

TN841-77-64

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

放射性廃有機溶媒の処理技術開発(第2報)

液中燃焼法による T B P 溶媒焼却試験

Development of Treatment Technology for Radioactive
Organic Wastes (No.2)

Experiment for combustion of TBP solvent by submerged
combustion method

1977年12月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

1977年12月16日

放射性廃有機溶媒の処理技術開発（第2報）
液中燃焼法によるTBP溶媒焼却試験



Development of Treatment Technology for Radioactive
Organic Wastes (No.2)

Experiment for combustion of TBP solvent by submerged
combustion method

技術部廃棄物処理開発室

実施責任者	角田直己
報告者	池田諭志
	根本慎一
	小林洋昭

期間 1977年7月

目的 液中燃焼法によるTBP溶媒処理の可能性を検討するためにその特徴や問題点等を把握する。

要旨 Purex 再処理工程より発生する廃有機溶媒の安全な処理技術開発の一環として、減容比が大きく直接的な処理法であり、TBP中のリン分を水中に捕集できる可能性のある液中燃焼法に注目し、その可能性を確かめるために小型試験装置を用いてTBP(30%)—ケロシン(70%)溶媒の焼却試験を実施した。

その結果、TBP溶媒自体は900℃程度で良く燃焼し耐火物の目立った損傷も認められなかった。TBP中のリン分はその約40%が PO_4^{3-} として水中に検出された。排ガス中で検出されたのは1.3%程度であった。又、炉内の一部に燃焼生成物の発生が観察された。

以下、試験の概要を示し、耐火物の種類等に関し若干の検討を加えた。

なお、この試験はボルカノ株式会社に於て実施したものである。

目 次

1. 緒 言	1
2. 試 験 方 法	1
2.1 試 験 装 置	1
2.2 試 薬 等	2
2.3 燃 焼 方 法	2
2.4 基 礎 計 算	2
2.5 供 給 溶 媒 の 調 整	7
2.6 タ イ ム ス ケ ジ ュ ー ル	8
2.7 試 験 条 件	8
2.8 分 析	9
3. 試 験 結 果	10
3.1 準 備 , ス タ ー ト ア ッ プ	10
3.2 試 験 実 施 概 況	11
3.3 定 常 運 転	13
3.4 開 放 点 検	14
3.5 分 析	15
4. 検 討	17
4.1 燃 焼 方 式	17
4.2 運 転 方 法	17
4.3 リ ン の 捕 集 効 果	17
4.4 耐 火 物 の 選 択	17
4.5 処 理 能 力	20
4.6 リ ン 酸 に よ る 腐 食	20
4.7 ま と め	21

図

表

写 真

1. 緒 言

現在、Purex 型再処理施設ではドデカンを希釈剤とした TBP 抽出剤が主として使用されており、各種関連施設においても TBP などの有機リン化合物を中心とした溶媒が使用されている。これら使用済み放射性廃有機溶媒に対する処理処分法として、焼却法は最も減容比が大きく、例えば固定化法などの場合に残される処理後の貯蔵の問題なども軽減できる見通しがあると考えられている。しかし通常の焼却炉の場合、発生するリン酸ミストなどにより炉の運転あるいは保守がむずかしいことがわかってきた。このため通常の焼却炉に対し、燃焼ガスを直ちに水中に導き TBP 中のリン分を水中に捕集できる可能性のある液中燃焼炉に注目し、その可能性を確認するために液中燃焼炉小型試験装置を用いた TBP-ケロシンの焼却試験を行なった。

液中燃焼法はバーナーで燃焼した高温燃焼ガスを液中に噴射し、燃焼ガスと液体との直接接触により熱交換を行なう方法で一般的に次のような特徴がある。(1)熱効率が低い。(2)腐食性の高い液体や結晶析出を伴う液体の濃縮に適する。(3)液体の脱ガス、脱溶剤作用がある。

実施例としては、(1)石油化学工場排水の加熱濃縮、(2)廃硫酸の濃縮回収、(3)有機物を多量に含む排水の濃縮、(4)有機塩素化合物廃液よりの塩酸の回収などがある。

今回は小型の試験装置を用いて TBP-ケロシンを焼却し、TBP の燃焼に伴うリン分の捕集状況、バーナー周辺などでの燃焼生成物の有無、炉材の損傷の有無、装置の連続運転の条件とその可能性等についての知見を得ることを目的とした。

2. 試 験 方 法

2.1 試 験 装 置

今回使用した小型試験装置はボルカノ(株)製液中燃焼炉テストプラントでその概略フローシートは図 1 に、装置概観を写 1 に示す。小型試験装置は分解炉、液中燃焼缶を主体とし、洗浄塔、ベンチュリスクラバー、除害塔などのオフガス処理系、助燃剤、廃液供給系などから成る。分解炉には助燃器、廃液噴霧器 2 本(内部混合式 1、外部混合式 1)が取り付けられており、廃液の種類などにより適当な燃焼法を用いることができるようになっている。分解炉内部には耐熱性及び今回の試験のために選択した耐リン酸性のキャストブルが各々約 5 cm、約 10 cm の厚さで 2 層に打ってある(写 2)。分解炉で燃焼した高温燃焼ガスは SUS 製のディップチューブを経て液中燃焼缶に入り通常ここで 80 ~ 90℃ 程度となる。その後、水蒸気を主体としたオフガスは処理系を通過し放出される。

オフガス処理系の洗浄塔へは燃焼缶の液が循環し、ベンチュリー及び除害塔へは除害塔下部の液が循環するようになっている。運転操作はほとんど手動であり炉内の温度は分解炉下部に取り付けられた熱電対で測定し、その他系内数箇所の温度は各々の熱電対で測定され制御盤上の記録計で記録される(図3)。

2.2 試薬等

TBP : 大八化学製, 比重 0.978, 酸価 0.009 (表1参照)

クロシン: 市販白灯油

乳化剤 : タイホー工業製, "KURI-TONIC" (A重油用乳化剤)

燐酸塩キャストブル: 大阪窯業耐火煉瓦製, A-160K

(表2参照)

2.3 燃焼方法

焼却処理の対象としたのはTBP(30%)ークロシンであり、この溶媒を燃焼する方法として(1)直接燃焼方式、(2)間接燃焼方式に大別できる。前者は分解炉の助燃バーナーに溶媒を直接供給する方法であり、後者はクロシンの助燃で炉内を昇温後溶媒を炉内に噴霧する方法である。TBPークロシンはそれ自体発熱量が高く自燃性を有する。従って前者の場合処理量は間接方式に比べて多いが処理量を一定にした場合、炉内温度のコントロールがほとんどできず、分解炉内で火炎が形成され、部分的に高温領域が発生することが予想される。これは炉材の寿命等に大きく影響し、一般的に好ましくない。従って今回は炉内で均一に燃焼し、かつ温度をコントロールできるように後者の方式を用いた。炉内温度は、耐火物の限界温度と均一燃焼性を考え合わせ900℃程度とした。炉内温度は助燃バーナーへのクロシン供給量で主としてコントロールし、廃液噴霧バーナーへ供給する溶媒は自燃性を有しない程度に発熱量を下げるため水と混合し、乳化状態で炉内に噴霧した。溶媒の発熱量の計算は以下に示す。

2.4 基礎計算

原廃液	代表組成	
{	クロシン (C: 85.9wt%, H: 14.0wt%, S: 0.08wt%)	70 wt%
	TBP [CH ₃ (CH ₂) ₃ O] ₃ PO M=266	30 "
原廃液発熱量 (Hℓ)		

	ケロシン	T B P	total
C	$(0.7)(0.859) = 0.6013$	$(0.3)(\frac{144}{266}) = 0.1624$	0.7637
H	$(0.7)(0.14) = 0.098$	$(0.3)(\frac{27}{266}) = 0.0304$	0.1284
O		$(0.3)(\frac{64}{266}) = 0.0722$	0.0722
P		$(0.3)(\frac{31}{266}) = 0.035$	0.035
S	$(0.7)(0.0008) = 0.00056$		0.00056
	0.7	0.3	1.0

$$\begin{aligned}
 H\mathcal{L} &= 8080 C + 28800 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500 S - 600 W \\
 &= (8080)(0.7637) + (28800)(0.1284 - \frac{0.0722}{8}) + (2500)(0.00056) \\
 &\cong 9610 \text{ kcal/kg}
 \end{aligned}$$

H \mathcal{L} : 真発熱量

C, H, O, S, W : 燃料 1 Kg 中の炭素, 水素, 酸素, 硫黄, 水分の量 (Kg)

- ① { 原廃液 20 wt %
希釈水 80 "

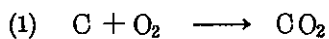
$$\begin{aligned}
 H\mathcal{L}'_1 &= (9610)(0.2) - 600(0.8 + \frac{9}{8} \times 0.0722 \times 0.2) \\
 &= 1432.3 \text{ kcal/Kg}
 \end{aligned}$$

- ② { 原廃液 30 wt %
希釈水 70 wt %

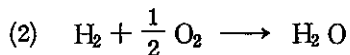
$$\begin{aligned}
 H\mathcal{L}'_2 &= (9610)(0.3) - 600(0.7 + \frac{9}{8} \times 0.0722 \times 0.3) \\
 &= 2448.4 \text{ kcal/Kg}
 \end{aligned}$$

通常 2500 ~ 3000 kcal/Kg 以上では自燃性を有すると言われている。今回は発熱量を 1500 kcal/Kg 程度に下げ、原廃液 20 wt %, 希釈水 80 wt % の割合で混合した。

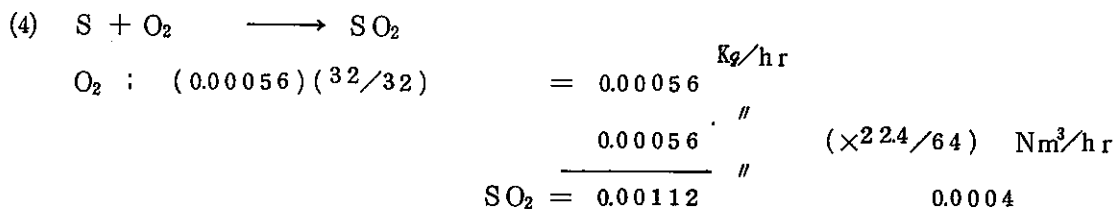
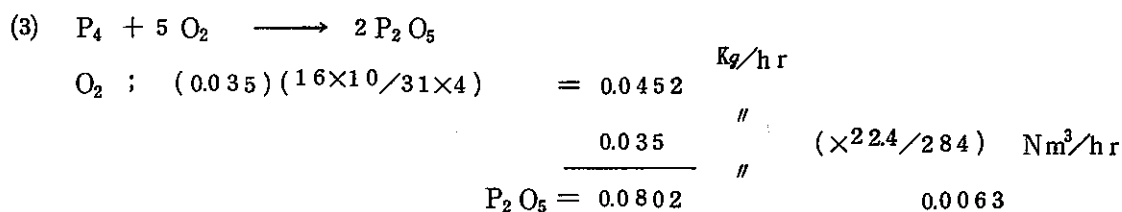
—原廃液の燃焼 (原廃液 1 Kg/hr に対して)



$$\begin{aligned}
 O_2 &; (0.7637)(32/12) &= 2.0365 & \text{Kg/hr} \\
 & & & \text{"} \\
 & & \frac{0.7637}{12} & \text{"} \\
 CO_2 &= 2.8002 & \text{"} & (\times 22.4/44) \text{ Nm}^3/\text{hr} \\
 & & & 1.4256
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 O_2 &; (0.1284)(16/2) &= 1.0272 & \text{Kg/hr} \\
 & & & \text{"} \\
 & & \frac{0.1284}{2} & \text{"} \\
 H_2 O &= 1.1556 & \text{"} & (\times 22.4/18) \text{ Nm}^3/\text{hr} \\
 & & & 1.4381
 \end{aligned}$$



*所要空気量

$$\Sigma O_2 = 2.0365 + 1.0272 + 0.0452 + 0.00056 - 0.0722$$

$$= 3.03726 \text{ Kg/hr} \quad (\times 22.4 / 32) = 2.1261 \text{ Nm}^3/\text{hr}$$

$$\text{理論空気量} = 2.1261 / 0.21 = 10.124 \text{ Nm}^3/\text{Kg}$$

m = 1.4 とすれば

$$\text{所要空気量} = (10.124)(1.4) = 14.174 \quad \text{Nm}^3/\text{Kg}$$

$$\left. \begin{array}{l} O_2 : 2.977 \quad (\text{残存 } 0.851) \\ N_2 : 11.197 \end{array} \right\}$$

m ; 空気化

*希釈廃液の燃焼生成ガス

(希釈廃液 1 Kg/hr = 原廃液 0.2 Kg/hr + 希釈水 0.8 Kg/hr)

	Kg/hr	Nm ³ /hr	モル分率	cal/mole	kcal/Nm ³ C 900C
CO ₂	(0.2)(28002) = 0.56004	0.28511	0.1818	0.522	0.0949
H ₂ O	(0.2)(1.1556) + 0.8 = 1.03112	1.28317	0.8182	0.404	0.3306
SO ₂	(0.2)(0.00112) = 0.000224	0.00008	—		
P ₂ O ₅	(0.2)(0.0802) = 0.01604	—	—		
	1.5914 (+P ₂ O ₅)	1.56828 (+P ₂ O ₅)			0.4255

— 灯油の助燃

* H_l = 10,370 kcal/Kg

* 理論空気量 = 11.35 Nm³/Kg

* 燃焼生成ガス (1 Kg/hr, m = 1.4 噴霧空気を含む)

	Kg/hr	Nm ³ /hr	モル分率	cal/mole	kcal/Nm ³ C 900°C
CO ₂ +SO ₂	3.153	1.605	0.0963	0.522	0.05027
O ₂	1.361	0.953	0.05718	0.351	0.02007
N ₂	15.691	12.553	0.75321	0.333	0.25082
(DG Σ)	(20.205)	(15.111)			
H ₂ O	1.250	1.555	0.0933	0.404	0.0377
WG Σ	21.455	16.666			0.359

DG = Dry Gas

WG = Wet Gas

— テスト炉による廃液処理量

* 分解炉の有効容積 ; ~ 0.41 m³

(但し上部スプレヤ使用時)

* M&H balance (希釈廃液 1Kg/hr = 0.2 + 0.8の場合)

