

本資料は 2001.6.6 日付で登録区分、
変更する。

[技術情報室]

含塩素廃棄物の酸消化処理工学試験(Ⅰ)

1980年9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

配 布 限 定

T N 841-80-55

1980年9月1日

区分
2001.6.6
表示

含塩素廃棄物の酸消化処理工学試験(I)

実施責任者 大塚勝幸*

報告者 加川昭夫* 若色茂喜**

宮崎仁* 望月泰昌**

那須憲治** 水野隆吉*

期 間 1979年4月1日～1980年3月31日

目的

要 旨

プルトニウム燃料部において含塩素廃棄物の減容処理技術として酸消化処理技術の開発を進めている。

1978年度、酸消化処理工学試験設備を設計・製作し、1979年4月より工学試験を開始した。

酸消化法は、硫酸分解・硝酸々化の2段階工程で構成される。

酸消化最大処理量は塩ビの場合、反応温度230°Cで、供給速度4 kg/hrで20 kg/バッチ(硫酸140 kg)を、250°C 9 kg/hrで14 kg/バッチを確認できた。

発生分解ガスは、各吸収塔でそれぞれ塩酸、硝酸、硫酸として良好に分離回収できた。また、このときの吸収液に有機酸の存在が確認された。但し、分析の結果、ニトロ化合物は認められなかった。

オフガス中の一酸化炭素およびクラッキングガス濃度は爆発範囲濃度以下であることから気相の安全性を確認した。

約600時間の運転では、酸消化釜グラスライニング面の腐食・劣化は認められなかった。

* プルトニウム燃料部廃棄物処理課

** 業務協力員(ユーキエンジニアリング株式会社)

含塩素廃棄物の酸消化処理工学試験(I)

目 次

1. 緒 言	1
2. 評価および今後の方針	2
3. 酸消化処理システム	8
3.1 化学反応	8
3.2 酸消化処理システム	8
4. 酸消化工学試験設備の概要	10
4.1 破碎装置	10
4.2 供給装置	10
4.3 酸消化釜	10
4.4 分解ガス処理装置	12
4.5 固液分離装置	14
4.6 酸回収精留装置	15
4.7 廃液処理装置	16
4.8 その他の機器	16
4.9 動力盤・計装盤	16
5. 試験処理対象物	22
6. 酸消化工学試験結果および考察	24
6.1 工学試験設備の運転	24
6.2 酸消化処理試験条件	24
7. P V C の酸消化処理	26
7.1 P V C の硫酸分解	26
7.1.1 脱塩素化反応速度	26
7.1.2 供給速度と脱塩素化率	26
7.1.3 脱塩素化反応と熟成時間	30
7.1.4 供給速度と処理量	31
7.1.5 硫酸分解反応運転データ	33
7.2 P V C の硝酸々化	37
7.2.1 スケールアップの影響	37
7.2.2 温度の影響	37
7.2.3 被酸化物量の影響	38

7.2.4 硝酸々化におよぼす硫酸分解温度の影響	39
7.2.5 硝酸々化反応運転データ	39
7.3 酸消化反応状況の観察	42
7.3.1 硫酸分解	42
7.3.2 硝酸々化	42
7.4 酸消化分解ガス処理	43
7.4.1 酸消化分解ガス組成	43
7.4.2 分解ガス吸収	47
7.5 酸消化処理における留出有機物	50
8. PVCの酸消化繰り返し処理	53
8.1 PVCの硫酸分解	53
8.2 PVCの硝酸々化	55
8.3 酸消化分解ガス処理	59
8.3.1 酸消化分解ガス組成	59
8.3.2 分解ガス吸収	61
8.3.3 分解ガス吸収速度	61
8.4 酸消化昇華留出有機物の蓄積	77
9. ネオプレングローブの酸消化処理	83
9.1 ネオプレングローブの硫酸分解	83
9.1.1 脱塩素化反応	83
9.1.2 炭化反応	90
9.1.3 処理量	90
9.2 ネオプレングローブの硝酸々化	91
9.3 酸消化分解ガス処理	94
9.3.1 酸消化分解ガス組成	94
9.4 ネオプレン酸消化反応状況の観察	96
9.5 ネオプレン処理酸消化液中のスラリ残渣蓄積の影響	98
9.6 スラリ硫酸蒸留分離	98
9.7 スラリ残渣特性	101
10. 酸回収	103
10.1 硫、硝酸吸収液の精留回収	103
10.2 硫、硝酸吸収液精留における有機物の挙動	108
11. 装置および構成材の耐久性	109
11.1 金属材料の耐蝕試験	109

11.2 装置の腐食および劣化	112
12. まとめ	116
13. あとがき	119
付録	
1. 酸消化処理廃液中の有機物	120
" 2. 難燃性廃棄物の酸消化基礎試験	143
" 3. 塩ビの酸消化処理におけるカーボンミストの挙動	161

1. 緒 言

動力炉、核燃料開発事業団、東海事業所、プルトニウム燃料加工施設から発生するプルトニウム汚染固体廃棄物は、現在、貯蔵施設に保管々理されている。プルトニウム汚染廃棄物発生量は、プルトニウム取扱い量の増大とともに増していくことが今後予想され、貯蔵施設の確保あるいは廃棄物の保管々理という観点から、廃棄物の減容安定化処理が望まれている。

一方、プルトニウム汚染固体廃棄物発生量の40%が塩ビシートあるいはネオプレングローブのようないわゆる含塩素系廃棄物で占められている。

これ等の含塩素廃棄物は、焼却処理法が考えられるが、この場合、発生する塩素による設備構成材の腐食が著しい等、問題が多い。

そのため含塩素廃棄物の減容安定化処理技術として、硫酸および硝酸による酸消化処理技術の開発を進めている。

酸消化処理技術の開発は、米国ハンフォード研究所および西ドイツカールスルーエ原子力研究所においても進められている。米国および西ドイツにおける酸消化処理対象物は、ゴム、紙、塩ビ、ネオプレン、プラスチック等の可燃性および難燃性廃棄物である。

塩ビシートおよびネオプレングローブ等の含塩素廃棄物の酸消化処理技術における化学反応に関する基本事項は、2ℓおよび20ℓスケールでの基礎試験を行なうことで把握されてきた。(1977～1978)

酸消化反応は、高温処理、強酸化剤の使用、また腐食性ガスの発生等の他に類例の少ない厳しい条件下で操作されるため、構造、機械および材質面に関する基本事項を検討する必要がある。

これ等の物理的基本事項は、設備を長期に渡って運転することで機構および材質の適合性また耐久性の確認が計られ、装置上のトラブルの摘出となり得る。

本報告は、2ℓおよび20ℓスケール基礎試験の結果を基に物理的基本事項の把握、安全かつ円滑な操作技術の確立、スケールアップ特性および処理能力等の実証設備設計につながる必要事項を得る目的で製作された設備処理能力10kg/日の工学試験設備の運転に関するものである。

2. 評価および今後の方針

酸消化工学試験設備を 1979 年 4 月より 1980 年 3 月までの期間、運転稼動した結果、次のような知見を得ることが出来た。

(1) 破碎装置

塩ビシートは、破碎時、破碎機内壁での摩擦帶電による付着が著しく、破碎物のスクリーン排出が困難であった。帶電防止策として、破碎機内壁に導電性樹脂含浸紙を貼布した。その結果破碎物のスクリーン排出は円滑であった。破碎性能は、 $27.8 \text{ kg}/15 \text{ 分}$ を確認出来た。(被破碎物はプルトニウム燃料部で使用中のビニルバッグである。)

ネオプレングローブは、塩ビートのような摩擦帶電による付着は認められなかった。

被破碎物は、帯状もしくは二重折り状で、投入破碎する限りにおいては破碎機にかかる負荷は小さかった。

被破碎物は、破碎機への負荷がかからないような形状で破碎することが望ましいと考える。

(2) 供給装置

振動フィーダによる処理物の定量供給は、振巾強度を一定に調整することで可能であった。振巾強度は、供給装置ホッパ内の破碎処理物の加重量により影響された。トラフは酸消化釜供給口に向って傾斜していることが円滑な供給を可能とする。

フィーダトラフは、発生分解ガスにより腐食されるため、テフロンコーティングあるいは耐食材料の配慮が望まれる。

ピストンによる処理物の押し込み法は、ピストン軸が分解ガスにさらされたことにより腐食が認められ、ピストンの円滑な往復が困難となることがあった。

供給装置については、破碎物の受け入れから供給までの総合的な調査、検討が必要と考える。

(3) 酸消化釜

酸消化釜処理能力は、処理温度、処理物供給速度および硫酸量に対する供給処理物量の割合に支配された。最大処理量は、塩ビの場合反応温度 230°C 、供給速度 4 kg/hr で 20 kg/バッチ 、 $250^{\circ}\text{C} 9 \text{ kg/hr}$ で、 14 kg/バッチ を確認出来た。ネオプレンの場合は、 $250\sim235^{\circ}\text{C}$ 、 8 kg/hr で 12 kg/バッチ を確認出来た。

処理能力を支配する現象として、硫酸分解工程での酸消化液の発泡現象がある。現状においては発泡現象の抑制および防止策は講じていない。発泡により見掛けの硫酸容量が増大するため、適当な酸消化釜空間容量を保有させることが必要となる。空間容量の決定は、処理物量／硫酸量比により異なり、その比が大きい程、発泡容量が大きくなる。例えば 4 kg-PVC/hr において処理物／硫酸比が 0.23 、 0.41 の場合の必要空間率は 47% および 53% であった。

ネオプレンの最大処理量を支配する因子は、上記因子以外に、ネオプレン中に含有されている無機配合剤／硫酸比がある。無機配合剤／硫酸比で約 0.06 に達したら、この酸消化液での処理

は困難となり、新たな酸消化液に替える必要が生ずる。

処理時間は、硫酸分解工程においては、脱塩素化反応速度により支配される。処理物供給終了後、塩ビの場合は30分、ネオプレンの場合は、60分の反応時間を有すれば充分である。硝酸酸化工程においては、硝酸々化速度は塩ビよりネオプレンの方が遅いため、塩ビを基礎として、酸化4時間を行なえば十分である。

装置の設計、製作を行なうにあたり、上記の因子を考慮することは重要なことであるが、加えて、供給熱容量により、酸消化処理能力が決定されることも充分考慮する必要がある。上記処理能力は、最大9.6 kW/hrにおける値であり、今後、9.6 kW/hr以上での酸消化釜処理能力の把握、検討が必要となる。

200 ℥グラスライニング製酸消化釜表面は約1年間の運転の結果、目視ではあるが、劣化は認められなかった。詳細な解析は今後行なう必要があると考える。

酸消化液中に残留する有機物の化学的安全性の確認は、工学試験ではまだ行なっていない。20 ℥スケールまでの試験においては、ニトロ骨格となる窒素原子は確認されていなかった。そこで、工学試験酸消化液についても残留有機物の構造解析は行なう必要があると考える。

酸消化釜周辺温度は、酸消化釜コンテイメントを考慮する点で重要となる。周辺温度は酸消化釜ヒータ保温壁温72～73°Cに対して30cm離れた大気雰囲気で室温程度であることを確認した。

(4) 分解ガス処理装置

塩ビ4kg/hrの供給速度において、酸消化釜発生分解ガス量は最大12m³/hrが確認された。分解ガス中の塩化水素、亜硫酸ガス、窒素酸化物の各ガスは、クエンチング塔で99.0%の塩化水素、硫酸転換塔で84.2%の亜硫酸ガス、硝酸転換塔で窒素酸化物が定量的に、分別酸化吸収されることを確認した。亜硫酸ガスの酸化に要する空気量は4kg-PVC/hrの供給速度では、20m³/hrで十分であった。窒素酸化物の硝酸への酸化吸収は、過酸化水素より円滑に進行された。

分解ガス中の爆発燃焼性のガスである一酸化炭素および熱分解性ガス（メタン、エタン、エチレン）の濃度は、爆発限界以下の濃度であり、酸素濃度も高濃度になることはないことを確認した。このことから気相における爆発の危険性は小さいことを確認出来た。

硫酸転換塔および硝酸転換塔における金属材耐食試験を行なった。対象試験片はSUS316および316Lであった。試験時間35.8hr後の耐食試験の結果、腐食劣化は認められなかった。

今後、処理能力増大に伴なう分解ガス処理能力を把握し、吸収装置系の縮少化および吸収効果の向上を検討することが必要と考える。

金属材料耐食試験は継続する必要がある。

吸収液中にフタル酸および酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ステアリン酸等の脂肪族有機酸が存在していた。フタル酸およびステアリン酸は、塩ビ中の可塑剤および安定剤として配合さ

れており、脂肪族有機酸は酸消化処理過程で生成されたものである。ニトロ化有機物の存在は確認される量ではなかった。これらの有機物は、酸消化処理過程で酸消化釜から昇華および蒸発しクエンチング塔で大部分が凝縮された。揮発性の高い有機物が硫酸転換塔以後に分布していた。

吸収液中の有機物の物質収支は、今後の試験で把握することになる。

(5) 固液分離装置

無機残渣を含有する酸消化液は、残渣／硫酸重量比が0.06程度の溶液では酸消化釜より容易に吸引抜き出しが可能であった。抜き出し受器であるスラリータンクに長期貯蔵するとタンク底部にスラリーが堆積固着し、後の処理が困難となる可能性がある。

酸消化液である硫酸蒸留は、本試験では230°Cの沸点で前留、主留と区分したが、反応条件が決定されれば区分する必要はなくなる。蒸留終了温度は、釜温375°Cとしたが、残渣中に約50%の硫酸が存在していた。このため残渣は、吸湿性が非常に強く、水和熱による発熱が認められた。又、長時間放置した結果約40～50%の重量増加が認められた。

硫酸蒸留釜金属材料試験をタンタルおよび高珪素鉄片を用いて、液相および気相について検討した。試験時間は128hrであった。タンタルは気相、液相とも腐蝕の著しいことが認められた。一方、高珪素鉄は、液相において腐蝕、劣化が認められなかった。又、蒸留釜テフロンパッキングの劣化が特に著しいことが認められた。

固液分離蒸留装置の金属材料の選定および蒸留法の再検討が必要である。

(6) 酸回収精留装置

酸回収対象液は、硝酸クエンチング液と硝酸転換吸収液および硫酸転換吸収液の2種類であった。酸回収精留操作は、釜に硝酸および硫酸を残留させる濃縮法を採用した。

硝酸回収は、精留塔頂温度を100°Cにコントロールすることで高濃度の硝酸が回収された。含硫酸量により缶出温度が影響された。

硫酸回収は、減圧100mmHg 缶出温度210°Cまで濃縮することで85～90%硫酸を回収された。

回収硝酸および硫酸中にはCl⁻イオンはほとんど含まれていなかったため、循環系での蓄積はないと考える。

酸回収吸収液中の有機物は、硝酸回収においては、含有機物の約90%が濃縮硝酸中に残留し、硫酸回収においては、含有機物の約90%が留出した。

回収酸中の有機物の蓄積挙動は、長期の試験を必要とし、検討して行くことになる。

(7) その他の

今後、開発検討が必要であると考えられる事項は、次のような点である。

- 供給熱源の増大方法。（加熱方法の検討）
- 廃液量の低減化および廃液中の有機物の除去方法。
- 放射性物質の拡散防止方法。（HEPAフィルタの導入）

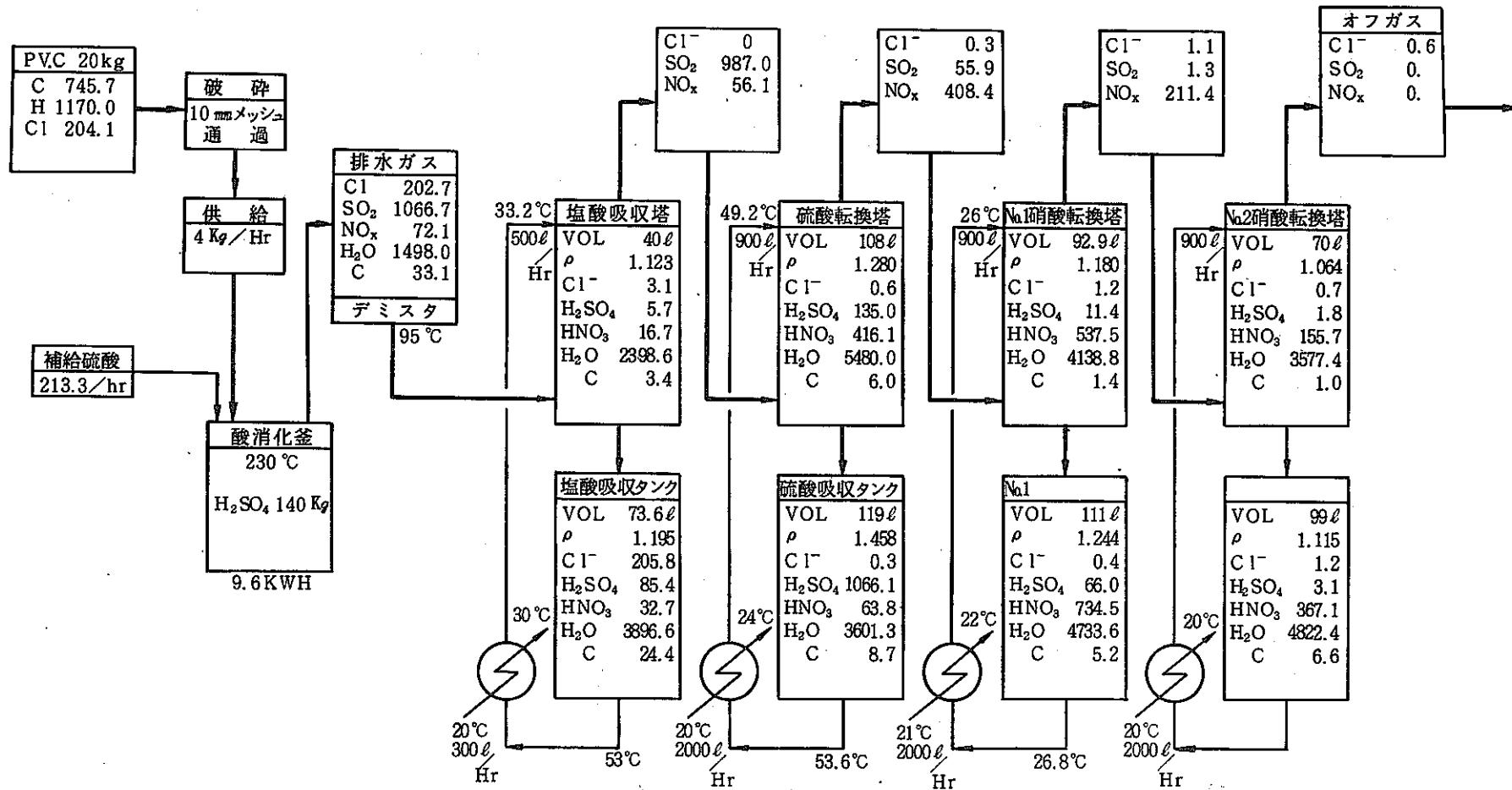
- ガムテープ付塩ビシートの処理方法。
- 固液分離法および残渣の取り出し方法。

(8) プロセスフローシート

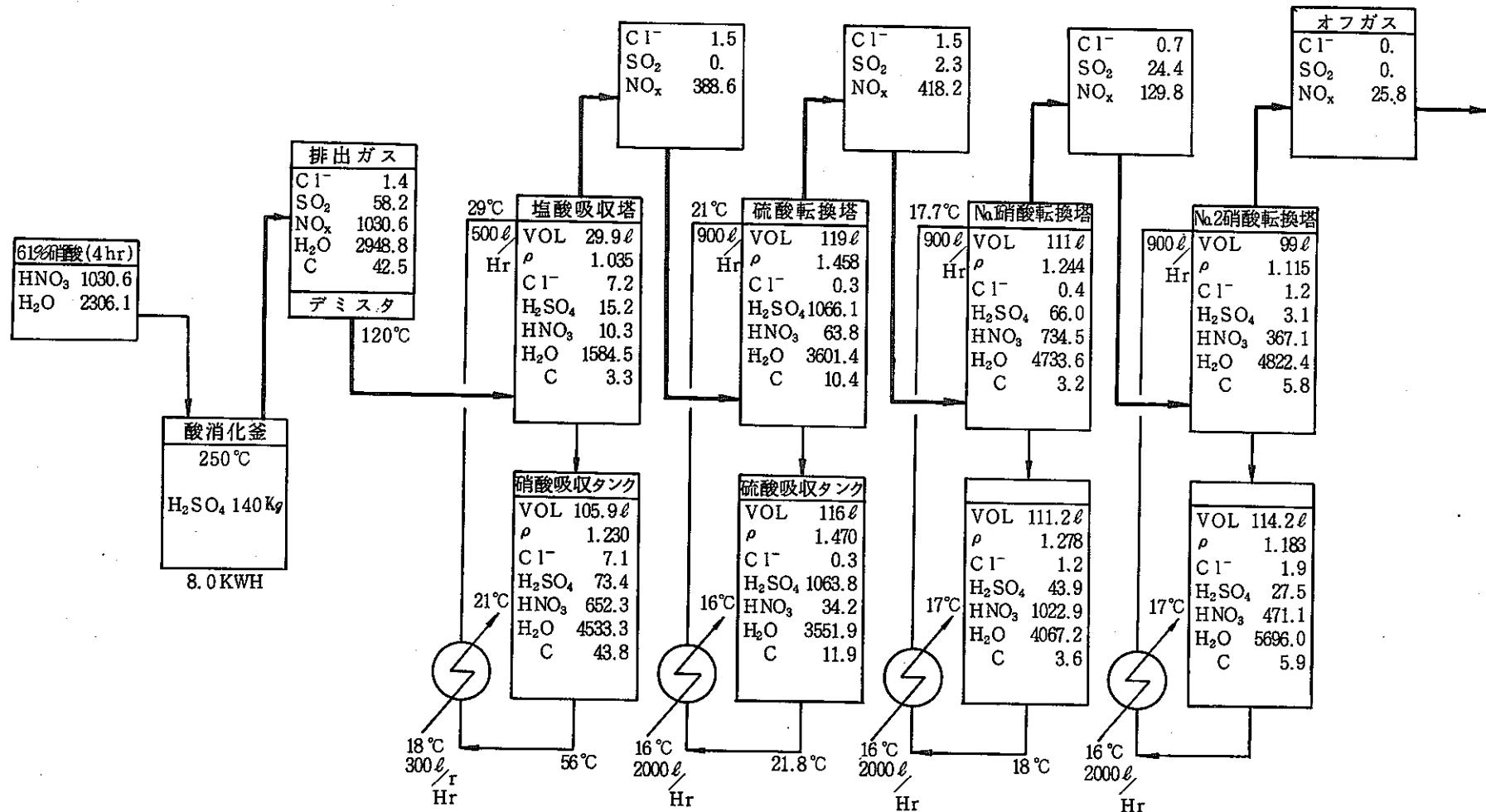
PVC の酸消化処理の硫酸分解および硝酸々化における物質収支を表Ⅱ、1-2 に示す。

物質収支の基礎とした試験結果は 20 kg-PVC/バッチの繰り返し酸消化処理試験のものである。表中のガス処理系の温度は、反応中の最高温度を示している。

表II. 1 PVC酸消化処理硫酸分解工程物質収支 (mol)



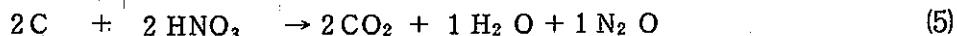
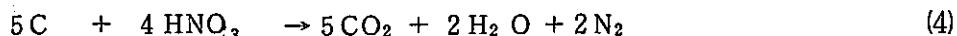
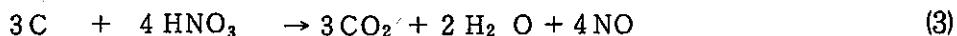
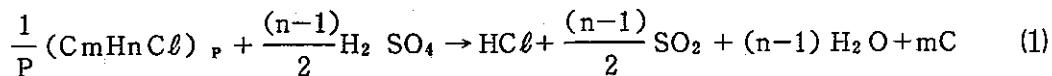
表Ⅱ. 2 PVC酸消化処理硝酸々化工程物質収支 (m o 1)



3. 酸消化処理システム

3.1 化学反応

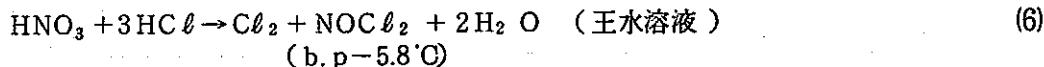
酸消化処理における化学反応は、次式に従って進行する。



(1)式にしめすように硫酸は、含塩素廃棄物の脱塩素化と炭化を進行させる。又、炭化物の一部は(2)式に従って、不燃性ガスである二酸化炭素に酸化される。この(2)式の化学反応は遅い。

(3)～(5)式に示すように、硝酸は炭化物を不燃性ガスである二酸化炭素に酸化する。

酸消化分解ガスは、HCl, SO₂, CO₂, NO, N₂, N₂O, H₂Oである。塩酸と硝酸が高濃度で作用すると(6)式の化学反応が生じ、酸化力の強い塩化ニトロシルが生成する。



塩化ニトロシルは、水と作用すると、加水分解して HNO₂ と HCl となる。

SO₂ および NO は、硫酸および硝酸として容易に回収出来る。

硫酸および硝酸の混酸による酸消化処理は、次のような問題を生ずる。もしくは可能性がある。

- (1) 酸化力の強い塩化ニトロシルの生成による構成材の腐食。
- (2) 塩酸と硝酸の蒸留分離の困難さ。
- (3) 酸消化反応におけるニトロ化合物の生成。

これ等の問題を解消するために、(1), (2)式に従う硫酸分解工程および(3), (4), (5)式に従う硝酸々化工程の二段階工程を採用している。

3.2 酸消化処理システム

含塩素廃棄物酸消化処理システムは、図 3.1 に示すシステムになる。

破碎された廃棄物を酸消化反応系に供給する。酸消化反応は、硫酸分解および硝酸々化の二段階反応処理を行なう。酸消化分解ガス処理は、塩化水素は塩酸として、亜硫酸ガスは硫酸として、窒素酸化物は硝酸として分別酸化吸収する。硫酸および硝酸吸収液は蒸留濃縮する。回収硫酸、回収硝酸は、酸消化剤として再使用する。塩酸は中和排水する。

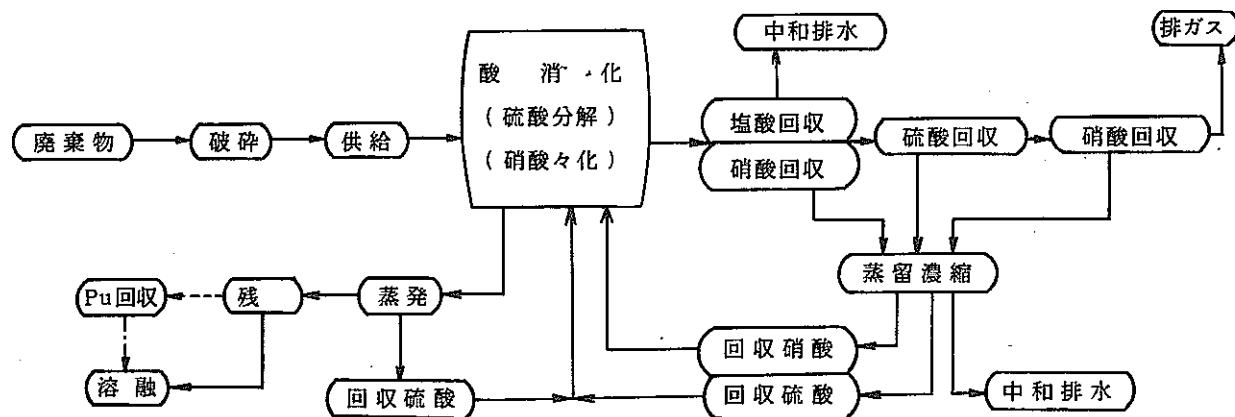


図 3.1 含塩素廃棄物酸消化処理システム

含塩素廃棄物中に含まれている無機配合剤は酸消化液より残渣として硫酸蒸発分離する。蒸発硫酸は回収再使用する。残渣は溶融固化する。必要に応じて、プルトニウムを回収する。

酸消化分解ガスのうち、亜硫酸ガスおよび窒素酸化物の硫酸および硝酸への転換は次式に従う。



主たる反応は、(7), (9), (11), (12) 式である。硫酸は硝酸式硫酸製造法、硝酸は常圧空気酸化法の原理の適用である。

4. 酸消化工学試験設備の概要

本工学試験設備は、処理対象物の破碎装置・供給装置、200ℓ酸消化釜、分解ガス処理装置、固液分離装置、酸回収精留装置、廃液処理装置と、これら一連の装置を、運転・制御するのに必要な動力盤・計装盤から構成されている。

上記装置群の詳細を、図4.1のフローに沿って示す。

4.1 破碎装置

処理対象物と硫酸との接触効率を向上させる為に、処理対象物を細片化させるものである。本設備では、朋来鉄工所製、容量11kWの、UGC3-360KGH型を使用している。形状は、約1300mm×1300mm×2000mm^Hで、駆動部・ホッパー・回転刃・固定刃・スクリーン・処理物の受箱等により構成されている。回転刃には、C刃(クローズ・フラット刃)、スクリーンは10・20・40mmのものを使用している。

4.2 供給装置

破碎装置で細片化された処理対象物を、酸消化釜へ輸送するものである。

ホッパー : SUS316製、300mm×350mm×520mm^Hの大きさのもので、下部は、電磁フィーダーとの接続の為120mm^Dとなっている。上蓋には、エアー抜き用の10Aボール弁が設けてある。

電磁フィーダー : 神鋼電機製、型式F-01BにSUS316製、2mm^t×120mm×450mm^L×60mm^Hの上蓋付きトラフが付いている。トラフ内面には試料の進行を円滑にする為、テフロンシートが貼付してある。

フレキシブルジョイント : 日本碍子、80Aテフロン製。

バタフライ弁 : 日本碍子製。80A、弁、弁座には、テフロンコーティングが施されている。

供給筒 : 45°の単管から垂直に枝分かれしているタンタル製の変形Y字管で、その形状は、2mm^t×460mm^L×ID73mm^ø、垂直部3mm^t×150mm^L×ID71mm^øである。

ピストン : 71.5mm^ø×300mm^Lのテフロン製で、エアーシリンダーにより、供給筒の中を往復する。

以上の品目より構成されている。これらは、ボルト等で接続され、全体が密閉構造になっている。

電磁フィーダーとピストンの作動時間を制御するのに、タイマーを組込んだ操作盤を設けている。

4.3 酸消化釜

処理対象物を、熱硫酸及び硝酸により酸消化処理を行う釜で、工学試験設備の中核となるものである。

ID600mm^ø、容量200ℓで、中心部には50A3枚攪拌翼、及び無段变速が可能なP.W減

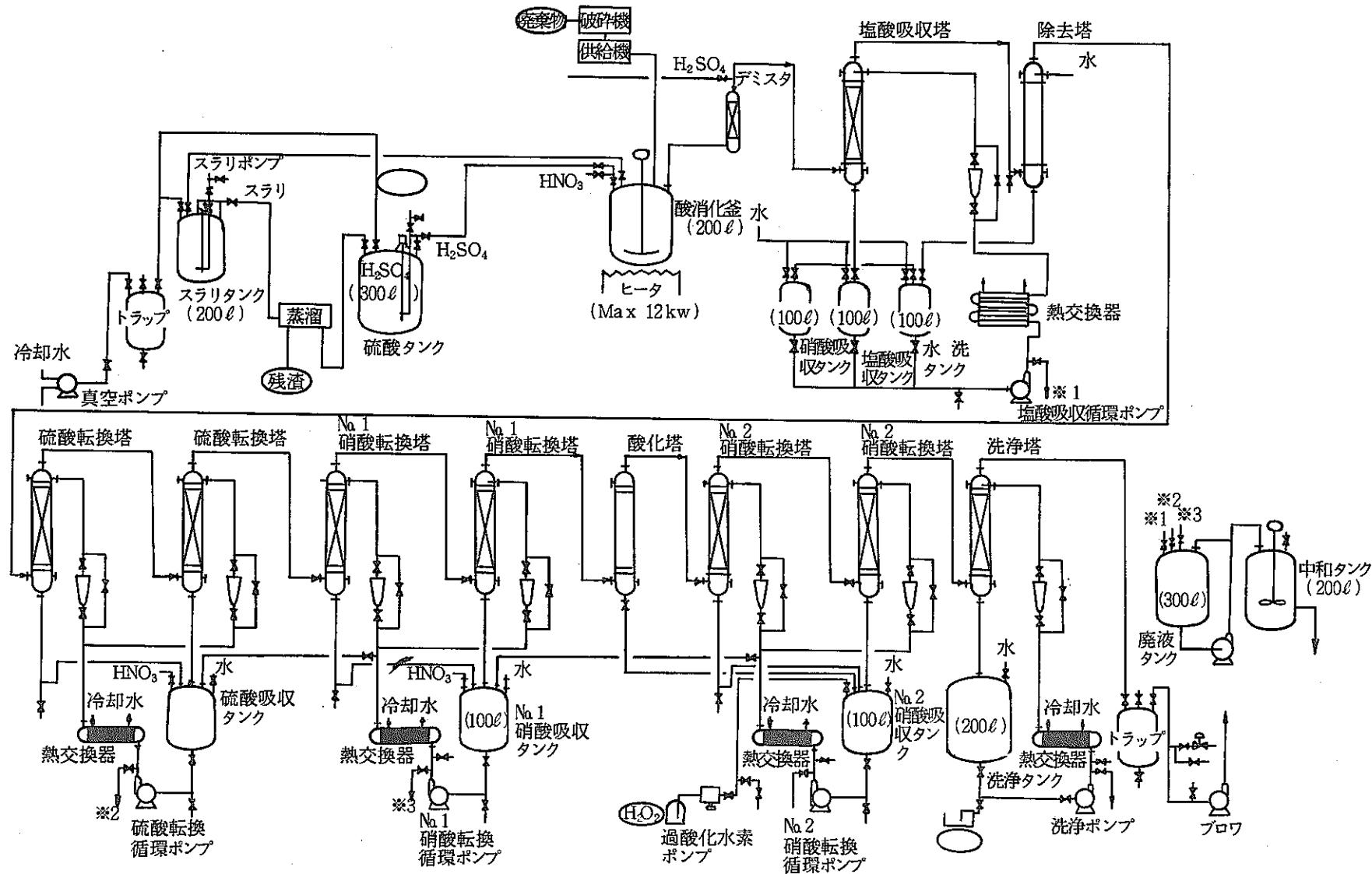


図 4.1 酸消化化学試験設備

速機付き、容量 1.5 kW 搅拌モーターを設置している。その他、バッフルを兼ねて、25 A × 1150 mm^L の温度計用鞘管、25 A × 1160 mm^L の液抜き出し管、25 A × 875 mm^L のレベル検知管、25 A × 300 mm^L の液入管を装備している。

釜、搅拌翼、及び装備品は全て、神鋼ファウドラーのグラスライニング（以下、GLと表記する）製である。

釜の加熱用に、容量 12 kW の電気ヒーターを据えたが、各種の制約により最大 9.6 kW で使用している。

4.4 分解ガス処理装置

分解ガス処理装置は、処理対象物を酸消化処理する際に発生するガスを、吸収塔により水で冷却させ、塩酸・硫酸・硝酸として回収する装置である。

飛沫分離器、吸収塔、吸収液受器、熱交換器、吸収液循環ポンプ、薬液（過酸化水素水）ポンプ等から構成されている。

(1) 飛沫分離器

酸消化反応中、酸消化釜からガスと共に排出される飛沫を、ガス吸収系まで、留出させないために設けられている。

GL 製で、ID 200 mm^φ のものである。1 インチ磁製インタロックサドルが充填されており、その高さは約 1300 mm で、目皿には、開孔率 75 % 以上のタンタル製巣板を用いている。

また、飛沫の付着様子を観察する為に、ID 229 mm^φ × 200 mm^H のパイレックスガラスが、目皿から 200 mm 上の部分に、挿み込まれている。

(2) 吸収塔まわり

吸収塔及びそのまわりの機器の形状・材質等を、表 IV. 1.1 - 4 に示す。

表 IV. 1.1 吸 収 塔

記号	名称	材質	肉厚 (mm)	内径 (mm)	充填物	充填高さ (mm)	備考
4-1-1	塩酸吸収塔	GL	1.2	300	磁製 1 インチ インタロックサドル	約 1400	目皿：磁製多孔盤 (ウェア・タイプ)
4-2-1	除去塔	"	1.2	"	なし	"	
4-3-1	硫酸転換塔	SUS316	4.5	318.5 (300A)	磁製 1 インチ インタロックサドル	約 1400	
4-3-2	"	"	"	"	"	"	
4-4-1	No.1 硝酸転換塔	"	"	"	"	"	
4-4-2	"	"	"	"	"	"	
4-5-1	酸化塔	"	"	"	なし	"	
4-6-1	No.2 硝酸転換塔	"	"	"	磁製 1 インチ インタロックサドル	約 1400	
4-6-2	"	"	"	"	"	"	
4-7-2	洗浄塔	"	"	"	"	"	

塩酸吸収塔以外の充填塔の目皿には、 $6\text{ mm}\phi$ 丸棒で作製したグリッドの上にワイヤーメッシュ（3メッシュ）を張り付けた。材質いづれもSUS316のものを用いている。

また、充填塔への吸収液の分散には、次のようなものを用いている。

塩酸吸収塔 : 20A管に付けたスプレーノズル。（双方タンタル製）

除去塔 : $15\text{ A} \times 216.5\text{ mm}^L$ のタンタル製管に付けた。（株）いけうちのテフロン製、 $1/4\text{ KD}313$ 型スプレーノズル。

その他の充填塔 : 20A SUS316TPで作製したクロス管に付けた、5ヶの8ASUS316TP製ノズル。

表IV. 1.2 吸 収 液 受 器

記号	名称	材質	肉厚 (mm)	内径 (mm)	容量 (ℓ)	備考
4-1-2	塩酸吸収タンク	GL	1.2	500	100	
4-1-3	水洗タンク	"	1.2	"	"	
4-1-4	硝酸吸収タンク	"	1.2	"	"	
4-3-3	硫酸吸収タンク	SUS316	4	"	"	
4-4-3	No.1 硝酸吸収タンク	"	"	"	"	
4-6-3	No.2 硝酸吸収タンク	"	"	"	"	
4-7-3	洗浄タンク	"	"	600	200	

表IV. 1.3 熱交換器

記号	名称	材質	寸法	伝熱面積 (m ²)	型式	備考
4-1-5	熱交換器	GL	$2000\text{ mm}^L \times 20\text{ A}$ 連絡管×8本（40A外套付）接続20Aエルボ×14ヶ	1	二重管式 (2本×4段)	岩城ガラス
4-3-4	熱交換器	シェル側 SS チューブ側SUS316TP	シェルSGP200AX 1000 mm^L 20ASCH20S チューブ $1010\text{ mm}^L \times 14$ 本	1	多管式	
4-4-4	熱交換器	"	"	1	"	
4-6-4	熱交換器	"	"	1	"	
4-7-4	熱交換器	"	"	1	"	

表IV. 1.4 ポンプ

記号	名称	容量	材質	型式	電動機(kW)	備考
P-4-1	塩酸吸収循環ポンプ	20ℓ/min	テフロン	イワキ MDH-F25CVT	0.4	
P-4-2	硫酸転換循環ポンプ	100ℓ/min	"	イワキ MDH-F40CVW	0.75	
P-4-3	Na1硝酸転換循環ポンプ	100ℓ/min	"	イワキ MDH-F40CVW	"	
P-4-4	Na2硝酸転換循環ポンプ	100ℓ/min	"	イワキ MDH-F40CVW	"	
P-4-5	過酸化水素ポンプ	Max 0.67ℓ/min	SUS316	日機装 1AAPX-0.2-32S2D	0.2	
P-4-6	洗浄ポンプ	2m³/Hr	"	日機装 HM-210-0.8H-1S2C	0.75	
P-4-8	プロア-	140Nm³/Hr	"	大晃機械 RB-65VNS	3.7	

これらの他に、 $4\text{mm}^t \times \text{ID}400\text{mm}\phi$, SUS316製のトラップ、反応系を負圧にする為のプロアー（表IV. 1.4 参照）を設けている。

4.5 固液分離装置

酸消化処理液を蒸留し、無機残渣と硫酸とに分離させる装置である。

装置を構成する主な機器は次の通りである。

スラリータンク： ジャケット付、SUS316製

$4\text{mm}^t \times \text{ID}600\text{mm}\phi$ で、容量は200ℓ。

スラリーポンプ： スラリータンク本体フランジに据えられている、高硅素鉄製、堅軸沈下式ポンプ（松田ポンプ製、SS-2513型 容量0.75kW）である。

計量槽： SUS316製

$5\text{mm}^t \times \text{ID}155.2\text{mm}\phi$ 、容量10ℓである。

蒸留釜： タンタル製

$3\text{mm}^t \times \text{ID}264\text{mm}\phi \times 410\text{mm}^h$ 、容量20ℓ

コンデンサー： 伝熱面積、 0.3m^2 の二重管式コンデンサー。

チューブ側は、 $2\text{mm}^t \times \text{ID}264\text{mm}\phi \times 410\text{mm}^l$ のタンタル製で、

シェル側は、 $2\text{mm}^t \times \text{ID}46.5\text{mm}\phi \times 500\text{mm}^l$ のニオブ製である。

前留タンク： GL製

$\text{ID}200\text{mm}\phi \times 500\text{mm}^h$ 、容量15ℓである。

主留タンク： SUS316製

$4\text{mm}^t \times \text{ID}208.3\text{mm}\phi$ 、容量20ℓである。

これらの他に、酸消化処理溶液を、酸消化釜からスラリータンクへ移送するのに用いる、水封式真空ポンプ（日南機械製、FC製、WVP-45N型、容量2.2 kW），このポンプの手前に、 $4\text{mm}^t \times \text{ID}400\text{mm}\phi$ のSUS316製トラップが設けてある。

なお、蒸留釜の加熱には、容量5 kWの電気炉を、蒸留後の無機残渣搔き出しには、 $1500\text{mm} \times 1000\text{mm} \times 1920\text{mm}^H$ の蒸留釜昇降横転装置を用いている。

4.6 酸回収精留装置

排出ガス処理装置での吸収液を精留し、酸消化反応に再利用させる為の装置である。装置を構成する品目、及びその形状・材質等は下表の通りである。

表 IV. 2. 酸回収精留装置機器

記号	名称	容量	材質	型式	電動機	備考
P-6-1	真空ポンプ			日南機械 WVP-45N	2.2 kW 2850 rpm	
H-6-1	マントルヒーター	10.8 kW (3回路)				
6-1-1	ストックタンク(A)	200		QVF	760 mm ϕ	
6-1-2	ストックタンク(B)	200		"	"	
6-2-1	精留釜	200		"	"	
6-2-2	精留塔			"	80AX1200 mm H (充填高さ)	充填物 5mm ϕ ラシピング
6-2-3	凝縮器	伝熱面積 1m^2		"	150 A	
6-2-4	液冷却器	伝熱面積 0.2m^2		"	40 A	
6-3-1	受器(A)	200		"	760 mm ϕ	
6-3-2	受器(B)	50		"	510 mm ϕ	
6-4-1	アルカリトラップ	170	2KF ライニング	堅型	$4.5\text{mm}^t \times \text{ID}400\text{mm}\phi$	
6-4-2	トラップ	35	SUS316	"	$4\text{mm}^t \times 300\text{mm}\phi$	

4.7 廃液処理装置

排ガス処理装置での塩化水素ガス吸収液、固液分離装置での前留分等の廃酸を中和処理する装置である。

下表に、装置を構成する品目、及びそれらの形状・材質等を示す。

表IV. 3. 廃液処理装置機器

記号	名称	容量	材質	型式	寸法	電動機	備考
7-2	廃液タンク	300 ℥	2KF ライニング		4.5mm ^t × ID600mmφ		
P-7-1	廃液ポンプ	Max 9ℓ/min	テフロン	イワキ BT-10		0.2 kW	
7-1	中和タンク	88RPM	SUS316		4mm ^t × ID700mmφ		ジャケット付
M-7-1	攪拌機	300 ℥	SUS316	佐竹化学機械 MT-14-DPR-0.4	攪拌翼 4枚×2段 D=350mmφ 900mmL	0.4 kW	

4.8 その他の機器

これまで列記したもの以外に、次のような機器が設けられている。

硫酸タンク : SUS 316 製

4mm^t × ID700mmφ, 容量 300 ℥

硫酸ポンプ : 接液部カーペンター 20 製

日機装製 1SBHW-0.4-28 CAD型 容量 0.4 kW

硝酸ポンプ : カーペンター 20 製

日機装製 1SBHZ-0.4-20 CADAD型 容量 0.4 kW

コンプレッサー : 供給機のエアーシリンダー及び、計装空気用

日立製作所製 0BU7TL型 容量 3.7 kW

脱湿器 : 計装空気用。中京電機製 A4304-15PD型

4.9 動力盤・計装盤

本工学試験設備の操作盤は、動力盤 2基、計装盤 1基から構成されている。この他、別個に、酸回収精留装置専用の操作盤 1基が設置してある。

工学試験設備で使用している計装機器の型式・材質等を表IV. 4.1～5に示した。

なお、取付箇所を表わすのに、計装盤でのものをP、現場でのものをLとした。

表IV 4.1 溫度測定用機器

記号	取付箇所	測定箇所	型式	目盛	材質	備考
TR-1	P		溫度記録計・横河電機 4036-2951-D01	0~400℃		6打点式 メゾンデ用
TR-1-2	L	酸消化釜	熱電対(メゾンデ)		SS/GL	
TR-1-3	L	飛沫分離器出口	"		"	
TR-1-4	L	硝酸吸収タンク	"		"	
TR-1-5	L	塩酸吸収塔出口	"		"	
TR-1-6	L	塩酸吸収タンク	"		"	
TR-2	P		溫度記録計・横河電機 4073-3151-D01	0~100℃		12打点式
TR-2-1	L	硫酸吸収タンク	測温抵抗体		SUS316	
TR-2-2	L	No.1硝酸吸収タンク	"		"	
TR-2-3	L	No.2硝酸吸収タンク	"		"	
TR-2-4	L	洗浄タンク	"		"	
TR-3	P		溫度記録計・横河電機 4037-2151-D01	0~500℃		警報設定器付 12打点式
TR-3-1	L	蒸留釜	熱電対		SUS347 (タンタル) (カバー付)	
TR-3-2	L	塔頂	"		"	
TR-3-3	L	主留タンク	"		SUS347	
TR-3-4	L	スラリータンク	"		SUS316	
TR-3-5	L	酸消化釜壁温(下段)	"			
TR-3-6	L	酸消化釜壁温(中段)	"			
TR-3-7	L	酸消化釜壁温(上段)				
TIC-4	P		指示調節計・千野製作所 SR-1103-11	0~400℃		上限接点付
	P		温度変換器・横河電機 5351-9110			
	P		電力調整器・千野製作所 SVR-2150K			
	P		サーボアクチュエータ 千野製作所 OH-2			
	L		熱電対(メゾンデ)		SS/GL	
TI-11	L	中和タンク	膨張式温度計	0~100℃	SUS316	直結型
TI-12	L	廃液タンク	"	"	SS/テフロン	
TIA-5	P		溫度指示計・千野製作所 DS 221	0~250℃ (PT100Ω)		アラーム付
TIA-5E	L	精留釜	測温抵抗体・岡崎製作所 PT-6-800, E100-JIS5K -40A-RFX735			
TI-6	P		溫度指示計・千野製作所 DS 200	0~250℃ (PT100Ω)		
TI-6E	L	精留塔塔頂	測温抵抗体・岡崎製作所 PT-6-300, E100-JIS5K -25A-RFX240		SS/GL	

表IV. 4.2 液面測定用機器

記号	取付箇所	測定箇所	型式	目盛	材質	備考
L1-1	P	酸消化釜	液面指示計 横河電機 4135-2000	0~1 m		
	L		ダイヤフラムシール式 差圧伝送器・横河電機 6361-2281//DFS-WBK- 10K-20-L1-T	0~190mmAq (スパン)	SUS 316	テフロン膜付
	L		バージセット 東京計装 CP-120-115 V	10~100 ℥/Hr		二次圧変動型(2台)
	L		バージ管		SS/GL	
L1-2	L	塩酸吸收タンク	ダイヤフラムシール式 差圧伝送器・横河電機 6361-2281-E29//DF-WBK- -10K-20-L1-T	スパン 0~624mmAq	SUS 316	テフロン膜 現場指示計付 (0~0.6m)
	L		バージセット 東京計装 CP-120-115 V	10~100 ℥/Hr		二次圧変動型(2台)
	L		バージ管		SS/GL	
L1-3	L	スラリータンク	差圧伝送器・横河電機 6361-2221-E29	スパン 0~950mmAq	SUS 316	現場指示計(0~1m)付
	L		バージセット 東京計装 CP-120-115 V	10~100 ℥/Hr		二次圧変動型(1台)
	L		バージ管		SUS 316	

表IV. 4.3 圧力測定用機器

記号	取付箇所	測定箇所	型式	目盛	材質	備考
P1CA-1	P	酸消化釜	指示調節計 千野製作所 SR1103-21	-300~200 mmAq		上限警報付
	L		ダイヤフラムシール式 差圧伝送器・横河電機 6361-2281-ELSP//DFS- WBK-10K-20-L1-T	スパン -300~200mmAq	SUS 316	テフロン膜付
	L		空気作動弁(正作動型) 東工研究所 V5120		SCS14/ SUS316	
P1-10	L	スラリータンク	ブルドン管式 AS 1/2	-76~1kg/cm ²	SUS 316	ゲージユニオン付 サイフォン管
P1-11	L	真空トラップ	"	"		
P1-12	L	硝酸吸収タンク	U字管式圧力計	±100 mmAq	ガラス	
P1-13	L	塩酸吸収タンク	"	"	"	
P1-15	L	硫酸吸収タンク	"	"	"	

記号	取付箇所	測定箇所	型 式	目 盛	材 質	備 考
P1-16	L	No.1 硝酸吸収タンク	U字管式圧力計	±100 mmAq	ガラス	
P1-17	L	No.2 硝酸吸収タンク	"	"	"	
P1-18	L	洗浄タンク	"	"	"	
P1-19	L	トラップ	"	"	"	
P1-20	L	真空ポンプ	ブルドン管式 AS 1/2	-76~0 kg/cm ²	SUS316	ゲージユニオン付 サイフォン
P1-21	L	スラリーポンプ吐出	"	0~6 kg/cm ²	"	"
P1-22	L	硫酸ポンプ吐出	"	"	"	"
P1-23	L	硝酸ポンプ吐出	"	"	"	"
P1-24	L	塩酸吸収循環ポンプ 吐出	ダイヤフラム式	"	テフロン	
P1-25	L	硫酸転換循環ポンプ 吐出	ブルドン管式 AS 1/2	"	SUS316	ゲージユニオン付 サイフォン
P1-26	L	No.1 硝酸転換循環 ポンプ吐出	"	"	"	"
P1-27	L	過酸化水素ポンプ 吐出	"	"	"	"
P1-28	L	No.2 硝酸転換循環 ポンプ吐出	"	"	"	"
P1-29	L	洗浄ポンプ吐出	"	"	"	"
P1-30	L	廃液ポンプ吐出	ダイヤフラム式	"	テフロン	
P1C-2	L		指示調節計・横河電機 Y43A-A4-Y/GAS-FM/ ES-2/PR1	-760~0 mmHg		
P1C-1T	L	アルカリトラップ	フランジ型差圧発信器 横河電機 13FA-HS315J/L/GAS- FM/D-TSO/RR-T	-760~0 mmHg		
	L		空気差動单座弁 東工研究所 V - 5110		SCS-14	真空用 JIS10K15A
Pd1-30	L	塩酸吸収塔	U字管式差圧計	±500 mmAq	ガラス	
Pd1-31	L	硫酸転換塔	"	"	"	
Pd1-32	L	No.1 硝酸転換塔	"	"	"	
Pd1-33	L	No.2 硝酸転換塔	"	"	"	
Pd1-34	L	洗浄塔	"	"	"	

記号	取付箇所	測定箇所	型式	目盛	材質	備考
FICS-1	P	酸化用空気	指示調節計・千野製作所 SR1103-21	0~100Nm ³ /Hr		
	L		デルタ型流量計 オーバルVF105C111		SUS304	JIS10K50A 整流管・下流管付
	P		変換器 オーバル FL1733/EL1523			
	P		積算計(7桁) オーバルER41516			
	L		空気作動弁(逆作動型バタフライ弁)東工研究所 V5510		SCS13/ SUS304	JIS 10K80A
FIS-2	P	排出ガス	流量指示計・横河電機 4135~2000	0~100Nm ³ /Hr		
	L		デルタ型流量計 オーバルVF105C111		SUS304	JIS 10K50A 整流管・下流管付
	P		変換器オーバル EL1733/ EL1523			
	P		積算計(7桁) オーバル ER41516			
FI-10	L	塩酸吸収塔循環	ローターメータ東京計M402	0.2~2m ³ /Hr	GLテフロン	JIS 10K25A
FI-11	L	硫酸転換塔循環(1)	ローターメータ東京計装M202	"	SUS316	"
FI-12	L	硫酸転換塔循環(2)	"	"	"	"
FI-13	L	No1硝酸転換塔循環(1)	"	"	"	"
FI-14	L	No1硝酸転換塔循環(2)	"	"	"	"
FI-15	L	No2硝酸転換塔循環(1)	"	"	"	"
FI-16	L	No2硝酸転換塔循環(2)	"	"	"	"
FI-17	L	洗浄塔循環	"	"	"	"
FI-18	L	除去塔噴霧水	ローターメータ東京計装R101	5~50l/Hr	ガラス SUS304	JIS 10K15A
FI-19	L	熱交換器冷却水	"	0.3~3m ³ /Hr	"	JIS 10K25A
FI-20	L	熱交換器冷却水	"	"	"	"
FI-21	L	熱交換器冷却水	"	"	"	"
FI-22	L	熱交換器冷却水	"	"	"	"
FI-23	L	熱交換器冷却水	"	"	"	"
FI-24	L	中和タンク冷却水	"	"	"	"
FS-25	L	水道水	フローベット オーバルLS5277			JIS10K20Aオーバル ストレーナ(SS5277)付
FI-26	L	凝縮器冷却水	ローターメータ東京計装E-100	0.3~3m ³ /Hr	ガラス SUS304	JIS 10K25A
FI-27	L	液冷器冷却水	"	0.15~1.5 m ³ /Hr	"	JIS 10K20A

表IV. 4.5 その他の機器

記号	取付箇所	測定箇所	型式	目盛	材質	備考
PH 1	L	中和タンク	PH指示計 電気化学計器 HB-31	0~14 PH		
	L		電極ホルダ 電気化学計器 HC-72		SUS316	潜漬型 複合電極 (温度補償付)
	P	伝送器用電源	ディストリビュータ 横河電機 5368-2000			
XA-1	P	酸消化釜	メゾンデ P			G L 破損検出用

5. 試験対象物

試験対象物である塩ビシート(PVC)およびネオプレングローブ(NeO)の配合組成値ならびに元素分析値を表V. 1とV. 2に示す。

表V. 1 試験対象物の配合組成値 (wt %)

塩ビシート	ネオプレングローブ	
	NeO (C)	NeO (XL)
塩ビ	60.24	クロロプロレン 66.5
DOP	20.09	ハイパロン —
DBP	12.04	PbO 13.3
エポキシ可塑剤	1.20	ZnO 2.0
Ca-Ba-安定剤	1.20	カーボン 3.3
ステアリン酸Ca	0.60	他 14.9
ステアリン酸Pb	0.60	

表V. 2 試験対象物の元素分析値 (wt %)

対象物	N	C	H	O	S	CL	灰分	合計
塩ビシート	0	44.74	5.85	—	—	36.23		
NeO (C)	0.18 (0.44)	47.59 (44.80)	4.93 (5.50)	(0.13)	(0.09)	24.57 (26.14)	(22.9)	(100)
NeO (XL)	(0.1)	(20.0)	(2.6)	(0.3)	(0.1)	(7.4)	(69.5) (Pb ₃ O ₄ 678)	(100)
NeO (CL) (ハイパロン)	(0.09)	(60.41)	(9.28)	(4.61)	(2.07)	(1.83)	PbO 21.71	(100)

() 値は三興化学提供

灰分	ZnO	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	合計
NeO (C)	2.5	10.1	5.8	4.1	0.2	0.1	22.8

分析センター提供補正

試験対象物は、プルトニウム燃料部で使用しているものである。

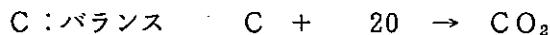
試験処理対象物の化学的酸素要求量(COD)は次のようになる。

(1) 塩ビシート

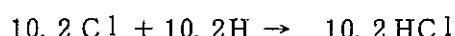
$$\text{C} : 44.7\% \quad 37.3 \text{ mol/kg-PVC}$$

$$\text{H} : 5.9\% \quad 57.9 \text{ mol/kg-PVC}$$

$$\text{Cl} : 36.2\% \quad 10.2 \text{ mol/kg-PVC}$$



$$37.3 \text{ C} + 74.60 \rightarrow 37.3 \text{ CO}_2 \quad 74.6 \text{ mol/kg-PVC} \times 16000 \text{ O-mg} \\ = 1.194 \times 10^6 \text{ O-mg/kg-PVC}$$



$$(57.9 - 10.2)\text{H} + \left(\frac{57.9 - 10.2}{2}\right) \rightarrow 23.9\text{H}_2\text{O} \quad 23.9 \text{ mol/kg-PVC} \times 16000 \text{ O-mg} \\ = 0.382 \times 10^6 \text{ O-mg/kg-PVC}$$

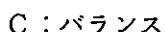
$$\text{COD値} \quad (1.194 + 0.382) \times 10^6 = 1.576 \times 10^6 \text{ O-mg/kg-PVC}$$

(2) N e O(C)

