

JAERI - M
93-191

廃溶媒の液中燃焼挙動
(受託研究)

1993年10月

内山 軍蔵・前田 充・藤根 幸雄
天川 正幸*・内田 勝秀**

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。
入手の間合わせは、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, 1993

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 株式会社原子力資料サービス

廃溶媒の液中燃焼挙動

日本原子力研究所東海研究所燃料サイクル安全工学部

内山 軍蔵 ・ 前田 充 ・ 藤根 幸雄

天川 正幸* ・ 内田 勝秀**

(1993年9月3日受理)

再処理工場から発生し、TRU（超ウラン）元素を含有する廃溶媒を分解して無機化する技術として液中燃焼法を取り上げ、同法について廃溶媒処理技術としての適用性を評価するために必要な放射性核種の燃焼挙動などのプロセスデータを取得した。実験にはベンチスケール規模（処理量：1.39ℓ-TBP/hr）の液中燃焼実験装置を用いた。

本報告書では、①リン酸トリブチルとノルマルドデカンとの混合物からなる模擬廃溶媒の燃焼挙動、②模擬廃溶媒に添加したルテニウム及びヨウ素等の燃焼・移行挙動などについて述べる。

本報告書は、電源開発促進対策特別会計法に基づき、科学技術庁からの受託によって行った研究の成果である。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

* I H I（石川島播磨重工業株）

** エイコーエンジニアリング株

Combustion Behavior of Spent Solvent in a Submerged
Combustion Process

Gunzo UCHIYAMA, Mitsuru MAEDA, Sachio FUJINE
Masayuki AMAKAWA* and Katsuhide UCHIDA**

Department of Fuel Cycle Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 3, 1993)

An experimental study has been conducted in order to evaluate the applicability of a submerged combustion technique to the treatment of spent solvents contaminated with TRU elements. A bench-scale equipment of submerged combustor having combustion capacity of 1.39 liter of tri-n-butyl phosphate(TBP) per hour was used to obtain process data such as the distribution behavior of radioactive nuclides in the submerged combustion process.

This report describes the experimental results on the combustion characteristics of the simulated spent solvents of TBP and/or n-dodecane, and on the distribution behaviors of combustion products such as ruthenium and iodine in the submerged combustion process.

Keywords: Spent Solvent, Submerged Combustion, Distillation, Waste Treatment, Reprocessing, Organic Waste, TRU, Tri-n-butyl Phosphate, Ruthenium, Iodine

The work was performed under contract with Atomic Energy Bureau of Science and Technology Agency of Japan.

* IHI(Ishikawajima-harima Heavy Industries Co., Ltd.)

** Eiko Engineering Ltd.

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	2
2.1 試 薬	2
2.2 液中燃焼実験装置	3
2.3 実験手順	3
2.4 分 析	3
3. 実験結果及び考察	4
3.1 模擬廃溶媒の燃焼挙動	4
3.2 リン酸ミストの発生挙動	6
3.3 ルテニウムの液中燃焼挙動	8
3.4 ヨウ素の液中燃焼挙動	10
3.5 ジルコニウム及びTRU模擬物質の燃焼挙動	12
4. おわりに	14
謝 辞	14
参考文献	15

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Materials	2
2.2 Process Equipment of Submerged Combustion	3
2.3 Experimental Procedure	3
2.4 Analysis	3
3. Results and Discussion	4
3.1 Combustion Behavior of Simulated Spent Solvent	4
3.2 Behavior of Phosphoric Acid Mist	6
3.3 Behavior of Ruthenium in Submerged Combustion Process	8
3.4 Behavior of Iodine in Submerged Combustion Process	10
3.5 Behavior of Zirconium and Lanthanides in Submerged Combustion Process	12
4. Conclusion	14
Acknowledgments	14
References	15

List of figures, tables and photographs

- Fig. 1 Typical submerged combustor.
- Fig. 2 Flow sheet of the submerged combustion process equipment.
- Fig. 3 Outline of the submerged combustion process equipment.
- Fig. 4 Outline of combustion nozzle.
- Fig. 5 Vertical sectional view of mist filter.
- Fig. 6 Pretreatment method of off-gas sample.
- Fig. 7 Apparatus for off-gas sampling.
- Fig. 8 Concentration changes of CO₂, CO, hydrocarbon and O₂ in the combustion off-gas, feed rate of simulated spent solvent and temperatures of combustion furnace, off-gas, and recovery tank for 100 % nDD with time.
- Fig. 9 Concentration changes of CO₂, CO, hydrocarbon and O₂ in the combustion off-gas, feed rate of simulated spent solvent and temperatures of combustion furnace, off-gas, and recovery tank for 30 % TBP/nDD with time.
- Fig. 10 Concentration changes of CO₂, CO, hydrocarbon and O₂ in the combustion off-gas, feed rate of simulated spent solvent and temperatures of combustion furnace, off-gas, and recovery tank for 100 % TBP with time.
- Fig. 11 Hydrocarbon gas in the combustion off-gas of LPG and 100 % TBP.
- Fig. 12 Organic compounds in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP.
- Fig. 13 Effect of excess air ratio(ϵ) on combustion ratio and temperature of combustion furnace in the combustion of 30 % TBP/nDD.
- Fig. 14 Effect of excess air ratio(ϵ) on combustion ratio and temperature of combustion furnace in the combustion of 100 % TBP.
- Fig. 15 Effect of turn-down ratio(T_d) on combustion ratio and temperature of combustion furnace in the combustion of 100 % TBP.
- Fig. 16 Details of combustion furnace after the combustion of 100 % TBP.
- Fig. 17 X-ray diffraction pattern of glassy compound at combustion furnace.
- Fig. 18 Diameter distribution of phosphoric acid mist in the combustion of 100 % TBP.
- Fig. 19 Effect of feed rate of 100 % TBP on the diameter distribution of phosphoric acid mist in the combustion of 100 % TBP.
- Fig. 20 Effect of excess air ratio on the diameter distribution of phosphoric acid mist in the combustion of 100 % TBP.

- Fig. 21 Collection efficiency of phosphoric acid mist in the mist filter packed with glass fiber.
- Fig. 22 Changes of differential pressure of mist filter and gas pressures in the process equipment with time in the combustion of 100 % TBP.
- Fig. 23 Change of pH in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing ruthenium.
- Fig. 24 Concentration change of hydrazine in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing ruthenium.
- Fig. 25 Change of pH in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing ruthenium in a case of hydrazinium sulfate as a reductant of ruthenium.
- Fig. 26 Concentration change of ruthenium in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing ruthenium in cases of hydrazinium sulfate and hydrazine as reductants of ruthenium.
- Fig. 27 Concentration change of phosphorus in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing ruthenium in cases of hydrazinium sulfate and hydrazine as reductants of ruthenium.
- Fig. 28 Concentration change of total organic carbon in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing ruthenium in a case of hydrazinium sulfate as a reductant of ruthenium.
- Fig. 29 Absorption spectrum of iodine in phosphoric acid.
- Fig. 30 Concentration change of inorganic iodine in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing iodine.
- Fig. 31 Concentration change of organic iodine in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing iodine.
- Fig. 32 Absorption spectrum of iodine in off-gas sampler containing CCl_4 .
- Fig. 33 Concentration change of iodine gas (I_2) in off-gas with time in the combustion of 100 % TBP containing iodine.
- Fig. 34 Changes of concentration and fraction of organic iodine in off-gas with time in the combustion of 100 % TBP containing iodine.
- Fig. 35 Changes of concentration and fraction of inorganic iodine in off-gas with time in the combustion of 100 % TBP containing iodine.

Fig. 36 Concentration change of nitrous acid in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing iodine in the case of batchwise addition of nitrous acid to the recovery tank.

Fig. 37 Changes of concentration and fraction of inorganic iodine in off-gas with time in the combustion of 100 % TBP containing iodine in the case of continuous addition of nitrous acid to the recovery tank.

Fig. 38 Distribution of iodine in the process equipment.

Fig. 39 Diameter distribution of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing zirconium.

Fig. 40 Diameter distribution of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing cerium.

Fig. 41 Diameter distribution of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing neodymium.

Fig. 42 Diameter distribution of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing samarium.

Fig. 43 Diameter distribution of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing europium.

Fig. 44 X-ray diffraction pattern of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing cerium.

Fig. 45 X-ray diffraction pattern of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing zirconium.

Fig. 46 X-ray diffraction pattern of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing samarium.

Fig. 47 X-ray diffraction pattern of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing europium.

Table 1 Physical and chemical properties of simulated spent solvent.

Table 2 Materials used as simulants of radioactive nuclides in experiments.

Table 3 Main components of the submerged combustion system.

Table 4 Main components of off-gas treatment system.

Table 5 Analytical methods

Table 6 Carbon balance in the submerged combustion process of simulated spent solvents.

Table 7 Balance of phosphorus in the submerged combustion process of 100 % TBP.

Table 8 Balance of ruthenium in the submerged combustion process of 100 % TBP.

- Photo. 1 View of the submerged combustion process equipment in hood.
- Photo. 2 Combustion furnace applying vortex burner.
- Photo. 3 Recovery tank in the combustion of LPG.
- Photo. 4 Mist filter with flowmeter.
- Photo. 5 Condenser in combustion of 100 % TBP.
- Photo. 6 Combustion furnace after the combustion of 100 % TBP.
- Photo. 7 Recovery tank in the combustion of 100 % TBP containing ruthenium.
- Photo. 8 Recovery tank in the combustion of 100 % TBP containing iodine.
- Photo. 9 Recovery tank in the combustion of 100 % TBP containing samarium.

1. はじめに

ピューレックス法再処理工程ではウランやプルトニウムの抽出剤であるリン酸トリブチル (TBP) とその希釈剤であるn-ドデカン (nDD) などから構成される有機溶媒を用いている。この有機溶媒は長期間使用される間に硝酸などの共存試薬による化学損傷あるいは核分裂生成物等の放射線による放射線損傷のため分解・劣化し、最終的に廃溶媒となる。

廃溶媒の主成分はTBP及びnDDの健全成分であるため、これらを分離回収して再利用し、廃溶媒の発生量を減少させる蒸留処理法の開発がなされている¹⁾。廃溶媒を蒸留処理するとTBP及びnDDの大部分は回収されるが、蒸留残渣として高沸点成分を含む廃溶媒が発生する。この蒸留残渣の廃溶媒は廃溶媒液量の約5%とされている²⁾。WAK再処理工場から発生する廃溶媒に含有する放射性核種濃度は α 核種： $4 \times 10^9 \text{ Bq/m}^3$ 、 $\beta \cdot \gamma$ 核種： $1 \times 10^{10} \text{ Bq/m}^3$ であると報告されているが、それらはほぼ全量、蒸留残渣廃溶媒に含まれることになる²⁾。高燃焼度燃料あるいはMOX燃料を再処理する場合には廃溶媒発生量及びTRU元素などの放射性核種濃度はさらに増加することが予想される。このように蒸留残渣等の廃溶媒は超ウラン (TRU) 元素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分解して無機化する適切な処理技術の確立が望まれている。

これまでに蒸留残渣等廃溶媒を分解・無機化する方法として、(1)酸分解法³⁾、(2)乾留固化法⁴⁾、(3)従来燃焼法⁵⁾などが検討されている。しかし、これらの方法は以下のような欠点を有している。酸分解法は、 $200 - 250^\circ\text{C}$ の濃硝酸-濃硫酸混合溶液中で廃溶媒を酸化分解するために分解反応器の材料の選定が難しい。乾留固化法は酸性の廃溶媒分解生成物 (リン酸) による乾留炉の腐食 (反応温度 $400 - 650^\circ\text{C}$) を避けるために中和剤として水酸化カルシウムを添加する。廃溶媒に含有するTRU元素等の放射性物質はリン酸カルシウム塩とともに炉から排出されるため比較的大量のTRU廃棄物が発生することになる。また、従来の燃焼法では廃溶媒の不完全燃焼により発生するスス、TBPの燃焼生成物であるリン酸ミストのためにオフガス配管の閉塞や腐食が問題になる。また、それらを除去するためにアルカリスクラバーやフィルターなどから構成される複雑なオフガス処理系が必要になる。

著者らは、上記の種々の問題を避けるために、一般産業から発生する有用金属や腐食成分を含有する有機廃液の処理技術として実用化されている液中燃焼法⁶⁾を蒸留残渣等廃溶媒の処理技術として取り上げ、その適用性を検討している。液中燃焼法は高温燃焼を原理とする処理技術である。一般産業有機廃液処理装置として実際に用いられている液中燃焼装置の概略図をFig. 1に示す。液中燃焼装置は焼却炉部と回収缶部とから構成される。有機廃液は焼却炉の上部に設けた噴霧ノズルから微粒化され、高負荷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し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。このような液中燃焼装置は以下のような特徴を有する。

- ①低発熱量の廃液を完全燃焼することが可能である。

- ②広い範囲の燃焼用空気比で処理が可能である。
- ③極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腐食性の廃液に対して有利である。
- ⑥材質の選定が比較的容易である。
- ⑦オフガス温度が非常に低いため処理が容易である。
- ⑧有機廃液中の金属イオンの分離・回収が可能である。

プルトニウムなどの非揮発性のTRU元素を含有し、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、上記の特徴のうち①、⑤及び⑧などが利用される。

本報告では、ルテニウム、ヨウ素及びTRU元素等を含有する蒸留残渣等の廃溶媒の処理技術としての液中燃焼法の適用性を評価検討する上で必要なプロセスデータを取得するためにベンチスケール規模の液中燃焼実験装置を用いて行った実験結果について報告する。本報告では、特に、①燃焼炉の模擬廃溶媒の燃焼特性、②ルテニウム及びヨウ素、ジルコニウム及びランタノイド元素などの燃焼・移行挙動の測定結果について述べる。

2. 実 験

2.1 試 薬

再処理工場から使用済み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により生成する分解生成物（リン酸ジブチル（DBP）、リン酸モノブチル（MBP）など）が含まれる。しかし、その量は1%以下とわずかであり、廃溶媒はTBPが30%、nDDが70%の混合溶媒とみなせる。また、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の主成分はTBPであり、nDDと分解生成物が微量含まれる程度である⁷⁾。そこで、本実験では模擬廃溶媒としてTBP濃度100%試料、nDD濃度100%試料、TBP濃度30%-nDD濃度70%の混合試料の3種類を用いた。TBP（大八化学工業（株）、試薬特級）、nDD（日本工業（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。

また、廃溶媒に含有する放射性核種の液中燃焼挙動を調べるため、TBP濃度が100%の模擬廃溶媒に、さらに以下に示す模擬物質を一種類添加したものを実験試料とした。非揮発性核種の模擬物質にはジルコニウム、あるいはTRU元素に化学的および物理的性質が比較的類似しているランタノイド元素を用いた。準揮発性核種については、放射性あるいは非放射性的ルテニウム及びヨウ素を用いた。添加した模擬物質の原子番号、化学形態などをTable 2(1/2)及び(2/2)に示す。模擬廃溶媒は、あらかじめ模擬物質を蒸留水に溶かし、所定の濃度に調整した（25～100g/l）溶液をTBPに溶解あるいは混合し作成した。模擬廃溶媒中の模擬物質の濃度は蒸留残渣廃溶媒の放射性物質濃度の実測データ⁷⁾を参考にして100～1000mg/lとした。

- ②広い範囲の燃焼用空気比で処理が可能である。
- ③極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腐食性の廃液に対して有利である。
- ⑥材質の選定が比較的容易である。
- ⑦オフガス温度が非常に低いため処理が容易である。
- ⑧有機廃液中の金属イオンの分離・回収が可能である。

プルトニウムなどの非揮発性のTRU元素を含有し、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、上記の特徴のうち①、⑤及び⑧などが利用される。

本報告では、ルテニウム、ヨウ素及びTRU元素等を含有する蒸留残渣等の廃溶媒の処理技術としての液中燃焼法の適用性を評価検討する上で必要なプロセスデータを取得するためにベンチスケール規模の液中燃焼実験装置を用いて行った実験結果について報告する。本報告では、特に、①燃焼炉の模擬廃溶媒の燃焼特性、②ルテニウム及びヨウ素、ジルコニウム及びランタノイド元素などの燃焼・移行挙動の測定結果について述べる。

2. 実 験

2.1 試 薬

再処理工場から使用済み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により生成する分解生成物（リン酸ジブチル（DBP）、リン酸モノブチル（MBP）など）が含まれる。しかし、その量は1%以下とわずかであり、廃溶媒はTBPが30%、nDDが70%の混合溶媒とみなせる。また、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の主成分はTBPであり、nDDと分解生成物が微量含まれる程度である⁷⁾。そこで、本実験では模擬廃溶媒としてTBP濃度100%試料、nDD濃度100%試料、TBP濃度30%-nDD濃度70%の混合試料の3種類を用いた。TBP（大八化学工業（株）、試薬特級）、nDD（日本工業（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。

また、廃溶媒に含有する放射性核種の液中燃焼挙動を調べるため、TBP濃度が100%の模擬廃溶媒に、さらに以下に示す模擬物質を一種類添加したものを実験試料とした。非揮発性核種の模擬物質にはジルコニウム、あるいはTRU元素に化学的および物理的性質が比較的類似しているランタノイド元素を用いた。準揮発性核種については、放射性あるいは非放射性的ルテニウム及びヨウ素を用いた。添加した模擬物質の原子番号、化学形態などをTable 2(1/2)及び(2/2)に示す。模擬廃溶媒は、あらかじめ模擬物質を蒸留水に溶かし、所定の濃度に調整した(25~100g/l)溶液をTBPに溶解あるいは混合し作成した。模擬廃溶媒中の模擬物質の濃度は蒸留残渣廃溶媒の放射性物質濃度の実測データ⁷⁾を参考にして100~1000mg/lとした。

2.2 液中燃焼実験装置

本実験に用いたベンチスケール規模（定格処理量：TBP 1.39 l/h r（定格燃焼容量：42,000 kJ/h r））の液中燃焼実験装置のフローシートをFig. 2に、実験装置の外観写真をPhoto. 1に示す。また、液中燃焼実験装置の構成図及び噴霧ノズルの概略図をそれぞれFig. 3及びFig. 4に示す。

本装置の液中燃焼部は、コンビネーション式燃焼バーナー、耐火煉瓦を内張りした焼却炉、流下液膜保護式のダウンカム、回収缶、飛沫分離ポット等から構成される。液中燃焼実験装置の燃焼炉部及び回収缶部の写真をPhoto. 2及びPhoto. 3に示す。オフガス処理部はガラス製の冷却器、凝縮受器、ミストフィルター及びヨウ素吸収塔から構成される。本装置の主要機器の仕様等をTable 3及びTable 4に示す。なお、ミストフィルターは10 μ m径のガラス繊維を充填した円筒型の湿式フィルターであり、その断面図及び外観写真をFig. 5及びPhoto. 4に示す。

2.3 実験手順

燃焼実験は、あらかじめ補助燃料のLPGを空気燃焼し、燃焼炉内温度を模擬廃溶媒が自己燃焼可能な1400-1500 $^{\circ}$ Cまで昇温した後、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する方法により行なった。次いで、供給量を増やす一方、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り替えた。なお、TBP 100%の模擬廃溶媒を燃焼させる時は、熱風発生装置により燃焼用空気をあらかじめ300 $^{\circ}$ C程度まで昇温させた。燃焼状態の確認は、覗き窓からの炎の観察、燃焼温度、燃焼オフガスの分析（二酸化炭素、一酸化炭素、炭化水素、酸素）、回収缶液中の有機炭素濃度の分析などにより行なった。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、実験を終了させた。なお、燃焼炉内圧力は、ブロワーによるプロセス排気量を調節することにより50-100 mmAqの負圧状態を維持した。

また、回収缶液には蒸留水を用いたが、ルテニウム含有模擬廃溶媒の燃焼挙動把握実験時には、水、予備実験の結果をもとにルテニウム還元剤として選定した硫酸ヒドラジン水溶液あるいはヒドラジン水和物水溶液を用いた。ヨウ素含有模擬廃溶媒の燃焼挙動把握実験時には、水あるいはヨウ素酸化剤として選定した亜硝酸ナトリウム水溶液を用いた。

2.4 分析

本実験に用いた分析項目とその分析方法をTable 5に示す。分析は、燃焼オフガス成分、回収缶液、気液分離器液、フィルタードレイン液およびガス吸収液などの液成分、及び燃焼生成微粒子などの固体成分について行なった。

燃焼実験中は、炉内温度、回収缶液温度、回収缶液pH、気液分離器温度、炉内差圧、ガス流量、燃焼ガス濃度（CO₂、CO、O₂、炭化水素ガス（HC））などをモニターにより監視・測定した。同時に、回収缶液、気液分離器、ミストフィルター及びヨウ素吸収塔前後のオフガスの

サンプリングを行い、ルテニウム、ヨウ素、リン、およびヒドラジンとその分解成分のアンモニア濃度などを測定した。また、実験終了後は気液分離器液、ミストフィルタードレン水についても分析を行った。オフガス成分は、Fig. 6に示す前処理を行ない、妨害成分（リン、 CO_2 、水分）を除去した後、ガスクロによりインライン分析した。また、ミストフィルター及びヨウ素吸収塔によるリン、ルテニウム、ヨウ素及びジルコニウムなどの除去率を測定するためFig. 7に示す方法でオフガスの一部を等速吸引し、0.5% NaOH水溶液あるいは四塩化炭素に吸収させることによりサンプリングを行なった。

リン酸ミストの粒径分布の測定は、粒径範囲が0.005~1.0 μm のミストに対し差分形電気移動度分析器（DMA）-凝縮核測定器（CNC）の組み合せた方法を、また1.0~11 μm のミストに対してはアンダーセンサンプラーによる方法を用いた。粒径分布測定は回収缶出口、コンデンサー出口、気液分離器出口（フィルター入口）、フィルター出口の4カ所の試料について行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 模擬廃溶媒の燃焼挙動

模擬廃溶媒の燃焼条件を設定するため液中燃焼実験装置による模擬廃溶媒の燃焼特性を調べた。前述した模擬廃溶媒を用いて、①模擬廃溶媒中TBP濃度、②模擬廃溶媒供給量、③燃焼用空気比（ ϵ ）などをパラメーターとして模擬廃溶媒の燃焼率への影響を調べた。

(1) 模擬廃溶媒燃焼生成物

まず、TBP濃度が0%（nDD濃度：100%）、30%、100%の模擬廃溶媒について、定格処理量（1.39 ℓ/hr ）の80%程度の供給量（1 ℓ/hr ）、空気比 $\epsilon=1.25$ の条件での液中燃焼実験装置での燃焼性を調べた。その結果をFig. 8、Fig. 9及びFig. 10に示す。それぞれ、①燃焼炉内、回収缶液およびオフガスの温度、②模擬廃溶媒供給量、燃焼空気量および③オフガス組成の経時変化を示す。なお、空気比 ϵ は、次式で定義され、有機物が完全燃焼するのに必要な理論空気量に対する過剰率を表わす値である。

$$\text{空気比 } \epsilon = \frac{\text{模擬廃溶媒の燃焼用空気量 } A \text{ [m}^3/\text{hr]}}{\text{模擬廃溶媒に必要な理論空気量 } A_0 \text{ [m}^3/\text{hr]}}$$

各模擬廃溶媒とも、燃焼炉内（上部）温度は完全燃焼に必要な燃焼温度1350 $^{\circ}\text{C}$ 以上を保持し、しかも温度変化も10 $^{\circ}\text{C}$ 程度と小さいことから燃焼が安定して進行していることがわかる。

また、燃焼中のオフガスCOおよびHC濃度は多少の変動はあるものの、各模擬廃溶媒とも200ppm以下と十分小さい値を示している。なお、一例として、100%TBP模擬廃溶媒の燃焼時のオフガスについて含まれる炭化水素成分のガスクロ分析結果をFig. 11に示す。図には、

サンプリングを行い、ルテニウム、ヨウ素、リン、およびヒドラジンとその分解成分のアンモニア濃度などを測定した。また、実験終了後は気液分離器液、ミストフィルタードレン水についても分析を行った。オフガス成分は、Fig. 6に示す前処理を行ない、妨害成分（リン、 CO_2 、水分）を除去した後、ガスクロによりインライン分析した。また、ミストフィルター及びヨウ素吸収塔によるリン、ルテニウム、ヨウ素及びジルコニウムなどの除去率を測定するためFig. 7に示す方法でオフガスの一部を等速吸引し、0.5% NaOH水溶液あるいは四塩化炭素に吸収させることによりサンプリングを行なった。

リン酸ミストの粒径分布の測定は、粒径範囲が0.005~1.0 μm のミストに対し差分形電気移動度分析器（DMA）-凝縮核測定器（CNC）の組み合せた方法を、また1.0~11 μm のミストに対してはアンダーセンサンプラーによる方法を用いた。粒径分布測定は回収缶出口、コンデンサー出口、気液分離器出口（フィルター入口）、フィルター出口の4カ所の試料について行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 模擬廃溶媒の燃焼挙動

模擬廃溶媒の燃焼条件を設定するため液中燃焼実験装置による模擬廃溶媒の燃焼特性を調べた。前述した模擬廃溶媒を用いて、①模擬廃溶媒中TBP濃度、②模擬廃溶媒供給量、③燃焼用空気比（ ϵ ）などをパラメーターとして模擬廃溶媒の燃焼率への影響を調べた。

(1) 模擬廃溶媒燃焼生成物

まず、TBP濃度が0%（nDD濃度：100%）、30%、100%の模擬廃溶媒について、定格処理量（1.39 ℓ/hr ）の80%程度の供給量（1 ℓ/hr ）、空気比 $\epsilon=1.25$ の条件での液中燃焼実験装置での燃焼性を調べた。その結果をFig. 8、Fig. 9及びFig. 10に示す。それぞれ、①燃焼炉内、回収缶液およびオフガスの温度、②模擬廃溶媒供給量、燃焼空気量および③オフガス組成の経時変化を示す。なお、空気比 ϵ は、次式で定義され、有機物が完全燃焼するのに必要な理論空気量に対する過剰率を表わす値である。

$$\text{空気比 } \epsilon = \frac{\text{模擬廃溶媒の燃焼用空気量 } A \text{ [m}^3/\text{hr}]}{\text{模擬廃溶媒に必要な理論空気量 } A_0 \text{ [m}^3/\text{hr}]}$$

各模擬廃溶媒とも、燃焼炉内（上部）温度は完全燃焼に必要な燃焼温度1350 $^{\circ}\text{C}$ 以上を保持し、しかも温度変化も10 $^{\circ}\text{C}$ 程度と小さいことから燃焼が安定して進行していることがわかる。

