

本資料は 2001. 6. 6 日付けで登録区分、
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(II)

1982年12月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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

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

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

に配布す
る、この

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

含塩素廃棄物の酸消化処理工学試験(Ⅱ)



実施責任者 大塚 勝幸**

報告書 水野 隆吉* 宮崎 仁* 加川 昭夫*
那須 憲治* 望月 泰昌* 若色 茂喜*

期 間 1980年4月1日～1981年3月31日

要 旨 プルトニウム燃料部において発生する含塩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。

酸消化処理法は硫酸分解・硝酸酸化の2段階工程で処理される。

今年度は酸消化反応槽材質をガラスライニングからタンタルライニングに変更した。このため、タンタルライニング脆化保護を目的に硫酸分解時に硝酸を添加させ反応を行なった。

また今年度の工学試験では、これまでのマントルヒータ加熱に加えて、マイクロ波加熱及び浸漬型ヒータ加熱を行ない、供給熱容量の不足を補なった。200ℓの酸消化反応槽を用いた場合の酸消化最大処理量は塩化ビニルシートの場合、反応温度240～250℃において供給速度6.8kg/Hrで40kg/バッチ、ネオプレングローブの場合、反応温度240～250℃において供給速度6.5kg/Hrで15.7kg/バッチを確認した。

分解ガス中のSOx酸化吸収は、硝酸初濃度25%，酸化導入空気量約2m³/kg-PVCの条件で良好であった。

酸消化液中のタンタル試験片の腐食率は、浸漬時間74時間で0.21mm/年であった。

* プルトニウム燃料部廃棄物処理課

** 現動燃大洗廃棄物処理課

目 次

1. 緒 言	1
2. 酸消化化工学試験設備の改造	2
3. 試験処理対象物	3
4. 工学試験設備の運転	4
5. 試験結果及び考察	9
5.1 試料供給速度及び供給熱容量	9
5.2 最大処理量の確認	11
5.3 残渣蓄積の影響	11
5.4 酸消化反応速度	14
5.5 PVC の酸消化繰返し処理試験	14
5.6 酸消化分解ガス組成	17
5.7 SO _x , NO _x の酸化吸収及びClの吸収	17
5.8 NeO グローブ残渣の吸湿試験	22
5.9 酸消化液昇温試験	22
5.10 酸消化処理反応の観察	22
6. 装置及び構成材料の耐久性・機能性	26
6.1 金属材料の耐食試験	26
6.2 装置の腐食及び機能性	26
7. まとめ	30
8. あとがき	34
付 錄	35

1. 緒 言

動力炉・核燃料開発事業団東海事業所のプルトニウム燃料製造施設から発生するプルトニウム固体廃棄物は、現在貯蔵施設に未処理のまま保管されている。

今後、プルトニウム固体廃棄物発生量の増加が予想される。廃棄物貯蔵施設の確保あるいは、廃棄物の保管管理という観点から、廃棄物の減容安定化処理が望まれる。

これらプルトニウム固体廃棄物のうち、40%が塩化ビニルシートあるいはネオプレングローブ等の含塩素廃棄物である。これら含塩素廃棄物の減容安定化処理技術として、硫酸及び硝酸による酸消化処理技術の開発を進めている。

1979年3月に酸消化処理工学試験設備を設置し、同年4月より実証化設備の設計に必要なデータを得るために試験を開始した。工学試験設備を1年間運転した結果、設備上の特性、設備処理能力の支配因子、化学的安全性等の実証化設備設計につながる必要事項を得ることが出来た。

本報告書は、1980年4月から1981年3月までに実施された試験で処理能力、加熱方法、酸消化釜材質等についての試験結果をまとめたものである。

2. 酸消化工学試験設備の改造

前年度の試験結果を基に、本年度は酸消化工学試験設備の改造を行なった。

- (1) 酸消化釜加熱方式はマントルヒータによる外部加熱方式に加えて、マイクロ波加熱及び浸漬型ヒータによる内部加熱方式を取り入れた。
- (2) 酸消化釜材質は、ガラスライニング（以下「GL」とする）よりタンタルライニング（以下「TaL」とする）に変更した。

改造理由は下記の通りである。

前年度試験における最大の問題点は、供給熱容量の不足であった。この対策として既設マントルヒータ以外の熱供給源に、マイクロ波加熱（2450 MHz, 出力 5 kW発信機2基）及び浸漬型（出力 0.7 kW抵抗発熱体 7 本の集合体）を採用した。また、酸消化釜材質としての GL は、1 年間の運転において耐酸並びに耐久性に関する確証を得ることが出来た。しかし、GL 溶着強度の温度依存特性等からくる制約がある。GL 以外の材質として、タンタルがある。タンタル材質に関しては、酸消化処理機器耐食材料の選定試験報告書（PNC-SJ116）で腐食及び水素脆化挙動が試験検討されており、この結果を踏まえて TaL 反応槽の設計、製作を行なった。TaL 反応槽は 200 ℥ 容量で、釜本体接液部が 1 mm、上鏡部が 0.5 mm の TaL 厚さである。酸消化反応槽装置概略図を図 2.1 に、浸漬型ヒータを図 2.2 に示す。

3. 試験処理対象物

本試験における処理対象物は、塩化ビニルシート（以下PVCシートとする）及びネオプレングローブ（以下NeOグローブとする）の他に布テープ（以下TAPEとする）である。Tapeは廃棄物をバッグアウトする際に使用されるもので、プルトニウム燃料部におけるTape廃棄物発生量はPVCシート3割に対してTape1割である。

試験処理対象物の成分分析値を表3.1及び表3.2に示す。

4. 工学試験設備の運転

前年度と本年度における工学試験設備の運転の違いは、酸消化反応槽をGLよりTaLに変更した為、反応時において、TaLの腐食並びに水素脆化を防止する目的で、硫酸分解工程において硝酸を添加している点である。

前年度及び本年度の代表的な運転条件を表4.1に示す。

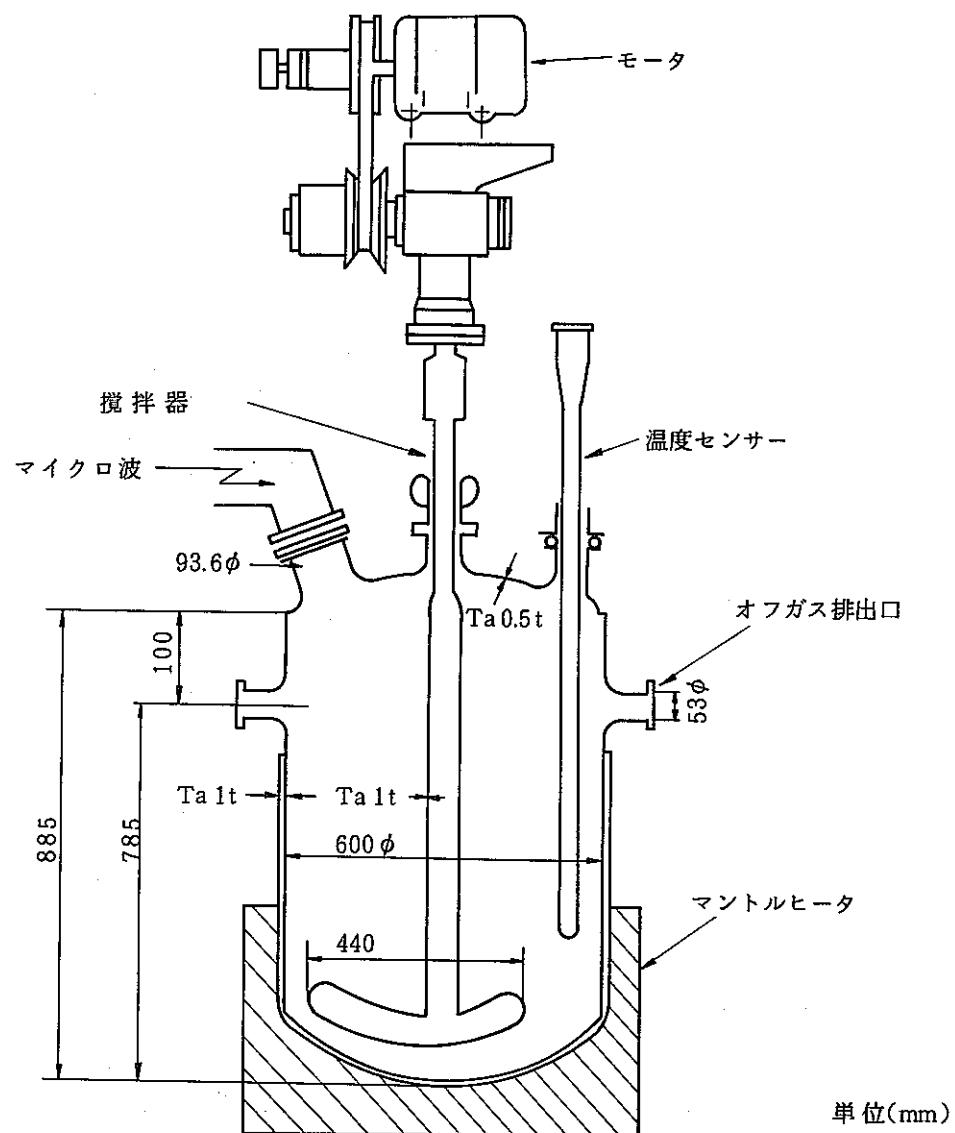


図 2.1 酸消化反応槽装置概略図

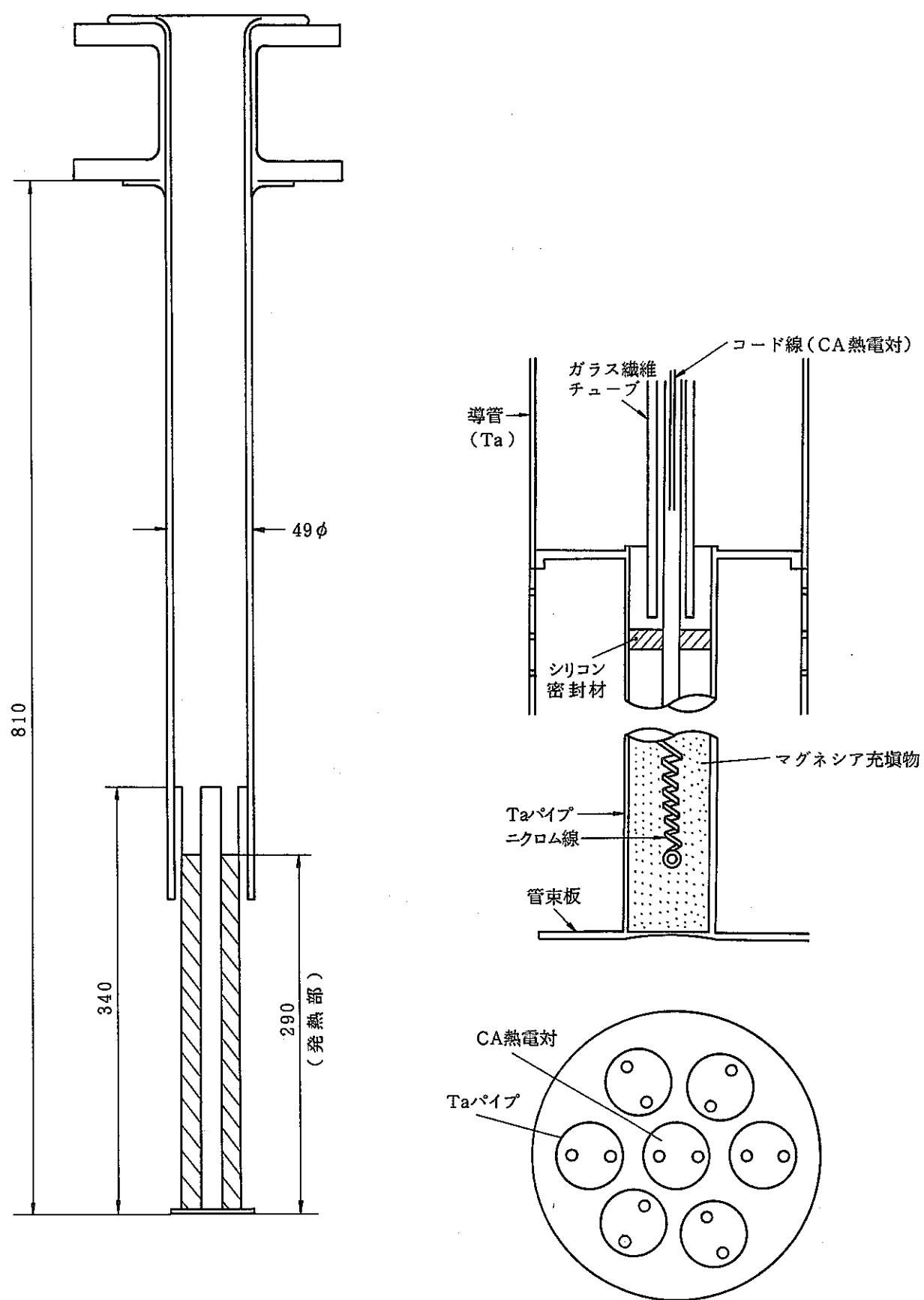


図2.2 浸漬型ヒータ（タンタル）

表 3.1 試験処理対象物の成分分析値 (wt%)