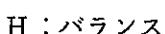
$$\text{C} : 47.59\% \quad 39.6 \text{ mol/kg-PVC}$$

$$\text{H} : 4.93\% \quad 48.8 \text{ mol/kg-PVC}$$

$$\text{Cl} : 24.53\% \quad 6.9 \text{ mol/kg-PVC}$$



$$39.6\text{C} + 39.6 \rightarrow 39.6 \text{ CO}_2 \quad 79.2 \text{ mol/kg-PVC} \times 16000 \text{ O-mg} \\ = 1.267 \times 10^6 \text{ O-mg/kg-PVC}$$



$$(48.8 - 6.9)\text{H} + \left(\frac{48.8 - 6.9}{2}\right)\text{O} \rightarrow 21.0\text{H}_2\text{O} \quad 21.0 \text{ mol/kg-PVC} \times 16000 \text{ O-mg} \\ = 0.336 \times 10^6 \text{ O-mg/kg-PVC}$$

$$\text{COD値} \quad (1.267 + 0.336) \times 10^6 = 1.603 \times 10^6 \text{ O-mg/kg-PVC}$$

6. 酸消化工学試験結果および考察

6.1 工学試験設備の運転

工学試験設備の代表的な運転は、 $10\text{ mm}\phi$ スクリーン通過破碎処理対象物を、 2 kg 毎、供給用ホッパに投入し、電磁フィダを介して $220\sim250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熱硫酸 140 kg の消化液中に連続的に供給し、分解反応を行なった。分解反応中は、酸消化消費硫酸に相当する硫酸を補給した。処理対象物供給終了後約1時間、反応を続行し、分解反応の完結を行なった。

次に、 $220\sim250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 酸消化分解溶液に、硝酸を滴下方式で注入し、溶液中の炭素質物質を不燃性ガスに酸化した。酸消化処理反応中は、酸消化釜内圧を $-100\sim-80\text{ mmHg}$ に保持した。

分解ガス中の塩化水素ガスは、水により、他ガスと分離選択吸収を行なった。亜硫酸ガスおよび窒素酸化物は、空気を $20\sim70\text{ m}^3/\text{hr}$ で分解ガス中に送入し、硫、硝酸への転換を計った。微量の窒素酸化物の酸化に、過酸化水素を併用した。

酸消化液中の残渣は、酸消化釜より、酸消化溶液を、スラリタンクに吸引抜き取りし、その一部を計量槽を通して硫酸蒸留釜に移送した。硫酸溶液の蒸発乾固は、缶出温度 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ に達するまで昇温させた。残渣は、手作業で搔き出した。

分解ガス吸収液中の硫酸、硝酸の酸回収は、缶出液に回収酸が残留する濃縮方法を採用した。塩酸吸収液は中和排水した。

6.2 酸消化処理条件

工学試験における一連の酸消化処理条件を表VI. 1に示す。

処理条件は、供給量を中心に試料対象物、硫酸分解、硝酸々化供給時間および反応温度で分類した。

表VI. 1 酸消化処理条件

NO	対象物	硫酸分解					硝酸々化			
		供給量 kg	供給時間 (hr)	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	攪拌 (rpm)	処理量 (kg)	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	供給硝酸 (mol)
1	PVC	5.5	—	—	—	85				
2	PVC	8.1	2.15	4.15	220~208	85				
3	PVC	—	—	—	—	85	8.1	14.7	221~203	
26	PVC	7.3	1.33	2.33	225~220	100	7.3	4	247~240	730
27	PVC	7.5 ⁷	1.08	2.08	230~220	100	7.5 ⁷	4	247~244	765
4	PVC	8.6	4.00	5.50	228~215	85	8.6	12	230~220	836
5	PVC	10.0	4.25	5.75	228~221	85	10	10	230~218	760
6	PVC	10.0	2.83	3.83	222~211	85	10	12	228~215	1162
23	PVC	13.2	1.75	2.75	250~220	100	13.2	6	249~240	1146
19	PVC	14.0	1.58	3.08	250~240	100	14.0	10	243~240	1676
20	PVC	14.0	3.25	4.25	248~239	100	14.0	10	250~239	1622
21	PVC	14.0	1.92	2.92	249~219	100	14.0	10	248~241	1549
22	PVC	20.9	5.42	6.42	252~240	100	20.9	10	247~237	1777
24	PVC	18.0	4.58	5.58	232~218	100	18.0	10	243~220	1660
25	PVC	20.3	5.50	6.50	232~228	100	20.3	10	231~222	1919
28	PVC	20.4	4.67	5.17	232~230	100	20.4	4	246~241	1056
29	PVC	20.0	5.50	6.00	231~226	100	20.0	4	246~243	987
30	PVC	20.0	4.75	5.75	230~226	100	20.0	4	246~232	1043
31	PVC	20.0	5.67	6.67	232~228	100	20.0	4	245~240	1070
32	PVC	20.0	4.92	5.92	233~226	100	20.0	4	244~240	1064
33	PVC	20.0	4.92	5.92	232~226	100	20.0	4	246~240	1036
34	PVC	20.0	4.83	5.83	233~225	100	20.0	4	245~240	1033
35	PVC	20.0	5.02	6.00	231~225	100	20.0	4	246~241	969
36	PVC	20.0	4.83	6.00	231~224	100	20.0	4	242~240	1016
37	PVC	18.0	4.50	5.50	252~226	100	18.0	4	249~241	936
13	NeO(C)	7.7	2.17	4.00	249~245	100	7.7	10	249~245	1250
14	NeO(C)	8.9 ⁴	3.17	4.17	250~244	100	8.9 ⁴	6	249~241	913
15	NeO(C)	10.0	1.67	3.17	247~246	100	10.0	10	250~240	1515
7	NeO(C)	10.0	4.17	5.67	232~226	85	10.0	12	231~225	1150
8	NeO(C)	10.0	3.00	4.50	228~226	85	10.0	10	228~220	1186
9	NeO(C)	10.0	2.00	3.50	230~226	85	10.0	12	225~220	1241
10	NeO(C)	10.0	2.00	3.50	225~217	85	10.0	10	230~220	1289
11	NeO(C)	10.0	1.97	3.50	230~227	85	10.0	6	231	634
12	NeO(C)	10.0	2.00	3.50	228~221	85	10.0	10	231~228	772
16	NeO(C)	10.2	3.42	4.00	245~238	100	10.2	6	240~236	882
17	NeO(C)	12.0	1.50	3.00	248~235	100	12.0	6	251~244	1151
18	NeO(C)	12.0	1.40	3.00	248~230	100	12.0	6	249~240	1196

7. PVC の酸消化処理

7.1 PVC の硫酸分解

7.1.1 PVC の脱塩素化反応速度

酸消化処理において塩酸と硝酸が混在しないように二段階工程を用いた。酸消化反応律速工程はひとつに脱塩素化反応がある。この脱塩素化反応が円滑に進行することにより、塩酸、硝酸の分離あるいは塩化ニトロシルによる構成材の腐食の問題は大方解消される。

脱塩素化反応を支配する因子は反応温度、攪拌の影響が著しく硫酸濃度の影響は少ないことが基礎試験で確認されている。

PVC を一括投入し、脱塩素化速度を測定した結果を表VII.1 に示す。

表VII. 1 PVC の脱塩素化反応 (230~225 °C)

NO	試料 サイズ	投入量 (kg)	投入方式	デミスタ MaXTemP	MaXTemP 到達時間	脱 塩 素 化 物	反応時間 分							
							10	20	40	60	90	120	160	180
1	10	1.0	マンホール	43 (C)	161 分		2.8	13.8	25.2	28.3	30.0	34.7	—	—
2	10	1.0	マンホール	104	38*		0.	0.	6.0	18.1	27.8	30.5	—	—
3	40	1.0	マンホール	108	90		0.	0.	0.9	2.2	12.0	29.6	42.2	46.0
4	10	1.0	供給機	105	95		0.	1.6	3.8	7.4	—	31.5	—	50.0

H_2SO_4 : 160 kg, rpm : 85 脱塩素化率(%) = (クエンチング吸収液中の Cl^- / 供給試料中の Cl^-)

到達時間 : デミスタ最高温度に達する時間 × 100

* : 投入前に水蒸気でデミスタ加温

脱塩素化率は、90 分で平均 31.6 % であった。塩素イオン発生挙動に誘動期が認められた。脱塩素化率の低い原因是、発生塩化水素が発生留出過程で塩酸となり、デミスタ内が加温されるのに長時間を要し塩酸の凝縮が生じクエンチング塔まで留出されないものと考えた。

No. 1, 2 の試験においては、分解ガス排出管とデミスタ底部を接続しているエルボ部の試料チップによる閉塞(試運転時の閉塞)が生じていた訳であるが No. 3, 4 との関連からして閉塞による影響はないものと考えられる。又、試料サイズを 10 mmφ と 40 mmφ で比較検討したがこの結果からはサイズの影響は認められなかった。

デミスタでの放冷作用が著しいため Cl^- のクエンチング塔への排出が劣ると考えられたため、一連の試験において連続投入法での脱塩素化速度を測定することにした。

7.1.2 供給速度と脱塩素化率

PVC 供給速度の脱塩素化速度におよぼす影響について検討した結果を表VII. 2 に示す。

表VII. 2 PVC供給速度と脱塩素化率の関係 (230~220 °C)

NO	総供給量(kg)	攪拌(rpm)	反応温度(°C)	供給速度(kg/hr)	供給量(kg)									
					2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
4	8.6	85	228~215	2.2		(3.8) 55.2	(7.5) 62.9	8.6) (8.5) 90.0						
5	10.0	85	228~221	2.4	脱	45.7	—	74.9	86.4 96.1	—	—	—	—	—
6	10.0	85	222~211	3.5		30.4	—	63.9	—	80.7	—	—	—	—
31	20.0	100	232~228	3.5	塩	—	—	—	—	—	—	—	—	96.0
29	20.0	100	231~226	3.6		—	—	88.9	—	—	98.8	—	—	100.0
25	20.3	100	232~228	3.7	素	—	—	—	80.5	—	—	95.2	—	94.6
24	18.0	100	232~218	3.9		—	61.8	—	82.6	—	87.8	—	89.1	92.4
35	20.0	100	231~225	4.0	化	—	—	73.2	—	—	91.4	—	—	95.4
33	20.0	100	232~226	4.1		—	—	—	—	—	—	—	—	99.2
32	20.0	100	233~226	4.1	率	—	—	—	—	—	—	—	—	92.2
34	20.0	100	233~225	4.1		—	—	—	—	—	94.2	—	—	97.4
36	20.0	100	231~224	4.1	%	—	66.0	—	80.5	—	83.5	—	—	84.3
30	20.0	100	230~226	4.2		—	—	—	—	—	93.3	—	—	99.7
28	20.4	100	232~230	4.4		—	—	86.5	—	—	—	—	—	91.6
26	7.3	100	225~220	5.5		—	40.4	(7.3) 88.8	—	—	—	—	—	—
27	7.5 ⁷	100	230~220	7.0		—	59.0	(7.6) 79.2	—	—	—	—	—	—
22	20.9	100	252~240	3.9		—	—	90.6	—	93.7	—	97.6	—	(209) 95.1
37	18.0	100	252~226	4.0		—	50.1	—	72.2	—	87.8	—	84.4	88.9
20	14.0	100	248~239	4.3		—	87.2	—	95.9	—	99.0	99.0	—	—
21	14.0	100	249~219	7.3		—	61.1	—	84.8	—	95.2	87.4	—	—
23	13.2	100	250~220	7.5		—	—	—	—	—	—	(132) 81.2	—	—
19	14.0	100	250~240	8.9		—	91.9	—	96.8	—	84.7	87.1	—	—

() 内は供給量(kg)

- 脱塩素化率は100%を越したものについて補正した。補正是硫酸酸化での全吸収Clを100とした。
- 供給速度(kg/hr) = 総供給量 / 供給時間

図7.1.1~4に230~220°C 85 rpm, 230~220°C 100 rpm, 250~240°C 100 rpm
250~220°C 100 rpmにおける任意の供給速度での供給量と脱塩素化率との関係を示す。

脱塩素化反応は一次反応である事は基礎試験で確認した。従って未脱塩化率を対数プロットした。

図7.1.1~2に示すように供給速度2.2~7.0 kg/hrの間では、脱塩素化反応定数において大きな差は認められなかった。

図7.1.3に示すように供給速度3.9~4.3 kg/hrの間では脱塩素化反応定数に大きな差は認められなかった。供給速度8.9 kg/hr (No.19) では供給量が12~14 kgになると、脱塩素化率

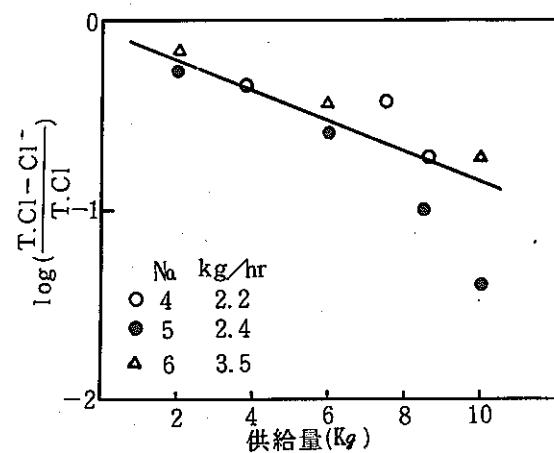


図 7.1.1 230 ~ 220 ℃における供給量と脱塩素化率の関係 (85 rpm)
T、Cl : PVC 中の Cl⁻ Cl⁻ : クエンチング吸収液中の Cl⁻

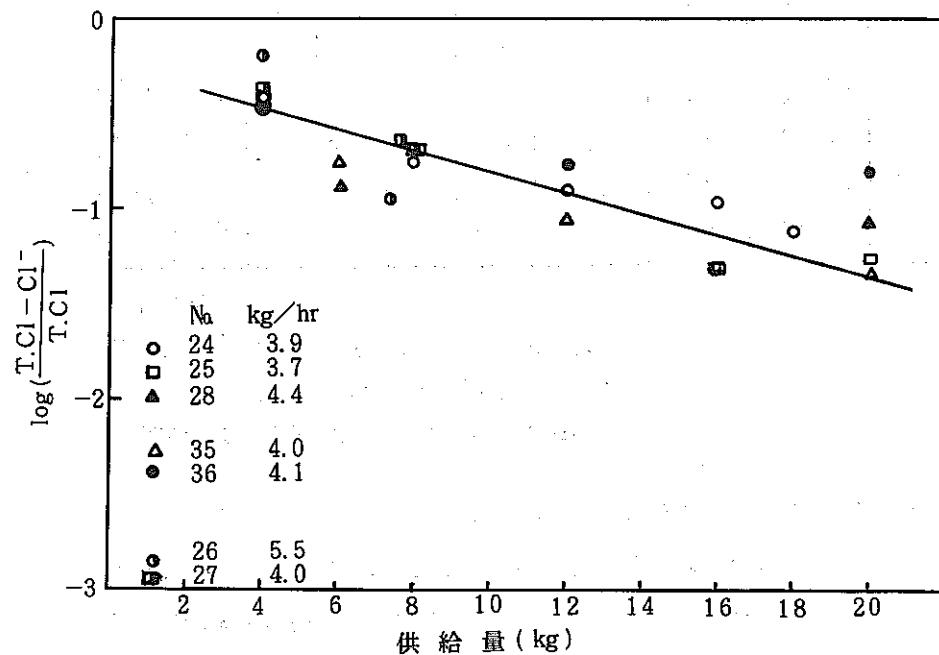


図 7.1.2 230 ~ 220 ℃における供給量と脱塩素化率の関係 (100 rpm)

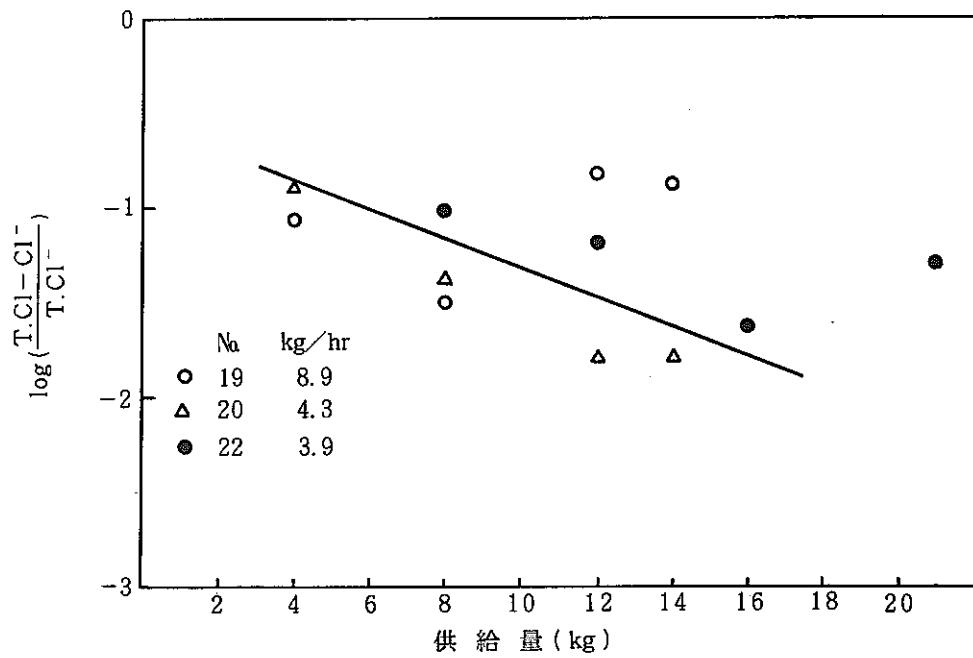


図 7.1.3 250~240 °Cにおける供給量と脱塩素化率の関係 (100 rpm)

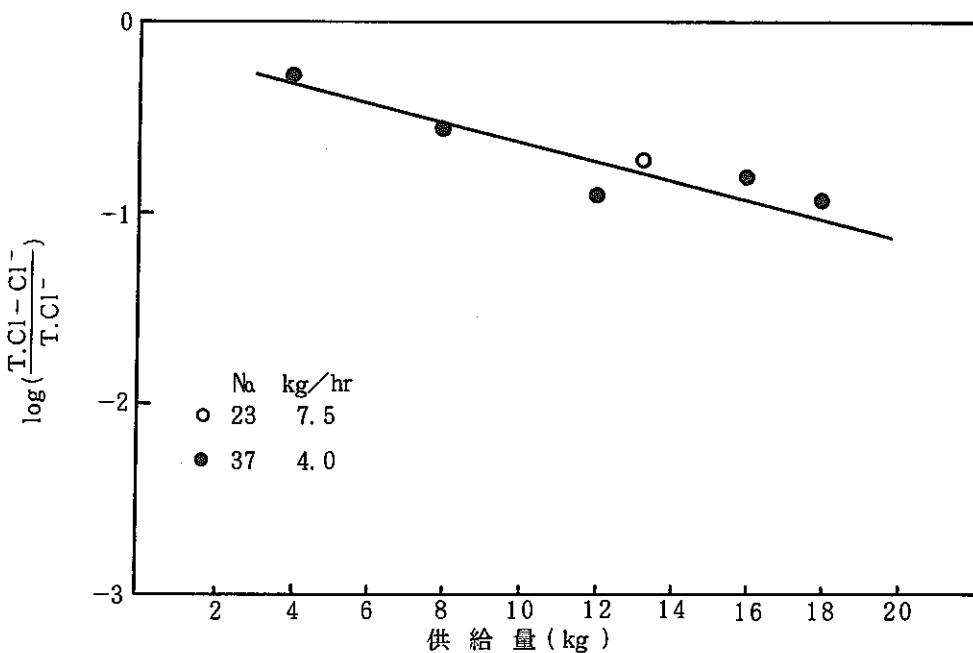


図 7.1.4 250~220 °Cにおける供給量と脱塩素化率の関係 (100 rpm)

の低下が認められ反応の進行が遅くなる現象が認められた。これは分解反応中に硫酸の補給が行なわれなかったため PVC と硫酸との混合比が高くなり、硫酸溶液中での PVC の充分な懸濁が出来ず反応の進行が遅くなったものと考える。

図 7.1.4 に示すように供給速度 4 ~ 7.5 kg/hr の間では、脱塩素化反応定数に大きな差は認められなかった。

以上の結果より、供給速度 2.2 ~ 7.5 kg/hr の間では脱塩素化反応定数においては大きな差は認められないことが明かになった。

7.5 kg/hr 以上の供給速度と反応速度の関係は今後の検討対象となる。

各図における速度定数 k を求めると表VII. 3 のようになる。

表VII. 3 供給速度と脱塩素化反応定数の関係

供給速度 (kg/hr)	分解 温 度 (C)	r pm	k (kg^{-1})
2.2 ~ 3.5	230 ~ 220	85	-0.16
3.6 ~ 7.0	230 ~ 220	100	-0.10
3.9 ~ 4.3	250 ~ 240	100	-0.18
4.0 ~ 7.5	250 ~ 220	100	-0.10

反応定数 k の結果より分解温度が高いほど反応定数が大きい。反応定数 k において $k_{250} \sim 230 / k_{230} \sim 220 = 1.8$ となり、温度の影響が著しいことが認められる。又 $k_{250} \sim 220$ は分解温度 230 ~ 220 C の範囲を主に反応が進行したため結果的には、 $k_{230} \sim 220$ と一致する値となった。85 rpm における $k_{230} \sim 220$ は -0.16 / kg と高い値を示している。これは供給量が少ないため、攪拌混合が充分に行なわれ、反応が充分進行したものと考えている。

攪拌の影響については反応条件が著しく異なっているため比較することは行なわなかった。

7.1.3 脱塩素化反応と熟成時間

PVC 供給終了後、脱塩素化反応を完結させるため熟成を行なう必要がある。脱塩素化反応と熟成時間との関係を表VII. 4 に示す。

熟成時間は 60 ~ 90 分行ない 30 分毎に解析を行なった。

表VII. 4 脱塩素化反応と熟成時間

NO		熟成時間 分				NO	熟成時間				
		0	30	60	90		0	30	60	90	
4		86.4	—	—	84.9	36	84.3	—	94.1	—	
5	脱	96.1	101.0	101.9	101.9	30	脱	94.8	—	97.6	—
6	塩	80.7	92.7	97.3	—	28	塩	94.5	98.7	—	—
31	素	96.0	—	99.0	—	26	素	88.8	94.9	95.6	—
29	化	99.9	98.2	—	—	27	化	79.2	94.9	—	—
25	率	93.0	—	94.7	—	22	率	95.1	100.0	—	—
24	%	92.5	—	97.0	—	37	%	88.9	—	91.2	94.9
35		93.9	—	96.9	—	20		99.0	101.3	98.8	—
33		100.0	—	100.0	—	21		87.5	101.5	100.0	—
32		92.2	—	99.9	—	23		81.2	87.5	88.8	—
34		—	—	—	—	19		89.0	89.6	90.5	—

表VII. 4 の結果から熟成時間は 30 分要すれば脱塩素化反応はほぼ完結すると考えられる。

7.1.4 供給速度と処理量

バッチ当たりの処理量に対し供給速度の影響を検討した。影響因子を供給量、分解温度および供給試料量と酸消化液量との比として検討した。処理量は酸消化釜内圧の上昇もしくは酸消化液の分解ガス排出管への流出、分解温度の規制により決定された。検討結果を表VII. 5 に示す。

表VII. 5 供給速度と処理量

NO	供給速度 (kg/hr)	供給量 (kg)	分解温度 (°C)	供給時間 (hr)	試料濃度	終点	硫酸 補給量(kg)
19	8.9	14.0	250~240	1.58	0.12	供給量	0
20	4.3	14.0	248~239	3.25	(0.17)	供給量	19.8
21	7.3	14.0	249~219	1.92	0.14	規制温度	0
22	3.9	20.9	252~240	5.42	0.42	圧力上昇	32.4
24	3.9	18.0	232~218	4.58	0.39	規制温度	0
25	3.7	20.3	232~228	5.50	0.17	液流出	77.4
27	7.0	7.5 ⁷	230~220	1.08	0.06	液流出	0
29	3.6	20.0	231~226	5.50	0.19	圧力上昇	75.6

流酸補給量 : 試料供給中に補給した硫酸量

試料濃度 : 供給終了時における供給量／酸消化液量 (wt 比)

終点 : 試料供給を終了した要因

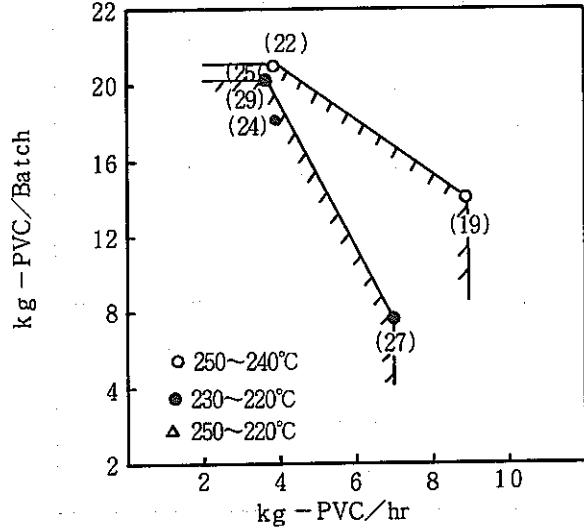


図 7.2 各温度における PVC 供給速度と最大
処理量との関係

() は試験 No

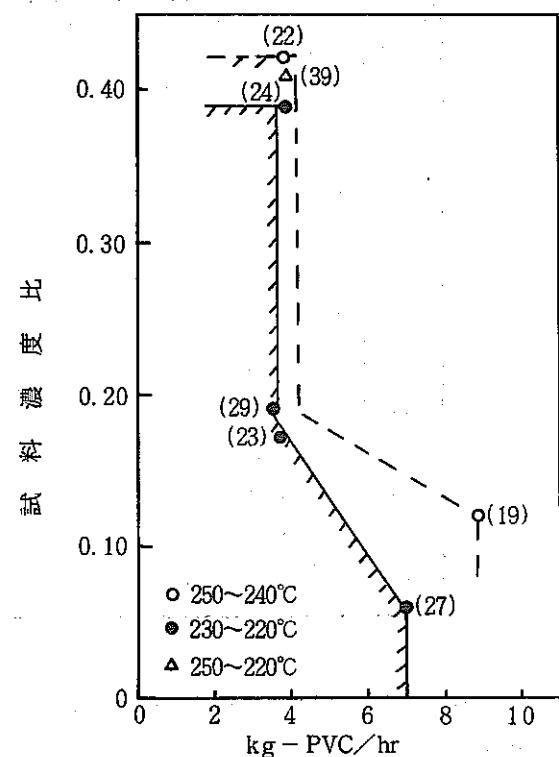


図 7.3 各温度における PVC 供給速度と
試料濃度比との関係

— — — は推定

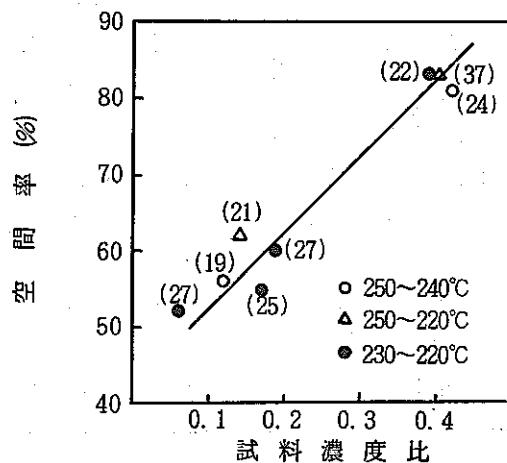


図 7.4 各温度における試料濃度比
と空間率の関係

() は試験 No

表VII. 6 試料濃度と酸消化釜空間容量との関係

NO	19	20	21	22	24	25	27	29	37
L I (cm)	3	2	4	3.5	0	8	8	9	5
硫酸容量 (ℓ)	72.9	51.5	62.6	31.1	28.9	74.6	78.9	65.9	27.5
釜空間量 (ℓ)	93.1	114.5	103.4	134.9	137.1	91.4	87.1	100.1	138.5
空間率 (%)	56	67	62	81	83	55	52	60	83
試料濃度	0.12	0.17	0.14	0.42	0.39	0.17	0.06	0.19	0.41
見かけ硫酸容量(ℓ)	70.7	67.5	73.8	72.2	61.3	87.5	87.5	90.7	77.5

見かけ硫酸容量は L I 準正助線より導き出した。

酸消化釜容量は釜底よりガス排出管中心部までの容量とし、166 ℓとした。

硫酸比重は 250 °C の 1.6 を用いた。分解開始硫酸容量は 87.5 ℓ 空間率は 47 % となる。

$$\text{空間率} = (166 - \text{硫酸容量}) \times 100 / 166$$

表VII. 6 は試料濃度比と酸消化釜空間率との間の関係を示す。硫酸容量と見かけ硫酸容量とに、著しい差が認められる。差が発泡による酸消化液の容量膨張を示すことになる。

図 7.2 は、PVC 供給速度と、バッチ当たりの処理量との間の関係を示す。

PVC 供給速度は、各温度において、図中の斜線内で、バッチ当たりの処理量を決定する。例えば、250 °C 4 kg - PVC / hr においては、約 21 kg / バッチ 230 °C 7 kg - PVC / hr においては、約 7.5 kg / バッチが得られる。

図 7.3 は、各温度における PVC 供給速度と試料濃度比との間の関係を示す。図中の斜線内の範囲で、試料供給速度と試料濃度比との間の関係が決定される。試料濃度比は、250 °C において 0.12 ~ 0.42 230 °C において 0.06 ~ 0.39 の範囲で決定可能となる。

図 7.4 は、各温度における試料濃度比と酸消化釜空間率との関係を示す。空間率は、酸消化処理中に、酸消化液の発泡にともなう液面の上昇が生ずるため、処理量および試料濃度比を決定する重要な因子となる。図中の斜線範囲に示すように、試料濃度比に対して、斜線以上の空間率を保持することが必要である。例えば、濃度比 0.4 では約 80 % 以上の空間率を要することになる。

処理量を支配する現象は、酸消化液の発泡現象である。発泡により、酸消化液が異常に膨張し泡で釜内が満され、分解ガス排出管に酸消化液が流出し、圧力上昇を引き起こす。

7.1.5 硫酸分解反応運転データ

一連の硫酸分解反応運転データを、表VII. 6.1 - 3 に集計する。

表 VII. 6.1 硫酸分解反応 (PVC)

NO	時間 hr min	0 1 2 3 4 5 6 7								攪拌	発泡 閉塞	硫酸 補給	試料 硫酸
		25	50	20	35	05	35	05					
19	試料供給量(kg)	4	8	12	14				終	100 rpm	無	試料 供給中 無	試料 供給 終了時 0.12
	分解温度(℃)	250	252	252	240	240							
	負圧(-mmAq)	88	80	60	80	78							
	L I (cm)	8	6	3.5	3	3	2	6					
	電圧(V)×電流(A)	95×15	172×29		144×24								
	電力(kW·h)	2.47	8.64		5.99								
	熱量(kcal/H)	2120	7430		5150								
	脱塩素化率(%)	91.9	96.8	84.7	87.1	89.0	89.6	90.5					
20	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7	100 rpm	無	試料 供給中 11ℓ 19.8kg	試料 供給 終了時 0.17 (推定)
	試料供給量(kg)	55	45	48	15	45	15						
	分解温度(℃)	248	244	239	243	243							
	負圧(-mmAq)	75	72	65	73	70							
	L I (cm)	8	6	3.5	2	2	0	>					
	電圧(V)×電流(A)	150×25	178×30	182×30.5	182×30.5	100×16							
	電力(kW·h)	6.50	9.25	9.61	9.61	2.77							
	熱量(kcal/H)	5590	8000	8260	8260	2380							
21	脱塩素化率(%)	98.2	108.0	111.5	111.5	114.1	111.3			100 rpm	無	試料 供給中 無	試料 供給 終了時 0.14
	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7				
	試料供給量(kg)	30	55	38	55	25	55						
	分解温度(℃)	249	234	225	224	219							
	負圧(-mmAq)	92	80	70	80	77							
	L I (cm)	9	9	6	2.5	4							
	電圧(V)×電流(A)	100×16	180×30	180×30									
	電力(kW·h)	2.77	9.35	9.35									
	熱量(kcal/H)	2380	8040	8040									
	脱塩素化率(%)	66.8	92.7	104.0	95.6	110.9	109.3						

表 VII. 6.2 硫酸分解反応 (PVC)

NO	時間 hr min	0 1 2 3 4 5 6 7							攪拌	発泡 閉塞	硫酸 補給	試料 硫酸	
		40	48	43	50	10	25	25					
22	試料供給量(kg)	4	8	12	16	20	20.9	終	100 rpm	無	試料 供給中 18ℓ 32.4kg	試料 供給 終了時 0.42	
	分解温度(℃)	252	248	240	240	240	240						
	負圧(-mmAq)	88	80	70	72	72	72 +100<						
	L I (cm)	7.5	3.5	2	2	4.5	4	3.5					
	電圧(V)×電流(A)	90×14	180×30	178×30	180×30	178×30	157×26						
	電力(kW·h)	2.18	9.98	9.25	9.35	9.25	7.07						
	熱量(kcal/H)	1870	8580	8000	8040	8000	6080						
	脱塩素化率(%)		99.9	103.3	107.6	104.9	110.3						
24	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7	100 rpm	無	試料 供給中 無	試料 供給 終了時 0.39
	試料供給量(kg)	00	03	03	03	35	35						
	分解温度(℃)	230	230	232	230	230	218						
	負圧(-mmAq)	98	85	72	73	72	82						
	L I (cm)	8	6	4	1.5	0.5	0>						
	電圧(V)×電流(A)	173×29	176×29	177×29.5	175×29	184×31							
	電力(kW·h)	8.69	8.84	9.04	8.79	9.88							
	熱量(kcal/H)	7470	7600	7770	7560	8500							
25	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7	100 rpm	無	試料 供給中 43ℓ 77.4kg	試料 供給 終了時 0.17
	試料供給量(kg)	58	03	05	13	20	30	30					
	分解温度(℃)	232	223	228	230	230	230						
	負圧(-mmAq)	98	89	80	78	72	65						
	L I (cm)	10	8	6	6.5	6.5	7	8					
	電圧(V)×電流(A)	176×29	185×31	181×30	173×29	175×29							
	電力(kW·h)	8.84	9.98	9.40	8.69	8.79							
	熱量(kcal/H)	7600	8540	8080	7473	7560							
	脱塩素化率(%)		80.5		95.2	94.6	93.0	94.7					

表 VII. 6.3 硫酸分解反応 (PVC)

NO	時間 hr min	0 1 2 3 4 5 6 7								攪拌	発泡 閉塞	硫酸 補給	試料 硫酸
		23	45	08	20	50	20						
26	試料供給量(kg)	2	4	6	7.3	終							
	分解温度(℃)	225	225	223	220								
	負圧(-mmAq)	108	90	91	92	+40							
	L I (cm)	9.5	8	6.5									
	電圧(V)×電流(A)	180×30	181×30.5										
	電力(kW·h)	9.35	9.56										
	熱量(kcal/H)	8040	8220										
	脱塩素化率(%)	48.9	107.3	114.7	115.6								
27	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7	100 rpm	無	試料 供給中	試料 供給 終了時 0.06
	試料供給量(kg)	19	29	52	05	05							
	分解温度(℃)	232	235	230	228	220							
	負圧(-mmAq)	96	88	86	86	80							
	L I (cm)	8	8	7.5	7.5	8							
	電圧(V)×電流(A)	88×14	180×30										
	電力(kW·h)	2.13	9.35										
	熱量(kcal/H)	1840	8040										
	脱塩素化率(%)	69.3	93.0	111.4									
23	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7	100 rpm	無	試料 供給中	試料 供給 終了時 0.2 (推定)
	試料供給量(kg)	36	07	37	45	15	45						
	分解温度(℃)	250	235	230	220								
	負圧(-mmAq)	100	87	84	78								
	L I (cm)	8.5	6	4.5	3.5	5							
	電圧(V)×電流(A)	100×15.6	182×30.5	182×30.5									
	電力(kW·h)	2.7	9.61	9.61									
	熱量(kcal/H)	2320	8260	8260									
	脱塩素化率(%)	81.2	87.5	88.8									

7.2 PVCの硝酸々化

酸消化処理における硝酸々化工程は、硫酸分解工程で試料を炭素質物質に酸化したものを、不燃性ガスである二酸化炭素に酸化する工程である。硝酸々化反応を支配する因子は、酸化温度、酸化初濃度、硝酸添加速度および添加量がある。基礎試験において、次の事項はすでに確認されている。

- (1) 硝酸々化速度において、硝酸濃度の影響は、63%～20%の硝酸濃度範囲において小さい。
- (2) 硝酸々化速度は、温度の影響が大きい。
- (3) 硝酸の酸消化液への添加方式は、滴下方式および液中添加方式いずれにおいても、酸化速度への影響は小さい。

工学試験では、スケールアップの影響、酸化温度の影響等を、酸化速度論的に検討した。

7.2.1 スケールアップの影響

20ℓスケール基礎試験の10倍でのスケールアップ特性を検討した。図7.5は200ℓおよび20ℓスケールにおける230℃硝酸々化の結果を示す。(No.5参照)

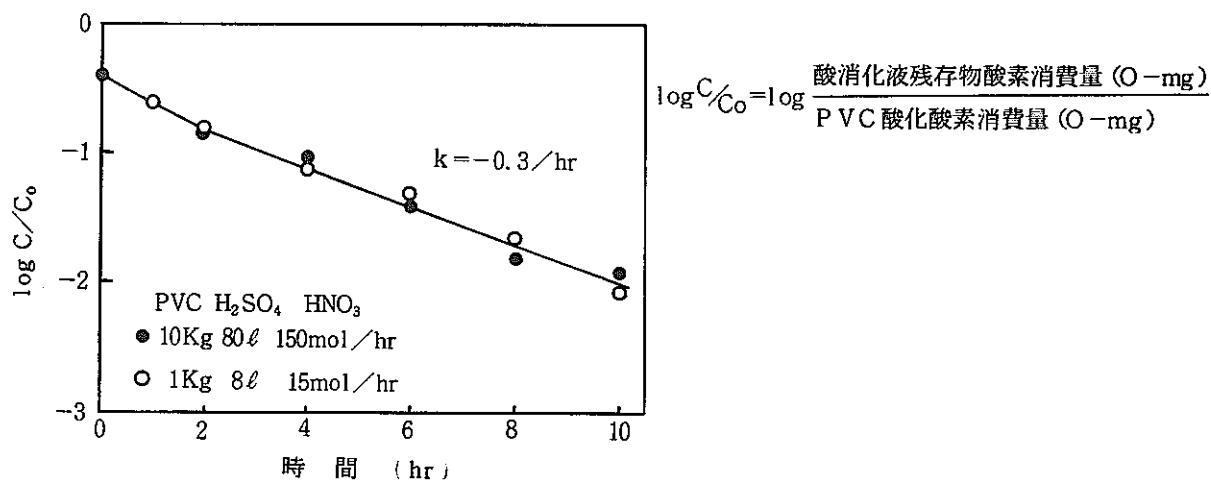


図7.5 200ℓおよび20ℓスケールにおける硝酸々化(230℃)
(COD)

200ℓおよび20ℓスケールでのCOD値による酸化速度は、良く一致することが認められた酸化速度定数 $k_{\text{cod}} = -0.3/\text{hr}$ であった。従って、硝酸々化において、スケールアップの影響は小さいことを確認した。

7.2.2 温度の影響

PVC約20kg硫酸分解物を用いた際の250℃および230℃での硝酸々化における温度の影響を検討した結果を図7.6に示した。

酸化速度定数を計算すると $k_{230} = -0.3/\text{hr}$ $k_{250} = -0.7/\text{hr}$ であった。

温度が高い程、速度定数 k は大きく、 k_{250} は k_{230} の約 2 倍大きいことが確認された。硝酸々化反応は温度の影響が著しいことが認められた。(No. 22, No. 25 参照)

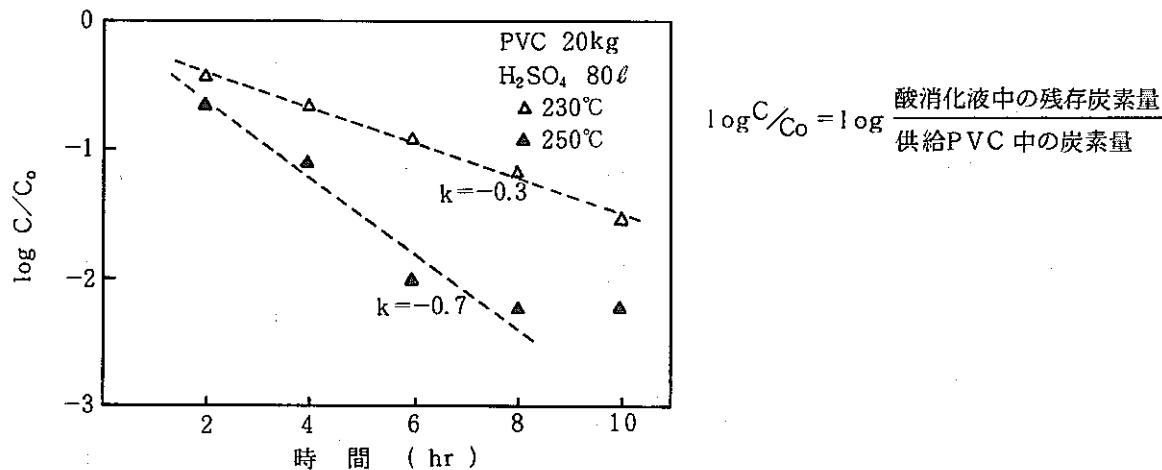


図 7.6 塩ビの硝酸々化における温度の影響(TOC)

7.2.3 被酸化物量の影響

酸化において、処理量の酸化速度におよぼす影響を検討した。バッチ当たりの処理量は 14.0 kg ~ 20.9 kg の範囲である。検討結果を図 7.7 に示す。

図に示す如く、酸化速度は、14.0 ~ 20.9 kg の範囲においては、大きな差は認められず、酸化時間 6 時間付近で変曲点が認められる。6 時間以後、酸化速度は小さくなる。6 時間で酸化率は約 99 %まで進行することが認められた。

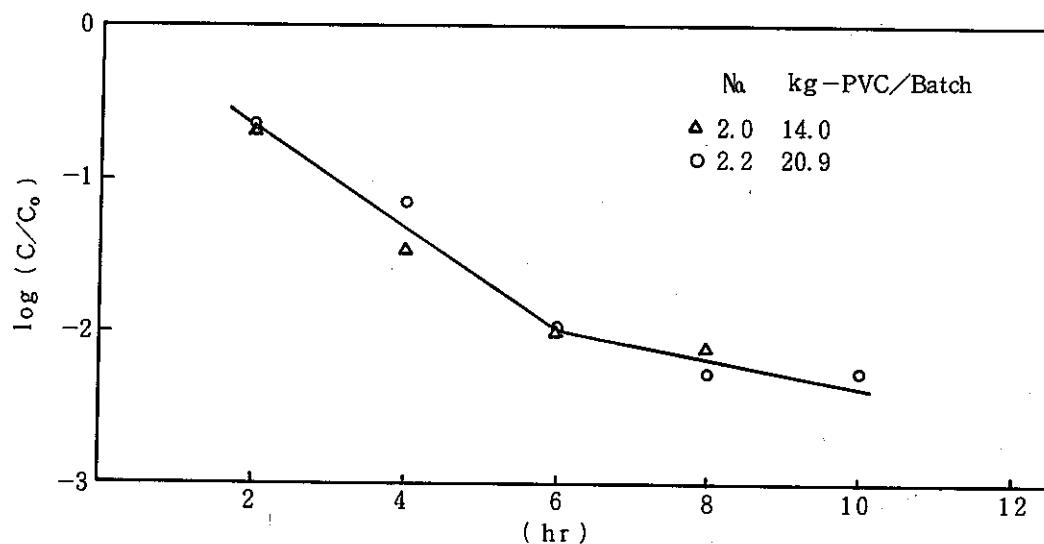


図 7.7 250-240°Cにおける処理量と酸化速度の関係

7.2.4 硝酸々化におよぼす硫酸分解温度の影響

硫酸分解反応において、試料の一部は炭酸ガスまで酸化される。分解反応中に酸化がより進行することは、硝酸々化において、酸化負担が小さくなる。分解温度が、硝酸々化におよぼす影響を検討した。検討結果を図7.8に示す。

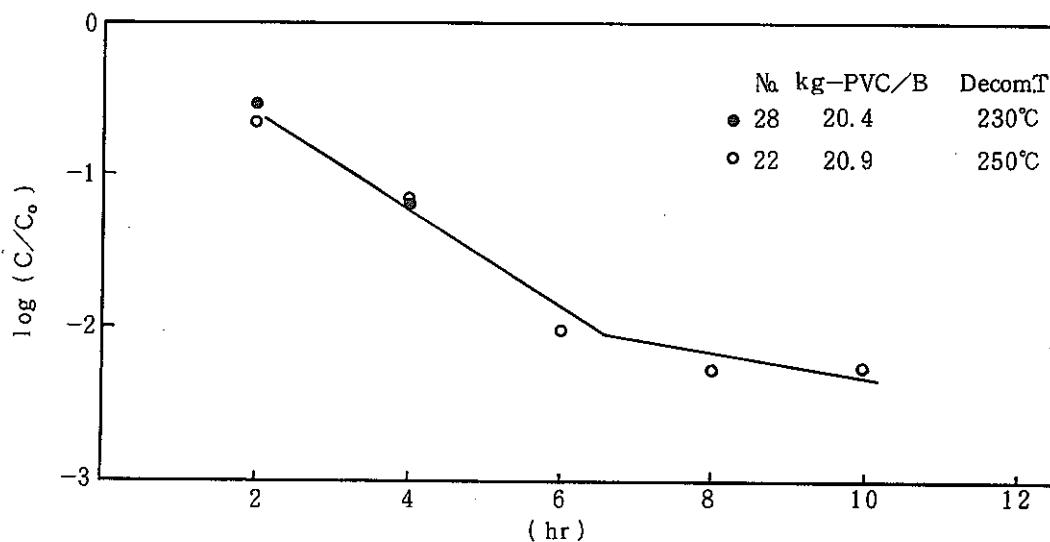


図7.8 硝酸々化におよぼす硫酸分解温度の影響 (250°C)

No. 28, 22 の間において、顕著な差が認められることより、硫酸分解温度が、硝酸々化におよぼす影響は少ないことがわかる。

7.2.5 硝酸々化反応運転データ

一連の硝酸々化反応運転データを表Ⅳ、7に酸化速度および硝酸々化効率を表Ⅶ、8に示す。

表VII.7 硝酸々化反応

No	試料	時 間(hr)	0 2 4 6 8 10 12							合 計
			63	63	63	63	63	63	63	
20	PVC 14 kg	供給硝酸濃度(%)	63	63	63	63	63	63	63	116.2
		供給硝酸量(l)	40	24.8	18.4	16	17			
		(mol)	556	345	256	222	236			1622
		酸 化 温 度(℃)	250	239	240	242	243			
		電圧(V)×電流(A)	146×24	176×30	184×31	180×30	178×30			
		電 力 (kW·h)	6.07	9.14	9.88	9.35	9.25			
		熱 量(kcal/H)	5220	7860	8500	8040	7950			

No	試料	時 間(hr)	0 2 4 6 8 10 12							合 計
			63	63	63	63	63	63	63	
22	PVC 20.9 kg	供給硝酸濃度(%)	63	63	63	63	63	63	63	128
		供給硝酸量(l)	46.5	23.5	21.7	15.2	21.1			
		(mol)	646	326	301	211	293			1777
		酸 化 温 度(℃)	247	237	245	241	241			
		電圧(V)×電流(A)	175×29.3	182×30.5	180×30	181×30	182×30			
		電 力 (kW·h)	8.88	9.61	9.35	9.40	9.46			
		熱 量(kcal/H)	7640	8260	8040	8080	8140			

No	試料	時 間(hr)	0 2 4 6 8 10 12							合 計
			63	63	63	63	63	63	63	
25	PVC 20.3 kg	供給硝酸濃度(%)	63	63	63	63	63	63	63	138.2
		供給硝酸量(l)	45.5	24.2	25.5	19.5	23.5			
		(mol)	632	336	354	271	326			1919
		酸 化 温 度(℃)	231	222	225	224	224			
		電圧(V)×電流(A)	176×27	182×30.5	181×30.5	182×30.5	182×30.5			
		電 力 (kW·h)	8.23	9.61	9.56	9.61	9.61			
		熱 量(kcal/H)	7080	8260	8220	8260	8260			

表VII.8 硝酸々化効率および酸化速度

No	試料	時間 (hr)	0	2	4	6	8	10	12
20	PVC 14 kg	消化液量 (kg)	142.5	142.5	137.5	134	134	134	
		被酸化物濃度 ($\frac{O-mg}{kg}$)	51910	12408	2960	690	1180	890	
		全被酸化物量 (O-mg)	7.40×10^6	1.77×10^6	4.07×10^4	9.19×10^4	1.58×10^5	1.19×10^5	
		未酸化率 (%)	33.5	8.0	1.8	0.4	0.7	0.5	
		(logC/Co)	(-0.475)	(-1.097)	(-1.735)	(-2.381)	(-2.145)	(-2.268)	
		供給酸素量 (O-mg)	1.33×10^7	8.28×10^6	6.14×10^6	1.78×10^6	1.89×10^6		
		酸化効率		4.023	0.165	0.051			
		残炭素濃度 ($\frac{C-mg}{kg}$)		8320	1610	870	590	780	
		全残炭素量 (C-mg)		1.19×10^6	2.21×10^5	1.17×10^5	7.95×10^4	1.04×10^5	
		未炭素酸化率 (%)		18.9	3.5	0.9	0.8	1.7	
		(logC/Co)		(-0.723)	(-1.452)	(-2.024)	(-2.104)	(-1.780)	
		酸化効率		0.312	0.045	0.056			

No	試料	時間 (hr)	0	2	4	6	8	10	12
22	PVC 20.9 kg	消化液量 (kg)	140	142.5	137.5	134	134	132.5	
		被酸化物濃度 ($\frac{O-mg}{kg}$)	99090	28050	10940	2330	1130	410	
		全被酸化物量 (O-mg)	1.39×10^7	3.99×10^6	1.50×10^6	3.13×10^5	1.52×10^5	5.41×10^4	
		未酸化率 (%)	42.1	12.1	4.6	1.0	0.5	0.2	
		(logC/Co)	(-0.376)	(-0.916)	(-1.341)	(-2.022)	(-2.337)	(-2.796)	
		供給酸素量 (O-mg)		1.55×10^7	7.84×10^6	7.22×10^6	1.93×10^6	2.34×10^6	
		酸化効率		0.639	0.318	0.162	0.083	0.042	
		残炭素濃度 ($\frac{C-mg}{kg}$)		14380	5390	1370	390	380	
		全残炭素量 (C-mg)		2.05×10^6	7.40×10^5	1.84×10^5	5.25×10^4	5.0×10^4	
		未炭素酸化率 (%)		21.9	7.9	0.9	0.5	0.5	
		(logC/Co)		(-0.659)	(-1.151)	(-2.023)	(-2.277)	(-2.276)	
		酸化効率		0.446	0.205	0.068		0.003	

No	試料	時間 (hr)	0	2	4	6	8	10	12
25	PVC 20.3 kg	消化液量 (kg)	140	147.5	145	145	142.5	140	
		被酸化物濃度 ($\frac{O-mg}{kg}$)	126820	30430	22940	11570	4590	1440	
		全被酸化物量 (O-mg)	1.78×10^7	4.49×10^6	3.33×10^6	1.68×10^6	6.54×10^5	2.02×10^5	
		未酸化率 (%)	55.6	14.0	10.4	5.2	2.0	0.6	
		(logC/Co)	(-0.248)	(-0.853)	(-0.983)	(-1.280)	(-1.699)	(-2.221)	
		供給酸素量 (O-mg)		1.52×10^7	8.06×10^6	8.5×10^6	2.17×10^6	2.61×10^6	
		酸化効率		0.876	0.144	0.194	0.473	0.173	
		残炭素濃度 ($\frac{C-mg}{kg}$)		18980	14080	8660	4250	1460	
		全残炭素量 (C-mg)		2.80×10^6	2.041×10^6	1.255×10^6	5.06×10^5	2.05×10^5	
		未炭素酸化率 (%)		30.8	22.5	13.8	6.7	2.3	
		(logC/Co)		(-0.511)	(-0.648)	(-0.859)	(-1.173)	(-1.646)	
		酸化効率		0.251	0.247	0.935		0.410	

7.3 酸消化反応状況の観察

これまで、硫酸分解および硝酸々化の二段階酸消化反応に対して、反応速度論的考察を行ってきました。反応状況あるいは現象の観察について報告する。

7.3.1 硫酸分解

分解中に炭化物ミスト及びフタル酸がデミスタに著しく付着した。しかし付着物によるデミスタの閉塞には至らなかった。付着量は目視であるが試料供給量が増大するに従って、多くなっていた。付着箇所はデミスタ壁が著しかった。サドルパッキングにも付着していた。デミスタ壁の放冷しやすい箇所（ルッキングーグラス）は特に著しかった。

炭化物ミストの発生は分解温度に支配され、230℃より250℃の方が顕著であった。250℃においては、クエンチング吸収液まで炭化物ミストが飛散し、黒色吸収液になっていた。230℃においては、クエンチング吸収液が炭化物ミストにより汚れることは、ほとんどなかった。

供給速度と炭化物ミスト発生の関係を、4.3kg/hrと8.9kg/hrの供給速度で観察した。（No. 19, 20）その結果、外観的には大きな差は認められなかった。吸収液は両方とも黒色に汚れ、デミスタ付着物の洗浄は、硫酸をデミスタ塔頂より注入して行った。硝酸注入洗浄は、ニトロ化合物の生成の危険性を伴なう為、中止し硫酸洗浄のみとした。硫酸注入量が少量であったため、デミスタ内部を均一に洗浄する事は不可能であった。硫酸で汚れた付着物は、炭化物ミストについては比較的洗浄されやすい傾向にあった。

分解中に酸消化液の発泡による溢流が認められた。溢流因子は、前の処理量に関する項で説明したので省略する。発泡溢流の前兆として、液量レベルおよび酸消化釜内圧の上昇傾向が認められている。また、溢流固型物により釜からの分解ガス排出管とデミスタ底部を結ぶエルボ部で、閉塞を生ずる事があった。溢流固型物はバルキィな炭化物チップが主体であった。

酸消化釜内圧の上昇は、発泡時に認められる以外に吸収塔環流液のフラッディングによることが時々認められた。特に過酸化水素とNO_xの酸化吸収箇所では著しかった。

7.3.2 硝酸々化

デミスタ付着物のうち、炭化物ミストは硝酸々化を受け速かに消失する。しかし、フタル酸は硝酸水溶液の蒸発により反応開始2時間までは、昇華による新たな付着を生ずる。以後、付着量は漸次減少していく。反応時間6時間越すと、ほとんどのデミスタ付着物は消失していた。

硝酸注入にともなうNO_xの発生は、酸化開始時は白黄色のガスが発生し、漸次、濃褐色のガスに変化した。これはNOガスからNO₂ガスの発生に変化したものと考えている。NOガス発生時はクエンチング循環ポンプのキャビテーションが著しかった。

酸消化液は酸化の進行にともない、黒色→暗褐色→褐色→黄色→淡緑色と変化した。

放冷されたクエンチング液は、フタル酸の析出が著しかった。

熱的には、酸化初期は発熱反応傾向が強く、漸次吸熱反応に変化した。

7.4 酸消化分解ガス処理

7.4.1 酸消化分解ガス組成

酸消化処理中に発生する分解ガス組成は、硫酸分解において亜硫酸ガス、塩化水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気であり、硝酸々化において窒素酸化物、酸化二窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気である。これ等の分解ガスは、空気に混入され排出される。空気は、計装用空気および試料供給口よりのリークである。

分解ガス組成の測定は、プロワ排気オフガス中の窒素酸化物濃度が、大気汚染公害規制目標値(200ppm)の濃度以下に制御できるか。又、酸消化処理中における気相の安全制が保持されるかを目的とした。

表VII. 9.1～2、VII. 10に各吸収塔通過後のオフガス組成を示す。表VII. 9.1はNo. 22およびNo.23(供給速度3.9および7.5 kg-PVC/hr)におけるNo. 2硝酸転換塔通過オフガスおよびプロワオフガス中の窒素酸化物の濃度を示す。No. 2 硝酸転換塔通過以後のオフガス中における窒素酸化物濃度は著しく低かった。No. 2 硝酸転換塔に過酸化水素を添加することにより、窒素酸化物を著しく低下させる事が可能であることを確認できた。

なお、表中のNO+NO₂はプロワオフガス中の窒素酸化物濃度を、木下式ガス検知管により測定したものである。酸化用空気は、硫酸転換塔に導入された空気量を示す。

過酸化水素添加量は、No. 2 硝酸転換塔通過オフガス中の窒素酸化物濃度により、調整を計ることで添加効率があげられる。

表VII. 9.2はNo. 24、(供給速度3.9kg-PVC/hr)での酸消化処理における塩酸吸収塔通過後の分解ガス組成を反応時間との関係において示す。分解ガス組成の中で注目すべきガスは一酸化炭素である。一酸化炭素の空気中における爆発範囲は、一般に16～70 VOL%とされている。この濃度範囲内に相当する濃度は、処理中では確認されなかった。

表VII. 10は亜硫酸ガスおよび窒素酸化物の酸化の度合を、酸化用空気20 m³/hrを用いて測定した結果である。試料供給速度は7.5kg-PVC/hrであった。

表に示すように硫酸分解において亜硫酸ガスは、No. 1、2 硝酸転換塔通過オフガス中では認められなかった。従って、酸化用空気は20 m³/hrで充分であることを確認した。又、窒素酸化物の内、一酸化窒素は硫酸転換塔以後のオフガスからは確認される濃度ではなかった。硫酸分解における硫酸転換塔から発生する窒素酸化物は、一酸化窒素は含んでいないことが考えられる。硝酸々化における一酸化窒素は、硫酸転換塔通過オフガス中にはほとんど認められていなかった。一酸化窒素が空気酸化により速かに二酸化窒素に酸化される事は考え難いことからして、窒素酸化物の重合体に変化しているものと考えられる。