また、燃焼中のオフガスCOおよびHC濃度は多少の変動はあるものの、各模擬廃溶媒とも200ppm以下と十分小さい値を示している。なお、一例として、100%TBP模擬廃溶媒の燃焼時のオフガスについて含まれる炭化水素成分のガスクロ分析結果をFig. 11に示す。図には、

比較のためにLPG単独燃焼時の分析結果も示した。LPG単独燃焼時はメタン、プロパン、プロピレンが検出される程度であるが、TBP燃焼時には、その他にブタン、ブチレン、i s o -ブチレンなどTBPのブチル基に起因する生成物が分析されている。

また、実験終了後、回収缶、気液分離器およびフィルタードレインの各部の液相について模擬廃溶媒の全有機炭素(TOC)濃度を不完全燃焼生成物として分析した。TBP濃度が0%(nDD濃度100%)、30%、100%の各模擬廃溶媒を燃焼した場合とも、回収缶、気液分離器、フィルタードレイン各部の液相中の有機炭素量は少なく、それらの総和は0.3g以下であり、燃焼供給炭素量に対して、0.1%未満と非常に小さい。なお、TBP濃度が100%の模擬廃溶媒を燃焼した後の回収缶液中の有機炭素の同定結果を一例としてFig. 12に示す。酒石酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの低分子の有機酸が確認されている。これらもブチル基に起因する不完全燃焼生成物である。これらの有機酸は、気液分離器、フィルタードレインでも検出されており、模擬廃溶媒の燃焼中に揮発して、あるいはリン酸ミストに同伴してオフガス系へ移行したものと考えられる。

(2) 模擬廃溶媒の燃焼安定性

これらオフガス分析及び液相分析の結果をもとに得られたカーボン収支をTable 6に示す。各模擬廃溶媒とも供給量に対して85%以上の比較的高い収率が得られている。また、完全燃焼生成物であるCO₂量に比べ、ガス状CO、HCおよび液状有機炭素などの不完全燃焼生成物は非常に少ない。さらに、同表中(1)式で表わす各模擬廃溶媒の燃焼率φは、それぞれ99%以上であることから、ほぼ完全燃焼していることがわかる。

次に、液中燃焼実験装置の燃焼条件の裕度を知るため燃焼率φに対する空気比εおよび模擬廃溶媒供給量の影響を調べた。

まず、TBP濃度30%および100%模擬廃溶媒について、空気比εを変えた時の燃焼率φの変化をFig. 13及びFig. 14に示す。両模擬廃溶媒とも、燃焼炉内上部温度は1350℃以上を示した。また、燃焼率φも99%以上を示しており、実験条件範囲ではほぼ完全燃焼していることがわかる。模擬廃溶媒(100%TBP濃度)の供給量の影響についてFig. 15に示す。同図の横軸のターンダウン比Tdは液中燃焼実験装置の定格処理量1.39ℓ/hrに対する割合で次式で表わされる値である。

$$\text{ターンダウン比 } T d = \frac{\text{装置の定格TBP処理量 (1.39) } [\ell / \text{hr}]}{\text{実TBP供給量 } [\ell / \text{hr}]}$$

同図において、ターンダウン比Tdが1.0から1.5の範囲では燃焼炉内上部温度は1350℃以上を示し、また燃焼率φも99%以上を示しており、模擬廃溶媒の供給量を定格処理量の65%程度まで減少しても安定な完全燃焼処理が可能であることを示している。

以上の液中燃焼実験装置を用いた模擬廃溶媒の燃焼特性に関する実験の結果、ドデカンに比べかなり難燃性のTBP100%濃度の模擬廃溶媒でも空気比ε:1.10~1.21、Td:1.0~1.5の燃焼条件において99%以上の高い燃焼率が得られており、LPGなどの補助燃料

なしでも、ほぼ完全自己燃焼できることがわかった。

3.2 リン酸ミストの発生挙動

模擬廃溶媒の燃焼時に発生するリン酸ミスト（白煙）について、①発生量、②粒径分布、③オフガス系移行分布などを測定した。また、オフガス中のリン酸ミストの処理法として、高捕集率、低圧力損失、耐食性などの点から液中燃焼オフガス処理への適応性が高いと判断し、選定した湿式ミストフィルター（ガラス繊維充填）について④リン酸ミストの捕集効率などの性能測定を行った。①、③および④の測定は、回収缶液、気液分離器液、フィルタードレイン液およびガス吸収液（フィルターの前後に吸収瓶を設置し、プロセスガスを一部等速吸引した）中のリン酸濃度を分析することにより求めた。

(1) リン酸ミストのプロセス系内分布

TBPを含有する模擬廃溶媒燃焼時に大量の白煙状リン酸ミスト（TBPの燃焼生成物である P_2O_5 の加水分解生成物）が発生し、プロセス系全体に拡散した。100%TBP模擬廃溶媒燃焼時の冷却器におけるリン酸ミストの発生様子をPhoto. 5に示す。ガラス製の冷却器胴部に白煙状リン酸ミストが充満しているのがわかる。

100%TBP模擬廃溶媒を供給量 1.02 l/hr 、空気比 $\epsilon 1.15$ の条件で燃焼させた時のリンのプロセス系内分布をTable 7に示す。供給したリンの約49%は回収缶に捕捉されている。リンのオフガス処理系への移行率はバラツキがあるが、1.5から9%の範囲である。回収缶液への亜硝酸添加の有無による差はあまりないようである。リンの移行率は、TBP濃度が30%及び100%の模擬廃溶媒を燃焼した場合とも同程度の値が得られた。

供給したリン（TBP構成元素）のうち約50%が未回収であったため、プロセス系内を調べたところ、燃焼炉の内壁に黒色ガラス状化合物（Photo. 6及びFig. 16）が析出していた。その析出物はICP及びX線回折の結果（Fig. 17）、リン酸アルミニウムであることがわかった。このガラス状化合物は、リン酸と燃焼炉材（アルミナ）とが高温酸化雰囲気中で生成したものである。リン酸アルミニウムの析出重量から求めたリンの析出量は未回収のリンとほぼ一致した。本実験装置は据付場所の制約から横型燃焼炉を採用したために、このような炉壁へのリン析出が起こったものと思われる。縦型燃焼炉を用いることにより、また、炉材に高温耐酸性により優れた電鍍煉瓦を用いることにより燃焼炉壁へのリンの腐食析出を抑制できるものと思われる。

(2) プロセス系内におけるリン酸ミストの粒径分布

100%TBP模擬廃溶媒を 0.75 l/hr 、空気比 1.39 の条件で燃焼した時の冷却器入口その他におけるミスト粒径分布をFig. 18に示す。ミストの粒径はオフガス系の測定位置によらずほぼ対数正規分布をしており回収缶出口とミストフィルターの出口の間で大きな違いはない。冷却器の入口、出口において粒径 $0.08 \mu\text{m}$ 付近で粒子濃度が逆転している。これは、オフガスが冷却器で冷やされ凝縮するとともに、過飽和となったリン酸、および水蒸気がより小さいミストを核として冷却・成長したためと考えられる。また冷却器入口と出口の粒子の総量に大きな差は認められないことから、冷却器によるミストの除去効果はあまり期待できないと考えられる。

気液分離器を通過したミストフィルター入口ではミスト濃度が、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上の粒径が50%程度減少している。これは、気液分離器内のガスの滞留時間が長いことおよびガス線速度が小さいことなどのために粒子間衝突あるいは粒子-壁面間衝突の発生確率が増大し、肥大化した粒子が重力沈降により分離されたため、あるいは壁面に付着捕集されたためと考えられる。

ミストフィルターの出口のミスト濃度は、全粒径分布にわたり入口濃度に比べかなり減少している。なお、 $0.03 \mu\text{m}$ 以下の粒径についてはミストフィルターの入口、出口で粒径分布に乱れがみられ、捕集効率も減少している。発生ミストの時間変動、あるいは粒子濃度が低く、粒径の測定限界に近いところであり測定系の変動によるものと考えられる。

空気比 ϵ が $1.17 \sim 1.18$ の条件で、TBP 模擬廃溶媒の供給量を $0.75 \sim 1.36 \ell / \text{hr}$ と50%程度増加させた時のミストフィルター入口の粒径分布をFig. 19に示す。 $0.3 \mu\text{m}$ をピークとする対数正規形の粒径分布はほとんど変わらないが、供給量が多くなると、粒径 $0.08 \mu\text{m}$ 以上では粒子濃度が増加し、それ以下では逆に減少する傾向がみられる。これは、粒子濃度が増加したため、粒子間衝突・凝集の確率が増し、粒子の肥大化が起こったためと考えられる。

TBP 模擬廃溶媒の供給量を $1.35 \ell / \text{hr}$ の条件で空気比 ϵ を $1.10 \sim 1.17$ で変えた時のミストフィルター入口の粒径分布をFig. 20に示す。空気比 ϵ による粒径分布の形状、およびミスト濃度はほとんど変わっていない。このことから、完全燃焼領域で空気比 ϵ を10%程度変動させてもミスト粒径分布への影響は小さいものと思われる。

(3) ミストフィルターの捕集効率

ここでミストフィルターの粒径別の捕集効率を求めるとFig. 21のようになる。粒径分布 $0.3 \mu\text{m}$ を最小(97%)とする一般的なフィルターの捕集特性を示している。その他の粒径では、99.5%以上の高い捕集効率を得られている。またミストフィルターの全捕集効率について、ガス吸収液を分析して得た実測値 η_c は99.5% (DF=200)であった。一方、単一線捕集理論にもとづく推算値 η_c は99.9%であり、実測値は推算値に比べ悪くなっている。この主な理由は充填したガラス繊維がガス線流に対して垂直に並んでいない非理想性によるものと考えられる。全捕集効率 η_c の推算式には以下の式⁹⁾を用いた。

$$\text{捕集効率 } \eta_c = \left\{ 1 - \exp \left(\frac{-4(1-\xi)L \cdot \eta_f}{\pi \cdot \xi \cdot d_f} \right) \right\} \times 100 \quad [\%]$$

η_f : 単一粒径 d_p なるミストに対する単一繊維 d_f の捕集効率 [-]

なお、 η_f は、単一粒径 d_p のミストに対する単一繊維 d_f の捕集効率線図⁹⁾により求めた。

ξ : ガラス繊維充填層の空隙率 = 0.9016 [-]

d_f : ガラス繊維の直径 = 0.0012 [cm]

L : 充填層の厚み = 7 [cm]

π : 円周率 [-]

すなわち、単一粒径 d_p [μm] なるミストのガラス繊維による捕集効率 η_i は、上式の各項に数値を代入し、計算した。さらに、全粒径範囲にわたるミストの全捕集効率 η_c を計算するには次式により、単一粒径の捕集効率 η_i の総和として求めた。

$$\text{全捕集効率 } \eta_c = \sum_{i=0} \eta_i$$

(4) フィルターの圧力降下

TBP 模擬廃溶媒の供給量が 1.02 l/hr 、空気比 ϵ が 1.15 の条件で燃焼した時のミストフィルターの圧力降下 ΔP の経時変化を Fig. 22 に示す。圧力降下は燃焼開始から終了まで (約 3 時間) ほとんど変わらず、 $2.0 \sim 2.5 \text{ cmAq}$ の非常に低いところで安定した。無負荷時の圧力降下は、Davies が提案した次式¹⁰⁾ を用いて計算すると 2.4 cmAq であり、両者は比較的良好一致した。

$$\Delta P = \frac{10^4 \mu \cdot L \cdot U_0 \cdot f(\alpha)}{d_f^2}$$

ここで、 $f(\alpha) = 64 \alpha^{1.5} (1 + 56 \alpha^3)$

μ : オフガス粘性係数 [dyn/cm^2]

U_0 : オフガス線速度 [cm/s]

α : 繊維充填率 0.0984 [-]

これらの実験結果から、ガラス繊維充填式の湿式ミストフィルターは、廃溶媒を液中燃焼処理する際に発生するリン酸ミスト処理法として高い適用性を有することが確認できた。

なお、液中燃焼法を廃溶媒処理に適用する場合にも、一般産業有機廃液の処理の場合と同様に、発生する二次廃液量を低減する目的からミストフィルタードレイン液は気液分離器液とともに回収缶に戻し循環し、再利用することとなる。このため循環液中のリン酸濃度は廃溶媒の燃焼時間とともに上昇し、回収缶廃液は比較的高濃度のリン酸を含有する廃液として処理されることになる。循環液中のリン酸濃度は、循環系統及び回収缶周りの材質の選定、及び回収缶廃液からの TRU 分離法の選定などを考慮し決めることになる。

3.3 ルテニウムの液中燃焼挙動

(1) ルテニウムの燃焼挙動

模擬廃溶媒の燃焼とともに、透明だった回収缶液は茶褐色に変色し、その色は燃焼時間とともに濃くなっていった (Photo. 7)。回収缶液には、酸化ルテニウムの黒色微粒子のようなものは認められなかった。気液分離器液およびミストフィルタードレイン液も茶褐色を呈し、硬質ガラ

スおよびビニールのオフガス配管系には茶褐色の凝縮水が付着した。

ルテニウムの燃焼挙動については、ルテニウムの形態分析及びピーカー規模の予備実験の結果より、高温燃焼生成物であるルテニウム酸化物（四酸化ルテニウム）が NO_x やリン酸化物と反応し安定なニトロシルルテニウム-リン酸錯体が生成したと考えられる。

また、ルテニウムを回収缶により効率的に捕捉することを目的にルテニウム還元剤としてヒドラジン-水和物を回収缶液に添加したときのTBP燃焼開始後のpHの経時変化をFig. 23に、ヒドラジン濃度変化をFig. 24に示す。燃焼開始前の回収缶液pHは8~9であるが、まずLPG燃焼を開始するとpHは次第に低下し、6~7くらいまでに徐々に下がった。その後、TBPの燃焼開始とともに液中のリン酸濃度が上昇し、pHは1~3に低下している。回収缶液中のヒドラジン濃度はTBP燃焼中も比較的安定に存在していた。硫酸ヒドラジン（ $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{SO}_4$ ）を回収缶液に添加した場合のpHの経時変化をFig. 25に示す。この場合は、pHは1から2であった。

ルテニウム及びリンの回収缶液中濃度と燃焼時間との関係性をFig. 26、及びFig. 27に示す。ルテニウム濃度及びリン濃度はヒドラジンを添加しない場合と同様に燃焼時間に比例して増加している。ヒドラジン水和物によるルテニウムの吸収は、若干不安定な挙動を示した。ヒドラジンは酸性溶液においては比較的安定であるが、中性水溶液またpHが高い場合には酸化分解¹¹⁾する性質があり、TBPの燃焼成分のリン酸による中和反応、また発生する炭酸ガスによる分解反応等が起こったものと思われる。

ヒドラジン添加がオフガス処理系に与える影響を調べるため、回収缶以降の液相をガスクロを用いて分析したところ炭化水素系の有機物は検出されなかった。また、回収缶液中の全有機炭素（TOC）濃度もFig. 28に示されるようにTBP燃焼開始時に少し増加するが、燃焼が安定すると10~20ppm程度である。これらの値は、回収缶にヒドラジンを添加しない場合の結果と同様であった。これらより、ヒドラジン添加によるTBP燃焼への影響はなかったと思われる。

なお、模擬廃溶媒燃焼後の回収缶液中のアンモニウムイオン濃度は0.02Mのヒドラジン水和物を添加した場合に72ppm、0.02Mの硫酸ヒドラジンを添加した場合に37ppmであった。

(2) ルテニウムのプロセス系内移行分布

ルテニウムを200ppm含有する100%TBP模擬廃溶媒を供給量1.02ℓ/hr、空気比ε1.23の条件で燃焼させた時のルテニウムのプロセス系内移行分布をTable 8に示す。ルテニウムは移行分布にデータのバラツキはあるが、回収缶に30から60%、気液分離器に1.2-2.7%、ミストフィルターに0.1-4.6%が捕捉された。オフガスサンプルの分析の結果、ミストフィルター以降へはほとんど移行していないことがわかった。また、ヒドラジンを添加したが、同表より硫酸ヒドラジン及びヒドラジン水和物とも水だけの場合とほとんど移行分布に差はなく、ヒドラジン添加効果はみられない。これらの結果はTable 7に示したリンのプロセス移行分布と比較的よく一致している。また、ミストフィルターの前後のサンプリングガス吸収液中のルテニウム濃度から求めたミストフィルターのルテニウム除染係数DFは約200であり、リンの除染係数（DF=250）とほぼ同じ値であった。

また、同表より供給したルテニウムの約40%が未回収のため、実験装置のプロセス系統を調べた。燃焼炉壁のリン酸アルミニウムの黒色ガラス状固化物 (Fig. 16, Photo. 6) をICPを用いて分析したところ、0.5~1wt%のルテニウムが含まれることがわかった。これらよりガラス状固化物はルテニウム、リン酸及び燃焼炉材 (アルミナ) の主成分であるアルミニウムが高温酸化雰囲気下で反応し生成したものと思われる。ガラス状変質部のルテニウム濃度と重量から総ルテニウム含有量を算出すると、供給したルテニウムのロス分とほぼ一致することがわかった。

本実験で用いた液中燃焼実験装置は、装置収納フードの寸法的制約から横型燃焼炉を採用したためにルテニウムやリンの炉壁への付着がおこったが、縦型燃焼炉にするとともに、炉材を耐腐食性の高い電鍍煉瓦を使用することにより炉壁への付着量をかなり抑制することができるものと思われる。

以上、模擬廃溶媒燃焼時のルテニウムの燃焼挙動、プロセス系内移行分布などについて測定した結果から、廃溶媒に含有するルテニウムは液中燃焼法では揮発性の RuO_4 ガスとしてオフガス系へ移行するのではなく、水溶性のルテニウムとなってリン酸ミストとともにオフガス系に移行することがわかった。実プラントでは、オフガス系で凝縮する液は回収缶に戻されるため供給したルテニウムのほぼ全量が最終的に回収缶廃液として処理されることになる。そこで、ニトロシルルテニウムリン酸錯体を含む回収缶液の中和-加熱処理時におけるルテニウムの揮発挙動を調べた。その結果、回収缶液を水酸化カルシウムを用いて中和した後、約500℃に加熱処理すると安定なピロリン酸カルシウム固化体になること、また、これらの処理工程においてルテニウムは揮発しないことがわかった。

3.4 ヨウ素の液中燃焼挙動

(1) ヨウ素の燃焼挙動

有機ヨウ素100mg/lを含有する100%TBP模擬廃溶媒を燃焼したところ、はじめ無色透明だった回収缶液は燃焼時間の増加とともに僅かに淡黄色となった (Photo. 8)。燃焼終了後に淡黄色は次第に消え回収缶液は再び透明に戻った。この実験では回収缶液に亜硝酸を添加しなかった。Fig. 29に回収缶液の吸収スペクトルを示す。紫外領域 (225nm) に I^- による吸収ピーク⁶⁾があり、その吸光度は燃焼時間とともに増加したことがわかる。また、イオンクマトグラフによる分析の結果得た回収缶液の無機ヨウ素イオン (I^- 及び IO_3^-) 濃度の経時変化をFig. 30に示す。模擬廃溶媒の燃焼とともに I^- イオンは増加し、燃焼終了時には30~40mg/lに達しているのがわかる。一方、 IO_3^- 濃度は燃焼とともにやや増加しているが、 I^- 濃度に比べ低く、燃焼終了時には4~6mg/lである。

有機ヨウ素600mg/lを含有する100%TBP模擬廃溶媒を燃焼した時の回収缶液中の有機ヨウ素濃度の経時変化をFig. 31に示す。図には有機ヨウ素として6種類を添加した場合及びヨウ化メチルのみを添加した場合の結果を示した。各実験とも回収缶液中にはヨウ化メチル以外の有機ヨウ素は検出されなかった。模擬廃溶媒にヨウ化メチルのみを添加した場合の方が6種類

の有機ヨウ素を添加した場合に比べ、回収缶液中ヨウ化メチル濃度は燃焼開始とともに速やかに上昇している。しかし、両実験ともヨウ化メチル濃度は時間とともに増加傾向を示し、燃焼終了時には多少バラツキはあるが、ほぼ同一の濃度 ($0.25 \sim 0.5 \mu\text{g}/\ell$) になっている。メチルヨウ素を有機ヨウ素として用いた場合の燃焼終了時における回収缶液中の有機ヨウ素量の全供給ヨウ素量に対する割合 (移行率) は約 $5 \times 10^{-4}\%$ であった。

よって、これら回収缶液中の無機及び有機ヨウ素イオン濃度の分析結果から回収缶液中のヨウ素はほとんどが無機ヨウ素であり、約90%が I^- で残りは IO_3^- 及び I_2 であることがわかった。

オフガス中の I_2 の挙動を調べるため Fig. 7 に示したガス分取装置の吸収瓶に四塩化炭素を入れ、 I_2 を捕集した。吸収液はオフガスサンプリングの開始とともに赤紫色に変色した。この吸収液の吸収スペクトルを Fig. 32 に示す。1 段目の吸収液には I_2 に対応する 517 nm のところに吸収ピークがある。2 段目の吸収液には I_2 に対応する吸収はほとんどなく、1 段目で効率よく捕集されたことがわかる。有機ヨウ素として添加したヨウ素が液中燃焼により I_2 ガスとなってオフガス処理系へ移行したことを示している。

また、四塩化炭素吸収液中の I_2 濃度の分析結果から求めたオフガス中のヨウ素ガス (I_2) 濃度の経時変化を Fig. 33 に示す。図には亜硝酸を回収缶に添加し無い場合と添加した場合の結果を示した。図より、亜硝酸を添加しない場合にはオフガス中ヨウ素濃度は約20分の時間遅れの後ゆっくり上昇し、TBP 燃焼終了後もなお上昇しているのがわかる。亜硝酸を添加した場合にはオフガス中ヨウ素濃度は燃焼開始とともにすみやかに上昇し、燃焼終了時にピークに達した。ピーク時におけるオフガス中ヨウ素濃度は、亜硝酸を添加しない場合の濃度に比べかなり高い値を示している。燃焼終了後の燃焼炉冷却中 (燃焼時とほぼ同流量の空気を供給した) にも I_2 は放出され、オフガス中ヨウ素濃度がバックグラウンドレベルまで下がるまでに約90分を要した。

吸収液の分析結果から求めたオフガス中の有機ヨウ素濃度の経時変化を Fig. 34 に示す。同図には、有機ヨウ素として6種類を添加した場合及びヨウ化メチルのみを添加した場合の結果を示した。各実験とも回収缶液中にはヨウ化メチル以外の有機ヨウ素は検出されなかった。両実験ともヨウ化メチル濃度は時間とともに増加傾向を示し、燃焼終了時には $8 \sim 13 \mu\text{g}/\ell$ になっている。メチルヨウ素を有機ヨウ素として供給した場合の有機ヨウ素の移行率は約 $2 \times 10^{-2}\%$ である。

また、ルテニウムの場合には前述したように燃焼炉の内壁に黒色ガラス状の化合物となって付着したが、ヨウ素の場合には燃焼炉壁への付着は検出されなかった。

(2) 回収缶液中残留ヨウ素の追い出し実験

亜硝酸をあらかじめ回収缶液に添加した後、有機ヨウ素含有模擬廃溶媒を燃焼した場合の回収缶液中の無機ヨウ素イオンの濃度変化を Fig. 35 に示す。 I^- 濃度は燃焼開始とともに急激に上昇しているのに対し、 IO_3^- 濃度の上昇は緩やかで、また I^- 濃度に比べかなり低い値を示している。これら回収缶液中の無機ヨウ素の挙動は先の Fig. 30 に示した亜硝酸を添加しなかった場合の結果とほぼ同様である。模擬廃溶媒の燃焼開始後約20分に亜硝酸をさらに追加添加したところ I^- 濃度は一端減少したが、その後増加傾向に転じ、亜硝酸追加前とほぼ同様の傾きで燃焼終了時間の間上昇した。この実験中の回収缶液中の亜硝酸濃度の経時変化を Fig. 36 に示す。同図には亜硝酸

を連続的に供給した場合の結果も示した。燃焼開始直後（約5分）に初期に添加した亜硝酸濃度（500 ppm）の約1/5から1/10にまで下がり、途中亜硝酸を追加添加しても亜硝酸濃度ほとんど増加していないのがわかる。これらの結果からFig. 35において亜硝酸追加時にI⁻濃度が一端下がったのは亜硝酸溶液添加により回収缶液が希釈されたためであり、また、亜硝酸添加後に亜硝酸追加前とほぼ同様の傾きでI⁻濃度が上昇した（傾きが追加前よりも小さくならず）のは回収缶液中の亜硝酸濃度が初期濃度よりも低い値でほぼ一定になってしまい、I₂ガスになってオフガス処理系へ追い出されるI⁻量が変わらなかったためと思われる。Fig. 36の亜硝酸濃度の経時変化は約80℃のリン酸溶液中では亜硝酸の分解消失が速いこと、及びI⁻を酸化するには亜硝酸添加濃度を高くする必要があることを示している。そこで次に、回分的に添加した亜硝酸濃度の10～20倍濃度の亜硝酸を連続的に添加する方法について検討した。有機ヨウ素を含有する模擬廃溶媒の燃焼中に、回収缶液への亜硝酸水溶液の供給流量を調整し亜硝酸濃度を4000～5000 ppmに維持した結果、Fig. 37に示すようにI⁻イオン及びIO₃⁻の濃度はそれぞれ1～2.5 ppm及び0.2～0.7 ppmになった。また、I⁻イオン及びIO₃⁻の濃度は亜硝酸を初期に回分的に添加した場合の結果に比べ1/20以下、1/10以下にそれぞれ減少した。なお、この時のオフガス中のI₂濃度は、前出のFig. 33に示した亜硝酸無添加の場合の結果に比べてかなり高くなったことを確認した。

(3) ヨウ素のプロセス内移行分布

あらかじめ亜硝酸を回収缶に添加し、ヨウ化メチル（600 mg/ℓ）を含有する100% TBP 模擬廃溶媒を燃焼した後のプロセス全体のヨウ素分布をFig. 38に示す。回収缶、気液分離器、ミストフィルター及びヨウ素吸収塔各部の液相中の無機及び有機ヨウ素を分析したところ、全供給ヨウ素量に対し90%以上のヨウ素を確認することができた。供給した全ヨウ素量の約37%は回収缶に、約1%は気液分離器に、約7%はミストフィルターに移行した。残りのヨウ素の大部分はヨウ素吸収塔に吸収された。回収缶液及びオフガス中に移行した有機ヨウ素（ヨウ化メチル）は、それぞれ全供給量に対して $5 \times 10^{-4}\%$ と $2 \times 10^{-2}\%$ であった。

