



本資料は 年 月 日付で登録区分、
2001. 6. 6
変更する。

[技術情報室]

含塩素廃棄物の酸消化処理試験(Ⅲ)

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

記
こ

© 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試験(Ⅲ)



実施責任者 鈴木 正啓* 大塚 勝幸**
報告者 出原 重臣* 緒方 義徳* 望月 泰昌*
加川 昭夫* 那須 憲治*** 横沢 邦夫***
若色 茂喜****

期間：1981年4月1日～1982年3月31日

目的：含塩素廃棄物の酸消化混酸処理技術の確立

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。

本年度は、処理能力の向上及び設備の小型化を計るべく硫・硝酸併用による混酸処理技術について検討した。

試験は25ℓガラス製反応槽中に、硫酸約8ℓを入れ250℃に加熱後、3mm破碎塩化ビニルを硝酸に懸濁させた溶液を供給しながら同時に硝酸添加を行い、酸消化処理した。処理能力は2.8kg/hrの試料供給速度で8kg/バッチ確認できた。酸消化処理における消費硫酸量は1kg供給試料当り3.5～3.6kgであった。添加硝酸量は試料中の炭素当り1.3倍モルで十分であった。

廃ガス中のSO_x、NO_xの酸化には空気の送入の必要はなかった。硫酸・硝酸は約42wt%、40wt%の吸収液濃度で回収することができた。

硫酸反応液の攪拌はモータ攪拌機なしでも発生ガス及び熱対流により良好であった。

* プルトニウム燃料部廃棄物処理課

** 現在、大洗廃棄物処理課

*** 現在、ユーキエンジニアリング株式会社

目 次

1.	緒 言	1
2.	試験項目	2
3.	試験装置	3
4.	試験対象物	8
5.	試験結果	9
5.1	試料の破碎	9
5.2	試料湿式供給法の確認	9
5.3	ガス攪拌の挙動	10
5.4	混酸処理	12
5.4.1	混酸処理方法	12
5.4.2	試料供給量と消費硫酸量	18
5.4.3	最大処理量	22
5.4.4	反応停止	22
5.4.5	留出物質	22
5.4.6	反応処理液中の残渣挙動	22
5.4.7	発生ガス組成	23
5.4.8	SO _x , NO _x , Cl の廃ガス処理	28
5.5	反応消費電力	40
6.	結 び	43

含塩素廃棄物の酸消化処理試験(Ⅲ)

1. 緒 言

現在プルトニウム燃料部では、塩ビシート(以下、PVCと記す。)及びネオプレングローブ(以下、NeOと記す。)等の含塩素廃棄物の減容安定化処理技術として硫、硝酸による酸消化法の技術開発を進めている。

1979年～1980年にかけて200ℓ反応槽を用いた2段階法工学試験においては装置上の特性、処理能力の支配因子、化学的安全性、加熱機構及び設備材質の耐食性等について検討した。

本年度は酸消化処理設備の詳細設計を進める一方、工学試験の結果を基に処理能力の向上及び設備の小型化を計るべく硫、硝酸併用による混酸処理法による試験を25ℓガラス製反応槽を用いて行った。

本報告では混酸処理法による処理能力、試料供給法オフガス組成及び処理法等について試験、検討したものについて記述した。

2. 試 験 項 目

本試験における検討項目は以下に示すものである。

- (1) 試料の破砕挙動
- (2) 試料湿式供給法の確認
- (3) ヒータ熱量及び反応消費電力の測定
- (4) ガス攪拌の挙動観察
- (5) 混酸処理方法の確立
- (6) 発生ガス組成及び廃ガス処理
- (7) 酸消化処理液の残渣の挙動観察
- (8) 最大供給量の確認
- (9) 反応停止法の確立
- (10) 留出物質の挙動観察

3. 試 験 装 置

酸消化試験装置を図 3.1 に示す。

酸消化反応槽はパイレックスガラス製で容量 25 ℓ, 280 φ×420H の円筒型である。反応槽ノズルは浸漬ヒータ取り付け口(12ヶ), 硝酸注入口(8ヶ), 熱電対口, 液抜き出し口, 廃ガス出口, 廃棄物-硫酸混合液入口からなる。反応槽を図 3.2 に示す。反応槽は, モータによる攪拌機を付備せず浸漬ヒータによる液の熱対流及び蒸発硝酸等のガスによる液攪拌を利用した。

反応槽中の硝酸の加熱は浸漬ヒータ(石英被覆管), パネルヒータ(上, 下2段)及びマットヒータを用いた。ヒータ容量は浸漬ヒータが 1.2 kW×12 基, マットヒータが 1.41 kW×1 基である。