元素 対象物	N	C	H	O	S	C1	灰分*	合計
PVC シート	0.0	44.74	5.85	—	—	36.23	—	86.82
TAPE	0.1	52.8	7.4	—	0.45	0.06	20.6	81.41
NeOグローブ	0.18	47.59	4.93	—	—	24.57	22.9	80.94

*

灰分	ZnO	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	BaO	合計
TAPE	0.4 (0.3)	—	—	0.2 (0.1)	0.3 (0.2)	18.6 (13.3)	0.6 (0.4)	0.3 (0.2)	0.1 (0.1)	20.5 (14.6)
NeO グローブ	2.5 (0.2)	10.1 (9.4)	5.8 (2.7)	4.1 (2.2)	0.2 (0.1)	0.1 (0.1)	—	—	—	22.8 (14.7)

() 内は陽イオン wt%

表 3.2 PVC シート - Tape = 3 : 1 の成分分析値 (wt%)

元 素	N	C	H	O	S	C1	灰 分	合 計
分析値 (wt%)	0.03	46.76	6.24	—	0.11	27.19	5.15	85.48

表 4.1 代表的な工学試験設備の運転条件

	1979年度		1980年度	
	硫酸分解	硝酸酸化	硫酸分解	硝酸酸化
処理対象物	PVCシート		PVCシート	
供給速度	4 kg/Hr	-	7 kg/Hr	-
反応温度	220~230 °C	240~250 °C	240~250 °C	
処理時間	5.5 Hr	4.0 Hr	3.0 Hr	2.0 Hr
処理量	20 kg/バッチ		20 kg/バッチ	
添加硝酸量	-	1000 mol	110 mol	650 mol
酸消化液量	80 ℥		80~110 ℥	
酸化用導入空気量	20 m³/Hr		15 m³/Hr	
酸消化反応槽加熱容量	9.6 kW・Hr		24.5 kW・Hr	
酸消化反応槽初負圧	-100 mm aq		-120 mm aq	

5. 試験結果及び考察

1980年4月より1981年3月までに、計21バッチの処理試験を行なった。

試験目的は下記に示す項目について確認すべく試験を行なった。試験に使用した試験処理対象物はPVCシートが358kg, NeOグローブが40kg, Tapeが34kgであった。

以下に試験目的の項目を示す。

- (1) 試料供給速度および供給熱容量
- (2) 最大処理量の確認
- (3) 残渣蓄積の影響
- (4) 酸消化反応速度
- (5) PVCの酸消化繰返し処理試験
- (6) 酸消化分解ガス組成
- (7) SO_x, NO_xの酸化吸収及びClの吸収
- (8) NeO残渣の吸湿試験
- (9) 酸消化液昇温試験
- (10) 酸消化処理反応の観察

5.1 試料供給速度および供給熱容量

加熱方式はマントルヒータ(9.6kW)による外部加熱とマイクロ波(10kW)による内部加熱を併用した。総供給熱容量19.6kW Hでの最適供給速度を供給時間1.5時間、熟成時間1.0時間、処理温度240～250°Cの設定条件でPVCを用いて検討した。

上記設定条件で最適供給速度を求める因子として、処理温度を240～250°Cに維持することが重要である。これより処理温度240～250°Cを維持するように試料を供給し、最適供給速度を求めた。但し、本文中に記載されている供給速度とは、トータル供給時間(Hr)に対するトータル供給量(kg)を算出した値である。

図5.1及び表5.1に示すように、6.8kg/Hr(No.40)の供給速度の場合は補給硫酸を行ないながら処理温度が維持できたのに対して、9.8kg/Hr(No.41)の供給速度の場合は補給硫酸が少ないのでかかわらず処理温間を維持することは困難であった。この結果より、6.8kg/Hr(No.40)の供給速度を基にして、約7kg/Hrの供給速度を中心に試験を実施した。
注)

次に、マントルヒータによる外部加熱とマイクロ波による内部加熱の併用加熱方式における総供給電力、補給硫酸の加熱電力、放熱総電力、PVC反応消費電力及びマイクロ波出力効率を求めた結

注) 補給硫酸はPVCシートの硫酸分解時に硫酸が消費されるので、消費分の硫酸を補給することが必要である。この硫酸は常温の硫酸なので、(補給硫酸量)が多くなると処理温度は下ることになる。

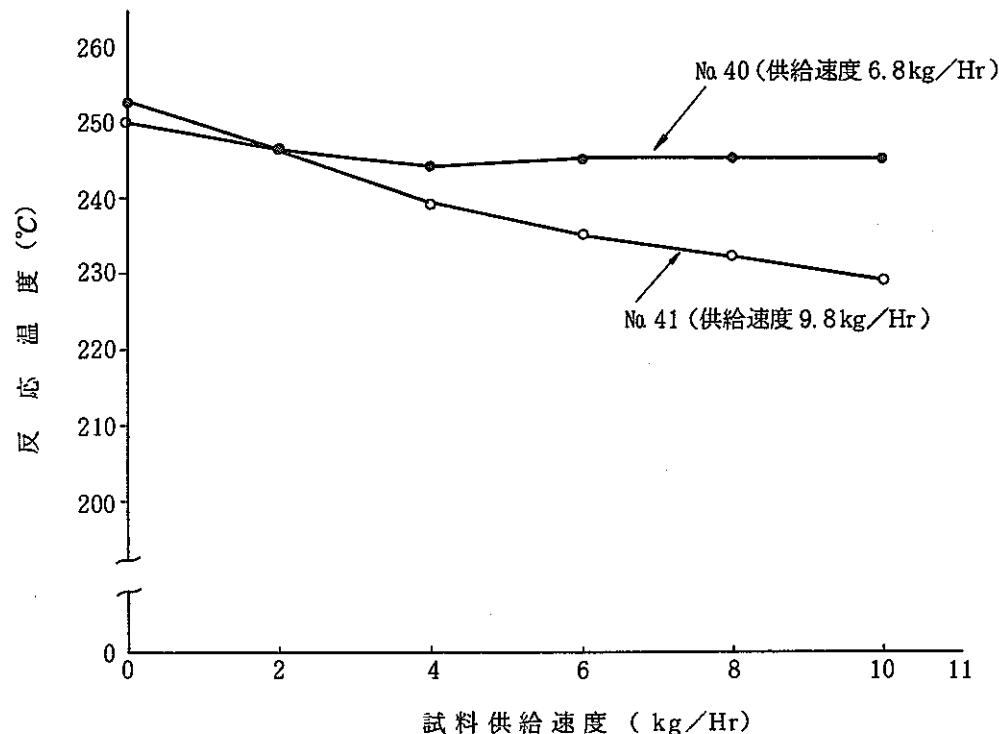


図 5.1 供給速度と反応温度

表 5.1 準給硫酸量 (kg/Hr)

実験 No.	補 給 硫 酸 量 (kg/Hr)	試 料 供 給 速 度 (kg/Hr)						
		2	4	6	8	10	12	14
40	9.0	9.0	10.8	7.2	9.0	12.6	—	—
41	—	1.8	5.4	5.4	1.8	5.4	1.8	—

表中の補給硫酸量 (kg/Hr) は試料 2 kg 每の試料供給速度 (kg/Hr) 当りに補給した硫酸量 (kg/Hr) を示したものである。

果を記す。

総供給電力は、試料供給 2 kg 毎の出力の総和として求めた結果であり、総供給電力は $63.95 \text{ kW} / 4.71 \text{ Hr}$ であった。補給硫酸の消費電力の総和として求めた結果は、 $5.41 \text{ kW} / 4.71 \text{ Hr}$ であった。但し、比熱を $0.36 \text{ kcal}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg}$ 、補給硫酸温度は 25°C と仮定した。

マントルヒータ放熱電力は処理温度 230°C に於いて 2.18 kW/Hr 、処理温度 250°C では 2.66 kW/Hr であった。

放熱総電力は $2.66 \text{ kW/Hr} \times 4.71 \text{ Hr} = 12.53 \text{ kW}$ であった。ゆえに PCV シートの反応消費電力は、 $63.95 \text{ kW} - (5.41 \text{ kW} + 12.53 \text{ kW}) = 46.01 \text{ kW} / 20 \text{ kg PVC}$
 $= 2.3 \text{ kW/kg PVC}$

また、マイクロ波出力効率は、 $42.81 \text{ kW} / 4.71 \text{ Hr}$ のデータより、損出電力が $22.38 \text{ kW} / 4.71 \text{ Hr}$ となっているので、 $(42.81 \text{ kW} - 22.38 \text{ kW}) / 42.81 \text{ kW} \times 100 = 47.7\%$ であった。

以上の結果をまとめると、

- (1) PVC シートの反応消費電力は、 2.3 kW/kg PVC であった。
- (2) マントルヒータ放熱電力は、処理温度 230°C で 2.18 kW/Hr 、 250°C で 2.66 kW/Hr であった。
- (3) マイクロ波出力効率は反応時約 50 % であった。
- (4) 補給硫酸を行ないながら、処理温度を維持出来た試料供給速度は 6.8 kg/Hr であった。

5.2 最大処理量の確認

本試験における最適試料供給速度は約 7 kg PVC/Hr であることが確認出来たので、この速度での最大試料供給処理量を検討した。

表 5.2 に最大処理量を示した。

PVC シートについては、No. 42, 45 で示すように試料供給速度 6.8 kg/Hr , 7.5 kg/Hr で各々 $40 \text{ kg}/5.9 \text{ Hr}$, $20 \text{ kg}/2.7 \text{ Hr}$ の最大処理量を確認した。No. 42 と No. 22 の最大処理量 $20.9 \text{ kg}/5.4 \text{ Hr}$ と対比すると約 2 倍の処理能力の向上が得られたことになる。この処理能力の差は、試料供給時の硝酸添加の有無にある。硝酸を添加することにより、炭化物の酸化反応が進行し、発泡による内圧の上昇あるいは溢流が生じず、処理能力が向上したものと考えられる。No. 45 と No. 22 の炭素濃度を比較すると、No. 22 (硝酸添加無し) の 10.4 % に対して、No. 45 (硝酸添加有り) は 4.3 % と低い値を示している。

5.3 残渣蓄積の影響

次に NeO グローブ及び PVC シート/TAPE を処理すると、無機物質が酸消化液中に残渣として蓄積する。蓄積残渣が供給処理量に影響することは前年度の工学試験で確認されている。今回は、硝酸添加による硫酸分解での供給処理量に及ぼす蓄積残渣の影響について、再度検討した。表 5.3

表 5.2 最大処理量

No.	対象物	供給量 kg	供給速度 kg/Hr	供給時間 Hr	反応温度 °C	添加硝酸 mol	炭素濃度 wt%	終点
42	PVC	40.0	6.8	5.9	251～240	284	—	完了
45	PVC	20.0	7.5	2.7	255～238	137	4.3	完了
46	NeO	15.7	6.5	2.4	250～245	179	1.7 (2.7)	発泡
48	NeO	14.8	6.6	2.2	258～249	163	1.8 (2.9)	発泡
49	PVC TAPE II	20.0	7.1	2.9	256～245	186	2.2	完了
54	3/1	24.7	5.3	4.7	252～232	178	—	完了
22	PVC	20.9	3.9	5.4	252～240	0	10.4	完了
17	NeO	12.0	8.0	1.5	248～235	0	2.2 (6.1)	完了

炭素濃度は分解終了時の炭素濃度。()は残渣濃度を示す。

No. 22, 17 は前年度工学試験結果。

表 5.3 供給処理量に及ぼす蓄積残渣の影響

No.	対象物	酸消化液 kg		残渣初濃度 wt%	供給量 kg	残渣濃度 wt%	炭素濃度 wt%
46	N e O グローブ	新硫酸	136.8	0.0	15.7	2.7*	1.7
47		くりかえし 硫酸	147.0	2.4	9.1	3.8*	-
49	PVCシート TAPE 3/1	新硫酸	162.5	0.0	20.0	0.09	2.2
50		くりかえし 硫酸	147.0	0.07	20.0	2.4	3.5
51			156.6	1.3	14.6	2.2	1.9
53			156.6	2.4	14.0	4.5*	-

残渣濃度および炭素濃度は試料供給終了時の濃度を示す。

*印は発泡が生じたことを示す。

にその結果を示す。

表に示すように、NeOにおいては新硫酸の場合 15.7 kg 处理出来たのに対して No. 46 使用酸消化液を用いた No. 47 では 9.1 kg 处理出来たに過ぎなかった。

このように残渣が蓄積した酸消化液を用いると、供給処理量を低下させることが確認出来た。

NeOのみ処理する場合は、酸消化液を毎回入れ替え残渣の蓄積をなくすことが処理量を低下させないことになる。

PVC/TAPE = 3/1 のくりかえし酸消化液中の残渣の影響を検討した結果が No. 49 ~ 53 の試験である。

試験より、残渣初濃度が 2.4 wt% までは発泡を生ずることなく処理可能であるが、2.4 wt% を越えると発泡が著しくなり供給量の低下につながる結果を得た。

5.4 酸消化反応速度

本年度工学試験では酸消化釜のタンタルライニング材の腐食対策として、硫酸分解工程において硝酸の添加を行なった。硝酸添加は炭素化物質の酸化を促進させることが考えられるため、硫酸分解工程での硝酸添加の影響について検討した。

硝酸無添加の有無により酸化反応を比較すると、硝酸無添加より硝酸添加の方が、PVC の場合 19 ~ 24 %、NeO の場合 21 ~ 22 % 酸化反応が進行している結果が得られ、硝酸添加することで硫酸分解工程での酸化反応が促進することが認められた。