本実験では6種の有機ヨウ素（炭素数1～4）を含む模擬廃溶媒及びヨウ化メチルのみを含む模擬廃溶媒の燃焼実験をそれぞれ行ったが、得られたヨウ素分布に大きな差はなかった。また、亜硝酸を連続的に回収缶液に添加する方法により回収缶液中の無機ヨウ素（I⁻及びIO₃⁻）をI₂としてオフガス系へ追い出すことができることがわかった。

3.5 ジルコニウム及びTRU模擬物質の燃焼挙動

(1) ジルコニウム及びTRU模擬物質の燃焼挙動

ジルコニウム及びランタノイド元素を含有する模擬廃溶媒を燃焼したところ、模擬廃溶媒の燃焼とともに、回収缶液に白い細かな不溶性粒子が発生した。例として、サマリウム（Sm）を模擬物質として実験した時の回収缶液の様子をそれぞれPhoto. 9に示す。ジルコニウム及びランタノイド元素の燃焼物である不溶性の粒子の粒径分布の測定結果をFig. 39～Fig. 43に示す。粒

径範囲は、ほぼ0.4～30 μ mであり、また最大ピークの粒径は約1 μ mである。なお、ジルコニウムについては模擬物質の濃度による粒径分布への影響を調べるため模擬物質濃度を100、500、1000mg/lと変えたが、粒径分布はほとんど同じであった。これらの結果から、ランタノイド元素に化学的および物理的性質が比較的類似しているTRU元素もほぼ同様の粒径分布をもつ不溶解性の粒子として回収缶に捕捉されるものと推測される。

各実験について回収缶液を300ml程度分取し、遠心分離を行い乾燥すると1mg位の沈澱物が得られた。X線回折測定を行った結果、各沈澱物はFig. 44、Fig. 45、Fig. 46及びFig. 47に示すように各元素ともリン酸塩が主成分であることがわかった。これらの結果から、TRU模擬物質は高温酸化性雰囲気において生成したTRU酸化物と五酸化リンが反応し、リン酸塩となったものと考えられる。また、これら粒子が生成した回収缶液にはイオン性の模擬物質が1～10mg/l程度含まれていた。なお、ジルコニウムについては、酸化物のピークが見られた。これは、他の元素については添加した模擬物質の化学形として硝酸塩を用いたのに対し、ジルコニウムについては硝酸オキシム塩($ZrO(NO_3)_2$)を使用したためと思われる。

(2) ジルコニウム及びTRU模擬物質のプロセス内移行率

実験終了後、回収缶、気液分離器、ミストフィルター各部の液体試料中の模擬物質濃度をICP分析及び放射化分析したところ、供給した模擬物質質量に対し0.3から3%が気液分離器以降のオフガス系へ移行した。SmおよびEuについてミストフィルター出口のサンプリングガス吸収液中濃度を分析したところ検出限界以下であった。リン酸ミストと同様に高い除去率が得られたことから、燃焼生成した模擬物質の固体微粒子が核となってミストを生成し移行したのと考えられる。

また、セリウムを含有する模擬廃溶媒を燃焼して生成した回収缶液を遠心分離した後の上澄み中のセリウム濃度は約10mg/lであり、燃焼供給量したセリウムの約30%がイオンとして溶解したことがわかった。なお、これら非揮発性元素のプロセス内分布の詳細については、燃焼炉壁への付着量を測定していないので不明である。

プルトニウムなどのTRU元素はジルコニウムやランタノイド元素などの非揮発性元素とほぼ同様の燃焼挙動をするものと推測される。すなわち、TRU元素は粒径が約1 μ mの不溶解性の固体微粒子として、あるいはイオンとしてリン酸系の回収缶液に捕捉・溶解されるものと思われる。このように固体微粒子あるいはイオンとして存在するTRU元素をリン酸及び核分裂生成物など β ・ γ 核種と分離可能であればTRU廃棄物の大幅な減容が可能となる。リン酸溶液に溶解するTRUイオンをリン酸ビスマス共沈法により沈澱させた後、膜分離する方法について実験を行い、その有効性を確認している。その結果については別途報告する予定である。

4. おわりに

再処理工場から発生する抽出性能が低下した廃溶媒はTRU元素を含む有機物であり、その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開発が望まれている。本実験では、廃溶媒から健全なTBP及びその希釈剤であるnDDを回収するために行う蒸留処理の際に発生する蒸留残渣等の廃溶媒について、これを分解・無機化する方法として、一般産業有機廃液の処理技術として実用化されている液中燃焼技術を選定し、同技術の廃溶媒処理への適用性を評価するために必要なプロセスデータを取得した。

主な試験結果は以下の通りである。

- ①液中燃焼実験装置により、各模擬廃溶媒試料を補助燃料なしに99%以上の高い燃焼率で処理することができた。
- ②TBPを含有する模擬廃溶媒の燃焼時にリン酸ミストが発生したが、ガラス繊維を充填した湿式ミスト除去塔で99%以上の効率で除去することができた。
- ③ルテニウムは供給したものの約60%が回収缶に、約40%が燃焼炉内壁に付着した。オフガス系へ移行したルテニウム(約0.1%)をミスト除去塔で99%以上の効率で除去できた。
- ④ヨウ素の約30%は回収缶に捕捉され、残りはオフガス系へ移行した。回収缶液に捕捉されたヨウ素の化学形は約90%が I^- で、残りは IO_3^- 、 I_2 及び有機ヨウ素であった。
- ⑤ジルコニウム及びランタノイド元素は固体微粒子及びイオンの形で回収缶に捕捉された。固体微粒子の粒径は0.1から30 μm の範囲であった。

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、東海研究所副所長・近藤達男氏、原子力総合研修センター長(前燃料安全工学部長)・柴是行氏及び燃料サイクル安全工学部長・小林岩男氏の各氏から御支援を頂いた。また、プロセス安全工学研究室員の方々から種々の御協力を頂いた。また、NUCEF計画推進室プロセス技術グループ・杉川進氏には原稿の査読をお願いした。ここに深く感謝の意を表します。

4. おわりに

再処理工場から発生する抽出性能が低下した廃溶媒はTRU元素を含む有機物であり、その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開発が望まれている。本実験では、廃溶媒から健全なTBP及びその希釈剤であるnDDを回収するために行う蒸留処理の際に発生する蒸留残渣等の廃溶媒について、これを分解・無機化する方法として、一般産業有機廃液の処理技術として実用化されている液中燃焼技術を選定し、同技術の廃溶媒処理への適用性を評価するために必要なプロセスデータを取得した。

主な試験結果は以下の通りである。

- ①液中燃焼実験装置により、各模擬廃溶媒試料を補助燃料なしに99%以上の高い燃焼率で処理することができた。
- ②TBPを含有する模擬廃溶媒の燃焼時にリン酸ミストが発生したが、ガラス繊維を充填した湿式ミスト除去塔で99%以上の効率で除去することができた。
- ③ルテニウムは供給したものの約60%が回収缶に、約40%が燃焼炉内壁に付着した。オフガス系へ移行したルテニウム(約0.1%)をミスト除去塔で99%以上の効率で除去できた。
- ④ヨウ素の約30%は回収缶に捕捉され、残りはオフガス系へ移行した。回収缶液に捕捉されたヨウ素の化学形は約90%が I^- で、残りは IO_3^- 、 I_2 及び有機ヨウ素であった。
- ⑤ジルコニウム及びランタノイド元素は固体微粒子及びイオンの形で回収缶に捕捉された。固体微粒子の粒径は0.1から30 μm の範囲であった。

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、東海研究所副所長・近藤達男氏、原子力総合研修センター長(前燃料安全工学部長)・柴是行氏及び燃料サイクル安全工学部長・小林岩男氏の各氏から御支援を頂いた。また、プロセス安全工学研究室員の方々から種々の御協力を頂いた。また、NUCEF計画推進室プロセス技術グループ・杉川進氏には原稿の査読をお願いした。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Pradel, P.: "Organic waste treatment in UP3 at La Hague", Proc. Third Inter. Conf. Nuclear Reprocessing and Waste Management(RECOD '91), Sendai, April 14-18, Vol. 2, 1101(1991).
- 2) IAEA: "Options for the treatment and solidification of organic radioactive wastes", Technical Reports Series No. 294, IAEA, Vienna 49(1989).
- 3) Lerch, R. E.: "Application of acid digestion to reprocessing waste and chemicals", HED EL-TC-362(1975).
- 4) Vietzke, H. and Hofman, J.: "Volume reduction of alpha waste by pyrohydrolysis", IAEA -SM-246/16(1981).
- 5) Mao, C.O., Szekely, C.A. and Faeth, G. M.: "Evaluation of a locally homogeneous flow model of spray combustion", NASA-CR-3202(1980).
- 6) 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, Vol. 2(11), 1(1972).
- 7) Stieglitz, L. and Becker, R.: "Chemical and radiolytic solvent degradation in the Purex process", Nuclear Fuel Cycle, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Vol. 2, 333(1983).
- 8) 高橋幹二: "応用エアロゾル工学、応用編", 養賢堂, (1984).
- 9) 佐藤 正: "GFパイプフィルターの効率と実際設備の効率", 紙とプラスチック, (1976).
- 10) Davies, C.N.: "Air filtration", Academic Press, London(1973).
- 11) Gilbert, E.C., J. Am. Chem. Soc., 51, 2744(1929).

Table 1 Physical and chemical properties of simulated spent solvent.

	分子 ¹²⁾ 量 (-)	粘度(21°C) (Pa·s)	比重 (-)	発熱量 (KJ/kg)	リン含有率 (wt%)	理論空気量 A ₀ (Nm ³ /kg)
TBP	266.3	0.00375	0.981 (21°C)	30.820	11.6	7.2
nDD	170.3	0.00160	0.750 (21°C)	47.270	0	11.6
30% TBP-70% nDD	...	-	0.805 (18°C)	42.290	3.5	10.3

Table 2 Materials used as simulants of radioactive nuclides in experiments.

揮発性	元素名	原子番号	添加した化学形	非放射性
非揮発性核種	ジルコニウム (Zr)	40	Zr (NO ₃) ₂	非放射性物質
	セリウム (Ce)	58	Ce (NO ₃) ₃	
	ネオジウム (Nd)	60	Nd (NO ₃) ₃	
	サマリウム (Sm)	62	Sm (NO ₃) ₂	
	ユーロピウム (Eu)	63	Eu (NO ₃) ₃	
	マンガン (Mn)	25	Mn (NO ₃) ₄	
準揮発性核種	ルテニウム (Ru)	44	RuCl ₃ ·H ₂ O	放射性物質
			RuNO (NO ₃) ₃	
			¹⁰³ RuCl ₃	

名称	化学形	分子量	比重(20℃)	沸点(℃)
ヨウ化メチル	CH ₃ I	141.94	2.279	42.5
ヨウ化エチル	C ₂ H ₅ I	155.97	1.9358	72.3
ヨウ化n-プロピル	n-C ₃ H ₇ I	169.99	1.7489	102.5
ヨウ化イソプロピル	iso-C ₃ H ₇ I	169.99	1.7033	89.5
ヨウ化n-ブチル	n-C ₄ H ₉ I	184.02	1.6154	131
ヨウ化イソブチル	iso-C ₄ H ₉ I	184.02	1.6017	120

Table 3 Main components of the submerged combustion system.

主要機器名	仕様内容
[燃焼炉] 定格処理量 燃焼炉型式 寸法 材質	TBP換算で1.39ℓ/hr (燃焼容量: 10,000kcalℓ/hr) 縦型液中燃焼炉 70ID×350H, 350OD×350H SUS 304 (耐熱キャスター内張り)
[ノズル] 型式 噴霧空気圧 材質	コンビネーション噴霧式 (LPG混燃可能, 空気噴霧) 4kg/cm ² ノズルチップ SUS316L/ノズルチューブ SUS304
[補助バーナー] 型式 材質	ノズル式 SUS304
[冷却回収缶] 冷却・回収方法 容量 材質	ダウンカマー方式 (流下液膜保護) 5ℓ パイレックスガラス (ダウンカマー: SUS316)
[熱風発生装置] 型式 発熱量	電熱式 3KW-200V (最高空気温度 800℃)
[ミスト捕集器] 形状 寸法 材質	円筒形 外管100A 内管25A SUS316L
[試料供給ポンプ] 型式 流量範囲 吐出圧	ダイヤフラム式 0~30ℓ/min max10kg/cm ²

Table 4 Main components of off-gas treatment system.

主要機器名	仕様内容
[冷却器] 形状 容量 熱交面積 材質	コイル形 コイル部 2.7ℓ, ジャケット部 13.2ℓ 1.5m ² パイレックスガラス
[気液分離器] 形状 容量 材質	フラスコ形 30ℓ パイレックスガラス
[ミストフィルタ] 形式 繊維充填密度	ガラス繊維充填式(湿式) 繊維径:10μm 250kg/m ³
[排気ブロー] 形式 排気量	リングブロー 1.2 m ³ /min, 900mmAq
[フレーム監視装置]	ウルトラビジョン炎検出器
[ガス漏れ警報器]	接触燃焼式警報器

Table 5 Analytical methods

分析項目	分析方法(分析装置)
CO ₂ -CO	非分散形赤外線吸収法
O ₂	磁気風式酸素濃度計
炭化水素ガス	水素炎イオン法
全有機炭素濃度	燃焼-非分散形赤外線吸収法
無機ヨウ素イオン	イオンクロマトグラフ (電気伝導度検出器及び電気化学検出器) 紫外・可視分光光度計 抽出-吸光光度法 滴定法
無機ヨウ素ガス	紫外・可視分光光度計
有機ヨウ素化合物	ガスクロマトグラフ (エレクトロニキエフ型検出器及び水素炎イオン化検出器)
リン, ルテニウム 及びランタノイド元素	高周波発光分光分析法 (ICP)
リン	モリブデンブルー吸光光度法
ヒドラジン	ヨウ素滴定法
亜硝酸	比色法 (発色剤; エチレンジアミン2塩酸塩-スルフェニル酸)
pH	水素イオン電極法
ガス中水分	薄膜式酸化アルミ被覆法
固体微粒子粒径分布	遠心沈降法-光透過法
固体微粒子化学形	X線回折測定装置
ミスト粒径分布	差分形電気移動度分析器-凝縮核測定器 アンダーセンサンプラー法

Table 6 Carbon balance in the submerged combustion process of simulated spent solvents.

$$\text{Combustion ratio } \phi [\%] = \frac{[\text{CO}_2]g}{[\text{CO}_2]g + [\text{CO}]g + [\text{HC}]g + [\text{TOC}]l} \times 100 \text{ -----(1)}$$

[CO₂]g : total carbon as CO₂ in combustion off-gas
 [CO]g : total carbon as CO in combustion off-gas
 [HC]g : total carbon as hydrocarbon(HC) in combustion off-gas
 [TOC]l : total carbon as organic carbon in aqueous solution

Simulated spent solvents	Excess air ratio ε [-]	Combustion gas temperature [K]	Gaseous carbon			Liquid carbon	combustion ratio φ [%]
			Carbon in CO ₂ [g]	Carbon in CO [g]	Carbon in HC [g]	Carbon in TOC [g]	
100 vol%nDD	1.35	1,550-1,650	1,252.0	4.0	0.3	0.10	99.6
30 vol%TBP/ 70 vol%nDD	1.5	1,520-1,600	775.5	2.0	0.2	0.18	99.0
100 vol%TBP	1.2	1,500-1,600	810.0	0.6	0.4	0.28	99.8

Table 7 Balance of phosphorus in the submerged combustion process of 100 % TBP

No	回収缶液 成分・濃度	模擬廃溶媒成分		リン回収率 (%)			
		Ru	TBP	回収缶液	気液分離	フィルター	総回収率
1	水	—	100%	48.6	0.6	0.9	50.2
2	水	200 ppm		44.9	1.7	2.6	49.3
3	0.02M N ₂ H ₆ SO ₄			59.3	1.5	0.3	60.3
4	0.1M N ₂ H ₆ SO ₄			58.6	1.4	7.6	59.5
5	0.02M N ₂ H ₄ ・H ₂ O			54.0	0.6	4.2	58.8
6	0.1M N ₂ H ₄ ・H ₂ O			61.2	2.9	3.4	67.4

Table 8 Balance of ruthenium in the submerged combustion process of 100 % TBP.

No	回収缶液 成分・濃度	模擬廃溶媒成分		ルテニウム回収率 (%)			
		Ru	TBP	回収缶液	気液分離	フィルター	総回収率
2	水	200 ppm	100%	59.2	1.6	0.1	60.9
3	0.02M N ₂ H ₆ SO ₄			58.7	1.5	0.1	60.3
4	0.1M N ₂ H ₆ SO ₄			55.8	1.2	2.6	59.5
5	0.02M N ₂ H ₄ ・H ₂ O			30.1	1.5	4.6	36.1
6	0.1M N ₂ H ₄ ・H ₂ O			57.7	2.7	0.8	61.3

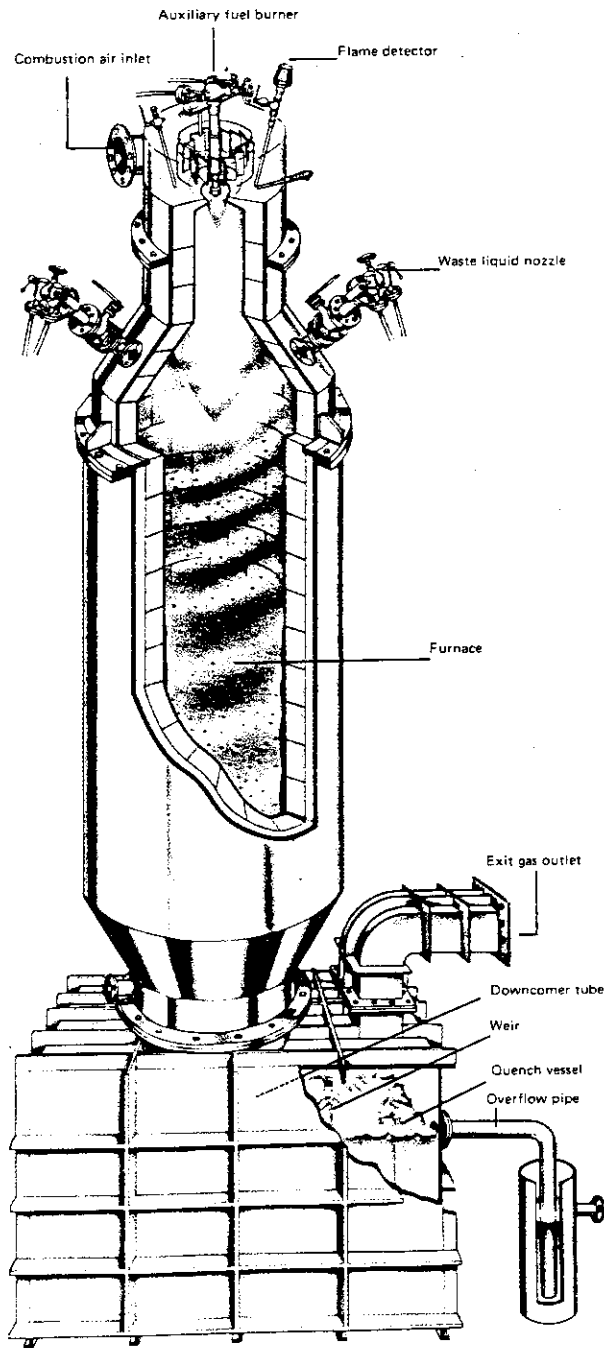


Fig. 1 Typical submerged combustor.

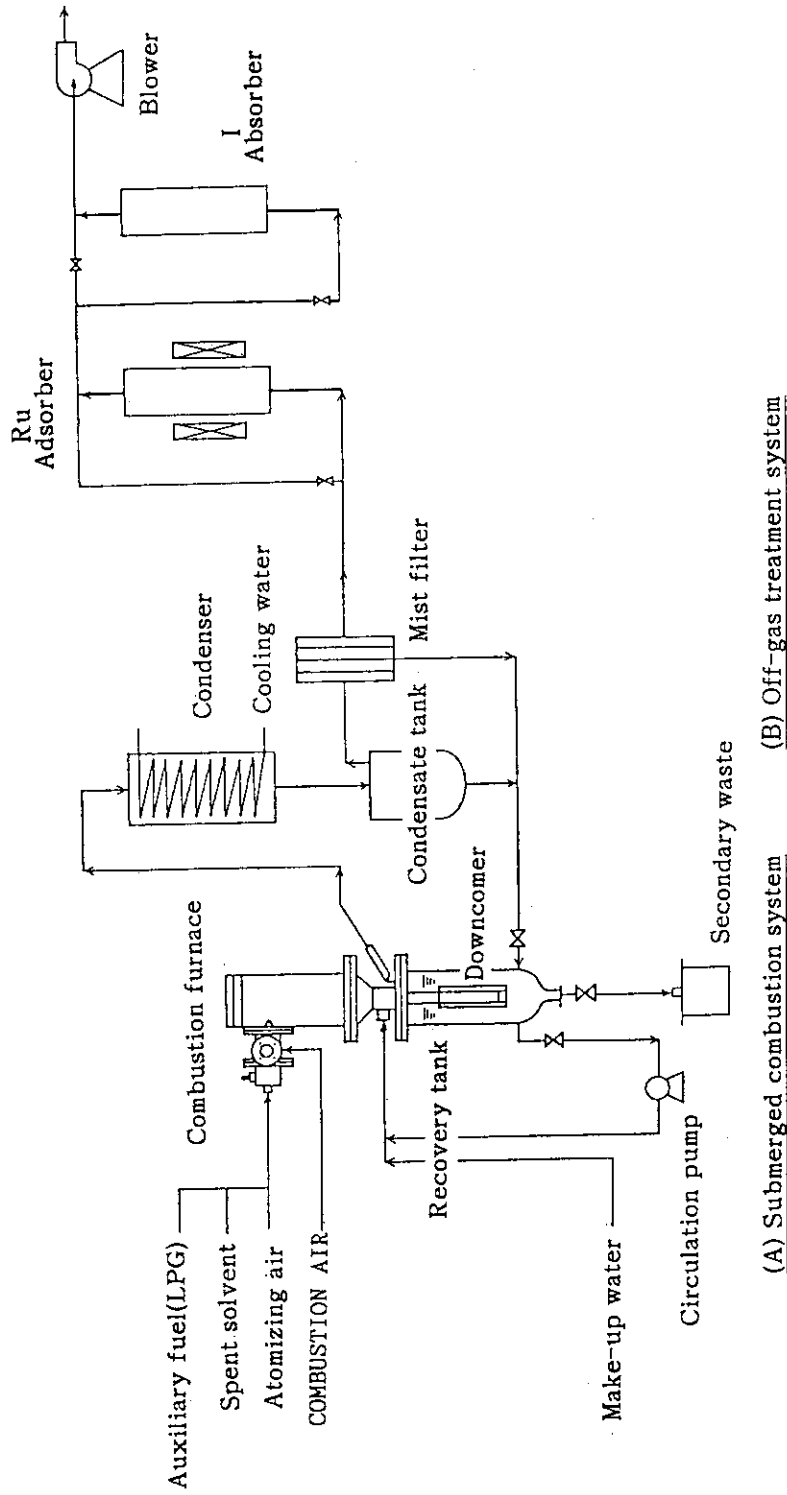
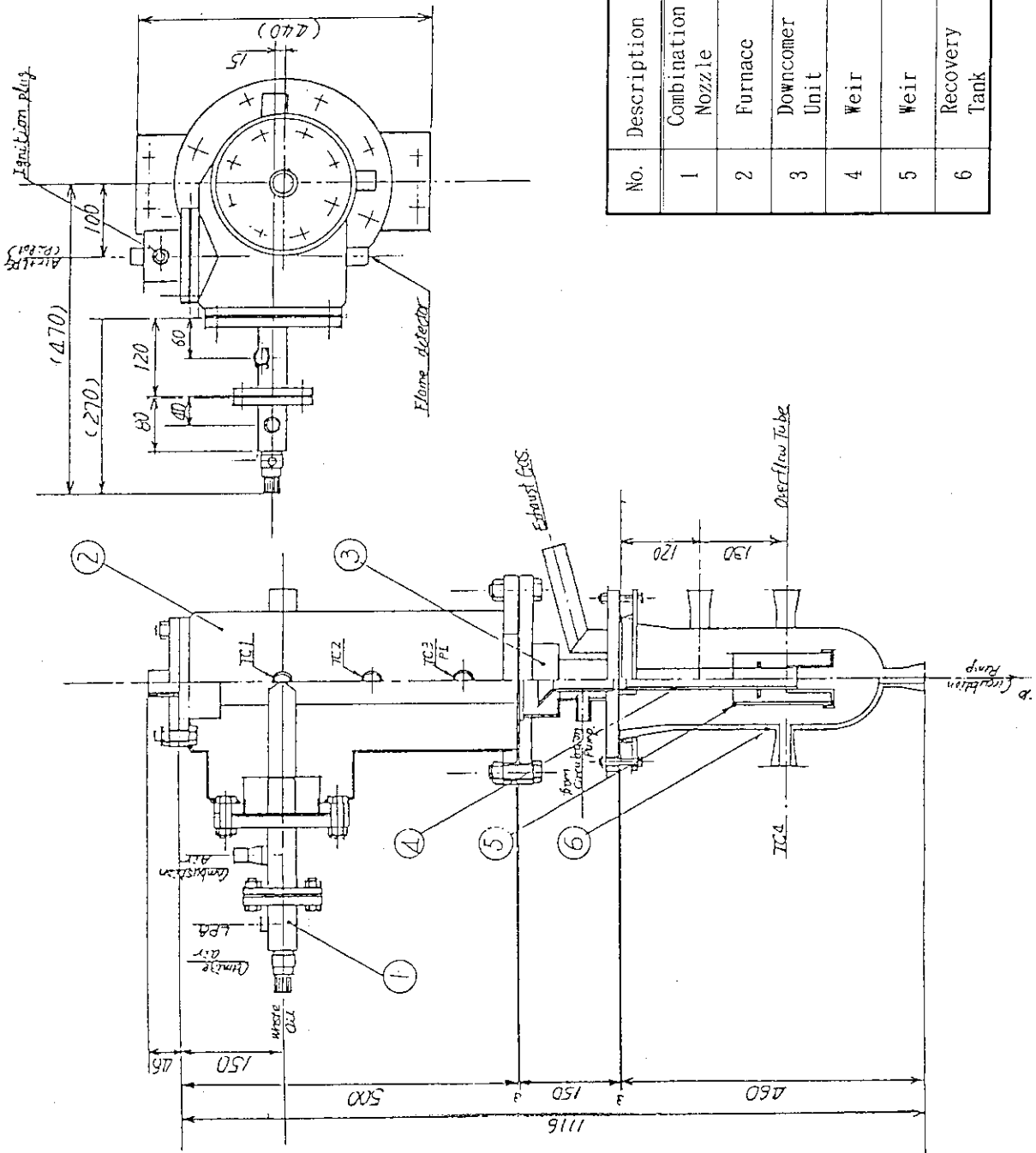
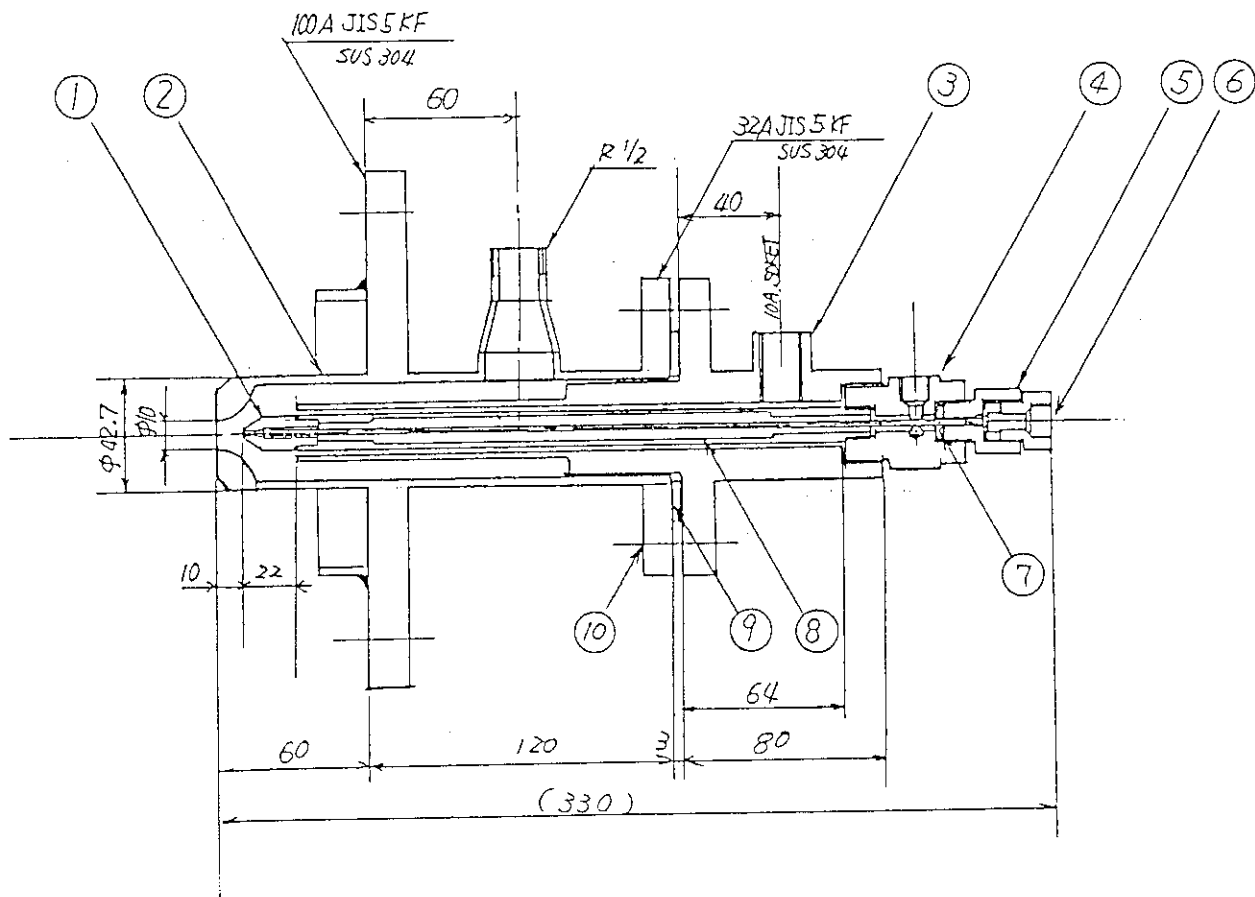