[入熱]

q₁ = 灯油の助燃 = 10,370 x kcal/hr

q₂ = 廃液の燃焼 = 9610 × 0.2 = 1,922

1,922 + 10,370 x

[出熱]

q₁' = 希釈液の昇温 = (1)(1)(100-20) = 80 kcal/hr

q₂' = " の気化 = (0.2)(100)+(0.8)(545) = 456 "

q₃' = 希釈液分解ガスの昇温
= (1.56828)(0.4255)(900-100) = 533.9 "

q₄' = 廃液分解不足O分の昇温
= -(2.1261)(0.2)(0.351)(900-20) = -131.3 "

q₅' = 廃液燃焼空気の昇温 (廃液噴霧空気を含む)
= (14.174)(0.2)(0.335)(900-20) = 835.7 "

q₆' = 助燃灯油燃焼ガスの昇温 (灯油噴霧空気を含む)
= (x)(16.666)(0.359)(900-20) = 5265.2 x "

q₇' = heat loss
= $\frac{A}{(5m^2)(10)h(50)} \Delta t$ = 2500

4274.3 + 5265.2 x

$$1922 + 10.370x = 4274.3 + 5265.2x$$

$$x = (4274.3 - 1922) / (10.370 - 5265.2)$$

$$= 0.461 \text{ Kg/hr}$$

— 分解炉内生成ガス

希釈液 15 Kg/hr 処理とすれば

	Kg/hr	Nm ³ /hr	モル分率	cal/mole	kcal/Nm ³ 900°C
CO ₂ + SO ₂	(3.153)(6.4) +(0.56026)(15) = 28.583	14.551	0.0916	0.522	0.0478
O ₂	(1.361)(6.4) +(0.851)(15/5) = 11.263	7.884	0.04963	0.351	0.01742
N ₂	(14.576)(6.1) +(7.998)(15/5) = 134.013	107.211	0.67492	0.333	0.22475
DG Σ	173.859	129.646			
H ₂ O	(1.25)(6.4) +(1.03112)(15) = 23.467	29.203	0.18384	0.404	0.07427
WG Σ	197.326	158.849			0.364
P ₂ O ₅	(0.01604)(15) = 0.2406				

DRYGAS 平均分子量
 $\bar{M} = 173.859 / (129.646 / 22.4)$
 = 30.04

* $v' = (158.85) \left(\frac{273+900}{273} \right) (1/3600) \approx 0.19 \text{ m}^3/\text{sec}$

分解炉有効容積 ~ 0.41 m³であるから充分である。

— 液中燃焼

* 液中燃焼缶 (水槽) 出口ガス温度を 84°C と仮定すると

蒸発量 heat loss 25%

$$D = (158.849)(0.364)(900-84)(1-0.025)/549$$

$$= 83.8 \text{ Kg/hr}$$

* 排ガス湿り量 P ≈ 700 mmAq

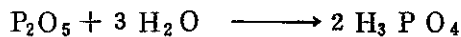
$$H = (23.467 + 83.8) / 173.859 = 0.617 \text{ Kg-H}_2\text{O/Kg-DG}$$

$$H = 18P / \underbrace{(30.04)(811 - P)}_{\rightarrow 700 \text{ mmAq}} = 0.617$$

$$P = \frac{(0.617)(30.04)(811)}{18 + (30.04)(0.617)} = \underbrace{411.434}_{\rightarrow \sim 84 \text{ }^\circ\text{C}} \text{ mmHg}$$

∴ 先の仮定 84 °C と合致する。

*水槽内の H₃PO₄ 濃度の推定



$$\begin{array}{rcl} \text{H}_2\text{O} & ; & (0.2406) \left(\frac{54}{142} \right) = 0.0915 \text{ Kg/hr} \\ & & \underline{0.2406} \quad // \\ \text{H}_3\text{P O}_4 & = & 0.3321 \quad // \end{array}$$

水槽の hold up

$$\begin{aligned} V &= (0.785) (0.956) \underbrace{(0.6)}_{\text{直胴液深}} + \frac{(\pi) (0.478)^3}{3} \\ &= 0.43046 + 0.1143 = 0.545 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

∴ 液中燃焼缶で 100 % catch されたとすれば

6 hr/day の運転後では

$$\frac{(0.3321)(6)}{545} \times 100 = 0.3656 \text{ wt } \% \quad \text{となる。}$$

2.5 供給溶媒の調整

前述のような理由で今回は TBP (30%) - ケロシンと水とを混合して噴霧することにした。処理量の大きな装置の場合にはアトマイザーの直前にラインミキサーなどの混合用装置を取り付ければ良いが、今回の試験装置では処理量 10 ~ 15 l/hr 程度であるため予め混合した状態で供給する必要があった。TBP-ケロシンは水と混ざりにくいので少なくとも供給タンク内で層分離しない程度に乳化剤を混ぜる方法を試みた。なお、攪拌機で供給タンクを攪拌する方法、溶媒と水を同時にアトマイザーに供給する方法等も考えられるが、特に均一燃焼という事を念頭に置いて乳化混合法により試験を実施した。

予備試験の結果、乳化剤としてタイホー工業製 "KURITONIC" (A 重油用乳化剤) を用いると添加量 0.5 ~ 1 wt % (溶媒に対し) でかなり効果が認められた。そこで今回の試験では溶媒 1 に対し水 4 の割合で混合する際に乳化剤を溶媒の 1 wt % 添加し、混合器により必要量ずつ乳化混合しタンクに供給した。

混合器 (写 4) はアトマイザーを応用し試作したもので、ノズル先端部分には 1.1 ~ 1.2

mmφの穴が8個あいた約17mmφのチップ4個が直列に入れてある(写3)。このノズルに水と溶媒とを同時に送り込み混合するしくみになっている。概略フローシートは図2に示す。溶媒と水との圧力は各々調節可能であり、予備試験では約2~3 Kg/cm²の圧力で両者の差圧を少なくすると乳化状態が良かった。乳化剤は溶媒側に混合しておくのが良い。この装置は圧損が少なければアトマイザーの直前に取り付けることが可能であり、混合しながら直ちに噴霧することができることになる。

2.6 タイムスケジュール

焼却試験は分解点検を含め5日間とし処理量は廃液系供給量15ℓ/hrで合計約18時間の処理時間を予定した。試験に先立って分解炉の耐火物の打ち替えを終了し、試験は下記の運転予定に基づいて行なわれた。

	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目
運転時間	スタートアップ+3hr	6hr	6hr	3h+解体	開放点検

2.7 試験条件

試験条件は下記の通りとした。(図4参照)

1. 炉内温度 ; 800 ~ 900 ℃
2. 処理対象溶媒 ; TBP(30%) - ケロシン
3. 処理量 ; 15ℓ/hr (溶媒:水:乳化剤=1:4:0.01) 溶媒処理量合計
54ℓ
4. 処理時間 ; 合計 18hr
5. 助燃剤供給量 ; 5 ~ 10 ℓ/hr
6. 空気比 ; m = 1.4
7. デイップシール液流量 ; 500 ℓ/hr (循環使用)
8. 液中燃焼缶液温 ; 84 ℃
9. 冷却塔スプレー液量 ; 1300 ~ 1500 ℓ/hr (循環使用)
10. スクラバー噴射水量 ; 600 ℓ/hr (循環使用)
11. 除害塔スプレー水量 ; 4000 ℓ/hr (循環使用)

その他

- 分解炉の耐火物は新品とした。
- 溶媒の供給は炉内温度が800℃程度に昇温後開始することとした。
- 液中燃焼缶液は試験終了まで排出せず、蒸発減少分は必要に応じ計測しながら補給することとした。
- 燃焼缶液の酸性が強くなる場合にはNaOHで中和し、中性付近に保つこととした。

2.8 分 析

今回の試験では特にリン分の捕集に注目しており、燃焼缶液や排ガス中のリン分分析、耐火物の化学分析、排ガス中のNO_x、残存O₂量の分析などを行なった。

(i) 液中のリン酸イオンの分析

TBP中のリン分は分解炉内で酸化物となり液中に噴射されると次式に従いリン酸になると考えられる。



液中のリン酸イオンの分析法についてはJIS K-0102[※]に従った。本試験装置での洗浄系は、液中燃焼缶から洗浄塔までの系とベンチュリスクラパーから除害塔までの系の二系統であるので液中燃焼缶下部、除害塔下部より各々1時間毎にサンプリングし測定した。(図5)一部のサンプルについては分光分析による金属元素の定量分析を行なった。

(ii) 排ガスの分析

排ガス中のNO_x、残存O₂は下記の装置により連続的に定量分析を行なった。

分析機器

酸素分析計 ; HITACHI O₂ 分析計 AER-2

窒素酸化物分析計 ; KORITSU NO_x 分析計 (定電位分解法)

MODEL KN-100 2000 ppm max

又、排ガス中のリン分は図4のような方法で採取し、JIS K-0102に従ってリン酸イオンとして分析した。サンプリングは洗浄塔出口、除害塔出口の2ヶ所で約1時間毎に行なった。

その他、洗浄塔出口の排ガスについては数回ガスサンプリングしガスクロによりCO、未燃有機分等についての定性分析も行なった。

(iii) 耐火物の化学分析

分解炉内のキャストブルについては試験前後の変化を調べるために、試験終了後キャストブル表面の一部を剝離し、組成分析を行なった。

※ 付録参照
 本試験装置の構造図は、本試験装置の構造図(図1)を参照されたい。
 本試験装置の構造図は、本試験装置の構造図(図1)を参照されたい。

3. 試験結果

3.1 準備，スタートアップ

燃焼試験に先立ち分解炉内のキャストブルは新しく打ち替え常法に従い乾燥後加熱処理を行なった。

装置は移動可能な組立式であり約1日で組み立て、配管を終了した。液中燃焼缶等を洗浄後、缶液として約500ℓ、除害塔に約320ℓの水を供給し、試験条件に従って運転を開始した。

助燃用ケロシンの点火は、まず点火プラグによりプロパンガスのパイロットバーナーに点火後、ケロシンの供給を開始し着火する方式である。安全装置としてバーナーにはフレイムアイが取り付けられており、ケロシン供給後一定時間経過してもフレイムが検知されない場合、並びに燃焼時に何らかの原因で失火した場合には灯油の供給が自動的に停止されるようになっている。昇温時における助燃用ケロシンの供給量は10ℓ/hr程度とした。第1日目は2時間弱で、2日目以降は1時間～1時間30分で800℃に達した。

一方、噴霧器から供給する溶媒は発熱量を下げるために前述の計算に基づき溶媒(TBP 30%-ケロシン)；水；乳化剤が1：4：0.01の重量比になるように調整した。

混合には試作した乳化混合装置を用い50ℓ程度ずつ調整し供給タンク内に準備した。噴霧混合中にはTBPのものと思われる刺激臭が感じられた。混合したTBP模擬廃液の乳化状態は1～2日程度は安定でありそれ以上静置すると次第に層分離する傾向があった。従って少なくとも調整した分を燃焼する間は十分に乳化状態が保たれていたはずである。燃焼時には特に乳化剤による悪い影響はないと思われるが、添加物はできるだけ余分に使用せず機械的混合法などにより溶媒と水が均一に混合した噴霧状態を得ることができればその方が望ましいであろう。

点火昇温後、炉内温度が800℃に達したところでTBP廃液の供給を開始した。2本の噴霧器のうち内部混合式のものでまず供給を試みたが噴霧が不調だったので直ちに外部混合式のものに切り換えた。こちらは順調な噴霧状態であった。この時点では内部混合式噴霧器の不調の原因は明らかではなかったが、以後外部混合式のものを使用した。噴霧開始後しばらくの間(10分程度)は炉内温度指示計に±50℃程度の変動が見られた。分解炉ののぞき窓から炉内を観察すると、噴霧された廃液の一部は炉底に落ちながら着火しているらしく、塔頂から見るとちらちらと赤いすじとなって観察された。炉内はオレンジ色(800℃程度)で噴霧ノズルから10cm程度は液状で噴霧されているのが見られた。温度状態も安定してからは均一に燃焼しており部分的な着火の状態は全く観察されなかった。なお、噴霧開始直後の温度変動は第一日目だけであった。このような不均一な燃焼は操作上好ましくなく、原因は炉内が均一な温度状態に達していなかったためであると推測され

るので特に運転開始時には十分に定常に達した後供給する必要がある。

3.2 試験実施概況

試験中の運転概況およびサンプリング概況を以下に示す。

(1 日 目)

12:00 点火 (灯油のみによる昇温)



13:50 T B P 廃液の焼却スタート

T B P 廃液組成 (液混合容量)

T B P	3 Kg	6.0 wt %
灯 油	7 Kg	14.0 wt %
H ₂ O	40 Kg	79.8 wt %
乳化剤	0.1 Kg	0.2 wt % (+
	50.1 Kg	100.0 wt %

DATA

14:45 RUN 1.

16:00 RUN 2.

SAMPLING

LIQ. SAMP

14:00, 16:00

GAS SAMP

14:00~14:40

15:00~15:40

16:00~16:35

16:30 T B P 廃液ストップ (廃液供給 2 時間 40 分)



消火, 冷却

17:00 運 転 停 止

(2 日 目)

11:00 点火 (灯油のみによる昇温)



12:24 T B P 廃液の焼却スタート

DATA

SAMPLING

13:00 RUN 3

LIQ. SAMP.

14:00 // 4

10:07, 13:05, 15:00

15:00 // 5

GAS. SAMP

16:00 // 6

13:00 ~ 13:40

13:45 ~ 14:25

14:30 ~ 15:10

15:15 ~ 15:55

16:00 ~ 16:40

16:40 T B P 廃液ストップ (廃液供給 4 時間 16 分)



消火, 冷却

17:00 運 転 停 止

(3 日 目)

9:36 点火 (灯油のみによる昇温)



11:00 T B P 廃液の焼却スタート

DATA

SAMPLING

11:00 RUN 7

LIQ. SAMP.

12:00 // 8

13:00, 14:00, 16:00

13:00 // 9

GAS. SAMP.