次に、硝酸々化工程における酸化反応を硝酸添加量約 1000 mol/3Hr、反応温度 240 ~ 250 °C の条件で、硝酸々化時間を短縮する検討を行なった。また、硝酸添加式硫酸分解法になって、昇華留出炭素量の挙動変化を検討した。留出炭素の大部分はクエンチング塔で捕集された。前年度試験の PVC の留出炭素量は硫酸分解時 4.5 %、硝酸々化時で 2 ~ 3 % であった。本年度試験においても同様な結果を得た。付録 1 に硫酸分解工程および硝酸酸化工程における酸化反応を示す。

5.5 PVC の酸消化繰返し処理試験

20 kg/バッチの PVC 酸消化繰返し処理を行ない、酸消化液中の有機物の蓄積挙動を検討した。試験処理条件は、反応温度 240 ~ 250 °C、試料供給速度約 7 kg/Hr、硫酸分解時間 3 Hr、分解工程添加硝酸 95 mol/3Hr、硝酸々化時間約 2 時間、酸化工程添加硝酸 650 ~ 690 mol/2Hr、反応槽初負圧 -120 mmag で 20 kg/バッチ・日で行なった。酸化反応の停止は添加硝酸量を漸次低減させて行なった。

表 5.4 および図 5.2 に有機物の蓄積を示す。有機物の蓄積は繰返し 1 回目で有機物の増加が認められるが、2 回目以後著しい蓄積傾向は認められず未酸化率 15 ~ 17 % で定常になることが認められた。PVC シートの酸消化繰返し処理試験の結果より PVC シート 20 kg を 5 時間で処理出来ることが確認された。

表 5.4 PVC の酸消化繰返し処理試験

No	硫 酸 分 解					硝 酸 々 化			
	供 給 炭 素 量 mol	消 化 液 残 存 炭 素 mol	総 炭 素 量 mol	添 加 硝 酸 量 mol	硝 酸 炭 素	添 加 硝 酸 量 mol	残 存 炭 素 ppm	未 酸 化 率 %	
55	745.7	15	760.7	95	0.12	652	5468	71.5	9.4
56	671.1	71.5	742.6	102	0.14	678	10319	133.5	18.0
57	671.1	133.5	804.6	95	0.12	645	9282	123.8	15.4
58	682.3	123.8	806.1	95	0.12	692	10635	134.7	16.7
59	745.7	134.7	880.4	95	0.11	679	11325	151.0	17.2
60	671.1	151.0	822.1	115	0.14	665	9494	126.6	15.4
61	745.7	126.6	872.3	95	0.11	648	10015	136.9	15.7

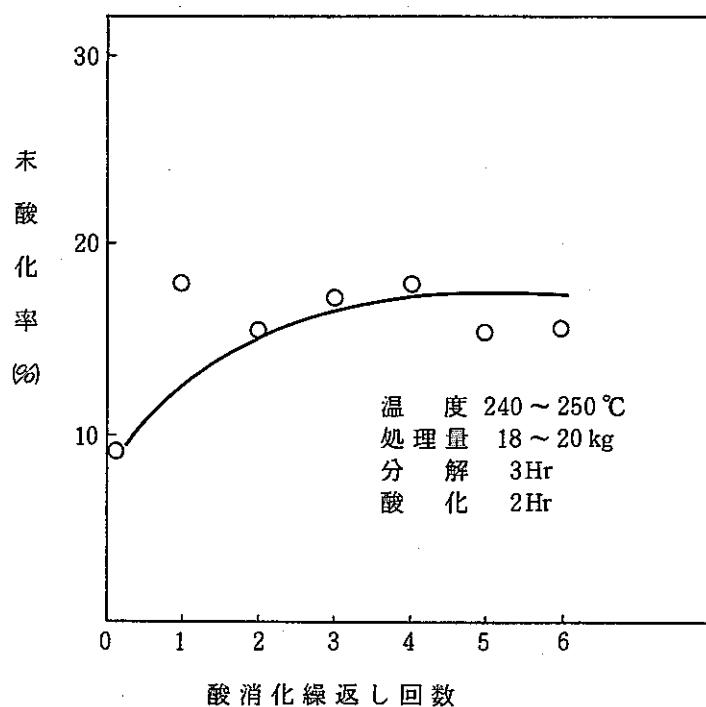


図 5.2 PVC の酸消化繰返し処理試験

5.6 酸消化分解ガス組成

代表的試験での酸消化発生ガス組成値を表 5.5 に示す。ガスサンプリング箇所は、クエンチング塔頂で塩化水素除去後の分解ガスを分析した。

重点分析項目として、今年度より硝酸添加式硫酸分解工程であること、また供給速度が速いということから燃焼性ガスである一酸化炭素の濃度に注目した。表から、一酸化炭素濃度は硫酸分解工程では、5 %前後で著しく高くなることは認められなかった。硝酸々化工程においても著しく高くなることは認められなかった。

二酸化炭素濃度は硫酸分解工程で、3 時間経過後急に高くなっている。これは硝酸添加によって酸化反応が進行するためである。反応中のメタン、エタン等のクラッキングガスは検知されなかった。以上より気相の安全性は保たれているものと考えられる。また、酸消化釜に添加する HNO_3 は、40 ~ 50 %が N_2 に還元していると考えられた。付録 2, 3 に酸消化分解ガス組成及び発生ガス物質収支を示す。

5.7 SOx , NOx の酸化吸収及びCI の吸収

酸消化分解ガスのうち、 SOx , NOx は酸化吸収して再利用することが酸消化プロセスの特徴である。分解ガス処理系を、より縮少することは実証設備の設備設計において重要なポイントとなる。前年度工学試験で、 SOx , NOx の酸化吸収試験は基本的には終了したが、試料供給速度が大きくなった場合の酸化吸収条件は十分検討されていない。また、 SOx , NOx の酸化吸収に必要な最少導入酸化用空気量の検討も十分検討されていない。このため、 SOx , NOx の酸化吸収は、 SOx は空気酸化を中心、 NOx は過酸化水素による酸化を中心それぞれ検討した。

SOx 酸化吸収は、硝酸濃度及び導入酸化用空気量をパラメータとした。試験結果を表 5.6 に示す。

図 5.3 に $15 \text{ m}^3/\text{Hr}$ 及び $20 \text{ m}^3/\text{Hr}$ の導入酸化用空気量での SOx の空気酸化効率を示す。条件は、試料供給速度約 $7 \text{ kg-PVC}/\text{Hr}$ で空気効率は総導入空気量に対する消費空気量の割合で求めた。空気効率は $15 \text{ m}^3/\text{Hr}$ で 90 %, $20 \text{ m}^3/\text{Hr}$ で 67 % であった。この結果から最少導入空気量は $1.9 \text{ m}^3 - \text{空気} / \text{kg-PVC}$ 必要であることが判明した。

図 5.4 は SOx の酸化吸収における硝酸濃度の影響を示した。硝酸初濃度 14 ~ 32 % の範囲では、酸化吸収率は 98 ~ 99 % で濃度の依存性が少ないことが確認された。

NOx の酸化吸収は No. 1 及び No. 2 硝酸転換の 2 塔により、水と過酸化水素吸収液を用いた場合の NOx 吸収効率を表 5.7 に示す NOx 酸化吸収条件で調べた。

その結果、 SOx の酸化により発生する NOx はすべて NO_2 として考え、 NO_2 の酸化吸収を水吸収と過酸化水素吸収による NOx 酸化吸収率で比較すると、表 5.7 のロ)の試験条件の方がイ), ハ) に比べて 6 ~ 7 % 高かった。また、No. 2 総吸収率は No. 1, No. 2 硝酸転換塔の 2 塔合計で約 83 % であった。残りはアルカリ洗浄塔に送入される。過酸化水素の平均使用量は、 $1 \text{ mol-NOx} / 0.4 \text{ mol-H}_2\text{O}_2$ であった。付録 4, 5, 6 に SOx 及び NOx の酸化吸収を示す。

表 5.5 酸消化分解ガス組成 (No.49 PVC/TAPE = 3/1)

	時間	ガス組成 (V/V%)								計	発生ガス m³
		Hr	O₂	N₂	NO	N₂O	C₁	SO₂	CO		
硫酸 分解	0.5	0.4	26.1	1.0 (0.0)	5.6	3.0	37.8	3.8	23.5	101.2	3.99
	1.0	0.3	24.1	6.9 (0.0)	1.9	1.8	35.9	4.3	19.5	94.7	6.26
	1.5	0.3	14.2	12.2 (0.0)	0.7	1.3	32.6	5.4	25.5	72.2	4.77
	2.0	0.3	18.3	4.0 (0.0)	0.4	0.5	42.9	5.0	17.6	89.0	6.93
	2.5	0.2	11.9	2.2 (0.1)	0.4	0.3	49.2	4.5	16.6	85.3	6.39
	3.0	0.3	16.4	15.8 (0.0)	1.4	0.6	32.1	5.6	32.5	104.7	5.84
	3.5	0.3	26.1	18.0 0.0	0.5	0.5	12.7	5.0	34.6	97.7	2.76
計											36.94
硝酸 酸化	0.5	0.1	15.3	7.9	1.3	1.0	0.0	6.1	40.3	72.0	3.35
	1.0	1.4	29.1	1.2	2.0	1.3	0.0	3.3	54.4	92.7	2.01
	1.5	0.5	32.2	7.6	1.7	0.7	0.0	1.9	45.7	90.3	1.58
	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	計										6.94

SO₂の酸化にH₂O₂ 289mol/3.5Hr 使用した。

表中のC₁は不明物質を示す。

表 5.6 硫酸転換塔におけるSO_xの酸化吸収

No.	酸化条件	時間 Hr	残存 硝酸 mol	消費 硝酸 mol	生成 硫酸 mol	硝酸酸化 生成硫酸 mol	空気酸化 生成硫酸 mol	消費 酸素 mol	消費空気		総導入 空気 m ³	空気酸化効率 %	通過 SO _x mol	捕集率 %
									mol	m ³				
44	※1 7.1kgPVC	0.0	494.2											
		0.5	494.2	0.0	29.9	0.0	29.9	15.0	71.4	1.60	10.17	16.0	0.0	
	※2 20m ³ 空気	1.0	440.0	54.2	197.4	27.1	170.3	85.2	405.7	9.09	20.20	45.0	1.1	
		1.5	221.5	272.7	512.4	136.4	375.9	188.0	895.2	20.05	30.35	66.0	6.3	
	※3 24%硝酸 初濃度	2.0	141.8	352.4	680.6	176.4	504.2	252.0	1200.2	26.89	40.44	66.0	10.4	
		2.5	13.5	480.7	877.9	240.4	637.5	318.8	1518.1	34.01	50.83	67.0	9.8	
		3.0	0.0	480.7	937.2	240.4	696.8	348.4	1619.0	37.16	60.98	61.0	13.9	
													93.5	
56	※1 7.5kgPVC	0.0	492.7											
		0.5	476.8	16.0	99.3	8.0	91.3	45.7	217.6	4.87	7.8	62.0	0.8	
	※2 15m ³ 空気	1.0	478.3	14.4	230.9	7.2	223.7	111.9	532.6	11.94	15.5	77.0	1.7	
		1.5	331.9	160.8	453.0	80.4	372.6	186.3	887.1	19.87	22.7	88.0	5.6	
	※3 25%濃度 初濃度	2.0	185.7	307.0	656.6	153.5	503.1	251.6	1198.1	26.84	29.9	90.0	9.4	
		2.5	167.7	486.6	879.8	243.3	636.5	318.3	1515.5	33.95	37.8	90.0	12.1	
		3.0	116.8	482.9	896.4	241.5	654.9	327.5	1559.5	34.93	45.7	76.0	14.7	
													86.5	