Fig. 2 Flow sheet of the submerged combustion process equipment.



No.	Description	Material
1	Combination Nozzle	SUS304
2	Furnace	SUS304
3	Downcomer Unit	SUS316L
4	Weir	PYREX Glass
5	Weir	PYREX Glass
6	Recovery Tank	QVF Glass

Fig. 3 Outline of the submerged combustion process equipment.



10	Bolt nut	SUS304	M 12 $l = 40$
9	Packing	Asbestos	t 3. 5 K 32A.
8	Inner tube	SUS 304	
7	Needle packing	Silicon rubber	
6	Needle	SUS 304	
5			
4	Outer	SUS 304	
3	LPG	SUS 304	
2	Air Nozzle	SUS 304	
1	Tip	SUS 316L	
No	Description	MATERIAL	REMARKS

Fig. 4 Outline of combustion nozzle.

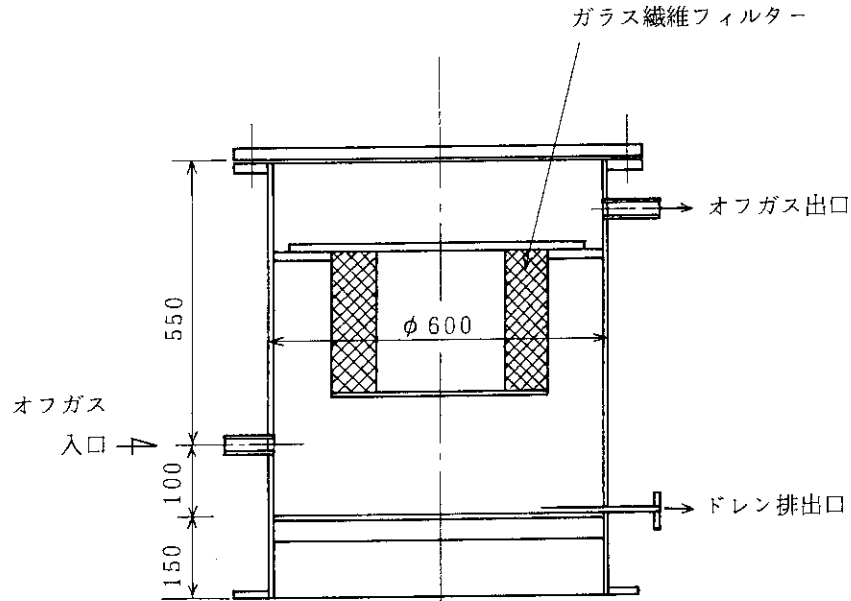


Fig. 5 Vertical sectional view of mist filter.

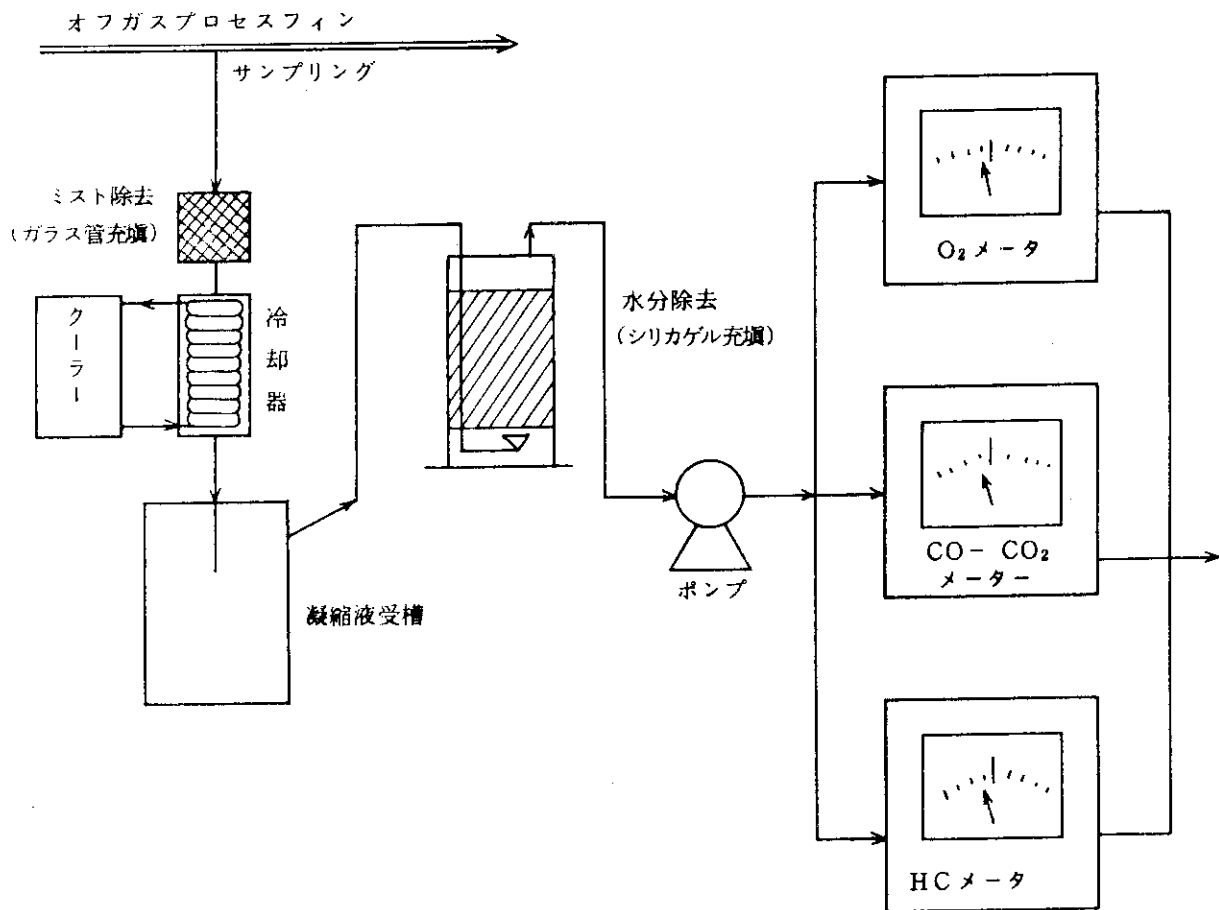


Fig. 6 Pretreatment method of off-gas sample.

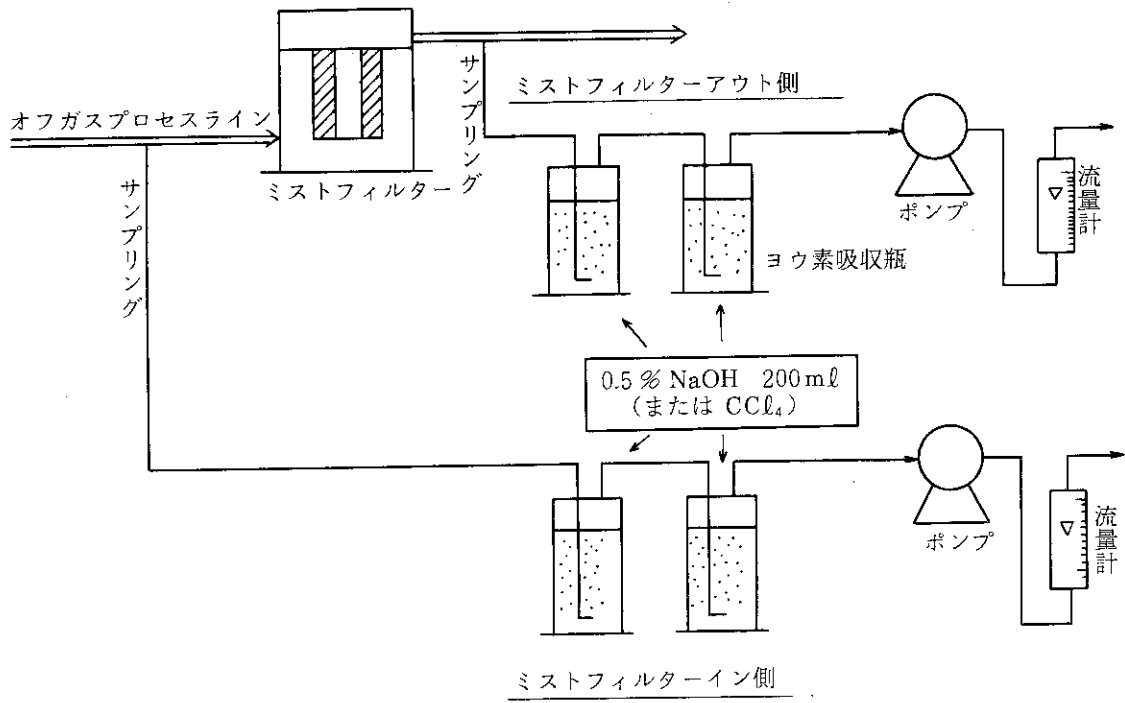


Fig. 7 Apparatus for off-gas sampling.

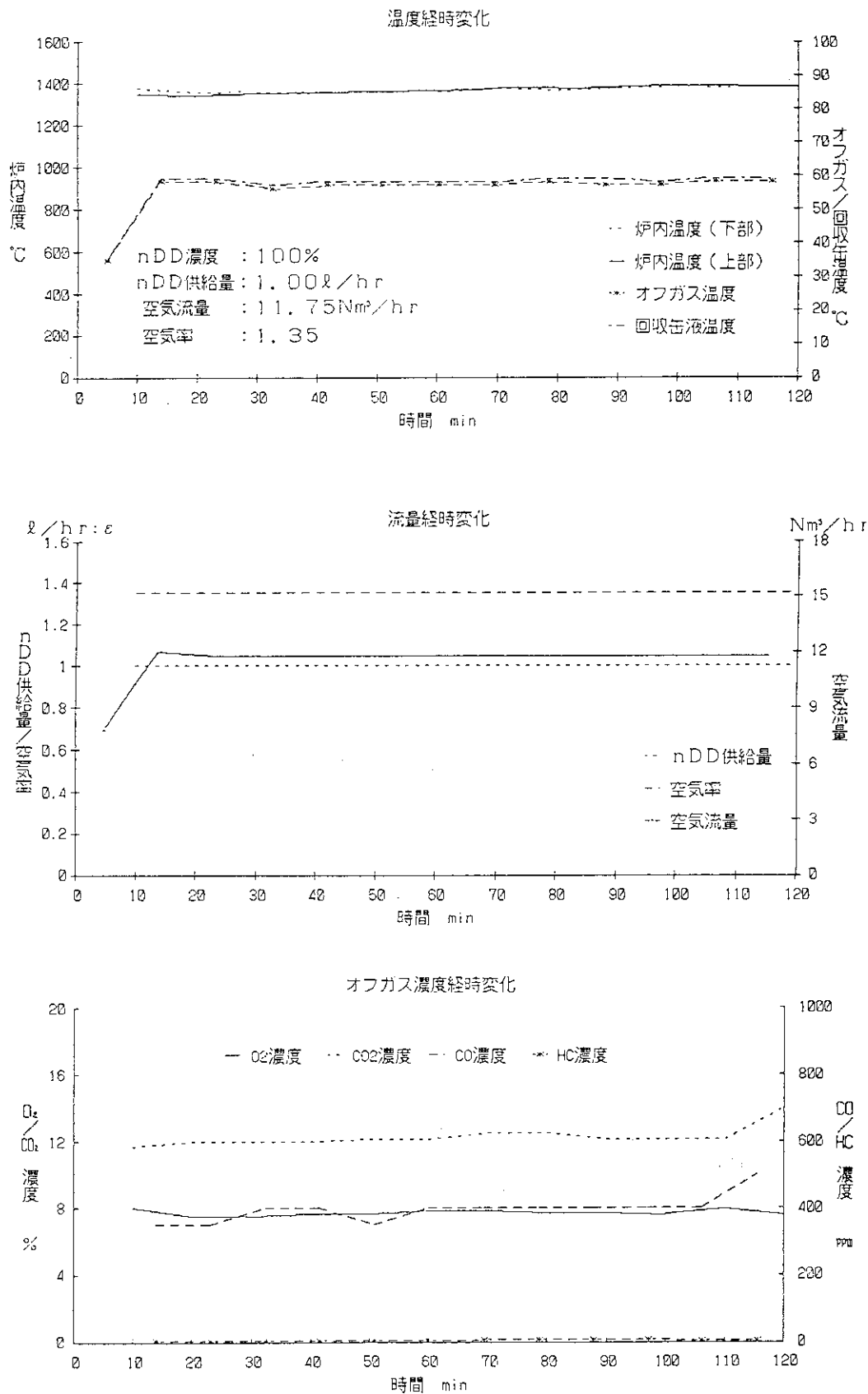


Fig. 8 Concentration changes of CO₂, CO, hydrocarbon and O₂ in the combustion off-gas, feed rate of simulated spent solvent and temperatures of combustion furnace, off-gas, and recovery tank for 100 % nDD with time.

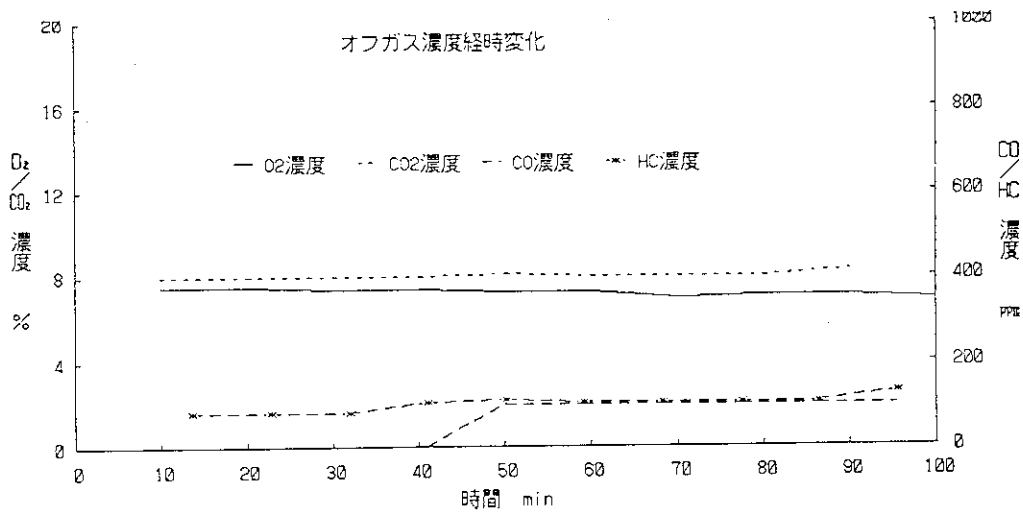
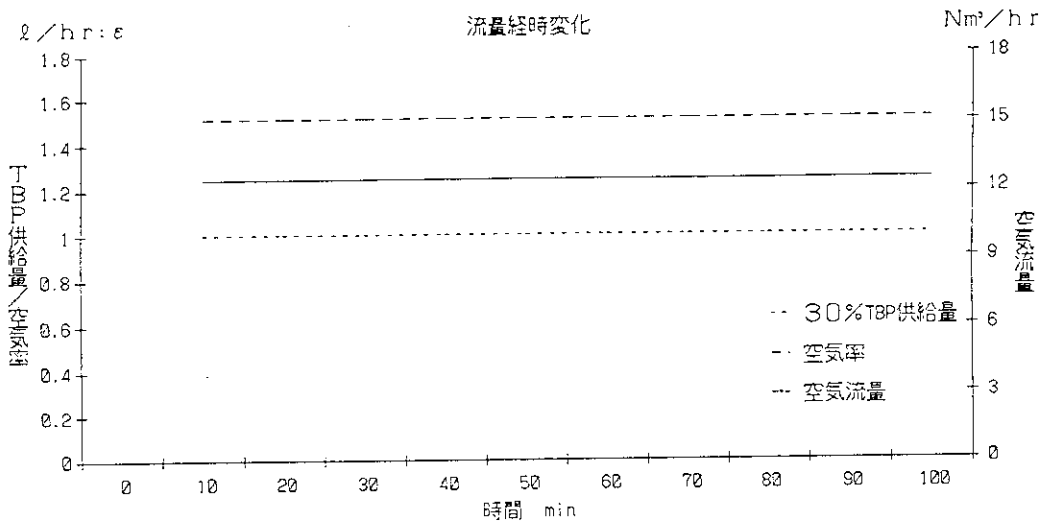
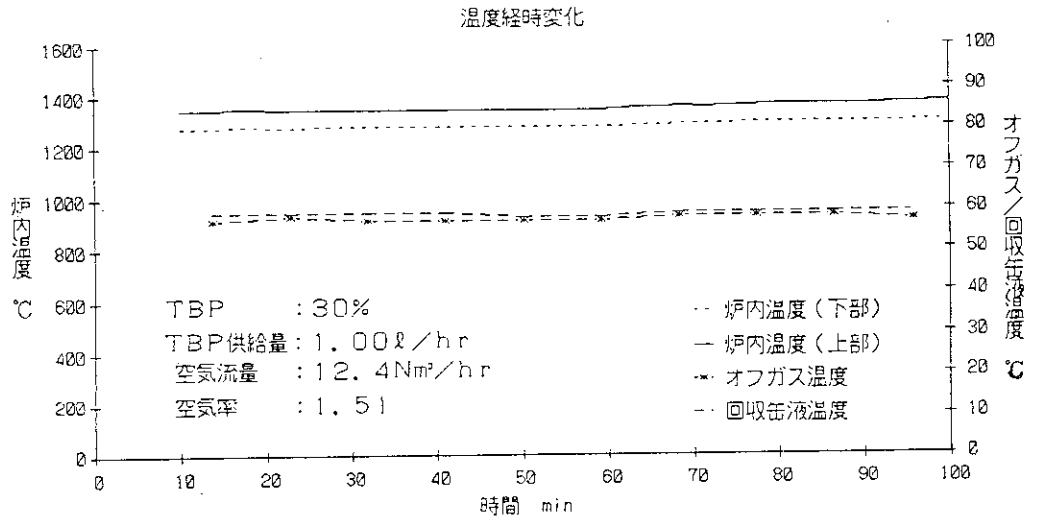


Fig. 9 Concentration changes of CO₂, CO, hydrocarbon and O₂ in the combustion off-gas, feed rate of simulated spent solvent and temperature of combustion furnace, off-gas, and recovery tank for 30% TBP/nDD with time.

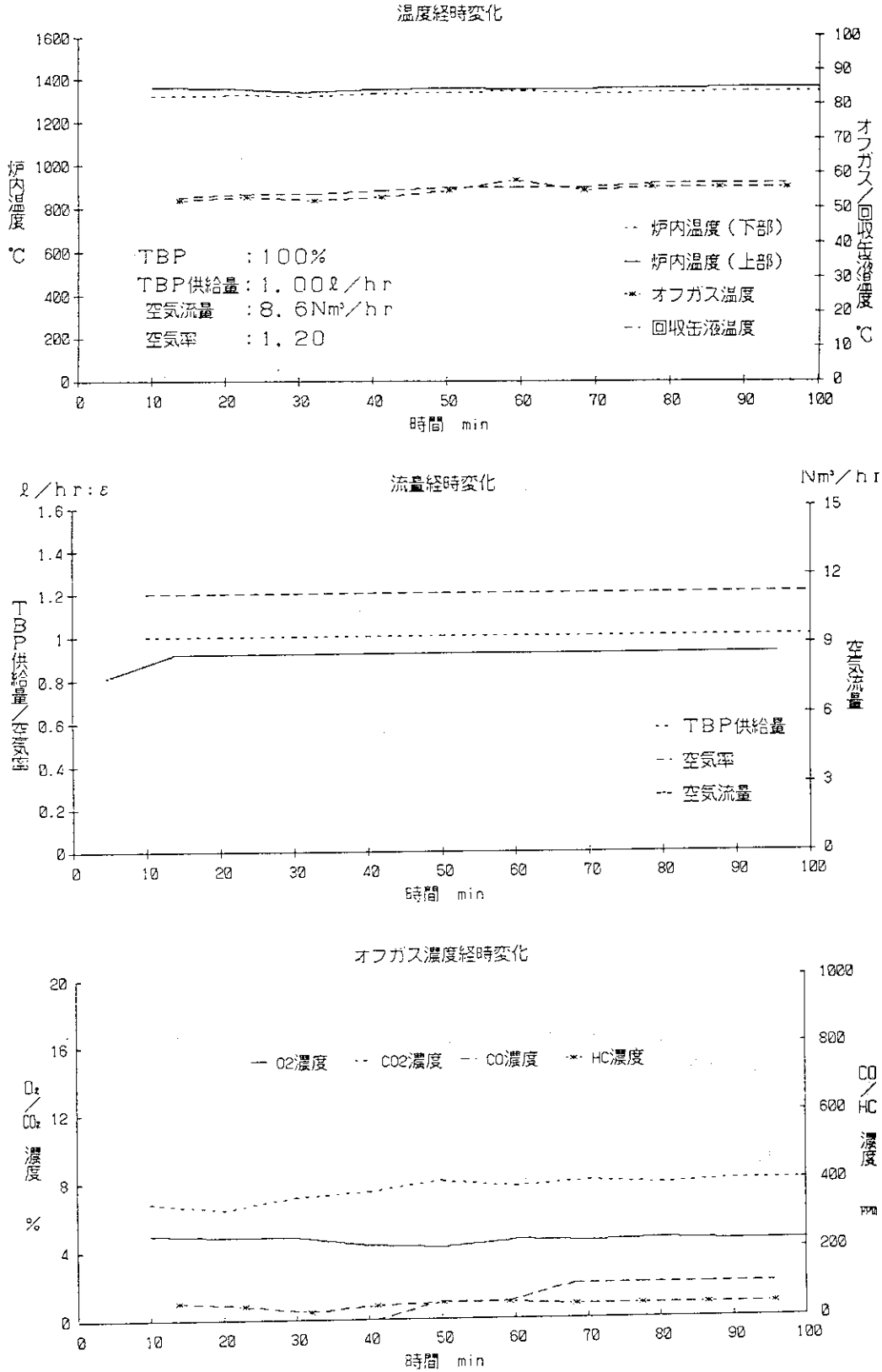


Fig. 10 Concentration changes of CO₂, CO, hydrocarbon and O₂ in the combustion off-gas, feed rate of simulated spent solvent and temperature of combustion furnace, off-gas, and recovery tank for 100 % TBP with time.