14:00 // 10

12:55 ~ 13:35

15:00 // 11

13:40 ~ 14:20

16:00 // 12

14:25 ~ 15:05

15:10 ~ 15:50

15:55 ~ 16:35

16:25 T B P 廃液ストップ (廃液供給 5 時間 25 分)



消火, 冷却

17:00 運 転 停 止

(4 日 目)

10:00	点火 (灯油のみによる昇温)		
↓			
11:00	T B P 廃液の焼却スタート		
	DATA		SAMPLING
	11:45	RUN 13	LIQ. SAMP
	12:45	// 14	13:00, 14:30
	13:45	// 15	GAS. SAMP
	14:45	// 16	12:55 ~ 13:35
			13:40 ~ 14:20
			14:25 ~ 15:05
↓			
15:07	T B P 廃液ストップ	廃液供給 4 時間 7 分	
↓	消火, 冷却	(延べ 16 時間 28 分)	
15:30	運 転 停 止		

以上、炉の運転時間は延べ 23 時間 54 分、T B P 廃液供給時間は延べ 16 時間 28 分であった。

運転条件については約 1 時間毎に 16 点、サンプリングについては排液 2 箇所各 10 点、排ガス 2 箇所各 16 点について実施した。

3.3 定 常 運 転

試験期間中の温度変化及び各部の圧力、流量などの測定結果を示す。(表 3) 各値に若干バラツキがあるのは状況に応じ手動操作をしているからである。

ほぼ安定した状態 (炉内温度 920 ℃ ~ 970 ℃) での表面温度を測定したところ約 160 ℃ であり、又燃焼中断後翌朝の炉内温度は約 150 ℃ に下がっていた。燃焼中の液温度は 80 ℃ 程度で計算値よりやや低めであったが、途中で水を補給するなどで変動があるのでほぼ誤差範囲内で一致していると見ることができる。除害塔出口からは水蒸気が出ているのが観察されたが、煙霧体による煙の着色は全く見られなかった (写 5)。これまでの経験によると 100mg/Nm³ 程度の煙霧体が存在すればうすく着色するのが肉眼でわかるのとことであつた。又、刺激臭は感じなかった。

燃焼中の炉内を観察すると、炉壁に付着物は見られず白煙が生じる様子も見られなかった。燃焼缶液は激しく泡立ち沸騰していた。

運転中に炉内温度が急激に下がっている部分があるのはクロシン噴霧バーナーの失火によるものである。炉内温度は灯油の供給量によりコントロールしているが、運転が続くにつれて炉内に蓄熱され、一定のクロシン供給を続けると炉内温度が上昇する傾向にあった。従って炉内温度を一定に保つためにクロシンの供給量を少なくした際、噴霧空気量に対し供給量を少なくしすぎたために失火したものと思われる。必要量に応じた噴霧器を使用すれば特に問題はないと思える。

3.4 開放点検

ほぼ予定時間の運転を終了し、噴霧バーナー、分解炉内部等点検のための開放点検を行った。

噴霧バーナーは助燃用灯油バーナー（写7）、廃液噴霧用内部混合式（写8）、外部混合式（写9、写10）の3種である。スタートアップ時に噴霧不調であった内部混合式の噴霧器は内部に不完全燃焼した未燃分のようなものがつまっているのが観察された。模擬廃液を噴霧した外部混合式の噴霧器では先端部分の周辺に緑白色の粉末が点々と付着しているのが観察された。これらは乾燥しておりおそらくリン酸化物ではないかと思われる。付着生成物はキャップ外側のみで他に影響は認められなかった。この付着生成物は廃液噴霧しなかった内部混合式噴霧器の先端部にも見られた。内部についても分解点検したが、燃焼前と何ら変化はなかった。助燃用バーナーでは先端キャップの内側（空気が旋回しながら当たる部分）が少しえぐれているのが観察された。これは製作時に少しカーブしているが、その部分のカーブが少し大きくなったというもので、今回のTBP燃焼のためだとは必ずしも限定できない。一般的に言って温度、流量などに主に左右される場合が多く、今回の実験でもこのバーナーから廃液を噴霧したわけではない。

一方、分解炉内を点検したところキャストブルはきれいで目立った変化は認められなかった（写11）。詳細に調べると燃焼ガス出口部分（分解炉下部）の約1/3が水で洗われたような様子で骨材は残っているが細かな粒がなくなっていることがわかった（写12）。これは燃焼缶内の液がはね上がったためであると思われるが、液のあたった部分だけが洗われたというよりもむしろキャストブルを打つときの混合状態の違いなどによって強度に差が生じやすく、今回の場合には準備段階でいくぶん混合状態の異なる部分があったことが試験前に観察されているので、液があたったうちの強度の弱いところがこのような変化を示したものと推測される。炉材表面の様子は写真に示す通りである。接合部のもろい部分は接着剤を塗布した部分であった。又、内表面から数cm程度の距離の部分は橙色をしており、温度分布による変化だと思える。

更に、分解炉をはずした部分からディップチューブの面が見えるが、シール水の流れた跡

が見えるだけで特に変化はなかった(写13)。むしろディップチューブシール水の溜っている付近で水との境界部に緑色物の生成物が付着しているのが観察された(写14)。乾燥した部分は白く、湿った部分は濃い緑色であり、pH試験紙で調べるとpH1付近の強酸性を示した。ディップシール水自体はpH4程度であった。強酸性を示すのはリン化合物であり水の一部溶けていたと考えられる。

3.5 分 析

(i) 液中へのリン分捕集

燃焼缶下部及び除害塔下部よりのサンプルにつきリン酸イオン濃度を測定し、液中への吸収率を求めた。

液中のリン含有量は運転時間と共に増加する傾向が見られる。実際には値にバラツキが見られるが、これは液の蒸発、補給等による液量の変動、液のpH変化に基づく吸収率の変化などによるものではないかと思われる。ここではそれらを一定と仮定した場合の見かけの平均吸収率を求めてみた。

廃液中の供給リン分

$$\begin{aligned} &= (\text{供給量}) \times (\text{含有量}) \times (\text{組成比}) \\ &= (148 [\text{l/hr}] \times 0.955) \times 0.06 \times (31/266) \\ &= 0.0988 [\text{Kg/hr}] \end{aligned}$$

燃焼缶液での平均吸収率は、グラフ(図6)の傾きより吸収量0.0255Kg/hrが得られるので

$$0.0255/0.0988 \times 100 = 25.8 (\%)$$

一方、除害塔での平均吸収率も同様に、グラフ(図6)の傾きより吸収量0.0145 Kg/hrが得られるので

$$0.0145/0.0988 \times 100 = 14.7 (\%)$$

従って液中に捕集されたtotalリン分は40.5%という計算になる。

(ii) 排ガス中のリン分

ベンチュリー、除害塔の入口及び出口で測定したガス中のリン分を測定した(図7)。

除害塔出口での平均含有率は、 $1.288 \times 10^{-3} \text{ Kg/hr}$ となり、供給された全リン分の

$$1.288 \times 10^{-3} / 0.0988 \times 100 = 1.30 (\%)$$

すなわち1.3%にすぎなかった。

従って残りは

$$100 - (40.5 + 1.3) = 58.2 (\%)$$

$$0.0988 [\text{Kg/hr}] \times 16.5 [\text{hr}] \times 58.2 / 100$$

$$= 0.95 \text{ [Kg]}$$

になり、量的に見ても分解炉壁への付着、ディップシール液溜め付近への付着が主な原因ではないかと推定される。

ベンチュリー、除害塔系の入口と出口の濃度より除去効率を求めると、400～900mmAqの差圧に対し、40～80%，平均66%の値が得られた。除塵性能は不十分であるので実際の場合には考慮の必要があると思われる。

(iii) 排ガスの分析

排ガス中の残存O₂含有量は8%前後、NO_xについてはクロシンのみによる昇温時、廃液供給時いずれの場合にも60～80ppmとほぼ予想通りの値が得られた。

又、未燃分の検査でも、特に検出されたものはなかった。

(iv) 耐火物の化学分析

TBP溶媒焼却試験終了後、使用後のキャストブルサンプルを採取した。採取サンプルにつき第一層（白灰色でボンドがやや熔融）、第二層（白褐色で焼結少くややボソつく）にわけて化学分析とX線回折を行った（表4）。

テスト後のサンプルには、リン酸成分の侵入が見られ、鉄分、マグネシアも成分移動の影響で増加している。

テストに使用したリン酸塩キャストブル（A-160K）に含まれているリン分は、施工時にバインダーとして、P₂O₅が29±1%含まれた溶液を15%添加する。従って、大略P₂O₅として（15）（0.29）=4.35wt%であろうと予想される。第二層のP₂O₅量が初期値よりも少ないのは、炉材の侵食とは無関係に熱がかかると炉表面への水分の移動に伴ないP₂O₅の移動が起こるためであると思われる。

(v) 金属元素の分析

開放点検の際、目視観察により分解炉下部のキャストブルの一部がちょうど液で洗われたようになっていたので燃焼缶液、除害塔液について金属元素の分析を行なった（表5）。燃焼缶液中のSi、Mgは時間と共に増加しており、除害塔側では検出限界以下であったため、キャストブルの一部が液中に溶け出した事が判明した。Fe、Cr、Niについてはいずれも検出限界以下であり、缶壁の急激な腐食は起こっていないと思われる。

4. 検 討

4.1 燃 焼 方 式

本実験では間接燃焼方式で供給液の発熱量を約 1400 kcal/Kg としたが、自然性を有する限界まで（すなわち 2500～3000 kcal/Kg 程度）、あるいはそれ以上にも上げることは可能であろう。因に、溶媒：水＝1：2 とした場合約 2860 kcal/Kg という計算になる。

フィードの際の乳化は、今回均一燃焼性を考えて用いた方法であり、乳化剤の選択乳化剤添加の効果などについては更に調査を進める一方、他の簡便な混合法についても検討する必要がある。

水の添加量を減らす方法としては、発熱量を下げる以外にも、パーナーで溶媒を直接燃焼する方式が考えられる。この場合には火炎を直接液中に吹き込む燃焼タイプなどが考えられる。

4.2 運 転 方 法

炉内温度の均一性、耐火物の寿命などを考えると、例えば噴霧器にはつまりなどトラブルの少ない外部混合式を用いるのが良いであろう。炉の発停回数は極力減らし、しかも昇降温速度は 50～100 °C/hr 程度とする方が良い。腐食が問題になるようであれば、できるだけ有利な温度条件となるような運転方法を工夫する必要がある。

4.3 リンの捕集効率

今回の試験結果では、供給量の約 25% が燃焼缶液に、約 15% が洗浄系で捕集されており、ガス中のリン分は平均 1.3% であった。TBP 中のリン分の挙動については定かではないが、液の pH などにより影響を受けるであろうし、洗浄方式によってもその効率はかなり異なるものと思われる。今回付帯のベンチュリー系では入口に対し 67% 程度の捕集効率であり、これも改善を要する。

この問題に対しては十分な検討が必要であるが、今回は単に水を用いた事及び総処理量をリン分に換算すると約 1.5 Kg であり、そのうち 0.9Kg が不明であるという、絶対量の少なさの点も考慮すべきであると思われる。すなわち、壁に付着するにしてもその量がどの程度か、又長時間の運転中に付着分が増すのか、水中に取り込まれるかなど疑問な点が多い。

4.4 耐火物の選択

これまでに有機リンを含む溶媒の燃焼経験がなかったので、一応耐食性のすぐれていると思われるリン酸塩キャストブルを用いたが、耐火物の選択には十分注意を要する。

今回のような比較的小規模の炉の場合にはキャストブルを用いているが、大きな炉では

一般にレンガを用いる。レンガとキャストブルは一般的に言って乾燥状態が異なり、レンガは焼入れしてあるので緻密である。又膨張係数、気孔率の違いにより浸食面積はキャストブルの方が大きい。レンガの欠点としては耐スポーリング性が悪くなりやすいことが上げられるが、これは主に操作温度に大きく左右される。

使用する場合には耐ガス性、耐薬品性と耐スポーリング性のいわば両極端の中間にあたる最適品を選ぶ必要があり、そのためには各種適性試験が必要となる。

今回、参考のために数種類のレンガについての侵食試験を行なったのでその概要について下記に示す。

リン酸による廃液焼却用耐火物の侵食試験

リン酸トリブチル〔 $(C_4H_9O)_3PO_4$ 〕を30%含有する灯油を燃焼させる廃液焼却炉用耐火物の適正材質選定に当り、リン酸溶液を用い、焼却炉用耐火物の侵食試験を行なった。

[1] 供試耐火物

- (1) CORUX-AL 純アルミナ質焼成煉瓦
- (2) CORUX-BS アルミナ-ムライト質焼成煉瓦
- (3) AZ-G アルミナ-ジルコン質焼成煉瓦
- (4) R-41X 純アルミナ質不焼成煉瓦
- (5) A-190 キヤスコ 純アルミナ質リン酸塩キャストブル耐火物
- (6) P-38 プラスコ アルミナ質プラスチック耐火物

上記6種を選定した。

供試耐火物の品質及び化学組成を表6に示す。

[2] 侵食剤

リン酸 H_3PO_4 75%水溶液

[3] 試験方法

供試耐火物から試験ルツボを作成し、このルツボの孔に侵食剤を入れ、炉中で所定時間試験温度で加熱するルツボ法侵食試験を行なった。

(1) 試験ルツボの形状

供試耐火物から切断加工(焼成及び不焼成煉瓦)、流し込み(キャストブル耐火物)及び成形(プラスチック耐火物)により図に示す形状の試験ルツボを作製した。

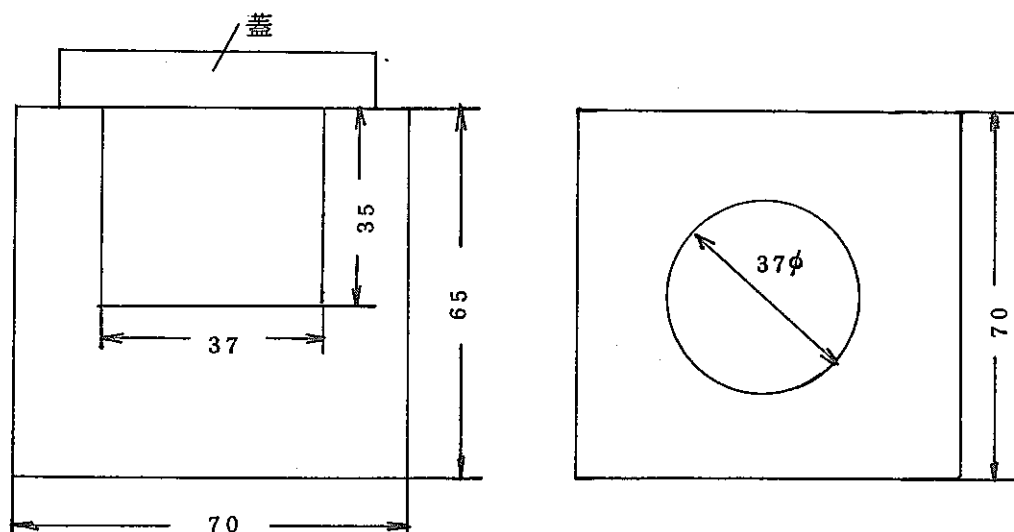


図 試験ルツボの形状

(2) 試験条件

試験ルツボに侵食剤 50cc を入れ、ルツボと同材質の蓋（厚さ 15 mm）を施したのち、これをシリット電気炉に入れ 200℃/hr の速度で 1500℃ まで昇温し、1500℃ で 50 時間保持した後炉内で放冷。さらにこのルツボに侵食剤 25cc を入れ再び同条件で 50 時間加熱した。

