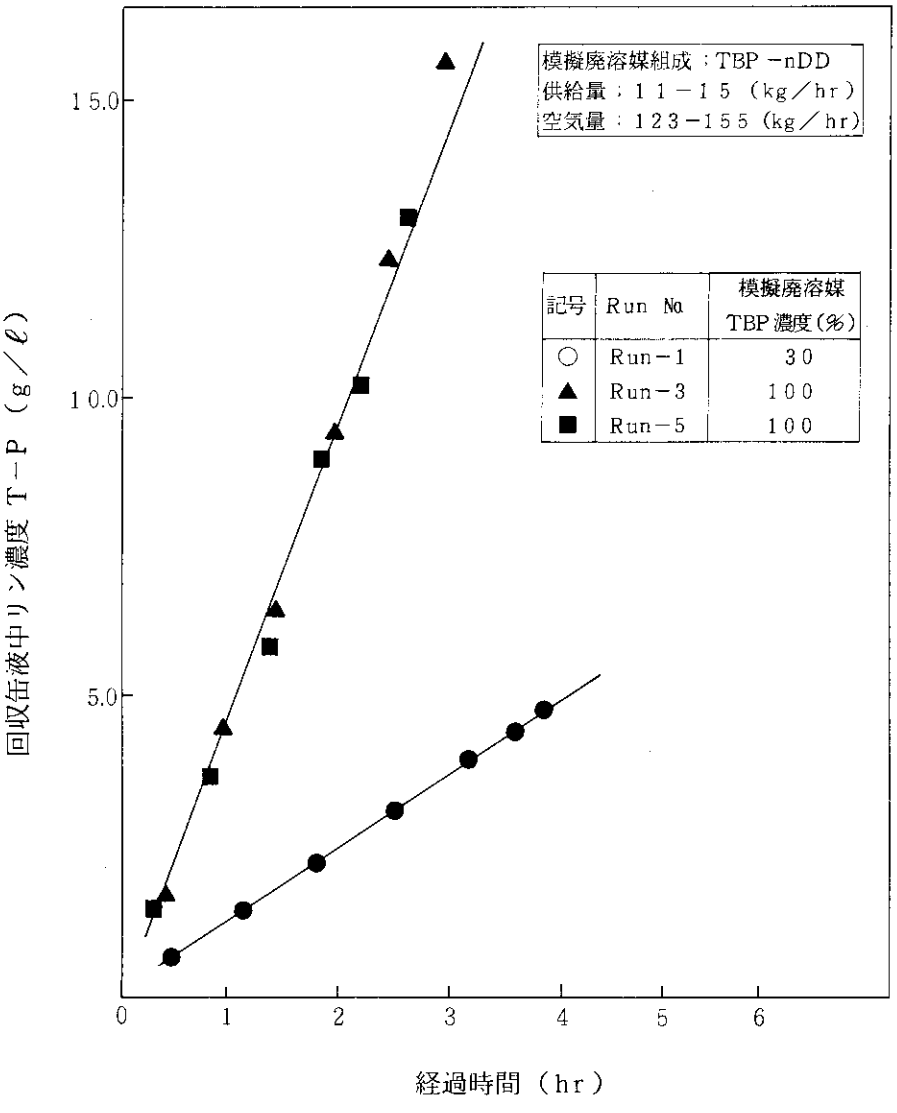

Fig. 6　模擬廃溶媒燃焼にともなう回収缶液のリン蓄積量

4. 結　　論

一般産業廃棄物の処理技術の一つである液中燃焼法について，再処理工場から発生する廃溶媒の処理への適用性を確認するため，模擬廃溶媒を用いた燃焼試験を実施した。その結果，燃焼温度１３００－１５００℃，空気比1.2－1.4の条件下において，ＴＢＰ組成にかかわらず，廃溶媒は自燃し，完全燃焼することがわかった。模擬廃溶媒燃焼時にリン化合物系のミストが大量に発生し，オフガス処理系において除去装置を設置する必要性が指摘された。また，模擬放射性物質として添加したジルコニウムは，ほぼ全量，回収缶液に不溶解性の酸化物として捕集・濃縮された。このことから，プルトニウムなどのＴＲＵ核種も同様の挙動をするものと考えられ，リン酸系の廃液からＴＲＵ酸化物を分離・回収するための研究開発の重要性が指摘された。