空気酸化効率=消費空気 × 100 / 総導入空気で求めた。

捕集率は30分間毎の捕集率を示す。

※1 試料供給速度

※2 酸化用導入
空気量※3 硫酸転換塔
循環液

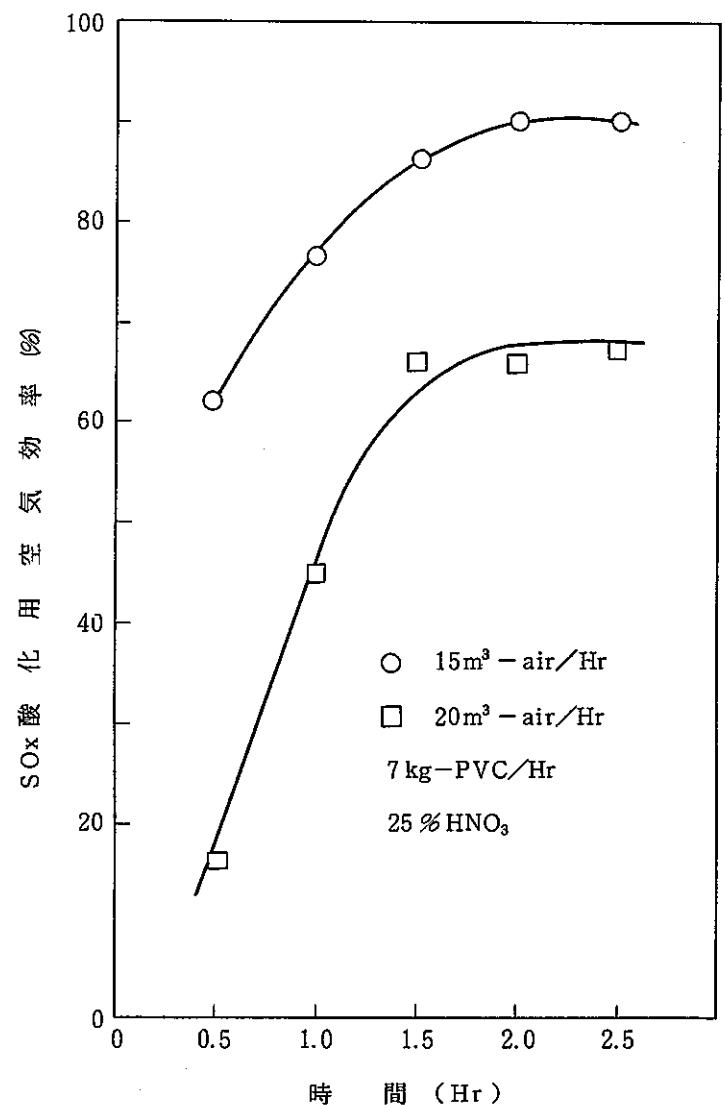
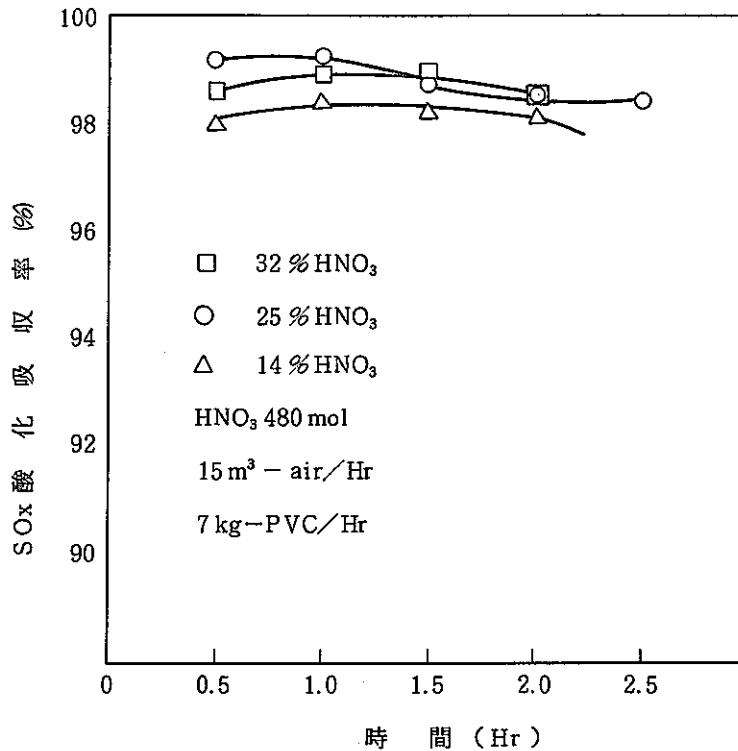
図 5.3 SO_xの空気酸化における導入空気効率図 5.4 SO_xの酸化吸収における硝酸濃度の影響

表 5.7 NO_x の酸化吸収条件

No.	No. 1 硝酸転換塔	No. 2 硝酸転換塔
イ)	水 吸 収	過酸化水素酸化吸収
ロ)	過酸化水素酸化吸収	過酸化水素酸化吸収
ハ)	過酸化水素酸化吸収	水 吸 収

次にC1の吸収について述べる。C1の吸収効率は硫酸分解工程で96.8%の脱塩素化率であり、94.8%がクエンチング塔で捕集された。

5.8 NeOグループ残渣の吸湿試験

NeOグループ残渣の特性及び物性については、前年度工学試験〔1〕で報告している。本年度は残渣の吸湿性について検討した。図5.5にNeOグループ残渣の吸湿性を示す。試験対象物は350°C、700°Cでの乾燥残渣であり、48%，17%のSO₃含有試料である。試験は開放系とポリビン密閉系で室温放置にて重量測定を行なった。開放系ではSO₃ 48, 17%含有試料で重量増加が認められた。一方、密閉系ではほとんど重量増加は認められなかった。

これより、NeOグループ残渣を保管する場合は密閉系が望ましい。

5.9 酸消化液昇温試験

本試験における酸消化液の加熱装置は、マントルヒータ、マイクロ波及び浸漬型ヒータで構成されている。各加熱機構での酸消化液昇温試験を行ない熱供給特性を把握した。昇温試験結果を図5.6に示す。

試験結果より、熱供給効率はマントルヒータで65%，マイクロ波で29%，浸漬ヒータで68%であった。

5.10 酸消化処理反応の観察

(1) 酸消化処理終了時の反応槽内圧異常

硝酸酸化終了時、硝酸供給停止後5～6分以内に反応槽内圧の異常上昇が認められた。

内圧上昇は酸消化液が分解ガス排出管まで発泡しガス排気口を閉塞するために生ずるものである。その際の内圧は+200mmaq以上であった。

また、排出ガスはプロアで吸引しているため、排出管に溢流した酸消化液はデミスタ中央部まで引き上げられることも観察された。

さらに、酸消化液温度は硝酸供給停止後、加熱停止にもかかわらず5°C程上昇した。

内圧上昇及び液温上昇の原因として以下のことが考えられた。

内圧上昇現象は硝酸供給停止後、酸消化液中の過剰硝酸が硫酸により無水硝酸あるいはNO₂ガスとして追い出され発泡につながると考えられた。液温上昇については、硝酸の自己分解熱及び高濃度硝酸による有機炭素の酸化によって発熱するためと考えられた。

内圧上昇防止策として、硝酸々化終了後、硝酸添加を急停止せず、硝酸の添加量を漸次減量させながら硝酸々化を停止させることで解決できた。

(2) 留出有機物によるクエンチング水循環系の閉塞

分解温度250°Cにおける昇華留出有機物は230°Cより著しく、20kg/バッチ処理において、

クエンチング水循環系の配管を閉塞させることがあった。閉塞箇所はクエンチング塔のスプレノズル及び流量計であった。また、40 kg PVC／バッチという多重に処理した場合は、クエンチング塔の熱交換器においても、酸消化反応終了後、一昼夜すると熱交換器の配管中の循還水が冷却され有機物（フタル酸等）の析出を生じて閉塞することが認められた。

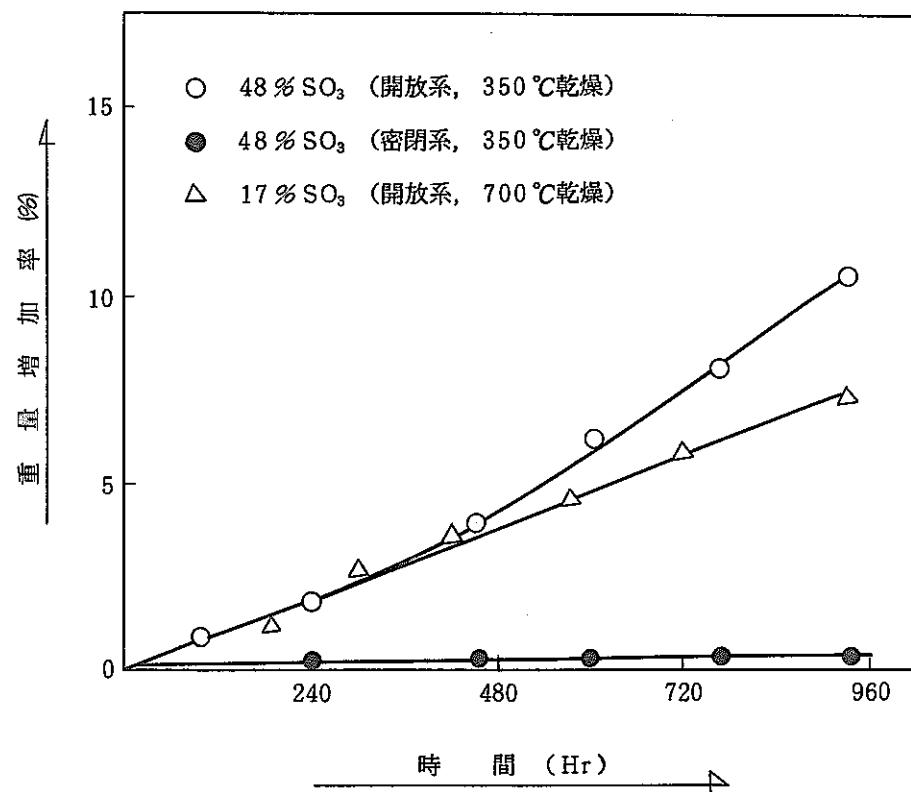


図 5.5 NeO グローブ乾燥残渣の吸湿試験

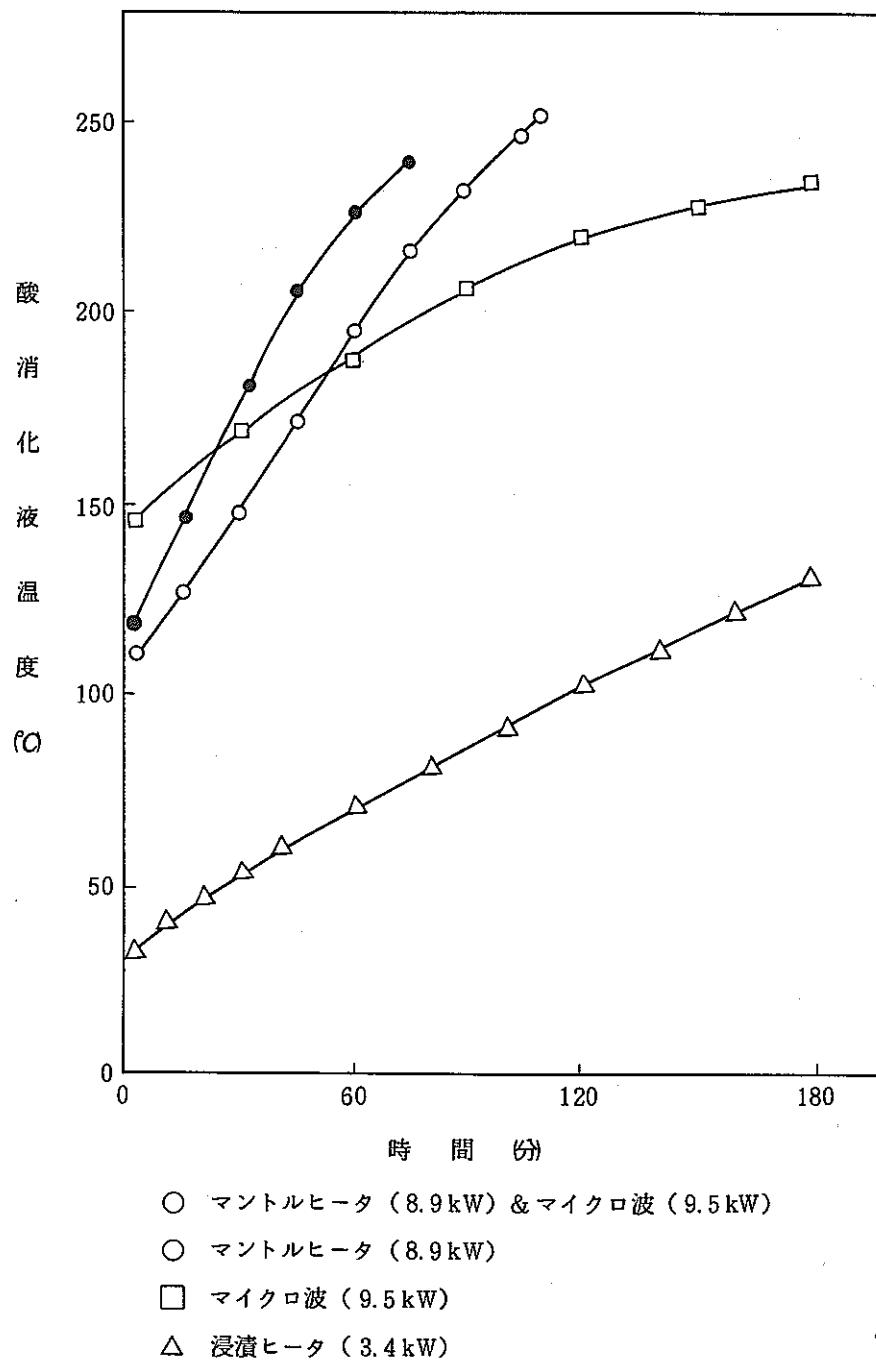


図 5.6 酸消化液昇温試験 (硫酸 180 kg)

6. 装置および構成材の耐久性・機能性

6.1 金属材料の耐食試験

今回の金属材料耐食試験では、新たに酸消化反応槽にタンタル試験片、排ガス吸收系にはジルコニウム、ニオブの試験片を取付け試験した。試験結果を表 6.1 に示す。

6.2 装置の腐食及び機能性

(1) 破碎機

① PVC シートの破碎

10mmスクリーンを使用したPVC シートの破碎では、PVC シート破碎物が摩擦帶電により、破碎機内壁へ付着し容易にスクリーンから排出されなかった。帶電防止策として、破碎機内壁に導電性樹脂含浸紙を貼付した。その結果、PVC 破碎物の付着はなくなりスクリーンより容易に排出された。