試験時間 Total で 100 時間

試験温度 1500℃

侵蝕剤使用量 Total で 75 cc

[4] 試験結果

試験後ルツボの中央をカッターで切断し、その組織を肉眼的に観察して耐食性を比較した。

試験結果を表 6 に、試験後ルツボの外観及び切断面を写真 15 に示す。

[5] 結果の考察

リン酸溶液によるルツボ法試験結果に若干の考察を加えた。

- (1) 焼成高アルミナ煉瓦は、組織、鉱物構成とも安定であり、すなわちリン酸に対する活性は少ない。したがってリン酸が組織に浸透してもその大部分が揮発して、反応性はいちじるしく低減される。
- (2) 焼成アルミナージルコン煉瓦 $ZrO_2 - P_2O_5$, $ZrO_2 - SiO_2 - P_2O_5$ 系は融点が高く、不定形耐火物として応用されている。本結果においては被食あるいは組織変化もなく良好であるが、高温で長期的な面を考慮すると、ジルコンの分解によって生成した SiO_2 は P_2O_5 と反応すると、高温では分食を起すことが知られており、容積安定性ある

いはスポーリングの面が懸念される。

- (3) 不焼成高アルミナ煉瓦は、もともとリン酸ボンドであって、不焼成であるため、非常に緻密で通気率が低く、かつ焼成品にくらべてガラスを含まないため、スポーリング抵抗に強い特長を有している。

リン酸を高温下での反応によって、マトリックス部分が反応してガラスを形成しているが、その特性によって組織への浸透を防止しており良好である。

- (4) 不定形耐火物は焼成、不焼成にくらべて組織がポーラスであり、容易に組織へリン酸が浸透すること、鉱物的なリン酸との活性化から反応を起しやすいことから、かなり損傷を受けており、組織と鉱物的な面で不安定である。

- (5) 本試験結果における耐食性はつぎのようにまとめられる。

$$CX-AL = CX-BS = AZ-G = R-41X > P-38 > A-190$$

- (6) まとめ

1500℃におけるリン酸との反応は焼成高アルミナ煉瓦、焼成ジルコン煉瓦及び不焼成高アルミナ煉瓦は低く良好であるが、このうちCX-AL及び温度変化がひんぱんな場合は不焼成R-41Xが適性炉材と考えられる。

4.5 処理能力

今回用いたのは小型テストプラントであり、実験では処理量をできるだけ少なくした場合を想定した。供給系は15ℓ/hrとし、そのうち溶媒のみは3ℓ/hrであった。今回使用した噴霧器でも50ℓ/hr程度になり、1ヶ月間連続運転を仮定すると、その場合の処理量は約10 m^3 という計算になる。すなわち処理量のみを考えると、今回用いた程度の装置で十分に実用規模に匹敵するものである。設置面積は供給タンク、オフガス処理系を含め10 m^2 弱であった。

4.6 リン酸による腐食

リン酸による腐食は、材質、温度、濃度、雰囲気(wet or dry)などの条件により著しくその様子が異なる。一般的な傾向として低濃度リン酸水溶液による腐食はdry corrosionよりもwet corrosionの方が、又高温より低温の方が起こりやすいと言われている。一方、濃リン酸の場合には150～200℃程度で腐食速度が著しく増大するような例も知られている。更に縮合物が含まれてくると問題は一層複雑になってくる。

耐食性の材質としてはM。含有量の多いSUS、ハステロイB、タンタルが代表的である。しかしそのような材量を用いても腐食が起こる場合には単に材質のみを考えるのではなく、腐食しにくい温度条件となるような操作条件を見出す努力が必要となるであろう。

4.7 ま と め

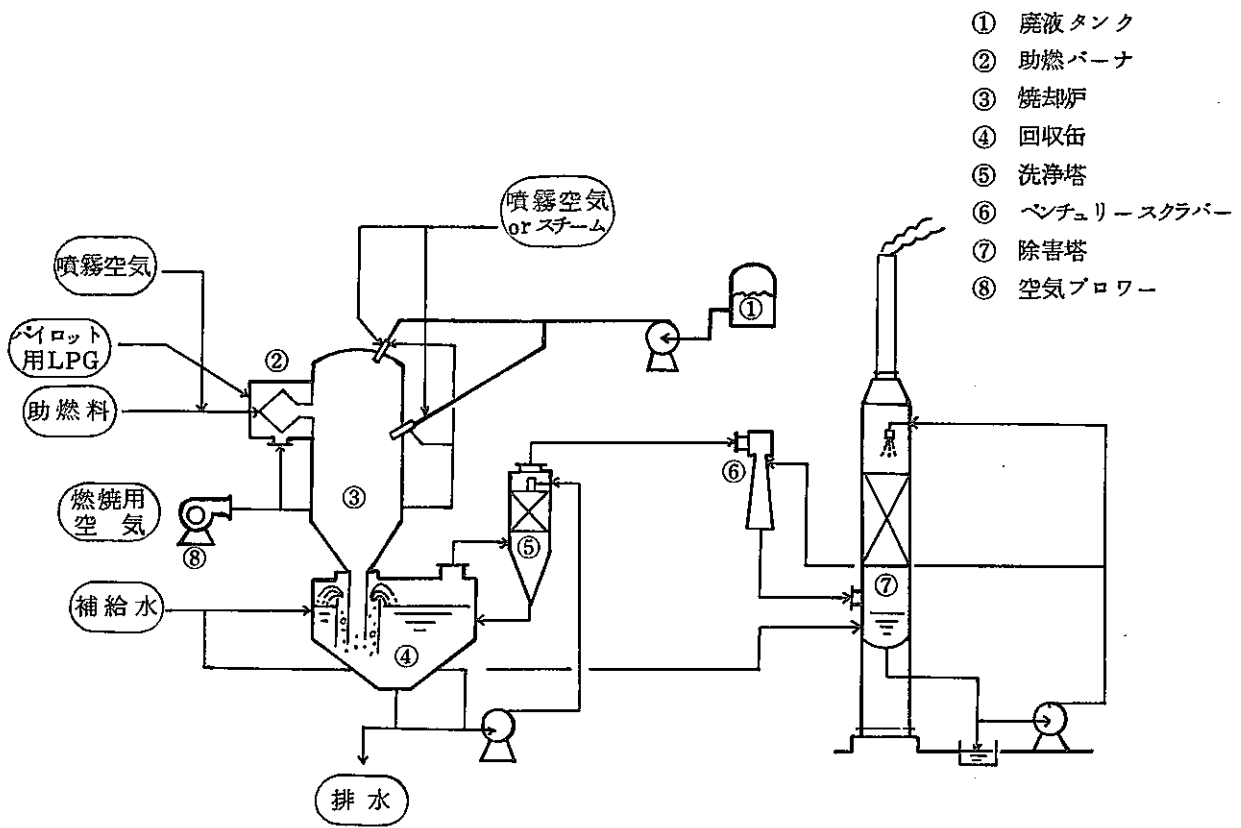
以上、小型試験装置を用いた試験の概要について述べた。この方法で実際に放射性廃有機溶媒を処理するためには、これまでに上げた項目を中心に更に検討を重ねる必要がある。今回は時間的な制約もあり十分なデータが得られなかったので今後は長時間運転の必要もある。又、リン分の捕集効率を測定する場合にも信頼に足る分析法を確立しなければならない。

ただ、液中焼燃法自体を考えると、本体の装置は比較的簡単であり、腐食が起こってもその部分が明らかであれば噴霧器の交換、あるいは燃焼部の取り替えは可能であると思われる。この方法は通常焼却炉が乾式であるのに対し湿式法とすることができるであろう。有機物を分解して水中に捕集できれば他の水溶液と共に処理することも可能である。燃焼缶、オフガス処理系で使用する水も循環可能であることと、廃溶媒中に含まれる金属元素濃度も低いことを考え合わせると二次的に発生する廃棄物発生量を低くおさえることができると思われる。

いくつかの開発、確認すべき点を含んでいるが、焼却法を考える上で液中燃焼法は有望な方法であると言える。

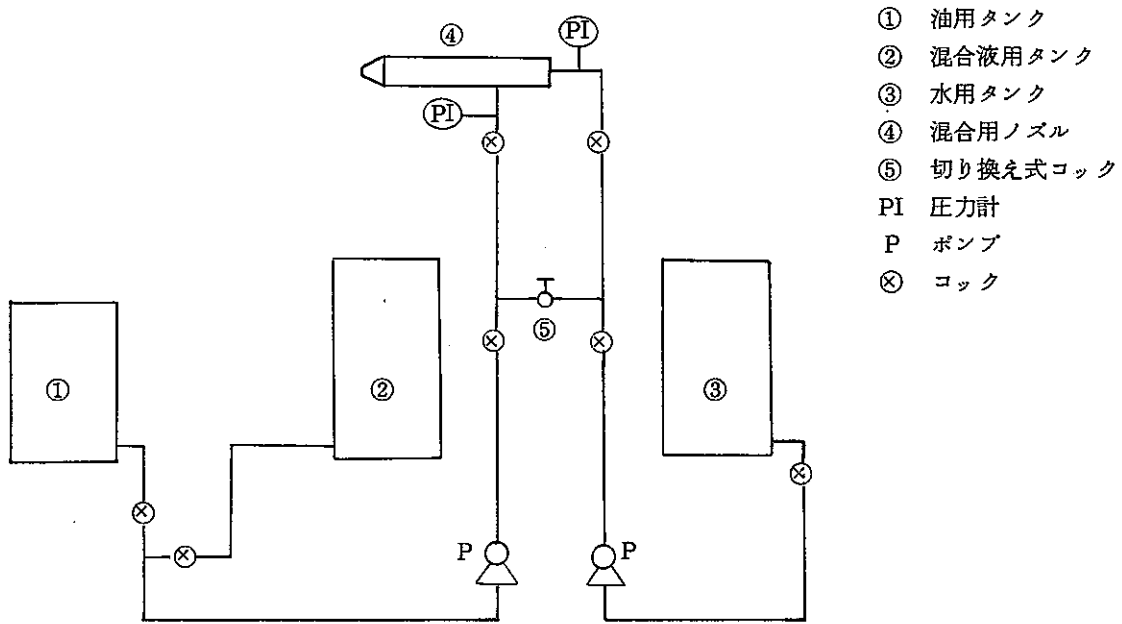
図 表 目 次

図 1	装置概略フローシート	23
図 2	混合器概略フローシート	23
図 3	試験装置詳細図	24
図 4	試験条件概略図	26
図 5	排ガスサンプリング法	27
図 6	液中のリン濃度変化	28
図 7	排ガス中のリン濃度変化	29
表 1	T B P 品質	30
表 2	キャスタブル品質	31
表 3	測定結果	32
表 4	耐火物の分析結果	34
表 5	金属元素の分析結果	35
表 6	供試耐火物の品質，化学組成及び試験結果	36



- ① 廃液タンク
- ② 助燃バーナ
- ③ 焼却炉
- ④ 回収缶
- ⑤ 洗浄塔
- ⑥ ベンチュリースクラバー
- ⑦ 除害塔
- ⑧ 空気ブロワー

図1 装置概略フローシート



- ① 油用タンク
- ② 混合液用タンク
- ③ 水用タンク
- ④ 混合用ノズル
- ⑤ 切り換え式コック
- PI 圧力計
- P ポンプ
- ⊗ コック

図2 混合器概略フローシート

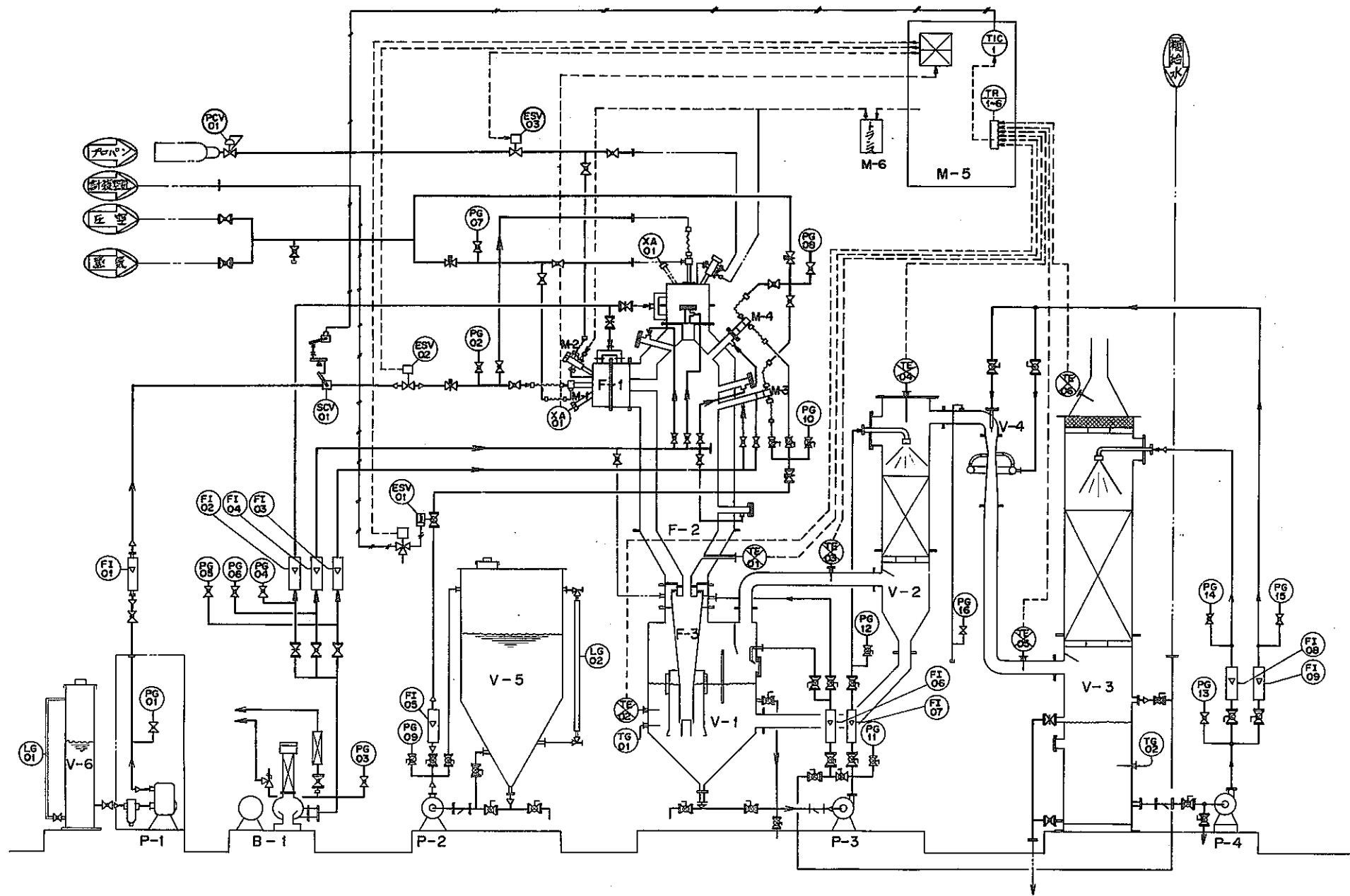


図3 試験装置詳細図

凡		例	
— —	ストップ弁	FO-	灯油ライン
— —	スリース弁	FG-	プロパンガスライン
— —	ボール弁	CA-	燃焼空気ライン
— —	ニードル弁	SA-	シール空気ライン
— —	ストレーナー	AA-	噴霧空気ライン
— —		ML-	廃液ライン
— —		CL-	循環液ライン
— —		WL-	洗浄水ライン