廃ガス処理のための吸収塔はパイレックスガラス製であり 4 塔で構成する。塔充填材は磁製インタロックサドルを用いた。

装置の概略仕様を表 3.1 ~ 3.4 に示す。

図 3.1 酸消化試験装置 (25 l スケール)

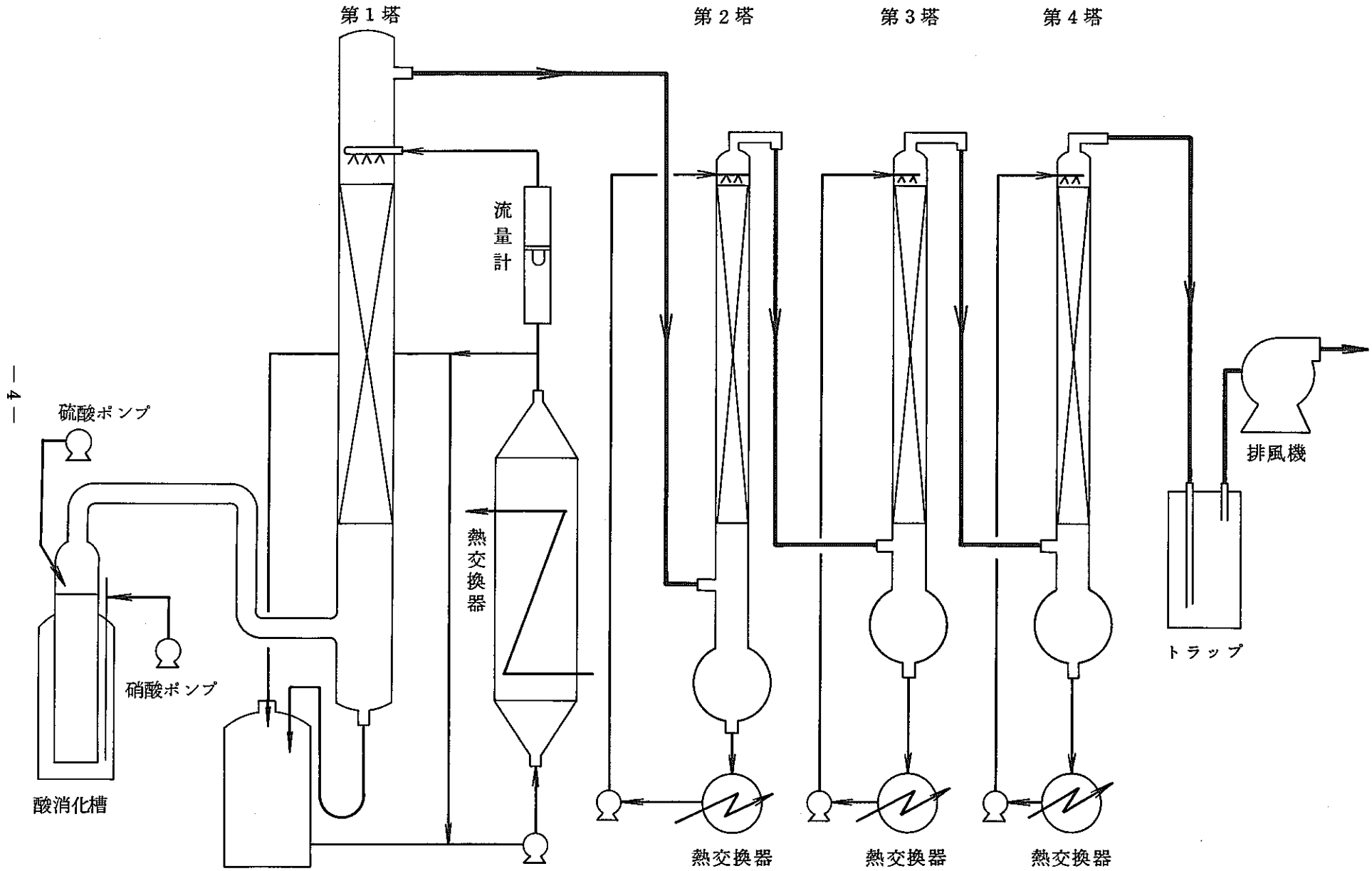


表 3.1 吸収塔

塔	名 称	材 質	内径×高さ (mm) (mm)	充 填 物	備 考
第 1 塔	硫酸吸収塔	ガラス	250×1,500	磁製 1インチ インタロックサドル	目皿：ガラス
2	硝酸転換塔	"	110×1,500	"	目皿：テフロン
3	硝酸吸収塔	"	110×1,500	磁製 ラシヒリング	"
4	洗 浄 塔	"	110×1,500	"	"

表 3.2 吸収塔受器

塔	名 称	材 質	容 量 (ℓ)	備 考
第 1 塔	硫酸吸収タンク	ポリエチレン	50	
2	硝酸タンク①	ガラス	10	
3	硝酸タンク②	"	10	
4	洗 浄 タンク	"	10	