しかし、積算破碎処理量約 1 トン、10 時間程度の稼動時間辺りから導電性の低下より、再度 PVC シート破碎物の付着が生じて来た。

一方、NeO グローブの場合は、導電性樹脂に関係なく処理物の付着は認められない。

② PVC シート／TAPE が 3／1 の破碎試験

(a) 破碎状況

PVC シート／TAPE の重量割合が 3 対 1 の試料の破碎を 10mmスクリーンで行なったが、TAPE の粘着部が破碎機内壁、固定刃、スクリーンに付着した。このように各箇所にTAPE が付着したままの状態で破碎を続けると、TAPE の付着量がさらに増加し、回転刃とスクリーン等によって生ずる摩擦熱でTAPE が発煙したり、過負荷による破碎機の停止を起こした。このため、10mmスクリーンでの PVC シート／TAPE = 3／1 の破碎を断念し、スクリーンを 10mm から 20mm に替えた。20mmスクリーンでは、試料の排出が比較的容易となつたが、TAPE の付着現象は変わらなかつた。また、破碎量の増加と共にスクリーンが目詰まりし、その破碎の進行状況によって排出物が徐々に細かくなつた。

対応策として、テフロンシートをスクリーンに貼付してみた所、スクリーンへの破碎物の付着は見られなくなり、目詰まりも解消された。さらに、破碎物内壁、回転刃、固定刃へもテフロンシートを貼付すれば、より良い結果が得られると考えられた。

(b) 処理物の状態

排出される破碎物（PVC シートと TAPE）の破碎量の増加に伴つて温度上昇し、摂氏 42 °C を測定した。また、破碎物は温度の上昇と共に粘性を高め、破碎物は連らなつてスクリーンより排出された。このため、破碎物を自然放置させた後、破碎物に対して 1 ~ 2 wt% のタルクを混入させ、粘性を低減させ次工程（供給装置）へ持ち込んだ。使用したタルクの成分

表 6.1 金属材料の耐食試験

試験場所	金属材料	比重	試験開始時 表面積 (m 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)
酸消化釜	タンタル	16.6	22.86	16.2388	35.1	16.1934	0.0454	2.986×10^{-1}
			32.11	26.9999	73.3	16.1715	0.0673	2.119×10^{-1}
					73.6	26.8599	0.1400	3.123×10^{-1}
塩酸吸収塔 ガス入口	ニオブ	8.57	13.08	2.8339	88.7	2.8330	0.0009	8.071×10^{-3}
			12.85	2.6935	124.4	2.8321	0.0018	1.113×10^{-2}
					88.7	2.6923	0.0012	1.076×10^{-2}
					124.4	2.6915	0.0020	1.279×10^{-2}
塩酸吸収塔 塔頂	ニオブ	8.57	32.54	12.7543	33.6	12.7541	0.0002	1.870×10^{-3}
					109.6	12.7535	0.0008	2.293×10^{-3}
硫酸転換塔 塔頂	SUS 316	7.98	33.82	24.5842	61.5	24.5778	0.0064	3.378×10^{-2}
			32.89	23.6742	136.6	24.5646	0.0196	4.657×10^{-2}
					61.5	23.6680	0.0062	3.365×10^{-2}
	SUS 316L	7.98	35.83	35.3990	61.5	35.3929	0.0061	3.039×10^{-2}
			35.56	35.3803	136.6	35.3812	0.0178	3.992×10^{-2}
					61.5	35.3740	0.0063	3.162×10^{-2}
	ジルコニア	6.44	31.67	9.8120	75.1	9.8126	+ 0.0006	0
	ニオブ	8.57	32.60	12.7968	75.1	12.7965	0.0004	1.670×10^{-3}
	SUS 316	7.98	34.11	24.6810	61.5	24.6780	0.0030	1.570×10^{-2}
			34.00	24.8598	136.6	24.6760	0.0050	1.178×10^{-2}
					61.5	24.8545	0.0053	2.782×10^{-2}
硝酸転換塔 塔頂	SUS 316L	7.98	35.01	33.7320	61.5	33.7338	0.0018	9.177×10^{-3}
			36.13	34.6525	136.6	33.7322	+ 0.0002	0
					61.5	34.6522	0.0003	1.482×10^{-3}
	ジルコニア	6.44	31.91	9.8720	75.1	9.8720	0	0
	ニオブ	8.57	33.61	13.2142	75.1	13.2102	0.0040	1.620×10^{-2}
Na 2 硝酸転換塔 塔頂	SUS 316	7.98	33.91	24.4076	61.5	24.4059	0.0017	8.948×10^{-3}
			33.68	24.5028	136.6	24.4038	0.0038	9.005×10^{-3}
	SUS 316L	7.98	35.89	34.3875	61.5	24.4994	0.0034	1.802×10^{-2}
			35.88	34.3451	136.6	34.3874	0.0001	4.973×10^{-4}
	ジルコニア	6.44	30.95	9.5643	61.5	34.3871	0.0004	8.956×10^{-4}
	ニオブ	8.57	32.87	12.9580	75.1	34.3450	0.0001	4.975×10^{-4}
					75.1	12.9554	0.0026	1.077×10^{-2}

は、 $Mg_3(SiO_4)_2(OH)_2$ である。

③ 供給機

供給機の問題点として、試料のブリッヂ形式とピストンの作動不良がある。ブリッヂは、ホッパーおよびフレキシブルジョイント部で起きる。フレキシブルジョイント部では、下部に接続されたバタフライ弁に落下する試料が引っ掛けたりブリッヂおよび蓄積が生ずるものと推測される。また、ピストンの作動不良の原因には次のことが考えられた。

- (a) 反応槽からのガスにより、試料供給機のピストンおよびシャフト部が腐食し、試料の供給が円滑に進まないことがあった。
- (b) ピストンが釜へ押し出された時、ピストン上部に試料が蓄積する。
- (c) 反応熱源にマイクロ波を加える様になってから、マイクロ波により供給機のタンタル製シリンドが110°Cまで温度上昇した。このため、シリンド下部にPVC試料が溶融付着し、付着量の蓄積でシリンド内が閉塞する。
- (d) テフロンピストンの先端部がマイクロ波による熱で湾曲し、この部分に試料が噛み込みテフロンピストンの作動がスムーズに行かないことがあった。このため、タンタル製シリンドに冷却水配管を施し、マイクロ波による加熱を抑制した。

④ 酸消化反応槽

- (a) 酸消化反応槽液温検知機に用いているGLの25AメゾンデT管のグランドパッキン下部に、GLの剥離が認められた。

上記メゾンデT管と同様な形状の25A液抜き管(GL製)には剥離はなかった。両者を比較すると液抜き管の方にはグランドパッキン受用のGL板の上にテフロン製リングが挿み込まれている事がわかり、これがマイクロ波による放電を防止したものと推定され、剥離の原因はマイクロ波による放電が原因と考えられた。この確証を得る為、現在このテフロンリングをメゾンデT管に挿み込んで運転している。

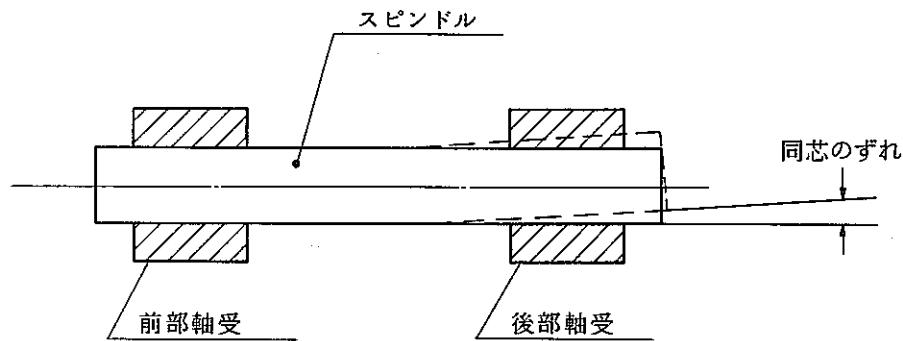
- (b) 酸消化反応槽ノズルに接続されている放電検知機取付け用80A・SUS316製単管の内面腐食が著しく、このため、この単管に取付けていた空気吹き込み用8Aノズルのネジ込み部が腐食により外れた。

- (c) 酸消化反応槽供給熱源として使用したタンタル製投げ込みヒータのニクロム線が断線した。これは、酸消化反応槽の液面が低い状態にあったため、ヒータ加熱部が液面より出た状態でヒータを運転した。これによって、ヒータニクロム線が異常加熱しニクロム線が断線したと考えられた。

⑤ 吸収液循環ポンプ

- (a) 酸消化反応時において多量のガスが発生すると、塩酸吸収循環ポンプがキャビテーションを起こし、正常に復帰するまでかなりの時間を要した。
- (b) 硝酸転換循環ポンプNo.1及びNo.2のセラミック製スピンドルが、双方とも折れた。これま

での運転時間は約 300Hr であった。原因としてはキャビテーションもしくは小流量運転により、マグネットキャン底部側軸受とバックスラストが摺動し、摺動熱により軸受周辺樹脂が昇温しクリープを生じ“がたつき”が発生した。これにより前部軸受との同心がずれ、スピンドル中心部に曲げが働き疲れによりクラックが発生し折れにつながったと思われる。対策としては、キャビテーション運転の禁止および配管径を 25A から 40A に交換することが考えられる。



⑥ 蒸留装置

- (a) 蒸留釜上蓋のタンタル溶接部が、空気の熱膨張によりノズル溶接部の所から剥離した。剥離までの運転時間は約 373Hr、バッチ数にして 45 バッチであった。剥離の原因として、タンタルの溶接加工上の問題と空気抜き穴が設けられていなかったことが考えられた。
- (b) 蒸留釜上蓋取外しの際、蒸留釜および蒸留釜塔頂に取付けてあるタンタル製温度鞘管が、前者は気液接触部辺りから 2 つに、後者は先端部が 3 つに折れた。
上記(a),(b)の原因として、蒸留釜内で還流される硫酸によって腐食されたと考えられる。
因に、タンタル製温度鞘管の腐食部分と非腐食部分の外径は、それぞれ $9.3\text{ mm}\phi$, $9.9\text{ mm}\phi$ であった。

7. ま　と　め

(1) 工学試験設備の改造

① 酸消化反応槽加熱方式はマントルヒータによる外部加熱に加えて、マイクロ波(2450MHz)及び浸漬型ヒータによる内部加熱を併用した。

ヒータ出力はマントルヒータが9.6kW, マイクロ波が10kW, 浸漬ヒータが4.9kWであった。

② 酸消化反応槽材質はGよりTaLにえた。

TaLの材質保護を目的に、酸消化反応中に硝酸を約37mol/hr・100ℓH₂SO₄添加した。

(2) 処理対象物

PVCシート及びNeOグローブの他に、グローブボックスのバックアウトの際に使用されるTAPEを処理対象物とした。TAPEの処理試験はPVCシート対TAPE=3対1の割合で実施した。

TAPE中に含まれる灰分を分析したところ約20.5%の灰分が存在した。灰分の主成分はカルシウムであった。

(3) 運　転

本年度における酸消化反応処理試験は、下記の運転条件を中心に実施した。

試料供給速度7kg/Hr, 反応温度240~250°C。

処理量20kg/バッチ, 硫酸分解時間3.0~3.5Hr, 硝酸酸化時間1.5~3.0Hr。

硫酸分解時添加硝酸110mol/Hr, 硝酸酸化時添加硝酸330mol/Hr。

酸消化液80~100ℓ, 酸消化釜初負圧-120mmag。

(4) 酸消化処理試験

① 試料供給速度及び供給熱容量

PVCシートの硫酸分解反応消費電力は、PVCシート1kg当たり1.3kW/Hrであった。マントルヒータ放熱電力は、反応温度250°Cで2.66kW/Hrであった。マイクロ波加熱効率は、反応中において約50%であった。

② 最大処理量の確認

PVCシートは試料供給速度7kg/Hrで20kg/バッチ処理することが出来た。NeOグローブは試料供給速度6.5kg/Hrで15.7kg/バッチが限界であった。

PVCシートとTAPEの混合物は、試料供給速度5.3kg/Hrで39.2kg/バッチが限界であった。

③ 溶液濃度の影響

酸消化反応中における発泡の現象は、酸消化液中の残渣濃度が 2.4 wt %以上になると著しくなる傾向にあった。

④ 酸消化反応速度

硫酸分解工程において 0.2 mol 硝酸 / 1 mol 炭素で硝酸添加を行った結果、PVCシート、NeOグローブとも硝酸無添加と比較して酸化率が約 20 %上昇した。

未酸化率は、PVCシートで 31%，NeOグローブで 28%，PVCシートと NeOグローブ混合物で 27 %であった。

硝酸酸化における硝酸添加量は 3.25 mol / 1 mol 炭素が必要と考えられた。酸化時間 1.5 時間での未酸化率は総被酸化炭素に対して PVCシートと TAPE混合物で 3.4 %，NeOグローブで 7.0 %，PVCシートで 12 %であった。

⑤ PVCシートの酸消化繰返し処理試験

PVCシートの酸消化繰返し処理試験で、酸消化液中の有機物の蓄積挙動を確認するために、硫酸分解 3 時間、硝酸酸化 2 時間、処理量 20 kg / バッチの繰返し処理試験を 7 バッチ行なった。