LG-02	廃液タンク液面計	SUS316L	
LG-01	燃料タンク液面計	SV6 SS 316P	
PCV-1	プロパンガス減圧弁	BC	
ESV-03	プロパンガス遮断弁		
ESV-02	燃料油遮断弁		
SV-01	廃液遮断弁用三方弁		
ESV-01	廃液遮断弁	SUS316L	
XA-01	ウルトラビオン		
TE-06	排ガス温度検出端		
-05	"		
-04	"		
-03	排ガス温度検出端		
-02	液中燃焼圧力温度検出端		
TE-01	分解炉温度検出端		
TR	温度記録計		
TIC-1	温度指示調節計		
TG-02	除害塔液温度計		
TG-01	液中燃焼圧力温度計		
PG-16	スクラバー吸入圧力計		
-15	スクラバー噴霧水圧力計		
-14	除害塔スプレー水圧力計		
-13	除害塔循環ポンプ吐出圧力計		
-12	洗浄塔スプレー水圧力計		
-11	液中燃焼圧力温度計		
-10	廃液スプレー圧力計		
-09	廃液ポンプ吐出圧力計		
-08	スクラバー噴霧水圧力計		
-07	助燃油スプレー噴霧水圧力計		
-06	シール空気元圧力計		
-05	燃焼用燃焼空気圧力計		
-04	助燃用燃焼空気圧力計		
-03	空気プロア元圧力計		
-02	助燃油噴霧水圧力計		
PG-01	助燃油ポンプ元圧力計		
FI-09	スクラバー噴霧水流量計		
-08	除害塔		
-07	洗浄塔		
-06	スクラバー用水流量計		
-05	廃液流量計		
-04	燃焼用燃焼空気流量計		
-03	シール空気流量計		
-02	助燃用燃焼空気流量計		
FI-01	油流量計		
P-4	除害塔循環水ポンプ		
P-3	液中燃焼圧力循環水ポンプ		
P-2	廃液ポンプ		
P-1	油ポンプ		
B-1	空気プロア		
M-6	点火トランス		
M-5	バルブ		
M-4	燃液バーナー		
M-3	燃液バーナー		
M-2	パイロットバーナー		
M-1	助燃バーナー		
V-6	油タンク		
V-5	燃液貯槽		
V-4	バンケリースクラバー		
V-3	除害塔		
V-2	洗浄塔		
V-1	液中燃焼圧力		
F-3	ダイップチューブ		
F-2	分解炉		
F-1	助燃器		
品番	名	称	材質

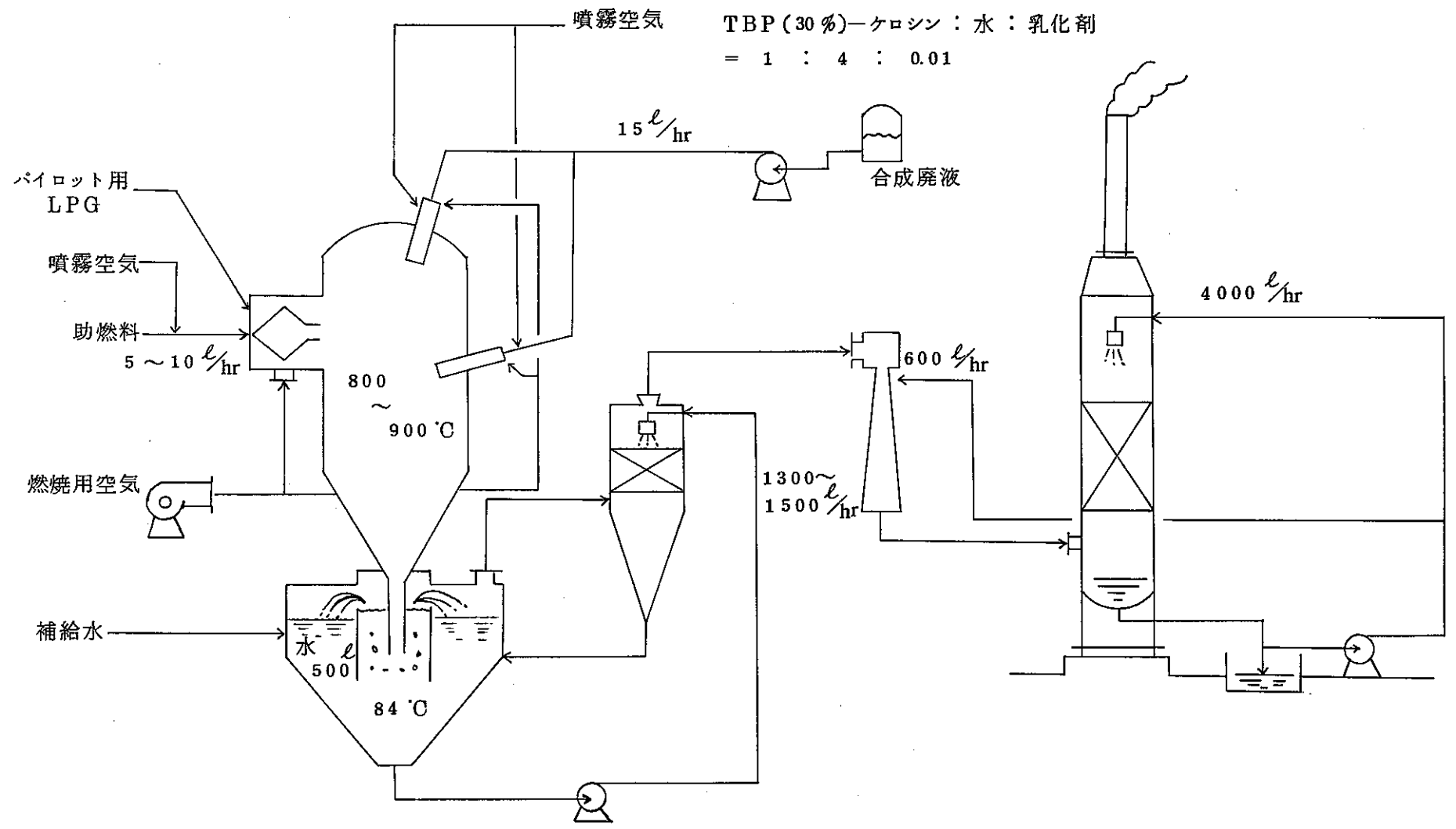
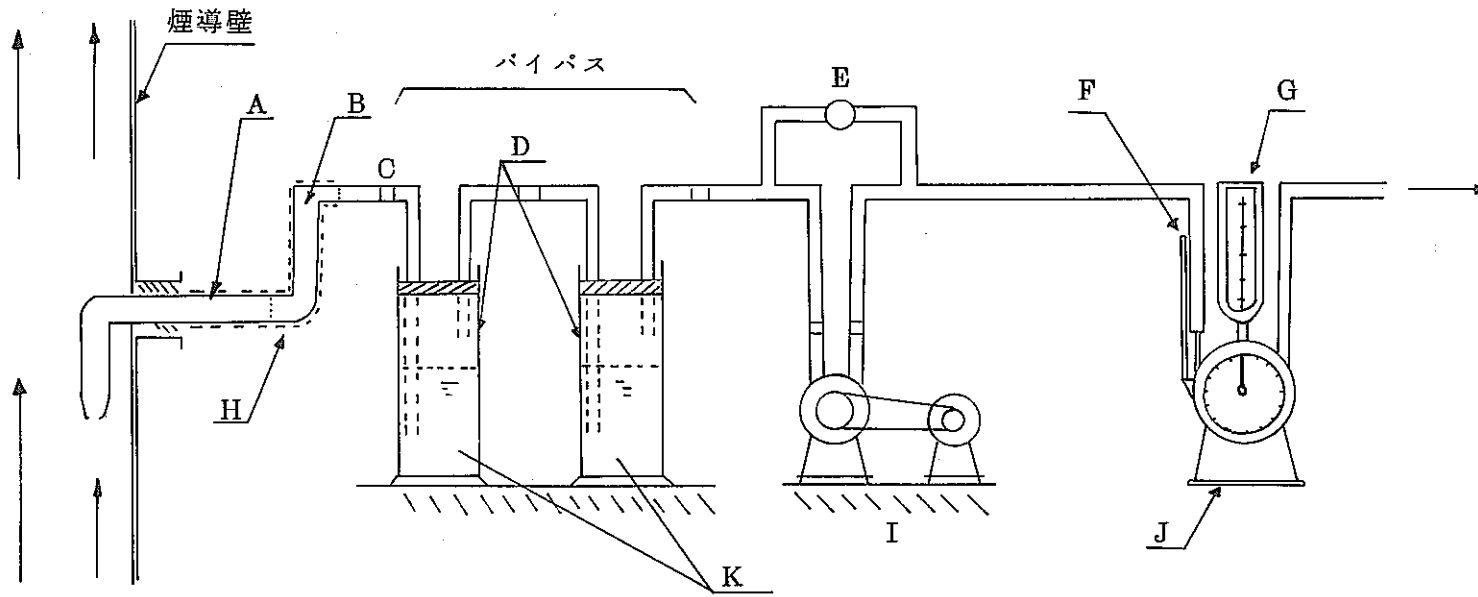


図4 試験条件概略図



- | | |
|--|-------------------------|
| A : 試料ガス採取管
(長さ 1000 ~ 2000 mm)
(直径 約 20 mm) | F : 温度計 |
| B : シリコンゴム | G : 圧力計 |
| C : " | H : ヒーター |
| D : 吸収ビン (10 ml ~ 100 ml 容量) | I : 密閉式吸引ポンプ |
| E : 流量調節コック | J : 湿式ガスメータ (1 l ~ 5 l) |
| | K : 吸収液 (蒸留水) |