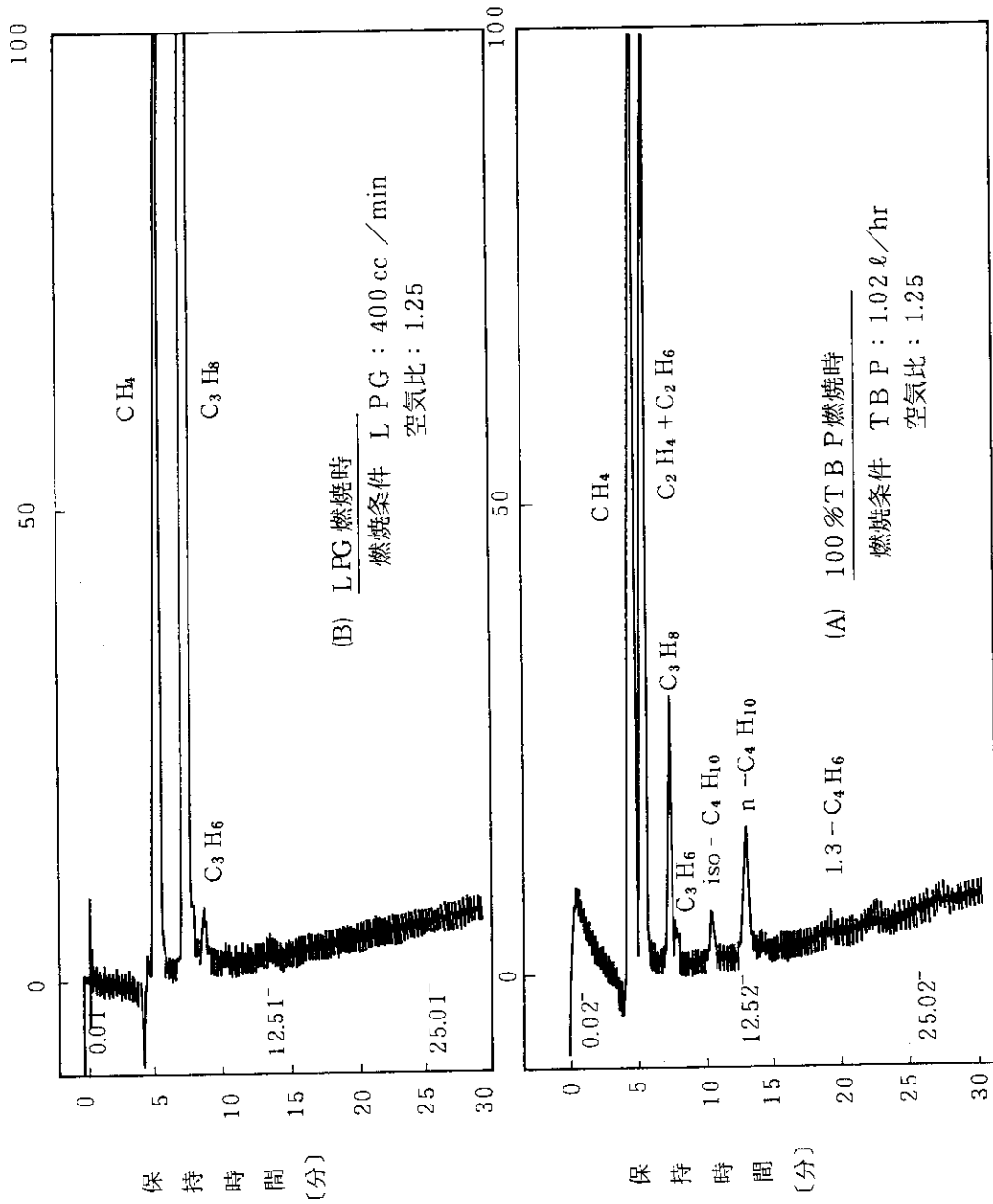


Fig. 11 Hydrocarbon gas in the combustion off-gas of LPG and 100 % TBP.

分析 : ガスクロ (FID検出器)

カラム (MS-5A, 50 °C)

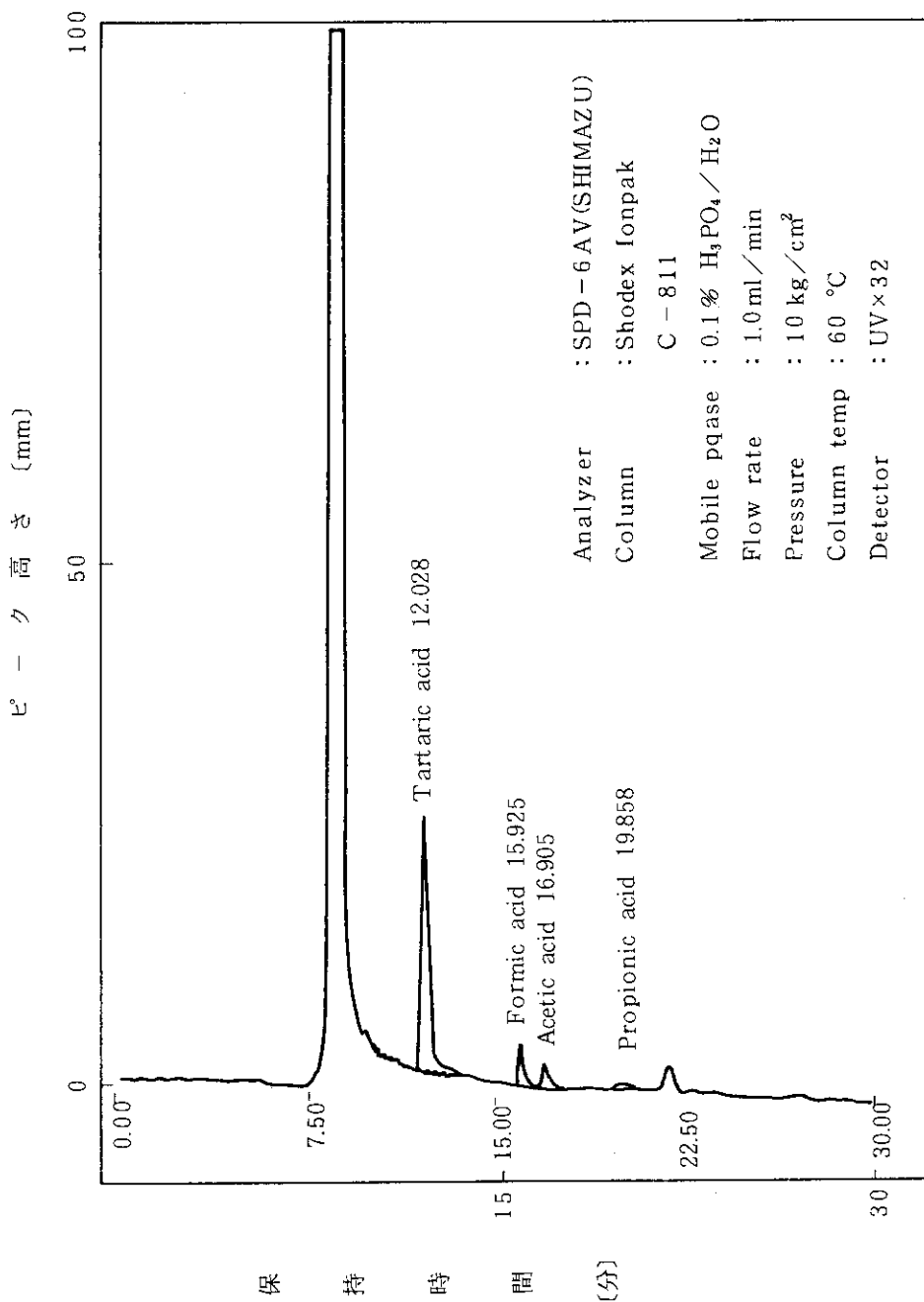


Fig. 12 Organic compounds in the recovery tank solution in the combustion of 100% TBP.

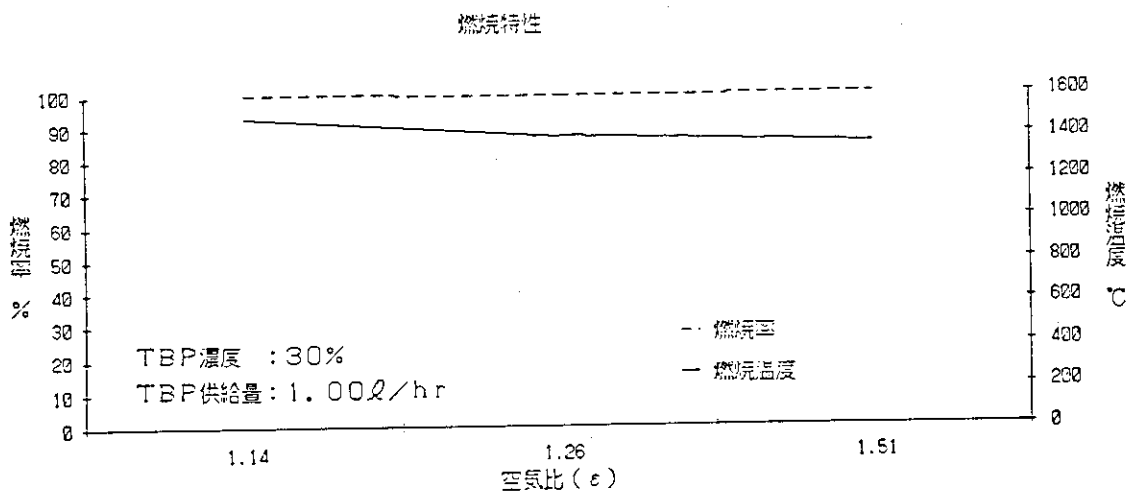


Fig. 13 Effect of excess air ratio (ϵ) on combustion ratio and temperature of combustion furnace in the combustion of 30 % TBP/nDD.

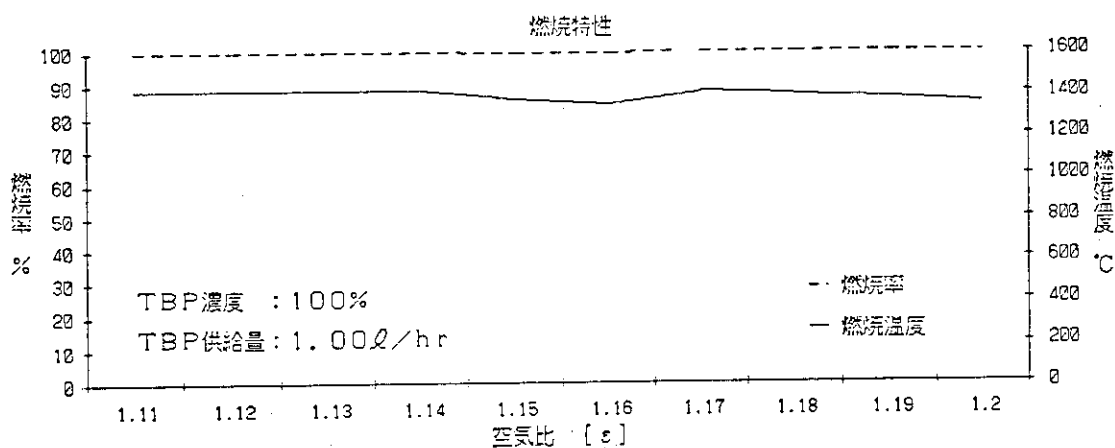


Fig. 14 Effect of excess air ratio (ϵ) on combustion ratio and temperature of combustion furnace in the combustion of 100 % TBP.

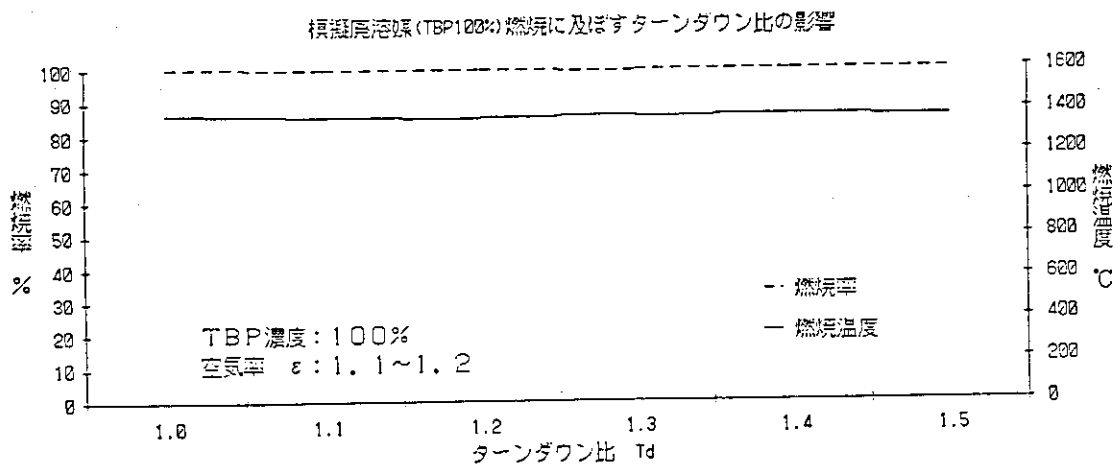


Fig. 15 Effect of turn-down ratio (T_d) on combustion ratio and temperature of combustion furnace in the combustion of 100 % TBP.

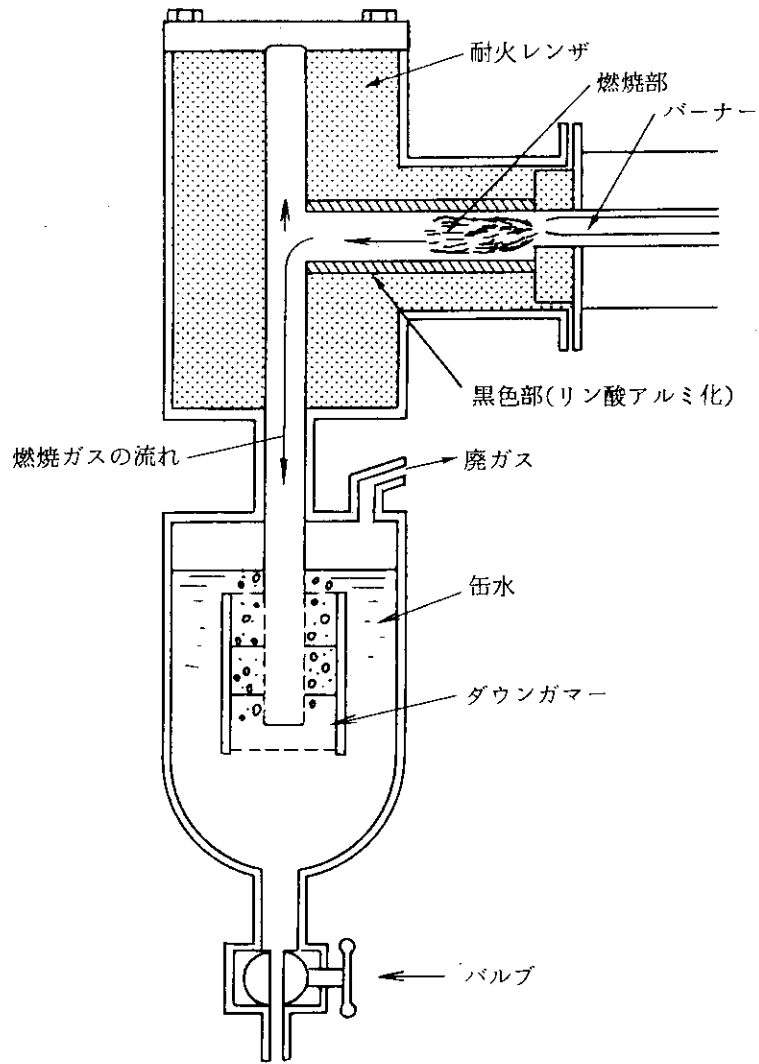


Fig. 16 Details of combustion furnace after the combustion of 100 % TBP.

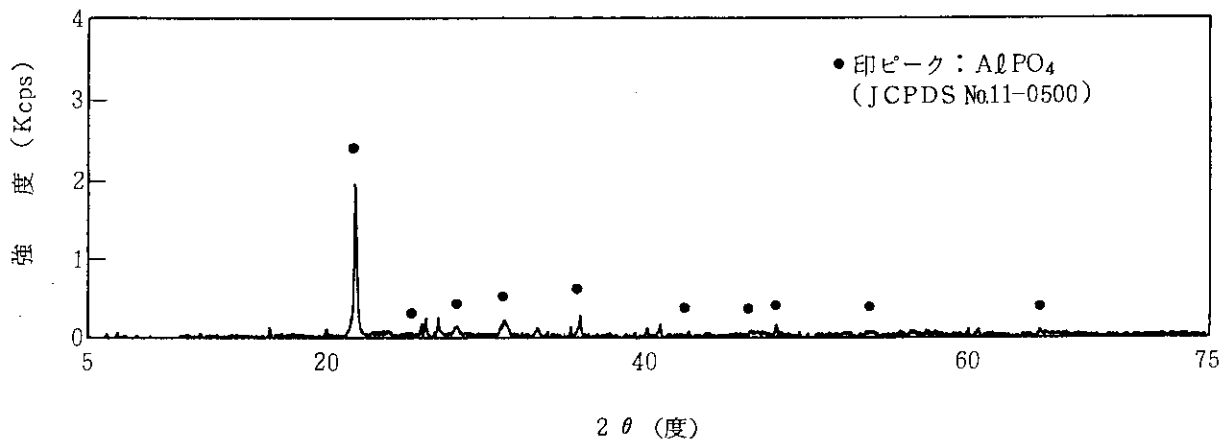


Fig. 17 X-ray diffraction pattern of glassy compound at combustion furnace.

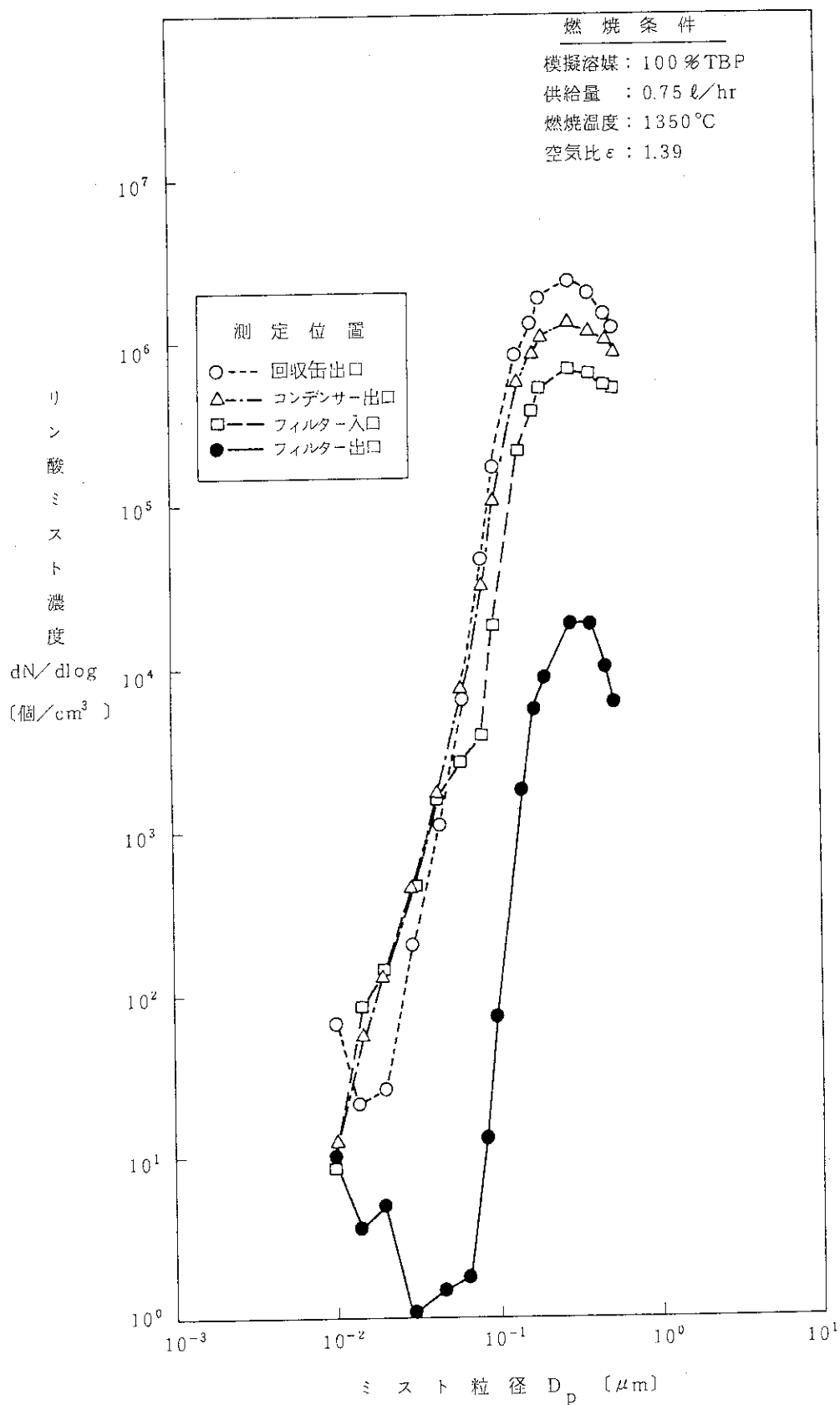


Fig. 18 Diameter distribution of phosphoric acid mist in the combustion of 100% TBP.

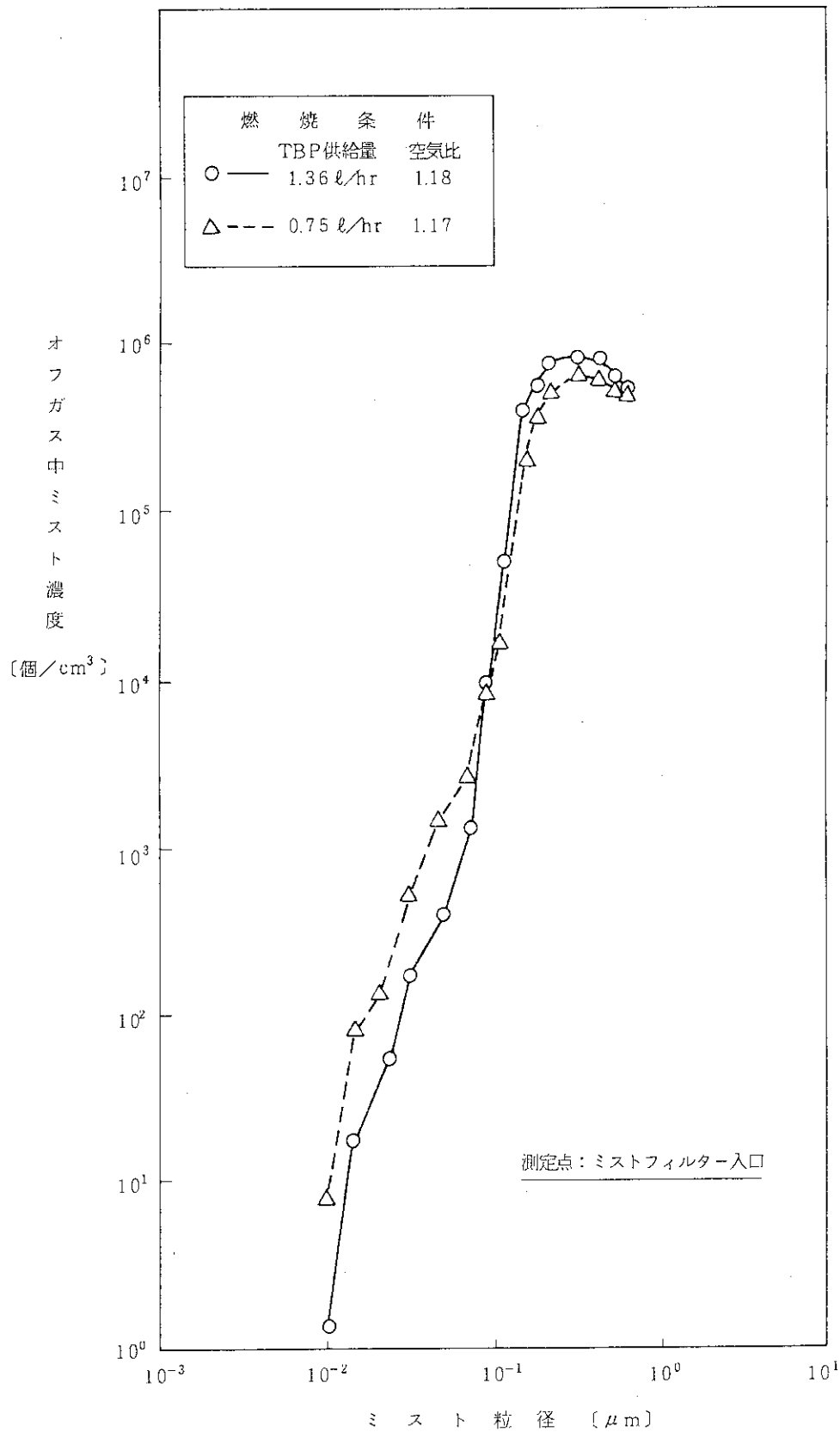


Fig. 19 Effect of feed rate of 100 % TBP on the diameter distribution of phosphoric acid mist in the combustion of 100 % TBP.