表 3.3 熱交換器

塔	名 称	材 質	寸 法 径×高 (mm)	伝熱面積 (m ²)	ホールドアップ量 (ℓ)
第 1 塔	熱交換器	ガラス	300×900	4	40
2	"	"	"	1	3
3	"	"	"	"	"
4	"	"	"	"	"

表 3.4 ポンプ

塔	名 称	型 式	材 質	備 考	備 考
第 1 塔	硫酸吸収 循環ポンプ	イワキ MDH-25	GL		
2	硝酸転換 循環ポンプ	イワキ MD-60			
3	硝酸吸収 循環ポンプ	"	"		
4	洗浄ポンプ	イワキ MD-30	"		
	ブローア	在藤真空 RB-50		吐出力 500 l/min	動 力 1.5 kW
	モノポンプ	ヘイン NEL-15	SUS316	" 40~150 l/Hr	" 0.5 kW

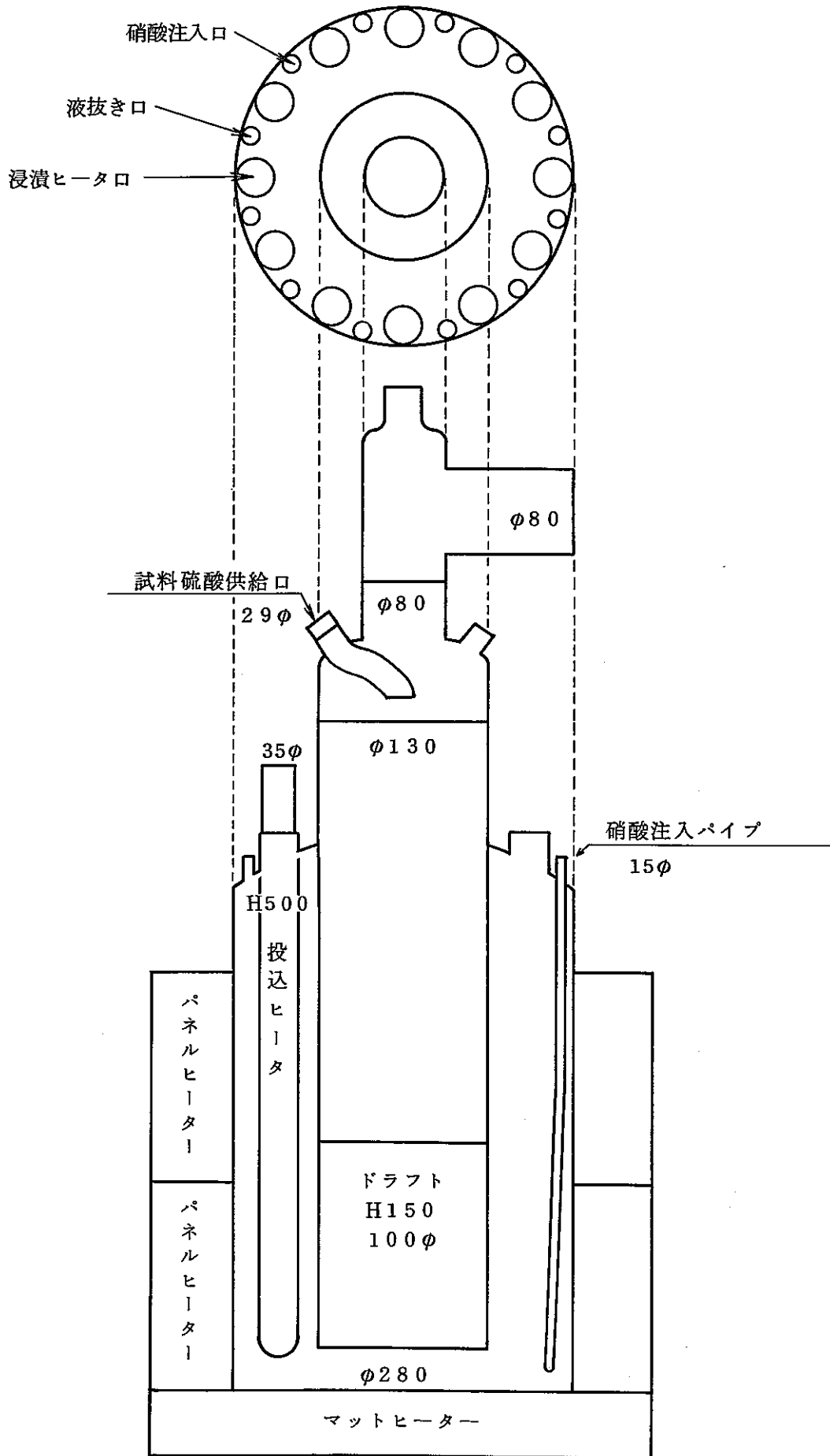


図 3.2 25ℓ 反応槽

4. 試験対象物

試験に使用した試料はPVC、ガムテープ及びNeOである。

ガムテープはPVC/ガムテープ=9/1（重量比）の混合物として用いた。

試料の元素分析値を表4.1と4.2に示す。

ガムテープ混合物試料には破碎時のガムテープによる破碎物のブロッキング防止のために用いたポリエチレン粉が5 $\frac{w}{w}$ %加えられている。

表 4.1 元素分析値 (W t %)