図5 排ガスサンプリング法

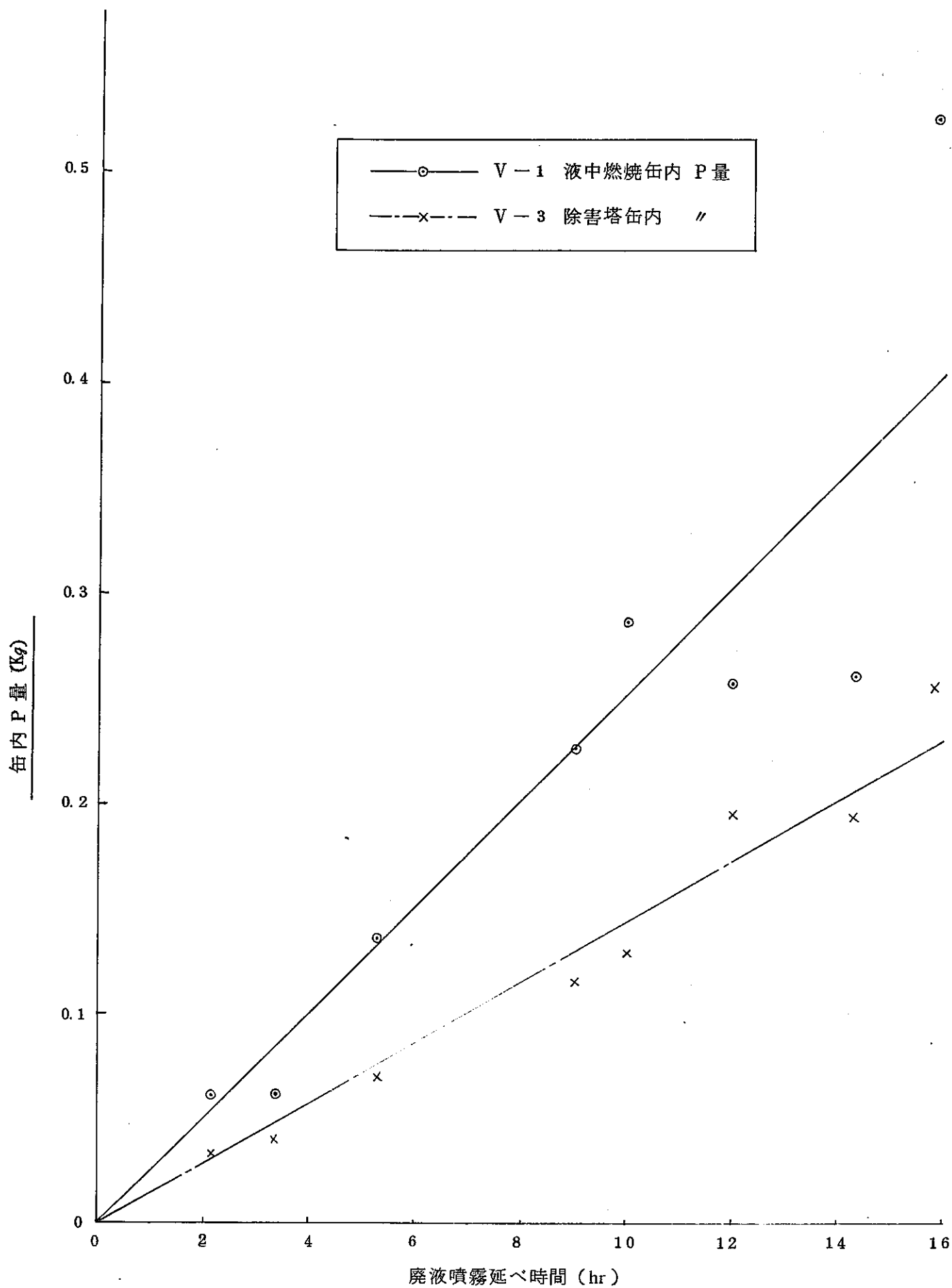


図 6 液中のリン濃度変化

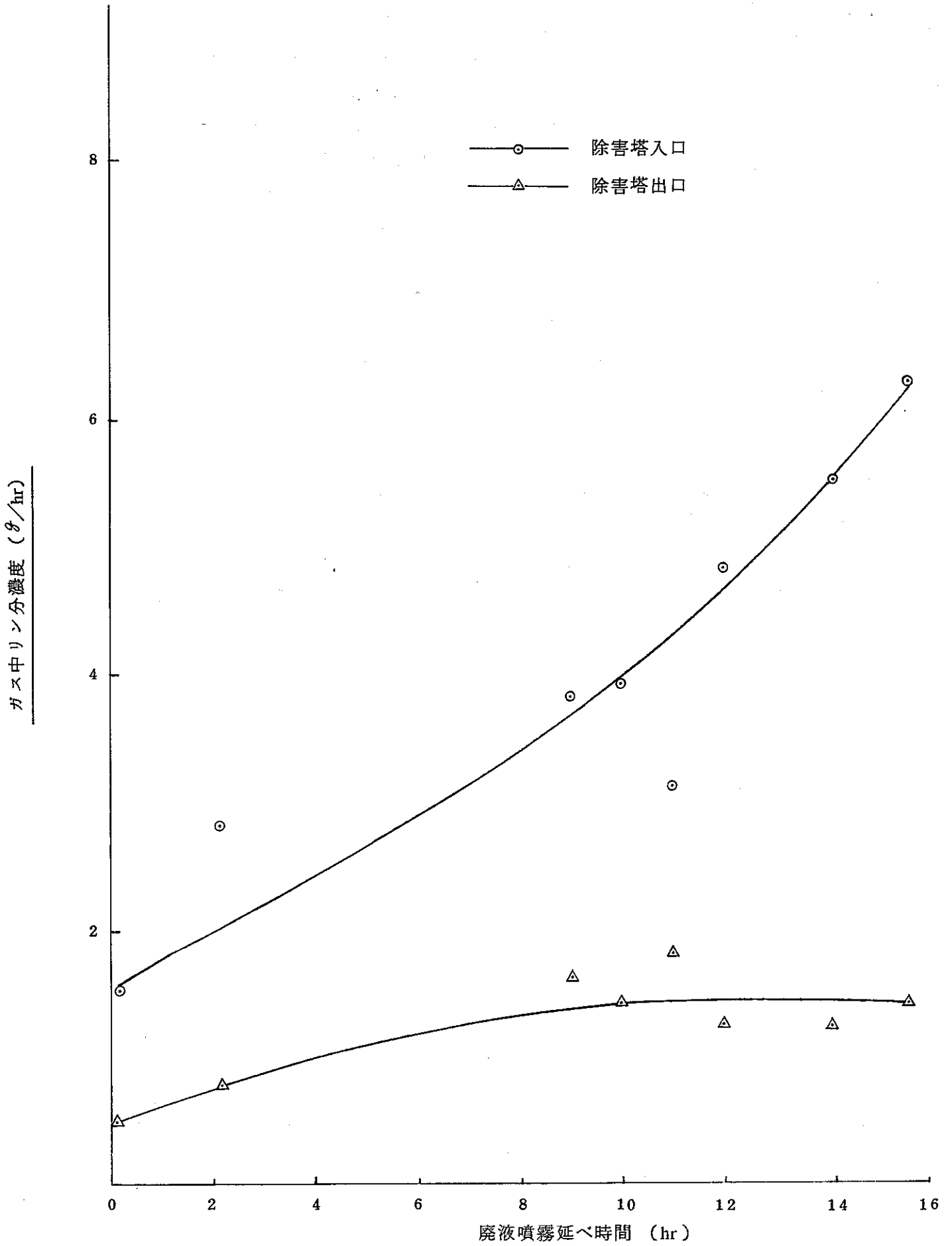


図7 排ガス中のリン濃度変化

表1 T B P 品質

品 名	T B P
外 観	無色透明
色相 APHA	10
比重 20℃	0.978
酸 価	0.009
ガソリン試験	良
加熱減量 ^{105℃} 3 hr	0.255
判 定	合 格

表2 キヤスタブル品質

項 目	品 名	ヨータイキヤスコ A-160K
耐 火 度 (SK)		36 +
最高使用温度 (°C)		1600
圧 縮 強 さ (Kg/cm ²) ()内は曲げ強さ		
105°C × 10 hr 乾燥後		195 (40)
500°C × 3 hr 加熱後		200 (40)
1000°C × 3 hr 加熱後		230 (60)
1400°C × 3 hr 加熱後		300 (130)
線 変 化 率 (%)		
105°C × 10 hr 乾燥後		- 0.08
500°C × 3 hr 加熱後		- 0.24
1000°C × 3 hr 加熱後		- 0.37
1400°C × 3 hr 加熱後		- 0.61
粒 度 分 布 (%)		
20 ~ 5.66 %		-
5.66 ~ 1.19		41
1.19 ~ 0.088		29
0.088 >		30
化学分析値 (%)		
Ig. loss		0.24
SiO ₂		26.54
Al ₂ O ₃		68.55
Fe ₂ O ₃		0.71
CaO		0.32
MgO		1.04
Cr ₂ O ₃		0.02
TiO ₂		1.81
Total		99.23

表3 測定結果

RUN No.				1	2	3	4	5	
系統	測定項目	記号	単位	時間		時間			
				1日目	2日目	1日目	2日目	3日目	
				14:45	16:00	13:00	14:00	15:00	
				晴	晴	晴	晴	晴	
燃料ライン	油流量	F1-01	ℓ/HR	86	86	106	76	76	
	オイルバーナ噴霧圧力	PG-02	Kg/cm ² G	1.45	1.57	2.52	2.0	2.02	
噴霧ライン	油噴霧用圧力	PG-07	Kg/cm ² G	0.6	0.6	0.9	0.9	0.82	
	" 量		ℓ/HR	121	121	148	148	142	
	廃液噴霧用圧力	PG-08	Kg/cm ² G	2.1	2.1	1.85	1.87	1.96	
	" 量		Kg/HR	25.4	25.4	23.9	24.0	24.6	
空気ライン	燃焼空気流量	F1-02	Nm ³ /HR	118	118	85	95	95	
	廃液用空気流量	F1-03	Nm ³ /HR	29	32	17	14	14	
	シール空気流量	F1-04	Nm ³ /HR	15	17	11.5	14.5	14	
廃液ライン	廃液ポンプ吐出圧力	PG-09	Kg/cm ² G	2.0	2.0	1.95	1.95	1.95	
	廃液流量	F1-05	ℓ/HR	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	
	廃液スプレー噴霧圧力	PG-10	Kg/cm ² G	0.28	0.28	0.28	0.3	0.3	
液循環洗浄塔	ディップシール液流量	F1-06	ℓ/HR	500	500	490	620	520	
	液中燃焼缶液温	TE-02	°C	79	80	81	81	81	
	" "	TG-01	°C	79	79.5	81	81	81	
	" ベーバ温度	TE-03	°C	79	80	81	81	81	
	洗浄塔出口ガス温度	TE-04	°C	78	79	81	80	80	
スクラッパ1塔	分解炉出口ガス温度	TE-01	°C	885	885	925	919	930	
	除害塔ガス入口温度	TE-05	°C	76	76	78	78	78	
ガスサンプリング	測定位置	分析項目	時間	1日目	15:00	16:00	2日目	13:40	14:30
			単位	14:00	~15:40	~16:35	13:00	~14:25	~15:10
	V-1	PO ₄ ³⁻	ppm	25.58	74.37	46.03	25.68	98.73	84.81
	V-3	PO ₄ ³⁻	ppm	8.38	12.95	12.60	15.61	28.53	29.45
		NO _x (連続測定器)	ppm				86.5		48
	O ₂ (連続測定器)	%			10.5	7.9		8.0	
液サンプリング	測定位置	分析項目	時間	1日目			2日目		
			単位	14:00		16:00	10:07	13:05	15:00
	V-1	PO ₄ ³⁻	ppm	1.90		380	260	385	840
	V-3	PO ₄ ³⁻	ppm	2.08		305	380	395	670
燃焼条件	除害塔出口ガス量	DG	Nm ³ /HR	18831		19297			
	(BALANCE計算値)	H ₂ O	Nm ³ /HR	12382		11091			
		TOTAL	Nm ³ /HR	31213		30388			
	助燃器過剰空気比	m ₁		1.73		1.73			
	TOTAL過剰空気比	m		1.86		1.90			
バランス計算値	液中燃焼缶液温	TE-02との比較	°C	80.5		80.8			
	液中燃焼缶蒸発量	補給水との比較	Kg/HR	96.0		97.8			
	炉体蓄熱量		kcal/HR	10,233		8,973			
	排ガスO ₂ 濃度	V-3 O ₂ メーターとの比較	%	10.08		10.35			

6		7	8	9	10	11	12		13	14	15	16
16:00		3日目 11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00		4日目 11:45	12:45	13:45	14:45
晴		晴	晴	晴	晴	晴	晴		晴	晴	晴	晴
7.6		8.3	8.3	7.3	7.3	8.3	8.3		8.6	8.2	8.2	8.4
208		1.21	1.15	1.15	1.17	1.3	1.28		1.38	1.23	1.22	1.32
0.79		0.79	0.79	0.83	0.8	0.65	0.6		0.68	0.66	0.62	0.76
139		139	139	132	14	126	162		129	127	123	136
20		1.51	1.6	1.65	1.6	1.7	1.5		1.37	1.5	1.46	1.6
24.8		21.6	22.2	22.5	22.2	22.9	21.5		20.5	22.2	21.2	22.2
97		98	92	95	113	125	122		125	125	125	129
14		15.5	16	11	10	10	10		14	21	21	21
14		15	15	15	14	15	15		15	20	19	20
1.95		1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95		1.95	1.95	1.95	1.92
14.8		14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8		14.8	14.8	14.8	14.8
0.28		0.35	0.35	0.35	0.37	0.37	0.39		0.38	0.39	0.38	0.38
520		490	490	330	380	580	600		580	560	610	540
81		78	80.5	81	81	80	80		81	81	81	79
81		79	80.5	81.5	82	79	82		81	82	81.5	79
81		78	80	80.5	81	80	80		80.5	81	80.5	79
80		78	79.5	80.5	80.5	79	80		80	81	81	78
935		880	890	937	955	935	985		925	985	965	989
78		76	77	78	78	76	77		78	78	78	75
77		73	75	75.5	77	73.5	75		76	77	77	75
15:00 ~15:55	16:00 ~16:40			3日目 12:55 ~13:35	13:40 ~14:20	14:25 ~15:05	15:10 ~15:50	15:55 ~16:35		4日目 12:55 ~13:35	13:40 ~14:20	14:25 ~15:05
10242	6285			8300	7619	5636	8779	9121		9820	10499	7546
2912	1690			3499	2776	3305	2311	2692		2183	2373	3347
42		40	40	35	37	46						
91		6.7	6.7	6.2	7.9	7.5						
				3日目 13:00	14:00		16:00			4日目 13:00		14:30
				1400	1760		1580			1600		3220
				1120	1250		1900			1870		2480
		15228	14713	14449	16155	17349	17259			17651	18787	
		12711	9033	9184	11380	9650	10599			12432	13239	
		27939	23746	23633	27535	26999	27858			30083	32026	
		1.52	1.44	1.66	1.96	1.87	1.88			1.91	1.90	
		1.55	1.50	1.61	1.79	1.76	1.75			1.81	1.92	
		80.3	80.5	81.0	81.7	81.3	82.3			81.6	81.1	
		79.6	77.9	80.8	90.9	95.4	101.5			103.0	106.0	
		18618	19387	9454	2946	8256	4530			2525	590	
		7.84	7.38	8.33	9.67	9.45	9.39			9.75	10.43	

表4 耐火物の分析結果

項目	品名	A-160K 第一層	A-160K 第二層
化学分析結果%			
	Ig loss	0.48	0.65
	SiO ₂	27.05	24.93
	Al ₂ O ₃	60.43	66.80
	Fe ₂ O ₃	1.38	1.22
	TiO ₂	1.18	1.20
	CaO	0.41	0.25
	MgO	1.96	1.64
	K ₂ O	0.10	0.08
	Na ₂ O	0.10	0.20
	P ₂ O ₅	6.90	3.24
	Total	99.99	100.21
X線分析結果			
	コランダム	++	++
	ムライト	++	+++
	クリストバライト	++	++
	アルバイト	++	+
	Na ₂ O Al ₂ O ₃ 6SiO ₂		
	不明ピーク	+	殆んどなし

表5 金属元素の分析結果

No	試料	含有量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)							
		P	Fe	Co	Cr	Ni	Al	Si	Mg
1	V-1 (缶液) 2.2 hr 後	120	-	-	-	-	-	9	9
2	V-3 (洗浄液) 2.2 hr 後	130	-	-	-	-	-	-	-
3	V-1 5.3 hr 後	260	-	-	-	-	-	10	11
4	V-3 5.3 hr 後	230	-	-	-	-	-	-	-
5	V-1 15.8 hr 後	1,000	-	-	-	-	-	14	14
6	V-3 15.8 hr 後	880	-	-	-	-	-	-	-

(一) : < 5

表 6 供試耐火物の品質，化学組成及び試験結果

		CORUX-AL 純アルミナ質 焼成煉瓦	CORUX-BS アルミナー ムライト質 焼成煉瓦	AZ-G アルミナー ムライト質 焼成煉瓦	R-41X 純アルミナ質 不焼成煉瓦	A-109 純アルミナ質 リン酸塩 キャストブル	P-38 アルミナ質 プラスチック
耐火度 SK#		41	40	36	41	41	38
見掛気孔率 (%)		18.0	20.4	19.4	15.0	20.5	22.1
見掛比重		3.82	3.26	3.91	3.65	3.52	3.54
嵩比重		3.13	2.60	3.15	3.10	2.80	2.76
圧縮強さ (Kg/cm ²)		825	620	800	500		
熱間線膨脹率 (%) at 1000°C		0.80	0.62	0.54	0.87	0.65	1.00
再加熱線変化率 (%) 1500°C		±0	±0	-0.10	+0.20	-0.65	+0.48
荷重軟化点 (°C) 〔Tg 2 Kg/cm ² 〕		1750	1675	1680	1710	-	-
スポーリング抵抗 (回) 〔1000°C-水冷〕		10-0	12-0	7-0	-	-	-
化学 成 分 (%)	SiO ₂	6.20	12.04	10.52	6.63	3.79	11.74
	Al ₂ O ₃	92.32	85.10	69.03	90.04	94.02	85.21
	Fe ₂ O ₃	0.30	1.05	0.34	0.41		
	CaO	0.08	0.24	0.20	0.10		
	MgO	0.12	0.11	0.21	0.10		
	TiO ₂	0.15	1.05		0.96		
	ZrO ₂			19.12			
	R ₂ O	0.30	0.32	0.54	0.32		
	Cr ₂ O ₃				1.25		
Total		99.47	99.91	99.96	99.81		
最高使用温度 (°C)						1900	1800
乾燥後嵩比重						2.86	2.83
〔圧縮強さ〕 Kg/cm ² 105°C × 10 hr 乾燥後						※-1 250(48)	162(37)
1000°C × 3 hr 加熱後						230(43)	245(42)
1500°C × 3 hr "						450(80)	646(90)
試 験 結 果	被食や反応層の形成なく，きわめて良好である。				マトリックス部が若干溶融ガラス状を示すが損傷少なく，ルツボの孔中に，反応生成物のガラス状物質が残留している。	煉瓦の損傷は非常に大である。マトリックス部が侵食剤と反応してアワコン状(クリーム色を示す)に膨化している。	煉瓦の溶損は認められないが損傷の進行は大である。煉瓦の表面マトリックス部は侵食剤との反応により膨大化した侵食剤の浸透が見られるマトリックス部には小さな気孔が多数発生して組織劣化が見られる。
	※-2	組織劣化面積 (cm ²)	-		-	-	4.2
		溶損面積 (cm ²)	-		非常に小	3.9	-