No	表VII. 9.1 PVC酸消化分解ガス組成												
	反応時間	分解ガス									* NO + NO ₂	酸化用空気	H ₂ O ₂ 添加量
22		O ₂	N ₂	NO	CO	N ₂ O	C ₁	SO ₂	CO ₂	合計			
No. 2 硝酸分解 硫酸転換塔後 のオフガス 250 °C 20.9 kg	Ohr	19.5	74.2	0.0	0.0				93.7	ppm	m ³	ℓ/hr	
	1.0	18.3	78.5	0.0	0.12				96.25	< 25	50	33.5	
	2.0	17.5	73.9	0.0	0.26				91.66	< 25	50	33.5	
	3.0	17.5	76.0	0.0	0.29				93.79	< 25	50	33.5	
	3.75	18.7	79.1	0.0	0.16				97.96	—	50	33.5	
	5.0	19.2	82.4	0.0	0.06				101.66	—	50	28.5	
	Ohr	19.9	76.2	0.0	0.0				96.1	< 25	50	0	
	1.0	16.5	72.1	0.0	1.8				90.4	< 25	50	24	
	2.0	19.3	75.6	0.0	0.12				95.02	< 25	50	19	
23	No. 2 硝酸分解 硫酸転換塔後 のオフガス 250 °C 13.2 kg	3.0	19.5	76.2	0.0	0.08				95.78	< 25	50	19
		4.0	20.0	76.6	0.0	0.03				96.63	< 25	50	19
		5.0	20.2	77.6	0.0	0.0				97.80	< 25	50	14
		6.0	19.7	74.8	0.0	0.0				94.50	< 25	50	14
		7.0	—	—	—	—				—	< 25	50	5
		8.0	19.7	89.9	0.0	0.0				109.60	< 25	50	5
		9.0	—	—	—	—				—	< 25	50	5
		10.0	16.7	88.2	0.0	0.0				104.9	< 25	50	5
		Ohr	17.1	85.4	0.0	0.0				75.9	—	40	0
		0.5	15.0	77.5	0.0	0.33				92.53	< 25	40	19
24	No. 2 硝酸分解 硫酸転換塔後 のオフガス 250 °C 13.2 kg	1.0	16.2	81.3	0.0	0.35				97.85	< 25	40	33.5
		1.5	16.0	80.4	0.0	0.2				96.60	< 25	40	33.5
		1.75	—	—	—	—				—	> 600	40	33.5
		2.0	16.0	70.0	0.0	0.05				86.05	< 25	40	33.5
		Ohr	15.6	60.3	0.0	0.0				75.90	< 25	40	0
		0.5	13.2	71.6	0.0	1.5				86.30	< 25	40	14
		1.0	17.2	72.5	0.0	1.33				91.03	< 25	40	24
		1.5	19.7	76.8	0.0	0.2				96.70	< 25	40	14
		2.0	20.0	77.8	0.0	0.09				97.89	< 25	40	14
25	No. 2 硝酸分解 硫酸転換塔後 のオフガス 250 °C 13.2 kg	3.0	19.3	76.0	0.0	0.3				95.60	< 25	40	14
		4.0	19.8	77.8	0.0	0.05				97.65	< 25	40	14
		5.0	19.6	77.2	0.0	0.05				96.85	< 25	40	14
		6.0	20.7	78.3	0.0	0.0				99.00	< 25	40	14

* NO + NO₂ (ppm) はプロワ排氣オフガス中の窒素酸化物の濃度を示す。

表VII.9.2 PVC酸消化分解ガス組成

No		反応	時間										NO [*] + NO ₂	酸化用 空気	H ₂ O ₂ 添加量
				O ₂	N ₂	NO	CO	N ₂ O	C ₁	SO ₂	CO ₂	合計			
24 230°C 18 kg		硫酸 分解 塩酸吸收塔 後のオフガス	Ohr	20.4	78.8	0.0	0.0	0.08	0.06	0.0	0.47	99.81	ppm	m ³ 40	ℓ/hr 0
			1.0	9.1	47.2	0.0	3.8	0.27	0.43	24.4	15.2	100.4	0	40	5
			2.0	9.8	43.6	0.0	4.8	0.04	0.1	26.1	15.7	100.14	0	40	9.5
			3.0	0.45	18.8	0.0	4.8	5.2	2.3	—	12.1	86.85	>600	40	14
			4.0	9.5	55.1	0.0	2.7	0.36	0.9	16.3	16.3	101.16	<25	40	33.5
			5.0	5.1	42.4	0.0	3.9	0.38	0.4	15.2	31.5	98.88	<25	40	24
		硝酸 々化	Ohr	18.9	77.2	0.0	0.18	0.3	0.18	0.0	3.3	100.06		40	0
			1.0	0.06	18.1	22.6	8.1	0.5	0.72	0.0	48.7	98.78	<25	40	24
			2.0	0.0	14.0	18.7	11.7	1.3	0.76	0.0	54.3	100.76	<25	40	24
			3.0	0.1	20.5	24.3	2.8	0.3	0.7	0.0	51.4	102.8	<25	40	24
			4.0	0.13	8.7	30.4	3.0	0.46	0.07	0.0	55.0	97.76	<25	40	24
			5.0	0.06	10.4	26.0	3.2	0.76	0.005	0.0	56.0	96.47	<25	40	24
			6.0	1.76	55.8	0.23	2.5	0.25	0.36	0.0	34.0	94.90	<25	40	14
			8.0	0.33	38.0	5.5	5.2	0.19	0.21	0.0	47.7	97.13	<25	40	14
			10.0	0.46	44.8	3.2	4.2	0.3	0.21	0.0	44.4	97.57	<25	40	14

表VII 10 P V C 酸消化分解ガス組成表 (V/V) %

No.		塩酸吸收塔					硫酸転換塔					硝酸転換塔 No 1							硝酸転換塔 No 2								
		O ₂	N ₂	NO	CO	合計	O ₂	N ₂	NO	CO	合計	O ₂	N ₂	NO	CO	C ₁	SO ₂	CO ₂	合計	O ₂	N ₂	NO	CO	C ₁	SO ₂	CO ₂	合計
27 PVC	硫酸 分解 10/ ₁₅	時間 0(hr) 0.5 1.0					20.6	76.0	0.0	0.0	96.6	19.3	76.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.5	96.0	19.5	75.8	0.0	0.0	0.3	0.0	0.1	95.43
							7.6	54.2	0.0	0.9	62.7	9.8	61.7	0.0	0.6	0.2	0.0	4.0	76.3	11.2	65.7	0.0	0.7	0.0	0.0	0.6	84.2
							8.3	58.8	0.0	0.8	67.9	8.2	73.0	0.0	0.9	0.07	0.0	5.8	87.97	6.1	84.7	0.0	1.3	0.0	0.0	4.5	96.6
27 PVC	硝酸 々化 10/ ₁₆	0(hr) 0.5 1.75 2.5 3.75	3.7 0.1 0.1 2.5 0.3	41.0 20.4 17.1 18.0 34.8	0.0 16.5 10.2 13.5 16.0	2.2 10.2 1.7 1.3 1.0	46.9 47.2 29.1 33.0 52.1	11.3 9.6 15.1 17.7 18.9	44.0 62.0 61.6 66.9 74.5	0.0 0.0 0.1 0.0 0.03	0.0 2.7 0.1 0.1 0.03	55.3 74.3 76.8 84.7 93.3	0.7 8.0 11.2 17.5 19.4	3.1 51.2 45.4 67.8 76.2	0.0 0.0 0.1 0.0 0.0	0.1 0.4 0.1 0.0 0.1	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	0.8 13.8 3.0 2.3 0.0	4.7 78.9 59.8 89.7 96.9	9.6 8.8 16.7 18.9 17.6	38.4 57.7 64.5 75.6 77.4	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	0.0 2.9 0.1 0.2 0.1	0.1 0.6 0.1 0.0 0.0	0.0 0.0 0.1 0.0 0.0	0.7 13.2 2.9 5.1 1.0	48.8 83.2 84.3 97.8 98.2

(酸化用空気: 20 m³/hr)

7.4.2 分解ガス吸収

二段階酸消化処理の特徴は Cl^- イオンと硝酸の分離吸収にある。加えて SO_2 および NO_x の各吸収塔における分別吸収も特徴としている。

ガス吸収の原理は Cl^- イオンは塩酸として水に選択的に吸収させ、 SO_2 は塔式硫酸製造法の原理を適用し、硝酸および空気酸化により硫酸に転換する。 NO_x は空気および過酸化水素酸化により、硝酸転換するものである。

吸収液の調整については、クエンチング液は硫酸分解および硝酸々化時で、それぞれ切り換え分解時約 40ℓ、酸化時約 30ℓ を開始時循環液量とした。硫酸転換吸収液は、処理終了毎に全量を抜き出し、No. 1 硝酸吸収液を移向させ、約 93ℓ に調整した。No. 2 硝酸吸収液はプロセス水の補給により約 69ℓ に調整した。又 No. 2 吸収液中には 35% 過酸化水素を連続添加した。添加量は、オフガスが NO_x ガスにより黄色を呈しないように調整した。 SO_2 および NO_x 酸化用導入空気は、クエンチング塔で大部分の Cl^- イオンを除去したオフガスに添入した。導入空気量は 70 ~ 20m³/hr で行なった。

表VII. 11.1 は Cl^- イオンの捕集状況を示す。各吸収塔の循環液量はクエンチング塔が、約 600ℓ/hr、その他の塔が 1200ℓ/hr に設定した。

表に示すように Cl^- イオンの約 97% が硫酸分解時、クエンチング塔で捕集され、残りの Cl^- イオンについても硝酸々化時のクエンチング塔および他の吸収塔で捕集された。従って、 Cl^- イオンと硝酸の分離吸収は円滑に行われている。他の吸収塔において、 Cl^- イオンが捕集される箇所は、No. 2 硝酸転換塔であることが認められる。これは硫酸転換塔および No. 1 硝酸転換塔において硫、硝酸の濃度組成が比較的高くなるため、 Cl^- イオンの水溶液中の溶解度が著しく低下することと、一部、ニトロシルクロライドを形成し No. 2 硝酸転換塔まで移行し、そこで加水分解を受け、捕集されるものと考える。

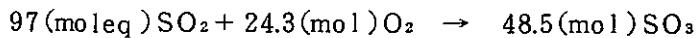
一連の試験において、クエンチング塔での Cl^- イオン捕集は 7.5 ~ 3.7kg-PVC/hr 供給速度に対して 600ℓ/hr の循環液量で充分であることが確認された。

表VII. 11.2 は SO_2 の吸収状況を示す。

SO_2 の酸化吸収は、硫酸転換塔がその機能を有している。 SO_2 の中には蒸発硫酸も含まれている。クエンチング液中の SO_2 は蒸発硫酸と亜硫酸ガスの混合である。表に示すように、発生 SO_2 は平均で約 73% (No. 24, 26 は除く) が硫酸転換塔で捕集された。No. 24, 26 の硫酸分解時クエンチング液中の SO_2 量が高いのは、開始時、液組成において混入硝酸量が多かったためである。硫酸転換塔で吸収しきれない SO_2 は No. 1 硝酸転換塔で大部分捕集され、No. 2 硝酸転換塔での SO_2 の捕集は、わずかであった。発生 SO_2 は平均 117 moleq/kg-PVC となる。

SO_2 酸化用空気量は 60 ~ 20m³/hr の範囲で試験した。その結果試料供給速度に対して、 SO_2 の硫酸転換塔での吸収に極わだった変化が認められない事から推定して、20m³/hr でも充分であることが予想された。

硫酸転換塔以後で捕集される SO_2 は、平均 $97 \text{ moleq-SO}_2/\text{kg-PVC}$ であり(24, 26は除く)
完全空気酸化に要する導入理論空気量は、次のようになる。



$$\text{m}^3-\text{空気}/\text{kg-PVC} = 24.3 \text{ mol} \times 22.4 \text{ l}/0.21 \doteq 2.6 \text{ m}^3$$

従って、

$2.6 \text{ m}^3-\text{空気}/\text{kg-PVC}$ となる。

SO_2 の回収率は、酸消化液組成の測定を行っていないため、算出は行わなかった。

表VII. 11.3 は NO_x の吸収状況を示す。

NO_x は、硫酸転換塔および酸消化釜より発生する。硫酸転換塔の NO_x は、 SO_2 の酸化により又、酸消化釜の NO_x は炭素質物質の酸化によりそれぞれ発生する。表に示すように、消費硝酸量の多くが硝酸々化時、クエンチング塔で捕集されている。これは、硝酸々化時において、酸消化液に供給した硝酸が蒸発し、クエンチング塔で凝縮されるためであり、酸消化液中での硝酸々化効率が低いことを示している。長時間の酸化反応を行っており、被酸化物量が非常に少なくなっている状態に硝酸を添加するため、表のような結果となっている。

また、硫酸転換塔で消費された硝酸に相当する割合が、No. 1 および No. 2 硝酸転換塔で吸収されていることが認められる。

表VII.11.1 Cl⁻イオンの吸収状況(%)

No	23		27		26		20		25		24	
供給速度(kg/hr)	7.5		7.5		5.5		4.3		3.9		3.7	
処理量(kg)	13.2		7.6		7.3		14.0		20.3		18.0	
	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化
クエンチング塔	98.8	1.2	95.1	3.6	95.1	2.6	98.9	△2.5	94.7	0.1	97.0	2.3
硫酸転換塔	△2.8		△0.3		△0.8		△1.5		△0.6		△0.9	
No.1硝酸転換塔	0.2		△0.7		△0.5		1.2		△0.8		0.4	
No.2硝酸転換塔	1.0		2.3		3.7		3.6		△0.6		0.6	

注) △印は開始Cl⁻イオン量より終了Cl⁻イオン量が減少した事を示している。

表VII.11.2 SO₂ の吸収状況(moleq)

No	23		27		21		26		20		25		24	
供給速度(kg/hr)	7.5		7.5		7.3		5.5		4.3		3.9		3.7	
処理量(kg)	13.2		7.6		14.0		7.3		14.0		20.3		18.0	
	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化
クエンチング塔	82.9 (5.2)	159.0 (10.0)	57.9 (6.1)	110.0 (11.5)	104.5 (6.7)	193.0 (12.3)	365.6 (45.8)	78.6 (9.9)	124.0 (6.9)	172.3 (9.6)	165.4 (8.8)	60.7 (3.2)	415.5 (17.7)	102.8 (4.4)
硫酸転換塔	1325.4 (83.1)		642.2 (67.4)		1015.8 (64.8)		341.7 (42.9)		1344.6 (74.6)		1432.8 (76.4)		1511.1 (64.5)	
No.1硝酸転換塔	12.8 (0.8)		83.2 (8.7)		236.8 (15.1)		9.3 (1.2)		156.9 (8.7)		201.5 (10.7)		308.0 (13.1)	
No.2硝酸転換塔	14.9 (0.9)		59.6 (6.3)		17.9 (1.1)		2.2 (0.3)		5.6 (0.3)		14.7 (0.8)		6.1 (0.3)	
moleq-SO ₂ /kg-PVC	120.8		125.8		112.0		109.2		128.8		92.4		130.2	
m ³ -空気/hr	40		20		50		20		60		40		40	

() 内は全SO₂に対する各吸収塔のSO₂の割合

表VII.11.3 NO_x の吸収状況(%)

No	23		27		21		26		20		24	
消費硝酸量(mol)	1637.8		1074.7		1896.5		887.6		2174.7		2404.4	
	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化	分解	酸化
クエンチング塔	-	52.1 (76.1)	-	51.4 (72.1)	-	75.3 (92.2)	-	65.6 (79.7)	-	69.4 (93.1)	-	53.4 (77.4)
硫酸転換塔	△30.0		△16.2		△18.3		△11.3		△25.4		△28.1	
No.1硝酸転換塔	6.1		16.0		11.2		0		12.3		11.4	
No.2硝酸転換塔	11.5		0		8.6		9.9		12.7		17.2	
合計	69.7		67.4		95.1		75.5		94.4		82.0	

消費硝酸量: SO₂酸化に消費された硝酸および酸消化液に供給された硝酸の合計

() 内: 酸消化液に供給された硝酸量に対する割合

7.5 酸消化処理における有機物の挙動

酸消化処理中、PVCシートの安定剤あるいは可塑剤として含まれているステアリン酸およびフタル酸、又、処理中に生成される低級脂肪酸が、分解ガス中に含まれ吸収塔で捕集されることが基礎試験で確認されていた。

これらの有機物の酸消化処理中における留出挙動を、TOC計を用いて検討した。測定は、吸収液をろ紙によりろ過し、炭化物ミストを除去した調整液を用いた。

図7.9～10はPVCの酸消化処理におけるクエンチング塔吸収液での留出炭素量と、反応時間の関係を示す。

図7.9に示すように、各供給速度および処理量における留出炭素量は、供給試料炭素量に対して1～3%の範囲であった。また、供給速度が大きい程、留出炭素量がわずかながら増加する傾向にあることが認められた。これは、供給速度が大きいと発生ガス量が増加するため、留出しやすい状態になるためと思われる。

硝酸々化における留出炭素量は、図7.10に示すように酸化開始4～6hrの範囲で、留出炭素量の増加は小さくなる傾向にある。又、No.21, 27が示すように、硫酸分解時の供給速度が、大きいロットほど硝酸々化時に炭素留出率が、高いことが認められた。この原因としては、硫酸分解時に充分に炭素化物質まで分解が進行せず、有機質炭素物質の酸化による副生成物の生成増大が生じたものと考えている。

基礎試験において、酸化時間2時間のくりかえし試験で、フタル酸の著しい昇華留出によるデミスター、あるいはクエンチング塔の閉塞を認めている点、又、4～6時間の酸化時間で、留出炭素量の増加率の減少を考慮すると、酸化時間は4時間程度必要であると考えられる。

表VII. 12に示すように、酸消化処理において、昇華留出炭素物質の大部分はクエンチング塔吸収液中に存在することが認められた。

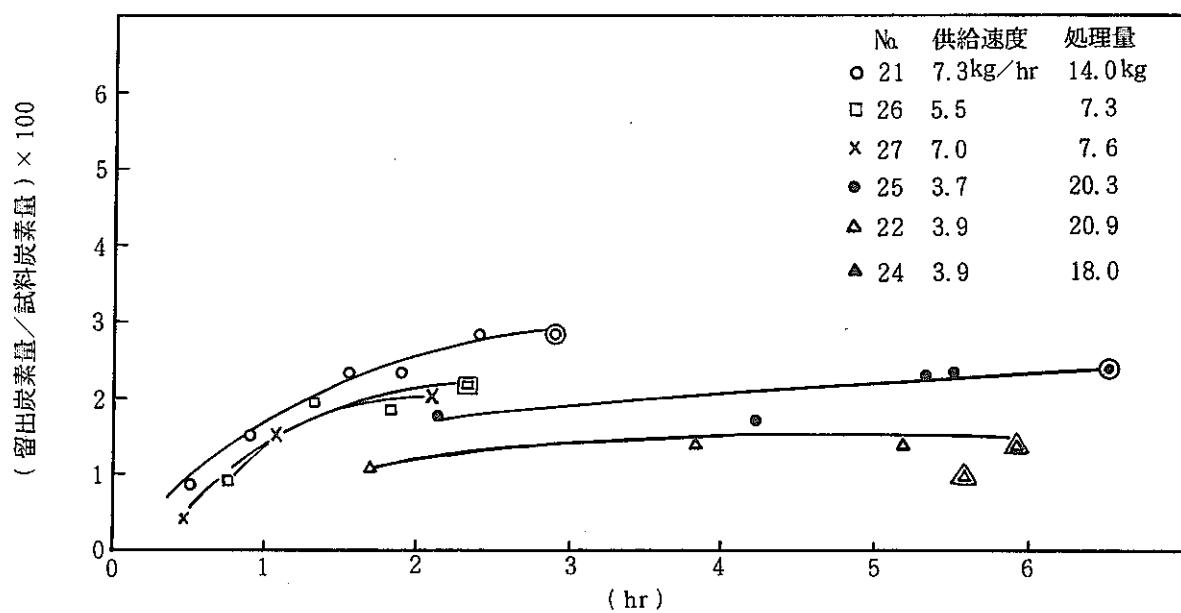


図 7.9 硫酸分解における留出炭素量と反応時間の関係(クエンチング液)
(二重印は分解終了時)

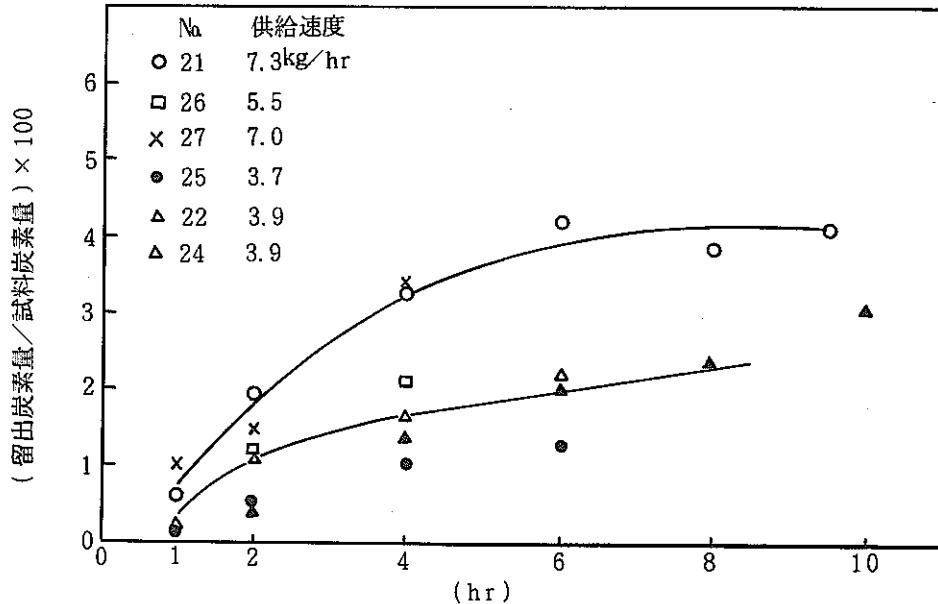


図 7.10 硝酸々化における留出炭素量と反応時間の関係(クエンチング液)

表VII. 12 PVCの酸消化処理における吸収液中の留出炭素量

No.		硫酸 分 解				硝 酸 々 化			
		開始時 (g)	終了時 (g)	増 減 (g)	留出率 (%)	開始時 (g)	終了時 (g)	増 減 (g)	留出率 (%)
20	クエンチング塔	33.6	253.3	219.7	3.5	14.0	342.6	328.6	5.2
	硫酸転換塔	23.1					34.6	11.5	0.2
	No. 1 硝酸転換塔	15.4					31.9	16.5	0.3
	No. 2 硝酸転換塔	7.1					21.0	13.9	0.2
	合 計			219.7	3.5			370.5	5.9
21	クエンチング塔	11.7	175.2	163.5	2.8	17.0	279.2	261.8	4.2
	硫酸転換塔	25.6					49.0	23.4	0.4
	No. 1 硝酸転換塔	18.3					33.6	15.3	0.2
	No. 2 硝酸転換塔	8.7					27.6	18.9	0.3
	合 計			163.5	2.8			319.4	5.1
22	クエンチング塔	12.4	143.1	130.7	1.4	4.5	208.0	203.5	2.2
	硫酸転換塔								
	No. 1 硝酸転換塔								
	No. 2 硝酸転換塔								
	合 計								
23	クエンチング塔	1.6				1.9	101.2	99.3	1.7
	硫酸転換塔	0.6					113.7	113.1	1.9
	No. 1 硝酸転換塔	1.6					51.6	50.5	0.8
	No. 2 硝酸転換塔	0					41.7	41.7	0.7
	合 計							304.6	5.1
24	クエンチング塔	5.9	84.0	78.1	1.0	7.6	152.4	246.8	3.0
	硫酸転換塔	35.2					138.3	103.1	1.3
	No. 1 硝酸転換塔	16.0					59.2	43.2	0.5
	No. 2 硝酸転換塔	2.5					30.4	27.9	0.3
	合 計			78.1	1.0			421.0	5.1
25	クエンチング塔	7.0	229.0	222.0	2.4	10.3	125.0	114.7	1.3
	硫酸転換塔	74.2					121.6	47.4	0.5
	No. 1 硝酸転換塔	34.8					71.1	36.3	0.4
	No. 2 硝酸転換塔	10.1					56.5	46.4	0.5
	合 計			222.0	2.4			244.8	2.7
26	クエンチング塔	13.3	81.6	68.3	2.1	9.7	76.7	67.0	2.1
	硫酸転換塔	65.1					100.2	35.1	1.1
	No. 1 硝酸転換塔	36.7					48.6	11.9	0.4
	No. 2 硝酸転換塔	14.2					17.4	3.2	0.1
	合 計			68.3	2.1			117.2	3.7
27	クエンチング塔	12.3	79.1	66.8	2.0	9.5	123.7	114.2	3.4
	硫酸転換塔	100.2					129.7	29.5	0.9
	No. 1 硝酸転換塔	48.6					61.6	13.0	0.4
	No. 2 硝酸転換塔	17.4					17.5	0.1	0.0
	合 計			66.8	2.0			156.8	4.7

8. PVC の酸消化繰り返し処理

第7章 PVC の酸消化処理の結果を基に、酸消化繰り返し処理を行ない、酸消化処理反応の挙動、酸消化液中の残留有機物の蓄積挙動、分解ガス処理法の確立等を目的として検討した。

表Ⅲ. 1. に PVC の酸消化繰り返し処理条件を示す。

表Ⅲ. 1. PVC 酸消化繰り返し処理条件

	硫酸分解	硝酸々化
処理量	20 kg-PVC/バッチ	
試料供給速度	4 kg-PVC/hr	—
処理時間	5.5 hrs	4.0 hrs
処理温度	230 - 220 °C	250 - 240 °C
酸消化液量	140 kg (80 ℥)	
硝酸添加量	—	1000 moles
酸消化釜負圧	-100 mmag (反応開始初負圧)	
酸化用導入空気量	20 m³ ~ 空気/hr	

硫酸分解反応温度は、供給熱量と反応熱量の間の関係において、平衡が保持出来る反応温度を選定した。

8.1 PVC の硫酸分解

繰り返し硫酸分解反応の結果を表Ⅲ. 2 に示す。

酸消化釜攪拌機回転数は、100 rpm で統一した。試料供給終了時、試料/硫酸の比率は、0.17 - 0.19 の範囲であった。4 kg-PVC/hr の供給速度において、酸消化釜内圧の変化量は、10 - 33 mmag (No 29 を除く) の範囲であり平均内圧変化量は、19 mmag であった。硫酸分解中は、試料供給総量が増加するに従って、漸次負圧度が小さくなる傾向にあった。これは、試料供給総量が増加するに従い、発生ガス量の増大および酸消化液発泡による消化釜空間量の減少が原因していると考えている。試料供給終了後、負圧度は再び大きくなる。No 29 において試料供給終了時に、正加圧になった原因是、酸消化液発泡による分解ガス排出管の一時的閉塞であった。

表Ⅲ. 3 に繰り返し硫酸分解における試料供給終了時の発泡量/実硫酸量と試料/実硫酸量との関係を示す。

表VII.2 硫酸分解反応 (PVC)

No.	時 間 hr min	0 1 2 3 4 10 40 10 6 7							攪 拌	発泡閉塞	硫酸補給	試料／硫酸
		15	41									
28	試料供給量 (kg)	6	12	18	20.4	終			100 rpm	無	試料供給中 34ℓ 61.2kg	試料供給 終了時 0.18
	分解温度 (℃)	232	232	231	230	230						
	負 壓 (-mmAq)	105	90	92	78	82						
	L I (cm)	8.5	8	7	7.5	8						
	電圧(V) × 電流(A)	88×14	108×17	157×26	182×30.5	170×28						
	電 力 (kW·h)	2.13	3.18	7.07	9.61	8.24						
	熱 量 (kcal/H)	1840	2730	6080	8260	7090						
	脱塩素化率 (%)	96.4	100.5		105.4	110.1						
29	時 間 hr min	0 1 2 3 4 5 6 7	10 0.3 23	4 50 30 00	20	終			100 rpm	無	試料供給中 42ℓ 75.6kg	試料供給 終了時 0.19
	試料供給料 (kg)	4	6	12								
	分解温度 (℃)	231	229	230	226		227					
	負 壓 (-mmAq)	110	105	102	98	+60						
	L I (cm)	8	7.5	8	8		9					
	電圧(V) × 電流(A)	88×14	165×27	145×24	165×27	166×27	176×29					
	電 力 (kW·h)	2.13	7.72	6.03		7.74	8.84					
	熱 量 (kcal/H)	1840	6640	5190		6670	7602					
	脱塩素化率 (%)	95.5	106.1		107.4	105.5						
35	時 間 hr min	0 1 2 3 4 5 6 7	49 16 42 18 52 19 51	28 01 00					100 rpm	無	試料供給中 34ℓ 61.2kg	試料供給 終了時 0.19
	試料供給料 (kg)	4	6	8	10	12	14	16				
	分解温度 (℃)	231	230	225	223	226	227	226				
	負 壓 (-mmAq)	109	107	101	100	93	89	88				
	L I (cm)	8	9	8	8	7	7	7				
	電圧(V) × 電流(A)	90×14	180×30	180×30	180×30	180×30	180×30	180×30				
	電 力 (kW·h)	2.18	9.35	9.35	9.35		9.35	9.35				
	熱 量 (kcal/H)	1870	8040	8040	8040		8040	8040				
	脱塩素化率 (%)	73.2	91.4		95.4	98.4						

表VIII. 3. 繰り返し硫酸分解における試料供給終了時の
発泡量／実硫酸量と試料／実硫酸量との関係

No.	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
試料供給量(kg)	20.4	20	20	20	20	20	20	20	20	18
L Iによる(kg) 硫酸量(l)	140 87.5	145 90.6	134 83.8	137 85.6	140 87.5	140 87.5	140 87.5	140 87.5	140 87.5	124 77.5
(1) 実硫酸量(kg) (l)	113 70.6	105 65.6	105 65.6	117.5 73.4	117.5 73.4	117.5 73.4	125 78.1	117.5 73.4	111 69.4	43.9 27.4
発泡量(l)	16.9	25.	18.2	12.2	14.1	14.1	9.4	14.1	18.1	50.1
発泡量 実硫酸量	0.24	0.38	0.28	0.17	0.19	0.19	0.12	0.19	0.26	1.83
試料 実硫酸量	0.18	0.19	0.19	0.17	0.17	0.17	0.16	0.19	0.18	0.41

(1) 反応終了時の硫酸量より試料供給終了時より反応終了時の間に補給した硫酸量を実硫酸量とした。

表に示す No 37 の如く試料／実硫酸比が大きいと発泡量は著しく増大していることが認められた。従って、試料／実硫酸比を異常に大きくすることは、発泡を著しくする結果となるため好ましくないと考える。

表中の発泡量／実硫酸量において No 28～36 では著しい変化が認められることにより、繰り返し硫酸分解反応は、定常反応で繰り返されていると考える。

No 29 で発泡による一時的閉塞を生じたことより、L Iによる硫酸量が 90 l に達する量付近は、発泡閉塞の注意が必要である。

8.2 PVCの硝酸々化

繰り返し硝酸々化反応結果一例を表VIII. 4, 表VIII. 5 に示す。

平均供給硝酸量は 1021 mol/4 hrs で、前半が 598 mol/2 hrs、後半が 423 mol/2 hrs であった。酸化温度は、245～242°C、熱量は 8140 kcal/Hr であった。

繰り返し時の酸化速度を図 8.1 に示す。縦軸は、末炭素酸化率の対数、横軸は時間を示す。図に示すように、繰り返し初期は、酸化速度定数が大きく漸次小さくなることが認められた。酸化速度定数は、繰り返し 2 回以後一定値となることが認められた。その酸化速度定数は、 $k = -0.53$ であった。

なお、末炭素酸化率は、全炭素測定器(TOC メータ)を用いて測定した炭素濃度より算出した。

表VIII. 5 の酸化効率において硝酸酸化効率と炭素酸化効率が、前半と後半の酸化反応で、対称的な大小の関係になっていた。反応前半は、末炭素化物質の酸化反応が進行し、反応後半が、炭素化物質

の酸化が進行するものと考えられる。

図8.2は、繰り返し硝酸々化における残留炭素量を示す。縦軸に酸化4時間での未酸化率とその対数値、横軸にロットNoを示す。繰り返し数バッチまで明かに残留炭素量の蓄積が認められ、以後わずかな蓄積の増加が認められた。残留炭素の蓄積速度kは、繰り返し初期は0.3／バッチ、以後0.03／バッチとなり、蓄積速度に著しい差が認められた。

蓄積量は次式で近似的に求められる。

$$\log \text{未酸化率} = (0.03/2.303) \times (\text{繰り返し処理数} - 2) - 0.85$$

繰り返し処理数とは、初回を0回、2バッチ目を繰り返し1回とする。

表VII. 4 硝酸々化反応

No	試 料	時 間 (hr)								合 計
			0	2	4	6	8	10	12	
28	PVC 20.4 kg	供給硝酸濃度 (%)		63	63					
		供給硝酸量 (ℓ)		46	30					76
		(mol)		639	417					1056
		酸化温度 (℃)	246	238	241					
		電圧(V)×電流 (A)	180×30	180×30.5						
		電 力 (KWH)	9.35	9.51						
		熱 量 (kcal/H)	8040	8180						

No	試 料	時 間 (hr)								合 計
			0	2	4	6	8	10	12	
29	PVC 20 kg	供給硝酸濃度 (%)		63	63					
		供給硝酸量 (ℓ)		43	28					71
		(mol)		598	389					987
		酸化温度 (℃)	246	243	245					
		電圧(V)×電流 (A)	180×30	180×30						
		電 力 (KWH)	9.35	9.35						
		熱 量 (kcal/H)	8040	8040						

No	試 料	時 間 (hr)								合 計
			0	2	4	6	8	10	12	
35	PVC 20 kg	供給硝酸濃度 (%)		61	61					
		供給硝酸量 (ℓ)		42.2	30.3					72.5
		(mol)		564	405					969
		酸化温度 (℃)	246	246	241					
		電圧(V)×電流 (A)	181×30	180×30						
		電 力 (KWH)	9.4	9.35						
		熱 量 (kcal/H)	8080	8040						

表Ⅲ. 5 硝酸々化効率および酸化速度

No.	試料	時 間 (h r)							
			0	2	4	6	8	10	12
28	PVC 20.4 kg	消 化 液 量 (k g)	140	134	129				
		被酸化物濃度($\frac{0-mg}{kg}$)	88900	25150	6120				
		全被酸化物量(0-mg)	1.245×10^7	3.370×10^6	7.90×10^5				
		(%) 未酸化率 (logC/Co)	38.7 (-0.413)	10.5 (-0.980)	2.45 (-1.611)				
		供給酸素量(0-mg)		1.534×10^7	1.001×10^7				
		酸化効率			0.59	0.26			
		残炭素濃度($\frac{C-mg}{kg}$)			19340	5.995×10^5			
		全残炭素量(C-mg)			2.592×10^6	5.995×10^5			
		(%) 未炭素酸化率 (logC/Co)	51.1 (-0.292)	28.4 (-0.547)	6.56 (-1.183)				
		酸化効率				0.53			

No.	試料	時 間 (h r)							
			0	2	4	6	8	10	12
29	PVC 20 kg	消 化 液 量 (k g)	140	132	113				
		被酸化物濃度($\frac{0-mg}{kg}$)	91190	36790	9996				
		全被酸化物量(0-mg)	1.277×10^7	4.856×10^6	1.130×10^6				
		(%) 未酸化率 (logC/Co)	40.5 (-0.393)	15.4 (-0.812)	3.58 (-1.446)				
		供給酸素量(0-mg)		1.435×10^7	9.336×10^6				
		酸化効率			0.55	0.40			
		残炭素濃度($\frac{C-mg}{kg}$)			23530	6910			
		全残炭素量(C-mg)			3.106×10^6	7.811×10^5			
		(%) 未炭素酸化率 (logC/Co)	53.5 (-0.272)	34.7 (-0.460)	8.73 (-1.059)				
		酸化効率				0.66			

No.	試料	時 間 (h r)							
			0	2	4	6	8	10	12
35	PVC 20 kg	消 化 液 量 (k g)	140	129	1				
		被酸化物濃度($\frac{0-mg}{kg}$)	94300	39520	15600				
		全被酸化物量(0-mg)	1.320×10^7	5.098×10^6	1.841×10^6				
		(%) 未酸化率 (logC/Co)	41.9 (-0.378)	16.2 (-0.791)	5.84 (-1.234)				
		供給酸素量(0-mg)	1.354×10^7		9.72×10^6				
		酸化効率		0.60	0.34				
		残炭素濃度($\frac{C-mg}{kg}$)			31290	13000			
		全残炭素量(C-mg)	4.95×10^6	4.036×10^6	1.534×10^6				
		(%) 未炭素酸化率 (logC/Co)	55.3 (-0.257)	45.1 (-0.346)	17.1 (-0.766)				
		酸化効率		0.18	0.69				

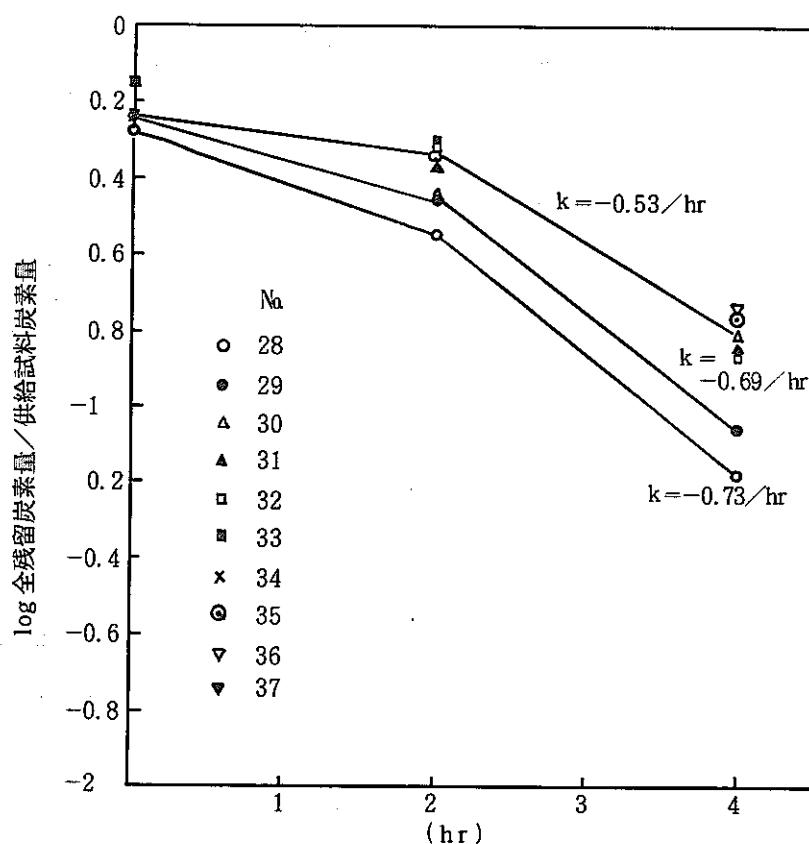
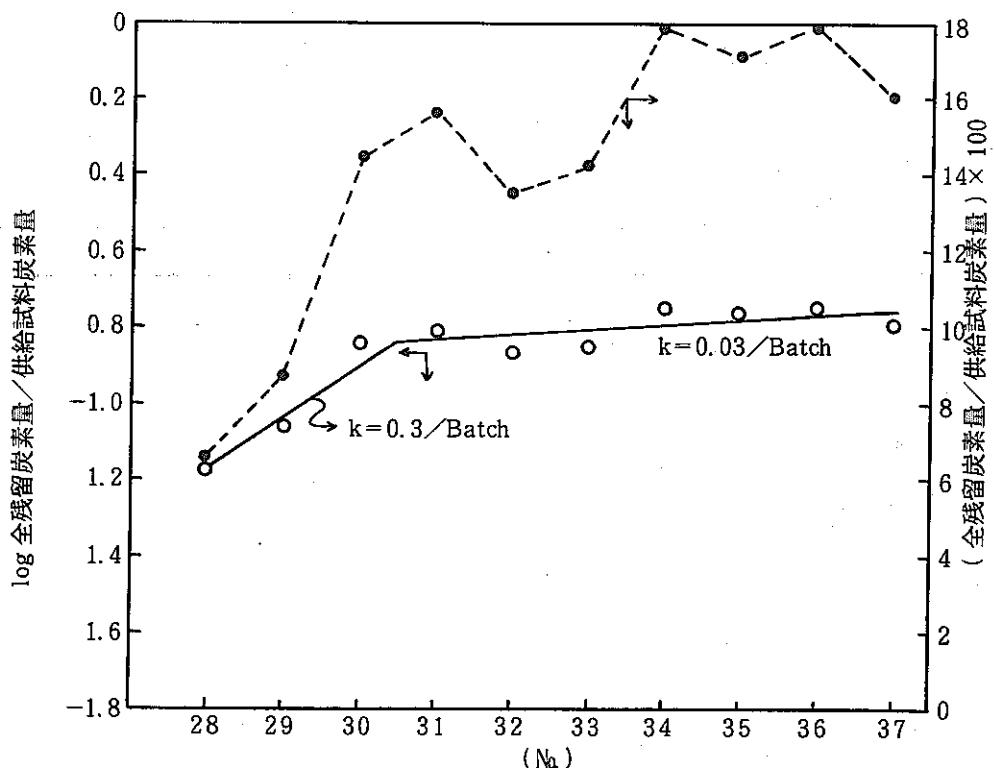


図 8.1 繰り返し硝酸々化における酸化速度 (T O C)

図 8.2 繰り返し硝酸々化における残余炭素量
(酸化時間: 4 hrs)

8.3 酸消化分解ガス処理

8.3.1 酸消化分解ガス組成

繰り返し PVC 酸消化処理における発生分解ガス組成の平均(30, 31 を除く)を表Ⅲ. 6 に示す。

表中の塩酸吸収塔 A は、塩酸吸収塔通過後のガスを示す。塩化水素は、塩酸として除去されている。塩酸吸収塔 B は、塩酸吸収塔 A のガスが酸化用送入空気と混合された直後のガスを示す。硫酸転換塔 A は、硫酸転換塔 2 塔直列の第 1 塔通過後、硫酸転換塔 B は、第 2 塔通過後のガスを示す。硝酸転換塔 No. 1, No. 2 は、各硝酸転換塔通過後のガスを示す。

$\text{ACO}_2/\text{BCO}_2$ は、塩酸吸収塔 A 中の CO_2 / 塩酸吸収塔 B 中の CO_2 を示し、発生ガスの酸化用空気での希釈度を示す。酸化用空気は、硫酸転換塔への酸化用導入空気を示す。

GLC による発生ガスは、ガス分析による CO_2 濃度を指標として塩酸吸収塔 A および B から算出したものと、塩酸吸収塔 A と硫酸転換塔 B から算出したものを示す。

ガス組成については、気相の安全面から特に一酸化炭素およびクラッキングガス(メタン、エタン、エチレン)濃度を留意した。一酸化炭素については、3~11%であり、空気中における爆発範囲(CO : 16~70 VOL %,)以下の濃度である事や、クラッキングガスについても 0.0%以下の濃度であることから、爆発の可能性は少ないと考える。

各ガス組成について、考察すると次のようになる。

O_2 : 酸素濃度は、空気中の酸素濃度と比較して異常に酸素過多になることは認められなかった。

N_2 : 塩酸吸収塔 A における窒素は、酸消化釜リーク空気および計装用空気に由来するものが主である。

NO : 硫酸分解時に発生する一酸化窒素は、酸消化液中に溶解していたものおよび排ガス管系に滞留していたものである。硝酸々化時の発生濃度は、酸化開始後 1 時間がピークになっている。この時点が酸化反応が最も著しいものと考える。塩酸吸収塔 B において濃度が 0.0%以下になっている。これは、二酸化窒素に酸化されたのではなく他の酸化窒素態になったものと考える。

CO : 発生濃度は、硫酸分解において 3~4%の範囲で一定となっている。硝酸々化時では一酸化窒素同様酸化開始後 1 時間がピークになり漸次減少している。

N_2O : 硝酸々化時、約 3%が発生ガス中に常時含まれている。酸化二窒素は、プロワオフガスとして排気される。

C_1 : ガス構造は不明であるが、低濃度であるため、危険は少ないと考えている。

SO_2 : 硫酸分解時、発生ガス中の約 50%が亜硫酸ガスで占められる。硝酸々化開始一時間まで亜硫酸ガスの発生が認められた。亜硫酸ガスの酸化は、硫酸転換溶 A までに、完結されることが認められた。

表VIII. 6 PVC. 酸消化分解ガス組成(平均)

反応	時間 (hr)	ガス組成 (V/V %)									合計	$\frac{ACO_2}{BCO_2}$	酸化用 空気 (m³/hr)	GLCによ る発生ガス (m³/hr)
		O₂	N₂	NO	CO	N₂O	C₁	SO₂	CO₂					
塩酸吸収塔A	0.0	14.21	74.93	0.0	0.92	2.02	1.81	0.0	7.5	0.0	101.44	9.74		
	1.0	3.73	25.39	0.0	4.34	3.39	0.40	48.34	16.51	0.0	102.10	4.11	20.4	
	2.0	3.05	20.15	0.1	3.38	1.10	0.17	55.86	15.90	0.0	99.71	3.72	20.7	
	3.0	1.93	21.49	0.15	4.68	0.34	0.38	49.81	14.59	0.0	93.37	3.65	20.1	
	4.0	3.35	21.85	0.0	3.99	0.21	0.19	52.79	14.90	0.0	97.18	3.56	20.0	
	5.0	6.56	11.08	0.63	4.53	0.18	0.17	48.93	25.70	0.0	97.78	9.45	20.4	
	0.0	5.79	43.21	6.67	0.86	4.91	3.45	19.70	21.00	0.0	105.59	24.12		
	1.0	0.17	10.83	25.25	11.01	1.40	0.88	13.90	43.34	0.0	106.78	2.27	20.5	
	2.0	0.25	11.43	12.17	7.83	3.80	2.01	0.0	64.44	0.0	101.93	10.89	20.2	
	3.0	0.23	12.23	15.03	4.25	2.61	0.86	0.0	61.10	0.0	96.31	11.93	20.4	
塩酸吸収塔B	4.0	0.36	14.53	16.39	3.20	3.00	0.55	0.0	54.68	0.0	92.71	12.87	20.3	
	0.0	19.94	78.14	0.0	0.06	0.08	0.15	0.0	0.77	0.0	99.14			
	1.0	13.04	64.52	0.0	0.76	0.22	0.08	25.0	4.02	0.0	107.64			
	2.0	13.02	62.17	0.0	0.96	0.24	1.25	27.00	4.27	0.0	108.91			
	3.0	13.83	58.89	0.0	0.88	0.09	0.10	23.95	4.00	0.0	101.74			
	4.0	13.90	56.62	0.0	0.87	0.12	0.10	26.95	4.18	0.0	102.74			
	5.0	18.04	70.68	0.0	0.29	0.09	0.12	17.68	2.72	0.0	109.62			
	0.0	20.77	81.07	0.0	0.28	0.17	0.14	4.17	0.87	0.0	107.47			
	1.0	6.42	62.83	0.05	4.05	0.67	0.40	0.0	19.06	0.0	93.48			
	2.0	18.03	75.15	0.0	0.48	0.21	0.27	0.0	5.92	0.0	100.14			
硫酸転換塔A	3.0	17.28	71.92	0.0	0.40	0.22	0.18	0.0	5.12	0.0	95.12			
	4.0	17.45	72.78	0.0	0.21	0.78	0.12	0.0	4.25	0.0	95.59			
	0.0	20.70	78.95	0.0	0.06	0.13	0.13	0.0	0.35	0.0	100.32			
	1.0	13.85	74.45	0.0	0.75	0.18	0.10	0.0	7.60	0.0	96.93			
	2.0	11.85	74.45	0.0	0.20	0.07	0.06	0.0	4.60	0.0	91.23			
	3.0	12.70	78.05	0.0	0.76	0.08	0.08	0.0	14.10	0.0	101.77			
	4.0	14.45	78.50	0.0	0.95	0.08	0.06	0.0	3.90	0.0	93.94			
	5.0	17.70	83.60	0.0	0.60	0.06	0.09	0.0	2.00	0.0	99.05			
	0.0	21.25	76.75	0.0	0.0	0.18	0.13	0.0	0.60	0.0	103.91			
	1.0	12.30	74.95	0.0	0.70	0.38	0.25	0.0	11.10	0.0	97.68			
硫酸転換塔B	2.0	17.80	74.40	0.0	0.39	0.30	0.20	0.0	7.30	0.0	100.39			
	3.0	18.75	76.55	0.0	0.13	0.21	0.20	0.0	6.85	0.0	102.69			
	4.0	18.90	78.20	0.0	0.35	0.13	0.15	0.0	4.50	0.0	102.23			
	0.0	20.46	78.00	0.0	0.50	0.20	0.20	0.0	0.85	0.0	99.81			
	1.0	13.07	73.90	0.0	1.21	0.15	0.32	0.0	3.83	0.0	92.48		6.16	
	2.0	12.65	66.00	0.0	0.64	0.11	0.13	0.0	5.7	0.0	84.23		8.93	
	3.0	13.00	74.00	0.0	0.93	0.18	0.13	0.0	3.81	0.0	94.05		13.30	
	4.0	12.91	74.54	0.0	0.85	0.11	0.28	0.0	4.94	0.0	93.62		9.92	
	5.0	15.95	76.65	0.0	0.43	0.19	0.11	0.0	3.28	0.0	95.61		2.98	
	0.0	20.03	78.08	0.0	0.06	0.28	0.14	0.0	0.83	0.0	99.42			
硝酸転換塔地1	1.0	12.03	71.19	0.0	2.99	0.41	0.32	0.0	12.33	0.0	99.27		8.15	
	2.0	17.31	72.46	0.0	0.86	0.33	0.17	0.0	4.94	0.0	96.07		1.68	
	3.0	18.11	74.24	0.0	0.35	0.20	0.14	0.0	4.39	0.0	97.43		1.58	
	4.0	19.95	73.98	0.0	0.22	0.13	0.10	0.0	3.80	0.0	96.18		1.52	
	0.0	20.03	76.63	0.0	0.05	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	96.71			
	1.0	14.32	78.85	0.0	1.05	0.15	0.0	0.0	0.0	0.0	94.37			
	2.0	10.50	76.78	0.0	0.76	0.08	0.0	0.0	0.0	0.0	88.12			
	3.0	9.55	80.73	0.0	1.15	0.08	0.0	0.0	0.0	0.0	91.51			
	4.0	9.93	69.65	0.0	2.08	0.07	0.0	0.0	0.0	0.0	81.73			
	5.0	14.60	70.27	0.0	0.19	0.07	0.0	0.0	0.0	0.0	85.13			
硝酸転換塔地2	0.0	18.92	74.22	0.0	0.08	0.30	0.0	0.0	0.0	0.0	93.52			
	1.0	3.26	70.66	0.0	2.44	0.24	0.0	0.0	0.0	0.0	86.60			
	2.0	14.10	70.90	0.0	1.08	0.40	0.0	0.0	0.0	0.0	86.48			
	3.0	17.02	69.26	0.0	0.13	0.20	0.0	0.0	0.0	0.0	86.61			
	4.0	18.95	76.80	0.0	0.18	0.09	0.0	0.0	0.0	0.0	96.06			
	0.0	21.00	80.10	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	101.30			
	1.0	14.95	80.90	0.0	0.50	0.0	0.1	0.0	2.0	0.0	98.45			
	2.0	10.30	72.75	0.0	0.50	0.0	0.1	0.0	4.05	0.0	87.70			
	3.0	7.15	67.35	0.0	0.90	0.0	0.1	0.0	5.35	0.0	80.86			
	4.0	10.85	68.80	0.0	0.80	0.0	0.0	0.0	4.95	0.0	85.40			
硝酸転換塔地2	5.0	11.00	58.00	0.0	0.20	0.0	0.0	0.0	4.30	0.0	73.50			
	0.0	16.40	63.40	0.0	0.0	0.0	0.20	0.0	1.15	0.0	81.15			
	1.0	14.90	71.70	0.0	1.60	0.0	0.35	0.0	8.15	0.0	96.70			
	2.0	19.35	73.15	0.0	0.80	0.0	0.0	0.0	5.85	0.0	99.40			
	3.0	20.25	78.30	0.0	0.25	0.0	0.2	0.0	4.35	0.0	108.35			
硝酸転換塔地2	4.0	20.20	78.00	0.0	0.10	0.0	0.0	0.0	1.70	0.0	100.1			

8.3.2 分解ガス吸収

一連の繰り返し処理における酸消化発生分解ガス吸収物質収支の平均を表Ⅷ. 7に示す。

Cl^- イオンは、硫酸分解時 99.3 % の脱塩素化率を得た。硝酸々化時、残りの Cl^- イオンはクエンチング塔では捕集されずに硝酸転換塔で捕集させることが認められた。

発生亜硫酸ガスは、84 % が硫酸転換塔で捕集される事が認められた。硫酸分解時、クエンチング塔の硫酸分は、亜硫酸ガスと硫酸ミストの混合体になっている。クエンチング吸収液にヘリウムガスを室温で吹き込み、亜硫酸ガスの追い出しを計り、亜硫酸ガスと硫酸ミストの混合比を測定した結果、硫酸ミスト／亜硫酸ガス = 35 / 65 であった。

窒素酸化物は、硫酸分解時、硫酸転換塔から、又、硝酸々化時、酸消化釜より発生する。硫酸転換塔および酸消化釜から発生する窒素酸化物は硝酸転換塔およびクエンチング塔で定量的に捕集されていた。クエンチング塔捕集硝酸は、酸消化釜より蒸発した硝酸が急冷され凝縮するものである。

8.3.3 分解ガス吸収速度

分解ガス処理の最適条件を把握することを目的に、亜硫酸ガスおよび窒素酸化物の各吸収塔における酸化吸収速度を測定、検討した。

亜硫酸ガスは、空気および硝酸々化吸収速度、窒素酸化物は、空気および過酸化水素酸化吸収速度を対象とした。表Ⅸ. 8.1～3 に分解ガス吸収収支を示す。

(1) 亜硫酸ガス酸化吸収速度

硫酸転換塔における亜硫酸ガス酸化吸収条件は、PVC の硫酸分解速度 4 kg/hr の場合、酸化用導入空気量 $20 \text{ m}^3/\text{hr}$ 、吸収塔循環液量 $900 \text{ l}/\text{hr}$ 、熱交換器冷却水量 $2000 \text{ l}/\text{hr}$ とした。

亜硫酸ガス酸化吸収に影響をおよぼす因子として吸収液中の硝酸初濃度について検討した。硝酸初濃度は 34 %, 21 %, 13 % の 3 点で比較検討した。

表Ⅸ. 9 に硫酸転換塔における亜硫酸ガスの空気および硝酸による酸化吸収速度を示す。

空気酸化効率は、硝酸初濃度 34, 21, 13 の各 %において 21 % が最も高かった。硝酸初濃度が 13 % では、亜硫酸ガスの硫酸への酸化は進行しにくいことが認められた。生成硫酸の空気および硝酸による酸化割合は、21, 13 の各 % の結果より

空気／硝酸 = 80 / 20 になる。

空気酸化率が高い酸化吸収条件を適用することは、発生する窒素酸化物の酸化吸収の負担が硝酸転換塔において小さくなる。

表Ⅸ. 9 の結果を図 8.3.1-3 に示す。

以上の事から亜硫酸ガスの酸化吸収は硝酸初濃度が大きく影響をおよぼす事が判った。

表題. 7 № 28 - 36 分解ガス吸収物資収支 (平均値)

No.		硫酸分解				硝酸々化			
		開始	終了	増減	捕集率	開始	終了	増減	捕集率
クエンチング塔	吸収液量(ℓ)	40	73.6	33.6	%	29.9	105.9	76	%
	比重(ρ)	1.123	1.195			1.035	1.230		
	Cl^- (mol)	3.24	217.4	214.16	10.5 (99.3)	7.61	7.55	$\triangle 0.06$	$\triangle 0.03$ ($\triangle 0.03$)
	H_2SO_4 (moleq)	11.4	170.8	159.4	7.2	30.4	146.7	116.3	5.3
	HNO_3 (mol)	16.7	32.7	16		10.3	652.3	642.0	62.3
硫酸転換塔	吸収液量(ℓ)	108				116			
	比重(ρ)	1.280				1.470			
	Cl^- (mol)	0.66	0.29	$\triangle 0.37$	$\triangle 0.18$ ($\triangle 0.17$)	0.29	0.27	$\triangle 0.03$	$\triangle 0.01$ ($\triangle 0.01$)
	H_2SO_4 (moleq)	270.0	2132.2	1862.2	84.2	2132.2	2127.6	$\triangle 4.6$	0.0
	HNO_3 (mol)	416.1	63.8	$\triangle 352.3$		63.8	34.2	$\triangle 29.6$	$\triangle 2.9$
No. 1 硝酸転換塔	吸収液量(ℓ)	92.9				111.2			
	比重(ρ)	1.180				1.278			
	Cl^- (mol)	1.25	0.47	$\triangle 0.78$	$\triangle 0.38$ ($\triangle 0.36$)	0.47	1.25	0.78	0.38 (0.36)
	H_2SO_4 (moleq)	22.7	131.9	109.2	4.9	131.9	87.8	$\triangle 44.1$	$\triangle 2.0$
	HNO_3 (mol)	537.5	734.5	197.0	55.9	734.5	1022.9	288.4	28.0
No. 2 硝酸転換塔	吸収液量(ℓ)	70				114.2			
	比重(ρ)	1.064				1.183			
	Cl^- (mol)	0.78	367.1	0.48	0.24 (0.22)	1.26	2.06	0.8	0.39 (0.37)
	H_2SO_4 (moleq)	3.5	6.1	2.5	0.1	6.1	15.6	9.5	0.4
	HNO_3 (mol)	155.7	367.1	211.4	60.0	367.1	471.1	104.0	10.1
オフガス	Cl^- (mol)			0.67	0.33 (0.31)				
	H_2SO_4 (moleq)			—				—	
	HNO_3 (mol)			—				25.8	2.5