酸消化液中の残存炭素率は 15 ~ 17 %で定常状態にあり、残存炭素の蓄積は認められなかった。

⑥ 酸消化分解ガス組成

メタン、エタン等の熱分解ガスは検知されなかった。一酸化炭素ガス濃度はいずれも爆発限界以下であった。酸消化釜に添加する硝酸は、40 ~ 50 %が N_2 に還元していると考えられた。
(付録 3 を参照)

⑦ SO_x 、 NO_x の酸化吸収及び C1 の吸収

SO_x の酸化吸収は、硝酸及び空気酸化による方法、 NO_x の酸化吸収は過酸化水素による方法で行なった。

SO_x の酸化吸収は、硝酸初濃度 25 ~ 32 %の範囲では、酸化吸収率は 98 ~ 99 %であった。しかし、硝酸初濃度を 14 %前後になると、酸化吸収率は非常に低下した。以上の結果から、 SO_x の酸化吸収は硝酸初濃度が高い方が、硝酸消費速度が大きくなり、酸化吸収率は良くなる。

NO_x の酸化吸収は、水吸収及び過酸化水素吸収をそれぞれ使用し、両者の酸化吸収率を比較した。

硫酸分解工程における No. 1 硝酸転換塔の水吸収および過酸化水素吸収による酸化吸収率は、前者は 15 %で後者は 21 %であった。また、No. 2 硝酸転換塔での水吸収および過酸化水素吸収による酸化吸収率は前者は 15 %で後者は 21 %であった。

一方、硝酸酸化工程における No. 1 硝酸転換塔の水吸収および過酸化水素吸収による酸化吸収は前者は 6 %で後者は 26 %であった。また、No. 2 硝酸転換塔での水吸収および過酸化水素による酸化吸収率は前者と後者は 11 %で同じであった。

以上の結果から NO_x の酸化吸収方法は、過酸化水素吸収による方法が良好である。

C1の吸収は、硫酸分解工程で 94.8%がクエンチング塔で捕集された。

⑧ NeOグローブ残渣の吸湿試験

NeOグローブ残渣の吸湿性を調べた結果、SO₃含有率48%と17%の試料を開放系にした状態での試料重量増加率は、SO₃48%で約12%，SO₃17%で約7%であった。

一方、SO₃含有率48%の試料を密閉系にした状態での重量増加率はほとんど認められなかつた。

⑨ 酸消化液昇温試験

各加熱機構による酸消化液の昇温結果より、熱供給効率はマントルヒータで65%，マイクロ波で29%，浸漬ヒータで68%であった。

⑩ 酸消化処理反応の観察

酸消化処理反応において、硝酸酸化終了時、硝酸添加を急停止すると酸消化液が急激に発泡する現象が、時々観察された。

発泡による内圧急上昇防止対策として、硝酸酸化終了後、硝酸添加を急停止せず添加量を漸次、減量させたところ内圧の急上昇は防止出来た。

酸消化反応中、昇華留出有機物によるクエンチング塔循環水系の閉塞が20kg/バッチ処理で、発生した。

(5) 装置及び構成材の耐久性、機能性

① 金属材料の耐食試験

酸消化反応槽液中のタンタル腐食率は試験時間74時間で約0.21mm/年であった。

腐食環境の違う排ガス吸収系でのSUS316, SUS316L, ジルコニウム, ニオブはいずれも0.125mm/年以下であった。

② 装置の腐食及び機能性

(a) PVCシートの破碎時に発生する摩擦帯電による破碎機内壁へのPVCシートの付着防止策として、破碎機内壁に導電性樹脂含浸紙を貼付することにより防止出来た。

(b) PVCシート/TAPE=3/1の試料を破碎すると、破碎機内壁、固定刃、回転刃、スクリーンに破碎されたTAPEの付着が激しく、スクリーンの目詰まり、摩擦熱による発煙、過負荷による機械の停止等を生じさせた。

対策として、スクリーンにテフロンシートを貼付した所、スクリーンの目詰まり防止出来た。また、破碎後の上記試料は、非常にTAPEの粘着性が強くなっているので、自然放置させて冷却した後、タルクを混入させ粘着性を低減させることができた。

(c) 反応ガスによるピストンシャフト及びテフロン製ピストンを接続させているSUS316製部の腐食、マイクロ波加熱によりタンタル製シリンダが加熱されシリンダ下部にPVC試料が溶融付着する等の問題で供給機ピストンが円滑に作動せず、試料の供給が困難であった。

試料の円滑な供給を行なうために、タンタル製シリンダに冷却水配管を施し、温度の上昇を

抑制した。

- (d) 酸消化反応槽液温検知機（25 A メゾンデT管）のGLの一部が剥離した。原因は、マイクロ波による放電が考えられる。
- (e) 酸消化反応槽ノズルに接続されている放電検知機取付け用単管の内面の腐食が著しく、この単管に付属している空気吹き込みノズルが腐食により外れた。
- (f) 酸消化反応槽供給熱源として使用したタンタル製投げ込みヒータが運転ミスのため空炊き運転となり、ヒータが断線した。
- (g) 塩酸吸収循環ポンプのキャビテーション発生頻度が多く、正常に復帰させるまでにかなりの時間を要した。
- (h) 蒸留釜上蓋に空気抜き穴が設けられていなかった原因により、蒸留釜上蓋のTaLが母材より剥離した。また、タンタル製温度計鞘管の腐食が著しく、蒸留釜上蓋取外しの際に折れてしまった。腐食の原因として、蒸留釜内で還流される硫酸によるものと考えられた。

8. あとがき

本年度工学試験では、加熱機構を内部及び外部併用加熱に改善したため、酸消化反応時の供給熱容量アップが出来、処理能力の把握を中心に試験を進めた。

酸消化釜材質保護を目的に、硝酸添加する運転方式になったのが前年度試験との差であった。

試料供給時に硝酸添加を行なったことにより、試料供給処理量の増大に結びつく結果となった。

硝酸添加量と供給処理量との関係が明確になっていないのが現状であり、この関係を今後明確にする必要があると考えられる。

付 錄

目 次

付録 1 酸化反応速度	
1.1 硫酸分解工程における酸化反応	37
1.2 硝酸酸化工程における酸化反応(1)	38
1.3 硝酸酸化工程における酸化反応(2)	39
付録 2 酸消化分解ガス組成	
2.1 PVC 20 kg 処理における酸消化分解ガス組成	40
2.2 NeO 14.8 kg 処理における酸消化分解ガス組成	41
2.3 PVC／ガムテープ = $\frac{3}{1}$ 20 kg 処理における 酸消化分解ガス組成	42
2.4 PVC／ガムテープ = $\frac{3}{1}$ 14.6 kg 処理における 酸消化分解ガス組成	43
2.5 PVC／ガムテープ = $\frac{3}{1}$ 49.2 kg 処理における 酸消化分解ガス組成	44
付録 3 PVC／ガムテープ = 3 / 1 処理における発生ガス 物質収支 (mol)	45
付録 4 硫酸転換塔における SO _x の酸化吸収	
4.1 硫酸転換塔における SO _x の酸化吸収(1)	46
4.2 硫酸転換塔における SO _x の酸化吸収(2)	47
4.3 硫酸転換塔における SO _x の酸化吸収(3)	48
付録 5 SO _x 酸化吸収液の重量組成値	49
付録 6 NO _x の酸化吸収	
6.1 硫酸分解工程における NO _x の酸化吸収	50
6.2 硝酸酸化工程における NO _x の酸化吸収	51

付録 1.1 硫酸分解工程における酸化反応（反応温度 250 °C～240 °C）

No.	対象物	試料供給量	炭素供給量	添加硝酸濃度	添加硝酸	硝酸含有炭素	消化液残留炭素	炭素合計	硝酸炭素	未収化炭素	留出炭素	酸化炭素	未酸化率
		kg	mol	%	mol	mol	mol	mol	mol	mol	mol	mol	%
44	PVC	18.8	701.0	62	137	0	24.9	725.9	0.19	264.4	40.8	420.7	36.4
45		20.0	745.7	49.8	173.2	—	45.9	791.6	0.22	248.1	25.8	517.7	31.3
46	NeO	15.7	622.7	49.8	179.3	—	—	622.7	0.29	175.6	13.9	—	28.1
48		14.8	588.2	62	163	0	—	588.2	0.28	175.4	—	—	29.8
49	PVC TAPE	20.0	778.6	34.7	186	2.9	41.2	822.7	0.23	219.0	32.0	571.7	26.6
50		20.0	778.6	34.7	186	2.9	27.9	809.4	0.23	262.1	23.0	524.3	32.4
51	II	14.6	568.4	32.3	168	—	178.1	746.5	0.23	269.9	40.8	435.8	36.2
52	3/1	17.0	661.8	31.1	173	7	258.6	927.4	0.19	—	38.8	—	—
53		14.0	545.0	31.1	88	3.6	352.2	900.8	0.10	—	48.4	—	—
54		49.2	1915.4	26.5	349	6.6	0	1922.0	0.18	499.8	43.5	1372.1	26.0
22	PVC	20.9	779.3	62	0	0	0	779.3	0	434.4	10.9	334.0	55.7
18	NeO	12.0	476.9	62	0	0	0	476.9	0	242.7	—	—	50.9

未酸化率 = 未酸化炭素 × 100 (供給炭素 + 消化液残留炭素 + 硝酸含有炭素)

添加硝酸濃度 62 %以外のものは、回収硝酸を使用した。

表中の No. 22, 18 は前年度工学試験の硝酸無添加例である。

付録 1.2 硝酸酸化工程における酸化反応(1) (反応温度 250 °C ~ 240 °C)

No.	対象物	消化液 残留炭素	添加硝酸 濃度	添加硝酸	硝酸含有 炭素	酸化時間	停止時間	硝 酸 炭 素	未酸化炭素		留出炭素	酸化炭素	未酸化率	硝酸効率
		mol	%	mol	mol	hr	hr		ppm	mol	mol	mol	%	%
43	PVC	—	62	1032	0	3.0	0	—	2410	24.9	28.1	—	(3.3)	—
44		264.4	62	991	0	3.0	0	3.75	4570	45.9	25.1	160	17.4 (6.3)	22
45		248.1	62	516	0	1.5	0	2.08	10220	91.6	12.8	160	36.9 (11.6)	41
22		434.1	62	646	0	2.0	0	1.49	14380	170.8	—	—	39.3 (21.9)	—
		62	326	0	4.0	0	1.91	5390	61.7	—	—	14.2 (7.9)	—	
46	NeO	175.6	62	802	0	3.0	0	4.57	1570	19.2	—	—	10.9 (3.1)	—
48		175.4		378	6.0	1.5	0.5	2.16	3363	41.2	3.3	136.9	23.5 (7.0)	48
18		242.5	62	569	0	2.0	0	2.34	5160	60.7	—	—	25.0 (12.7)	—
		62	350	0	4.0	0	5.77	1865	19.6	—	—	8.1 (4.1)	—	

付録 1.3 硝酸酸化工程における酸化反応(2) (反応温度 250°C ~ 240°C)

No.	対象物	消化液 残留炭素	添加硝酸 濃度	添加硝酸	硝酸含有 炭素 素	酸化時間	停止時間	硝 酸 炭 素	未酸化炭素		留出炭素	酸化炭素	未酸化率	硝酸効率
		mol	%	mol	mol	hr	hr		ppm	mol	mol	mol	%	%
49	PVC TAPE II 3/1	219.0	62	665	0	1.5	0.5	3.03	2330	27.9	22.5	168.6	12.7 (3.4)	38
50		262.0	32.3	425	-	1.5	0.3	1.62	13650	177.9	16.8	67.3	67.9 (22.0)	26
51		269.9	31.1	168	5.8	1.5	0.3	0.61	19820	258.6	2.5	14.6	93.8 (34.4)	7
52			31.1	135	5.5	1.5	0.2	-	30100	352.2	5.3	-	(37.8)	-
53		-	35.6	143	13.2	1.5	-	-	33912	386.6	-	-	(42.3)	-
54			62	251	0	3.0	0.2	0.65	29750	339.1	1.8	45.7	87.7 (37.1)	25
		499.8	62	624	6.6	1.5	-	1.25	32890	375.0	-	124.8	(19.4)	28
			62	529	0	3.0	0.1	1.41	22464	244.3	53.3	77.4	65.1 (12.7)	33

$$\text{未酸化率} = \frac{\text{未酸化炭素}}{\text{消化液残留炭素} + \text{硝酸含有炭素}} \times 100$$

$$(\text{未酸化率}) = \frac{\text{未酸化炭素}}{\text{試料供給炭素} + \text{分解開始時残留炭素} + \text{硝酸含有炭素}} \times 100$$

$$\text{硝酸効率} = \frac{\text{酸化炭素}}{\text{添加硝酸} \times 1.5 \times 0.5} \times 100$$

付録 2.1 PVC 20 kg 処理における酸消化分解ガス組成 (実験No.45)