(注) ※-1 ()内は曲げ強度を示す。

※-2 ルツボの切断面より測定。

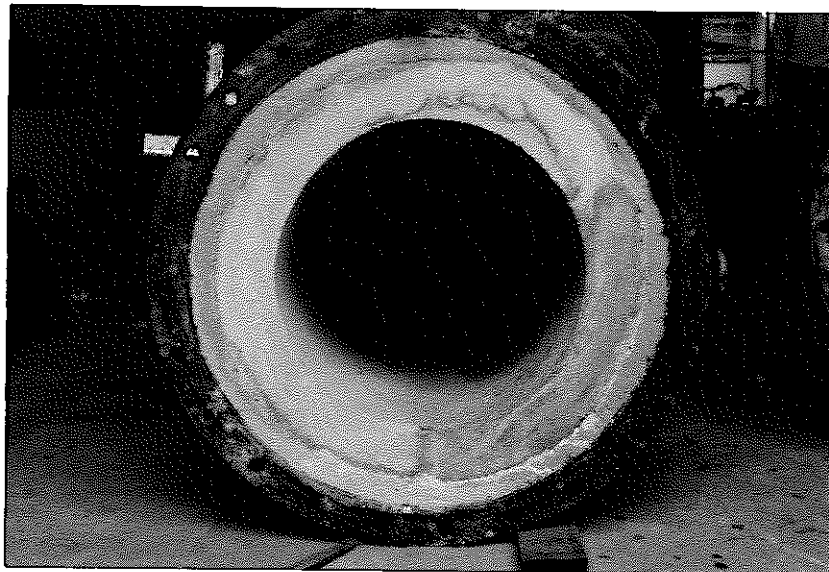
写 真 目 次

写真 1	装置概観	38
// 2	分解炉に打ったキャストブル(試験前)	38
// 3	混合用ノズル内部	39
// 4	混合器概観	39
// 5	燃焼中の排ガス	40
// 6	ガスサンプリング用ノズル	40
// 7	オイル噴霧バーナー先端部	41
// 8	内部混合式アトマイザー先端	41
// 9	外部混合式アトマイザー先端	42
// 10	外部混合式アトマイザー	42
// 11	分解炉内部	43
// 12	分解炉下部	43
// 13	デ IPP チューブ内面	44
// 14	デ IPP チューブ液溜付近	44
// 15	試験ルツボの状況	45