 Cl^- () 内は補正值

- 平均 PVC 处理量 20.0 kg。
- 酸消化釜硝酸供給量 1,030 mol。
- 硫酸分解終了の各酸量は、硝酸開始時の各酸量を用いた。
- 硫酸分解 HNO_3 捕集率は、硫酸転換塔 HNO_3 消費量を基準とした。
- 硝酸々化 HNO_3 捕集率は 1,030 mol を基準とした。
- 全硫酸捕集量は 2,210.5 moleg / 20.0 kg。全硫酸捕集量を基準に捕集率を求めた。

表 VIII. 8.1 分解ガス吸収々々

35		硫酸 分解						酸化					
		0	1	2	3	4	5	6	0	1	2	3	4
	吸收液量 (L)	40						75	30	47	68	86	105
	比重 (ρ)	1.025						1.223	1.025	1.115	1.175	1.209	1.223
	H_2SO_4 (moleq)	13.4						163.3	23.7	72.6	94.5	126.2	156.6
	HNO_3 (mol)	14.8						0	4.03	89.0	271.4	436.1	611.3
	C L (mol)	4.38						203.88	3.07	6.03	6.52	6.21	5.88
	吸收液循環量 (L/hr)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
	吸收液塔 頂温度 (°C)	(11.5)	19	20	30	33.5	31.5	24.5	(15)	46.5	39.5	38.8	38.5
	" タンク温度 (°C)	11	20	45	53	52	50	32	14	71	55	55	55
	冷却水循環量 (L/hr)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
	入口温度 (°C)	11	19	23	26	27	25	22	15	22	26	27	27
	出口温 (°C)	11	19	24	28	31	29	23	16	32	32	32	32
	吸收液量 (L)	110	114	118	117	118	119	119	116	120	120	120	120
	比重 (ρ)	1.322	1.326	1.385	1.417	1.417	1.499	1.498	1.498	1.508	1.510	1.504	1.509
	H_2SO_4 (moleq)	451.4	499.0	1021.1	1458.5	1884.7	2200.5	2434.9	2306.7	2398.9	2331.8	2304.4	2376.9
	HNO_3 (mol)	703.7	819.4	606.8	352.2	114.5	72.5	29.4	12.4	0	0	0	0
	C L (mol)	0.45	0.33	0.18	0.25	0.30	0.28	0.40	0.29	0.34	0.22	0.29	0.27
	吸收液循環量 (L/hr)	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
	吸收液塔 頂温度 (°C)	(11.5)	41	45.5	46	47	47	31	(16)	(27)	(27.5)	(28)	(29)
	" タンク温度 (°C)	10.8	42.5	47.3	48	49	52	31.5	15	26	26.2	26.7	27.2
	冷却水循環量 (L/hr)	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	入口温度 (°C)	11	19	23	26	27	25	22	15	22	26	27	27
	出口温度 (°C)	11	22	26	28	28	27	22	15	22	26	27	27
	験化用空気量	20.3	20.2	20.2	20.3	20.5	20.4		20.3	20.3	20.2	20.3	
	吸收液量 (L)	96	98	105	111	116	117	117	118	119	120	120	120
	" 比重 (ρ)	1.129	1.138	1.178	1.220	1.253	1.273	1.274	1.280	1.288	1.297	1.299	1.293
	H_2SO_4 (moleq)	10.9	20.4	30.9	24.0	48.5	36.5	25.3	10.4	11.6	15.7	12.7	13.4
	HNO_3 (mol)	365.9	385.4	536.5	703.0	962.7	978.2	996.0	1068.0	1090.0	1123.1	1135.1	1152.5
	C L (mol)	0.20	0.64	0.83	0.89	0.88	0.36	0.88	0.35	0.89	0.60	0.57	0.97
	吸收液循環量 (L/hr)	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
	吸收液塔 頂温度 (°C)	(11.0)	21	29	32	32.2	28	23	(16.5)	(20.6)	(25)	(25)	(26)
	" タンク温度 (°C)	10.8	20.2	29.8	33	33.5	29	23	16	19.5	24.2	25.2	25.8
	冷却水循環量 (L/hr)	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	入口温度 (°C)	11	19	23	26	27	25	22	15	22	26	27	27
	出口温度 (°C)	11	19	23	26	28	26	23	15	22	26	27	27
	吸收液量 (L)	66	69	73	77	81	85	86	86	93	99	104	111
	" 比重 (ρ)	1.005	1.013	1.029	1.046	1.062	1.077	1.082	1.074	1.100	1.109	1.117	1.117
	H_2SO_4 (moleq)	0.6	1.2	1.5	1.6	3.7	8.2	5.6	7.6	9.1	13.0	11.0	12.6
	HNO_3 (mol)	15.7	26.2	54.9	92.2	141.4	182.4	206.9	218.7	249.0	278.4	305.4	330.5
	C L (mol)	0.13	0.11	0.20	0.31	0.64	0.95	0.97	1.05	1.22	1.66	2.04	2.73
	吸收液循環量 (L/hr)	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
	吸收液塔 頂温度 (°C)	10.5	19	24.6	28	30	28	22	16	21.4	27.3	28	28
	" タンク温度 (°C)	10.5	17.2	21	24.2	31.3	29.2	24	16.1	22	27.3	28.1	28.3
	冷却水循環量 (L/hr)	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	入口温度 (°C)	11	19	23	26	27	25	22	15	22	26	27	27
	出口温度 (°C)	12	19	24	26	28	26	23	16	22	26	27	27
	供給 H_2O_2 (mol)	6.4	37.3	78.5	119.6	160.8	202.0	212.3	9.4	80.9	152.5	224.0	295.6
	残存 H_2O_2 (mol)		33.0	45.9	51.3	44.7	38.6	24.7		55.1	100.9	124.4	170.5

() は温度計の誤差と考え、タンク温度と同一と考えるのが適当であろう。

表VIII. 8.2. 分解ガス吸収々支

36		硫酸 分 解							硝 酸 各 化							
		時 間 (hr)	0	1	2	3	4	5	6	増 減 (%)	0	1	2	3	4	増 減 (%)
ク エ ン チ ン グ 塔	吸収液量 (L)	39							72		29	44	63	85	106	
	比 重 (ρ)	1.023							1.092		1.039	1.100	1.178	1.220	1.249	
	H ₂ SO ₄ (moleq)	11.2							125.4	114.2	33.5	85.3	117.2	150.0	187.8	154.3
	HNO ₃ (mol)	28.0							39.1	9.1	0	43.3	111.7	420.6	603.9	59.4 ^{b)}
	Cl ⁻ (mol)	0.64							193.02	197.38	94.1	17.03	22.21	21.65	22.82	18.21
	吸収液循環量 (L/hr)	500	500	500	500	500	500	500	500		500	500	500	500	500	
	吸収液塔頂温度 (°C)	(8)	13.6	23	33.2	46.3	37	28.5			(8.5)	—	—	29	27.3	
	" タンク温度 (°C)	7	15	37	53	5.7	46	35			8	41	56	56	46	
	冷却水循環量 (L/hr)	300	300	300	300	300	300	300			300	300	300	300	300	
	" 入口温度 (°C)	8	12	18	20	23	24	21			8	14	16	18	18	
	" 出口温度 (°C)	8	15	18	30	28	24	21			8	16	16	21	20	
硫 酸 転 換 塔	吸収液量 (L)	121	122	129	136	141	143	142			122	126	126	128	128	
	比 重 (ρ)	1.189	1.195	1.258	1.322	1.369	1.404	1.417			1.421	1.428	1.426	1.425	1.422	
	H ₂ SO ₄ (moleq)	278.7	291.8	690.6	1163.7	1614.8	1971.9	2141.9	1863.2		1803.5	1755.0	1735.7	1752.0	1764.6	△38.9
	HNO ₃ (mol)	485.4	474.9	427.5	346.0	262.0	146.3	59.5	△425.9		135.8	214.8	189.9	205.5	191.5	55.7 5.6 ^{b)}
	Cl ⁻ (mol)	0.31	0.28	0.31	0.31	0.29	0.27	0.29	△0.02	△0.0	0.18	0.27	0.20	0.24	0.27	0.09 0.04
	吸収液循環量 (L/hr)	900	900	900	900	900	900	900			900	900	900	900	900	
	吸収液塔頂温度 (°C)	(9.2)(32.2)	46	49.5	49.2	39.5	31.5				(9.5)	28	21	20	20	
	" タンク温度 (°C)	8.2	32.1	48	53	53.6	4.2	32.7			9	28.5	21.8	18.7	18.0	
	冷却水循環量 (L/hr)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000			2000	2000	2000	2000	2000	
	" 入口温度 (°C)	8	12	18	20	23	24	21			8	14	16	18	18	
	" 出口温度 (°C)	8	15	22	24	26	25	22			8	14	16	18	18	
Na 1 硝 酸 転 換 塔	吸収液量 (L)	90	90	91	93	97	99	102			100	98	98	99	104	
	比 重 (ρ)	1.025	1.012	1.025	1.048	1.075	1.088	1.114			1.129	1.143	1.151	1.158	1.171	
	H ₂ SO ₄ (moleq)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.7	8.9	10.5	2.5		57.6	60.5	60.7	60.1	64.2	6.6
	HNO ₃ (mol)	70.2	41.7	73.2	134.0	212.7	298.5	344.3	274.1	64.4 ^{b)}	330.4	358.2	391.4	412.8	433.4	103.4 10.2 ^{b)}
	Cl ⁻ (mol)	0.20	0.22	0.22	0.45	0.73	0.84	0.99	0.79	0.39	0.85	1.31	3.11	4.03	5.35	4.5 2.2
	吸収液循環量 (L/hr)	900	900	900	900	900	900	900			900	900	900	900	900	
	吸収液塔頂温度 (°C)	(8.3) (19.5)	23.3	26.0	24.7	21.8					8 (16.2)	17.4 (17.8)	17.7			
	" タンク温度 (°C)	7.8	12.2	19.2	23.5	26.8	25.3	22.3			8	15.9	17.5	17.5	18.0	
	冷却水循環量 (L/hr)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000			2000	2000	2000	2000	2000	
	" 入口温度 (°C)	8	12	18	20	23	24	21			8	14	16	18	18	
	" 出口温度 (°C)	8	12	18	20	23	24	22			8	14	17	18	18	
Na 2 硝 酸 転 換 塔	吸収液量 (L)	68	71	75	79	83	85	88			89	90	95	96	102	
	比 重 (ρ)	1.000	1.002	1.015	1.027	1.034	1.044	1.051			1.050	1.060	1.065	1.068	1.073	
	H ₂ SO ₄ (moleq)	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.2		2.5	2.8	21	3.4	3.8	1.3
	HNO ₃ (mol)	10.5	9.9	20.1	40.4	64.3	86.6	89.7	79.2	18.6 ^{b)}	106.3	118.0	135.7	141.5	158.4	52.1 5.1 ^{b)}
	Cl ⁻ (mol)	0.15	0.19	0.17	0.18	0.27	0.27	0.26	0.11	0.05	0.11	0.28	0.39	0.42	0.52	0.41 0.2
	吸収液循環量 (L/hr)	900	900	900	900	900	900	900			900	900	900	900	900	
	吸収液塔頂温度 (°C)	—	—	—	—	—	—	—			—	—	—	—	—	
	" タンク温度 (°C)	7	11.2	17.3	21	24	24	21			8.5	15.8	18.0	18.2	17.0	
	冷却水循環量 (L/hr)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000			2000	2000	2000	2000	2000	
	" 入口温度 (°C)	8	12	18	20	23	24	21			8	14	16	18	18	
	" 出口温度 (°C)	8	12	18	20	23	24	21			09	14	17	18	18	
	供給 H ₂ O ₂ (mol)	47.0	89.7	132.3	174.9	210.3	210.3				140.0	183.3	220.3	263.6		
	残存 H ₂ O ₂ (mol)	4.4	40.5	72.4	93.5	106.4	109.5	99.3			87.9	112.2	136.3	158.6	181.5	

1) 硫酸転換塔消費硝酸量を基準に硝酸吸収塔硝酸捕獲量の %

2) 酸消化釜供給硝酸を基準に各吸収塔硝酸捕獲量の %

表III. 8.2. 分解ガス吸収々支

37		硫酸分解							硝酸各化								
		時間 (hr)	0	1	2	3	4	5.5	6.17	増減 (%)	0	1	2	3	4	増減 (%)	
ク エ ン チ ン グ 塔	吸収液量 (L)	40							82		37	53	75	92	111		
	比重 (ρ)	1.021							1.078		1.074	34	1.186	1.214	1.225		
	H ₂ SO ₄ (moleq)	19.2							162.0	142.8	29.6	72.2	100.1	129.2	159.1	131.5	
	HNO ₃ (mol)	16.5							23.3	6.8	63.9	154.5	337.6	502.6	651.7	587.8 62.9	
	Cl ⁻ (mol)	0.88							180.69	179.81	97.7	1.46	2.29	4.35	1.97	1.66	
	吸収液循環量 (L/hr)	500	500	500	500	500	500	500	500		500	500	500	500	500		
	吸収液塔頂温度 (℃)	(7.2)	(12)	23.8	33.4	35.5	32.2	26			(14.2)	48	52	45.2	50.7		
	" タンク温度 (℃)	7	11	25	30	35	32	26			10	65	67	6.4	61		
	冷却水循環量 (L/hr)	300	300	300	300	300	300	300			300	300	300	300	300		
	" 入口温度 (℃)	7	10	17	22	24	23	21			7	12	16	17	17		
硫 酸 転 換 塔	" 出口温度 (℃)	7	10	21	31	32	30	26			7	14	18	18	18		
	吸収液量 (L)	106	110	112	112	111	110	110			111	111	112	113	115		
	比重 (ρ)	1.102	1.120	1.133	1.135	1.133	1.131	1.135			1.139	1.159	1.168	1.174	1.179		
	H ₂ SO ₄ (moleq)	106.7	199.1	280.7	255.7	283.2	265.3	271.5		164.8	292.6	283.6	295.4	291.4	301.2	8.6	
	HNO ₃ (mol)	248.8	227.2	232.5	261.9	220.0	219.0	216.3		△32.5	154.2	302.9	342.2	358.4	392.2	238.0 25.4	
	Cl ⁻ (mol)	0.20	0.22	0.42	0.67	0.77	0.89	0.81		0.61	0.3	0.81	0.95	1.42	1.68	2.12	
	吸収液循環量 (L/hr)	900	900	900	900	900	900	900			900	900	900	900	900		
	吸収液塔頂温度 (℃)	(8)	(21)	(17)	(21)	(23)	(22)	(20.6)			(7.8)	17	17.6	(18.5)	(19.0)		
	" タンク温度 (℃)	7	9	16	19.6	21.5	20.7	19.5			7	17	16.8	17.5	17.8		
	冷却水循環量 (L/hr)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000			2000	2000	2000	2000	2000		
硝 酸 転 換 塔	" 入口温度 (℃)	7	10	17	22	24	23	21			7	12	16	17	17		
	" 出口温度 (℃)	7	10	22	27	27	25	21			7	14	16	17	17		
	吸収液量 (L)	91	91	94	101	104	106	107			107	105	106	106	107		
	比重 (ρ)	1.159	1.159	1.242	1.333	1.395	1.432	1.438			1.435	1.428	1.432	1.431	1.428		
	H ₂ SO ₄ (moleq)	51.7	49.6	429.2	975.0	1351.2	1642.0	1704.9		1653.2	1746.9	1717.6	1738.2	1706.1	1694.0	△52.9	
	HNO ₃ (mol)	402.3	404.4	327.9	210.9	133.8	54.7	34.0		△368.3	53.7	25.0	18.7	48.8	54.7	1.0 0.1	
	Cl ⁻ (mol)	5.37	5.43	3.94	0.41	2.23	0.16	0.21		△5.16	△2.8	0.22	0.12	0.19	0.13	0.14	
	吸収液循環量 (L/hr)	900	900	900	900	900	900	900			900	900	900	900	900		
	吸収液塔頂温度 (℃)	(7)	(20.5)	40.5	46.8	44.0	37.0	28.2			(7.2)	(13.3)	(16.4)	(17.3)	(17.7)		
	" タンク温度 (℃)	5.9	9	47.2	54.9	50.9	43.5	29.4			6.9	13.2	15.8	17.0	17.4		
Na 2 硝 酸 転 換 塔	冷却水循環量 (L/hr)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000			2000	2000	2000	2000	2000		
	" 入口温度 (℃)	7	10	17	22	24	23	21			7	12	16	17	17		
	" 出口温度 (℃)	7	10	22	27	27	25	21			7	12	16	17	17		
	吸収液量 (L)	69	69	73	75	81	83	85			85	85	87	89	92		
	比重 (S)	1.068	1.072	1.082	1.098	1.137	1.160	1.165			1.161	1.160	1.163	1.164	1.169		
	H ₂ SO ₄ (moleq)	1.7	20	1.7	20	3.5	8.1	7.1		5.4	6.3	6.6	6.9	7.6	7.0	0.7	
	HNO ₃ (mol)	109.0	105.7	143.9	205.3	333.6	3.23	420.7		311.7	77.8	427.9	427.4	439.7	446.9	469.9	42.0 4.5
	Cl ⁻ (mol)	0.48	0.36	1.60	4.34	3.51	3.27	2.98		2.3	1.3	3.26	22.9	1.87	1.83	1.61	
	吸収液循環量 (L/hr)	900	900	900	900	900	900	900			900	900	900	900	900		
	吸収液塔頂温度 (℃)	-	-	-	-	-	-	-			-	-	-	-	-		
Na 2 硝 酸 転 換 塔	" タンク温度 (℃)	5.5	9	18.9	33.2	33.2	27.7	21.0			6.9	13.8	16.5	17.2	17.7		
	冷却水循環量 (L/hr)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000			2000	2000	2000	2000	2000		
	" 入口温度 (℃)	7	10	17	22	24	23	21			7	12	16	17	17		
	" 出口温度 (℃)	7	10.5	18	24	24	24	22			7	14	17	18	18		
	供給 H ₂ O ₂ (mol)	146.1	179.4	212.9	246.3	296.4	318.8				35.3	65.3	95.5	125.6			
	残存 H ₂ O ₂ (mol)	112.9	131.3	119.6	64.0	0.5	3.5	28			5.2	22.1	29.3	74.9	45.5		

表VII.9 硫酸転換塔における亜硫酸ガスの空気および硝酸による酸化吸収速度

No	硝酸初濃度 (W+%)	時間 (hr)	消費硝酸量 (mol)	生成硫酸量 (mol)	硝酸による硫酸生成量 (mol)	空気による硫酸生成量 (mol)	消費酸素量 (mol)	消費空気量 (m³)	総送入空気量 (m³)	空気効率 (%)	空気—硝酸
35	34	1	—	23.8	—	—	—	—	20.3	—	—
		2	186.9	284.9	93.5	191.4	95.7	2.14	10.2	40.5	25 $\frac{67}{33}$
		3	441.5	503.6	220.8	282.8	141.4	3.17	15.1	60.7	25 $\frac{56}{44}$
		4	679.5	716.7	339.6	377.1	188.6	4.22	20.1	81.0	25 $\frac{53}{47}$
		5	721.2	874.6	360.6	514.0	257.0	5.76	27.4	101.5	27 $\frac{59}{41}$
		6	764.3	991.8	382.2	609.6	304.8	6.83	32.5	121.7	27 $\frac{61}{39}$
36	21	1	10.5	6.5	5.3	1.2	0.6	0.01	0.06	20.1	0 ³ $\frac{18}{82}$
		2	57.9	205.9	29.0	176.9	88.5	1.98	9.44	41.0	23 $\frac{86}{14}$
		3	139.4	442.5	69.7	372.8	186.4	4.18	19.89	67.0	33 $\frac{84}{16}$
		4	223.3	668.0	111.7	556.3	278.2	6.23	29.68	81.0	37 $\frac{83}{17}$
		5.5	339.1	846.6	169.6	677.0	338.5	7.58	36.11	103.0	35 $\frac{80}{20}$
		6.2	425.9	931.6	213.0	718.6	359.3	8.05	38.32	123.2	31 $\frac{77}{23}$
37	13	1	21.6	46.2	10.8	35.4	17.7	0.40	1.89	20.1	9 $\frac{77}{9}$
		2	16.3	87.0	8.2	78.8	39.4	0.88	4.21	40.6	10 $\frac{91}{9}$
		3	—	—	—	—	—	—	60.8	—	—
		4	28.8	88.3	14.4	73.9	37.0	0.83	3.95	80.8	5 $\frac{84}{16}$
		5	31.8	79.3	15.9	63.4	31.7	0.71	3.38	111.1	3 $\frac{80}{20}$
		6	32.5	82.4	16.3	66.1	33.1	0.74	3.53	124.5	3 $\frac{80}{20}$

◦ 硝酸による硫酸生成式 $\text{SO}_2 + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NO}_2$ ◦ 空気による硫酸生成式 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ ◦ 消費酸素量 $1 \text{ mol O}_2 = 22.4 \text{ l}$ とした。◦ 消費空気は $\text{O}_2 / \text{N}_2 = 21 / 79$ とした。空気効率% = 消費空気量 / 総送入空気量

◦ 空気／硝酸は 生成硫酸の空気と硝酸の酸化割合

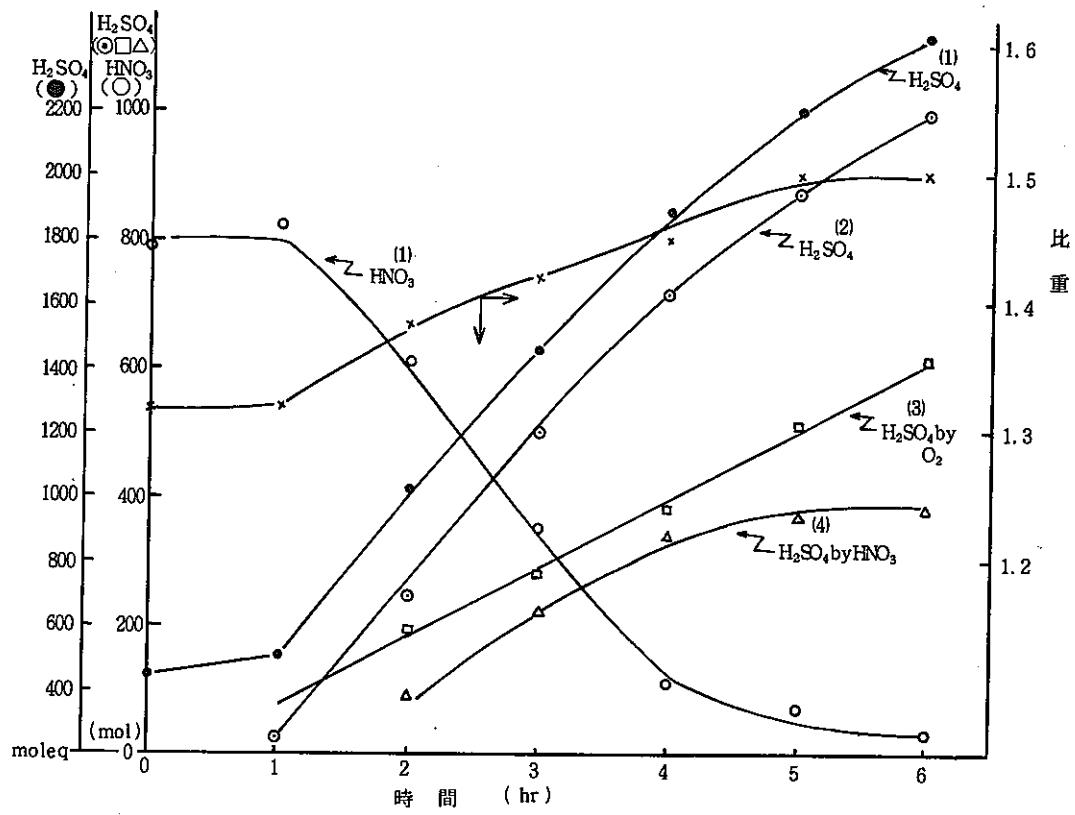


図- 8.3.1 硫酸転換塔における亜硫酸ガス酸化吸収曲線 (No. 35)

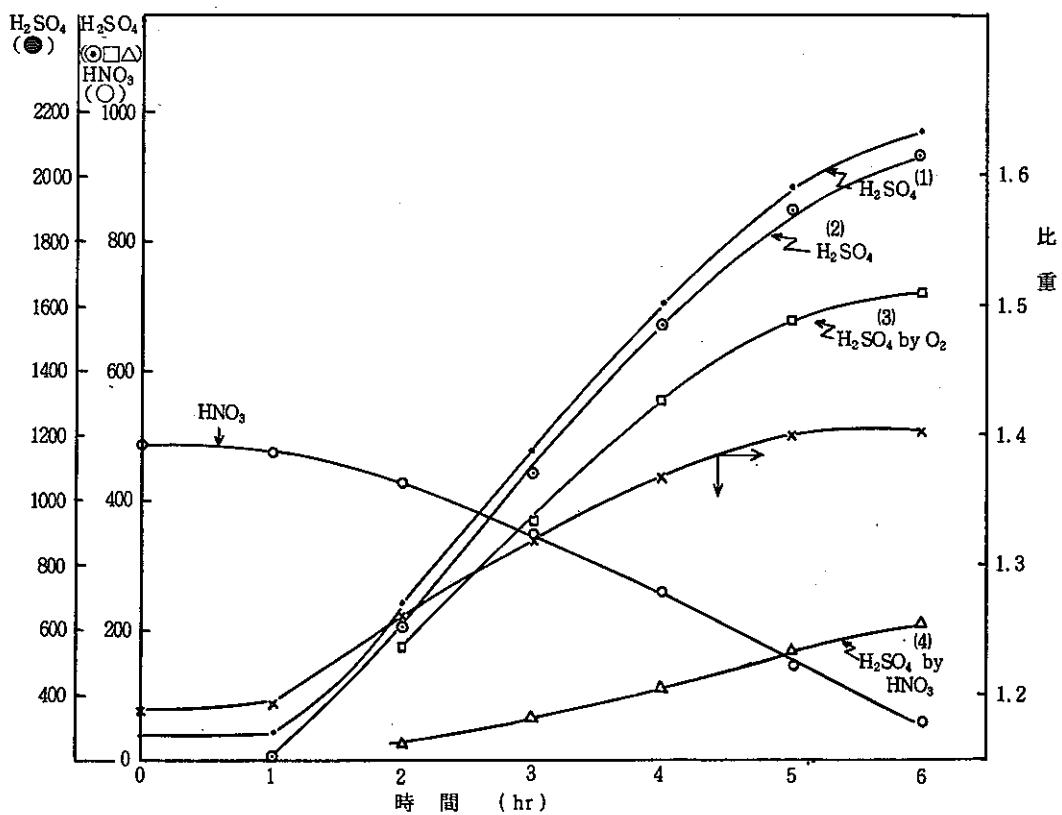


図- 8.3.2 硫酸転換塔における亜硫酸ガス酸化吸収曲線 (No. 36)

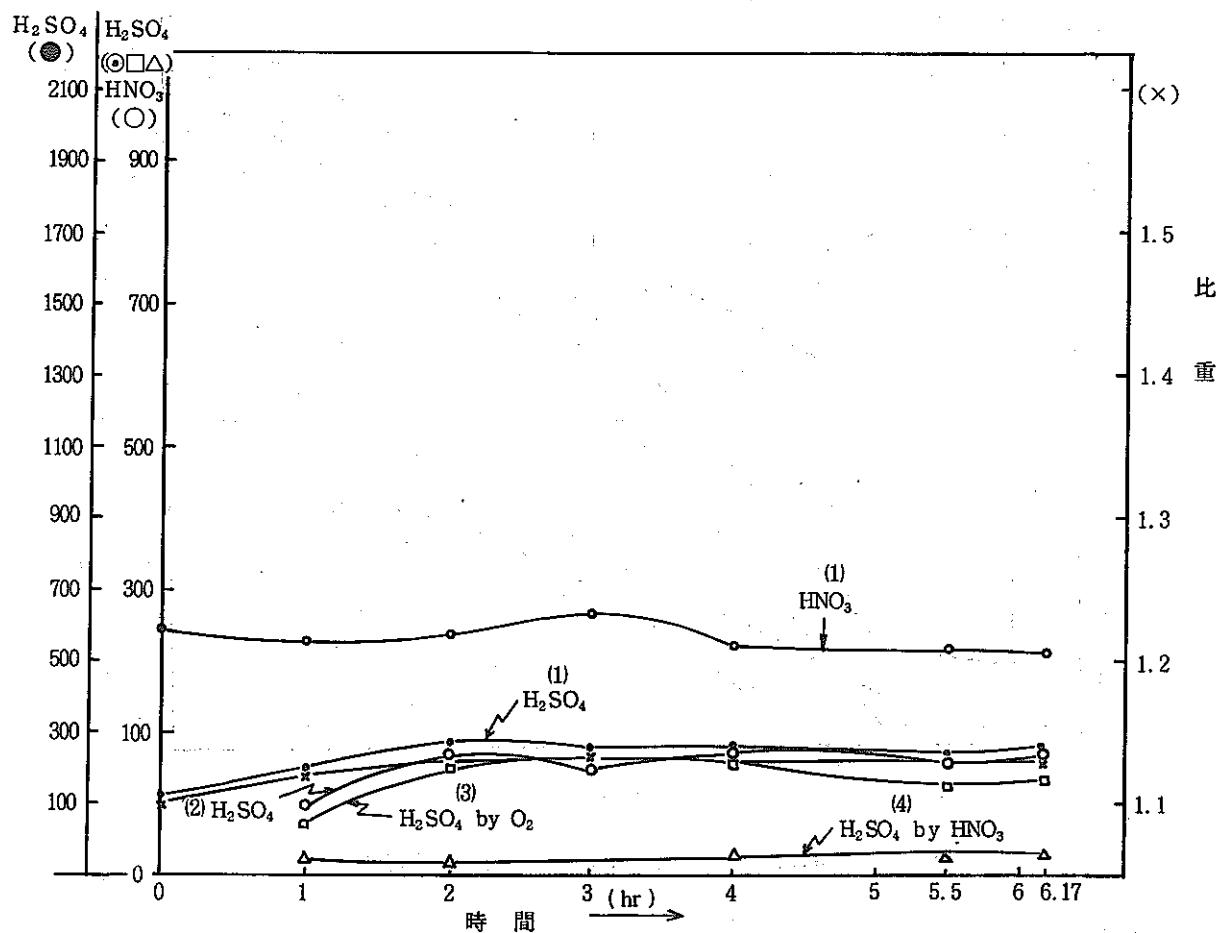


図 8.3.3 硫酸転換塔における亜硫酸ガス酸化吸収曲線 (No. 37)

- H_2SO_4 (1) : 吸収液中の実硫酸 (moleq)
- H_2SO_4 (2) : 吸収液中の生成硫酸 (moleq)
- H_2SO_4 (3) : 空気酸化による生成硫酸 (moleq)
- △ H_2SO_4 (4) : 硝酸々化による生成硫酸 (moleq)
- HNO_3 (1) : 吸収液中の実硝酸 (mol)
- × 比重

(2) 窒素酸化物酸化吸収速度

No 1 硝酸吸収液中の硝酸初濃度の吸収速度におよぼす影響を検討した。吸収塔循環量は、900 l/hr, 熱交換器冷却水量は 2000 l hr であった。硝酸初濃度は、21% (No 35) と 1% (No 36) を用いた。吸収結果の表Ⅷ. 8.1 - 2 を図 8.4 に示す。表Ⅷ. 10 は No 1 および No 2 硝酸転換塔における窒素酸化物の吸収割合を示す。No 1 硝酸転換塔での窒素酸化物の吸収率によると、初濃度 1% より 21% の方が吸収率が大きい事が認められる。従って、窒素酸化物の吸収に関して、吸収液中の硝酸初濃度の影響があると考えられる。

表Ⅷ. 11 に硫酸分解時、No 2 硝酸転換塔における窒素酸化物の空気および過酸化水素による酸化吸収を示す。窒素酸化物の酸化吸収は、空気酸化より過酸化水素による酸化の寄与率が著しいことが認められた。

No 37 の試験は、No 35, 36 に対して、窒素酸化物の発生塔が異なり、No 1 硝酸転換塔より窒素酸化物が発生した。その発生窒素酸化物を直接過酸化水素で酸化した。多量の窒素酸化物に対して、供給過酸化水素が少なかったため、過酸化水素による酸化効率が非常に高くなっている。この試験により硫酸転換塔から発生する窒素酸化物は、No 1 硝酸転換塔に過酸化水素を添加することで 1 塔のみで、酸化吸収出来ることが期待され、吸収塔の縮少が可能となりえると考える。表Ⅷ. 11 を 図 8.5.1 - 3 に示す。

図 8.6.1 - 4 に硝酸々化時における酸消化釜から発生する硝酸および窒素酸化物の吸収曲線を No. 35 を代表として示す。

図 8.6.1 のクエンチング塔において、硝酸吸収曲線が急激に立ち上がっているのは、消化釜供給硝酸の蒸発が著しくなったものと考える。

図 8.6.2 の硫酸転換塔吸収曲線では、硝酸吸収の増加がないことより硝酸々化時において、この塔は窒素酸化物の吸収に寄与していないことが認められた。

図 8.6.3 ~ 4 に、No 1 および No 2 硝酸転換塔、硝酸吸収曲線を示す。

表Ⅷ. 12 に硝酸々化時における窒素酸化物の硝酸転換塔での酸化吸収を示す。送入 NO_x に対して、硝酸転換塔における吸収率が、硫酸分解時の窒素酸化物の酸化吸収より、硝酸々化時の窒素酸化物の酸化吸収が劣ることが認められた。これは、窒素酸化物の組成が異なるためで、硫酸分解には、二酸化窒素が、硝酸々化時には一酸化窒素が主体となるためである。又、一酸化窒素の酸化吸収速度は、二酸化窒素に比べてやや遅い。

No 2 硝酸転換塔における窒素酸化物の酸化吸収は、過酸化水素の酸化吸収反応が主体になっていることが認められた。

送入 NO_x の中には、一酸化窒素、二酸化窒素、他に酸化二窒素が含まれており、酸化二窒素は、硝酸への転換は困難であるため、オフガスとして排気される。酸化二窒素の発生割合は消化釜供給硝酸に対して、No. 35 では 7.9 % が算出された。

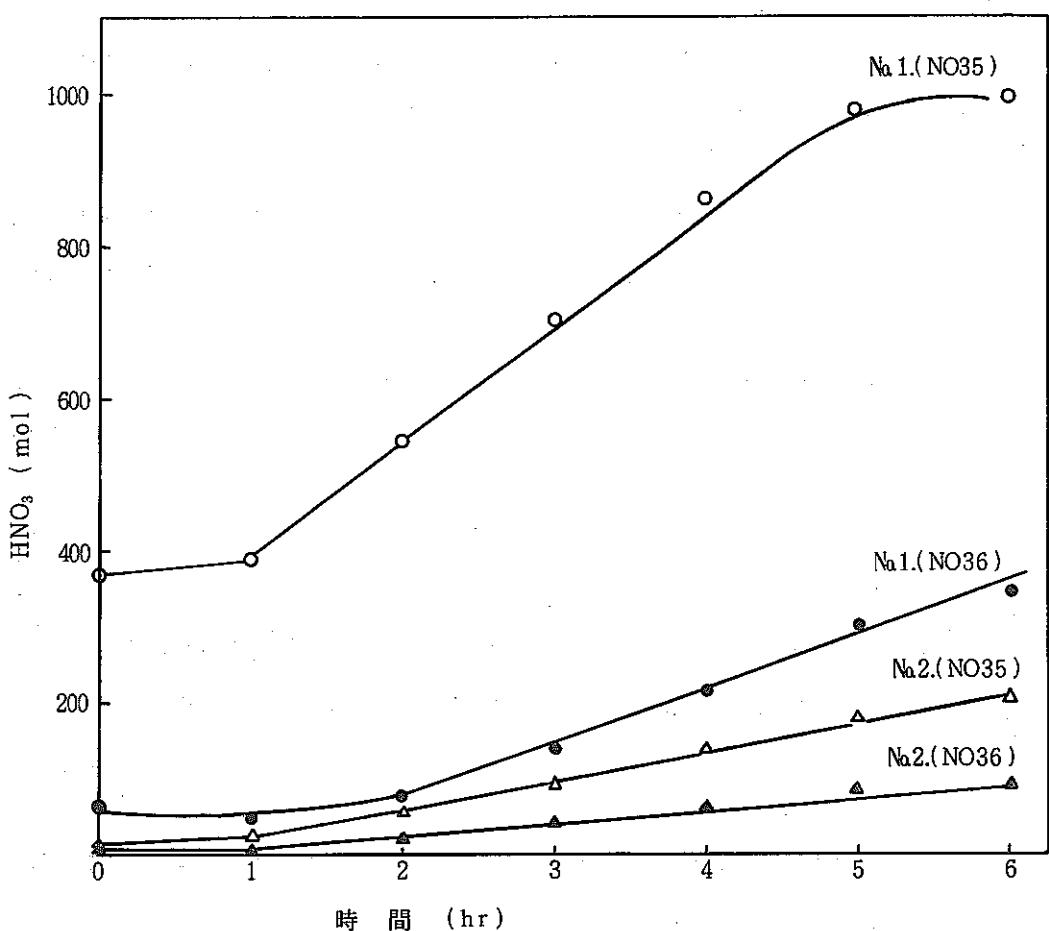


図8.4 硫酸分解時, No. 1, 2 硝酸転換塔における窒素酸化物酸化吸收曲線

表VII. 10 硫酸分解時, No. 1, 2 硝酸転換塔における窒素酸化物の酸化吸收

No.	時間 (hr)	発生 NO _x (mol)	No. 1 転換塔 吸収 NO _x		No. 2 転換塔 吸収 NO _x		合 計 吸収 NO _x		オフガス 吸収 NO _x	
			(mol)	(%)	(mol)	(%)	(mol)	(%)	(mol)	(%)
35	1	—	19.5	—	10.5	—	—	—	—	—
	2	186.9	170.6	91.3	39.2	21.0	209.8	112.3	—	—
	3	441.5	337.1	76.4	76.5	17.3	413.6	93.7	27.9	6.3
	4	679.5	496.8	73.1	125.7	18.5	622.5	91.6	57.0	8.4
	5	721.2	612.3	84.9	168.7	23.1	781.0	108.3	—	—
	6	764.3	630.1	82.4	191.2	25.0	821.3	107.0	—	—
36	1	10.5	—	—	0.6	—	—	—	—	—
	2	57.9	3	5.2	9.6	16.6	12.6	21.8	45.3	78.2
	3	139.4	63.8	45.8	29.6	21.4	93.7	67.2	45.7	32.8
	4	223.4	142.5	63.8	53.8	24.0	196.3	87.9	27.1	12.1
	5	339.1	228.3	67.3	76.1	22.4	304.4	89.8	34.7	10.2
	6	425.9	274.1	64.4	79.2	18.6	353.3	83.0	72.6	17.0

発生 NO_x は、硫酸転換塔における消費硝酸量に相当する。

$$\text{吸収 NO}_x (\%) = (\text{各転換塔 NO}_x \text{ 量} / \text{発生 NO}_x) \times 100$$

表V. 11 硫酸分解時 No. 2 硝酸転換塔における窒素酸化物の空気および過酸化水素による酸化吸収

No.	時間 (hr)	供給 H_2O_2 (mol)	残存 H_2O_2 (mol)	消費 H_2O_2 (mol)	送入 NO_x (mol)	吸収 硝酸 (mol)	H_2O_2 による 生成硝酸 (mol)	空気による 生成硝酸 (mol)	H_2O_2 の効率 (%)	$\frac{H_2O_2}{O_2}$
35	0	6.4	6.4		—	—	—	—	—	—
	1	37.3	33.0	4.3	—	10.6	2.9	7.7	12	27/33
	2	78.5	45.9	32.6	39.2	39.2	21.7	17.5	42	55/45
	3	119.6	51.3	68.3	104.4	76.5	45.5	30.9	57	60/40
	4	160.8	44.7	116.1	182.7	125.7	77.4	48.2	72	62/38
	5	202.0	38.6	163.4	168.7	168.7	109.0	59.7	81	65/38
36	6	212.3	24.7	187.7	191.2	191.3	125.2	66.1	88	65/35
	0	4.4	4.5	—	—	—	—	—	—	—
	1	47.0	40.5	6.5	—	—	4.3	—	14	—
	2	89.7	72.4	17.3	54.9	9.6	11.5	0	19	1/0
	3	132.3	93.4	38.8	75.3	29.6	25.9	3.7	29	88/12
	4	174.9	106.4	68.5	80.9	53.8	45.7	8.1	39	85/15
37	5	210.3	109.5	100.8	110.8	76.1	67.2	8.9	48	88/12
	6	210.3	99.3	110.0	151.8	79.2	74.0	5.2	53	93/7
	0	112.7	112.7	—	—	—	—	—	—	—
	1	146.7	137.3	8.8	—	—	—	—	—	1/0
	2	179.4	119.6	59.8	74.4	38.0	39.9	0	33	1/0
	3	212.4	64.0	148.8	191.4	99.6	99.3	0.3	70	1/0
37	4	246.3	9.5	236.8	268.5	227.6	157.9	70.0	96	69/31
	4.5	263.0	2.4	260.6	—	271.6	173.8	97.8	99	64/36
	5.5	296.4	3.5	292.9	347.6	299.6	195.4	104.2	99	65/35
	6.15	318.8	2.8	316.0	368.3	315.0	210.8	104.2	99	70/30

35, 36 の送入 NO_x = 硫酸転換塔消費硝酸量 - NO 1 硝酸転換塔吸収硝酸量 37 の送入 NO_x = NO 1 硝酸転換塔消費硝酸量 H_2O_2/O_2 : 過酸化水素および空気酸化による生成硝酸割合

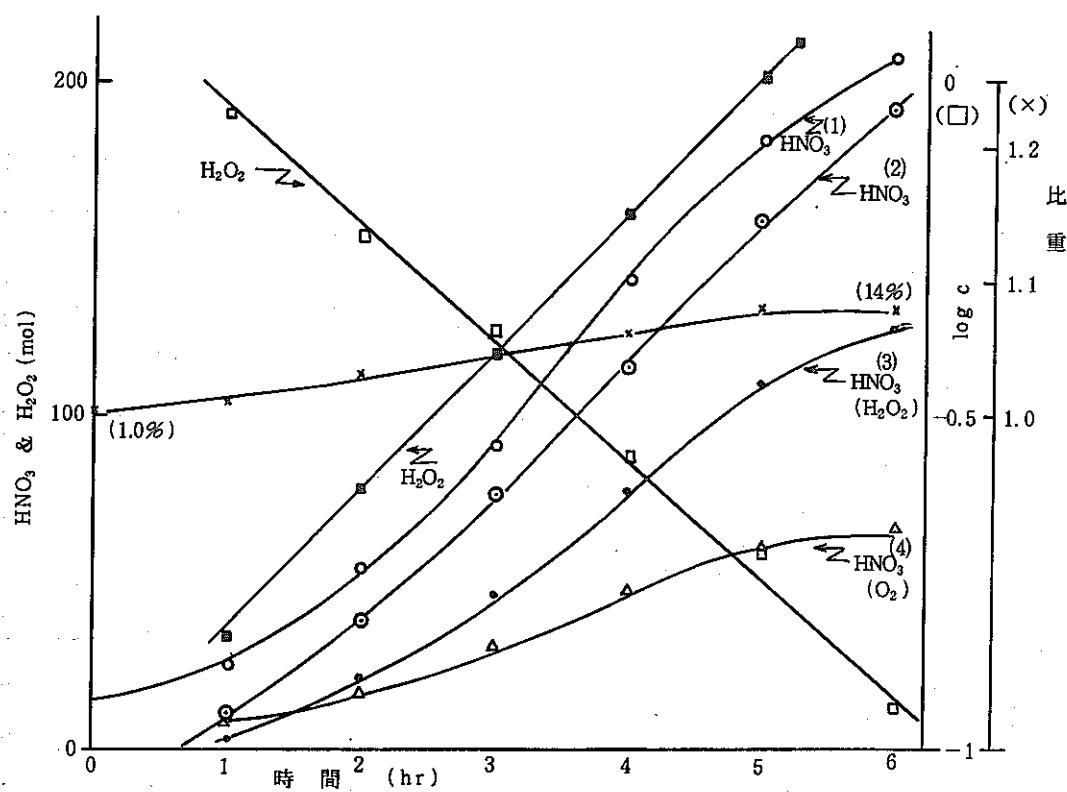


図 8.5.1 No. 2 硝酸転換塔硝酸吸収曲線 (No. 35 分解)

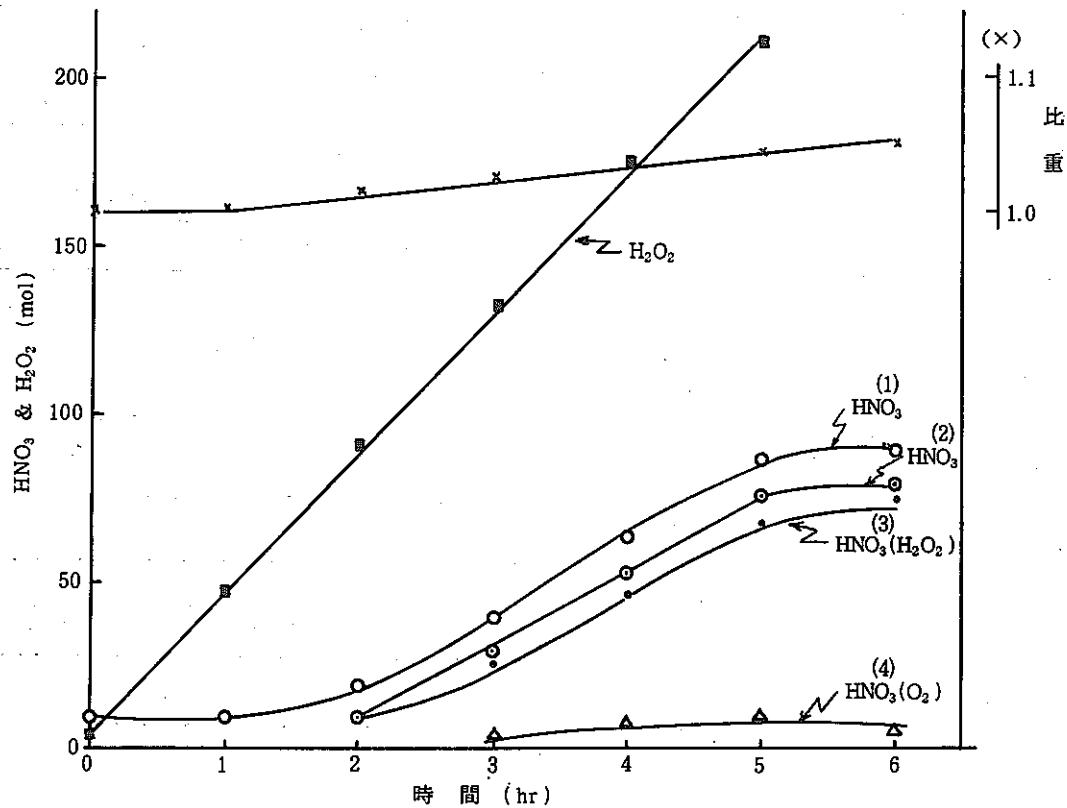


図 8.5.2 No. 2 硝酸転換塔硝酸吸収曲線 (No. 36 分解)

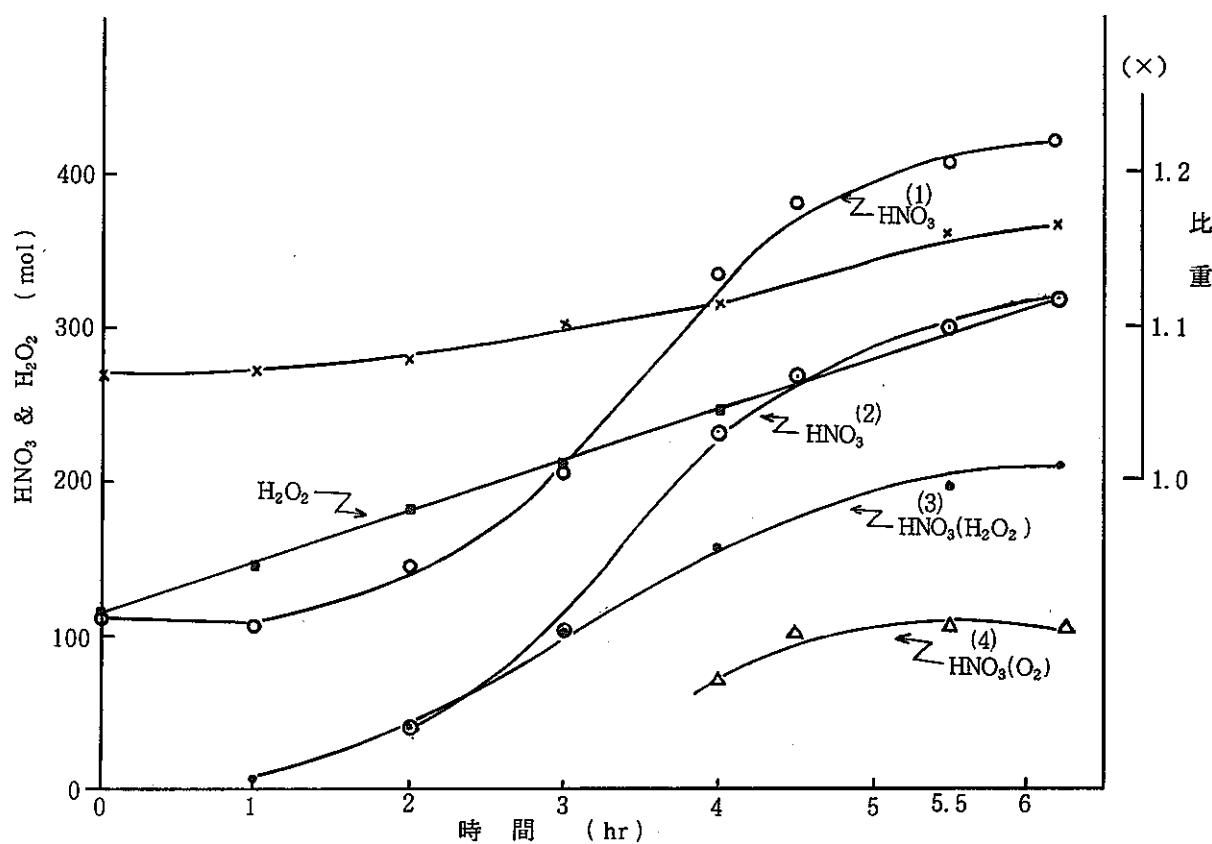


図 8.5.3 Na 2 硝酸転換塔硝酸吸収曲線 (Na 37 分解)

- HNO_3 (1) : 吸収液中の実硝酸量 (mol)
- ◎ HNO_3 (2) : 吸収液中の増加硝酸量 (mol)
- HNO_3 (3) : 過酸化水素による生成硝酸量 (mol)
- △ HNO_3 (4) : 空気による生成硝酸量 (mol)
- H_2O_2 : 供給過酸化水素量 (mol)
- H_2O_2 : 吸収液中の残存過酸化水素率の対数
- × ρ : 吸収液の比重

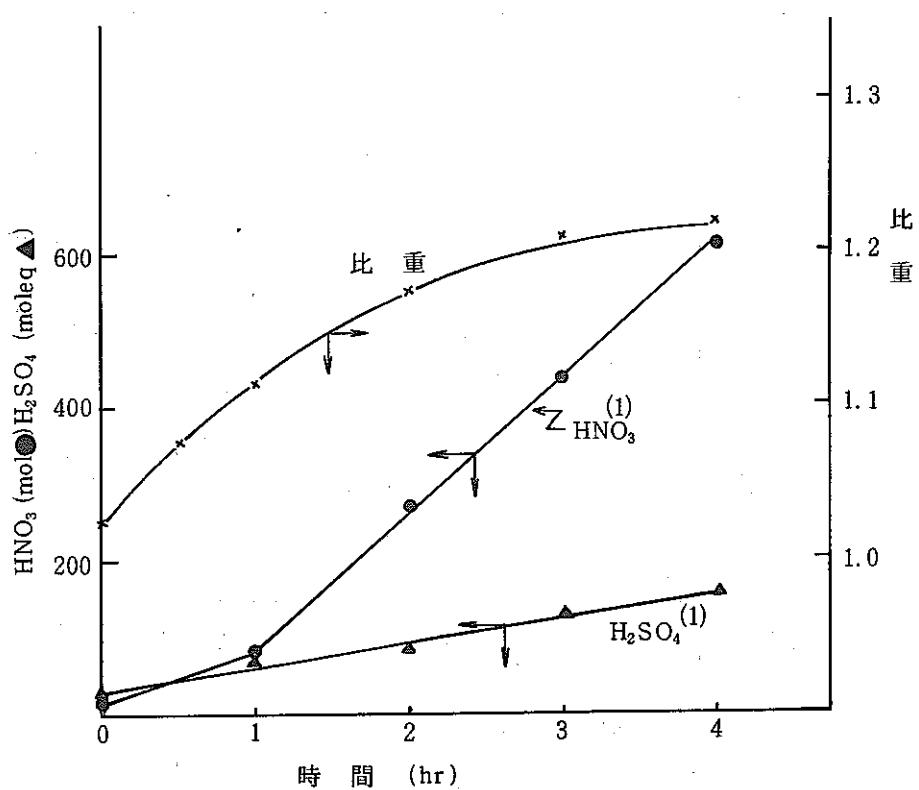


図 8.6.1 クエンチング塔硝酸吸収曲線 (No.35 酸化)

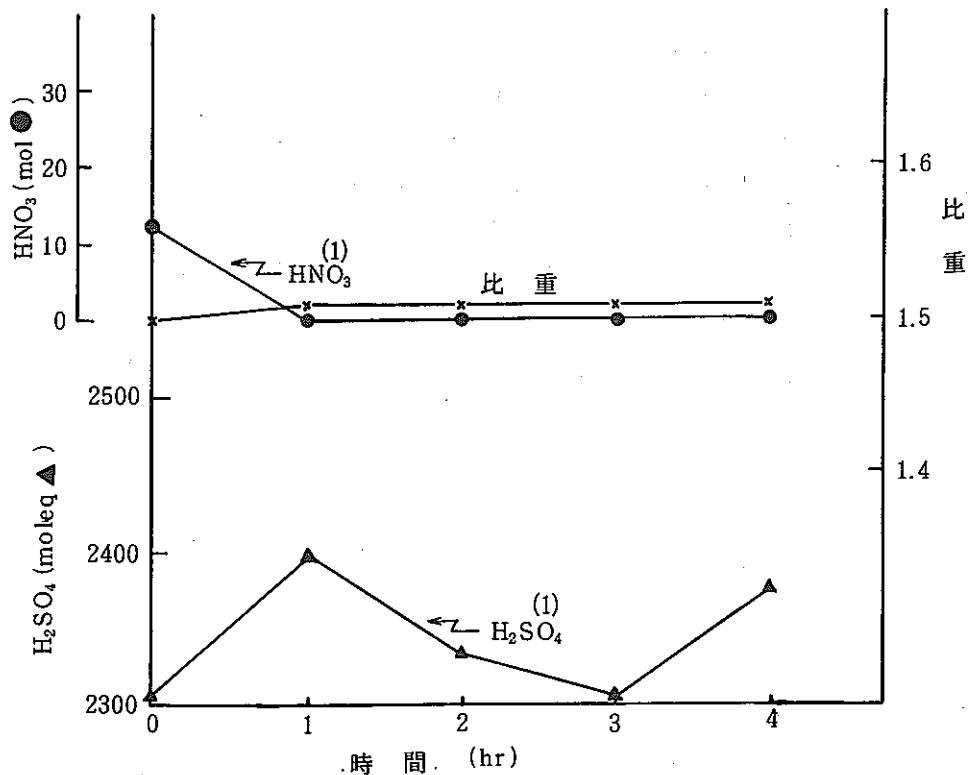


図 8.6.2 硫酸転換塔硝酸吸収曲線 (No.35 酸化)

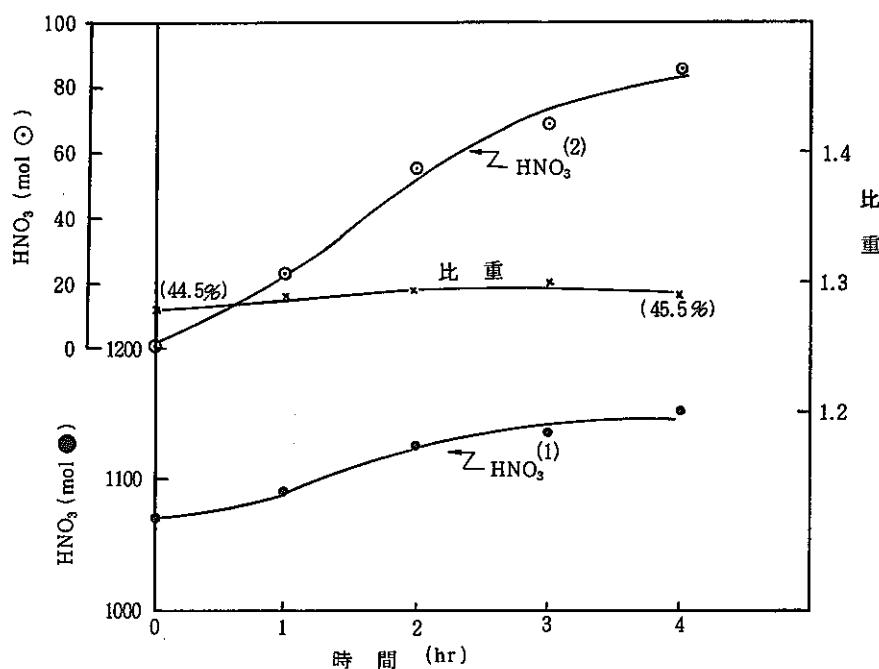


図 8.6.3 No. 1 硝酸転換塔硝酸吸収曲線 (No. 35 酸化)