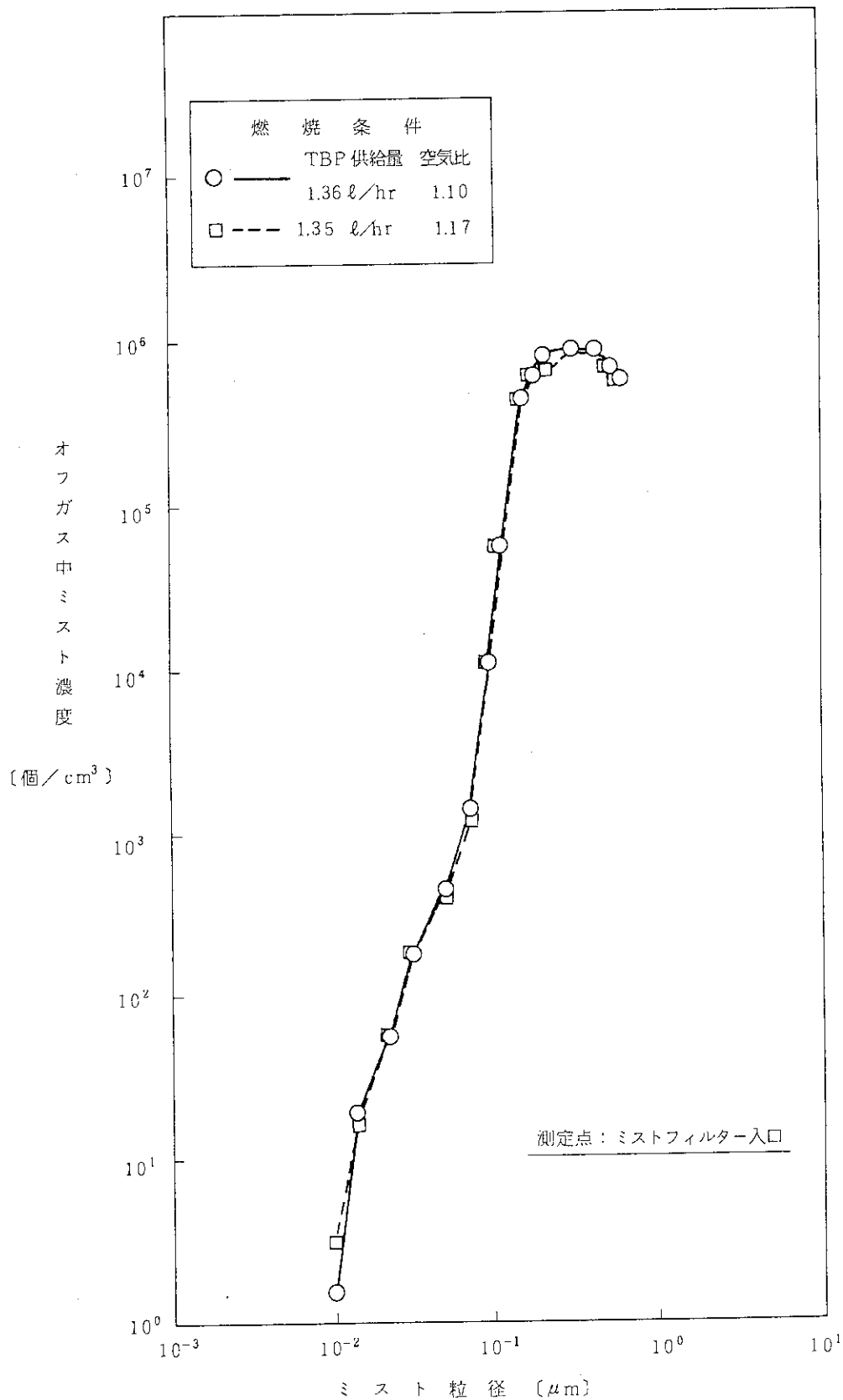


Fig. 20 Effect of excess air ratio on the diameter distribution of phosphoric acid mist in the combustion of 100 % TBP.

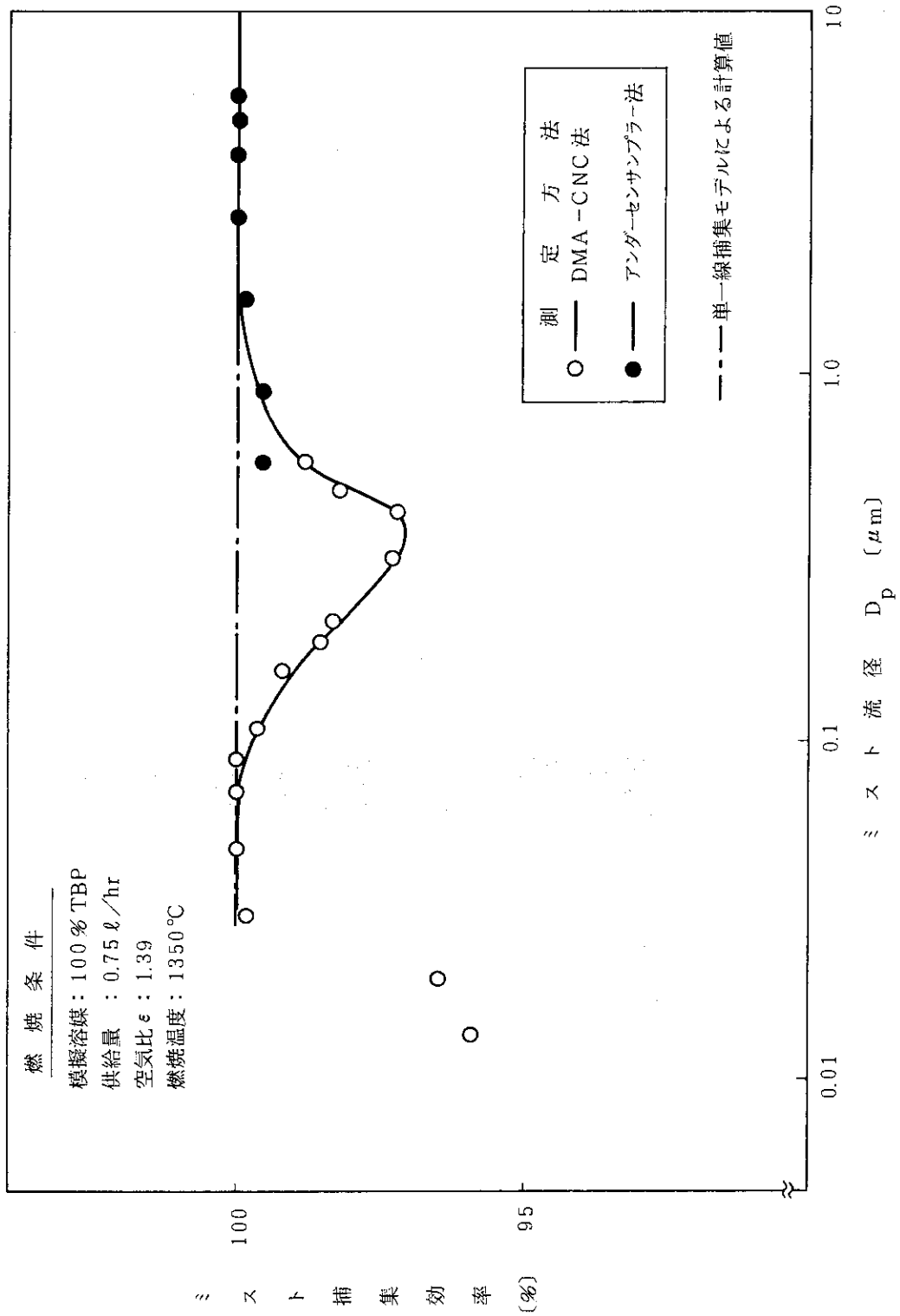


Fig. 21 Collection efficiency of phosphoric acid mist in the mist filter packed with glass fiber.

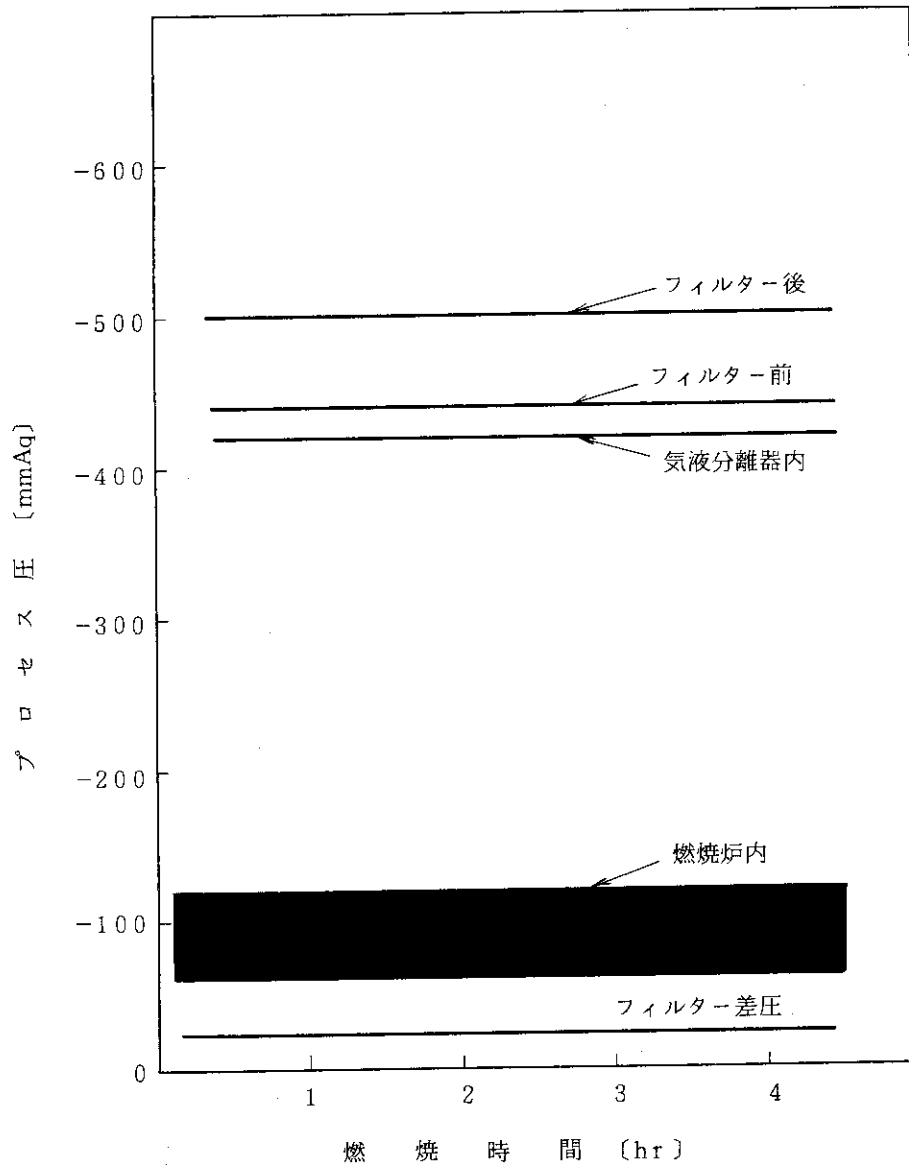


Fig. 22 Changes of differential pressure of mist filter and gas pressures in the process equipment with time in the combustion of 100% TBP.

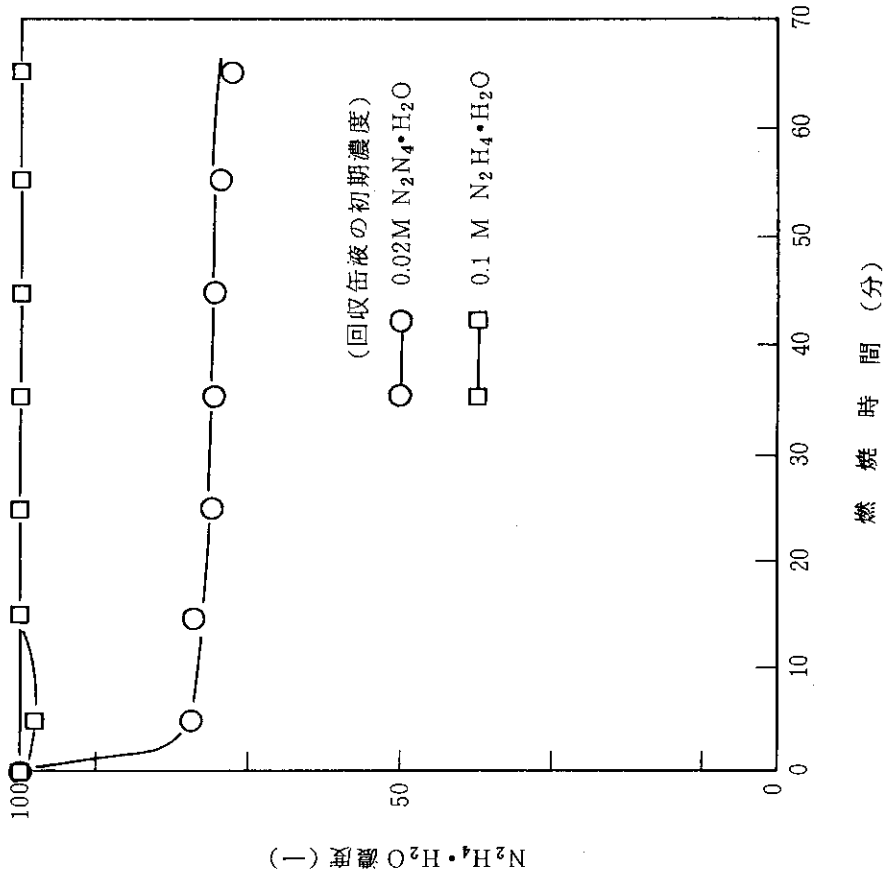


Fig. 24 Concentration change of hydrazine in recovery tank solution with time in the combustion of 100% TBP containing ruthenium.

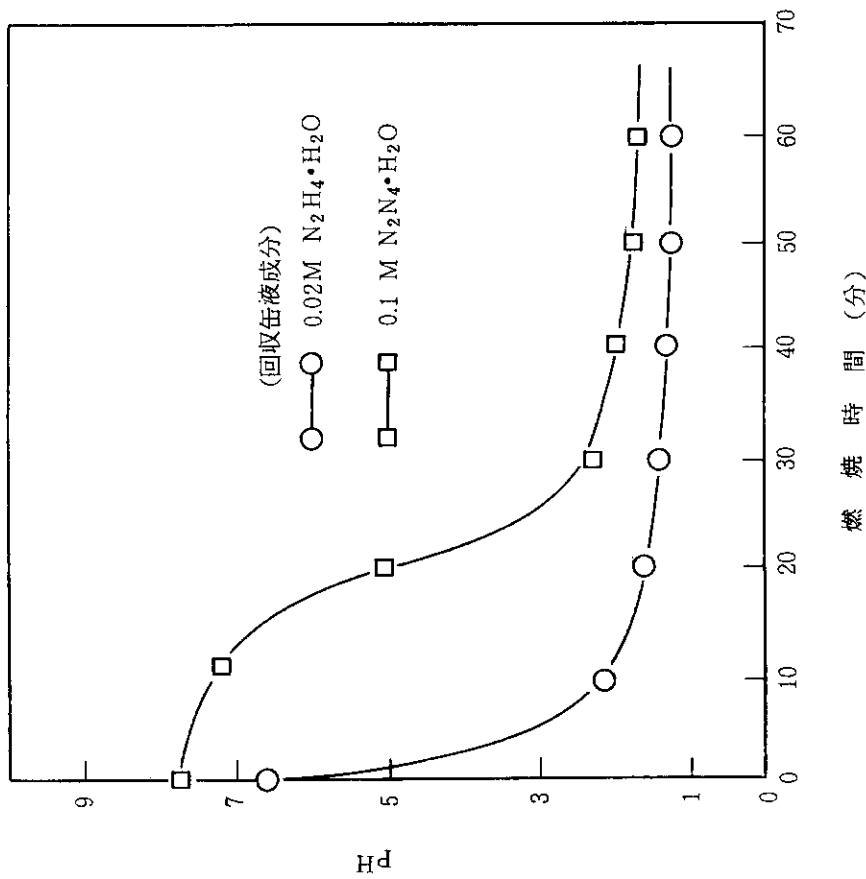


Fig. 23 Change of pH in recovery tank solution with time in the combustion of 100% TBP containing ruthenium.

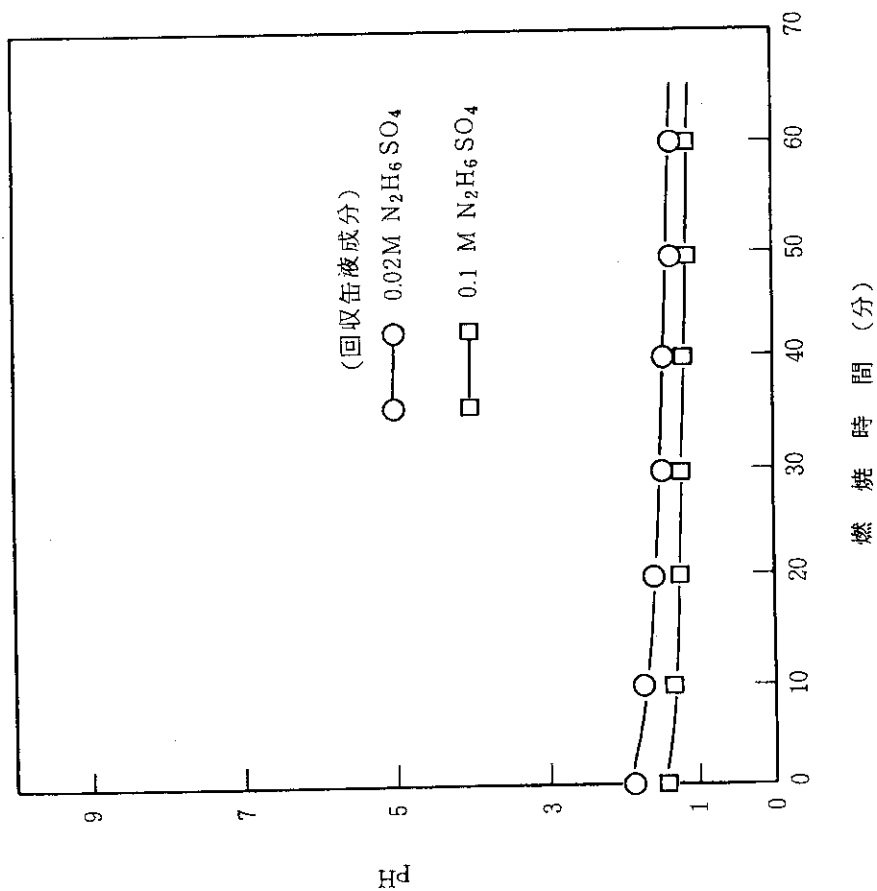


Fig. 25 Change of pH in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing ruthenium in a case of hydrazinium sulfate as a reductant of ruthenium.

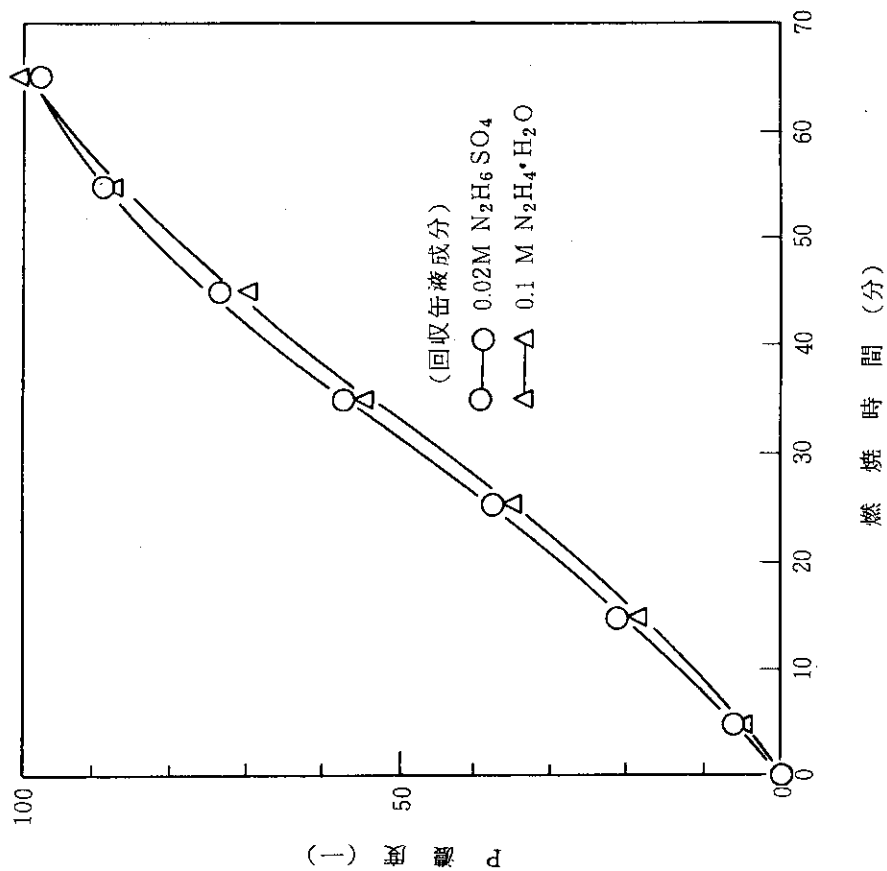


Fig. 27 Concentration change of phosphorus in recovery tank solution with time in the combustion of 100% TBP containing ruthenium in case of hydrazinium sulfate and hydrazine as reductants of ruthenium.

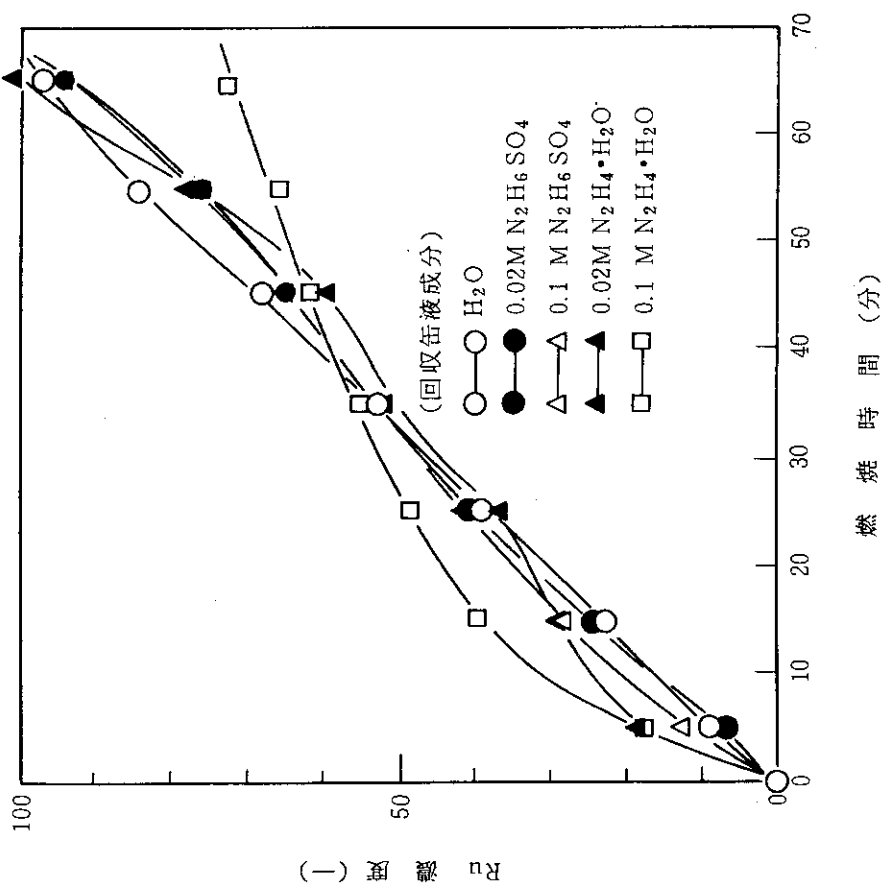


Fig. 26 Concentration change of ruthenium in recovery tank solution with time in the combustion of 100% TBP containing ruthenium in cases of hydrazinium sulfate and hydrazine as reductants of ruthenium.

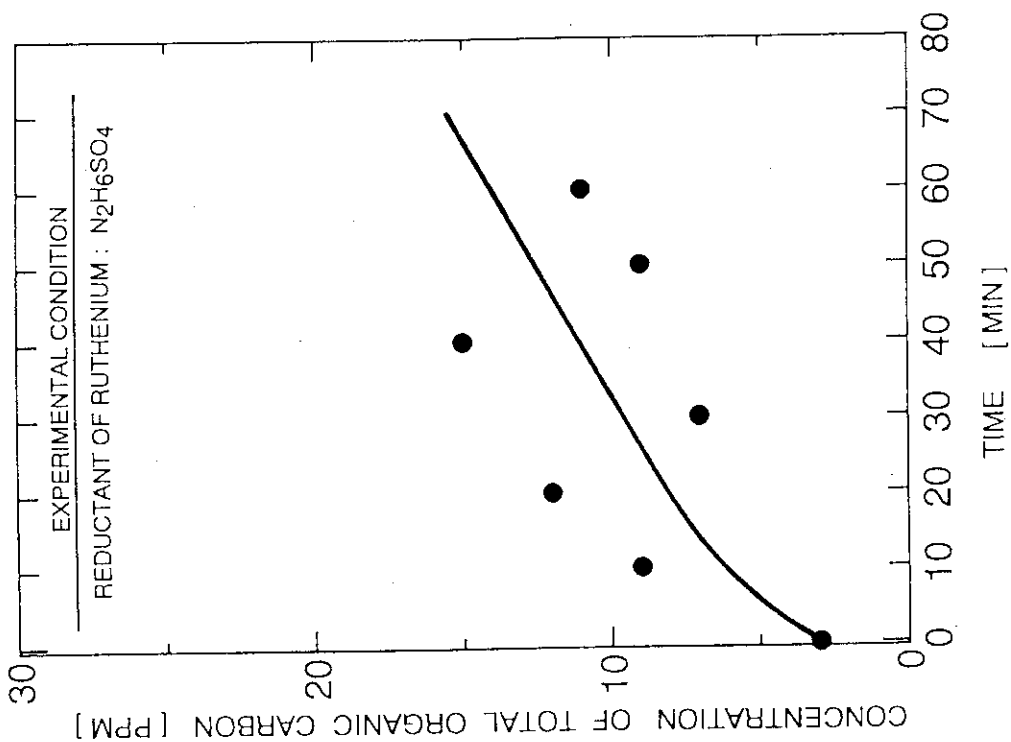


Fig. 28 Concentration change of total organic carbon in recovery tank solution with time in the combustion of 100% TBP containing ruthenium in a case of hydrazinium sulfate as a reductant of ruthenium.