	時間	ガス組成 (v/v %)								計	酸化用空気	CO / CO ₂	NO / N ₂ O	発生ガス
		hr	O ₂	N ₂	NO	CO	N ₂ O	C ₁	SO ₂					
硫酸分解	0.5	0.4	19.1	0 (0)	0.4	—	1.2	57.4 (0)	16.2 (6.1)	98.2	10.4	10.9 / 45.4	/	6.28
	1.0	0.5	18.4	0.8 (0)	3.9	—	0.8	52.8 (0)	17.6 (5.7)	94.9	9.8	8.7 / 38.2	/	4.86
	1.5	0.3	10.1	1.6 (0)	4.0	—	0.3	68.6 (0)	15.5 (9.5)	100.2	10.2	27.4 / 111.8	/	16.15
	2.0	0.3	18.4	4.9 (0)	3.8	—	0.3	54.1 (0)	16.8 (7.1)	98.6	9.8	12.2 / 53.8	/	7.17
	2.5	0.3	16.3	3.0 (0)	3.8	—	0.4	47.0 (0)	15.2 (6.5)	86.9	10.4	13.9 / 52.7	/	7.77
	3.0	0.3	21.2	11.2 (0)	4.0	—	0.9	28.4 (0)	30.7 (3.4)	96.9	9.8	2.3 / 16.7	/	1.22
	3.5	0.3	25.0	12.3 (0)	3.6	—	0.3	21.0 (0)	44.9 (2.4)	107.4	10.5	0.9 / 11.8	/	0.59
	計											/ 330.3	/	44.05
硝酸化	0.5	0.3	29.1	14.3	7.5	0.4	0.7	0.0	44.5 (—)	96.8	10.2	/	/	
	1.0	0.3	29.2	1.6	9.4	1.6	1.6	0.0	(—)	108.9	10.0	/	/	
	1.5	0.3	22.0	7.5	11.4	3.2	2.9	0.0	51.7 (—)	99.0		/	/	
	2.0											/	/	
	3.0											/	/	
	計											/	/	

() は酸化用空気混合後、硫酸転換塔の2塔間での測定濃度を示す。

付録2.2 NeO 14.8 kg処理における酸消化分解ガス組成(実験No.48)

	時間	ガス組成(v/v %)								計	酸化用空気	CO/CO ₂	NO/N ₂ O	発生ガス
		hr	O ₂	N ₂	NO	CO	N ₂ O	C ₁	SO ₂					
硫酸分解	0.5	4.2	19.6	0 (0)	1.9	0.1	0	70.4 (0)	14.0 (8.9)	110.2	10.6	15.8 / 116.1	0 / 0.8	18.57
	1.0	0.4	20.2	6.8 (0)	4.9	3.1	3.6	54.1 (0)	23.5 (15.3)	116.6	9.4	38.2 / 183.1	53.0 / 24.1	17.45
	1.5	0.4	30.5	10.4 (0)	4.8	2.5	2.8	35.6 (0)	27.3 (10.4)	114.3	11.2	14.8 / 84.0	32.0 / 7.7	6.89
	2.0	0.4	25.3	4.9 (0)	4.5	0.8	1.3	44.1 (0)	22.6 (12.0)	103.9	9.2	20.9 / 104.9	22.7 / 3.7	10.40
	2.5	0.3	23.4	15.4 (0)	4.4	1.1	1.1	24.3 (0)	34.3 (9.1)	104.3	10.7	7.6 / 59.1	26.5 / 1.7	3.86
	3.0	0.4	35.5	13.1 (0)	4.7	2.3	0.8	0 (0)	44.0 (9.0)	100.8	10.1	5.5 / 51.9	15.4 / 2.7	2.60
	3.5											/	/	
	計											149.4 / 40.7		59.70
硝酸化	0.5	0.2	19.0	18.6	8.5	1.4	1.2	0	54.3 (12.7)	103.2	9.7	11.2 / 71.8	24.6 / 1.8	2.96
	1.0	0.3	25.7	13.2	0.5	1.8	1.6	0	58.1 (6.4)	101.2	10.5	0.3 / 33.7	7.7 / 1.0	1.30
	1.5	0.4	34.3	17.1	0.5	0.9	1.1	0	49.1 (4.7)	103.4	10.0	0.2 / 23.2	8.1 / 0.4	1.06
	2.0											/	/	
	3.0											/	/	
	計											11.7 / 128.7		5.32

付録2.3 PVC／ガムテープ= $\frac{3}{1}$ 20 kg 処理における酸硝化分解ガス組成(実験No.49)

	時間 hr	ガス組成 (v/v %)								計	酸化用 空気 m ³	CO/CO ₂ mol	NO/N ₂ O mol	発生ガス m ³
		O ₂	N ₂	NO	CO	N ₂ O	C ₁	SO ₂	CO ₂					
硫酸分解	0.5	0.4	26.1	1.0 (0)	3.8	5.6	3.0	37.8 (0)	23.5 (6.7)	101.2	10.0	6.8 / 41.9	1.8 / 10.0	3.99
	1.0	0.3	24.1	6.9 (0)	4.3	1.9	1.8	35.9 (0)	19.5 (8.9)	94.7	10.4	12.0 / 54.5	19.3 / 5.3	6.26
	1.5	0.3	14.2	12.2 (0)	5.4	0.7	1.3	32.6 (0)	25.5 (13.2)	92.2	9.2	11.5 / 54.3	26.0 / 1.5	4.77
	2.0	0.3	18.3	4.0 (0)	5.0	0.4	0.5	42.9 (0)	17.6 (6.9)	89.0	10.7	15.5 / 54.5	12.3 / 1.2	6.93
	2.5	0.2	11.9	2.2 (0)	4.5	0.4	0.3	49.2 (0)	16.6 (15.9)	85.3	9.9	12.8 / 47.4	6.3 / 1.1	6.39
	3.0	0.3	16.4	15.8 (0)	5.6	1.4	0.6	32.1 (0)	32.5 (12.0)	104.7	9.8	14.6 / 84.7	41.2 / 3.6	5.84
	3.5	0.3	26.1	18.0 (0)	5.0	0.5	0.5	12.7 (0)	34.6 (7.6)	97.7	9.8	6.2 / 42.6	22.2 / 0.6	2.76
計										70.0	79.4 / 379.9	129.1 / 23.3	36.94	
硝酸化	0.5	0.1	15.3	7.9	6.1	1.3	1.0	0	40.3 (10.0)	72.0	10.2	9.1 / 60.3	11.8 / 1.9	3.35
	1.0	1.4	29.1	1.2	3.3	2.0	1.3	0	54.4 (8.9)	92.7	10.3	3.0 / 48.8	1.2 / 1.8	2.01
	1.5	0.5	32.2	7.6	1.9	1.7	0.7	0	45.7 (6.2)	90.3	10.1	1.3 / 32.2	5.4 / 1.2	1.58
	2.0											/	/	
	3.0											/	/	
	計									30.6	13.4 / 141.4	18.4 / 4.9	6.94	

付録2.4 PVC／ガムテープ= $\frac{3}{1}$ 14.6 kg 溶液における酸硝化分解ガス組成(実験No.51)

	時間	ガス組成 (v/v %)								計	酸化用空気	CO/CO ₂	NO/NO ₂	発生ガス
		hr	O ₂	N ₂	NO	CO	N ₂ O	C ₁	SO ₂					
硫酸分解	0.5	0.7	21.2	0.3 (0)	4.1	3.5	3.2	54.1 (0)	14.6 (4.9)	101.7	10.4	/ 34.2	0.7 / 8.2	5.25
	1.0	0.4	29.5	5.1 (0)	4.0	4.1	4.5	33.0 (0)	20.6 (5.6)	101.2	10.5	7.0 / 36.0	8.9 / 7.2	3.91
	1.5	0.4	19.8	1.9 (0)	5.0	1.5	1.9	44.6 (0)	19.5 (10.4)	94.6	10.5	26.7 / 104.3	10.2 / 8.0	11.98
	2.0	0.3	13.7	5.9 (0)	5.4	1.5	1.7	43.2 (0)	26.2 (12.8)	97.9	9.6	22.2 / 107.7	24.3 / 6.2	9.21
	2.5	0.3	16.4	2.1 (0)	4.5	1.0	1.2	50.3 (0)	22.0 (13.0)	97.8	9.6	31.7 / 136.7	13.0 / 11.8	13.92
	3.0	0.2	19.2	12.5 (0)	5.1	1.9	1.6	25.8 (0)	37.6 (7.0)	103.9	10.4	5.4 / 39.8	13.2 / 2.0	2.37
	3.5	0.4	37.2	13.2 (0)	5.0	0.3	2.0	13.5 (0)	41.4 (3.6)	113.0	10.7	2.3 / 18.9	/ 0.1	1.02
	計									71.7	104.9 / 477.6	76.3 / 93.5	47.66	
硝酸亜化	0.5	0.4	40.4	5.8	9.0	1.2	1.1	0	40.4 (5.1)	98.3	10.1	5.8 / 26.2	3.8 / 0.8	1.45
	1.0	0.7	44.8	0.5	9.1	1.4	1.2	0	38.9 (5.0)	96.6	10.1	6.1 / 25.9	0.3 / 0.9	1.49
	1.5	4.8	42.1	0	4.8	2.0	1.7	0	43.6 (5.9)	99.0	10.1	3.3 / 30.4	0 / 1.4	1.56
	2.0											/	/	
	3.0											/	/	
	計											15.2 / 82.5	4.1 / 3.1	4.50

付録2.5 PVC／ガムテープ= $\frac{3}{1}$ 49.2 kg 処理における酸硝化分解ガス組成(実験No.54)

	時間 hr	ガス組成 (v/v %)								計	酸化用 空 気 m ³	CO/CO ₂ mol	NO/N ₂ O mol	発生ガス m ³
		O ₂	N ₂	NO	CO	N ₂ O	C ₁	SO ₂	CO ₂					
硝 酸 々 化	0.5	0.3	23.8	21.2	7.9	1.4	0.6	0	40.9 (16.3)	96.1	5.3	12.3 / 63.7	33.0 / 2.2	3.49
	1.0	0.2	21.0	19.7	10.2	1.4	0.7	0	45.0 (17.3)	98.2	4.8	13.8 / 60.7	26.6 / 1.9	3.02
	1.5	0.4	37.3	5.9	13.2	1.7	0.8	0	43.3 (13.9)	102.6	5.0	14.0 / 46.0	6.3 / 1.8	2.38
	2.0	0.3	31.5	1.8	7.2	2.7	0.9	0	51.4 (6.1)	95.8	5.0	0.5 / 15.6	2.2 / 0.8	0.68
	2.5	0.5	35.0	7.5	2.1	2.9	0.9	0	45.6 (6.1)	94.5	5.1	0.7 / 16.1	2.6 / 1.0	0.79
	3.0	0.6	48.4	2.1	1.9	1.8	0.9	0	37.6 (6.2)	93.6	5.0	0.8 / 16.6	0.9 / 0.8	0.98
	3.5											/	/	
	計										30.2	42.1 / 218.7	71.6 / 8.5	11.34

付録3 PVC／ガムテープ=3／1処理における発生ガス物質収支(mol)

実験 No.		酸化 炭素量 (Toc)	発 生 ガ ス 量						炭 素 酸 化 寄 与 量 (G C)						GC $\times 100$ Toc	
			CO	CO ₂	NO	N ₂ O	SO ₂	N ₂	CO ₂ (NO)	CO ₂ (N ₂ O)	CO ₂ (N ₂)	CO (NO ₂)	CO ₂ (SO ₂)	CO (SO ₂)	合 計	
49	分解	571.7	79.4	379.9	129.1	23.3	609.4	1649.1	96.8 (21.5)	46.6 (10.3)	12.8 (2.8)		223.7 (99.7)	79.4 (17.6)	450.3	79
	酸化	168.6	13.4	141.4	18.4	4.9		71.7	13.8 (8.9)	9.8 (6.3)	117.8 (76.1)	13.4 (8.7)			154.8	92
50	分解	524.3	151.5	720.0	132.6	40.7	1724.0	353.6	99.5 (11.4)	81.4 (9.3)	401.9 (46.1)		137.2 (15.7)	151.5 (17.4)	871.5	166
	酸化	67.3	26.5	117.7	19.1	3.7		124.5	14.3 (9.9)	7.4 (5.1)	96.0 (66.6)	26.5 (18.4)			144.2	214
51	分解	435.8	104.9	477.6	76.3	43.5	932.0	402.5	57.2 (9.8)	87.0 (14.9)	268.4 (46.1)		65.0 (11.2)	104.9 (18.0)	582.5	134
	酸化	14.6	15.2	82.5	4.1	3.1		85.3	3.0 (3.1)	6.2 (6.3)	73.3 (75.0)	15.2 (15.6)			97.7	67
52	分解	536.6	98.4	456.8	45.6	35.1	739.7	732.6	34.2 (6.1)	70.2 (12.6)	297.0 (53.5)		55.4 (10.0)	98.4 (17.7)	555.2	
	酸化		10.8	86.7	5.4	9.1		92.4	4.1 (4.2)	18.2 (18.7)	16.8 (17.2)	10.8 (11.1)			97.5	122
53	分解	479.0	59.9	204.4	45.7	34.5	519.7	439.7	34.3 (10.6)	69.0 (21.4)			159.5 (49.4)	59.9 (18.5)	322.7	101
	酸化		26.2	123.5	52.9	4.2		91.4	39.8 (26.6)	8.2 (5.5)	75.5 (50.4)	26.2 (17.5)			149.7	
54	分解	1372.1														
	酸化	202.2	42.1	218.7	71.6	8.5			53.7 (20.6)	17.0 (6.5)	148.0 (56.7)	42.1 (16.1)			260.8	
工前 学年 試験度	分解	420.7	76.9	295.6	2.1	16.9		389.2	1.6 (0.3)	33.8 (9.6)			239.9 (68.1)	76.9 (21.8)	352.5	84
	酸化	262.9	46.0	206.0	101.0	8.0		4.8	75.8 (30.1)	16.0 (6.3)	114.2 (45.3)	46.0 (18.3)			252.0	96