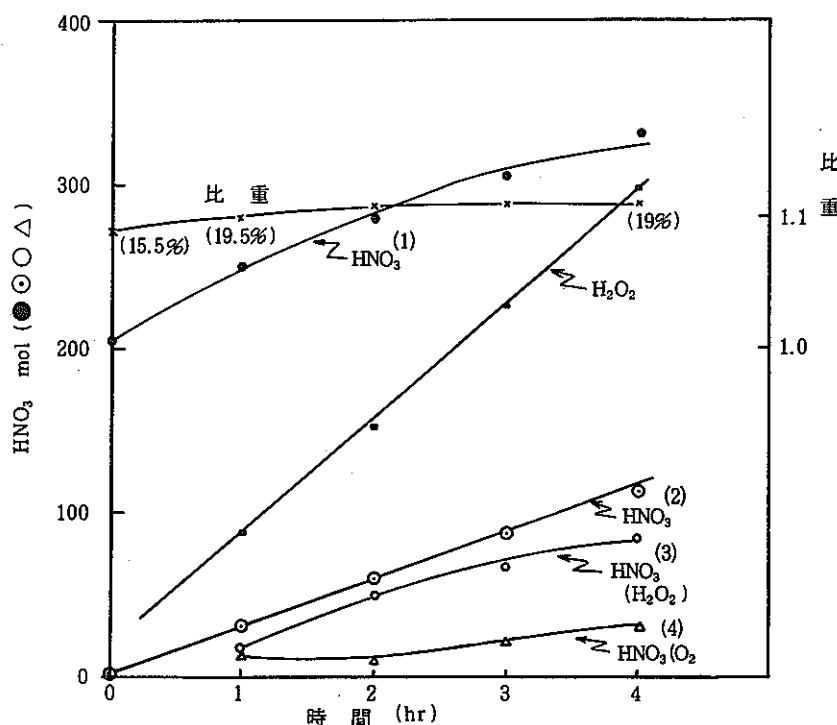


図 8.6.3 No. 2 硝酸転換塔硝酸吸収曲線 (No. 35 酸化)

- HNO₃ (1) : 吸収液中の実硝酸量 (mol), ○ HNO₃ (2) : 吸収液中の增加硝酸量 (mol)
- HNO₃ (3) : 過酸化水素による生成硝酸量 (mol), △ HNO₃ (4) : 空気酸化による生成硝酸量 (mol)
- ▲ H₂SO₄ (1) : 吸収液中の実硫酸量 (moleq), × 比重 : 吸収液の比重

表Ⅲ. 12 硝酸々化時における窒素酸化物の硝酸転換塔での酸化吸収 (No. 35)

No.	時 間 (hr)	送 入 N O _x (mol)	N O 1 転換塔		N O 2 転 换 塔								
			吸 収 硝 酸 (mol)	吸 収 率 (%)	吸 収 硝 酸 (mol)	吸 収 率 (%)	供 紅 H ₂ O ₂ (mol)	残 存 H ₂ O ₂ (mol)	消 費 H ₂ O ₂ (mol)	H ₂ O ₂ による 生 成 硝 酸 (mol)	空 気 に よ る 生 成 硝 酸 (mol)	H ₂ O ₂ の 酸 化 効 率 (%)	H ₂ O ₂ — O ₂
35	0	—	—	—	—	—	9.4	9.4	—	—	—	—	—
	1	178.0	22.0	12.4	30.3	17.0	80.9	55.1	25.8	17.2	13.1	64	57/43
	2	296.4	55.1	18.6	59.7	20.1	152.5	100.9	51.6	49.3	10.4	34	83/17
	3	342.9	68.1	19.9	86.7	25.3	224.0	124.4	99.6	66.4	20.3	50	77/23
	4	361.7	84.5	23.4	111.8	30.9	295.6	170.5	125.1	83.4	28.4	42	75/25
36	0	—	—	—	—	—	87.9	87.9	—	—	—	—	—
	1	175.9	27.8	15.8	11.7	6.7	140.0	112.2	27.8	18.5	0	20	1/0
	2	476.3	61.0	12.8	29.4	6.1	183.3	136.3	47.0	31.3	0	26	1/0
	3	412.4	82.4	20.0	35.2	8.5	220.3	158.6	61.0	41.2	0	28	1/0
	4	412.1	103.0	30.0	52.1	12.6	263.6	181.5	82.1	54.8	0	31	1/0

送入 N O_x : 酸消化釜供給硝酸量 - クエンチング塔吸収硝酸量 (mol)吸 収 率 : (吸 収 硝 酸 量 / 送 入 N O_x) × 100H₂O₂/O₂ : 過酸化水素および空気酸化による生成硝酸の生成割合

8.4 昇華留出有機物の蓄積

酸消化発生分解ガス中に、有機酸が含まれ、吸收塔で捕集されることを前述した。ここでは、繰り返し処理により、酸消化釜に残留している未酸化有機物が分解ガスとして排出され、吸收液中の有機物量の増加が認められるか否か、また、繰り返し処理により、昇華留出有機物量を把握することを目的とした。

表Ⅲ. 13.1～2はPVCの酸消化処理におけるクエンチング塔吸收液中の留出炭素量を硫酸分解および硝酸々化に区分し、経時変化を示したものである。この表を図示したものが図8.8～9である。硫酸分解においては、図8.8に示すように、留出炭素率は、時間の結果とともに、直線的に増加する。No.27～37の留出炭素率が、図中の点線付近にプロットされていることより、各Noにおける留出率は、一定であると考えられる。従って、酸消化液中の残留有機物の昇華留出は小さいと言える。

図8.9は、硝酸々化時のクエンチング液中の留出炭素量を示す。図に示すように、4時間の炭素率にバラツキが認められるが、留出傾向は、図中の曲線のようになると見える。酸化2時間目から留出率が立ち上がっているのは、酸化2時間前後から酸消化液供給硝酸の蒸発が著しくなり、硝酸の蒸発に同伴し、昇華留出炭素量が多くなると考えている。No.28～37の間の留出炭素率に繰り返しによる増加傾向は認められにくい。

表Ⅲ. 14.1～2は、各吸收塔吸收液中の留出炭素量を示す。表Ⅲ. 14.2に平均値を示した。No.28～36の平均留出炭素量は、酸消化処理で約9%であり、うち7.5%が分解および酸化時のクエンチング吸收液で捕集されていた。

硫酸分解、硝酸々化の各工程における留出炭素量は、No.34～36の平均で示した。硫酸分解時4.5%，硝酸々化時5.7%であった。硫酸分解時の留出炭素は、各塔に広く、分布する傾向があるのに対して、硝酸々化時の留出炭素は、クエンチング吸收液中に集中されていることが特徴となる。

硫酸分解においては、試料の熱分解副生成物が多量に発生し、揮発性の高い副生成物が硝酸転換塔に移行し、留出炭素として全吸收塔に分布するものと考える。

留出炭素源となる有機物の構成は、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、フタル酸で、主に成っている。

表Ⅲ.13.1 PVCの酸消化処理におけるクエンチング塔吸収液の留出炭素量

No.	温度	時 間 (hr) (min)	硫 酸 分 解							硫 酸 々 化					
			0	1	2	3	4	5	6	7	0	1	2	3	4
28	分解 232～ 230℃ 酸化 246～ 241℃	供給量 (kg) 留出炭素量 (g) 留出炭素率 (%)	10.5	15 (27.6) ⊗0.3 ⁰ (0.27)	6 (83.6) 0.9 ² (0.78)	41 (205.5) 9.9 ³ (1.7 ⁵)	20 (224.9) 2.2 ⁵ (1.7)	10 終 2.4 ⁶ 1.7			18.2	149.7 (131.5) 1.4 ⁴	329.3 (311.1) 3.4 ¹		
29	分解 231～ 226℃ 酸化 246～ 243℃	供給量 (kg) 留出炭素量 (g) 留出炭素率 (%)		03 6 44.5 0.4 ⁰	23 12 113.0 1.16	30 20 228.9 2.4 ⁶	30 終 252.8 2.7 ²				16.2	47.5 (31.3) 0.35	143.5 (127.3) 1.4 ²	379.3 (363.1) 4.2 ⁴	
30	分解 230～ 226℃ 酸化 246～ 232℃	供給量 (kg) 留出炭素量 (g) 留出炭素率 (%)	18.3	22 6 48.3 0.3	48 12 146.7 1.4	45 20 291.4 3.1	45 終 281.2 2.9				16.5	47.5 (31.0)	143.5 (127.0)	379.3 (362.8)	
31	分解 232～ 228℃ 酸化 245～ 240℃	供給量 (kg) 留出炭素量 (g) 留出炭素率 (%)	9.0	36 6 34.5 0.3	12 12 97.6 1.0	20 20 202.3 2.2	20 終 205.4 2.2				26.7	151.6 (124.9) 1.4	258.3 (231.6) 2.6	587.3 (560.6) 6.3	
32	分解 233～ 226℃ 酸化 246～ 240℃	供給量 (kg) 留出炭素量 (g) 留出炭素率 (%)		27 6 82.6 0.6	54 12 158.9 1.5	55 20 260.6 2.6	55 終 310.9 3.2								

() は留出量 = 全炭素量 - 初炭素量

⊗() は有機物のみ (炭化物ミストは除く)

炭化物ミスト測定はろ過法を行った。その他はろ過処理は行わず。

表Ⅷ. 13.2 PVCの酸消化処理におけるクエンチング塔吸収液の留出炭素量

No.	温 度	時 間 (hr) (min)	硫 酸 分 解							硝 酸 々 化							
			0	1	2	3	4	5	6	7	0	1	2	3	4		
33	分解 232 ~ 226°C 酸化 246 ~ 240°C	供給量 (kg) 留出炭素量 (%)	29.1	104.2 (75.1)	177.8 (148.7)	50	12	20	55	55	終	47.3	178.3 (131.0)	241.6 (194.3)	366.8 (319.5)		
		留出炭素率 (%)		0.8	1.7			3.5	3.3			1.5	2.2		3.6		
34	分解 233 ~ 225°C 酸化 245 ~ 240°C	時 間 (hr) (min)	0	30	04	2	3	4	5	50	6	7	0	1	2	3	4
		供給量 (kg) 留出炭素量 (%)	23.2	51.5 (28.3)	131.3 (108.1)	6	12	20	50	50			52.2	244.0 (191.8)	390.5 (338.3)	576.7 (524.7)	
		留出炭素率 (%)		0.3	1.2			2.4					2.1	3.8		5.9	
35	分解 231 ~ 223°C 酸化 246 ~ 241°C	時 間 (hr) (min)	0	16	52	2	3	4	5	01	6	7	0	1	2	3	4
		供給量 (kg) 留出炭素量 (%)	81.6	127.5 (45.9)	213.2 (131.6)	6	12	20	50	終			43.0	134.7 (91.7)	197.9 (154.9)	252.5 (209.5)	
		留出炭素率 (%)		0.5	1.5			2.7	3.0								
36	分解 231 ~ 224°C 酸化 242 ~ 240°C	時 間 (hr) (min)	0	57	58	2	3	4	5	20	6	7	0	1	2	3	4
		供給量 (kg) 留出炭素量 (%)	16.7	28.4 (11.7)	71.7 (55.0)	4	8	12	20		終		21.7	84.4 (62.7)	159.9 (138.2)	427.7 (406.0)	747.0 (725.0)
		留出炭素率 (%)		0.6	1.5	2.3		2.9		3.0			0.7	1.5	4.5	8.1	
37	分解 252 ~ 226°C 酸化 249 ~ 241°C	時 間 (hr) (min)	0	15	10	2	3	4	5	30	6	10	0	1	2	3	4
		供給量 (kg) 留出炭素量 (%)	42.6	77.9 (35.3)	105.1 (62.5)	4	8	12	16	18	30	終	125.7	222.7 (97)	287.6 (161.9)	395.0 (269.3)	504.0 (378.3)
		留出炭素率 (%)		2.0	1.7	1.7		1.8	3.0	3.0	3.3		1.2	2.0	3.3	4.7	

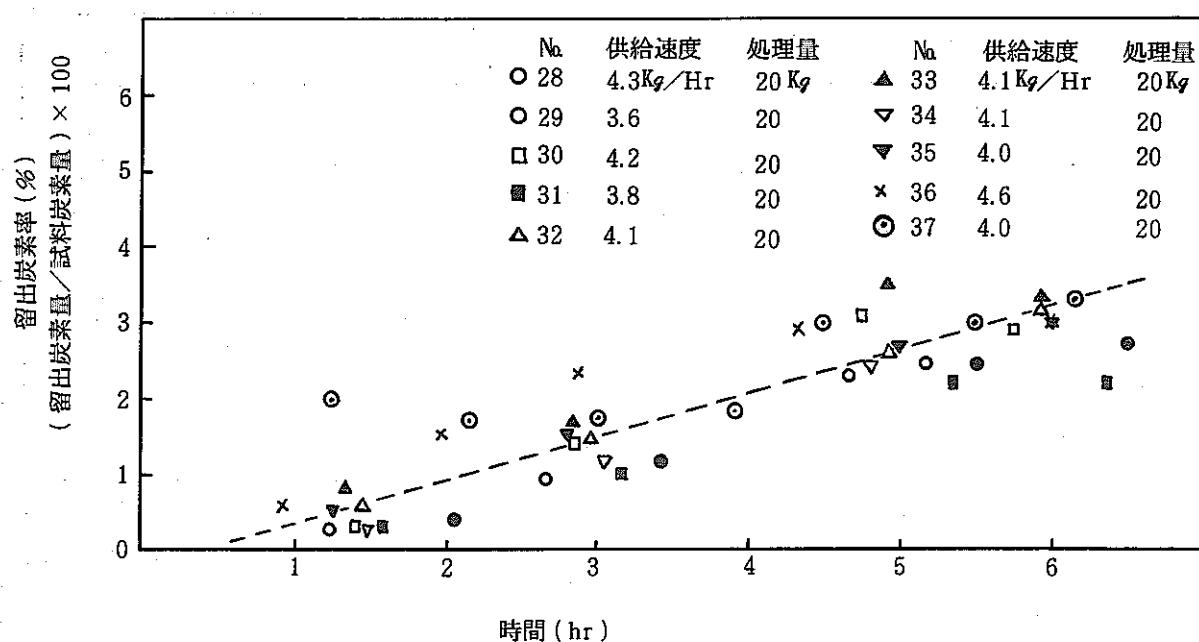


図 8.8 硫酸分解におけるクエンチング液への留出炭素量と反応時間との関係

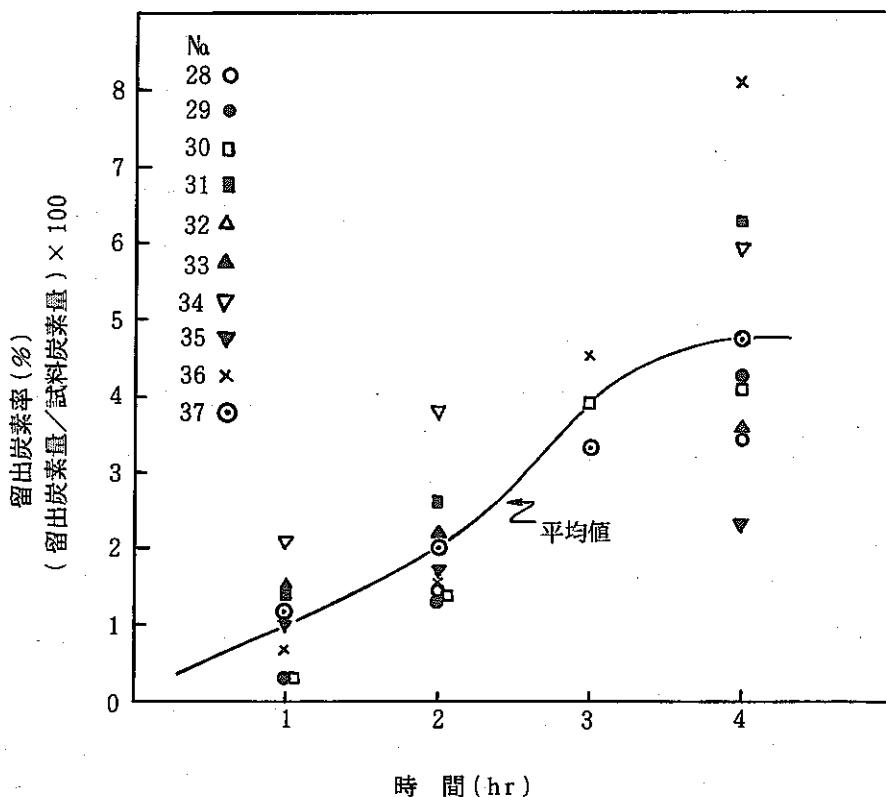


図 8.9 硝酸酸化におけるクエンチング液への留出炭素量と反応時間との関係

表VII. 14.1 PVC酸消化処理における吸収液中の留出炭素量

No.		硫酸分解				硝酸々化			
		開始時(g)	終了時(g)	増減(g)	留出率(%)	開始時(g)	終了時(g)	増減(g)	留出率(%)
28	クエンチング塔	10.5	235.4	224.9	2.5	18.2	329.3	311.1	3.4
	硫酸転換塔	58.7	—	—	—	—	98.0	39.3	0.4
	No1 硝酸転換塔	20.8	—	—	—	—	31.9	11.1	0.1
	No2 硝酸転換塔	7.0	—	—	—	—	3.8	16.8	0.2
	合計			224.9	2.5			378.3	4.1
29	クエンチング塔	9.1	252.8	243.7	2.7	16.2	379.3	363.1	4.1
	硫酸転換塔	52.8	—	—	—	—	84.9	32.1	0.4
	No1 硝酸転換塔	24.4	—	—	—	—	51.3	26.9	0.3
	No2 硝酸転換塔	12.7	—	—	—	—	48.8	36.1	0.4
	合計			243.7	2.7			458.2	5.2
30	クエンチング塔	18.3	281.2	262.9	2.9	16.2	379.3	363.1	4.1
	硫酸転換塔	48.7	—	—	—	—	85.7	43.0	0.5
	No1 硝酸転換塔	28.1	—	—	—	—	51.2	23.1	0.3
	No2 硝酸転換塔	15.4	—	—	—	—	48.8	33.4	0.4
	合計			262.9	2.9			462.6	5.3
31	クエンチング塔	9.0	209.4	196.4	2.2	26.7	587.3	550.6	6.2
	硫酸転換塔	71.2	—	—	—	—	175.5	104.3	1.2
	No1 硝酸転換塔	46.9	—	—	—	—	120.2	73.3	0.8
	No2 硝酸転換塔	16.3	—	—	—	—	59.4	43.1	0.5
	合計			196.4	2.2			771.3	8.7
32	クエンチング塔	28.9	310.9	282.0	3.2	—	—	—	—
	硫酸転換塔	—	—	—	—	—	—	—	—
	No1 硝酸転換塔	—	—	—	—	—	—	—	—
	No2 硝酸転換塔	27.4	—	—	—	—	28.8	1.4	0.0
	合計			282.0	3.2			1.4	0.0
33	クエンチング塔	29.1	321.8	292.7	3.3	47.3	366.8	319.5	3.6
	硫酸転換塔	—	—	—	—	—	156.0	—	—
	No1 硝酸転換塔	—	—	—	—	—	84.0	—	—
	No2 硝酸転換塔	—	—	—	—	—	29.3	—	—
	合計			292.7	3.3			319.5	3.6

表Ⅷ 14.2 PCV酸消化処理における吸収液中の留出炭素量

No.		硫酸分解				硝酸々化			
		開始時 (分)	終了時 (分)	増減 (分)	留出率 (%)	開始時 (分)	終了時 (分)	増減 (分)	留出率 (%)
34	クエンチング塔	23.2	239.8	216.6	2.4	52.2	576.7	524.7	5.9
	硫酸転換塔	88.0	-	-	-	-	169.0	81.0	0.9
	No1 硝酸転換塔	32.0	92.8	60.8	0.7	62.2	65.5	3.3	0.04
	No2 硝酸転換塔	9.0	29.4	20.4	0.2	19.4	28.9	9.5	0.1
	合計			297.8	3.3			618.5	6.94
35	クエンチング塔	1.6	352.0	270.4	3.0	43.0	252.5	209.5	2.3
	硫酸転換塔	126.6	199.8	73.2	0.8	181.8	165.8	△16.0	△0.2
	No1 硝酸転換塔	12.8	67.0	54.2	0.6	37.6	41.8	4.2	0.05
	No2 硝酸転換塔	13.0	96.6	83.6	0.9	84.1	87.6	3.5	0.04
	合計			481.4	5.3			201.2	2.19
36	クエンチング塔	16.7	286.6	269.9	3.0	21.7	747.0	725.3	8.1
	硫酸転換塔	1.9	8.8	6.9	0.1	67.3	92.8	25.5	0.3
	No1 硝酸転換塔	6.4	26.8	20.4	0.2	14.6	21.4	6.8	0.08
	No2 硝酸転換塔	13.4	112.0	98.6	1.1	105.9	96.4	△9.8	△0.1
	合計			395.8	4.4			747.8	8.38
37	クエンチング塔	42.6	305.6	263.0	3.3	125.7	504.0	378.3	4.7
	硫酸転換塔	17.2	25.0	7.8	0.1	15.0	13.7	△1.3	△0.0
	No1 硝酸転換塔	17.4	54.4	37.0	0.5	36.6	26.6	△10.0	△0.1
	No2 硝酸転換塔	57.6	82.5	24.9	0.3	42.6	48.9	6.3	0.1
	合計			332.7	4.2			373.3	4.7
36 平均	クエンチング塔	25.2	276.7	251.5	2.8	30.2	452.3	422.1	4.7
	硫酸転換塔	64.0	-	-	-	-	128.5	64.5	0.7
	No1 硝酸転換塔	24.5	-	-	-	-	58.4	33.9	0.4
	No2 硝酸転換塔	14.3	-	-	-	-	50.2	35.9	0.4
	合計				2.8				6.2
36 平均	クエンチング塔	40.5	292.8	252.3	2.8	39.0	525.4	486.4	5.4
	硫酸転換塔	72.2	104.3	32.1	0.4	124.6	142.5	17.9	0.2
	No1 硝酸転換塔	17.1	62.2	45.1	0.5	38.1	42.9	1.8	0.1
	No2 硝酸転換塔	11.8	79.3	67.5	0.8	69.8	71.0	4.2	0.01
	合計			397.0	4.5			510.3	5.71

9. ネオプレングローブの酸消化処理

9.1 ネオプレングローブの硫酸分解

ネオプレングローブの硫酸分解反応は、脱塩素化反応、ネオプレングローブ中に含まれる無機配合剤の蓄積の影響、分解反応状況の観察等を把握することを目的として、検討した。

一連の硫酸分解反応結果を表IX. 1. 1～4に示す。硫酸分解における基本反応条件は、硫酸消化液140kgとした。分解反応の影響因子を搅拌速度、分解温度、試料供給速度とした。

ネオプレン残渣の蓄積繰りかえし試験はNo. 7-9, No. 10-14, No. 15-18の3系列に別れる。

9.1.1 脱塩素化反応

表IX. 2にネオプレングローブの硫酸分解条件と脱塩素化反応を示す。試料供給終了時の脱塩素化率はNo. 7-18の単純平均で、約81%であった。

図9.1にネオプレングローブの230℃での脱塩素化反応における搅拌の影響について示す。図に示すように85および110rpmの搅拌数において、脱塩素化率に大きな差は認められなかった。

試料供給速度約5kg/hrにおける脱塩素化速度は、 $k = -0.15/\text{kg}$ であった。

図9.2は、ネオプレングローブの250℃および230℃における脱塩素化反応におよぼす温度の影響について示す。図に示すように脱塩素化率は、250℃の方が230℃より高いことが認められる。が、脱塩素化速度定数においては、250℃および230℃の間では、ほとんど差がないことが認められた。

表IX.-3に脱塩素化反応と熟成時間の関係を示す。この結果より、ネオプレングローブの脱塩素化反応完結時間は、試料供給後、60分間は必要と考えられる。

表IX. 3 脱塩素化反応と熟成時間

No.		熟成時間(分)				No.		熟成時間(分)			
		0	30	60	90			0	30	60	90
7	脱塩素化率(%)	87.4	93.6	92.6	93.9	13	脱塩素化率(%)	88.5	89.5	95.7	93.6
8		87.1	92.9	94.2	94.2	14		86.6	100.0	99.9	97.7
9		67.3	83.3	91.0	93.8	15		82.3	94.7	97.3	97.3
10		66.9	70.0	85.2	95.1	16					
11		78.5	88.0	92.3	93.7	17					
12		74.4	84.5	88.3	88.6	18					

試料供給速度と脱塩素化反応の間の関係は、表IX. 2の結果からは明確な関係を認めることは出来なかった。

表IX. 1.1 硫酸分解反応 (NeO)

No.	時間 hr min	0 1 2 3 4 5 6 7								攪拌	発泡 閉塞	硫酸 補給	試料 硫酸
		15	50	25	0.0	30	40	55	10				
7	試料供給量 (kg)	2.5	5.0	7.5	*				10.0		終		
	分解温度 (℃)	228	230	226	232	230	230	234					
	負圧 (-mmAq)	100	90	90	60	25	60	+200	30	0	90		
	L I (cm)	3.0	3.0	4.0	5.0	4.0	4.0	1.0					
	電圧(V)×電流(A)	160×27	138×23	160×26.5	130.5×22	140×24	70×19						
	電力 (kW·h)	7.5	5.5	7.3	5.0	5.8	2.3						
	熱量 (kcal/H)	6450	4730	6280	4280	5000	1980						
	脱塩素化率 (%)	35.1	72.3	87.8		91.4	97.9	96.9	98.3				
	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7				
	試料供給量 (kg)	50	31	17	00	30	30						
8	分解温度 (℃)	228	226	226	228	231							
	負圧 (-mmAq)	100	94	92	88	90	90	90	90				
	L I (cm)	0.5	2.0	3.0	5.0	4.0							
	電圧(V)×電流(A)	140×23	150×25	159×26	151×25	110×18							
	電力 (kW·h)	5.6	6.5	7.2	6.5	3.4							
	熱量 (kcal/H)	4800	5590	6160	5590	2950							
	脱塩素化率 (%)	30.2	68.2	89.8	92.2	98.4	99.8	99.8					
	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7				
	試料供給量 (kg)	36	0.5	32	30	30							
	分解温度 (℃)	230	227	230	226								
9	負圧 (-mmAq)	95	86	80	80	80							
	L I (cm)	0.5	3.0	5.0	4.5	3.5							
	電圧(V)×電流(A)	90×14	160×27	137×23	129×21								
	電力 (kW·h)	2.2	7.5	5.5	4.7								
	熱量 (kcal/H)	3780	6450	4690	4035								
	脱塩素化率 (%)	30.8	58.3	56.2	65.7	81.3	88.6	91.6					

表IX. 1.2 硫酸分解反応(NeO)

No.	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7	攪拌	発泡 閉塞	硫酸 補給	試料 硫酸
10	試料供給量(kg)	2.5	5.0	7.5	10.0					85rpm	無	試料 供給中 無	0.18
	分解温度(℃)	217	216	225	227								
	負圧(-mmAq)	90	77	73	70	70	76						
	L I(cm)	<0.0		1.6	0.0	0.0							
	電圧(V)×電流(A)	160×27	160×27	159×26.5	160×26.5								
	電力(kW·h)	7.5	7.5	7.3	7.3								
	熱量(kcal/H)	6430	6430	6280	6320								
	脱塩素化率(%)	16.6	39.0	64.8	57.6	60.3	73.4	81.9					
11	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7	85rpm	無	試料 供給中 無	0.18
	試料供給量(kg)	2.5	5.0	7.5	10.0								
	分解温度(℃)	230	227	227	228								
	負圧(-mmAq)	100	75	68	70	62	77	80					
	L I(cm)	0.0		1.0	1.0	3.0							
	電圧(V)×電流(A)	160×26.5	128×21	158×26	131×22								
	電力(kW·h)	7.3	4.7	7.1	5.0								
	熱量(kcal/H)	6320	4000	6120	4290								
12	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7	110 rpm	無	試料 供給中 無	0.18
	試料供給量(kg)	2.5	5.0	7.5	10.0								
	分解温度(℃)	228	226	221				
	負圧(-mmAq)	95	90	80	80	80	80						
	L I(cm)	0.0		0.0	0.3	3.5							
	電圧(V)×電流(A)	110×19	162×27	162×27									
	電力(kW·h)	3.6	7.6	7.6									
	熱量(kcal/H)	3110	6540	6520									
	脱塩素化率(%)	26.4	52.3	64.3	68.6	77.9	81.4	81.7					

表IX. 1.3 硫酸分解反応(NeO)

No.	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7	攪拌	発泡 閉塞	硫酸 補給	試料 /硫酸
13	試料供給量(kg)	35	10	30	45	10	00			100 rpm	試料 供給中 無	0.06	
	分解温度(℃)	248	249	245	245								
	負圧(-mmAq)	100	80	80	+100<	80							
	L I(cm)	5		2.5	8								
	電圧(V)×電流(A)	131×22	176×29.5										
	電力(kW·h)	4.99	8.99										
	熱量(kcal/H)	4290	7730										
	脱塩素化率(%)	37.7	78.3	74.4		75.4							
	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7				
	試料供給量(kg)	15	30	40	05	20	33	45	06	20	40	10	10
14	分解温度(℃)	250		244	249	249				100 rpm	試料 供給中 無	試料 供給 終了時 43.2kg 0.08	
	負圧(-mmAq)	70	70	70	60	40	58	25	68				
	L I(cm)	1	4	6		6.5	3.5	5	2				
	電圧(V)×電流(A)	130×21.8	182×25.2	178×29.9	132×21.8								
	電力(kW·h)	4.91		7.94	9.22	4.98							
	熱量(kcal/H)	4220	6830	7930	4290								
	脱塩素化率(%)	36.8	52.3		89.2		92.8						
	時間 hr min	-0	1	2	3	4	5	6	7				
	試料供給量(kg)	25	52	40	10	40	10						
	分解温度(℃)	247	247	246	246								
15	負圧(-mmAq)	95	89	80	88	100				100 rpm	試料 供給中 無	試料 供給 終了時 37.8kg 0.08	
	L I(cm)	5.5	6	6.5	8	6							
	電圧(V)×電流(A)	78×12.2	148×24.5	97×17.5	100×17.8								
	電力(kW·h)	1.65		6.28	2.94	3.08							
	熱量(kcal/H)	1420	5400	2530	2650								
	脱塩素化率(%)	78.7	85.8	90.9	91.9	98.3	96.1						
	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7				
	試料供給量(kg)	4	7	10		終							

表IX. 1.4 硫酸分解反応(No. O)

No.	時間 hr min	0 1 2 3 4 5 6 7							攪拌	発泡 閉塞	硫酸 補給	試料 硫酸
		38	17	25	00	1	1	1				
16	試料供給量(kg)	6	約9	停	止		10.2	終				
	分解温度(℃)	245	238									
	負圧(-mmAq)	85	80	+200<								
	L I(cm)	12	13	12								
	電圧(V)×電流(A)	140×23	178×30									
	電力(kW·h)	5.58	9.25									
	熱量(kcal/H)	4800	7950									
	脱塩素化率(%)							98.4				
17	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7			
	試料供給量(kg)	35	00	30	30	00	1	1	1			
	分解温度(℃)	4	8	12		終						
	負圧(-mmAq)	248	242	238	235	240						
	L I(cm)	80	75	75	70							
	電圧(V)×電流(A)	5	6	7.5	9							
	電力(kW·h)	100×16	186×31	174×29								
	熱量(kcal/H)	2.77	9.99	8.74								
	脱塩素化率(%)	2382	8590	7520								
		50.8	76.9	88.5	102.3	102.2	99.9					
18	時間 hr min	0	1	2	3	4	5	6	7			
	試料供給量(kg)	26	53	24	30	00	1	1	1			
	分解温度(℃)	4	8	12		終						
	負圧(-mmAq)	248	238	234	230							
	L I(cm)	97	80	92	85							
	電圧(V)×電流(A)	3.5	5	7	8.5							
	電力(kW·h)	110×18	186×31.5									
	熱量(kcal/H)	3.43	10.15									
	脱塩素化率(%)	2950	8730									
		62.5	79.9	88.6	101.9	104.7	104.7					

表IX. 2 ネオプレングローブの硫酸分解条件と脱塩素化反応

No.	総供給量 (kg)	攪拌 (rpm)	反応温度 (°C)	供給速度 ⁽²⁾ (kg/hr)	供給量(kg)							
					2	2.5	4	5	6	7.5	8	9
7	10	8	234 ~ 226	2.4	(1) 脱塩素化率 (%)	33.6		69.1		83.9		87.4
8	10	8	231 ~ 226	3.3		28.5		64.4		84.8		87.1
9	10	8	230 ~ 226	5.0		31.6		59.7		57.6		67.3
10	10	8	227 ~ 216	5.0		19.3		45.3		75.3		66.9
11	10	8	230 ~ 227	5.1		30.9		51.8		54.2		78.5
12	10	110	228 ~ 221	5.0		28.6		56.7		69.7		74.4
13	10	100	249 ~ 245	3.6		39.0		80.9		76.9		77.9
14	8.94	100	250 ~ 244	2.8		34.9		49.6		84.5		84.9
15	10	100	247 ~ 246	6.0		76.7				83.6		88.5
16	10	100	245 ~ 238	3.0								95.0
17	10	100	248 ~ 235	8.0						49.7		75.2
18	10	100	248 ~ 230	8.6						58.1		74.2
												82.3

(1) 脱塩素化率は、酸消化処理において吸収した Cl^- イオンを基準として、補正脱塩素化率を示した。

(2) 供給速度は、試料供給開始から終了までに要した時間で、供給試料量を除したものである。供給停止時間も含まれる。

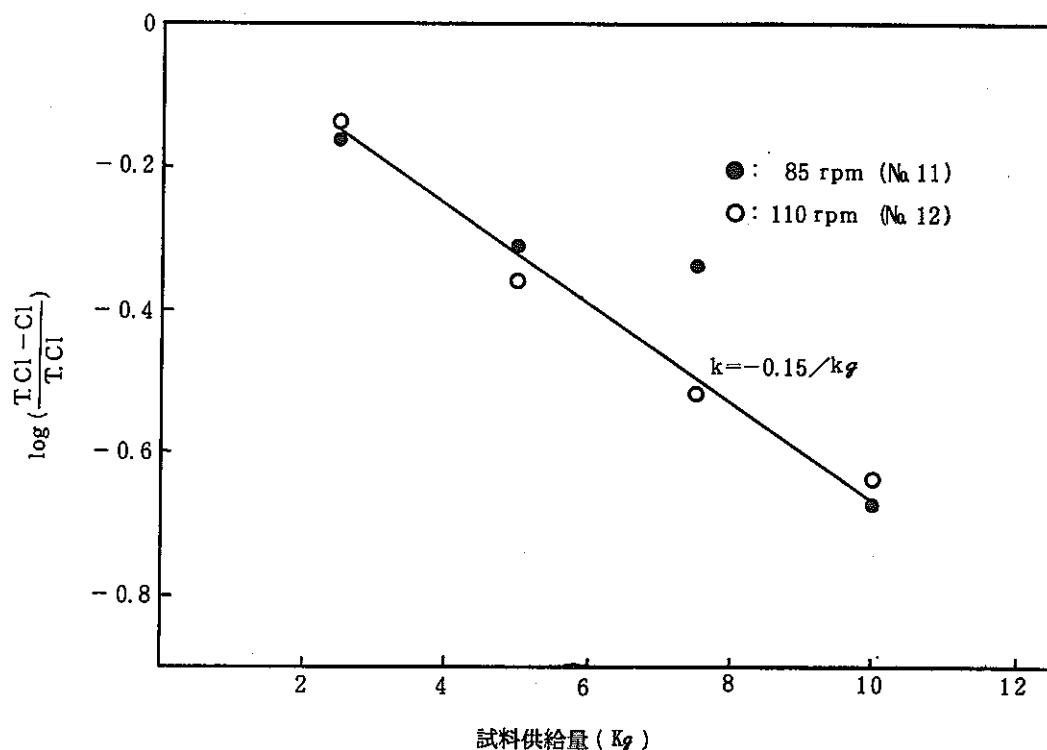
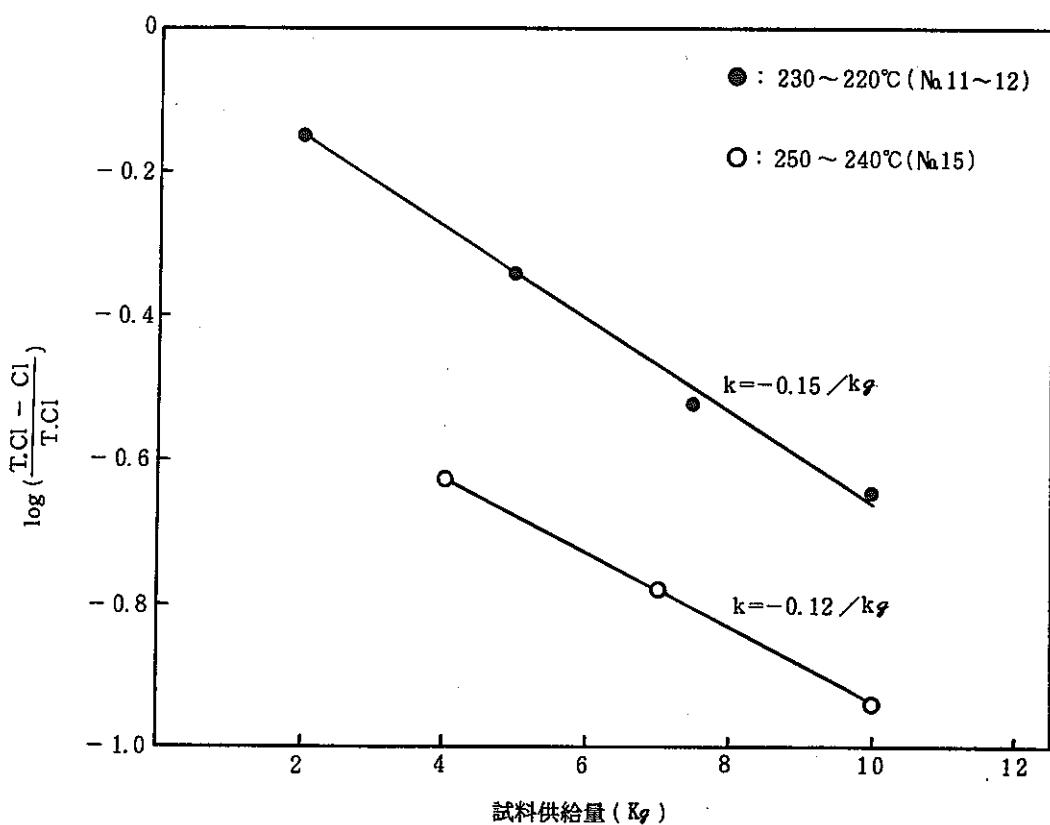


図 9.1 ネオプレングローブの脱塩素化反応における攪拌の影響 (230°C)

図 9.2 ネオプレングローブの脱塩素化反応における温度の影響
T.Cl: 供給試料中の塩素量 Cl⁻: 吸収液中の塩素イオン量

9.1.2 炭化反応

試料供給速度の変化により硫酸分解終了一夜放置後の酸消化液面上に炭化物膜の形成が認められたことがあった。No. 7, 8 の供給速度 $2 - 3 \text{ kg/hr}$ では、炭化物膜の形成はなく No. 9-11 の供給速度 5 kg/hr では認められた。炭化反応は、試料と硫酸との固液の不均一反応になるので供給速度と攪拌状態の関係があると考えられた。No. 7-11までは 85 rpm であった。No. 12 より攪拌状態を高めるため $110 \sim 100 \text{ rpm}$ で硫酸分解反応を行った。 100 rpm 以上の No. 12-18 の試験では炭化物膜の形成は認められなかった。攪拌数は 100 rpm を採用した。

9.1.3 処理量

処理量を支配する発泡現象は、ネオプレングローブについても認められた。発泡現象によるガス排出管の閉塞が認められた試験は No. 13 および 16 であった。No. 13 は ネオプレングローブ 30 kg 処理剤酸消化液を用いた。No. 16 は ネオプレングローブ 10 kg 処理済の酸消化液を用いた。

ネオプレン 1 kg 処理するのに消費される硫酸を 5.5 kg として、試料供給終了時の試料／硫酸を算出すると表IX. 4 のようになる。

表IX. 4 処理量と試料／硫酸の関係

No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
開始硫酸量 (kg)	111	111	111	136	116	140	171	136	128
試料供給量 (kg)	10	10	10	6.4	8.9	10	9	12	12
消費硫酸量 (kg)	55	55	55	35	49	55	50	66	66
補給硫酸量 (kg)	0	0	0	0	43.2	37.8	19.8	56.7	0
試料／硫酸	0.18	0.18	0.18	0.06	0.08	0.08	0.06	0.09	0.19
L I 硫酸量 (kg)	111	116	126	151	—	141	171	156	154
(ℓ)	69	73	79	94	—	88	107	98	96
実硫酸量 (ℓ)	35	35	35	63	69	77	88	79	39
発泡量 (ℓ)	34	38	44	31	—	11	19	18	57

L I 硫酸量 = L I 検量線より導き出された硫酸量

実硫酸量 = 開始硫酸量 - (試料供給量 $\times 5.5 \text{ kg}$ 硫酸) + 補給硫酸量

発泡量 = L I 硫酸量 - 実硫酸量

硫酸比重 = 1.6

ネオプレン処理酸消化液は No. 10-14, No. 15-18 の 2 シリーズで繰り返し使用した。

処理量を支配する発泡要因は No. 13, 16 の場合、次のようなことが考えられる。No. 13 の場合未酸化炭素の蓄積による影響は No. 10-12 において、十分硝酸化反応を行っているため無視出来る。又、同一分解温度条件 (250°C) である No. 15 と対比すると No. 13 は 供給速度が

遅いにもかかわらず、発泡が著しかったことから供給速度による影響も無視できる。No. 13とNo. 15の大きな差は、酸消化液中のネオプレン残渣の蓄積量にある。酸消化液中の残渣の蓄積は、表VII. 3中に示すように、No. 10～12の繰り返しにおいて、発泡が増大している傾向が認められる。No. 16の場合、開始硫酸量を増加して残渣濃度を下げることで発泡現象を抑制することを試みた結果であった。表VII. 3においてNo. 17と対比すると発泡量は、ほぼ同一であり、LI硫酸容量が異なることから、酸消化釜中の空間容量の影響が大きいと考えられた。

No. 13および16の発泡閉塞要因から、ネオプレンの処理量を支配する因子として、酸消化液中の残渣濃度および酸消化釜の空間容量が大きく影響すると考えられる。

処理能力は、No. 17および18に示すように供給速度約8kg/hr、処理量12kg/140kg硫酸バッチを確認できた。残渣/硫酸比はNo. 15～17の結果より22.8g残渣/100gNeOとして $32.2\text{kgNeO} \times 0.228 / (136 - 66 + 56.7) \text{kg 硫酸} = 0.058$ を確認できた。

9.2 ネオプレングローブの硝酸々化

ネオプレングローブの硝酸々化反応運転データと酸化効率および酸化速度のNo. 7～10の平均を表IX. 5、IX. 6に示す。

ネオプレングローブの硝酸々化試験では、硝酸々化速度におよぼす温度の影響、又、ネオプレングローブ中に含まれる無機配合材が消化液中に残渣として蓄積されるため、蓄積残渣の硝酸々化におよぼす影響について検討した。

残渣の蓄積による硝酸々化繰り返し試験は、No. 9～9、No. 10～14、No. 15～18の3シリーズに分けられている。

硝酸々化条件は、酸消化液量約140kg、酸化温度250°Cおよび230°C供給硝酸濃度63%であった。

図9.3はネオプレングローブの230°Cにおける硝酸々化速度を示したものである。縦軸は末酸化率の対数、横軸は時間を示す。図に示すように、No. 7～10の平均酸化速度定数は $k = 0.5/\text{hr}$ であった。又、残渣の蓄積の硝酸々化におよぼす影響は酸化速度において、著しい差が認められないことから小さいと考える。

図9.4は、硝酸々化におよぼす温度の影響を示す。図に示すようにNo. 7～10の平均値とNo. 15を比較した。250°C酸化速度定数は $k = -1.0/\text{hr}$ であり、230°C酸化速度定数の約2倍になっていることが認められた。従ってPVC同様、硝酸々化における温度の影響は著しいことが認められた。

PVCとネオプレングローブの硝酸々化速度定数を比較すると250°Cにおいては $k_{\text{PVC}} = -0.7/\text{hr}$ 、 $k_{\text{NeO}} = -1.0/\text{hr}$ となる。それ故、ネオプレングローブの方が容易に酸化されることが言える。

表IX. 5 硝酸酸化反応

No.	試料	時 間 (hr)	0	2	4	6	8	10	12	合計
7 10 (平均)	NeO 10kg	供給硝酸濃度 (%)	63	63	63	63	63	63	63	
		供給硝酸量 (ℓ)	33.6	17.6	11.8	12.0	12.2	12.6		99.8
		(mol)	467.4	244.3	163.7	167.2	169.9	174.5		1387.0
		酸化温度 (℃)	223	224	227	225	225	225		
		電圧(V)×電流(A)	148×25	160×26.8	159×26.5	156×26.5	160×26.6	159×26.5		
		電 力 (kW·h)	6.45	7.4	7.3	7.3	7.4	7.3		
		熱 量 (kcal/H)	5540	6348	6268	6278	6338	6280		

表IX. 6 硝酸酸化効率および酸化速度

No.	試料	時 間 (hr)	0	2	4	6	8	10	12
7 10 (平均)	NeO 10kg	消化液量 (kg)	135.4	137	134.4	138.1	135.6	135.9	136.3
		被酸化物濃度 ($\frac{0-mg}{kg}$)	59858	19415	10215	2903	1013	628	505
		全被酸化物量 ($0-mg$)	8.092×10^6	2.666×10^6	1.31×10^6	4.019×10^5	1.402×10^5	3.68×10^5	6.75×10^4
		未酸化率 (%)	50.6 (-0.296)	16.6 (-0.779)	8.53 (-1.069)	2.55 (-1.593)	0.85 (-2.071)	0.53 (-2.276)	0.9 (-2.046)
		供給酸素量 ($0-mg$)		1.122×10^7	1.982×10^7	4.196×10^6	4.553×10^6	1.340×10^6	1.4×10^6
		酸化効率		0.489	0.233	0.263	0.210	0.060	0.023
		残炭素濃度 ($\frac{C-mg}{kg}$)		7693	3911	1060	479	259	127
		全残炭素量 ($C-mg$)	3.035×10^6	1.045×10^6	6.611×10^5	1.462×10^5	6.46×10^4	3.541×10^5	1.703×10^4
		未炭素酸化率 (%)	63.8 (-0.195)	21.95 (-0.659)	13.91 (-0.857)	3.07 (-1.513)	1.36 (-1.866)	0.744 (-2.128)	0.358 (-2.446)
		酸化効率 (%)		47.3	5.2	32.7	4.8		64.2

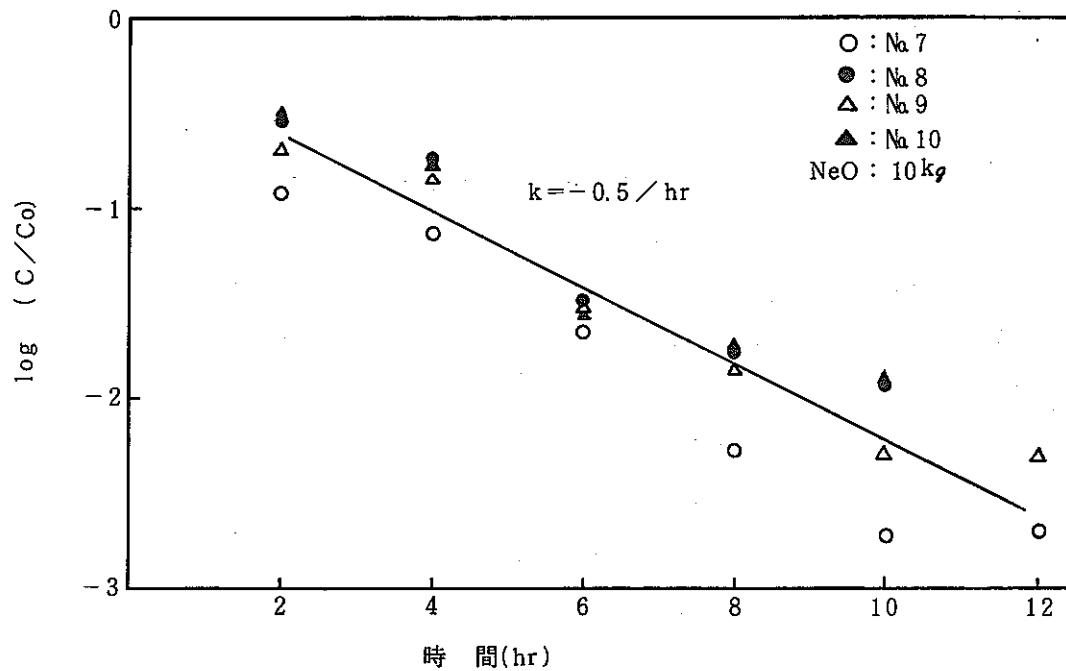


図 9.3 ネオプレングローブの硝酸々化 (230°C)

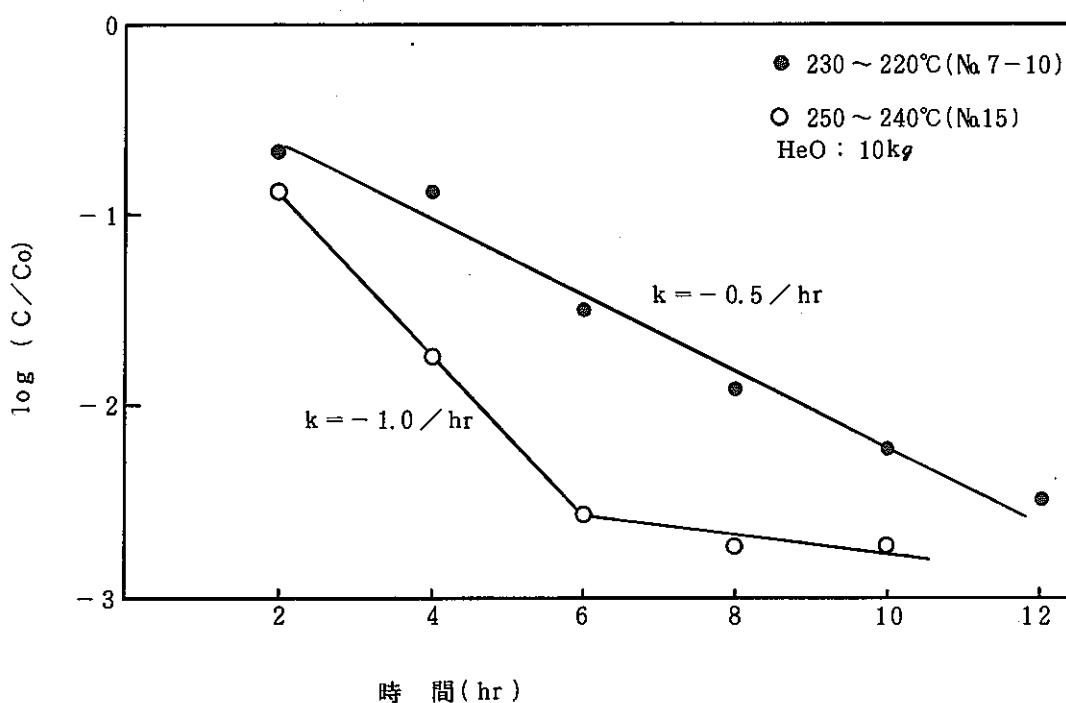


図 9.4 ネオプレングローブの硝酸々化におよぼす温度の影響

9.3 酸消化分解ガス処理

9.3.1 酸消化分解ガス組成

ネオプレンの酸消化処理における酸消化発生分解ガス組成を表IX-7に示す。表中のNo. 9は230℃、No. 15は250℃での酸消化分解ガス組成である。一酸化炭素およびクラッキングガス濃度は爆発範囲以下であることを確認出来た。

亜硫酸ガスの発生がNo. 9、15において、硝酸々化時に認められている。これは硝酸々化時に硫酸による炭化反応が進行しているものと考えられ、硫酸分解においては炭化反応が進行しにくいことが考えられる。

酸消化処理中に酸素濃度が異常に高くなることは認められなかった。

硝酸々化における一酸化窒素の発生は、酸化時間6時間で急激に減少していた。従って、分解ガス発生からみて酸化時間は6時間で充分であることが考えられる。

なお、サンプリング場所である塩酸吸収塔Aは、塩酸吸収塔通過後のガス組成を示す。

表IX. 7 NeO 酸消化分解ガス組成

No.		反応	時間	分 解 ガ ス (V/V %)									合計	
				O ₂	N ₂	NO	CO	N ₂ O	C ₄	SO ₂	CO ₂	タラッキ ングガス		
9	230°C	塩酸 吸収 塔A	硫酸 分解	15.1	74.9	0.0	0.0	4.6	3.9	—	4.0	0.0	102.5	
				0.5	0.0	68.1	4.2	5.5	4.1	7.8	—	14.9	0.0	104.6
				1.0	8.1	48.6	0.0	2.8	2.1	2.1	37.6	15.1	0.0	116.4
				1.5	8.3	44.5	0.0	3.2	1.9	1.8	11.0	17.0	0.0	87.7
				2.0	6.6	35.1	0.0	2.7	0.4	0.2	32.9	15.4	0.0	93.3
				3.0	1.4	9.7	0.0	3.7	0.8	0.2	52.0	25.4	0.0	93.2
				4.0	2.3	13.9	0.0	3.0	1.0	1.0	36.2	31.7	0.0	89.1
		塩酸 吸収 塔A	硝酸 々化	0	3.0	24.2	0.0	0.7	9.4	0.6	50.0	17.8	0.0	105.7
				0.5	0.0	6.6	23.5	6.8	1.5	1.1	27.0	16.6	0.0	83.1
				1.0	0.0	15.1	16.2	5.0	4.2	3.2	4.0	46.7	0.0	94.4
				2.0	1.5	13.9	16.3	0.3	1.1	1.7	14.1	44.6	0.0	93.5
				3.0	0.2	13.7	31.8	0.6	0.5	0.6	10.1	36.8	0.0	94.3
				4.0	0.2	15.3	30.5	0.6	0.8	0.4	2.1	41.7	0.0	91.6
				6.0	0.3	43.5	7.6	1.1	0.5	0.9	6.5	22.7	0.0	83.1
		塩酸 吸収 塔A	硫酸 分解	7.0	0.4	62.1	1.3	0.8	1.0	0.0	0.0	16.6	0.0	82.2
				10.0	1.4	78.5	0.0	0.6	3.1	4.2	0.0	17.1	0.0	104.9
15	250°C	塩酸 吸収 塔A	硫酸 分解	0	16.6	70.9	0.0	0.0	0.4	0.8	2.0	4.2	0.0	94.9
				0.5	6.0	26.4	0.0	2.6	0.2	0.0	39.7	26.7	0.0	101.6
				1.0	5.5	24.6	0.0	2.5	9.5	0.0	45.2	20.7	0.0	108.0
				1.5	6.1	31.3	0.0	3.1	0.2	0.0	34.1	21.8	0.0	96.6
				2.0	0.7	6.8	0.0	1.8	3.4	0.0	46.6	31.0	0.0	90.3
				2.75	1.3	8.8	0.0	0.7	0.3	0.0	45.6	31.8	0.0	88.5
				3.5	1.9	11.8	0.0	0.5	4.3	0.0	45.2	32.0	0.0	95.7
		塩酸 吸収 塔A	硝酸 々化	0	14.0	55.7	0.0	0.0	0.4	0.2	26.4	8.1	0.0	104.8
				0.5	0.0	8.2	20.0	7.7	0.5	0.6	20.1	35.3	0.0	92.4
				1.0	0.0	8.7	15.0	7.5	0.9	0.3	21.1	47.1	0.0	99.6
				2.0	0.0	10.3	17.3	0.5	0.6	0.6	20.2	52.4	0.0	102.9
				3.0	0.0	14.5	20.0	0.8	0.2	0.7	11.2	47.0	0.0	103.4
				4.0	0.0	25.1	21.6	0.6	0.5	0.3	0.0	38.8	0.0	98.1
				5.0	0.0	50.1	14.0	0.4	0.3	0.0	0.0	14.3	0.0	79.1

9.4 ネオプレン酸消化反応状況の観察

ネオプレン酸消化処理溶液の繰り返し使用に伴う、スラリー蓄積の影響は硫酸分解工程に顕著に現われて来る。

図9.5～6に、繰り返し回数と酸消化釜外壁および内容物の温度履歴を示した。

外壁の温度履歴が示す様に、回数を重ねて行くと外壁下部と中央部の温度差が徐々に拡がることが認められた。

また、内容物温度についても供給速度のバラツキの影響も多少あると考えられるが、回数を重ねるに従って、所定温度に保持することが困難となる傾向が認められた。

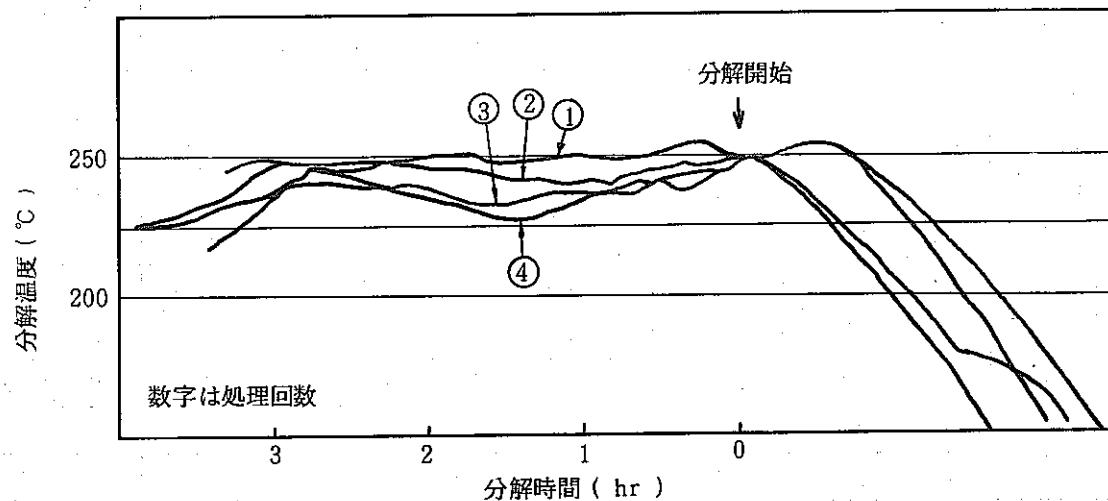


図9.5 ネオプレングローブの酸消化繰り返し処理による酸消化液温度推移(硫酸分解時)