DEC 77

写真1 装置概観



FLUJICOLOR C3077

写真2 分解炉に打ったキャストブル（試験前）

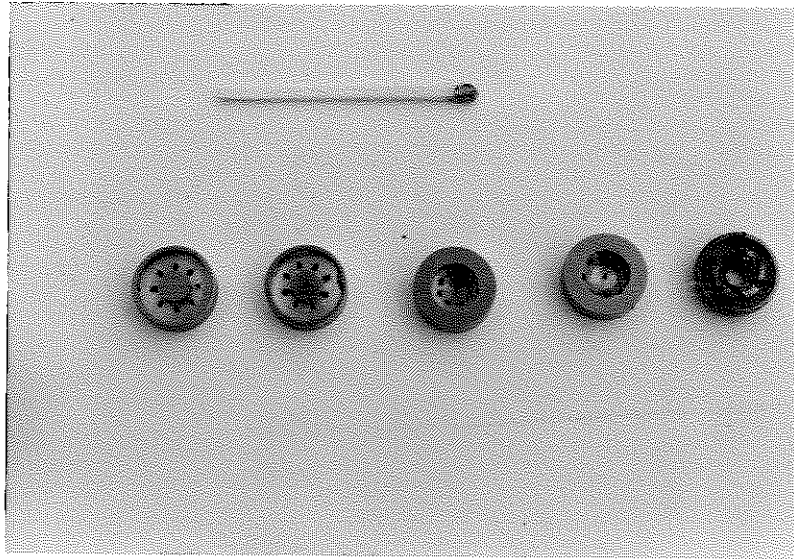


写真3 混合用ノズル内部

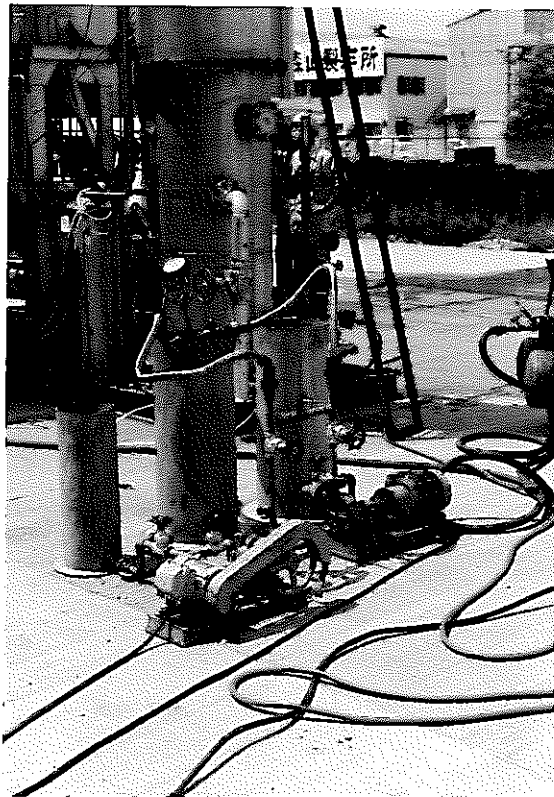


写真4 混合器概観

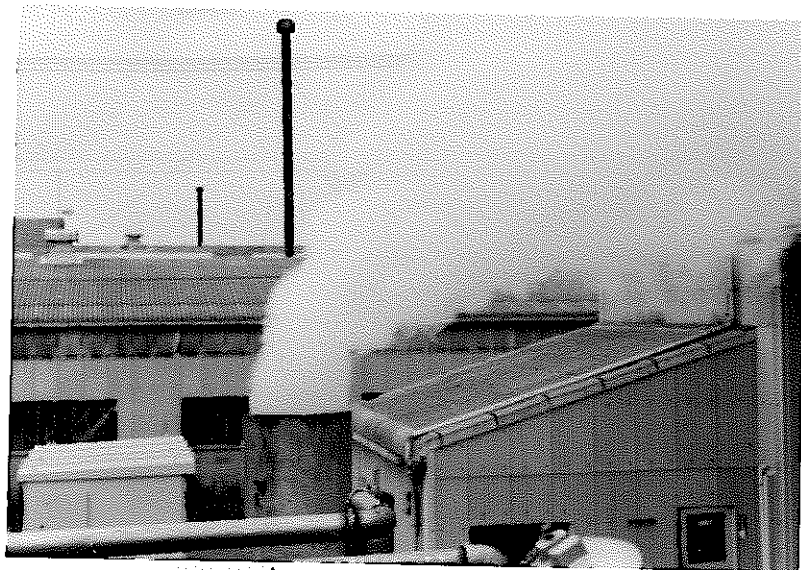


写真5 燃焼中の排ガス

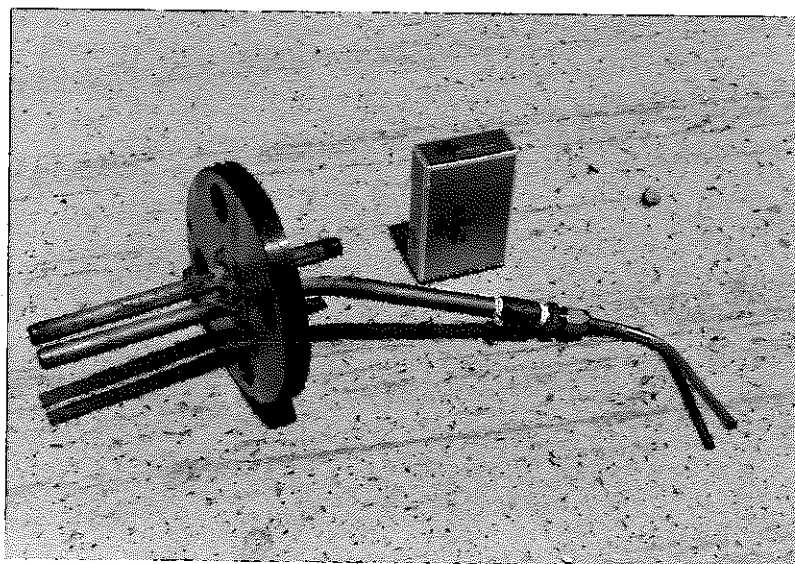


写真6 ガスサンプリング用ノズル



写真7 オイル噴霧バーナー先端部

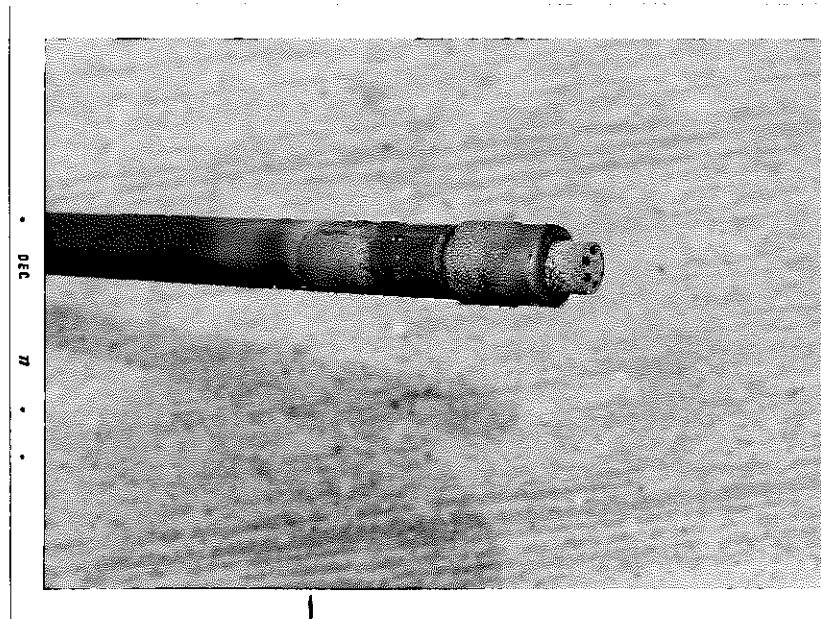


写真8 内部混合式アトマイザー先端

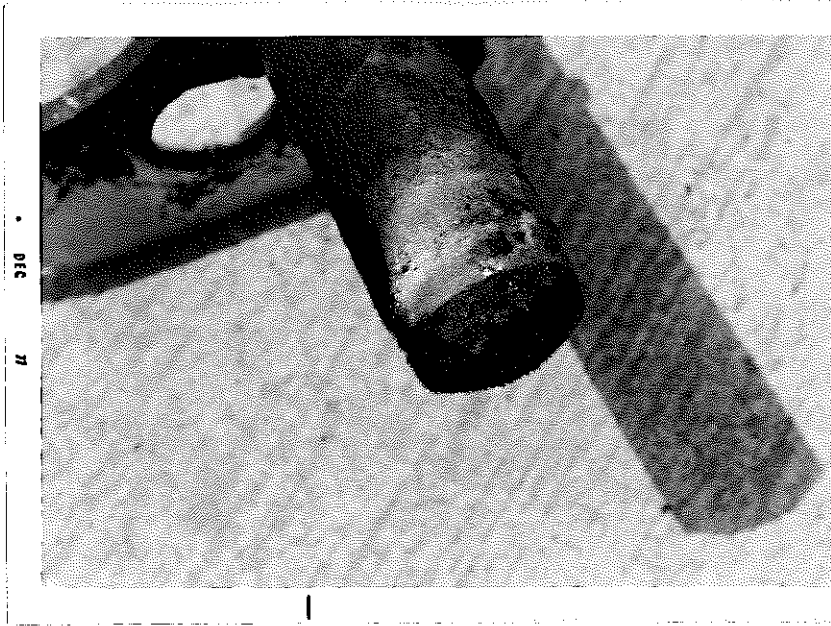


写真 9 外部混合式アトマイザー先端

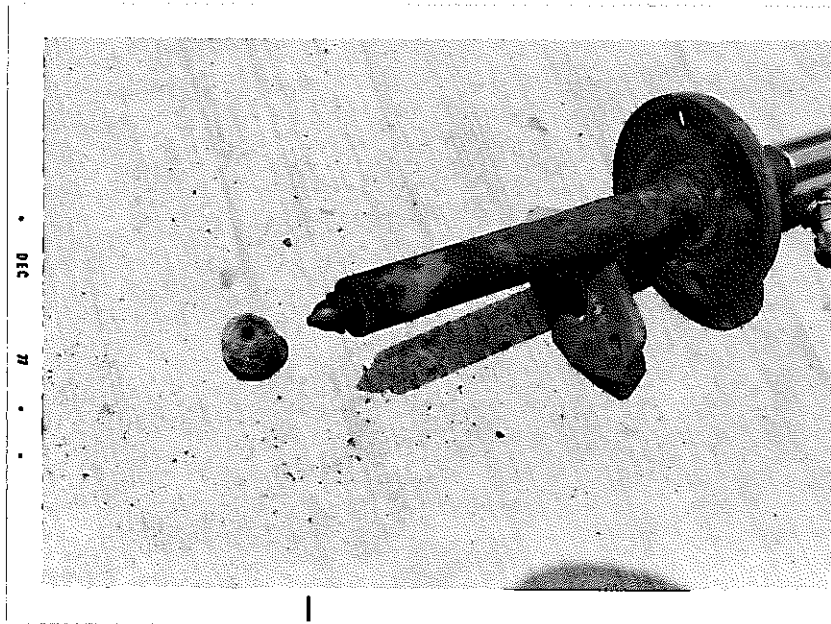


写真 10 外部混合式アトマイザー

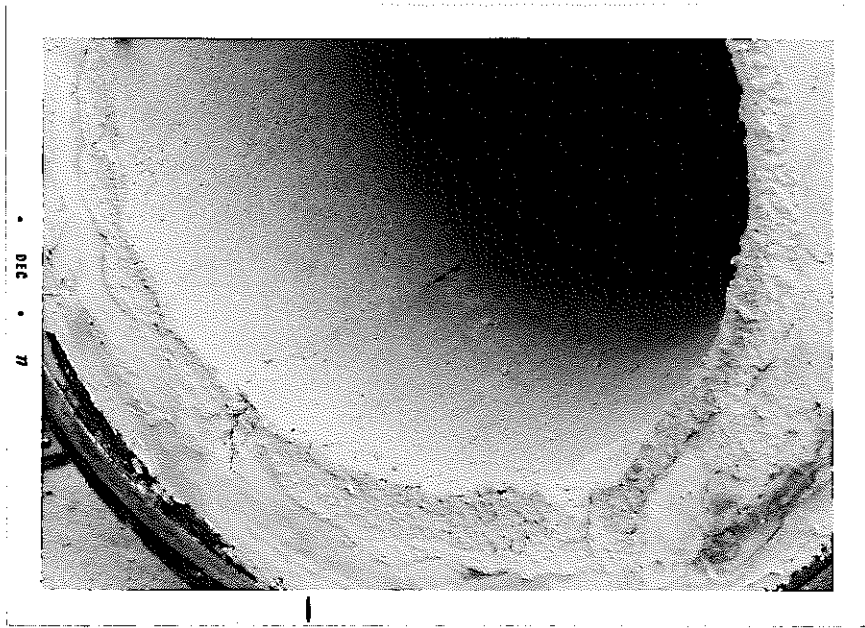


写真 11 分解炉内部



写真 12 分解炉下部

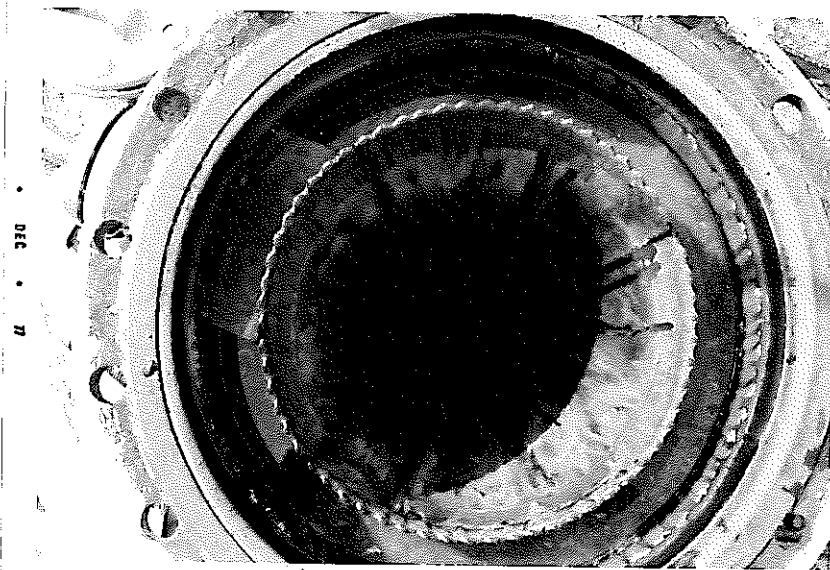
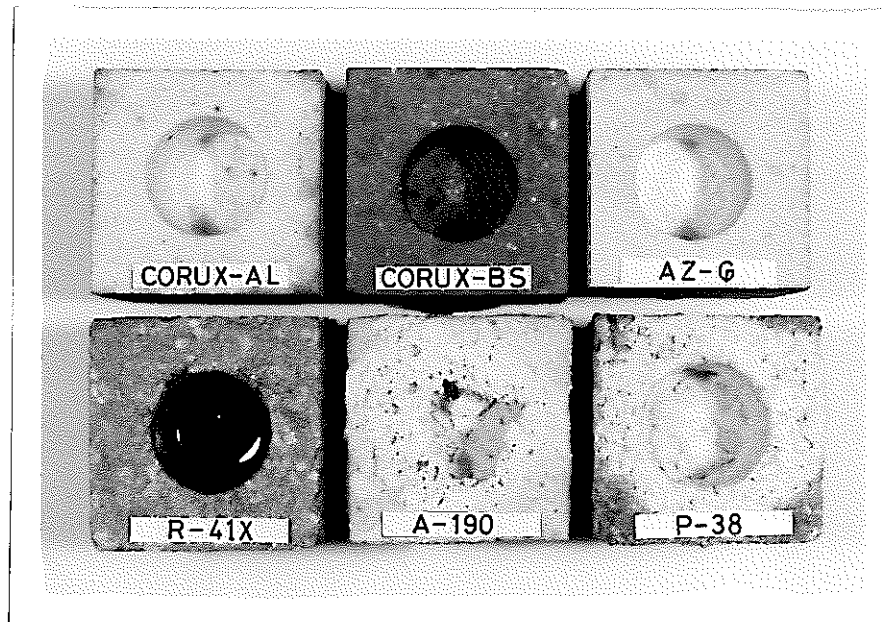


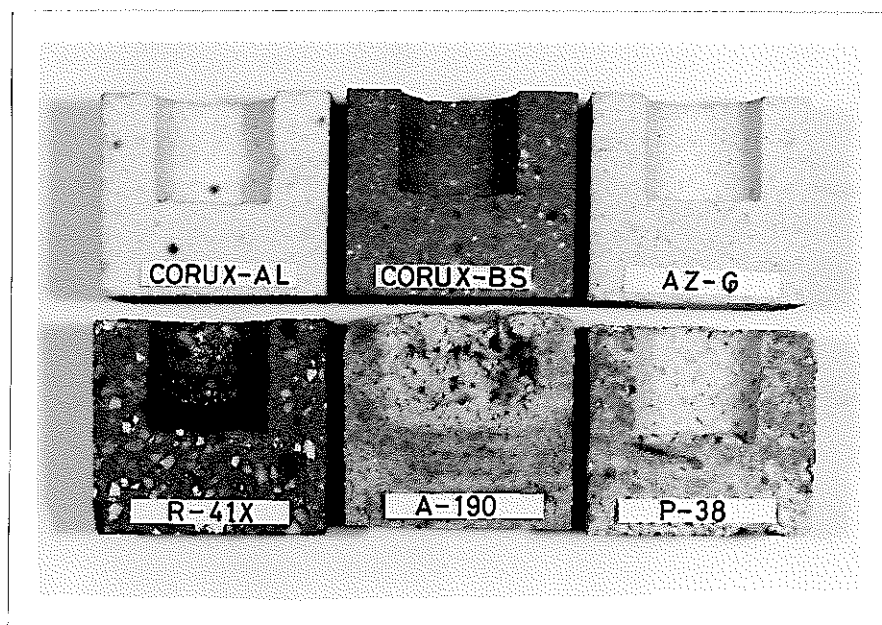
写真13 デイップチューブ内面



写真14 デイップシール液溜付近



外 観 写 真



切 断 面 写 真

写真 15 試験ルツボの状況

工場排水試験方法 (JIS K-0102)

1. リン酸イオン (PO_4^{3-})

リン酸イオンの定量には吸光光度法を用いる。

1.1 吸光光度法

リン酸イオンにモリブデン酸アンモニウム溶液を過剰に加えて得られるヘテロポリ化合物を塩化第一すずで還元してモリブデン青を発色させ、その吸光度を測定して定量する方法である。水溶液のままはかる方法と、*n*-ブチルアルコールで抽出してはかる方法があり、水溶液のままの方法では定量範囲は PO_4^{3-} 0.2 ppm 以上で、繰り返しの標準偏差パーセントは 2 %、抽出する方法では定量範囲は PO_4^{3-} 0.02 ~ 0.5 ppm で、繰り返しの標準偏差パーセントは 10 ~ 3 % である。

(1) 試 薬

(a) 硫酸 (1 + 50)

(b) モリブデン酸アンモニウム溶液

モリブデン酸アンモニウム (4 水塩) 15 g を水約 150 ml に溶かし、これを硫酸 (硫酸 182 ml を水に加えて約 800 ml としたもの) 中にかき混ぜながら加え、最後に水を加えて 1 l とする。着色したり濁ったものは使用してはならない。

(c) 塩化第一すず溶液

塩化第一すず (2 水塩) 1 g を塩酸 5 ml に溶かし水で 50 ml にうすめ、金属すずの小片を加える。かつ色びんに入れ、暗所に保存する。濁りが生じたら使用してはならない。

(d) *n*-ブチルアルコール

(e) リン酸イオン標準液 (0.05 mg PO_4^{3-} / ml)

110 °C で乾燥したリン酸一カリウム 7.165 g をとり、水に溶かし、メスフラスコ 1 l に入れ、水を標線まで加える。その 10 ml をメスフラスコ 1 l にとり、水を標線まで加える。

(2) 装 置

光度計 光電光度計または光電分光光度計

(3) 試験操作

(a) リン酸イオンの濃度が 3 ppm 以上の場合

検水の適量 (PO_4^{3-} として 0.02 ~ 0.15 mg を含む) をメスフラスコ 50 ml にとり、中性

(pH 約 7) にしたのち水を加えて約 40 ml とする。

これにモリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml を加えて振り混ぜ、さらに塩化第一すずを加えて振り混ぜたのち水を標線まで加える。10 ~ 15 分間静置したのち溶液の一部を吸収セル 10 mm に移し、波長 700 nm 付近でその吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線からりん酸イオンの量を求め、りん酸イオンの ppm を算出する。

全操作にわたって空試験を行ない、結果を補正する。

検量線の作成 りん酸イオン標準液 (0.05 mg PO_4^{3-} / ml) 0 ~ 5 ml を段階的にとり、以下本文と同様に操作し、りん酸イオン量と吸光度との関係線を作成する。

(b) りん酸イオンの濃度が 0.2 ~ 3 ppm の場合

検水の適量 (PO_4^{3-} として 0.004 ~ 0.06 mg を含む) を共せん付比色管にとり、中性 (pH 約 7) にしたのち水を加えて 20 ml とし、これにモリブデン酸アンモニウム溶液 2.2 ml を加えて振り混ぜ、さらに塩化第一すず溶液 0.1 を加えて振り混ぜたのち 10 ~ 15 分間静置する。

以下(a)に準じて操作してその吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線からりん酸イオンの量を求め、りん酸イオンの ppm を算出する。

全操作にわたって空試験を行ない、結果を補正する。

検量線の作成 りん酸イオン標準液 (0.05 mg PO_4^{3-} / ml) 0 ~ 1.5 ml を段階的にとり、以下本文と同様に操作し、りん酸イオン量と吸光度との関係線を作成する。

(c) りん酸イオンの濃度が 0.02 ~ 0.5 ppm の場合

検水 50 ml を分液漏斗 100 ml にとり、中性 (pH 約 7) にしたのち硫酸 (1 + 50) 1 ml を加えて微酸性とする。これに *n*-ブチルアルコール約 15 ml を加えて振り混ぜる。静置して 2 層に分離したのち、下の水量を他の分液漏斗 100 ml に移し、モリブデン酸アンモニウム溶液 6.5 ml および塩化第一すず溶液 0.25 ml を加えて振り混ぜ、10 ~ 15 分間静置する。*n*-ブチルアルコール 10.0 ml を加えて振り混ぜて抽出し、2 静置して層に分離したのち水層を捨てる。*n*-ブチルアルコール層を吸収セル 10 mm に移し、*n*-ブチルアルコールを対照液として波長 730 nm 付近でその吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線からりん酸イオンの量を求め、りん酸イオンの ppm を算出する。

全操作にわたって空試験を行ない、結果を補正する。

検量線の作成 りん酸イオン標準液 (0.05 mg PO_4^{3-} / ml) 0 ~ 1 ml を段階的にとり、以下本文と同様に操作し、りん酸イオン量と吸光度との関係線を作成する。

備考 1. (3)(a) および (b) では、検水に濁りや着色などがあるときは、検水の同量を取り、硫酸 (1 + 3) を最終の濃度が約 0.65 N になるように加え、水で検水の場合と同じ割合にうすめ、これを対照液

として用いる。

2. (3)(c) は検水に濁りや着色のあるときにも使用できる。検水のきれいなときは最初の抽出操作を省略してもよいが、その場合には同じ操作で検量線を作成する。またモリブデン青を抽出する前に、その呈色が強いときは抽出せずに、水溶液のまま吸光度を測定してもよい。ただし、その場合でも同じ操作で検量線を作成しておく必要がある。

3. 妨害イオン

水溶液をそのままはかる場合は、ひ酸イオンはりん酸イオンと同様の発色をし、りん酸イオンの $1/20$ の存在で $+4\%$ の誤差を与える。シリカはりん酸イオンの 500 倍の存在でも誤差は $+5\%$ 以下である。塩素イオン 1500 ppm, よう素イオン 120 ppm, 臭素イオン 500 ppm それぞれの共存では -5% の誤差を、亜硫酸イオン 3000 ppm の共存では $+5\%$ の誤差を与える。亜硫酸イオン 5 ppm 以上, 第二鉄イオン 40 ppm 以上が共存すると、モリブデン青の呈色が約 15 分後に急激に退色する。

n -ブチルアルコールで抽出する方法では塩素イオン 3% 以下は影響しない。第二鉄イオンは 1 ppm 以上がモリブデン青を退色させる。その他のイオンは水溶液で比色する場合と同様であるが、検水の濁りや着色などが妨害しない特徴がある。

4. 妨害物質の除去法

ひ酸イオンは別に定量して補正する。塩素イオンが共存するときは検水と同じ量の塩素イオンを含む標準液について検量線を作成する。または n -ブチルアルコールによる抽出法で定量する。よう素イオンおよび臭素イオンも塩素イオンと同様である。亜硫酸イオンは煮沸して分解する。第二鉄イオンおよび亜硫酸イオンなどが共存するときは、試薬を添加する前に検水の pH を約 2 とし、これによう化カリウム ($2\text{ w/v}\%$) - 亜硫酸ナトリウム ($10\text{ w/v}\%$) 溶液を 1 ml を加えて約 5 分間放置したのち操作する。また、亜硫酸イオンの共存に対しては、スルファミン酸溶液 ($2\text{ w/v}\%$) 1 ml を加えたのち操作してもよい。