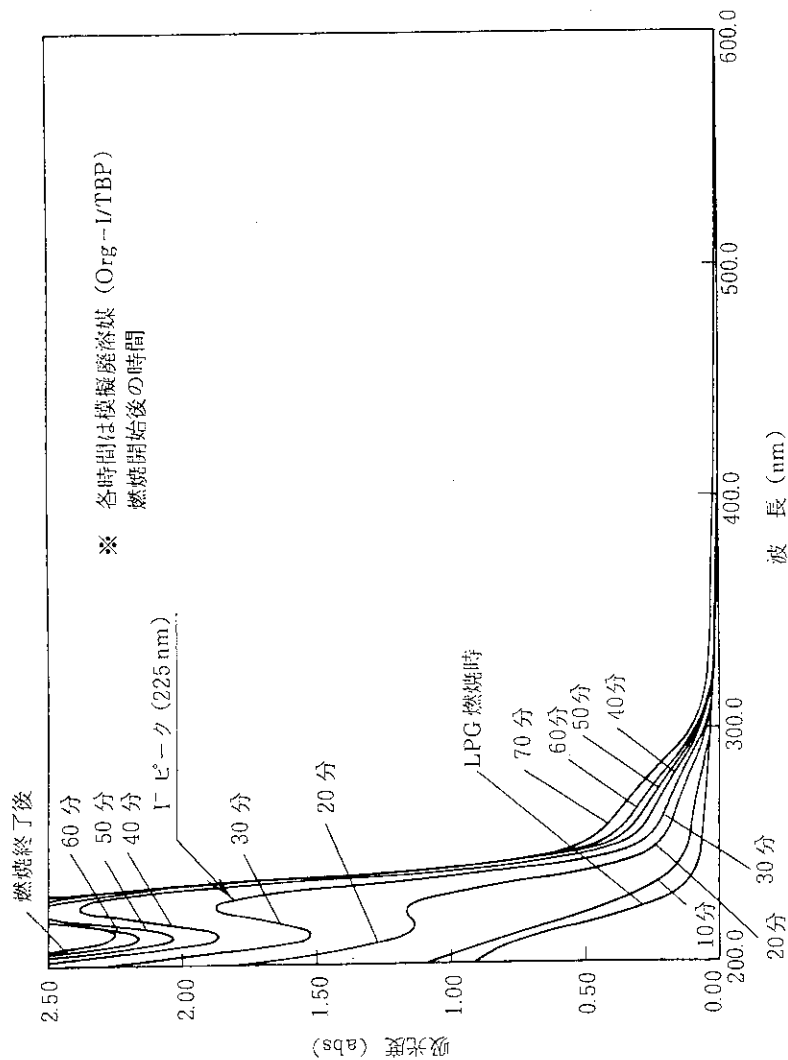


Fig. 29 Absorption spectra of iodine in phosphoric acid.

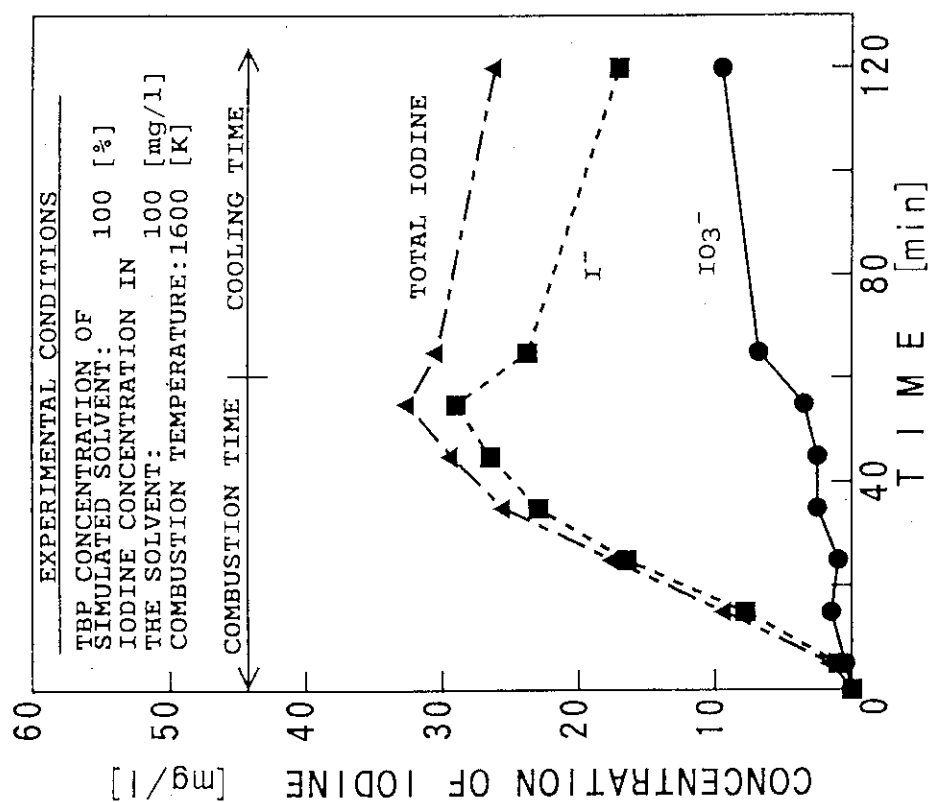


Fig. 30 Concentration change of inorganic iodine in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing iodine.

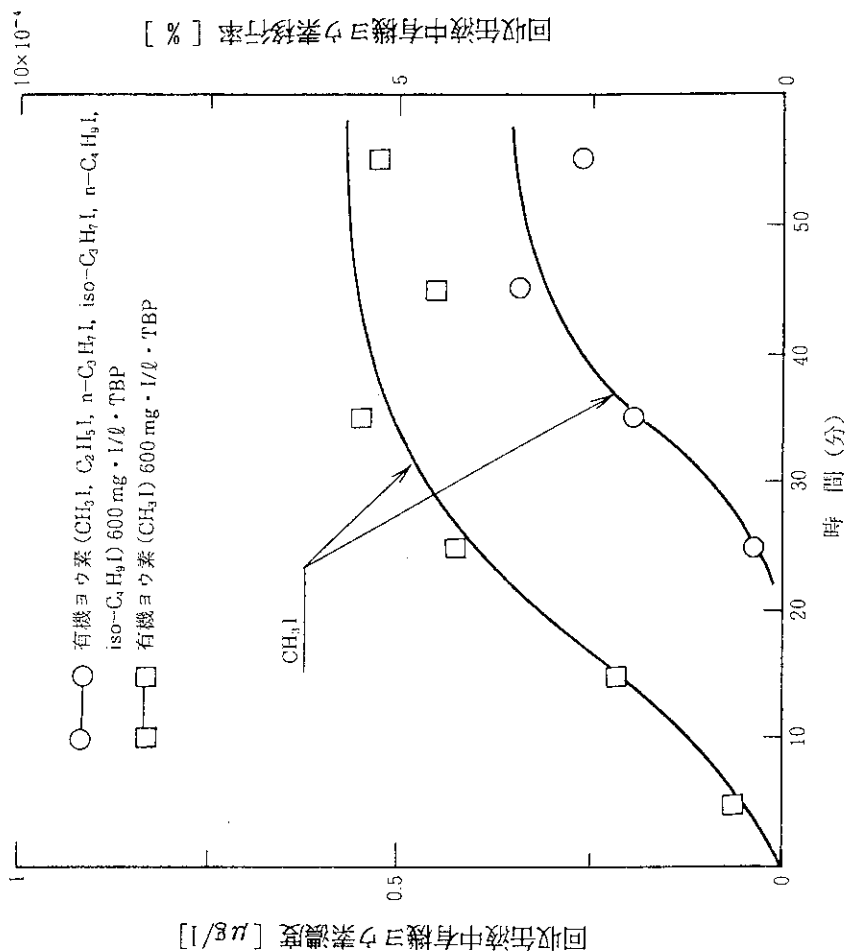


Fig. 31 Concentration change of organic iodine in recovery tank solution with time in the combustion of 100 % TBP containing iodine.

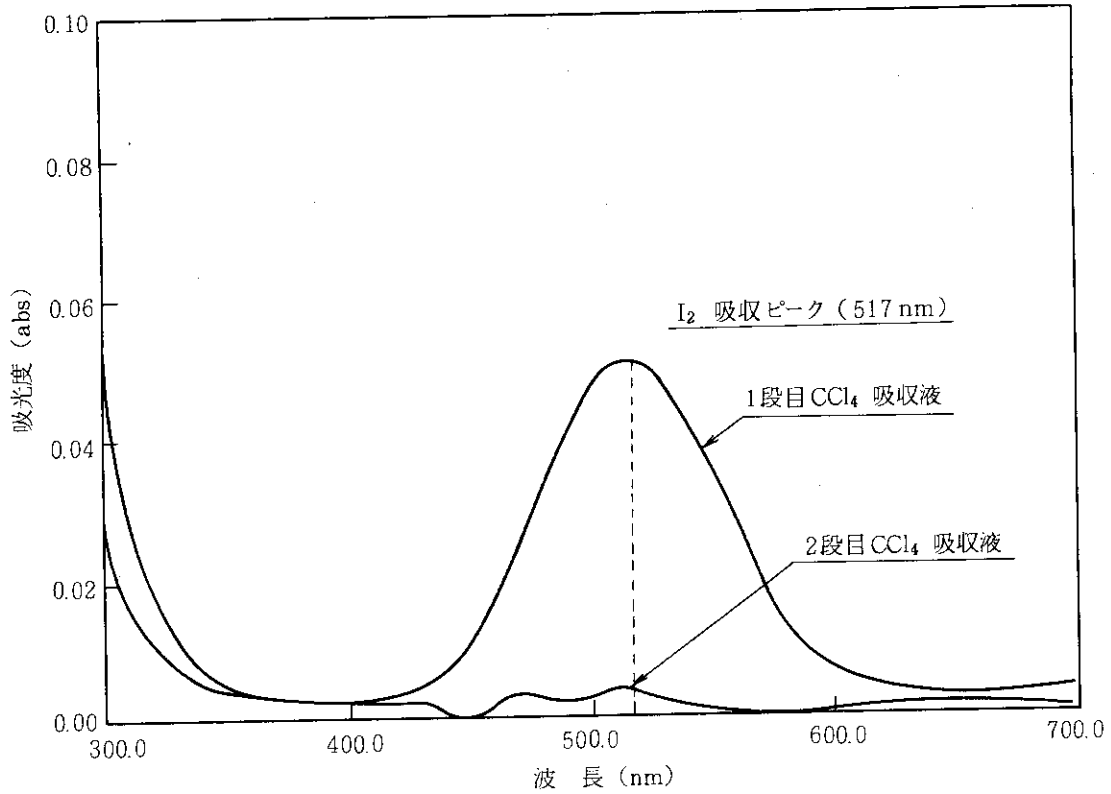


Fig. 32 Absorption spectra of iodine in off-gas sampler containing CCl_4 .

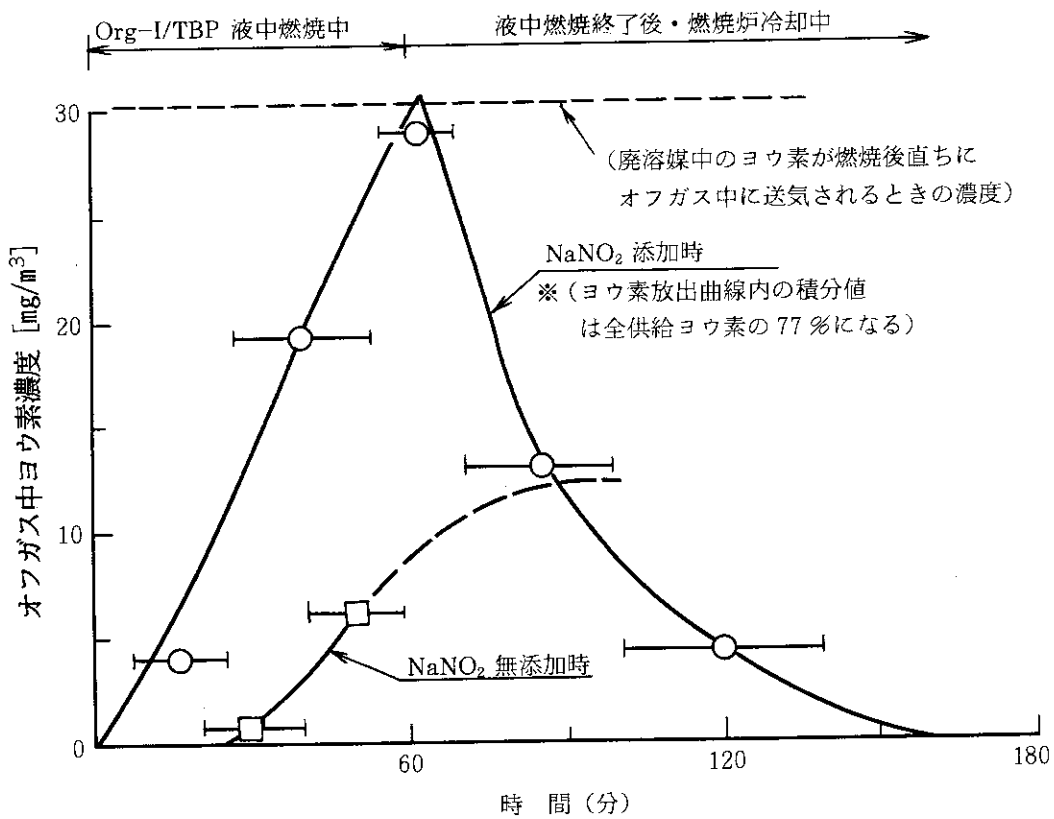


Fig. 33 Concentration change of iodine gas (I_2) in off-gas with time in the combustion of 100% TBP containing iodine.

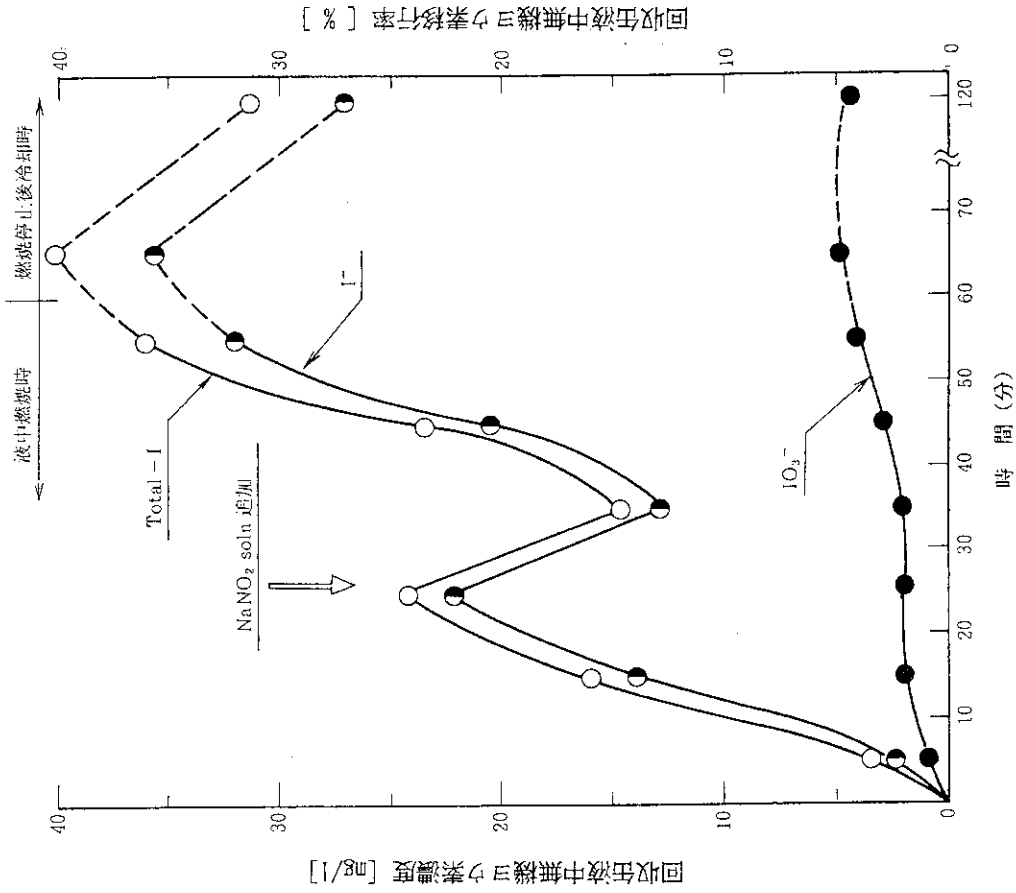


Fig. 35 Changes of concentration and fraction of inorganic iodine in off-gas with time in the combustion of 100 % TBP containing iodine.

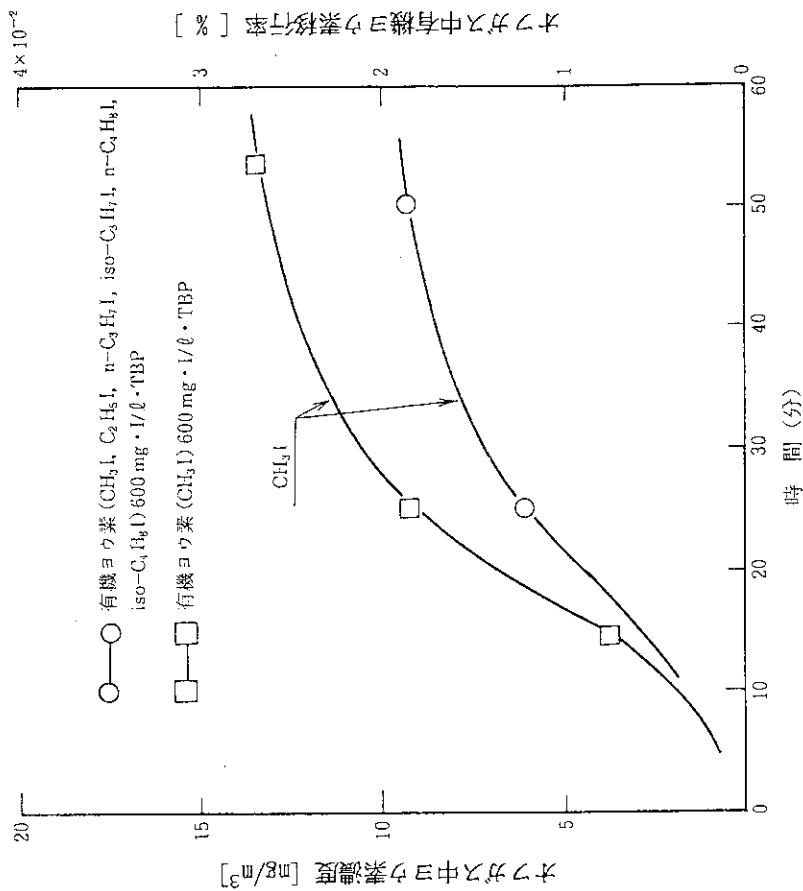


Fig. 34 Changes of concentration and fraction of organic iodine in off-gas with time in the combustion of 100 % TBP containing iodine.

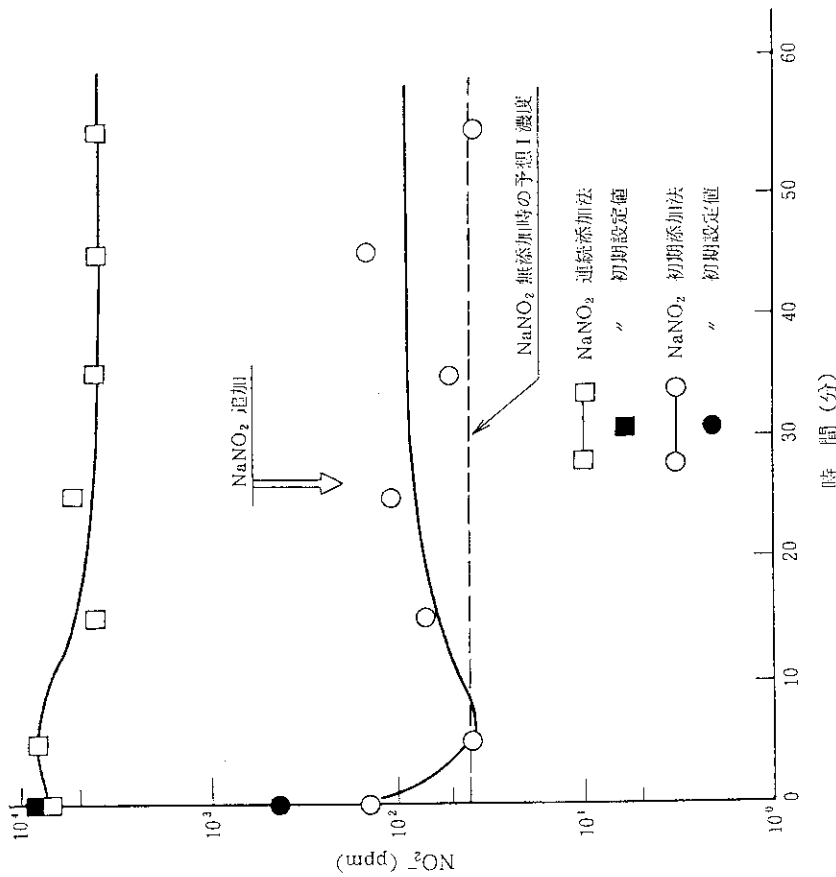


Fig. 36 Concentration change of nitrous acid in recovery tank solution with time in the combustion of 100% TBP containing iodine in the case of batchwise addition of nitrous acid to the recovery tank.

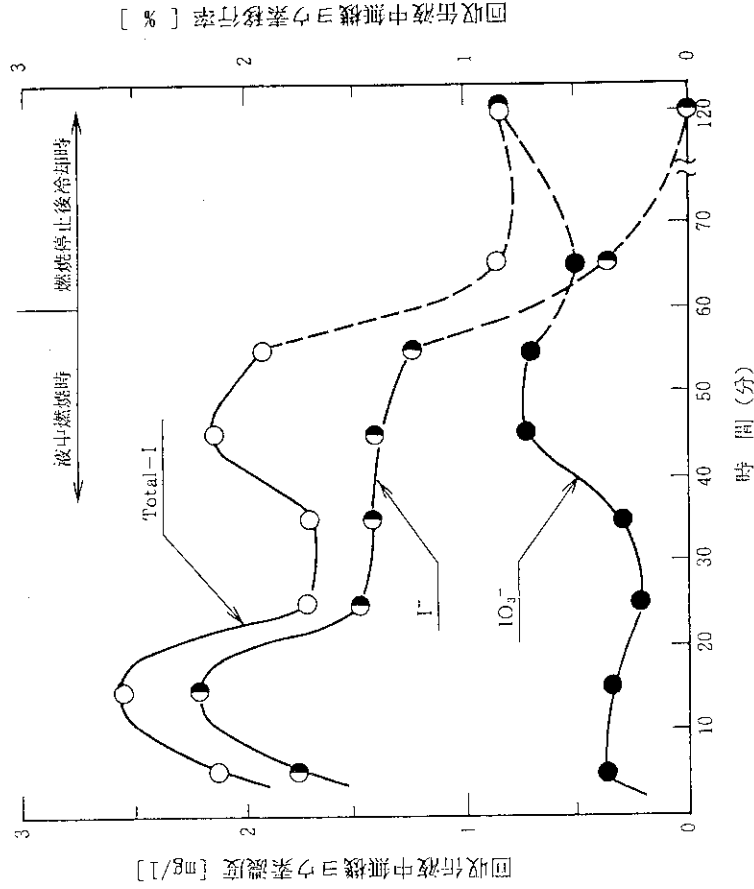


Fig. 37 Changes of concentration and fraction of inorganic iodine in off-gas with time in the combustion of 100% TBP containing iodine in the case of continuous addition of nitrous acid to the recovery tank.

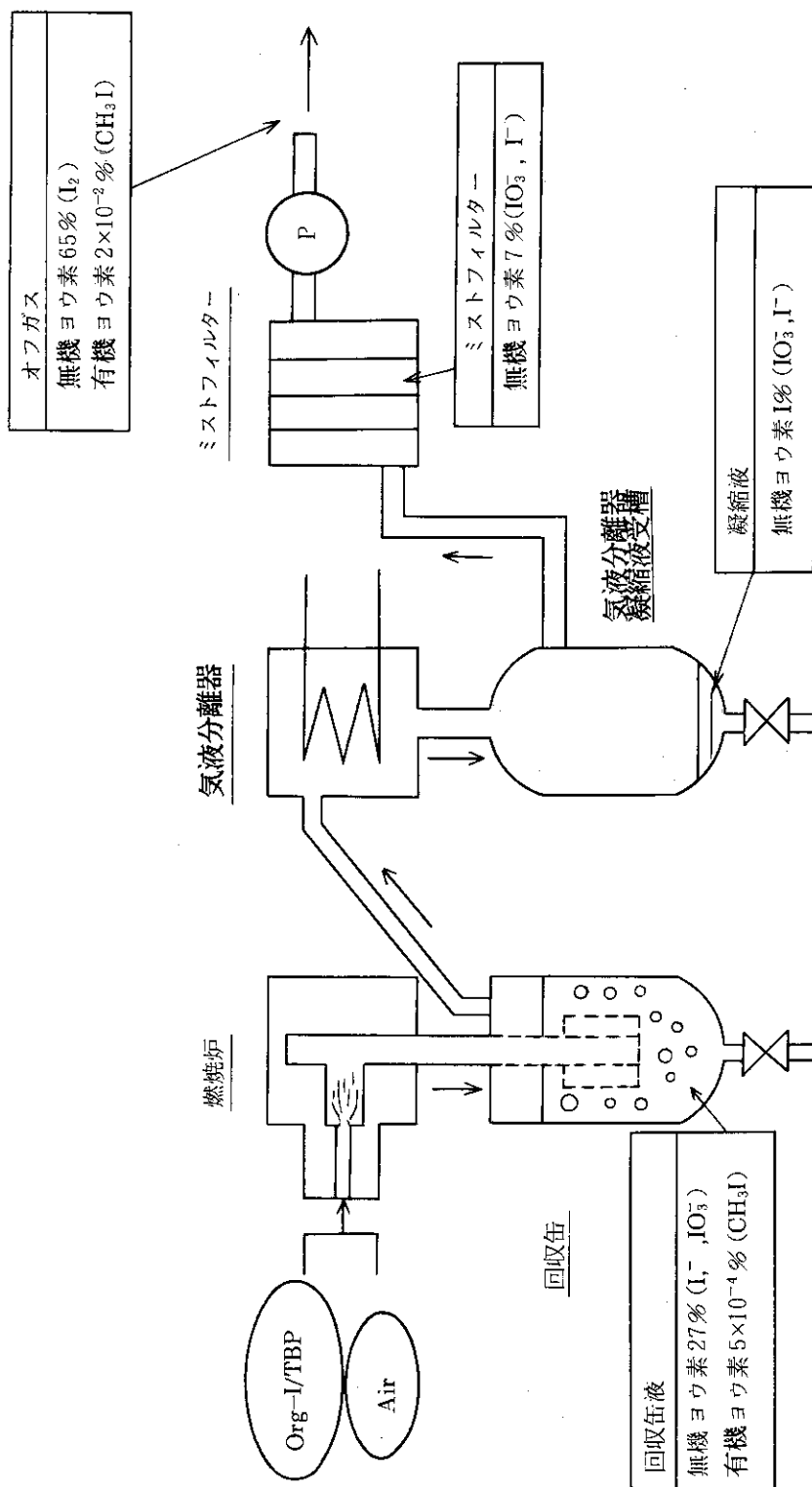


Fig. 38 Distribution of iodine in the process equipment.