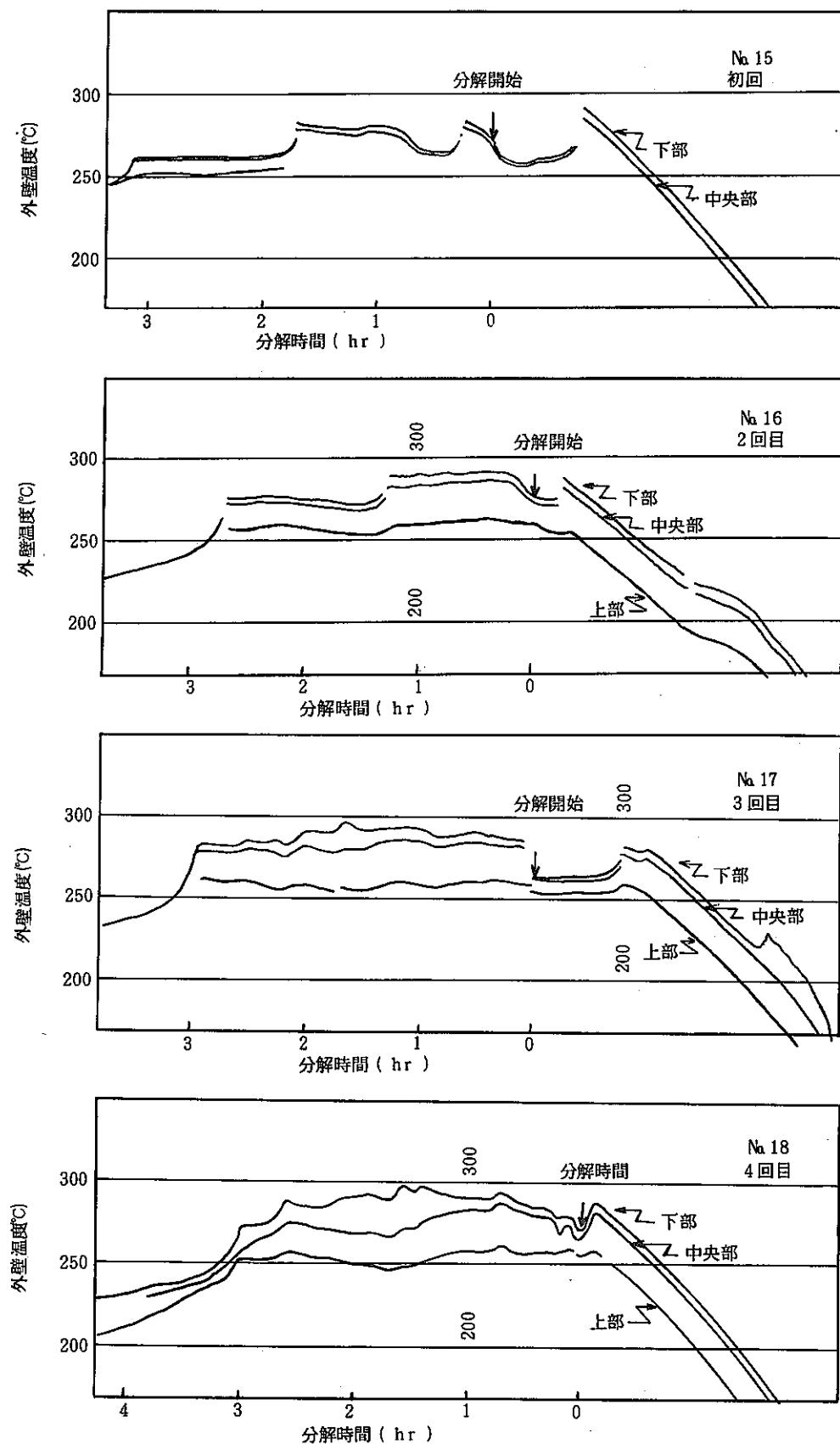


図 9.6 ネオプレングローブの酸消化繰り返し処理による酸消化釜外壁温度推移（硫酸分解時）

9.5 ネオプレン処理酸消化液中のスラリー残渣蓄積の影響

ネオプレンを繰り返し酸消化処理した際に、スラリーの蓄積が酸消化液にどの様な影響を及ぼすかを、酸消化液のスラリー濃度および硫酸粘性の点から検討した。

分析手法は、酸消化液をグラスろ紙を用いて、吸引ろ過し、スラリーと硫酸とに分離し、スラリーを、ヒータ加熱により乾固した。

分析結果を表IX. 8 に示した。

表IX. 8 ネオプレン繰り返し処理酸消化液の物性挙動^{*}

繰り返し回数	0	1	2	3
処理量 (kg/バッチ)	10	10.2	12	12
酸消化液量 (ℓ)	760.9	750.1	720.9	731.1
スラリー乾固量 (g)	25.6	42.2	62.0	75.5
スラリー濃度 (%)	3.4	5.6	8.6	10.3
総酸消化液量 (kg)	131	136	121	126
総スラリー量 (kg)	4.4 ⁵	7.6 ²	10.4	12.9 ⁸
分離硫酸粘度 (cp)	24.2	24.0	24.9	25.4
酸消化液粘度 (cp)	44.9	55.5		88.2
消化液硫酸濃度 (%)		89.0	86.6	88.7
				(室温測定)
				(97%H ₂ SO ₄ : 33.4 cp)

* No. 15 ~ 18

No. 15~18での分離硫酸粘度(CP)の変化は、ほとんど認められなかった。一方、酸消化液粘度は、繰り返し回数を重ねるに従って高くなることが認められた。これは、繰り返しをすることで、スラリー濃度が上がり、スラリー硫酸溶液系の粘性が高まるものである。ネオプレン酸消化処理での、硫酸分解時の処理能力低下は、酸消化液の繰り返し使用によるスラリー濃度増加に起因するものではないかと考えられる。

9.6 スラリー硫酸蒸留分離

30kg ネオプレン / 132.5kg(73.6ℓ)H₂SO₄ 酸消化処理液のスラリー硫酸蒸留分離を行った。

図9.7に蒸留曲線を示す。

蒸留分離での前留・主留の切り替えは、230℃で行った。前留 / 主留 = 16 / 84 に分配された。スラリー残渣は、釜温 375℃まで昇温していたものであったが、約 53% の硫酸を含んでいた。硫酸含量が多いため、回収残渣は吸湿性が非常に強く、水和熱による発熱傾向が強かった。

残渣回収率を求めるところとなる。

$$\frac{6.0\text{ kg} \times 0.527 \times 100}{30\text{ kg} \times 0.228 \times 66\ell / 73.6\ell} = 51.5\%$$

残渣回収率は約 52% となり、残りの残渣はスラリータンク及び酸消化釜中に滞留していることになる。

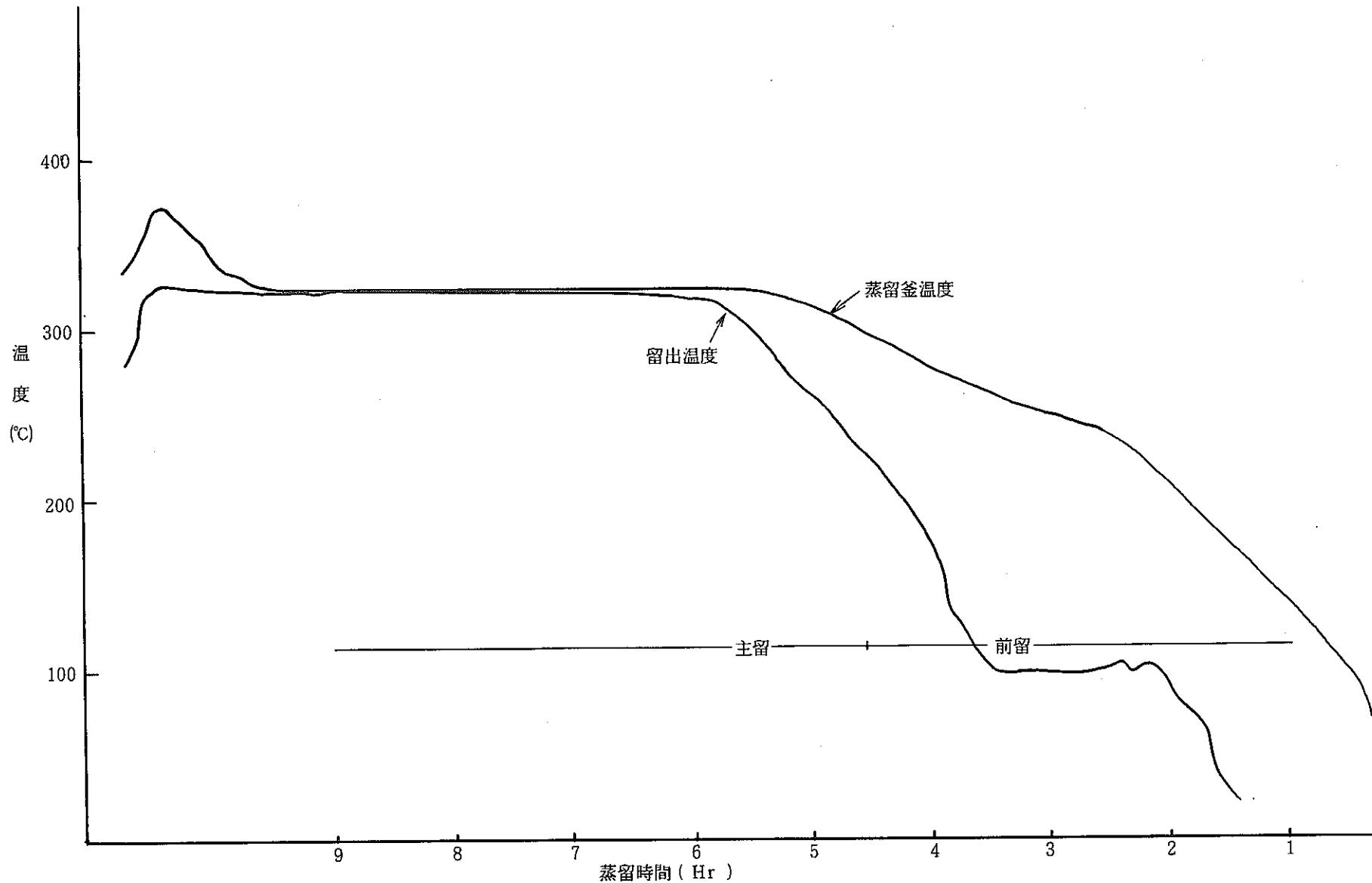


図 9.7 スラリ硫酸蒸留分離曲線

表IX. 9. スラリー硫酸蒸留分離物質収支

No.	日付	仕込量 (L)	前留 (L)	主留		スラリー残渣 (g)
				(L)	(%)	
1	6/28, 29	10	1.65	(8.4)		
2	7/4, 5	10	1.7	8.6	86	1100
3	7/6, 9	9	1.7	7.6	84	750
4	7/10, 11	11	1.7	9.2	84	915
5	7/12, 13	12	1.9	10.1	84	930
6	7/20, 23	13	2.3	10.8	83	1350
7	7/25	1		(0.8)		950
合計		66	11.1	55.5		5995

No. 7 のスラリー残渣量は No. 1 スラリー残渣を含む。() は推定量。(%) は主留量の割合を示す。

表IX. 10 スラリー硫酸蒸留分離物性

No.	前留			主留			残渣中の硫酸含有率
	HNO ₃ (%)	H ₂ SO ₄ (%)	ρ	HNO ₃ (%)	H ₂ SO ₄ (%)	ρ	
1	1.8	7.9	1.05	9.5	83.9	1.80	-
2	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-
4	2.0	9.7	1.06	8.2	86.3	1.81	52.5
5	0	9.8	1.06	0	95.0	1.82	49.1
6	-	-	1.04	6.6	89.5	1.80	66.6
7	-	-		-	-	-	-
							平均 52.7

9.7 スラリ残渣特性

蒸留後のネオブレン酸消化処理液残渣は、蒸留釜底にこびりつき、多くの場合、ヒビ割れしていたが、その掻き出しが容易でなかった。

残渣は、白色の粉末で、その嵩密度は、約0.6kg/lである。嵩密度測定は残渣を乳鉢で微粉化し、20ml容量を試料とした。表IX. 11に残渣組成を示した。残渣は、硫酸根を多量に含むため、吸湿性に富んでいる。

吸湿性を調べるために、残渣の一部をシャーレーに入れ蓋をし、室内に自然放置し、その重量変化を測定した。表IX. 12～13に測定結果を示す。

表IX. 11 No. 15 残渣組成

組成	ZnO	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	合計
(wt%)	12.1	26.1	8.4	5.5	0.3	47.5	99.9

(分析センター提供値補正)

表IX. 12 残渣の重量変化

No.	蒸留日	H ₂ SO ₄ 含量(wt%)	測定開始重量(g)	放置日数(日)	放置後の重量(g)	増加重量(g)	増加率(%)
4	7/10～11	52.5	10.7889	9	12.6428	1.8539	17.2
				197	16.4795	5.6906	52.7
5	7/12～13	49.1	11.3804	7	12.8859	1.5055	13.2
				195	16.1882	4.8078	42.2

* 表IX. 13 煙焼残渣の重量変化

H ₂ SO ₄ 含量(wt%)	測定開始重量(g)	放置日数(日)	放置後の重量(g)	増加重量(g)	増加率(%)
19.9	10.3151	8	10.4426	0.1272	1.24
		30	10.9253	0.6105	5.92
		61	11.5332	1.2181	11.81
		93	12.4990	2.1839	21.17

*マイクロ波加熱により700℃で約80分間煅焼したもの。

残渣および煅焼残渣の相違点は、 H_2SO_4 含量である。前者の場合、約 50wt%で、後者では、約 20wt%である。

増加率を比較すると、10 日以前の放置日数では、残渣が 15%程度に対し煅焼残渣は 1%台である。

しかし、煅焼残渣は放置日数に伴って、増加率が倍増している傾向にあり、このまま測定を継続すると、増加率は 200 日ぐらいの放置時に、未煅焼残渣の増加率約 50%と同程度の数字になるのではないかと予想される。

以上の事柄より、経時初期での吸湿は、 H_2SO_4 含量に影響されるが、ある程度吸湿されると、 H_2SO_4 含量に関係なく吸湿が進行すると思われる。また、残渣に硫酸根が存在する限り、吸湿による重量増加は免れないのではないかと思われる。

10. 酸回収

10.1 硫、硝酸吸収液の精留回収

硝酸回収を対象とした吸収液は、硝酸々化時のクエンチング吸収液およびNo. 1 硝酸吸収液である。

硝酸回収の蒸留方法として

- (1) 硝酸-水-硫酸の3成分系を使用し、45%の硫酸($H_2SO_4/H_2SO_4 + H_2O$)存在下での共沸なき硝酸濃縮蒸留。
- (2) 硝酸-水-硫酸の3成分系での、水の蒸留による硝酸濃縮。

以上の2方法が考えられたが、この中より(2)の硝酸回収法を用いることにした。(2)の採用理由は①硝酸ガス(NO_2)の留出が少い。②高濃度(60~100%)の硝酸が留出することなく、留出硝酸による有機物の酸化を抑制できる。③終点が明確である。④運転上硫酸濃度の影響が小さい。等々である。

表X 1.1に硝酸-水の2成分系蒸留の物質収支を示す。

仕込組成は、硝酸30.5kg(2.07kmol)、水45.75kg(2.54kmol)で、硝酸濃度は40wt%，44.9mol%である。

還流比は、15sec/5secおよび10sec/5secを用いた。蒸留中、留出液をスポットでサンプリングし、その酸濃度を測定した。その結果、塔頂温度を100°C以下になるように還流比を設定することで、酸濃度を0.1%以下に抑えることができた。また、還流比を、5/5に設定することで、水硝酸の分離が可能であった。

缶出液量は50.8kg、缶出組成は HNO_3 66.1wt%， H_2SO_4 1.13wt%であった。 H_2SO_4 は、釜付着硫酸である。総留出液量は24.5ℓ、硝酸濃度は1.01wt%であった。

表X 1~2に硝酸クエンチング吸収液の蒸留物質収支を示す。仕込量は、クエンチング吸収液160ℓ、35% H_2O_2 2.8ℓ、合計162.8ℓである。吸収液組成は、 HNO_3 28.9wt%， H_2SO_4 6.8wt%， Cl^- 0.27wt%である。

H_2O_2 は、褐色吸収液が透明になるまでの量を加えた。

留出液は、Total. out \longleftrightarrow 5/10, 5/10, 5/5の3還流比に区分した。還流比の切り替えは塔頂温度が105°Cに達した時点で行った。蒸留終点は、還流比15/15において、塔頂温度が105°Cを越えた時点とした。

終了時の缶出温度は121°Cで、硝酸の最高濃度沸点に達しているが、実缶出硝酸濃度は約52%であった。これは、缶出液中の硫酸による沸点上昇が生じたためである。

缶出液中の Cl^- イオンは、0.01%であった。

図10.1は硝酸クエンチング吸収液とNo. 1 硝酸転換塔吸収液の混合液の蒸留曲線である。

仕込量は、吸収液177ℓ、35% H_2O_2 1ℓ、計178ℓである、

蒸留結果を、表X.3に示す。硫酸の影響が、缶出温度に生じるため、最終還流比を15/5まで上げた。

缶出液中のCl⁻イオン濃度は、前回同様0.01wt%以下であった。

表X.1 硝酸蒸留物質収支

サンプリング	還流比 (sec)	留出量 (L)	酸濃度 (wt%)
S - 1	10/5	2.5	0.13
S - 2	15/5	4.1	0.05
S - 3	10/5	2.3	0.03
S - 4	10/5, 5/5 Total, out	6.3	0.19
S - 5	5/5	*	0.03
S - 6	5/10	*	0.02
S - 7	Total, out	*	3.9

試運転時の付着酸を含

留出液全量の酸濃度

*は未測定

表X.2 硝酸蒸留物質収支

I	原 液	留 出 液			缶出液
		T.O	T.O ~ 5/10	5/5	
液 量 (L)	160	6.1	62.5	7.4	87
H ₂ SO ₄ (wt%)	6.8	0.08	0.08	0.08	6.2
HNO ₃ (wt%)	28.9	1.4	1.8	1.6	51.5
Cl ⁻ (wt%)	0.27	0.6	0.6	0.01	0.00

仕込液は原液にH₂O₂(2.8L)を加えてる。

表 X. 3. 硝酸蒸留物質収支(図 10.1)

II	原 液	留出液	缶出液
液 量	177	110	69
H ₂ SO ₄ (ℓ)	10.2	0.07	21.0
HNO ₃ (wt%)	18.1	0.65	40.9
Cl ⁻ (wt%)	0.1	0.15	0.09
ρ	1.185	1.006	1.407

硫酸回収は硫酸転換吸収液を対象に行った。硫酸回収蒸留方法は、水・硝酸の蒸発留出による硫酸濃縮である。

濃縮結果を表 X. 4 に示す。図 10.2 に表中 II の硫酸濃縮曲線を示す。

表 X. 4 硫酸濃縮物質収支

	I			II			III		
	原 液	留出液	缶出液	原 液	留出液	缶出液	原 液	留出液	缶出液
液 量 (ℓ)	180	90	90	145	90	55	180	110	70
H ₂ SO ₄ (wt%)	53.8	0.2	84.8	47.0	0.2	88.6	50.9	1.0	89.0
HNO ₃ (wt%)	0	12.1	0	5.1	10.6	0.3	4.8	7.0	1.5
Cl ⁻ (wt%)	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.4	0.5	0.03
ρ	—	—	—	1.395	1.056	1.777	1.416	1.3076	1.781

缶出温度が常圧 200℃ 近辺になった時点で、減圧濃縮に切り替え、100mmHg で、200~210℃ まで濃縮を行った。表中 I は、終了缶出温度が低かったために、硫酸缶出濃度も低い結果となった。因みに、目標濃度は 90% 強である。

缶出液中の Cl⁻ イオンは、0.1 以下であった。回収硝酸および硫酸溶液中には、Cl⁻ イオンがほとんど含有されていないことより Cl⁻ イオンの蓄積は考え難い。

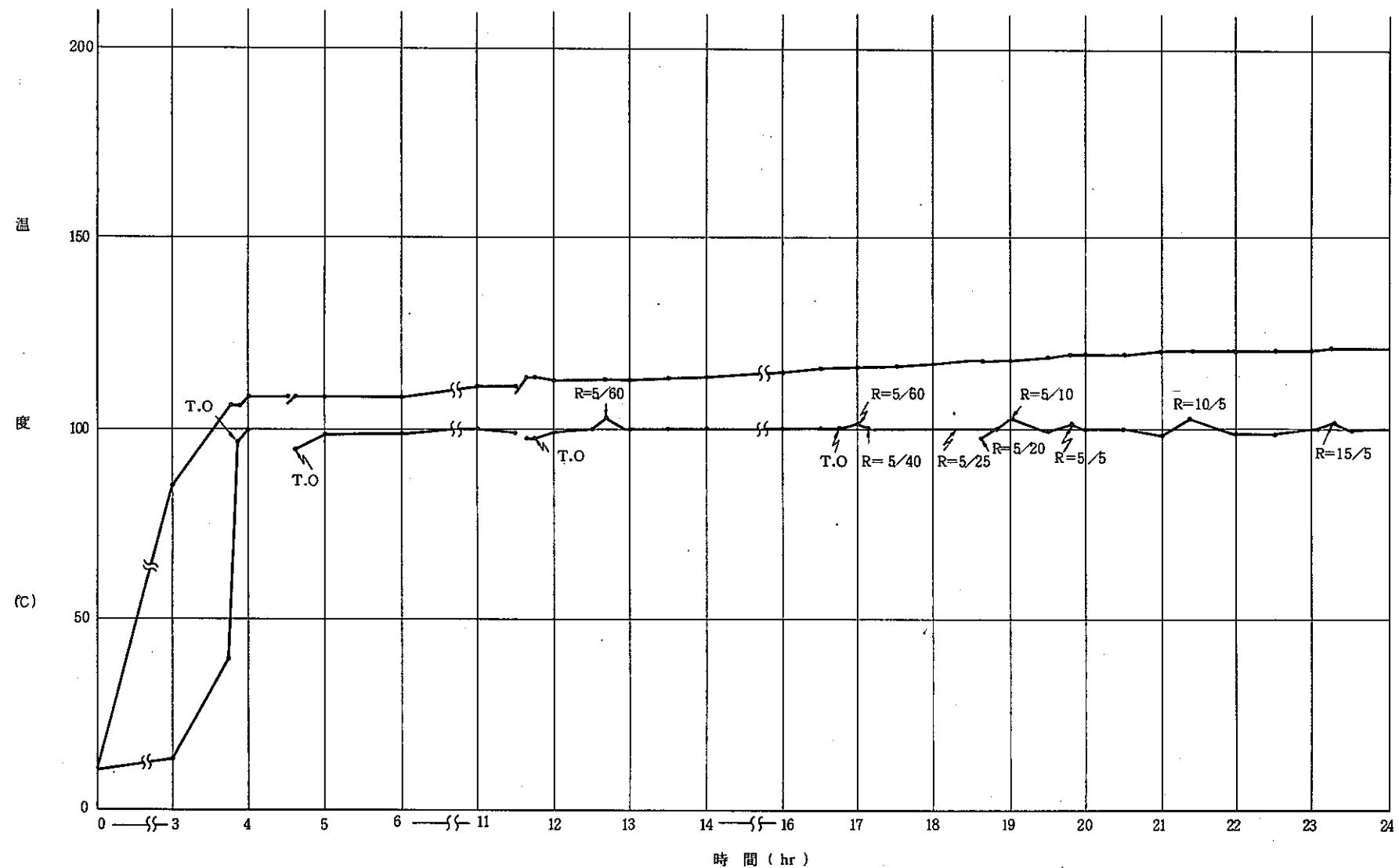


図 10.1 硝酸吸収液蒸留曲線(N-2)

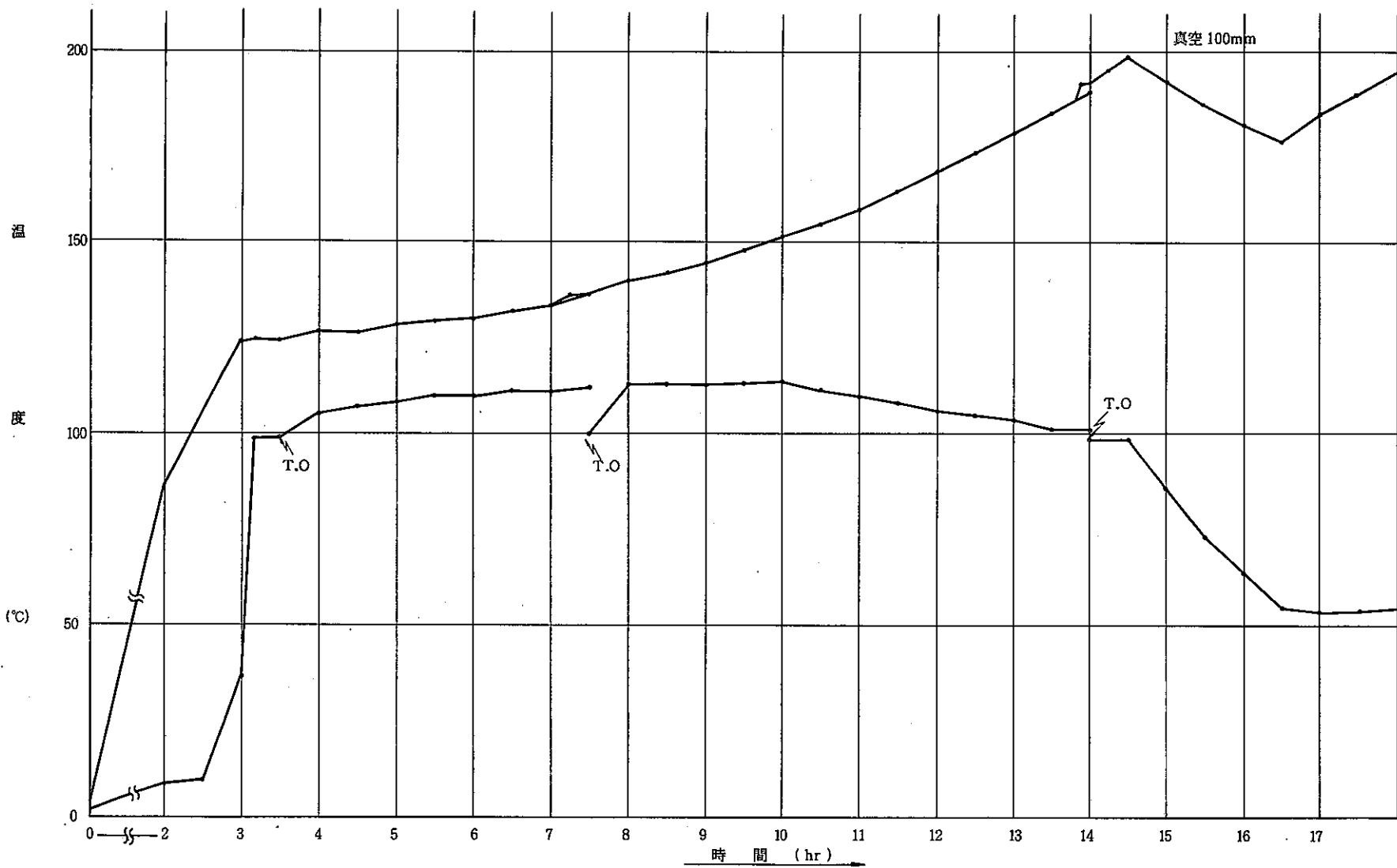


図 10.2 硫酸転換吸収液蒸留曲線

10.2 硫・硝酸吸収液精留における有機物の挙動

硝酸クエンチングおよび硫酸転換吸収液の精留における有機物の挙動を、TOCを用いて測定した。

硝酸吸収液中の有機物の挙動を表X.5に、硫酸吸収液中の有機物の挙動を表X.6に示す。

TOC分析の結果、硝酸吸収液の精留による有機物の挙動は、留出液側に、有機炭素の10%程度が混有され、大部分(90%)の有機炭素は、缶出液である硝酸溶液中に残留していた。留出液の有機炭素濃度は、約200ppm程度であった。

硫酸吸収液の精留による有機物の挙動は、硝酸吸収液の場合と対象的に、留出液中に、大部分(90%以上)の有機炭素が混有されていた。

有機炭素物質を多量に含む硝酸クエンチング液は、精留塔頂温度を100°C付近で制御することにより、排水系に留出する有機炭素物質を、著しく低減させることができることが期待できる。

硫酸吸収液中の有機炭素物質の排水系留出の低減化は、精留法では著しい精留効果の向上を行わない限り困難であると考える。

表X.5 硝酸吸収液中の有機物の挙動

I 原 液	留 出 液			缶出液	II (図101)	原 液	留 出 液	缶出液	
	T, O	T, O~ 5/10	5/5						
液 量 (ℓ)	160	6.1	62.5	7.4	87	液 量 (ℓ)	177	110	69
TOC (ppm)	2570	300	230	170	3560	TOC (ppm)	1086	162	2488
TC (g)	411.2	1.8	14.4	1.3	309.7	TC (g)	1922	178	171.7
配 分	100		4.3		75.3	配 分	100	9.3	89.3
					(不明) 20.4				

表X.6 硫酸吸収液中の有機物の挙動

	I			II			III		
	原 液	留 出 液	缶出液	原 液	留 出 液	缶出液	原 液	留 出 液	原 液
液 量 (ℓ)	180	90	90	145	90	55	180	110	70
TOC (ppm)	430	854	51	436	418	73	-	492	155
T, C (g)	77.4	76.9	4.5	63.2	37.6	4.0	-	54.1	10.9
配 分	100	99.4	5.8	100	59.5	6.3	-	-	-

11. 装置および構成材の耐久性

11.1 金属材料の耐食試験

各種金属材料試験片を用い、ガス処理系と固液分離系について、耐食試験を行った。

試験先を任意の試験場所に配置し、数バッチの酸消化反応または蒸留後に取り出し、次式に従って、腐食率を算出した。

計算式 ① $W_s - w_t = \Delta W$ (g)

W_s : 試験開始重量 (g)

w_t : 試験後重量 (g)

② $\Delta W / \rho = \Delta V$ (cm³)

ΔW : 減重量 (g)

③ $\Delta V / S = L$ (cm)

ρ : 金属材料の比重 (g/cm³)

④ $L \times 24 \times 365 \times 10 / H_r = mm/year$

S : 試験片の表面積 (cm²)

H_r : 試験時間

判定基準は、米国腐食技術者協会 (NACE: National Association of Corrosion Engineers) が定めた下記の基準を引用した。

判定基準 級 腐食率

A : < 0.125 mm/year

B : 0.125 ~ 0.5 mm/year

C : 0.5 ~ 1 mm/year

D : > 1 mm/year

ガス処理系での耐食試験に用いた金属材料は、SUS316 および SUS316L である。硫酸転換塔、No. 1 硝酸転換塔、No. 2 硝酸転換塔のそれぞれに、SUS316 および SUS316L の試験片を、各々 2 枚づつ、吸収液が直接降り注ぐ、吸収液分散ノズルの下の、充填物上に置いた。

酸消化反応 1 バッチでの試験時間を、硫酸分解開始時から硝酸処理終了時までとした。今回の試験時間は、3.5 バッチ分のものである。

試験時間中の吸収液温度は、20 ~ 60°C であった。

ガス処理系での耐食試験結果を、表 XI. 1 に示した。

SUS316 および SUS316L は、いずれも腐食率が極めて小さく、判定は全て A であった。

以上の結果より、SUS316 および SUS316L は、いずれも硫酸転換塔後の吸収液およびガス雰囲気に、十分耐えうる金属と考えられる。

固液分離系での耐食試験に用いた金属材料は、タンタルと高珪素鉄である。気相部にタンタル試験片を 2 枚、液相部にタンタルと高珪素鉄の試験片を、各々 2 枚づつ置いた。

気相部の試験片は、蒸留釜上蓋ノズルから白金線で吊り下げ、硫酸ガスに充分さらされる様にし、液相部の試験片は、直接酸消化処理溶液に浸漬させた。

蒸留 1 バッチでの試験時間は、蒸留釜内容液温度が立上がった時点から、350°C に達するまでの時間とした。

固液分離系での耐食試験結果を、表 VI. 2 に示した。

表IX. 1 吸収液下での金属材料耐食試験

試験場所	試験片材質	比重	試験時間 (hr)	試験開始時 表面積(cm ²)	試験開始時 重量(g)	試験後重量 (g)	減重量 (g)	腐食率 (mm/year)	判定	備考
硫酸転換塔	SUS316	7.98	35.78	33.82	24.5864	24.5842	0.0022	2.00×10^{-2}	A	SUS316 融点 1400 ~ 1430°C
	"	"	"	32.89	23.6774	23.6742	0.0032	2.99×10^{-2}	A	
	SUS316L	"	"	35.83	35.3996	35.3990	0.0006	5.16×10^{-3}	A	SUS316L 融点 1370 ~ 1400°C
	"	"	"	35.56	35.3814	35.3803	0.0011	9.49×10^{-3}	A	
No1 硝酸転換塔	SUS316	"	"	34.11	24.6842	24.6810	0.0032	2.88×10^{-2}	A	
	"	"	"	34.00	24.8639	24.8598	0.0041	3.70×10^{-2}	A	
	SUS316L	"	"	35.01	33.7350	33.7320	0.0030	2.63×10^{-2}	A	
	"	"	"	36.13	34.6534	34.6525	0.0009	7.64×10^{-3}	A	
No2 硝酸転換塔	SUS316	"	"	33.91	24.4119	24.4076	0.0043	3.89×10^{-2}	A	
	"	"	"	33.68	24.5046	24.5028	0.0018	1.64×10^{-2}	A	
	SUS316L	"	"	35.89	34.3885	34.3875	0.0010	8.55×10^{-3}	A	
	"	"	"	35.88	34.3460	34.3451	0.0009	7.76×10^{-3}	A	

表IX. 2 吸収液下での金属材料耐食試験

試験箇所	試験片材質	比 重	試験開始時 表面積(cm ²)	試験開始時 重量(g)	試験時間 (hr)	試験後重量 (g)	減 重 量 (g)	腐 食 率 (mm/year)	判 定	備 考
気相部	タンタル	6.7	32.99	27.3175	66.53	26.8285	0.4890	1.17	D	タンタル融点 2990°C
					127.92	26.6227	0.6948	0.87	C	
	タンタル	"	32.80	27.3131	66.53	26.8627	0.4504	1.09	D	
					127.92	26.6908	0.6223	0.78	C	
液相部	タンタル	"	32.20	26.9167	66.53	25.5994	1.3173	3.24	D	高珪素鉄融点 1230°C
					127.92	24.2621	2.6546	3.40	D	
	タンタル	"	33.13	27.6174	66.53	25.9575	1.6599	3.98	D	
					127.92	24.3777	3.2397	4.03	D	
	高珪素鉄	7.0	31.36	33.5014	66.53	33.5424	+0.0410	-	A	高珪素鉄融点 1230°C
					127.92	33.4541	0.0473	0.15	B	
	高珪素鉄	"	33.88	38.3116	66.53	38.3070	0.0046	0.03	A	
					127.92	38.2873	0.0243	0.07	A	

タンタルの場合、液相部での腐食は、気相部よりも激しく、試験時間に沿って、腐食率が増えて来ているが、気相部ではその逆に、腐食率が小さくなる傾向にある。しかし、気相部・液相部とも、DもしくはCの試験判定となっており、固定分離系で中核となる蒸留釜の材料に、タンタルは、あまり適していない様な結果となった。

固液分離系での耐食試験に用いたタンタル蒸留釜自体も、或る程度、腐食が進行しているものと思われる。

高珪素鉄の腐蝕率は、タンタル比較すると極めて小さく、判定も総じてAとなっている。しかし、Bの判定も1つ出たので、今後実験を重ね、どの様な腐食傾向になるかを確認する必要がある。

また、高珪素鉄は、機械的強度に劣り、その為、取り扱いが容易でないという難点がある。

11.2 装置の腐食および劣化

(1) 供給機

供給機の一部である電磁フィーダーのSUS316製トラフの内面が腐食しPVC等の処理物の進行に、支障をきたした。

これは、トラフ内部が、酸消化釜から逆流して来たガスにさらされたのが原因である。対処として、処理物の進行を円滑化するのを兼ねて、トラフ内面に、テフロンシートを貼付した。

(2) 有機物による作動不良

未分解物および硝酸処理時に析出する有機物によって、塩酸吸収塔スプレーノズルと塩酸吸収塔まわりの配管に詰まりが生じ、吸収液循環量の低下およびフラッディング等の症状を引き起こした。また、配管に付随するGLダイヤフラム弁の内部にも、有機物が挿まり、テフロン膜を損傷させ、弁の締まりを悪くした。

補修として、スプレーノズルと配管は、その都度、解体して有機物を除去し、弁の場合は、テフロン膜を交換した。

未分解物は、硫酸分解中に溢流が起きた時の、炭化物チップの残渣である。

(3) 計装機器の腐食

排出ガス流量計の検知部が、ベーパーおよび不純物等の付着により腐食し、検知不良となった。

また、酸消化釜圧力および液面、塩酸吸収タンク液面を測定するために吹き込む空気の流量を調節する流量計が、酸消化反応終了後に逆流するガスによって腐食し、作動不良となった。

いずれも、その都度解体して掃除し、再使用した。

(4) パッキングの劣化

2～3バッチの蒸留で、蒸留釜本体フランジのV#7030のパッキング（アスベストをテフロンで包んだもの）が劣化し、使用不可能となった。

高温度による繰り返し使用が原因なので、早期交換が望ましい。

(5) 高珪素鉄製弁の腐蝕

酸消化釜から飛沫分離器までのバイパスガスラインと、ガスサンプリング用として、塩酸吸収

塔から除去塔へのガスラインに設けた高珪素鉄製球形弁が、開閉不可能となった。解体後、弁内面の激しい腐食を認めた。

元素分析の結果より、腐食は、HClによって起こり、弁の開閉不能は、腐食生成物の堆積が原因であると判明した。（腐食解析は、神戸製鋼所提供）

この為、GL製ダイヤフラム弁と交換した。

上記の他の、塔槽類・ポンプ類・配管類は、内部点検および検査をしていない為、腐食状況は不明であるが、現在までの所、運転中においてでも、外観上の異状は認められていない。

但し、酸消化釜だけは、解体し、目視によって、ガラスライニング面に異状がないことを確認した。

(6) マントルヒータ電力の低化

マントルヒータ電力の低下が、認められた。

その経時変化は、次の通りであった。

$$3/22 \quad 184V \times 30.3A \times \sqrt{3} = 9.66 \text{ kW}$$

$$4/18 \quad 179V \times 20.0A \times \sqrt{3} = 6.20 \text{ kW}$$

$$5/8 \quad 178V \times 14.0A \times \sqrt{3} = 4.30 \text{ kW}$$

上記の様に、約180V前後の電圧に対して、電流の低下が著しいことが認められた。

原因探索の為に、断線が予想されるニクロム線の抵抗値を測定した。

表XI.3に、ニクロム線抵抗値を示した。

表XI.3 ヒータニクロム線抵抗値(5/14測定)(Ω)

	R-S	S-T	R-T
上段ヒータ	21.05 (20.78)	21.06 (20.74)	21.08 (20.74)
中段ヒータ	∞ (37.18)	∞ (37.75)	24.99 (26.66)
下段ヒータ	38.90 (39.29)	38.81 (39.14)	31.38 (31.41)

()内は、4/17測定

ヒータを解体点検した結果、中、下段ヒータとともに、ニクロム線ヒータ1箇所断線していた。他の箇所は、ニクロム線と銅線の圧着接続端子付近で4～5箇所切断していた。断線は、いづれもリード線（銅線）側の圧着端子周辺であり、劣化が著しく、非常に脆くなっていた。

また、ニクロム線を保護しているガラススリーブは、溶融固化していた。

中および下段ヒータの断線状態を、図11.1、図11.2に示した。

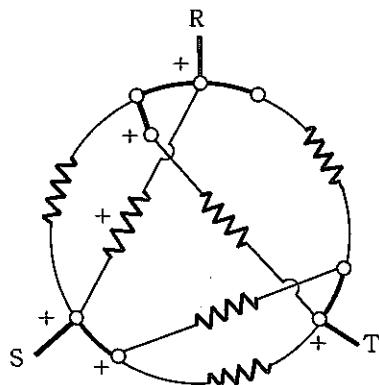


図 11.1 下段ヒータ断線図

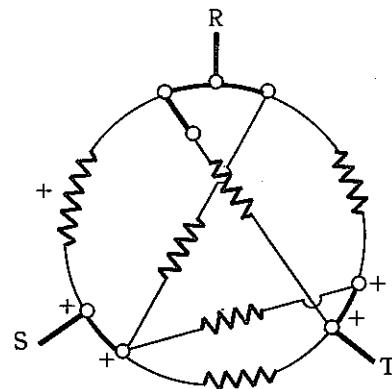


図 11.2 中断ヒータ断線図

○：圧着端子部 —————：ニクロム線 ———：リード線 ×：断線箇所

マントルヒータ断線の為、同一新規マントルヒータに替えた。

新規マントルヒータの抵抗値測定結果を、表 XI. 4 に示す。

表 XI. 4 ヒータニクロム線抵抗値 (Ω)

	R - S	S - T	T - R
上段ヒータ	20.10 (20.20)	20.03 (20.16)	20.02 (20.06)
中段ヒータ	20.11 (20.25)	20.16 (20.27)	20.21 (20.38)
下段ヒータ	20.32 (20.33)	20.20 (20.38)	20.18 (20.25)

()内は、メーカー測定

マントルヒータガラス材料保守を目的として、各ヒータ測面温度が測定出来る様に、熱電対(1ゾーン2本)を挿入した。

マントルヒータ断面を、図 11.3 に示す。

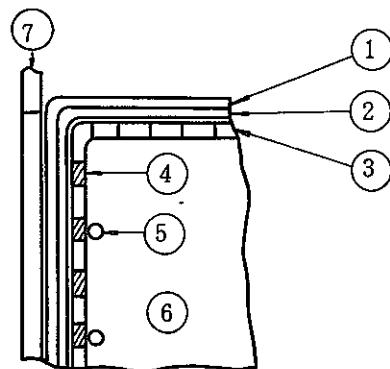


図11.3 マントルヒータ断面図

ヒータ測面温度と電力の関係を表XI. 5に示す。

表XI. 5 ヒータ測面温度と電力の関係

電圧 (V)	電流 (A)	電力 (kW)	グラス クロス (枚)	密着度 (mm)	ヒータ MaX. 温度 (°C)
111	18.2	3.5	2	15	500以上
100	16	2.8	1	5	-
110	18	3.4	1	5	410～420
120	20	4.2	1	5	460～470
140	23.3	5.6	1	5	590～600
120	20	4.2	1	1	480～485
110	18	3.4	0	1	380～385
120	20	4.2	0	1	420～430
130	21.5	4.8	0	1	460～470
140	23	5.6	0	1	520～530
150	25	6.5	0	1	545～555
160	27	7.5	0	1	585～595

* 密着度：マントルヒータ上部と酸消化釜架台プレートとの間の空間距離を示す。

表XI. 5に示すようにグラスクロスを取り除き、密着度を増すことにより、ヒータ測面温度を下げる傾向が認められた。

現在、グラスクロスなしのグラススリーブのみでの状態にて最高180V×30A、ヒータMaX. 温度約600°Cで使用しており、正常に作動している。

12. まとめ

12.1 PVCの酸消化処理

(1) 硫酸分解

- 1) 塩ビの硫酸分解における脱塩素化反応定数は、分解温度 250°C で $k = -0.18$ ， 230°C で $k = -0.10$ であった。
- 2) 塩ビの硫酸分解において、供給試料当りの脱塩素化率は、供給速度 2.2~7.6 kg/hr の間では同一であった。
- 3) 塩ビの硫酸分解における脱塩素化反応は、試料供給終了後 30 分間の熟成時間を必要とする。
- 4) 硫酸分解中に、酸消化液の著しい発泡による液面上昇が認められた。この現象が、処理能力を支配する最大要因となった。

発泡現象は、試料供給速度及び試料／硫酸の比率により影響され、分解温度 230°C の場合、供給速度約 4kg/hr で約 5 時間後に、7kg/hr で約 1 時間後に、著しい発泡が認められた。試料／硫酸の比率は 4kg/hr の供給速度において 0.15~0.2 で著しい発泡が認められた。

(2) 硝酸酸化

- 1) 硝酸々化速度は、20ℓスケールと 200ℓスケールの間では、差は認められなかった。
- 2) 硝酸々化速度定数は、酸化温度 250°C で $k = -0.7/\text{hr}$ ， 230°C で $k = -0.3$ であった。
- 3) 硝酸々化速度定数は、14.0~20.9kg 被酸化物 / 140kg 硫酸の間では同一であった。
- 4) 230°C および 250°C での硫酸分解物の 250°C における硝酸々化速度定数は同一であった。

(3) 酸消化反応状況

- 1) 硫酸分解において、分解温度 250°C ではカーボンミストのクエンチング塔への飛散が著しく、230°C ではほとんど飛散しなかった。
- 2) フタル酸昇華物によるデミスターの閉塞は、20kg PVC / バッチの反応では認められなかった。
- 3) 硝酸々化時に、クエンチング液循環ポンプのキャビテーションが著しかった。キャビテーション中は循環ポンプの起動および停止を繰り返しキャビテーションに対処した。
- 4) No. 2 硝酸転換塔は、過酸化水素の酸化分解による発生ガスで、フランディングを生ずるところがあった。
- 5) 硝酸々化クエンチング液からの、フタル酸の析出が著しかった。

(4) 酸消化分解ガス処理

- 1) 供給試料中の塩素イオンの 97% が硫酸分解時クエンチング塔で捕集され、残りの塩素イオンは、No. 2 硝酸転換塔および硝酸々化時クエンチング塔で捕集された。
- 2) 酸消化処理中の亜硫酸ガスの発生は 58.5 mol/kg PVC であり、発生量の 73% が硫酸転換塔で捕集された。
- 3) 室素酸化物は、酸消化釜と硫酸転換塔から発生する。硫酸転換塔から発生する室素酸化物は

主に二酸化窒素であり、硝酸転換塔で定量的に吸収された。

4) ブロウ排出オフガス中の窒素酸化物($\text{NO} + \text{NO}_2$)は、No.2 硝酸転換塔に過酸化水素を添加することで、大気公害規制目標値である200ppm以下に抑えることが出来た。

(5) 有機物の挙動

1) 酸消化発生分解ガス中には、昇華有機物および酸消化副生有機物が含まれており、これ等の有機物は吸収塔で捕集される。有機物の組成は、フタル酸および低級脂肪酸であった。大部分の有機物はクエンチング塔で捕集された。クエンチング塔での捕集有機物量は、硫酸分解時および硝酸々化4~6時間で供給試料炭素換算で、それぞれ1~3%であった。

12.2 PVCの酸消化繰り返し処理

(1) 処理条件

1) 20kg PVC/140kg 硫酸・バッヂの酸消化繰り返し処理を行い、プロセスの信頼性を確認した。処理条件は硫酸分解では分解温度230~220°C、試料供給速度4kg PVC/hrであり硝酸酸化では酸化温度250~240°C供給硝酸量は約1000mol/4hrであった。

(2) 硫酸分解

1) 硫酸分解時、酸消化釜内圧の変化量は円滑な反応状態では平均19nmagであった。内圧の変化量は、ガスの発生量および酸消化液の発泡による釜空間容量に依存した。
2) 酸消化液発泡量/硫酸比は、試料/硫酸量比が0.17および0.4の場合、それぞれ0.2および1.8であった。

(3) 硝酸々化

1) 繰り返し硝酸々化では、酸消化液中の未酸化有機物の蓄積は極めて小さかった。硝酸々化速度定数は $k = -0.53/\text{hr}$ であった。
蓄積量の近似式は次式で示される。

$$\log \text{未酸化率} = (0.03/2.303)(\text{繰り返し処理数} - 2) - 0.85$$

(4) 酸消化分解ガス処理

1) 酸消化処理発生分解ガス中の一酸化炭素およびメタン、エタン等の熱分解ガス濃度は、爆発範囲以下であった。
2) 分解ガス中の酸素濃度は大気中の酸素濃度と比較して、異常に高濃度になることはなかった。
3) 一酸化窒素は二酸化窒素に酸化される前に多量体酸化窒素に変化すると考えられた。
4) 亜硫酸ガスは硫酸分解ガス中の約50%を占めており、硫酸転換塔前半で容易に酸化されていた。
5) 亜硫酸ガスの酸化吸収は吸収液中の硝酸濃度の影響が認められ、硝酸濃度20~25%付近が酸化吸収効率が良好であった。
6) 窒素酸化物の酸化吸収は、吸収液硝酸濃度が0より20%の方が良好であった。

(5) 有機物の挙動

- 1) 吸収液中にはフタル酸、酢酸、プロピオン酸および酪酸等の有機酸が含まれていた。酸消化釜からの昇華留出有機物量は、供給試料の炭素換算で約8%／バッチであった。

12.3 ネオプレングローブの酸消化処理

(1) 硫酸分解

- 1) ネオプレングローブの硫酸分解では、脱塩素化反応は試料供給終了時、約81%の脱塩素化率であり、試料供給終了後、約60分間の分解継続が必要である。
- 2) 供給試料当りの脱塩素化反応定数は、分解温度230°Cおよび250°Cでは $K = -0.12 \sim 0.15/\text{kg}$ であった。
- 3) 脱塩素化反応におよぼす攪拌の影響は80-110 rpmの間では、差が認められなかった。
- 4) 試料供給速度5 kg/hr攪拌数85 rpmでの硫酸分解において、分解終了後、酸消化液面上に炭化物膜の形成が認められた。攪拌数100 rpmでは膜形成は認められなかった。
- 5) ネオプレンの酸消化処理量を支配する因子、酸消化液中の残渣濃度および酸消化釜空間容量であった。残渣/硫酸比は0.06が上限と考える。又、酸消化釜空間容量は硫酸容量と同容量が必要である。

(2) 硝酸々化

- 1) ネオプレングローブの硝酸々化速度定数は、酸化温度250°Cで $K = -1.0/\text{hr}$ 、230°Cで $K = -0.5/\text{hr}$ であった。

(3) スラリ残渣の影響

- 1) ネオプレン残渣の蓄積は、ヒータ熱伝導効率を低下させ、又、酸消化溶液粘度を上昇させた。
- 2) 残渣分離酸消化液粘度は、硫酸粘度と同一であった。

(4) 固液分離

- 1) 酸消化液中のスラリ残渣の分離は硫酸蒸発乾固法を用いた。乾固した残渣は約50%の硫酸を含んでいたため、吸湿性に富み水和熱による発熱傾向が認められた。乾固残渣の嵩密度は、0.6 kg/lであった。残渣は開放状態で放置すると約200日で50%の重量の増加となった。

13. あとがき

以上のように塩ビシートおよびネオプレングローブ等の含塩素廃棄物の酸消化処理を工学試験設備を用いて、長期に運転した結果、装置の機構および材質の耐久性、又、装置上のトラブル等の物理的、機械的事項、処理能力を支配する要因および化学的安全性等、多くの知見を得ることが出来た。

本試験における最大の問題点は、酸消化反応において、供給熱容量の不足であった。供給熱容量の不足が解消されるのであれば、さらに多くの知見が得られることを期待出来る。

工学試験は、今後も継続し、実証設備の設計、製作に直接結び付く事項を中心に検討する。

例えば最大の問題点となった酸消化液の加熱方法として、マイクロ波加熱による内部加熱方式を採用し、熱容量の増大にともなう処理能力の向上、又、マイクロ波加熱方法の信頼性を確認すること。酸消化釜材質をグラスライニングより、金属材料であるタンタルライニングに代え、その耐久性を確認すること。プルトニウムの模擬物質を酸消化液中に投入し、その蓄積および拡散挙動の把握。放射性物質の拡散防止方法として、酸消化釜に、より近い場所にHEPAフィルタを設置し、フィルタの機能性および耐久性の確認。酸消化処理中の気相および液相の化学的安全性の詳細確認等の事項が、試験検討されることになる。

付録1 酸消化処理廃液中の有機物

1. はじめに

含塩素廃棄物（塩ビおよびネオプレン）を硫、硝酸より酸消化処理した際、酸消化釜より発生する分解ガス中に有機物が含まれる。分解ガス中の有機物は他の分解ガスとともに水に吸収される。

発生する有機物の構造および量的関係を把握することは、酸消化処理プロセスの化学的安全性の確証のみならずプロセス廃液の排水規制管理を行なうにあたり必要になってくる。

そこで、酸消化工学試験における塩ビの分解ガス処理吸収液中の有機物について解析検討した。

2. 検討結果の概要

(1) 吸収液中の有機物は、主に酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸のような低級脂肪族有機酸とフタル酸、安息香酸のような芳香有機酸であった。C₆ 以上の有機酸およびステアリン酸は、無視出来る量であった。ニトロ化有機物は検出されなかった。

フタル酸は、塩ビシート中に可塑剤として含まれているものであり、他の有機酸は、酸消化処理過程で副生される。

(2) 発生有機物は、酸消化釜に近い吸収塔でより多量に捕集された。これは、発生分解ガスが急冷され、蒸発有機物が凝縮されたためである。各吸収液中の有機物の量的関係を表 I に示す。

(3) 酢酸が塩酸クエンチング液中に多量に存在し、硝酸クエンチング液中には、少量であった。従って酢酸等の脂肪族有機酸は硫酸分解工程で発生し、硝酸々化工程ではフタル酸が主に発生することが言える。

3. 実験

(1) 試料および試料調整法

吸収液中の有機物の分析に用いた試料は、No 26, 27, 39 の分解吸収液を用いた。試料液は水酸化ナトリウム水溶液で、PH 1.0 に調整し、塩酸、硫酸、硝酸を中和マスキングした液を用いた。

GC-MS の試料は、塩酸吸収液を精留し、精留液をエーテル抽出した後エーテルをトップингして調整した。精留装置を図 1 に示す。

(2) 分析法

吸収液中の有機物質の分析は、ガスクロマトグラフィ (GC) およびガスクロマトグラム質量分析計 (GC-MS) を用いた。

ガスクロマトグラフの分析条件を次に示す。

装 置 : 日本電子製 20KF 検出器 FID

カ ラ ム : 2.6 mm φ × 1 m ガラス管

充 填 剂 : サーモン 3000, 3% シマライト, TPA
60-80 メッシュ

温 度 : インジェクション, ディテクション 200°C
カラム, 低級脂肪酸系分析 105°C

表 I 吸収液中の有機物の量的関係

試料 No	吸 収 液	容 量 (ℓ)		酢 酸	プロピオン酸	酪 酸	吉 草 酸	フ タ ル 酸	安 息 香 酸	T O C
			ppm c-ppm							
27	塩 酸 クエンチング液	50	ppm c-ppm	2800 1120	60 29	17 9	12 7	1100 635	48 33	* 3600 **1833
26	硝 酸 クエンチング液	90	ppm c-ppm	300 120	12 6	8 4	0	2000 1156	32 22	* 2600 **1308
27	硫 酸 転換吸収液	115	ppm c-ppm	390 156	160 78	160 87	66 39	900 520	15 10	* 1500 ** 890
27	No1 硝酸 転換吸収液	107	ppm c-ppm	120 48	58 28	63 34	47 28	840 486	27 19	* 400 ** 643
39	塩 酸 クエンチング液	73	ppm c-ppm	5600 2240	120 58	29 16	11 6	1500 867	25 17	* 5000 **3204
	硝 酸 クエンチング液	115	ppm c-ppm	900 360	20 10	0 0	0	8000 4971	3 2	* 6900 **5343
	硫 酸 転換吸収液	117	ppm c-ppm	80 32	13 6	14 8	7 4	0 0	0 0	* 834 ** 50
	No1 硝酸 転換吸収液	103	ppm c-ppm	310 124	54 26	39 21	22 13	180 104	0 0	* 326 ** 288
	No2 硝酸 転換吸収液	75	ppm c-ppm	350 140	80 39	40 22	20 12	0 0	0 0	* 670 ** 213