今後は，①ミストの除去・揮発性放射性核種の捕集などオフガス処理系の検討，②リン酸系廃液からのＴＲＵ酸化物の分離・回収法の検討，今回の実験では未検討であったが，③耐食性材料の選定，④装置の保守法などの検討を行う予定である。

謝　　辞

本研究は，電源開発促進対策特別会計予算に基づく科学技術庁からの受託研究として実施したものである。本研究を実施するに当たり，燃料工学部長・近藤達男氏，同部次長・柴是行氏，前同部再処理研究室長・辻野毅氏（現企画室），企画室・徳永興公氏ならびに燃料工学部再処理研究室員の方々から御指導・御支援を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

4. 結　　論

一般産業廃棄物の処理技術の一つである液中燃焼法について，再処理工場から発生する廃溶媒の処理への適用性を確認するため，模擬廃溶媒を用いた燃焼試験を実施した。その結果，燃焼温度１３００－１５００℃，空気比1.2－1.4の条件下において，ＴＢＰ組成にかかわらず，廃溶媒は自燃し，完全燃焼することがわかった。模擬廃溶媒燃焼時にリン化合物系のミストが大量に発生し，オフガス処理系において除去装置を設置する必要性が指摘された。また，模擬放射性物質として添加したジルコニウムは，ほぼ全量，回収缶液に不溶解性の酸化物として捕集・濃縮された。このことから，プルトニウムなどのＴＲＵ核種も同様の挙動をするものと考えられ，リン酸系の廃液からＴＲＵ酸化物を分離・回収するための研究開発の重要性が指摘された。

今後は，①ミストの除去・揮発性放射性核種の捕集などオフガス処理系の検討，②リン酸系廃液からのＴＲＵ酸化物の分離・回収法の検討，今回の実験では未検討であったが，③耐食性材料の選定，④装置の保守法などの検討を行う予定である。

謝　　辞

本研究は，電源開発促進対策特別会計予算に基づく科学技術庁からの受託研究として実施したものである。本研究を実施するに当たり，燃料工学部長・近藤達男氏，同部次長・柴是行氏，前同部再処理研究室長・辻野毅氏（現企画室），企画室・徳永興公氏ならびに燃料工学部再処理研究室員の方々から御指導・御支援を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

参　考　文　献

(1) Tharin D. W. Jr. :" Burning of Rdioactive Process Solvent", DP-942 (1965).

(2) Drobnik S. :" Treatment of Organic Waste Solutious Containing Tributyl Phosphate", KFK-1500 (1973).

(3) Vietzke H. and Hofmann J. :" Volume Reduction of Alpha - Waste by Pyrohydrolysis", IAEA-SM-246/16 (1981).

(4) Lerch R. E. :" Application of Acid Digestion to Reprocessing Waste and Chemicals", HEDL-TC-362 (1975).

(5) Tharin D. W. and Cooley C. R. :" Treatment of Low-Level, Alpha - Contaminated Solid Waste by Acid Digestion", HEDL- TME 73-22 (1973).

(6) Young G. C. and Holladay D. W. :" Recovery of Acid-Degraded Trybutyl Phosphate by Solvent Extraction", CONF-811108-10 (1981).

(7) 今哲郎, 村山保美, 岡野義 :" 回収 TBP の PVC 固化技術開発", 動燃技報 55, 67 (1985).

(8) 小野芳樹:" 産業廃液焼却装置としての液中燃焼法について", 公害防止産業, 有朋社, 2, No.11, 1 (1972).

(9) Davis W. Jr. :" Purification of Degraded Tributyl Phosphate-Hydrocarbon Dilnent Solutiors by Distillation Status Summary", ORNL-3203.

(10) Eschrich H., Humblet L. and Van G. J. :" Studies on the Treatment of Organic Waste Part V", ETR-287 (1980).

(11) Solomon L., Eschrich H. and Humblet L. :" Studies on the Treatment of Organic Waste Part I", ETR-283 (1974).

(12) 日本化学会編:" 化学便覧　基礎編 I", 丸善 (1975).