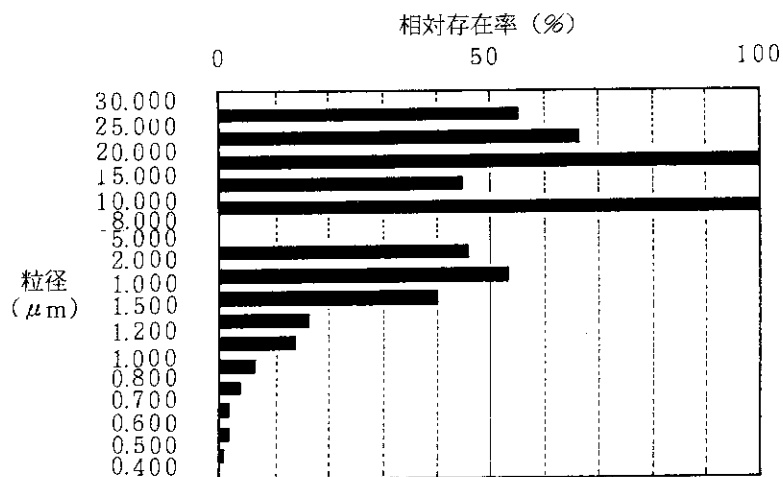


Fig. 39 Diameter distribution of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing zirconium.

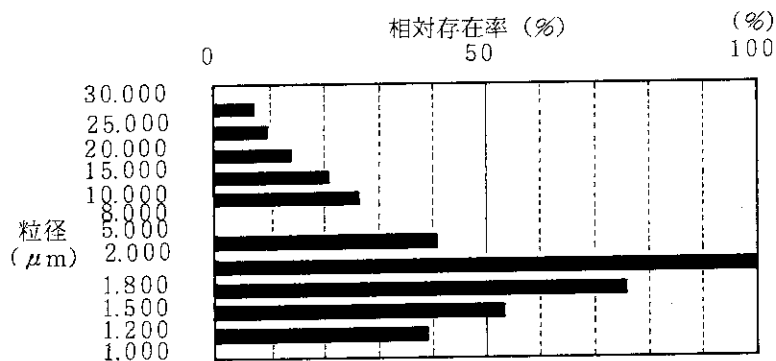


Fig. 40 Diameter distribution of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing cerium.

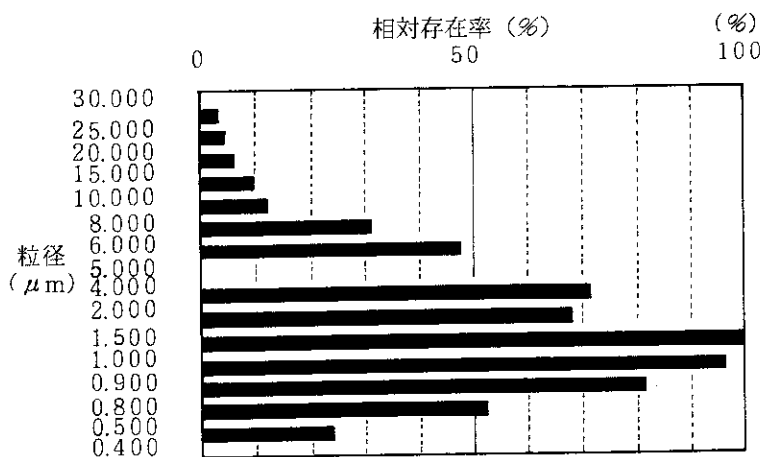


Fig. 41 Diameter distribution of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing neodymium.

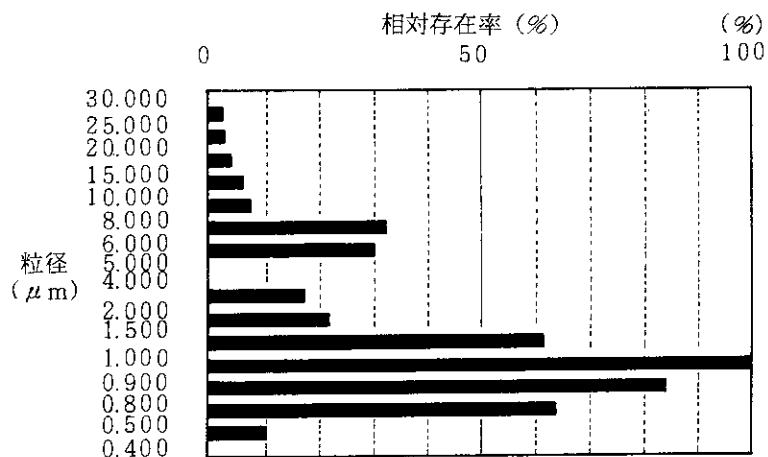


Fig. 42 Diameter distribution of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing samarium.

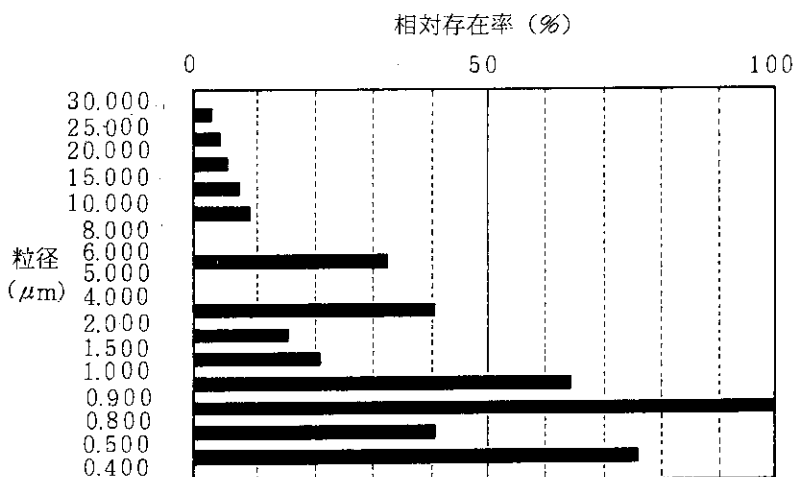


Fig. 43 Diameter distribution of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing europium.

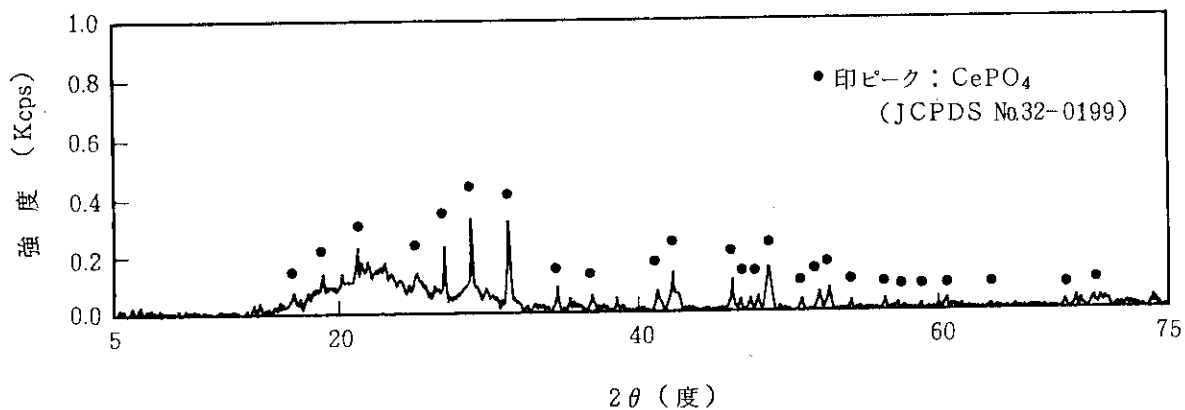


Fig. 44 X-ray diffraction pattern of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing cerium.

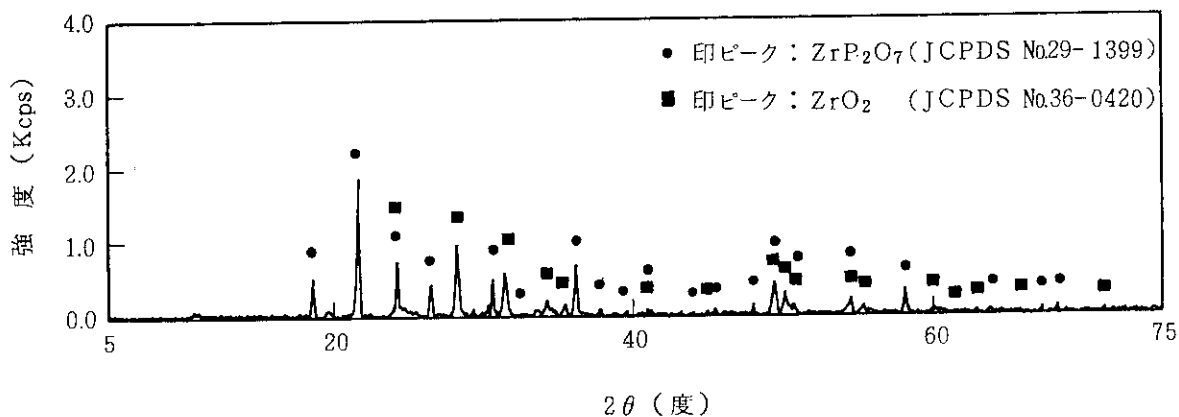


Fig. 45 X-ray diffraction pattern of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing zirconium.

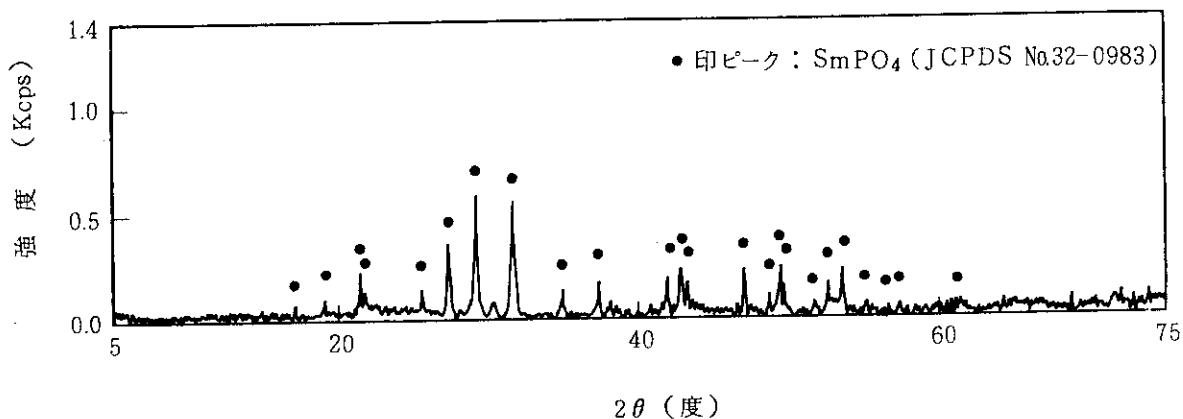


Fig. 46 X-ray diffraction pattern of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing samarium.

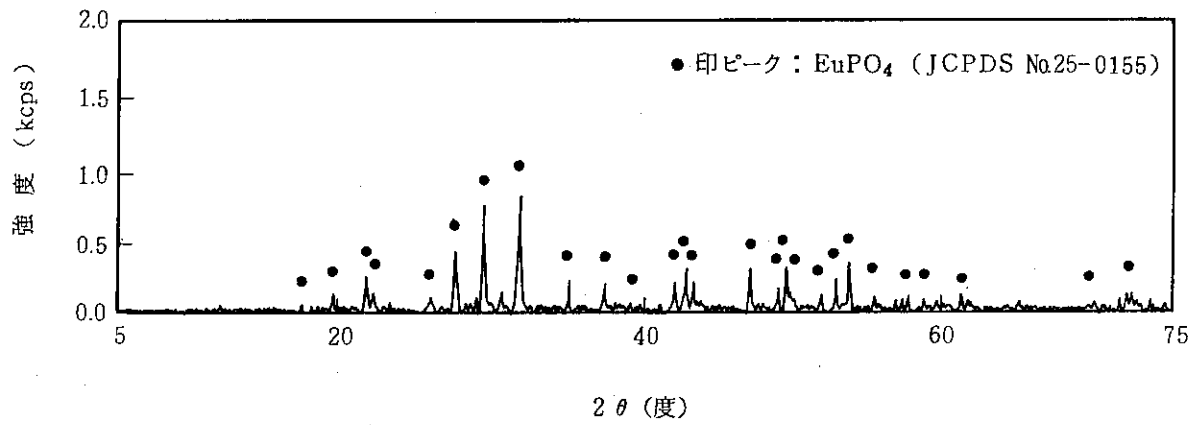


Fig. 47 X-ray diffraction pattern of solid particles produced in the recovery tank solution in the combustion of 100 % TBP containing europium.

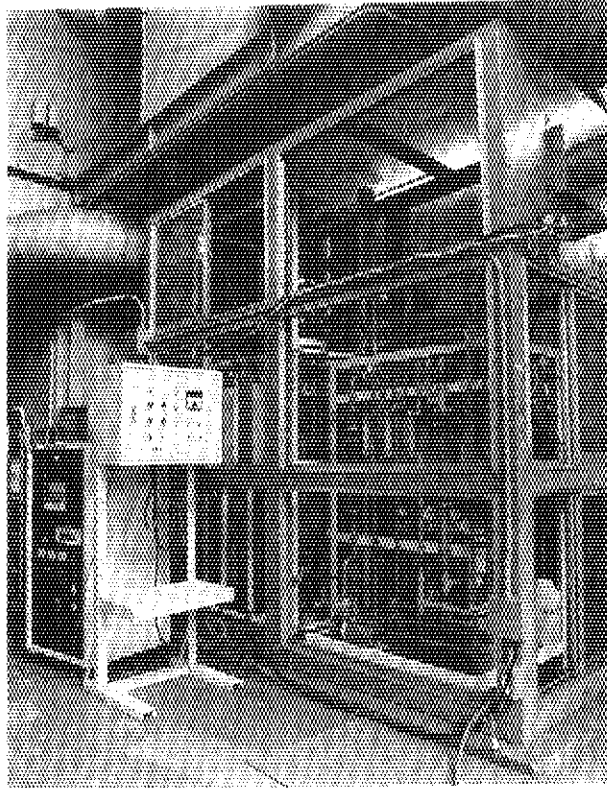


Photo. 1 View of the submerged combustion process equipment in hood.

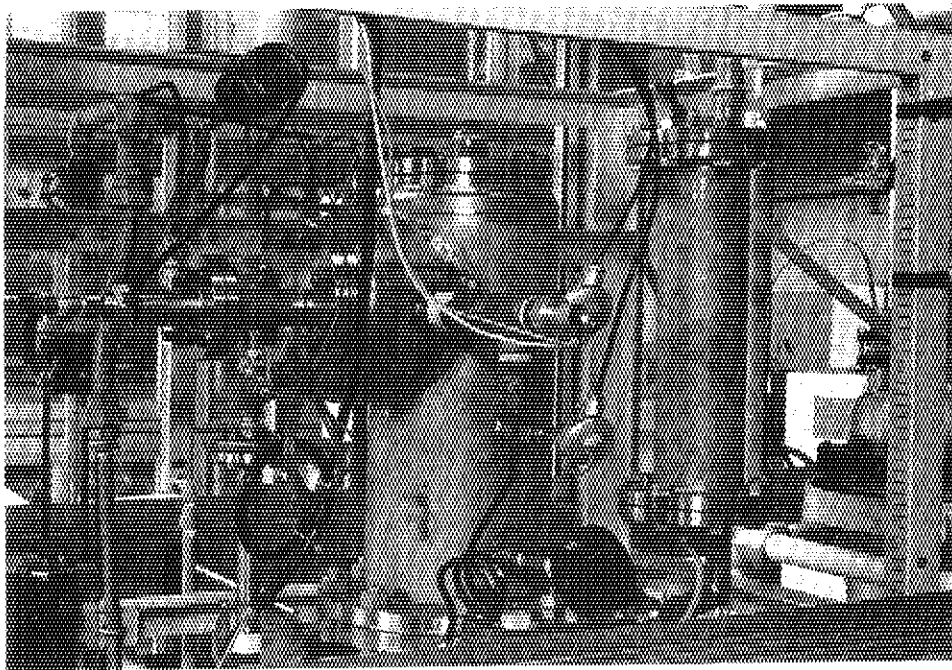


Photo. 2 Combustion furnace applying vortex steam burner.

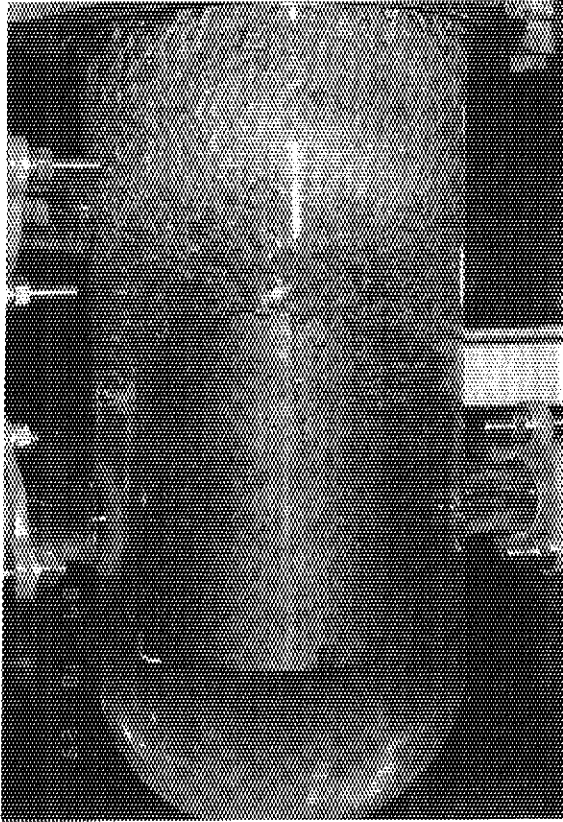


Photo. 3 Recovery tank under operation.

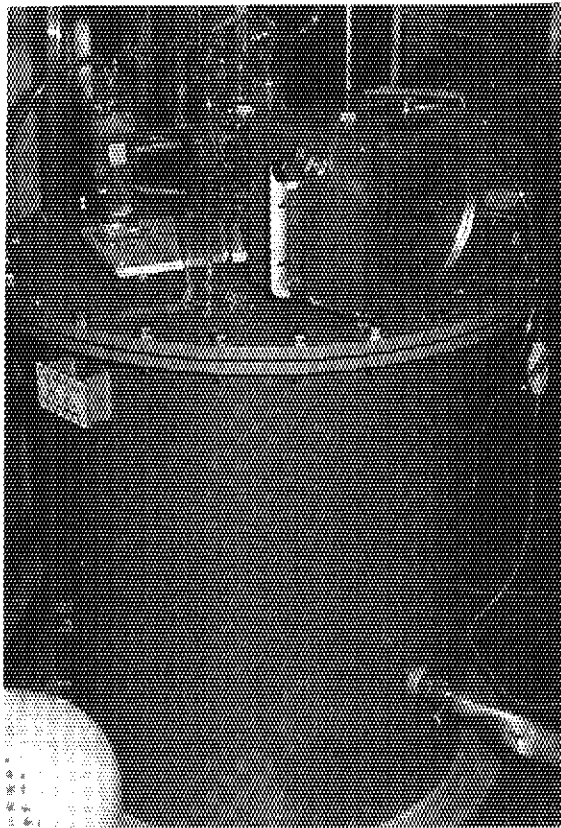


Photo. 4 Mist filter with flowmeter.

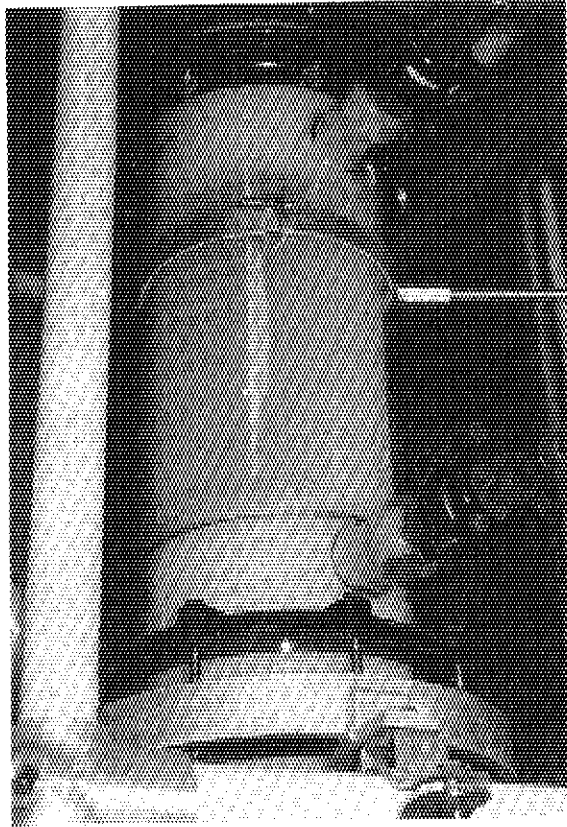


Photo. 5 Condenser in combustion of 100 % TBP.

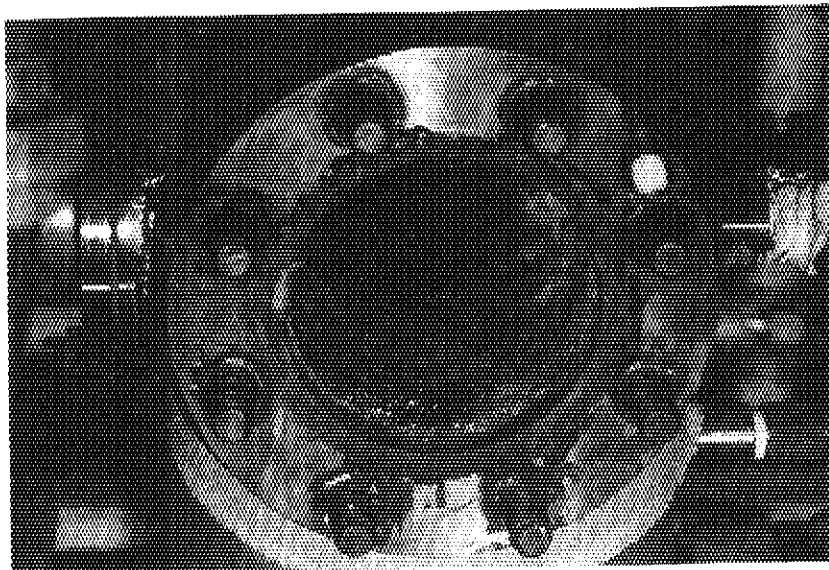


Photo. 6 Combustion furnace after the combustion of 100 % TBP.



Photo. 7 Recovery tank in the combustion of 100 % TBP containing ruthenium.

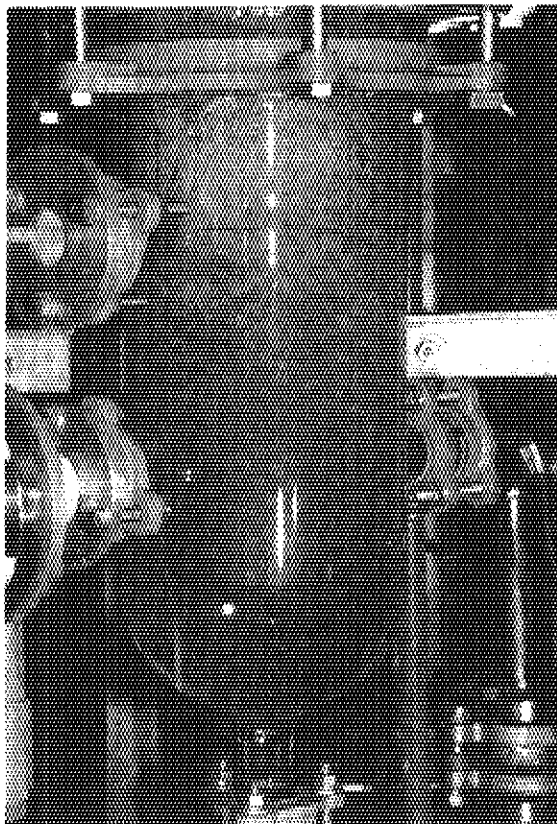


Photo. 8 Recovery tank in the combustion of 100 % TBP containing iodine.

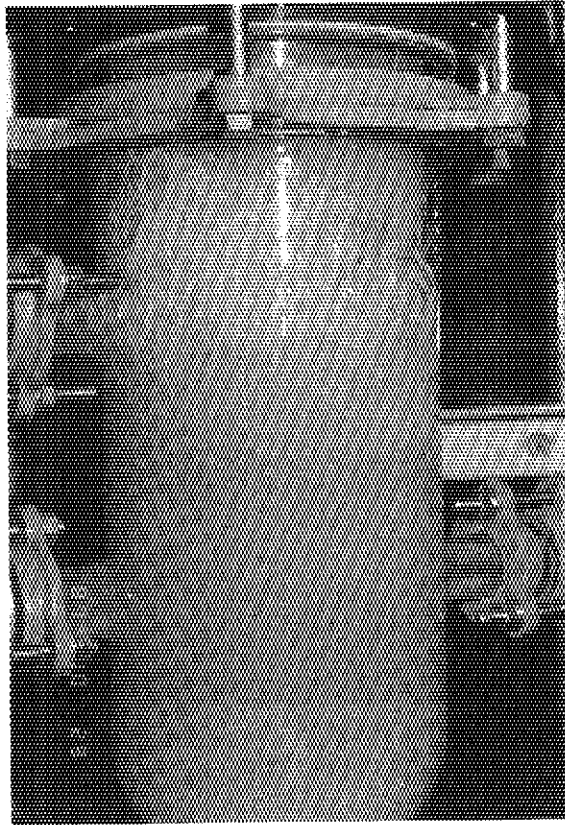


Photo. 9 Recovery tank in the combustion of 100 % TBP containing samarium.