注) 表中の有機酸濃度はガスクロマトグラムより求めた。T O C の*印はTOC計による測定値であり、**印は表中の有機酸中の炭素濃度を算出、合計した値である。

*印と**印が一致しないのは、キ酸のような有機物が存在しているものと考える。

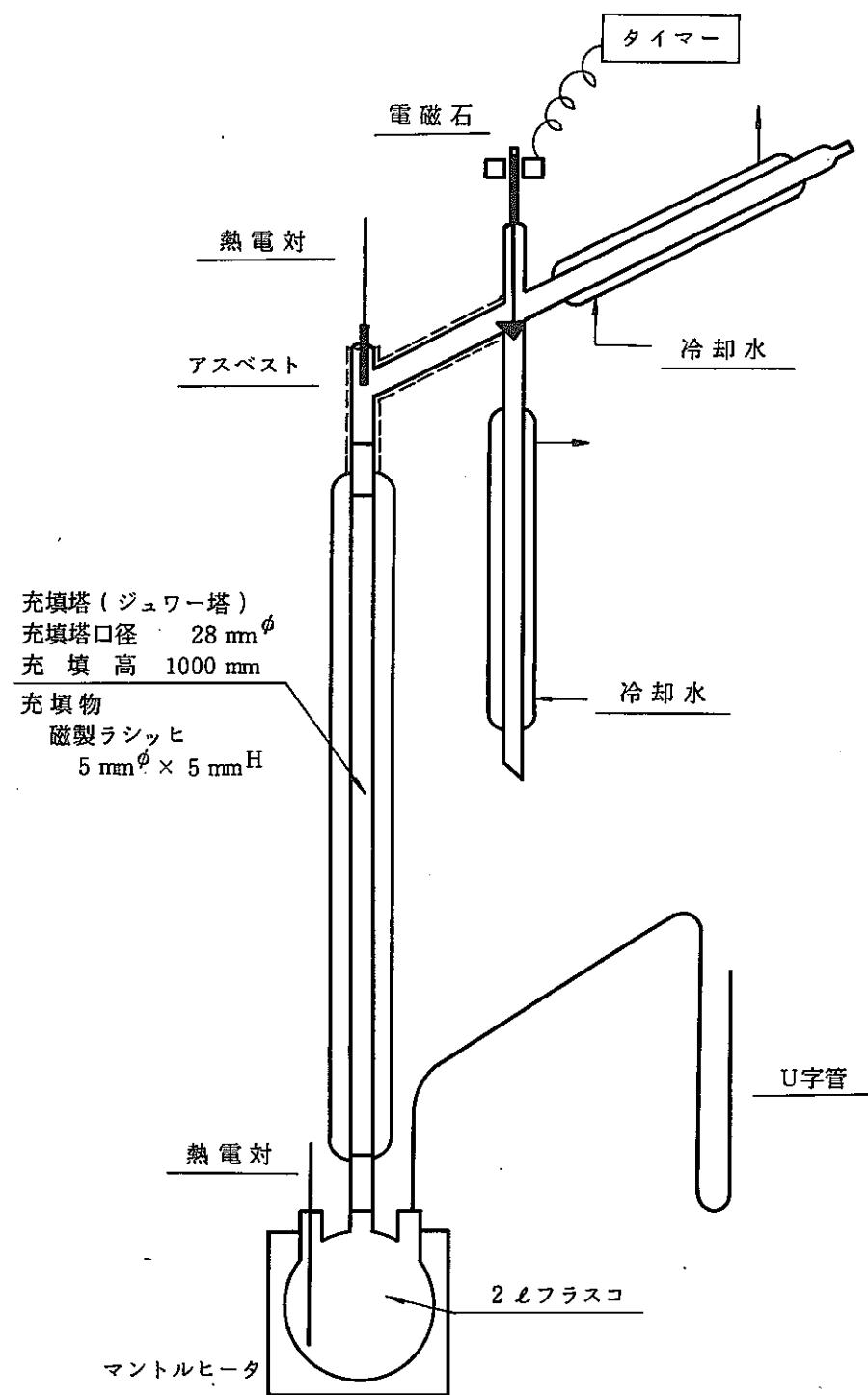


図-1 精留装置概略図

フタル酸系分析 170 °C

キャリアガス : 窒素 0.8 kg/cm² (105 °C)
 1.0 kg/cm² (170 °C)

水素 40 ml/min

空気 350 ml/min

感度 : 1 - 8 (アテヌエーション) × 10⁻¹⁰

注入量 : 1.0 uℓ

定量は、外部標準法を採用し、低級脂肪酸系はピーク高さ法で、フタル酸系は半値巾法によるピーク面積法で行った。

各有機物質の検量線の作成は、特級試薬（和光純薬製）を用いて行なった。

4. 分析結果および考察

(1) 同定分析

図2.1-2は、塩酸クエンチング吸収液を、PH 1.0および7.0に調整した吸収液のガスクロマトグラムを示す。PH 7.0における吸収液のクロマトグラムピークが、PH 1.0と比較して、著しく減少していることが認められた。PH調整によりクロマトピークが変動することから、吸収液中の有機物は、酸性有機物質であることが推定された。

図3は、PH 1.0に調整した塩酸クエンチング吸収液の精留々出液をエーテル抽出し、エーテルトッピング後の濃縮物のガスクロマトグラムを示す。

ガスクロマトピークは、カラム温度を105 °Cから140 °Cまで昇温させた結果14 ピークを与えた。

この14 ピークに対して、それぞれ質量分析を行なった。図4.1-6にマススペクトルを示し表Ⅱに、同結果を示す。

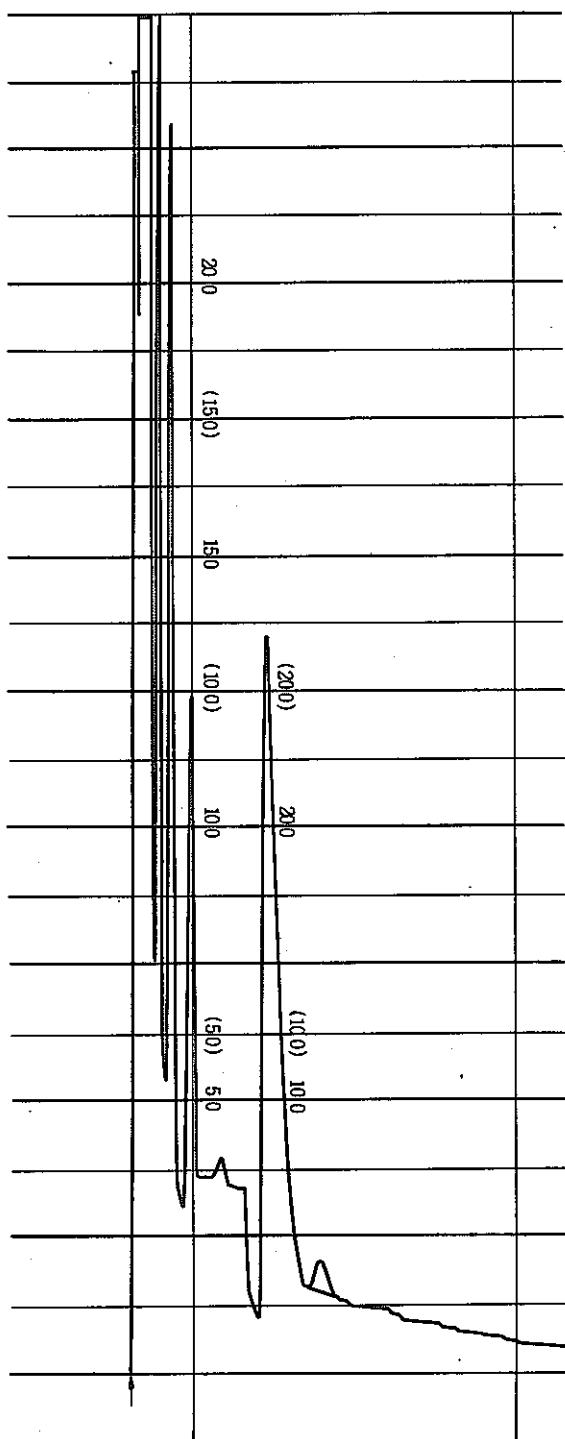


図 2.1 PH 1.0 調整吸収液の
ガスクロマトグラム

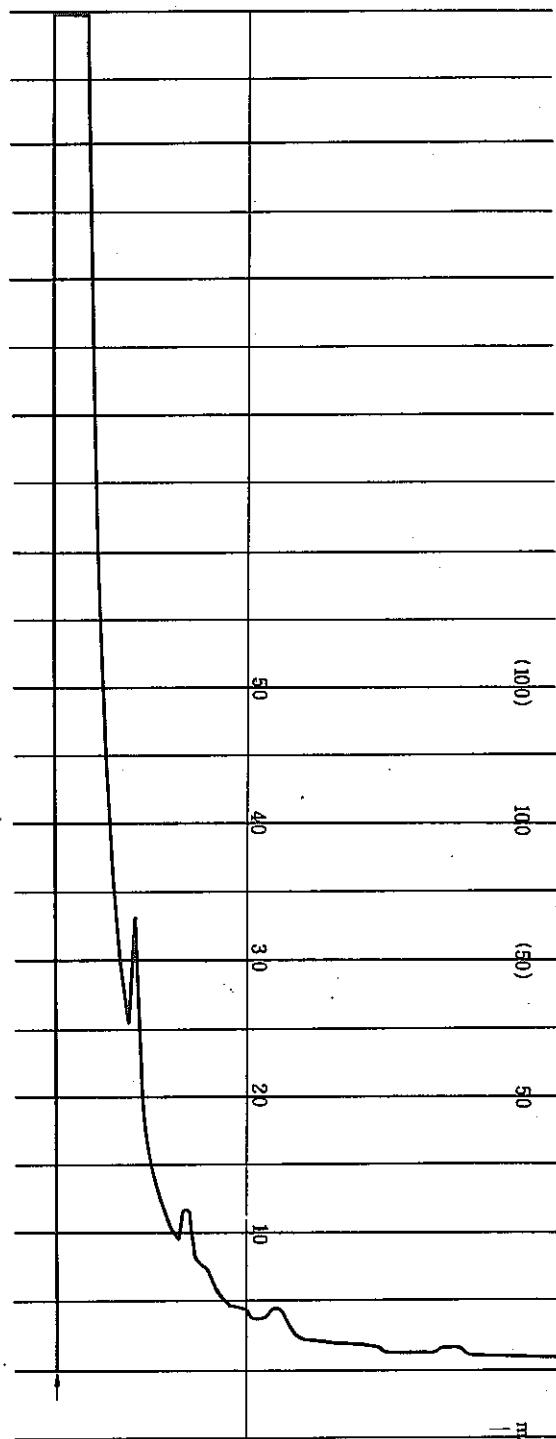


図 2.2 PH 7.0 調整吸収液の
ガスクロマトグラム

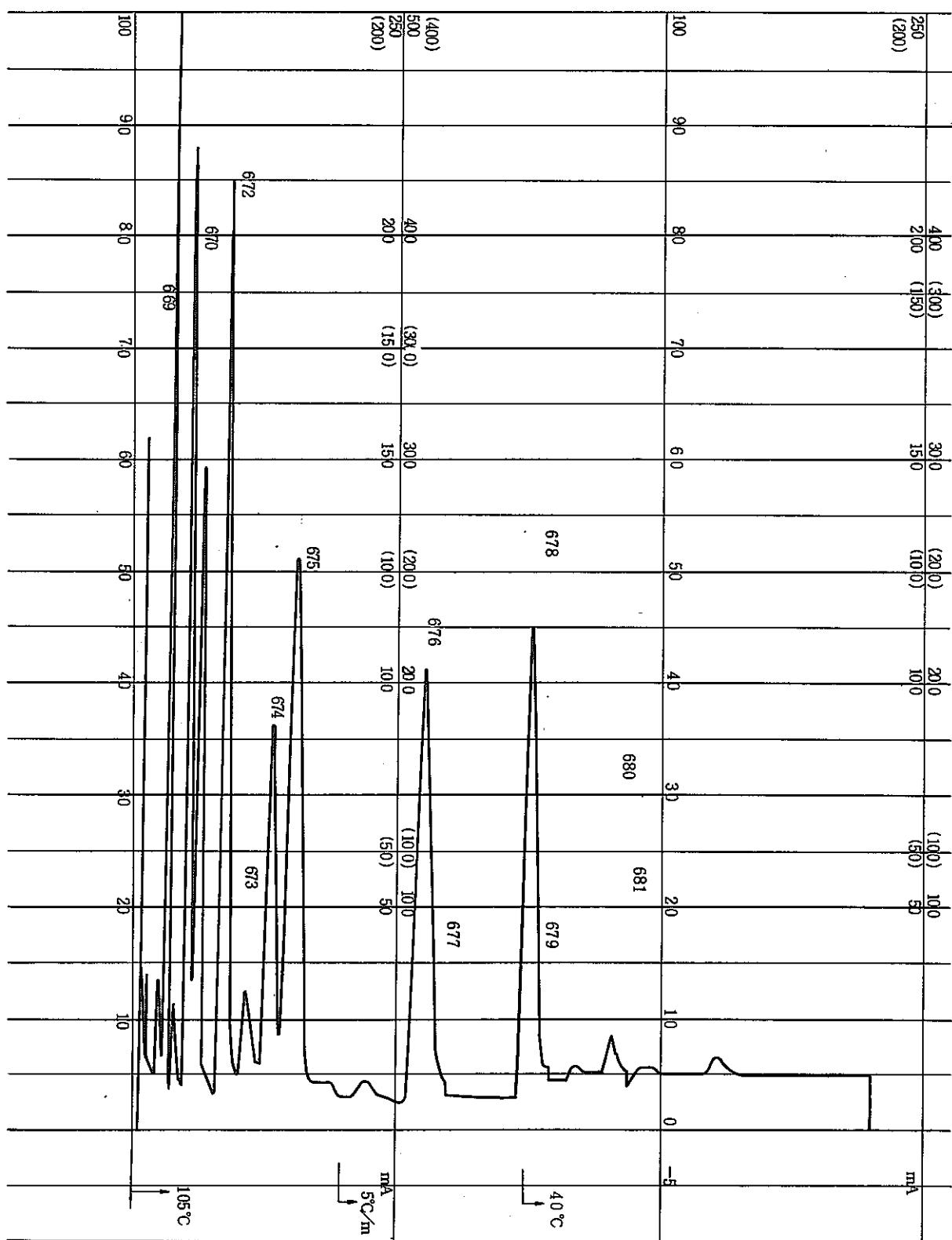


図3 PH 1.0 塩酸クエンチング液の精留々出液
エーテル抽出物のガスクロマトグラム

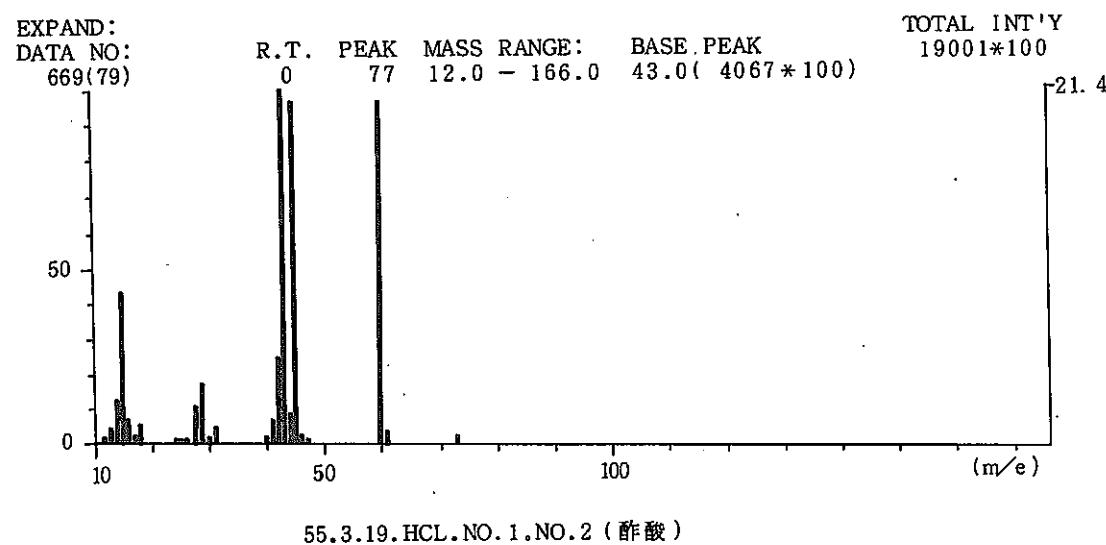
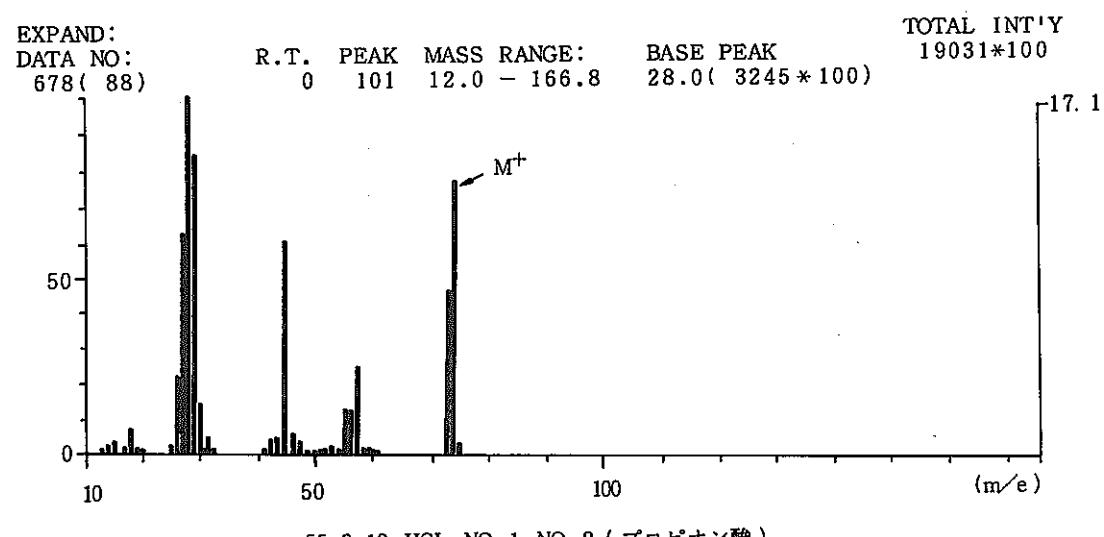
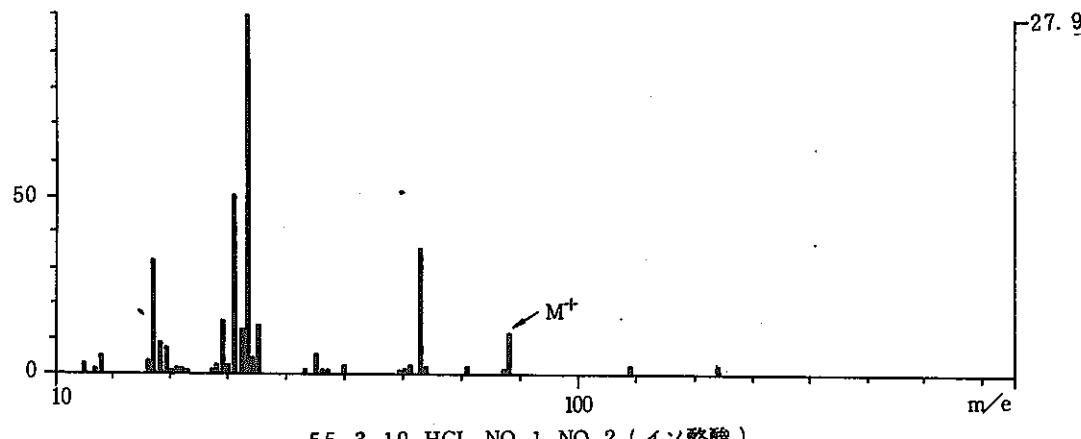


図 4.1 塩酸クエンチング液のガスマススペクトル

EXPAND:
 DATA NO: R.T. PEAK MASS RANGE: BASE PEAK TOTAL INT'Y
 671(81) 0 128 12.0 - 166.0 43.0(3882*100) 13933*100



EXPAND:
 DATA NO: R.T. PEAK MASS RANGE: BASE PEAK TOTAL INT'Y
 672(82) 0 98 12.0 - 166.0 60.0(4085*100) 15427*100

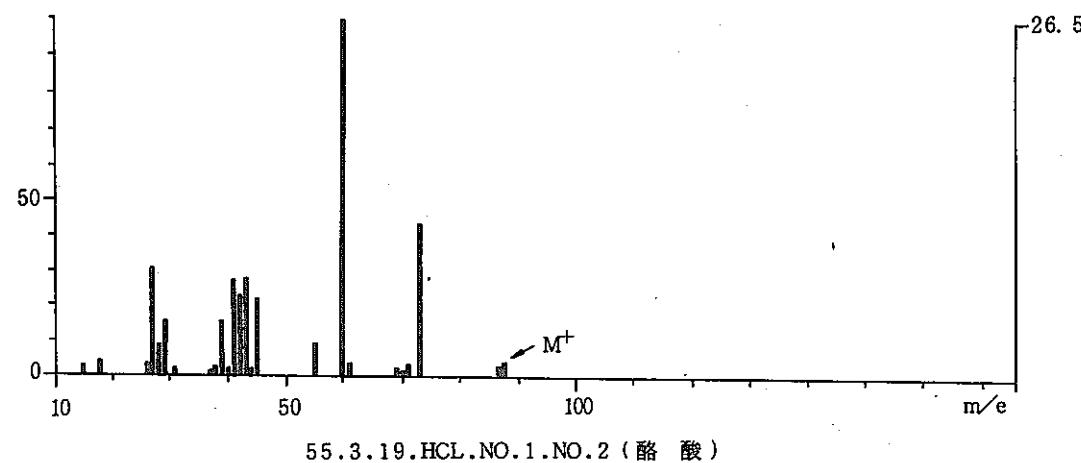
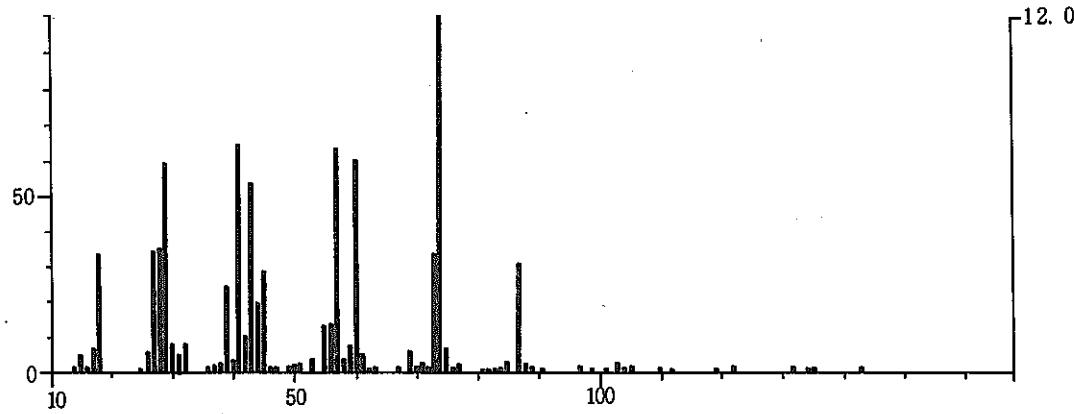


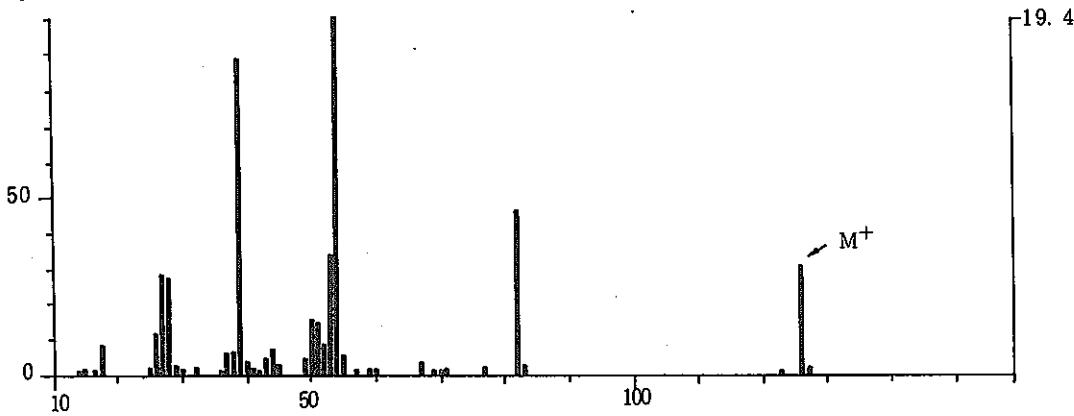
図 4.2 塩酸クエンチング液のガスマススペクトル

EXPAND:
 DATA NO: 673(83) R.T. 0 PEAK 103 MASS RANGE: 12.0 - 158.0 BASE PEAK 74.8 (563*100) TOTAL INT'Y 4710*100



55.3.19.HCL.NO.1.NO.2

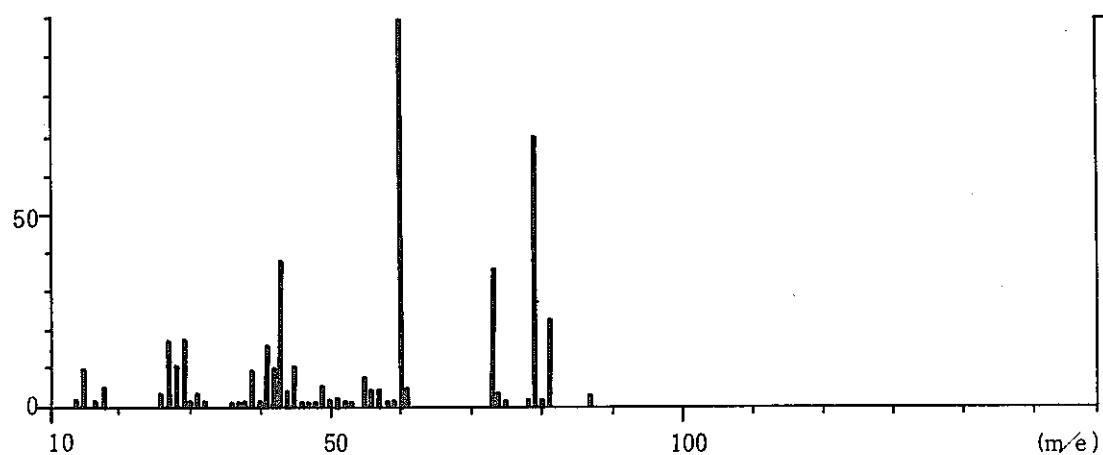
EXPAND:
 DATA NO: 674(84) R.T. 0 PEAK 116 MASS RANGE: 12.0 - 149.0 BASE PEAK 54.0(1831*100) TOTAL INT'Y 9428*100



55.3.19.HCL.NO.1.NO.2

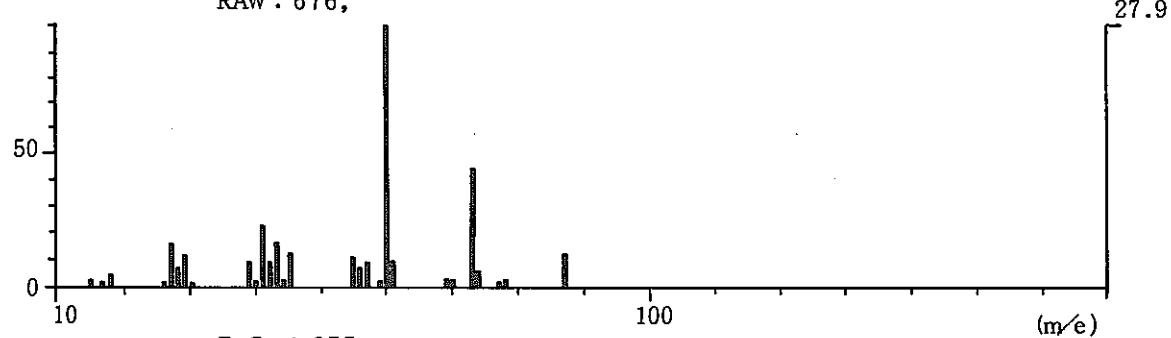
図 4.3 塩酸エンチング液のガスマススペクトル

EXPAND:
 DATA NO: R.T. PEAK MASS RANGE: BASE PEAK TOTAL INT'Y
 673(83) 0 98 12.0 - 149.0 60.0(2732*100) 12479*100
 21.9

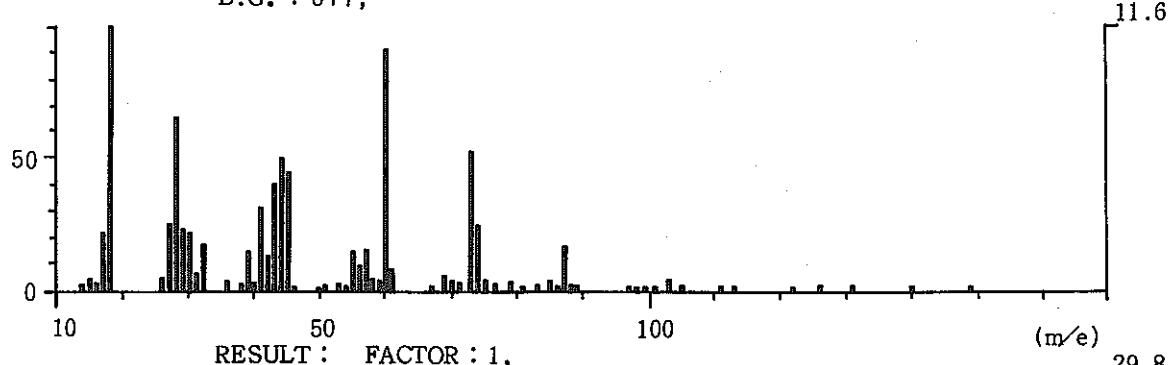


55.3.19.HCL.NO.1.NO.2 (吉草酸)

RAW: 676,



B.G. : 677,



RESULT : FACTOR : 1,

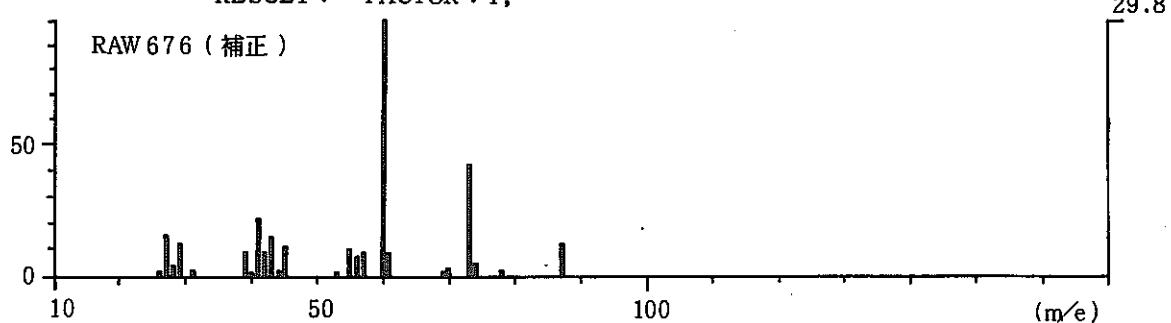


図 4.4 塩酸クエンチング液のガスマススペクトル

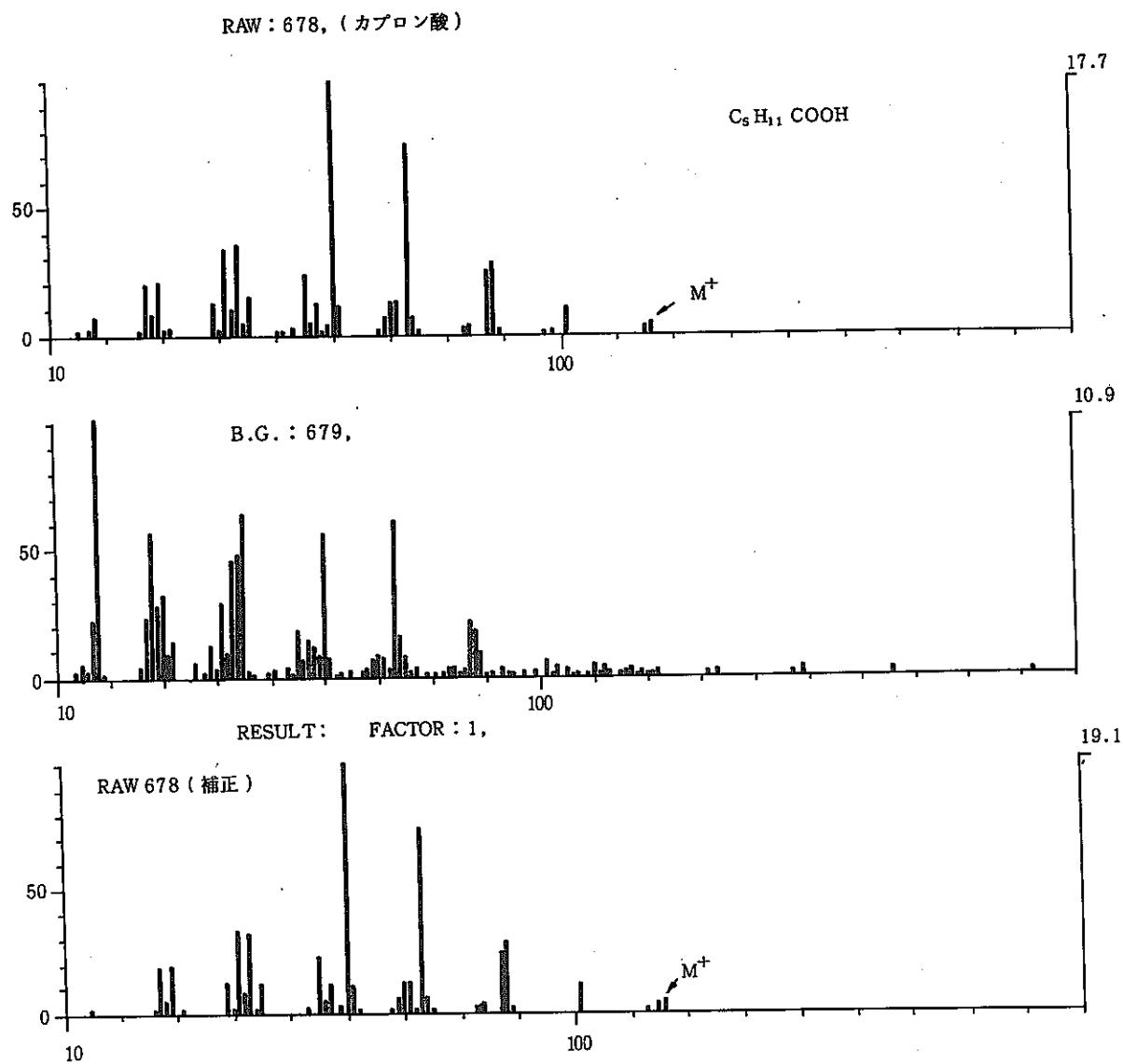


図 4.5 塩酸クエンチング液のガスマススペクトル

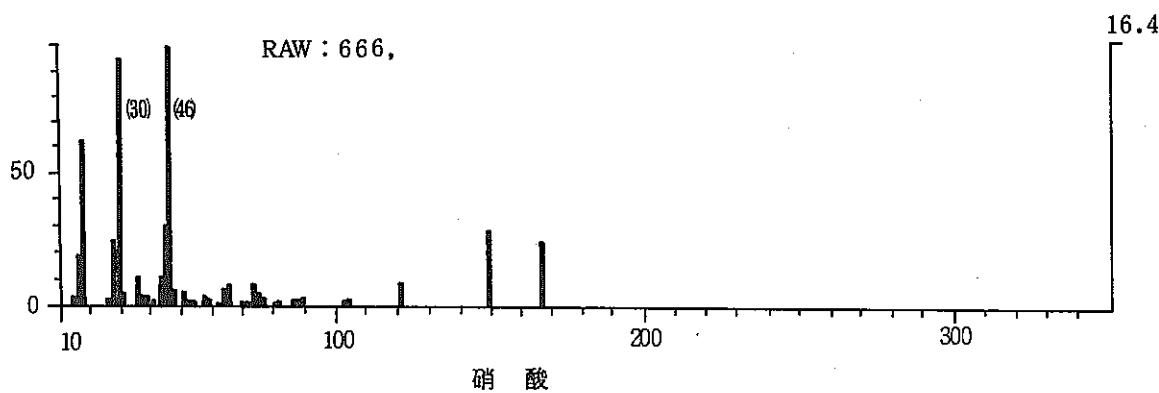
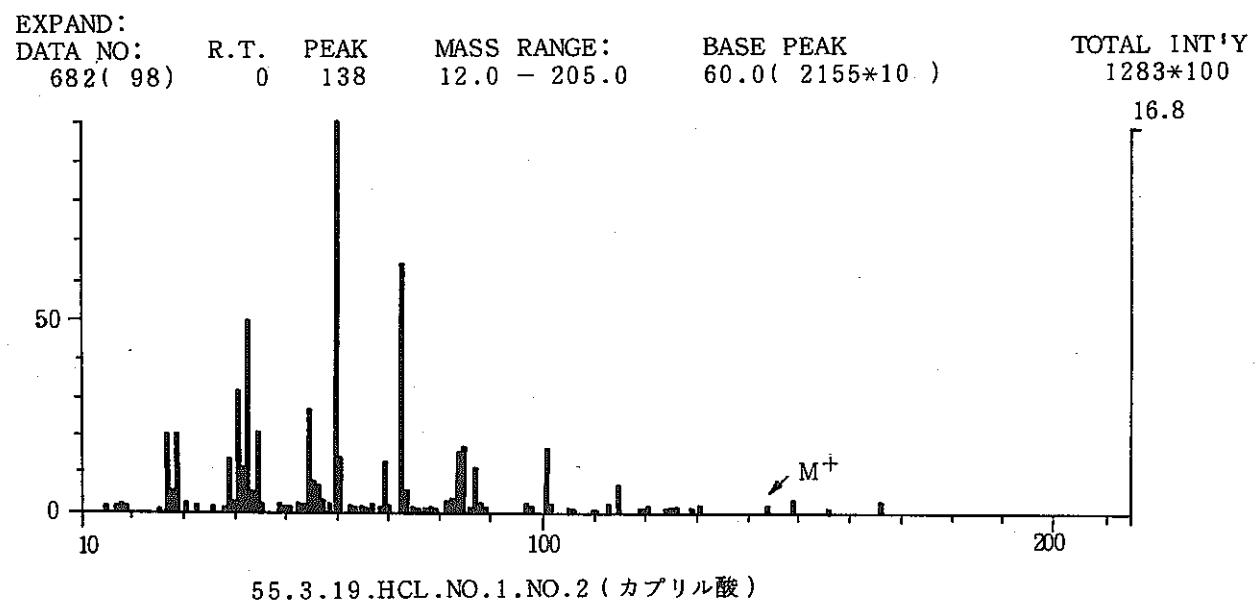


図 4.6 塩酸クエンチング液のガスマススペクトル

表 II 塩酸吸収液の質量分析

ピークNo	分子量	物 質	構 造	特 記
669	60	酢 酸	CH_3COOH	m/e 43 45 60
670	74	プロピオン酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	m/e 27 28 74
671	88	イソ 酪 酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	m/e 43
672	88	酪 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	m/e 60
673		不 明	不 明	m/e 74 脂肪酸エステル
674	126	不 明	不 明	m/e 54 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ が推定される。
675	102	吉 草 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	m/e 60
676		不 明	不 明	m/e 60 脂肪酸
677	—	—	—	バックグラウンド
678	116	カプロン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	m/e 60
679	—	—	—	バックグラウンド
680	—	不 明	不 明	
681	—	—	—	バックグラウンド
682	144	カプリル酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	m/e 60 73

分子量は、マススペクトル図中の M^+ に相当する。

脂肪酸の m/e は60、脂肪酸エステルの m/e は74に、フラグメントを有する。

表IIに示すように、塩酸クエンチング液中の有機物質は、GC-MCにより、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸であることが定性された。

ピークNo 673, 674, 676, 680は、その構造を決定することは出来なかった。しかし、673の m/e 74, 676の m/e 60より前者は脂肪酸エステル、後者は C_7-C_8 の脂肪酸であることが推定される。

図7は、塩酸クエンチング液のガスクロマトグラムを示す。酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、フタル酸、安息香酸、硝酸が純品同定された。表IIに示された C_6 以上の有機酸の塩酸クエンチング液中の濃度は、非常に低いことが認められた。図中のRAW666のMCは図4-6に示してあり、図5の硝酸のMSと良く一致することから、硝酸であることを同定した。

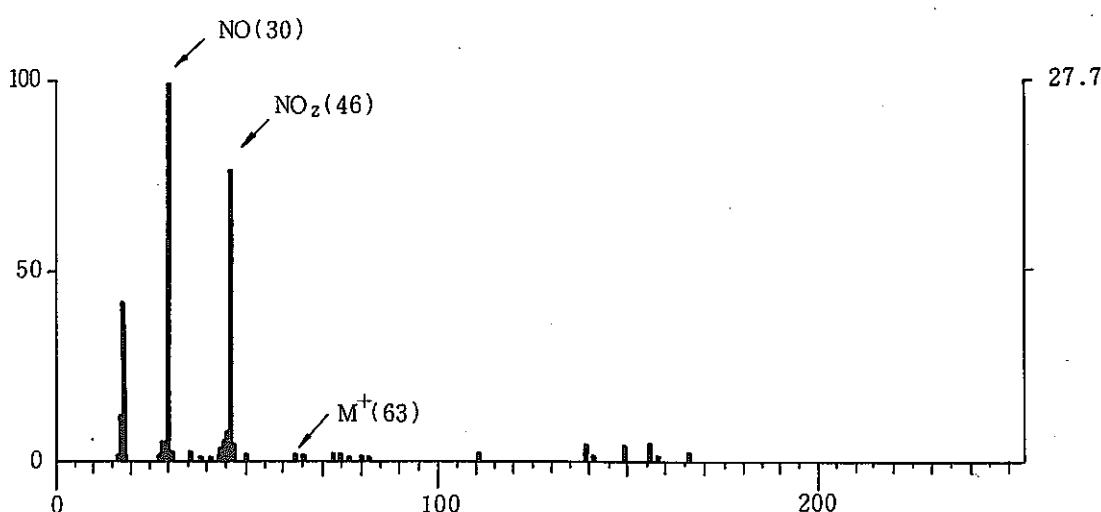


図5 硝酸のマススペクトル

RAW666（硝酸のマススペクトル）の m/e 149, 166 は、GCカラム充填剤のテレフタル酸が同伴したものと考える。

塩酸クエンチング液中のフタル酸と純品オルソーフタル酸および無水フタル酸のMCを図6に示す。吸収液中のフタル酸と無水フタル酸のスペクトルが、良く一致することが認められた。又、オルソーフタル酸は、無水フタル酸と同一であることから分析中に無水フタル酸になると考える。

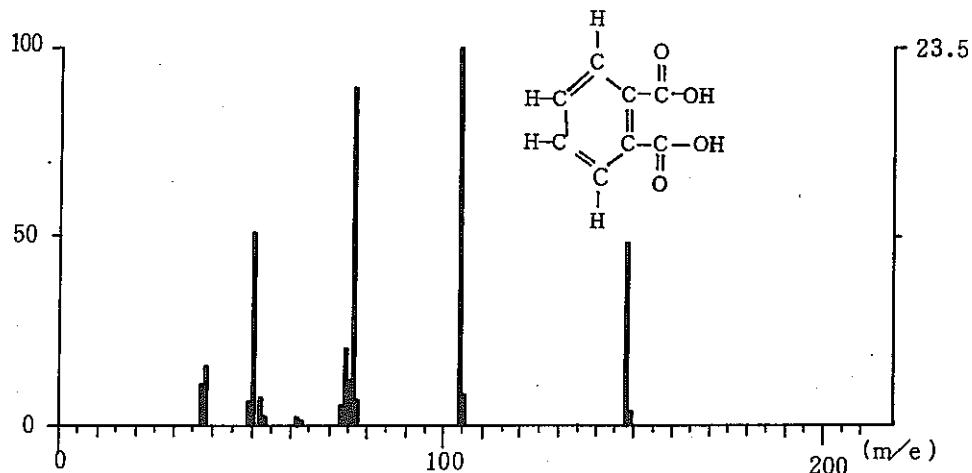


図6.1 オルソーフタル酸のマススペクトル

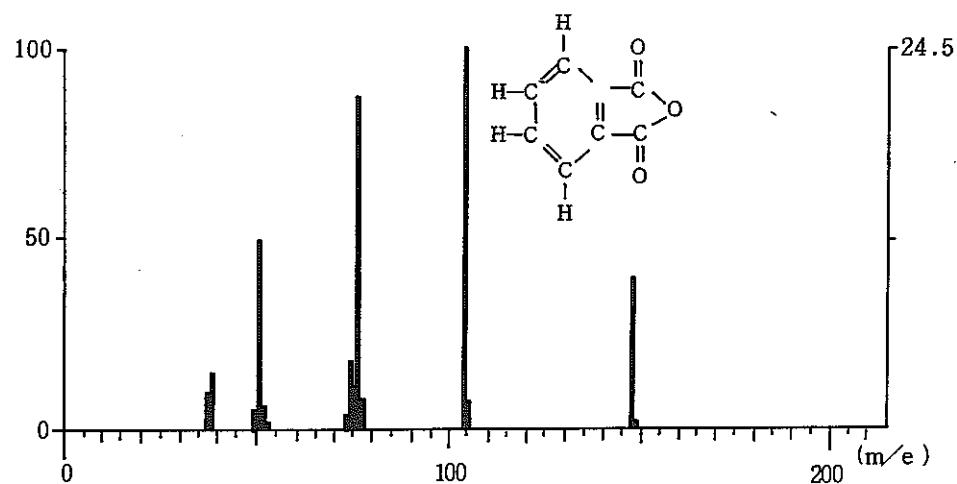


図 6.2 無水フタル酸のマススペクトル

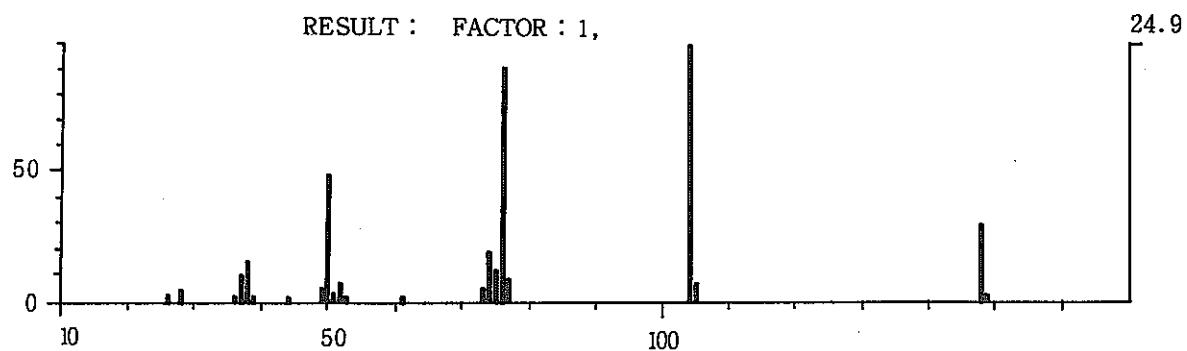


図 6.3 塩酸クエンチング液中のフタル酸のマススペクトル

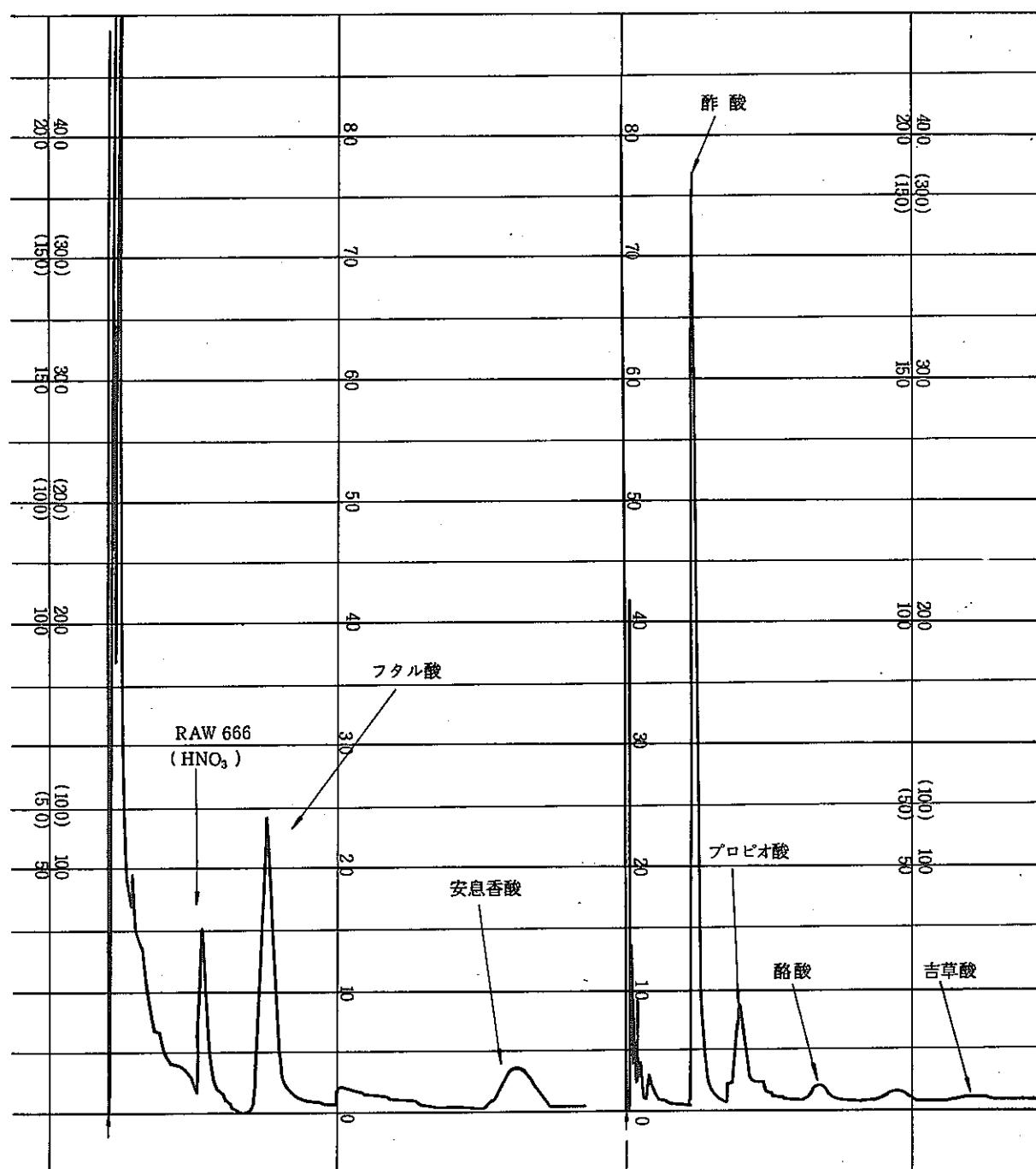


図7. 塩酸クエンチング液のガスクロマトグラム

(2) 定量分析

図8に工学試験No.26, 硝酸クエンチング液, No.27, 塩酸クエンチング液, 硫酸転換吸収液, No.1硝酸転換吸収液のガスクロマトグラムを示す。No.26, 27, 39の吸収液の定量分析結果は、前述の表1に示した。

表Ⅲは、塩酸クエンチング液および硝酸クエンチング液の図1の精留装置(3-4段推定)での精留における、留出液中の有機酸量を測定した結果を示す。留出液は100ml毎に採取した。精留条件、精留量、温度履歴を表IV. 1-2に示す。

塩酸クエンチング液中の酢酸およびフタル酸以外の有機酸は、留分No.1に集中することが認められた。酢酸は、留出No.7で最大濃度となっていた。又、酢酸の留出傾向は、留出留分全体に渡ることが予想される。

硝酸クエンチング液中の有機酸のうち酢酸は、全留分に留出していることが認められた。フタル酸の留出は認められなかった。

酸消化処理廃液の主体をなすクエンチング液中の有機物のうち酢酸のような低級脂肪酸は、単蒸留に近い精留では、留出液中に多量に含まれることが充分考えられる。フタル酸類のような揮発度の低い有機酸は缶出液中に残留し、留出液中には含まれないことが予想される。

5. 結び

吸収液中の有機物質は、脂肪酸が主成分となっている。脂肪酸の生成は、熱分解あるいは硫酸分解により、二重結合を有する物質もしくは、メチレン鎖ラジカルが生成され、その箇所が酸化されカルボン酸になると考える。

低級脂肪酸が多量に検出されたのは、メチレン鎖が酸化開裂され、揮発性の高い脂肪酸の蒸発が著しくなったためと考える。

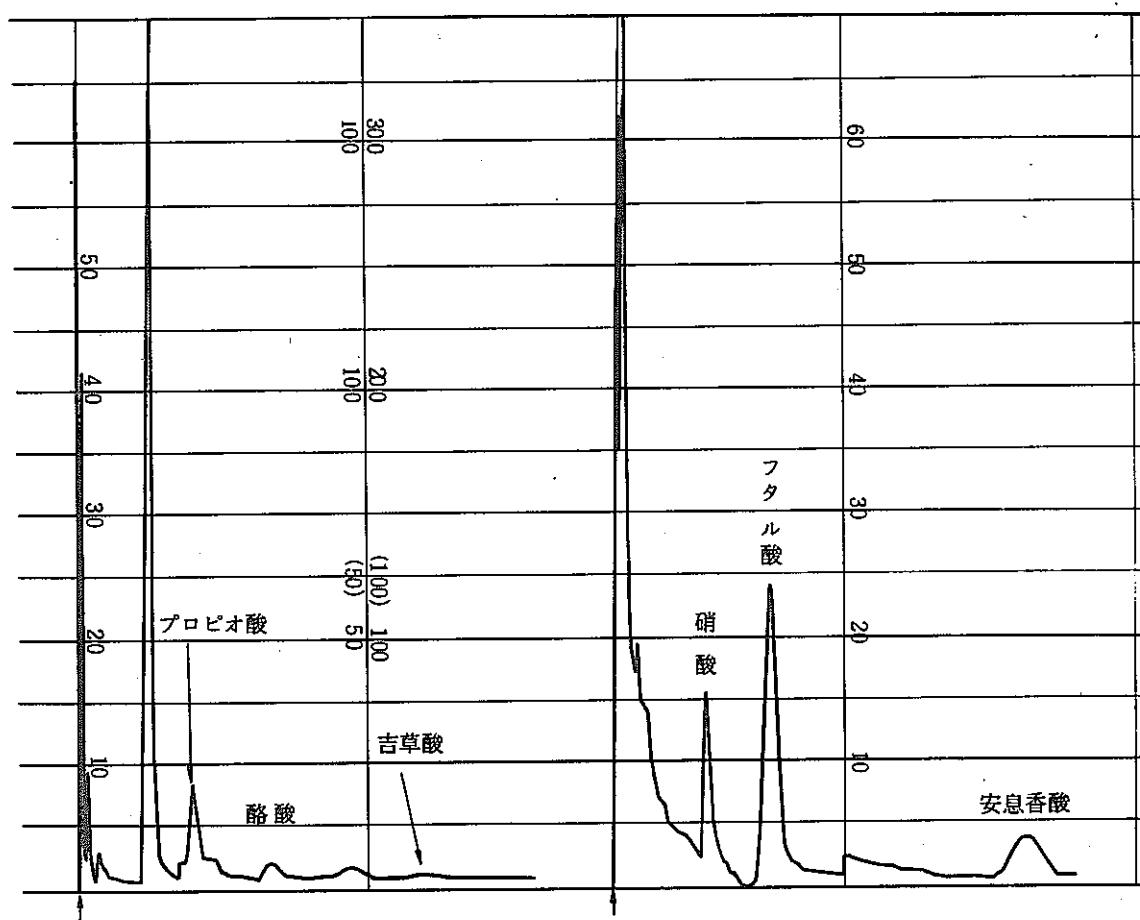


図 8.1 塩酸クエンチング液のガスクロマトグラム(No27)

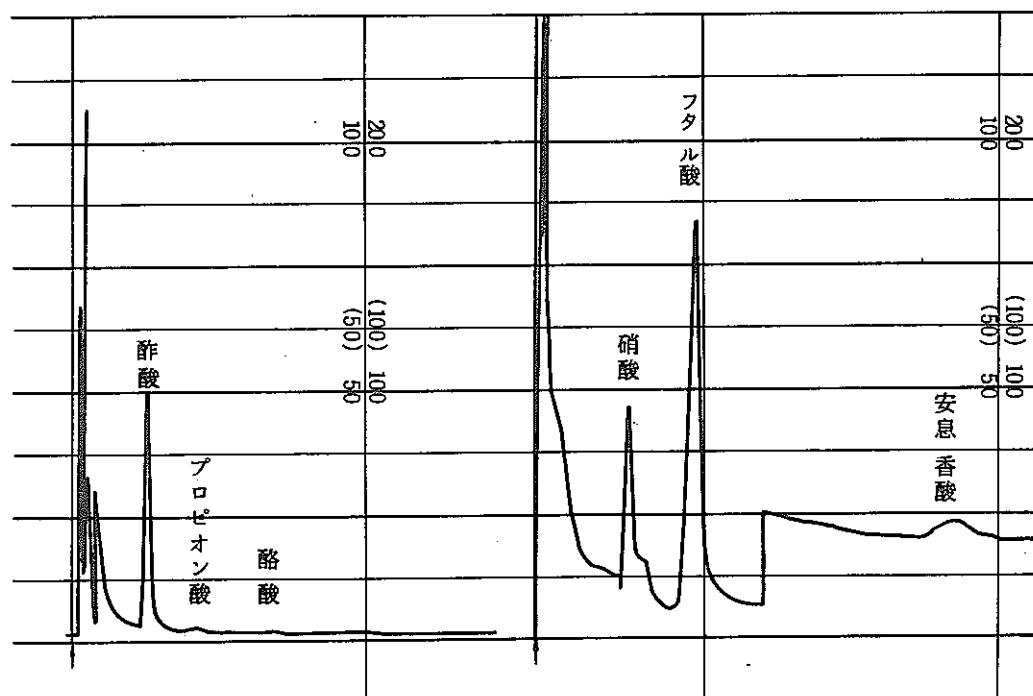


図 8.2 硝酸クエンチング液のガスクロマトグラム(No26)