硫酸分解時COはC + H₂ SO₄ → CO + H₂O + SO₂。硝酸酸化時COはC + 2HNO₃ → CO + 2NO₂ + H₂Oとした。

CO₂(SO₂)は酸分析より求めた。()内は合計に対する百分率を示す。(GC)はガスクロマトグラフィを示す。

付録 4.1 硫酸転換塔における SO_x の酸化吸収(1)

No.	酸化条件	時間		消費酸	生成硫酸	硝酸酸化生成硫酸	空気酸化生成硫酸	消費酸素	消費空気		総導入空気	空気酸化効率	通過SO _x	捕集率
			hr	mol	mol	mol	mol	mol	mol	m ³	m ³	%	mol	%
44	<u>7.1 kg PVC</u> <u>hr</u> <u>20m³空気</u> <u>hr</u> 24%硝酸 初濃度	0	494.2											
		0.5	494.2	0	29.9	0	29.9	15.0	71.4	1.60	10.17	16	0	100
		1.0	440.0	54.2	197.4	27.1	170.3	85.2	405.7	9.09	20.20	45	1.1	99.3
		1.5	221.5	272.7	512.4	136.4	375.9	188.0	895.2	20.05	30.35	66	6.3	98.3
		2.0	141.8	352.4	680.6	176.4	504.2	252.0	1200.2	26.89	40.44	66	10.4	97.6
		2.5	13.5	480.7	877.9	240.4	637.5	318.8	1518.1	34.01	50.83	67	9.8	99.7
		3.0	0	480.7	937.2	240.4	696.8	348.4	1619.0	37.16	60.98	61	13.9	93.5
56	<u>7.5 kg PVC</u> <u>hr</u> <u>15m³空気</u> <u>hr</u> 25%硝酸 初濃度	0	492.7											
		0.5	476.8	16.0	99.3	8.0	91.3	45.7	217.6	4.87	7.8	62	0.8	99.2
		1.0	478.3	14.4	230.9	7.2	223.7	111.9	532.6	11.94	15.5	77	1.7	99.3
		1.5	331.9	160.8	453.0	80.4	372.6	186.3	887.1	19.87	22.7	88	5.6	98.3
		2.0	185.7	307.0	656.6	153.5	503.1	251.6	1198.1	26.84	29.9	90	9.4	98.2
		2.5	167.7	486.6	879.8	243.3	636.5	318.3	1515.5	33.95	37.8	90	12.1	98.8
			116.8	482.9	896.4	241.5	654.9	327.5	1559.5	34.93	45.7	76	14.7	86.5

空気酸化効率 = 消費空気 × 100 / 総導入空気

捕集率は 30 分間毎の捕集率を示す。

付録 4.2 硫酸転換塔における SO_xの酸化吸収(2)

No.	酸化条件	時間	残存硝酸	消費硝酸	生成硫酸	硝酸酸化生成硫酸	空気酸化生成硫酸	消費酸素	消費空気		総導入空気	空気酸化効率	通過SO _x	捕集率
			hr	mol	mol	mol	mol	mol	mol	m ³	m ³	%	mol	%
57	<u>6.3 kg PVC</u> <u>hr</u> <u>15 m³空気</u> <u>hr</u> 32 %硝酸 初濃度	0	462.1											
		0.5	442.0	20.1	92.0	10.1	81.9	41.0	195.0	4.37	7.7	57	0.8	98.7
		1.0	356.1	106.0	233.9	53.0	180.9	90.5	31.0	9.65	15.5	62	1.8	99.3
		1.5	245.5	216.6	380.1	108.3	271.8	135.9	647.1	14.50	23.1	63	3.6	99.5
		2.0	146.4	315.7	514.3	157.9	356.4	178.2	848.6	19.00	29.6	64	7.2	97.4
		2.5	18.1	444.0	664.9	222.0	442.9	221.5	1054.8	23.63	37.0	64	73.7	69.4
		3.0	41.4	420.7	680.5	210.4	470.1	235.0	1119.0	25.07	44.4	56	132.9	20.9
58	<u>6.6 kg PVC</u> <u>hr</u> <u>15 m³空気</u> <u>hr</u> 14 %硝酸 初濃度	0	257.2											
		0.5	230.5	26.7	61.3	13.3	48.0	24	114.3	2.56	7.7	33	1.8	98.1
		1.0	202.5	54.7	181.5	27.4	154.0	77.0	366.7	8.21	15.3	54	3.5	98.6
		1.5	112.9	144.3	363.5	72.2	291.3	145.6	693.3	15.53	22.8	68	6.4	98.4
		2.0	17.3	239.9	544.1	120.0	424.1	212.1	1010.0	22.62	30.4	74	9.3	98.4
		2.5	9.8	247.4	746.2	123.7	622.5	311.3	1482.4	33.21	38.1	87	46.0	84.6
		3.0	0	257.2	760.7	128.6	636.3	318.4	1516.2	33.96	45.5	75	82.7	28.3

空気酸化効率 = 消費空気 × 100 / 総導入空気

捕集率は 30 分間毎の捕集率を示す。

付録 4.3 硫酸転換塔における SO_x の酸化吸収(3)

No.	酸化条件	時間	残存硝酸	消費硝酸	生成硫酸	硝酸化生成硫酸	空気酸化生成硫酸	消費酸素	消費空気		総導入空気	空気酸化効率	通過 SO _x	捕集率
			hr	mol	mol	mol	mol	mol	mol	m ³	m ³	%	mol	%
55	<u>7.3 kg PVC</u> <u>hr</u> <u>15 m³空気</u> <u>hr</u> 15%硝酸 初濃度	0	272.8											
		0.5	253.6	19.2	38.7	9.6	29.1	14.6	69.5	1.56	7.6	21		
		1.0	233.5	39.3	80.3	19.7	60.6	30.3	144.3	3.23	15.3	21		
		1.5	231.5	41.3	130.7	20.7	110.0	55.0	261.9	5.87	22.6	25		
		2.0	183.2	89.6	312.2	44.8	267.4	133.7	636.7	14.26	29.9	48		
		2.5	119.6	153.2	466.0	76.6	389.4	194.7	927.1	20.77	37.6	55		
		3.0	57.9	214.9	583.4	107.5	475.9	238.0	1133.0	25.39	45.3	56	223.1	

空気酸化効率 = 消費空気 × 100 / 総導入空気

捕集率は 30 分間毎の捕集率を示す。

付録5 SO_x酸化吸収液の重量組成値

No.	時間 hr	吸 収 液			組 成								
		容 量 <i>ℓ</i>	比 重	重 量 kg	硫 酸			硝 酸			塩 酸		
					mol	kg	w + %	mol	kg	w + %	mol	kg	w + %
56	0	107	1.148	122.8	3.6	0.4	0.3	492.7	31.1	25.3	2.1	0.08	0.07
	0.5	117	1.189	130.8	102.9	10.1	7.7	476.8	30.1	23.0	1.9	0.07	0.05
	1.0	115	1.240	142.6	234.5	23.0	16.1	478.3	30.1	21.1	3.5	0.13	0.09
	1.5	122	1.298	158.4	456.5	44.8	28.3	331.9	20.9	13.2	3.4	0.12	0.08
	2.0	128	1.329	170.1	660.1	64.7	38.0	185.7	11.7	6.9	3.6	0.13	0.08
	2.5	134	1.351	181.0	799.0	78.4	43.3	167.7	10.6	5.9	3.8	0.14	0.08
	3.0	135	1.362	183.9	842.9	82.7	45.0	116.8	7.4	4.0	2.0	0.07	0.04
57	0	73	1.241	90.6	44.6	4.4	4.9	462.1	29.1	32.1	0.7	0.03	0.03
	0.5	77	1.281	98.6	136.6	13.4	13.6	442.0	27.9	28.3	0.9	0.03	0.03
	1.0	78	1.338	104.4	278.5	27.3	26.1	356.1	22.4	21.5	0.8	0.03	0.03
	1.5	79	1.387	109.6	424.7	41.7	38.0	245.5	15.5	14.1	0.6	0.02	0.02
	2.0	80	1.426	114.1	558.9	54.8	48.0	146.4	9.2	8.1	0.6	0.02	0.02
	2.5	80	1.481	118.5	709.5	69.5	58.6	18.1	1.1	0.9	0.6	0.02	0.02
	3.0	81	1.489	120.6	725.1	71.1	59.0	41.4	2.6	2.2	0.5	0.02	0.02
58	0	103	1.120	115.4	72.0	7.1	6.2	257.2	16.2	14.0	1.7	0.06	0.05
	0.5	103	1.145	117.9	133.3	13.1	11.1	230.5	14.5	12.3	1.7	0.06	0.05
	1.0	108	1.196	129.2	253.5	24.9	19.3	202.5	12.7	9.8	1.0	0.04	0.03
	1.5	112	1.263	141.5	435.5	42.7	30.2	112.9	7.1	5.0	1.0	0.04	0.03
	2.0	117	1.316	154.0	616.1	60.4	39.2	17.3	1.1	0.7	1.8	0.07	0.05
	2.5	119	1.374	163.5	818.2	80.3	49.1	9.8	0.6	0.4	0.8	0.03	0.02
	3.0	120	1.381	165.7	832.7	81.7	49.3	0	0	0	1.4	0.05	0.03

付録 6.1 硫酸分解工程における NO_x の酸化吸収

No.	時間 hr	No. 1 硝酸転換塔						No. 2 硝酸転換塔						総吸収率 %
		送入 NO _x mol	吸収 硝酸 mol	吸収率 %	供給 H ₂ O ₂ mol	残存 H ₂ O ₂ mol	消費 H ₂ O ₂ mol	送入 NO _x mol	吸収 硝酸 mol	吸収率 %	供給 H ₂ O ₂ mol	残存 H ₂ O ₂ mol	消費 H ₂ O ₂ mol	
56	0	62.4 (19.5)	42.7	68.4	0	0	0	19.7	17.6	28.2	129.1	289.1	2.6	96.6
	1	403 (335.2)	208.6	51.8 (62.2)	0	0	0	194.4	67.7	16.8 (20.2)	258.2	332.0	88.8	68.6 (82.4)
	2	627 (525.2)	306.4	48.9 (58.3)	0	0	0	320.6	131.0	20.9 (24.9)	334.4	331.8	165.2	69.8 (83.2)
	3													
57	0	140.4 (108.7)	89.1	63.5	38.4	72.8	38.4	51.3	8.2	1.6	0	219.6	0	65.1
	1	384.3 (321)	217.8	56.7 (67.9)	76.4	19.0	221.4	166.5	38.9	10.1 (12.1)	0	230.2	108.2	66.8 (80.0)
	2	547.0 (452.0)	268.6	49.1 (59.4)	115.2	17.6	261.2	255.1	105.6	19.3 (23.3)	0	122.0	163.0	68.4 (82.7)
	3													
59	0	382.6 (349.1)	114.6	30.0 (32.8)	56	1.2	55.3	268.0	8.2	2.1 (2.3)	0	0.7	—	32.1 (35.1)
	1	488.7 (421.7)	273.2	55.9 (64.8)	112	18.6	93.9	215.5	38.9	8.0 (9.2)	0	5.7	—	63.9 (74.0)
	2	722.8 (622.3)	402.3	55.7 (64.6)	168	28.8	139.7	237.1	105.6	14.6 (17.0)	0	14.3	—	70.3 (81.6)
	3													

() 内は SO_x の酸化により発生する NO₂ を示す。吸収率は No. 1 送入 NO_x を基準にした。送入 NO_x は NO, NO₂, N₂ を含む。

付録 6.2 硝酸酸化工程による NO_x の酸化吸収

No.	時間 hr	No. 1 硝酸転換塔						No. 2 硝酸転換塔						総吸収率 %
		送入 NO _x mol	吸収 硝酸 mol	吸収率 %	供給 H ₂ O ₂ mol	残存 H ₂ O ₂ mol	消費 H ₂ O ₂ mol	送入 NO _x mol	吸収 硝酸 mol	吸収率 %	供給 H ₂ O ₂ mol	残存 H ₂ O ₂ mol	消費 H ₂ O ₂ mol	
56	0				0	0	0				618.9			
	1.0	228.2	0	0	0	0	0	228.2	8.1	3.5	0	507.9	111	3.5
	2.0	336.0	21.7	6.5	0	0	0	314.3	29.7	8.8	0	428.7	190.2	15.3
	2.5	343.4	21.7	6.1	0	0	0	321.7	36.6	10.7	0	410.2	208.7	16.8
57	0				17.6						67.2			
	1.0	336.2	68.9	20.5	36	13.1	40.5	267.3	13.5	4.0	57	42.5	81.7	24.5
	2.0	425.1	101.4	23.9	72	12.0	77.6	323.7	27.3	6.4	115	32.0	150.2	30.4
	2.5	399.1	101.8	25.5	72	12.0	77.6	297.3	29.8	7.5	115	27.1	142.1	33.0
59	0				28.8						13.6			
	1.0	294.7	29.9	10.1	50	12.9	65.9	264.8	35.9	12.2	0	9.2	4.4	22.2
	2.0	370.1	74.0	20.0	101	5.9	123.9	296.2	42.7	11.5	0	4.8	8.8	31.5
	2.5	379.7	69.9	18.4	101	10.5	119.3	309.8	43.2	11.4	0	8.5	5.1	29.5