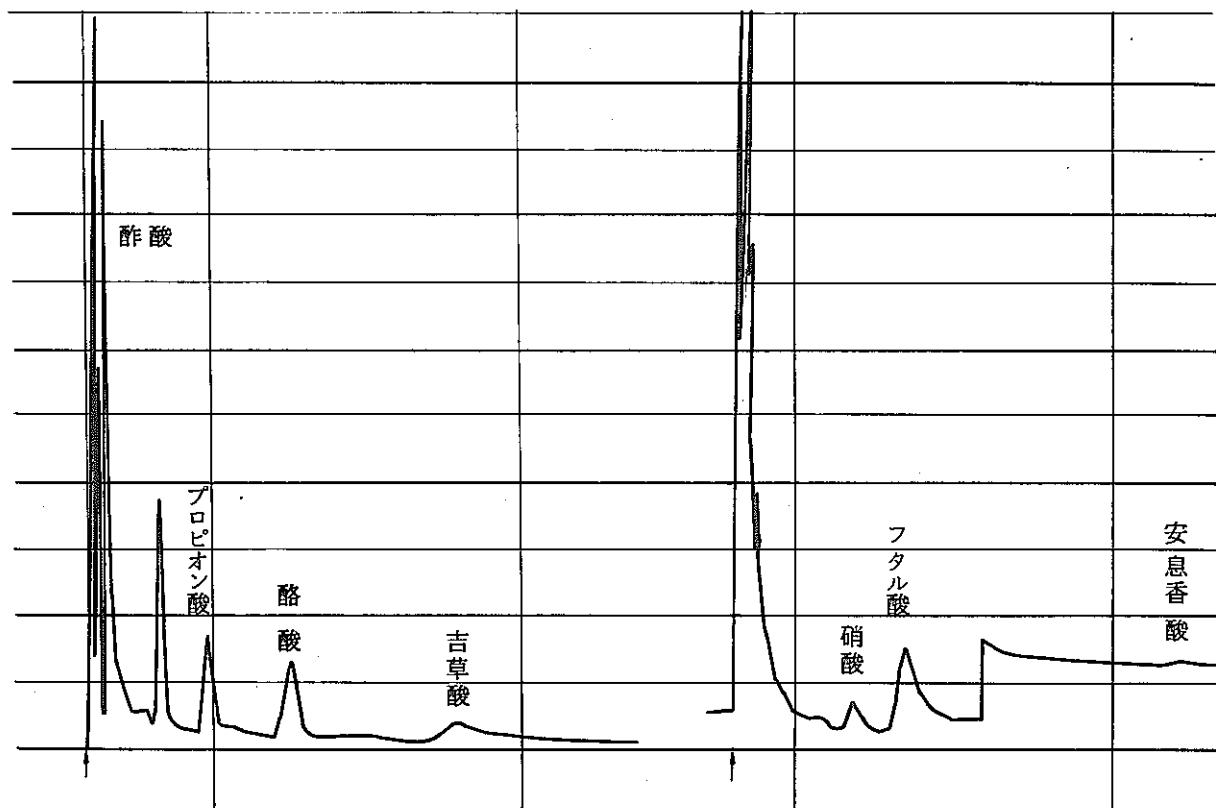
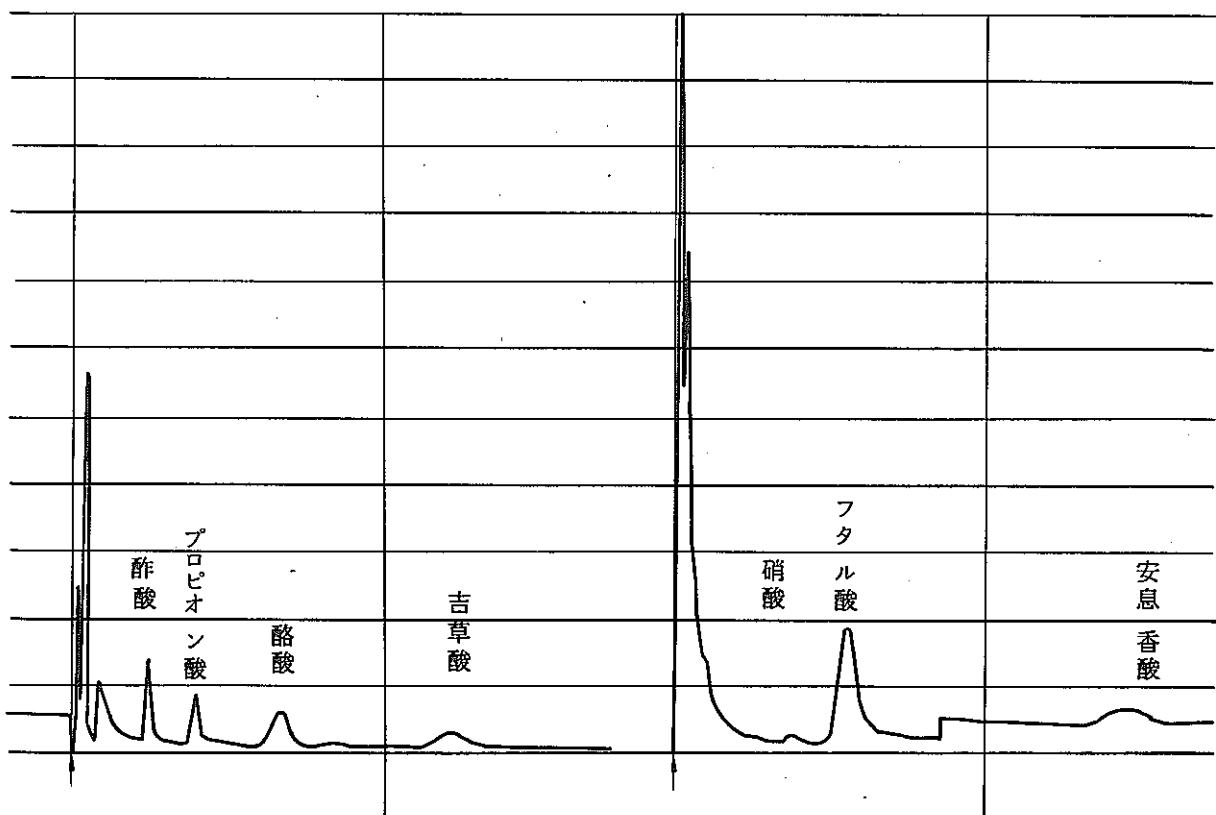


図 8.3 硫酸転換吸収液のガスクロマトグラム (No 27)

図 8.4 Na₁ 硝酸転換吸収液のガスクロマトグラム (No 27)

表III. 1 塩酸クエンチング液精留々分中の有機物

成分名 留分 No.	酢 酸	プロピオン酸	イソ酪酸	酪 酸	イソ吉草酸	吉草酸	フタル酸
1	2400	530	230	380	40	170	5
4	5800	180	—	21	—	—	10
7	6400	46	—	—	—	—	13
10	1500	—	—	—	—	—	4

表III. 2 硝酸クエンチング液精留々分中の有機物

成分名 留分 No.	酢 酸	プロピオン酸	イソ酪酸	酪 酸	イソ吉草酸	吉草酸	フタル酸
1	160	8	—	16	—	—	—
5	510	11	—	—	—	—	—
9	400	2	—	—	20	—	—
12	490	8	—	88	25	—	—

表IV. 1 塩酸クエンチング液の精留 (2000g)

留分	時 間	留出量 (g)	酸濃度 (wt %)	還流比	圧損 (mmH ₂ O)	塔頂温度		T. O. C (ppm)
						缶出温度		
	17:53		(as HCl)	1	200			
1	18:04	100	2.4		200	100/110	1900	
2	18:20	100			170			
3	18:31	100						
4	18:42	102				110/110	3000	
5	18:52	101	2.4					
6	19:06	106						
7	19:18	109	32.3			110/110	4100	
8	19:31	108						
9	19:45	108						
10	19:58	108	37.0			110/112	2200	
11	20:11	108						
12	20:21	110						
13	20:37	109	36.9				1000	
14	20:53	112						
15	21:08	101						
16	21:21	78		↓	↓			
釜残留物		312						10600

表IV. 2 硝酸クエンチング液の精留 (2000g)

留 分	時 間	留 出 量 (g)	酸 濃 度 (wt %) (as HNO ₃)	還流比	圧 損 (mm H ₂ O)	塔頂溫度		T. O. C (ppm)
						缶出溫度		
1	13:12	99	0.2	1	10	100/117		1600
2	13:25	100						
3	13:37	101						1600
4	13:50	102						
5	14:02	100	2.4			100/122		1600
6	14:16	101						
7	14:29	101			30			2000
8	14:40	117			40			
9	14:50	127	43.5	↓	60	120/125		1600
10	15:05	136		1	80			
11	15:18	131		2	100			2900
12	15:52	132	64.5	↓	100	120/125		2700
釜残留物		670				3800		7900

* サンプルは 100 ml 每に交換したのでサンプル重量を 100 で除すると比重となる。

付録2 難燃性廃棄物の酸消化基礎試験

1. はじめに

塩ビシートおよびネオプレングローブ以外の難燃性廃棄物として、ポリエチレン、アクリルプレート、天然ゴム（外科用ゴム手袋）酢酸ビニル、ガムテープ、ベークライト等がある。

これらの難燃性廃棄物は、実証設備で塩ビシートあるいはネオプレングローブを、酸消化処理する際、混入してくる可能性がある。そこで含塩素廃棄物以外の廃棄物について、硫酸および硝酸による酸消化処理を行ない、酸化反応の難易あるいは特性を把握する必要がある。

本試験は、含塩素廃棄物以外の難燃性廃棄物の酸消化処理反応の難易を中心に、基礎試験したものである。

2. 試験結果の概要

- (1) 難燃性廃棄物の硫酸分解反応における供給の難易は、ベークライト>PVC>アクリル>ネオプレン=ガムテープ>酢酸ビニル≥ポリエチレン>外科用ゴム手袋の順であった。
難燃性廃棄物の硫酸分解処理の難易度を表Ⅰに示す。
- (2) 試料中の炭素含有量の高いものあるいは無機配合剤を多量に含むものは、酸消化液中の試料濃度を高めると発泡・溢流を生じやすい傾向にあった。
- (3) 試料中の水素含有量の高いものは、硫酸分解時の消費硫酸量が多かった。
- (4) 難燃性廃棄物の硝酸々化速度は、PVC=酢酸ビニル=アクリル≥ポリエチレン=ベークライト>外科用ゴム手袋>ガムテープの順であった。
- (5) 酸消化分解留出有機物は主に酢酸であり、その他の有機物はアクリルの酸消化処理吸収液以外は、極く微量であった。
- (6) ガムテープ酸消化処理残渣は、Caを多量に含んでいた。その他の陽イオン元素は、Fe, Mg, Al, Ti, Zn, Baであった。

表 I 難燃物の硫酸分解処理の難易度

硫酸分解時所見	要因	処置	PVC	ポリエチレン	外科用ゴム手袋	酢酸ビニル	ガムテープ	ペークライト	アクリル
試料と硫酸の混合性が悪い									
(イ) 試料が硫酸液面上に浮く。	試料の嵩比重が小さい。	試料供給量及び供給時間の調整			++	+			
(ロ) 炭化物が硫酸液面上に層をつくる。	炭化の過程で膨潤が多い。			++	+	+			
(ハ) 試料のガムブロックが硫酸液面上に出来る。	試料が軟化しやすい		+						
(ニ) 試料のガム状ブロックが投入口下に出来る。	試料が軟化しやすい		+		+	+			
反応液面が上昇し噴出溢流しやすい。	反応が激しい。	熟成時間を多くとる。		++			+		+
	反応液の粘性が大きい。							+	
カーボンミストの発生が多い。	吸収系への閉塞が多い。	吸収系の洗浄	+				+		

++ : 特に著しい。 + : 著しい。

3. 試験

(1) 試料

本試験に用いた試料は、プルトニウム燃料部で実際に使用されているものである。試料の元素分析の結果を表IIに示す。(城西大学分析)

表II 試料の元素分析値(wt%)

	測定値			理論値*	
	C	H	N	C	H
PVC	39.9	5.3	0	—	—
NeO	47.6	4.9	0.2	—	—
ポリエチレン	86.2	8.4	0	85.7	14.3
ガムテープ	44.9	6.5	0	—	—
外科用ゴム手袋	83.8	8.3	0	88.2	11.8
アクリル	59.9	8.1	0	67.9	5.7
ペークライト	63.6	6.0	2.6	67.7	6.5
酢酸ビニル**	83.1	9.6	0	55.8	6.7

* 純物質として算出したC, Hの値

** 酢酸ビニルの理論値と測定値が大巾に異なる点から
酢酸ビニル単体ではないと思われる。

試験用の試料サイズを下表に示す。

試料	No.	サ イ ズ	試料	No.	サ イ ズ
PVC	1	破碎機 10mm スクリーン通過	外科用 ゴム手袋	7 8	破碎機 10 mm スクリーン通過
NeO	2	破碎機 10mm スクリーン通過	アクリル	9 10	破碎機 10 mm スクリーン通過
ポリエチレン	3 4	鋸により 20mm 角切断 破碎機 10 mm スクリーン通過	ペークライト	11 12	10 mm 大以上 5 ~ 10mm 大に碎く
ガムテープ	5 6	破碎機 10mm スクリーン不通過 破碎機 10mm スクリーン通過	酢酸ビニル	13 14	破碎機 10 mm スクリーン通過

(2) 試験装置および方法

基礎試験装置図を図1に示す。装置は2ℓ-酸消化フラスコ、デミスタ、吸収塔(50mmΦ×1000mmL)からなっている。酸消化液の加熱は、マントルヒータを用いた。

試験は、酸消化フラスコに3kgの硫酸を仕込み、所定の反応温度250℃まで加温し所定温度を一定に保った後、試料を投入して硫酸分解を行った。試料投入速度は100g/30分間、以後、約80g/hrで投入した。発泡の著しい場合は投入速度を下げた。硫酸分解中は酸消化フラスコに、硫酸を滴下し酸消化液量が一定になるようにした。

試料投入後、1時間反応を続行した。

硝酸々化は約60%硝酸を250℃酸消化液に滴下した。

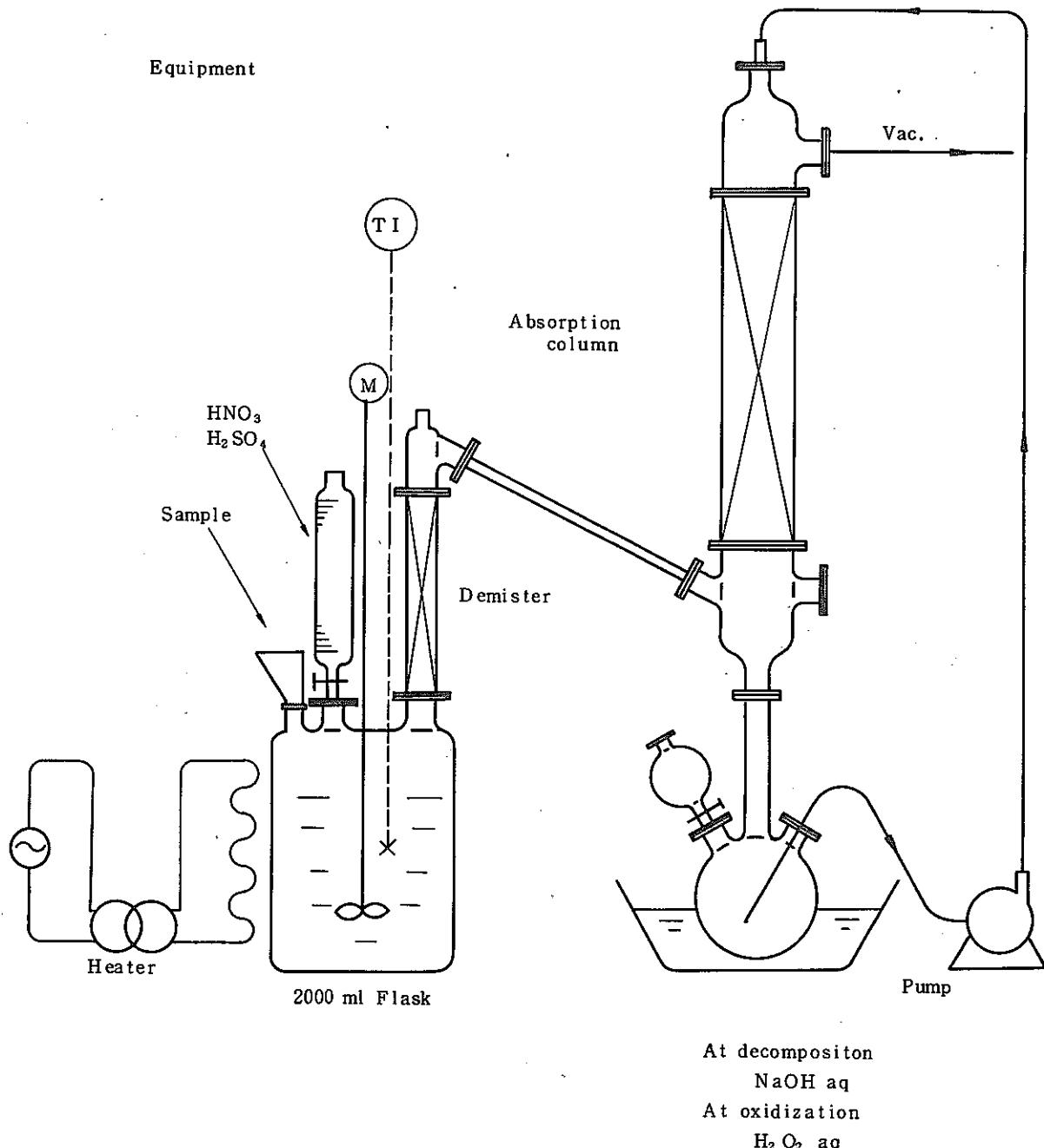


図1 酸消化基礎試験装置

4. 試験結果および考察

4.1 硫酸分解

PVCに準じた試験供給速度において、PVC以外の難燃性廃棄物の処理挙動を検討した。

図2は、各難燃性廃棄物の硫酸分解における供給処理時間と酸消化液中の試料濃度比の間の関係を示す。

横軸に時間、縦軸に酸消化液中の試料濃度比を示す。図中の濃度比一定区間は、酸消化液の発泡が著しく、試料供給を停止した区間を示している。

図に示すように、PVC、ベークライト、ガムテープは、供給4時間までは処理速度に大きな差は認められず、円滑に処理されることが認められた。アクリル、ネオプレン、ポリエチレンは試料濃度約10%で発泡、溢流が著しいことが認められた。外科用ゴム手袋は処理速度が非常に小さいことが認められた。

これ等の結果から、硫酸分解における供給処理の難易さは、ベークライト \geq PVC $>$ アクリル $>$ ネオプレン = ガムテープ $>$ 酢酸ビニル = ポリエチレン $>$ 外科用ゴム手袋の順となることが考えられる。

供給処理の難易さを、供給試料中の炭素量で考えると表Ⅲのようになる。表Ⅲは、試料濃度と炭素濃度との関係を示す。試料濃度は、溢流した時点の濃度あるいは試料供給停止濃度を基準とした。

炭素濃度を基準に供給処理の難易さを示すと、ベークライト $>$ ポリエチレン = 酢酸ビニル $>$ PVC = アクリル \cong ガムテープ $>$ ネオプレン $>$ 外科用ゴム手袋の順となり、供給試料量を基準とした難易さと異なる。

ベークライト、外科用ゴム手袋を除くと、試料中の炭素含有量の高いものあるいは無機配合材を含有するものは、供給試料濃度を高くすることは困難であると思われる。

表Ⅲ 酸消化液中の試料比と炭素比の関係

試 料	炭素含量 (%)	試料比(%)	炭素比(%)	試 料	炭素含量 (%)	試料比(%)	炭素比(%)
ベークライト	63.6	17.2	11.6	アクリル	59.9	10.2	6.1
PVC	39.9	15.6	6.2	酢酸ビニル	83.1	10.1	8.4
ガムテープ	44.9	12.8	5.7	ポリエチレン	86.1	10.1	8.7
ネオプレン	47.6	10.6	5.0	外科用 ゴム手袋	83.8	4.0	3.4

$$\text{炭素比} = \text{試料比} \times \text{炭素含量} / 100$$

表IVに、図2に示した硫酸分解反応結果を示す。

表IV 難燃性廃棄物の硫酸分解反応(250°C)

No.	試 料	処理量(g)	処理時間 (hr)	開始時硫 酸量 (g)	終了時硫 酸量 (g)	補 給 硫 酸 量 (g)	消費 硫 酸 量 (g)	消費硫酸 試 料
1	PVC	600	9.4(8.4)	3000	3400	4390	3990	6.7
2	ネオプレン	450	7.7(6.7)	3000	2880	3290	3410	7.6
3	ポリエチレン	350	7(6.0)	3000	1930	4390	5460	15.6
5	ガムテープ	610	12(6.0)	3000	3300	5490	5190	8.5
7	外科用 ゴム手袋	250	8(6.9)	3000	2950	3660	3710	14.8
9	アクリル	390	6(5.2)	3000	2660	3290	3630	9.3
11	ベークライト	520	7.5(5.8)	3000	3590	3840	3250	6.3
13	酢酸ビニル	340	9(7.3)	3000	2390	3660	4270	2.6

処理時間の()内は、試料供給時間を示す。

補給硫酸量は比重1.83を用いて算出した。

表IIの元素分析結果の水素含有率の高いものほど、試料当りの消費硫酸量が高いことが認められた。

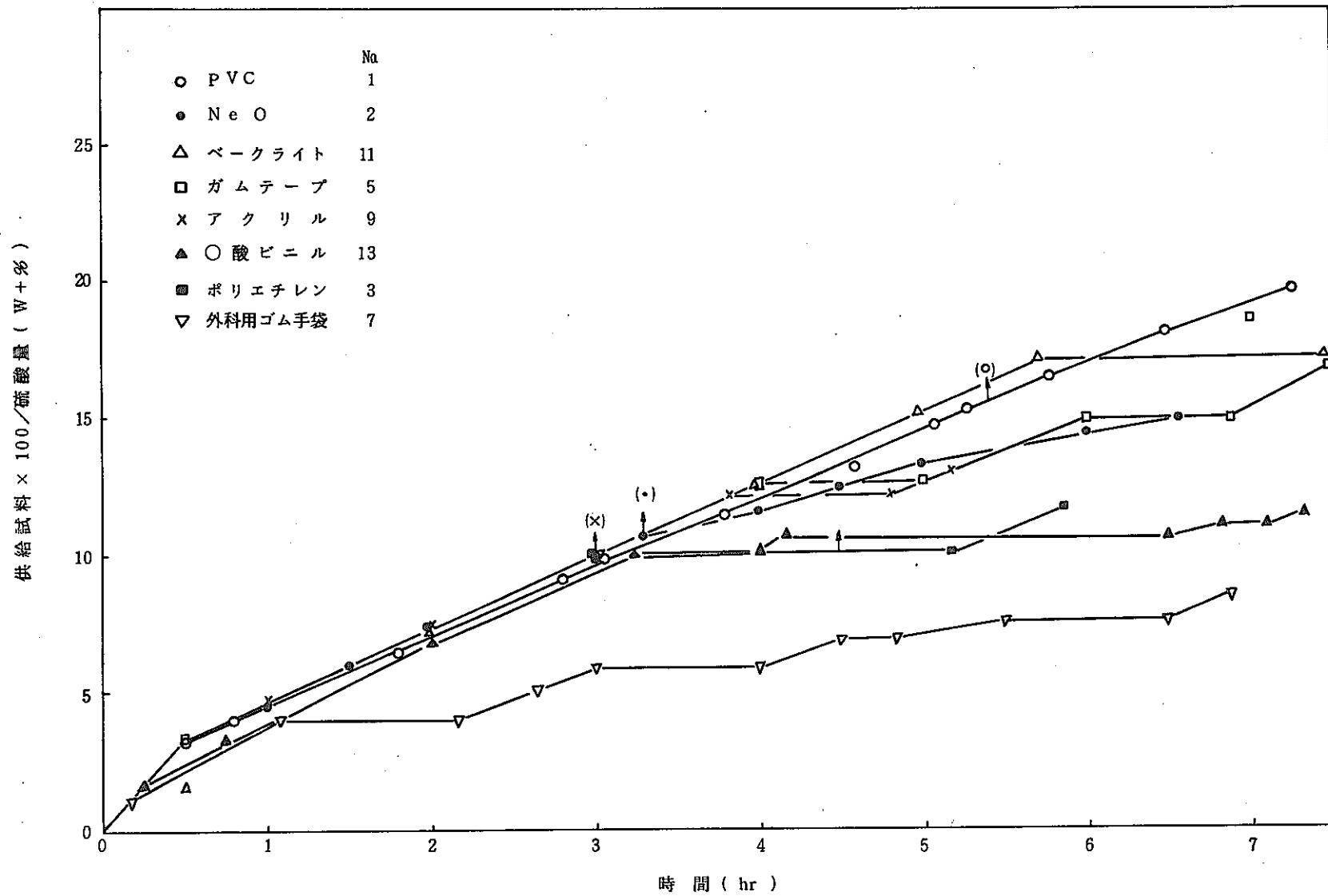


図2 難燃性廃棄物の処理量(↑:酸消化液の発泡、溢流)

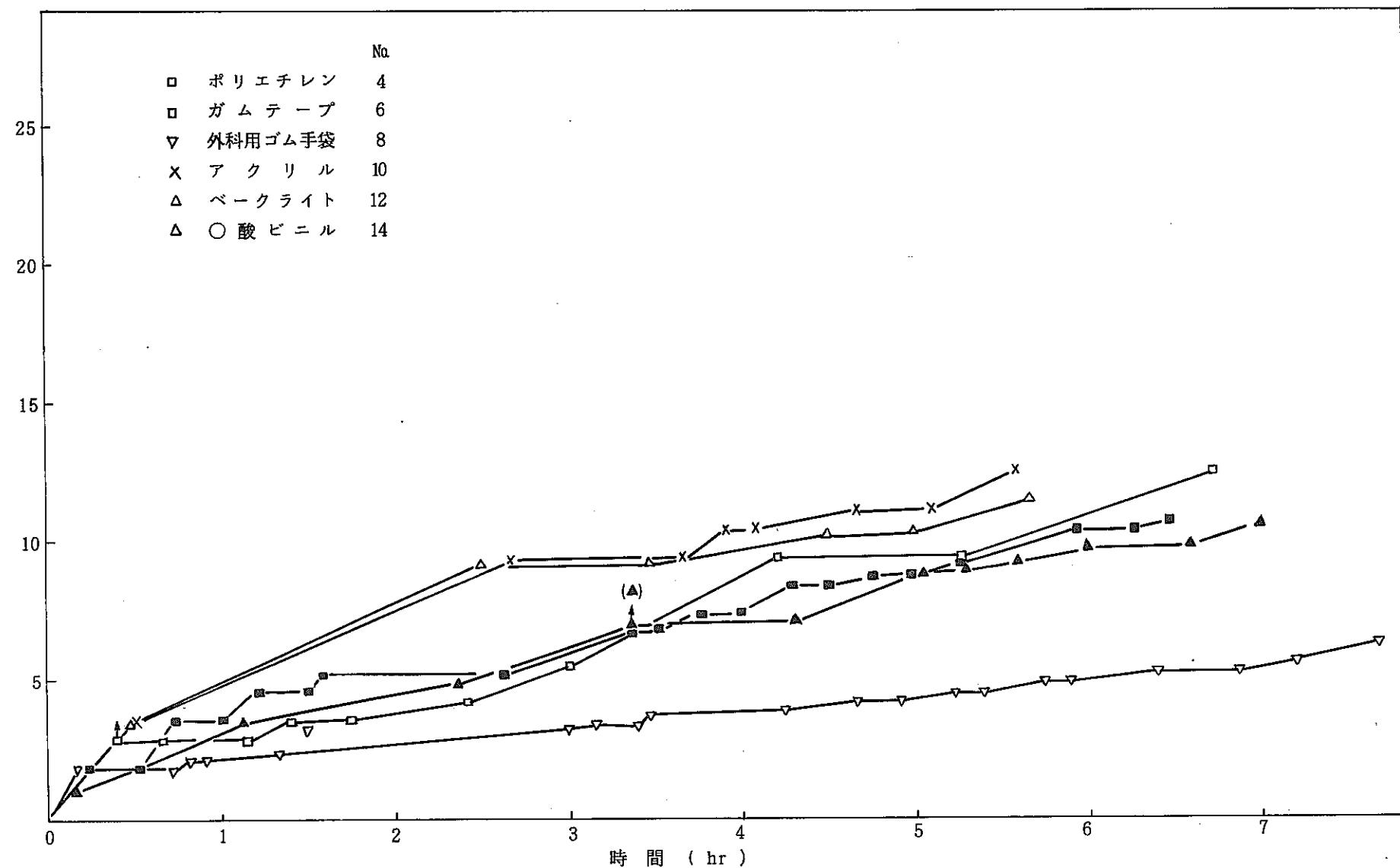


図3 難燃性廃棄物の処理量 (↑:酸消化液の溢流)

図3は、酸消化液が溢流しない程度の供給速度で、処理した際の酸消化液中の試料比と、処理時間の関係を示す。

ガムテープ、酢酸ビニルにおいて、供給過程で著しい発泡もしくは溢流が認められた。

図に示された硫酸分解反応結果を、表Vに示す。

表V 難燃性廃棄物の硫酸分解反応（250℃）

No.	試 料	処理量(g)	処理時間 (hr)	開始時硫酸量 (g)	終了時硫酸量 (g)	補給硫酸量 (g)	消費硫酸量 (g)	消費硫酸試料
4	ポリエチレン	310	7.5(6.5)	3000	720	2750	5030	16.2
6	ガムテープ	360	8(6.8)	3000	2070	2380	3310	9.2
8	外科用ゴム手袋	200	9(8)	3000	3030	2560	2530	12.7
10	アクリル	360	6.5(5.6)	3000	2650	3290	3640	10.1
12	ベークライト	360	6.7(5.7)	3000	2890	2200	2310	6.4
14	酢酸ビニル	300	8 (7.0)	3000	2540	4760	5220	17.4

処理時間の()内は、試料供給時間を示す。

補給硫酸量は、比重1.83を用いて算出した。

表Vの消費硫酸／試料の値は、表IVのそれと良く一致した。

4.2 硝酸々化

表Vに示す硫酸分解物の硝酸々化を行った結果を表VIに示す。

図3は、表VIに示す残存炭素率を対数プロットし、酸化時間との関係を示す。図に示すように、酸化速度の傾きは、PVC=酢酸ビニル≡ポリエチレン=ベークライト>外科用ガム手袋>ガムテープの順になった。

アクリルについては、酸化4.2時間で残存炭素率が4.2%であることから、酸化速度の傾きは、PVCと大きな差はないと考えた。

表 VI 難燃性廃棄物の硝酸々化反応 (250℃)

No.	4		6		8			10		12		14		
試 料	ポリエチレン		ガムテープ			外科用ゴム手袋			アクリル		ペークライト		酢酸ビニル	
処理量 (g)	310		360			200			360		360		300	
酸化時間(hr)	(3.3)	5	(4.3)	7	(2.8)	(4.2)	4.7	(4.2)	7.3	(4.6)	5.7	(3.4)	5.6	
硝酸添加量 (cc)	600	900	600	970	600	900	1000	600	1050	1200	1500	600	1000	
酸消化液	酸消化液量 (kg)	(1.7)	1.37	(1.58)	1.27	(2.69)	(2.52)	2.46	(2.29)	1.99	(2.23)	2.06	(2.1)	1.81
	残存炭素濃度 (c-ppm)	20400	6200	14400	10000	22800	14400	8000	4000	1800	14800	6400	21600	14600
	残存炭素率(%)	13.0	3.2	14.1	7.9	36.6	21.7	11.7	4.2	1.7	14.4	5.8	18.2	10.6
硝酸々化吸収液	吸収液量(kg)	—	2.88	—	1.27	—	—	2.1	—	2.32	—	4.11	—	3.53
	炭素濃度 (c-ppm)	—	400	—	700	—	—	440	—	600	—	400	—	570
	留出炭素率(%)	—	0.4	—	0.5	—	—	0.6	—	0.6	—	0.7	—	0.8
硫酸分解吸収液	吸収液量(kg)	20.5		14.7		11.5			31.9		10.		14.7	
	炭素濃度 (c-ppm)	500		1800		120			2200		1400		470	
	留出炭素率(%)	3.8		16.4		0.8			32.5		0.4		2.8	

酸化時間の()内は硝酸供給速度が一定であるとして算出した。酸消化液量の()内は硫酸減量速度が一定であるとして算出した。

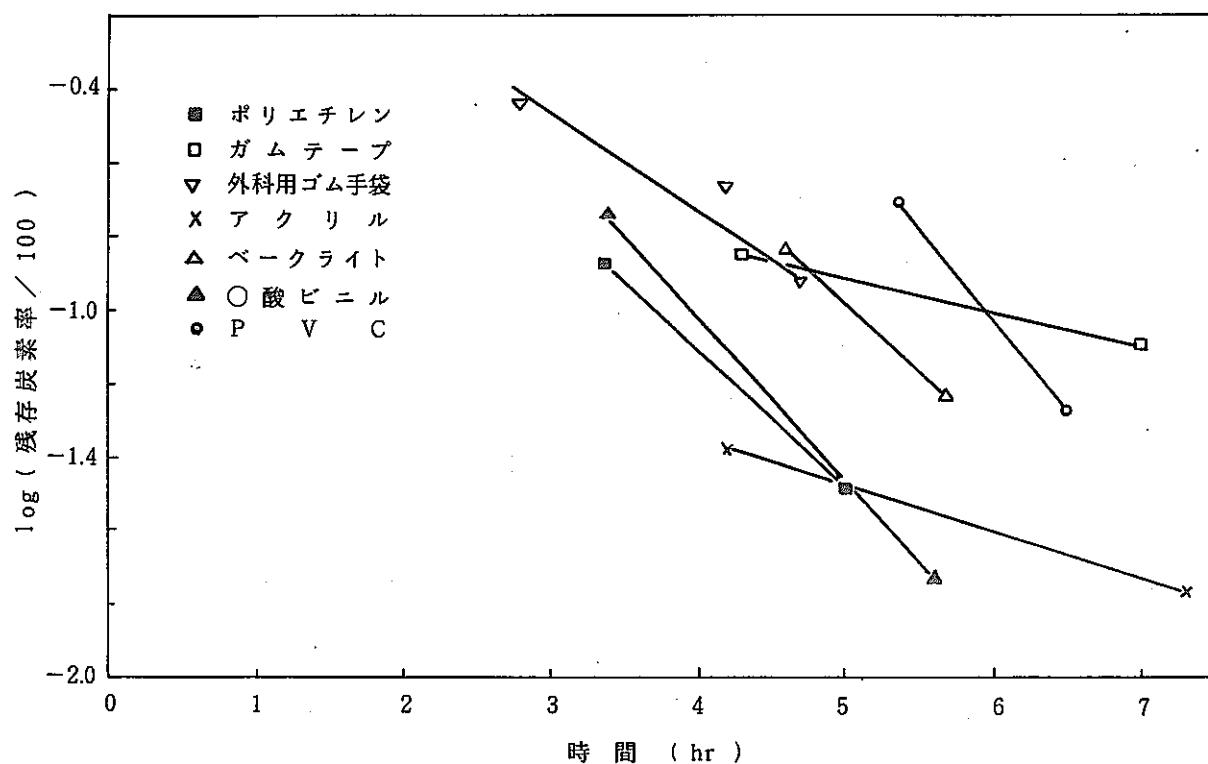


図3 難燃性廃棄物の硝酸々化 (250°C)

4.3 酸消化処理反応状況および観察

- ・ポリエチレン…試料投入初期から酸消化液面上に炭化物の浮遊が著しく、又、発泡も激しかった。液面上の炭化浮遊物は、ほとんど流動されなかった。
- ・ガムテープ…試料投入直後からカーボンミストの発生が著しかった。100g/hrの供給速度では、順調に投入処理された。
- ・外科用ゴム手袋…試料投入初期(200g/hr)は、酸消化液面上に炭化物が浮遊し流動されなかった。投入口が試料で詰まりやすく、10gを5分間で投入し、15分間停止する投入方法をとった。酸消化液面上の浮遊物は、酸消化液に溶解するのに時間がかかった。
- ・アクリル…試料の投入は円滑に進行し、投入開始2時間までは液面での著しい発泡は認められず、序々に液面の上昇がある程度であった。試料濃度10%位で著しい発泡が認められた。
- ・ベークライト…試料の投入は円滑に進行した。発泡は小さかった。分解液は非常に粘稠でありサンプルの抜き出しが困難であった。酸消化処理液中には結晶が析出していた。
- ・酢酸ビニル…試料投入初期から試料が酸消化液面上に浮遊した。試料の攪拌、混合が困難であった。炭化物の酸消化液面上での堆積が著しかった。硝酸々化において反応温度が230°Cに下降したため250°Cまで上昇させた際、著しい発泡が認められ加圧

状態になった。

4.4 酸消化分解留出有機物

各廃棄物を酸消化処理した際の分解ガス吸収液中の有機物を、ガスクロマトグラフィを用いて測定した。

図4に、ガスクロマトグラムを硫酸分解および硝酸々化に分けて示す。検出された有機物は主に酢酸であった。アクリルの酸消化液中には、酢酸以外の低沸点有機物が高濃度で検出された。

4.5 酸消化残渣特性

ガムテープを酸消化処理するとスラリ残渣が生ずる。このガムテープのスラリ残渣を発光分光分析した結果、Caが多量に含まれていることが明かとなった。その他の陽イオン元素としてFe, Mg, Al, Ti, Zn, Baがやや多量に、Si, Mn, Cr, K, Sr, Naが少量、Pb, Sn, Ni, Cuが微量含まれていることが判明した。（都立工業技術センター分析）

ガムテープ以外に残渣を生ずるものは、ベークライトであった。

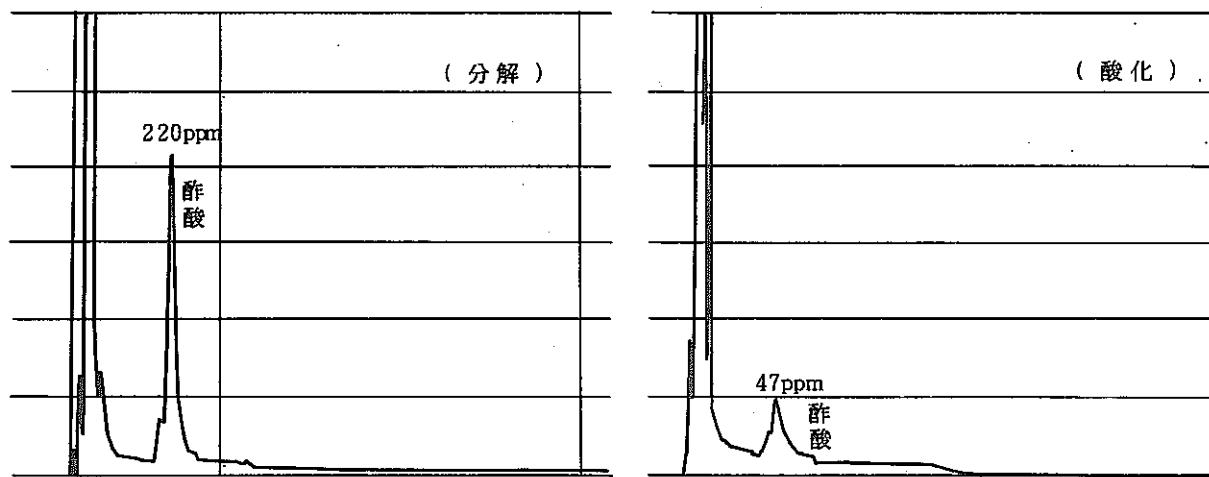


図 4.1 ポリエチレン酸消化処理吸収液のガスクロマトグラム

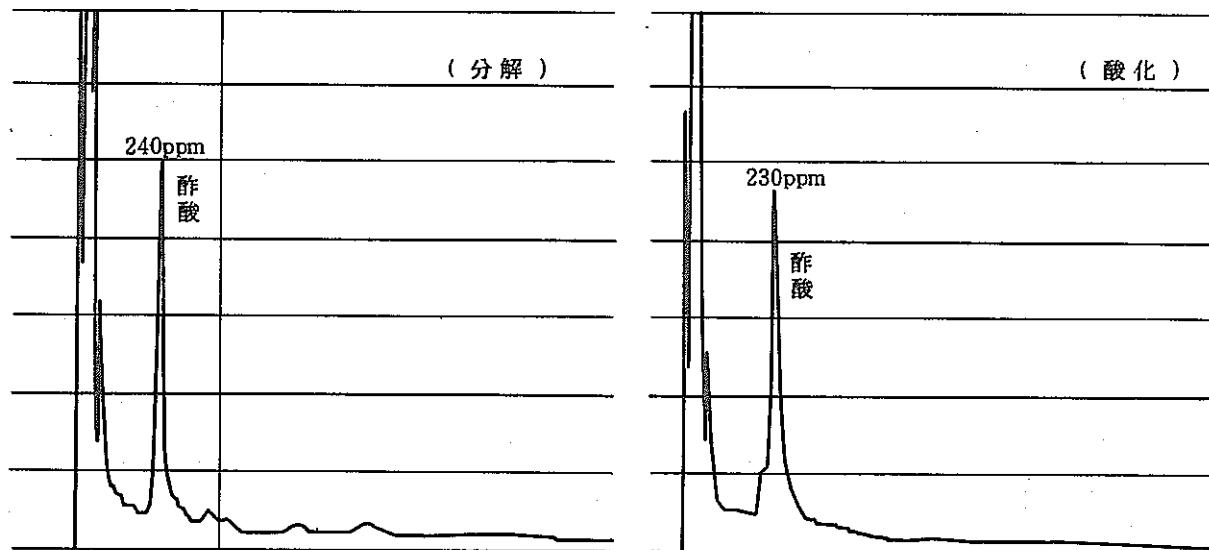


図 4.2 ガムテープ酸消化処理吸収液のガスクロマトグラム

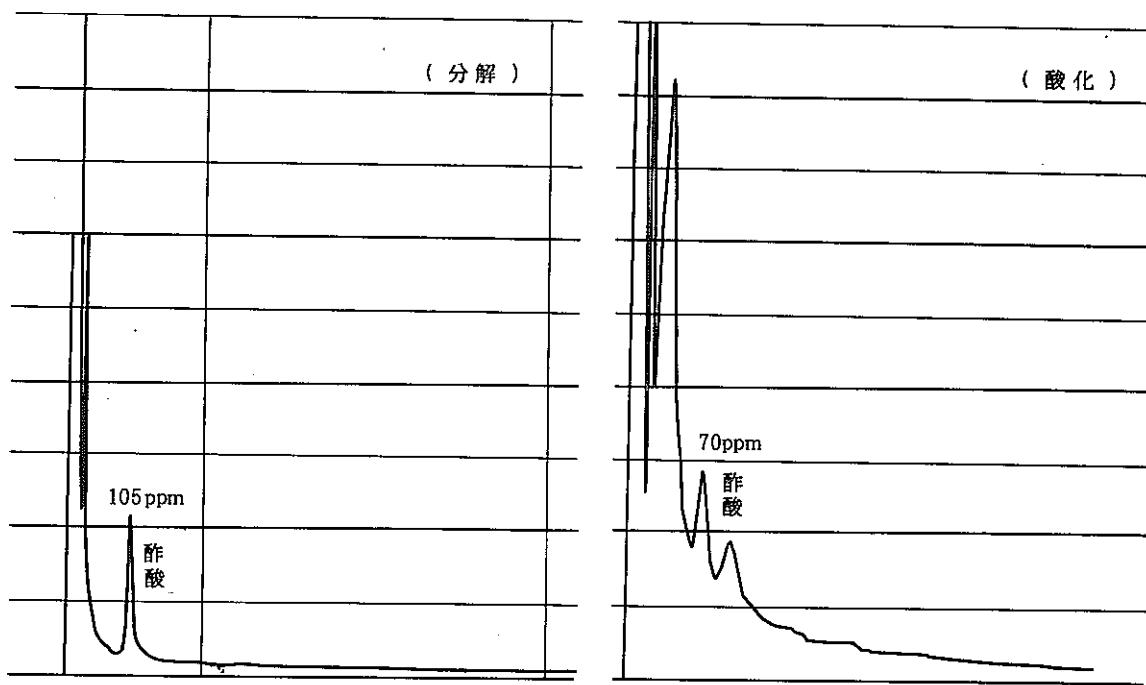


図 4.3 外科用ゴム手袋酸消化処理吸収液のガスクロマトグラム

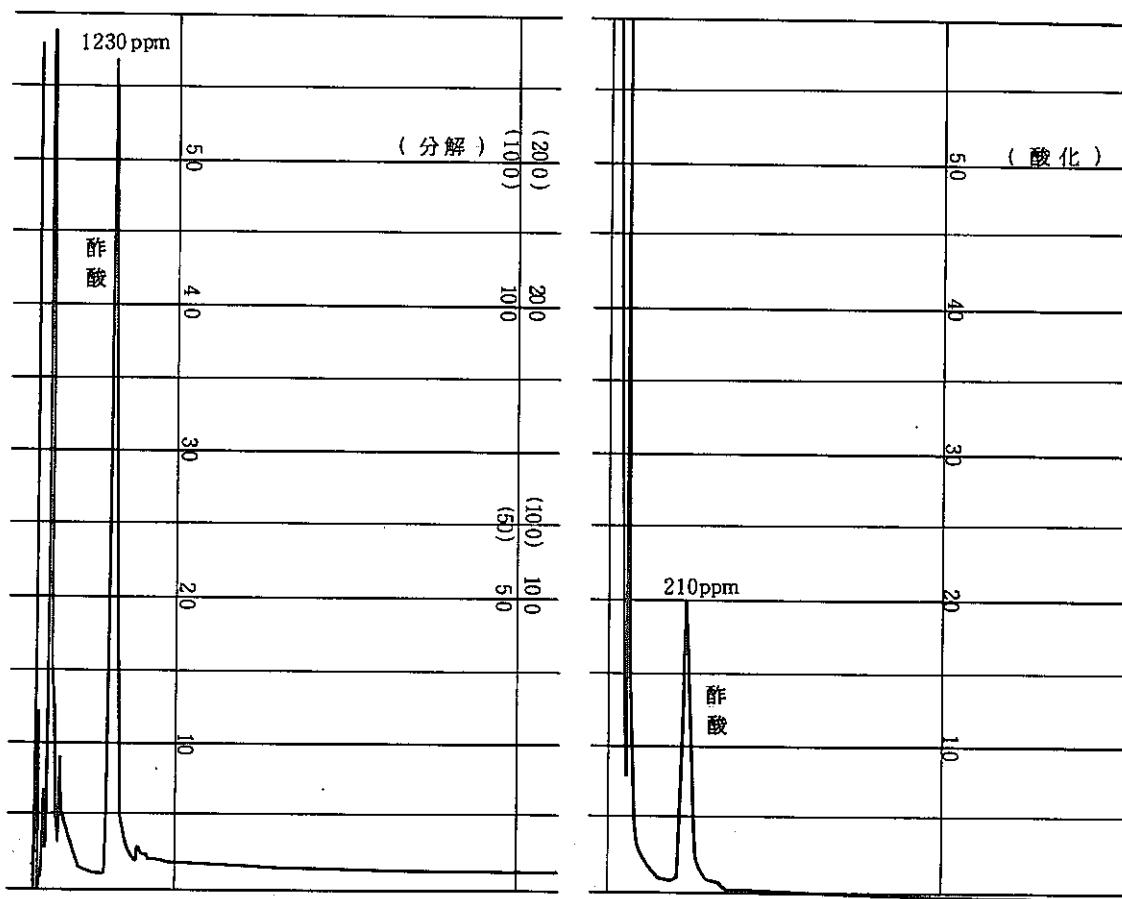


図 4.4 ベークライト酸消化処理吸収液のガスクロマトグラム

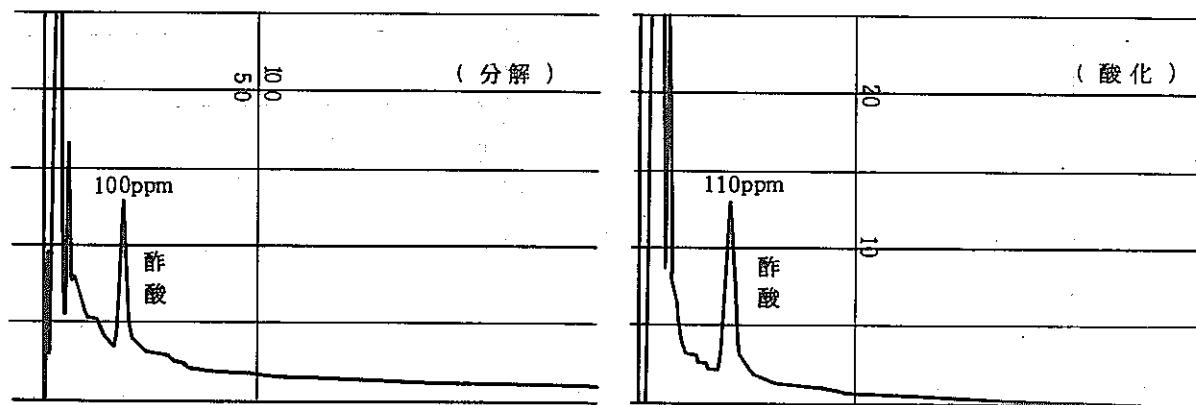


図4.5 酢酸ビニル酸消化処理吸収液のガスクロマトグラム

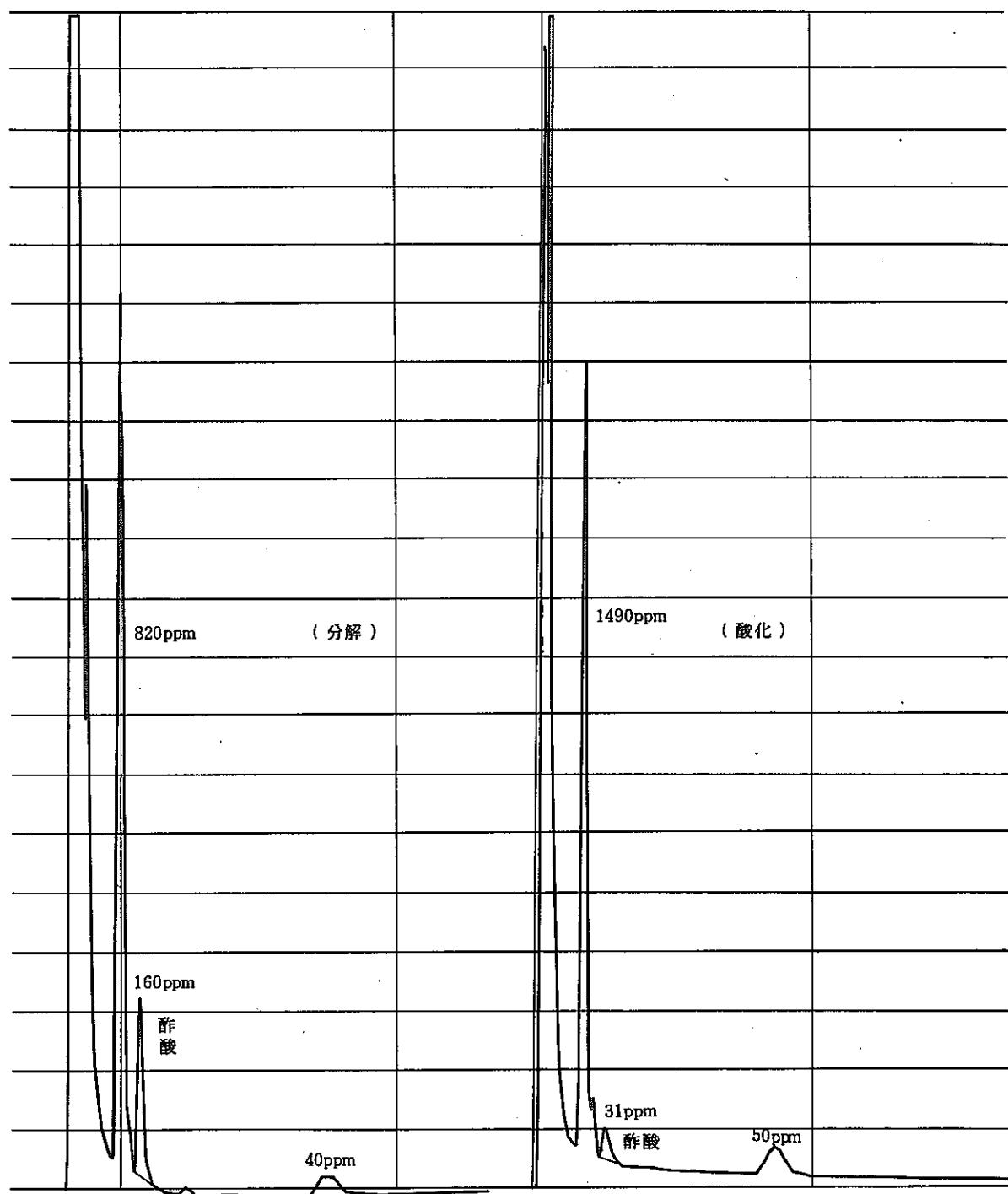


図 4.6 アクリル酸消化処理吸収液のガスクロマトグラム

付録3 塩ビの酸消化処理におけるカーボンミストの挙動

1. はじめに

塩ビシートの酸消化処理において、250°Cにおける硫酸分解時に著しいカーボンミストの発生が認められた。カーボンミストの発生は、吸収塔スプレノズルの閉塞、廃液処理等に障害となっている。また、実設備排ガス管に設置が予想されるHEPAフィルタの寿命にも大きな影響をおよぼす事が推定できる。

本検討は、カーボンミストの発生原因に関するものであり、特に試料サイズの影響について、試験した。

2. 試験

(1) 試料

塩ビシートは、5, 10, 20mmの3種類のスクリーンを用いて、破碎機で破碎した。

各スクリーン破碎物の粒度分布を、表Iに示す。表中の10mmオーバー、10mmアンダは、10mmの網を用いて篩い落ちたものがアンダ、篩い落ちなかつたものがオーバーとした。5mmオーバー、アンダについても同様である。

表 I 試料サイズ分布

スクリーン	篩	分布割合
20 mm	10 mm オーバー	33 (%)
	10 mm アンダ	67
10 mm	5 mm オーバー	40
	5 mm アンダ	60
5 mm	5 mm オーバー	0
	5 mm アンダ	100

(2) 試験方法

250°C 88% 硫酸3kgに試料を開始30分間は200g/hrで、以後80g/hrの供給速度で、合計500gを供給させ、カーボンミストを発生させた。酸消化処理装置は、2ℓフラスコの常設装置を用いた。発生カーボンミストがデミスタで捕捉されないように、デミスタ充填物は取り除き、空塔とした。

カーボンミストは、アルカリ吸収液で捕集後、グラスフィルタを用いてろ過、水洗、乾燥して重量を求めた。

代表的な供給速度を図1に示す。

3. 結果および考察

表IIに、発生カーボンミスト量の測定結果を示す。表に示すように10mmサイズ試料が、カーボンミスト量が少ないと思われるが、平均値の差の検定を行なった結果、有意差は認められなかった。

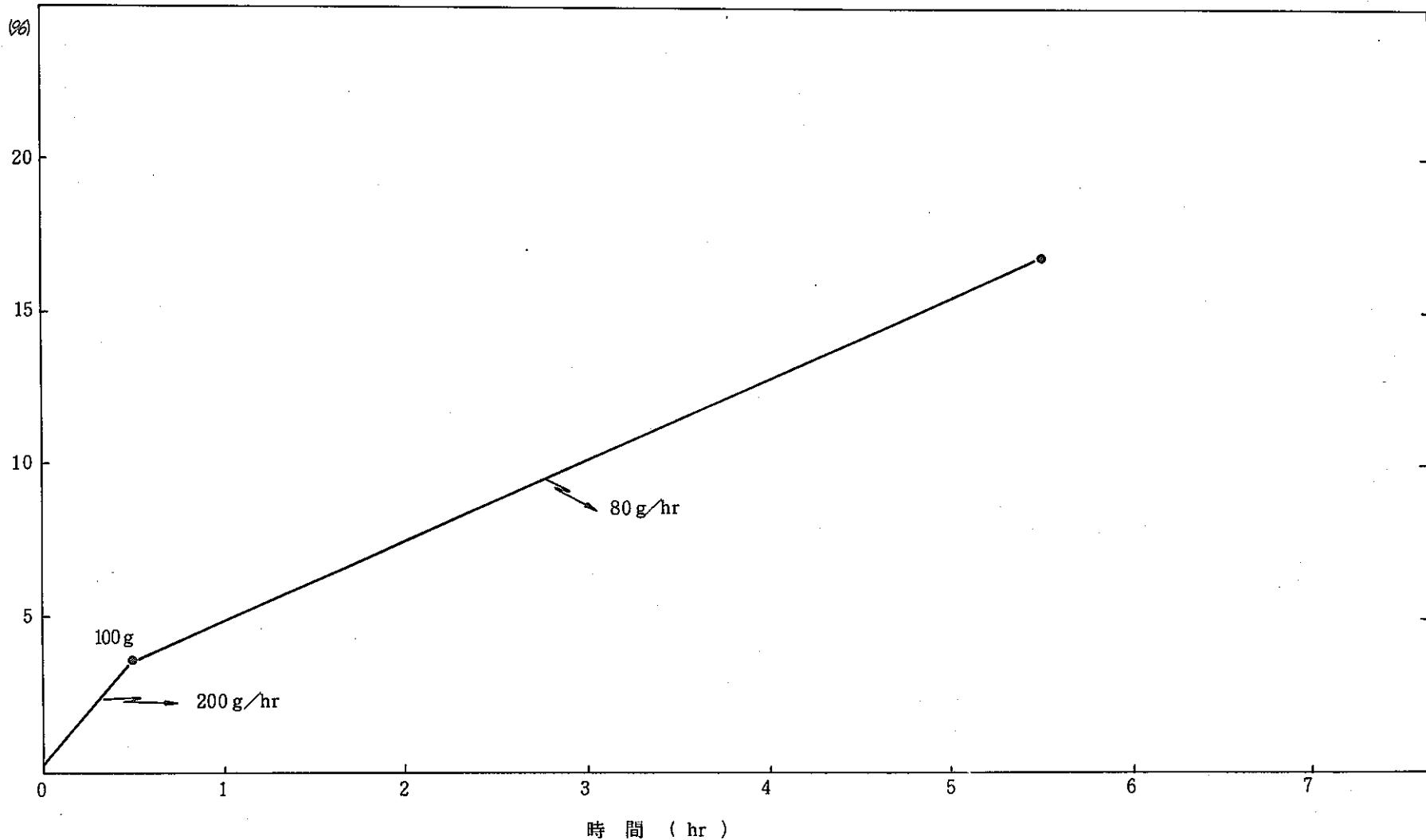


図1 塩ビの硫酸分解における供給速度

表II 試料サイズと発生カーボンミスト量

試料サイズ	No	分解吸収液		
		液量	カーボンミスト量	
5 mm	55-7	36.4 (kg)	0.85 (g)	0.3 (%)
	55-18	25.3	2.08	1.0
	55-20	24.0	3.43	1.7
10 mm	55-9	36.1	1.13	0.6
	55-17	22.8	1.67	0.8
	55-21	24.7	1.52	0.8
20 mm	55-8	34.4	2.42	1.2
	55-16	20.5	2.04	1.0
	55-19	21.4	2.87	1.4

$$\text{カーボンミスト}(\%) = \frac{\text{カーボンミスト量} \times 100}{\text{試料量} \times 0.399}$$