試料 \ 元素	N	C	H	S	Cl	灰分	合計
PVC	0	44.74	5.85	—	36.23	—	86.82
Gum Tape	0.10	52.8	7.4	0.45	0.06	20.6	81.41
NeO	0.18	47.59	4.93	—	24.57	22.9	100.17

表 4.2 灰分の元素分析値

試料 \ 元素	Ca	Pb	Si	Al	Zn	Fe	Ti	Mg	計
Gum Tape	13.3	—	—	0.1	0.3	0.2	0.4	0.2	20.5
NeO	0.1	9.4	2.7	2.2	0.2	0.1	—	—	22.8

5. 試験結果

5.1 試料の破碎

破碎機は一軸回転クローズ・フラット式タイプで、3、5及び10mm径のスクリーンを用いた。

〔PVC〕

破碎は、PVCシート(830×240mm)を1、2枚ずつ連続的に加えて行った。各スクリーンでの破碎量は次の通りであった。(イ) 3mmスクリーンで4.4kg/hr。(ロ) 5mmスクリーンで9.5kg/hr。(ハ) 10mmスクリーンで12.0kg/hr。なお3mmスクリーンでは6.26kg/85分の処理量が確認出来た。

破碎物のかさ比量は、破碎物を5ℓメスシリンダに入れた状態(I)測定し、又メスシリンダを10cmの高さから10回上下させた状態(II)の2種を測定した。

3mm破碎物は(I)において2.56kg/ℓ=0.51、(II)において2.56kg/4.35ℓ=0.59、5mm破碎物は(I)において2.30kg/5ℓ=0.46、(II)において2.30kg/4.2ℓ=0.55であった。

〔ガムテープ/PVC〕

破碎は、ガムテープをPVCシートに1/9の重量比になるように貼り付けポリエチレン粉(製鉄化学工業株式会社)を5 $\frac{w}{w}$ %加えて3mmスクリーンで行った。

処理量はポリエチレン含有重量で5.25kg/15分であり約2.0kg/hrが予想された。

〔NeO〕

破碎は、NeOグローブ単体(I)及び10mmスクリーン破碎物(II)の2種について3mmスクリーンを用いて行った。

処理量は(I)において5kg/20minであり約1.5kg/hrが予想された。(II)においては(I)より小さい破碎量であった。

5.2 試料湿式供給法の確認

前年度までの工学試験では破碎試料の供給は、電磁フィーダを介して反応槽に投入する乾式供給を採用し供給装置の特性を把握した。

本年度は、破碎物を硫酸と混合しスラリー液状で反応槽に投入する湿式供給法を採用し運転特性を検討することにした。

湿式供給法は、供給ラインが液封状態になるため反応からの発生ガスの逆流を防止する利点がある。

ガムテープ/PVC(1/9)破碎物の調整は、9.85 $\frac{w}{w}$ %硫酸を用いて破碎物/硫酸=1/3の混合比になるように室温にて攪拌混合した。混合液は、試料の一部が硫酸により酸化さ

れガスの発生を判らう。又混合液容量は約2倍に膨張することが確認された。一方NeOを、98.5 $\frac{W}{W}$ %硫酸に混合した場合はゴムテープ/PVCの調整より激しく酸化し液膨張も大きく白煙を発生し炭化した。又、88 $\frac{W}{W}$ %硫酸と混合した場合には、ガスの発生は少量でありNeOの変化はなく、硫酸も着色しないことが確認された。60、40 $\frac{W}{W}$ %硫酸を用いた場合には、混合液の着色等の変化は認められなかった。

混合液の反応槽への供給は、ゴムテープ/PVCの混合液を用いてバルブ操作による自重流下式とポンプ供給の2種について行った。

自重流下式では、円滑に反応槽中央に流入できた。又、ポンプ供給はモノポンプ(ヘイシン製)を用いた。ポンプ供給の場合は、試料と硫酸の混合時に発生ガスを充分追い出した後、ポンプ起動することで供給できた。混合液中の発生ガスの追い出しが不十分であると、ポンプケーシング内にガスの滞留を生じ供給不可能となることが認められた。

5.3 ガス攪拌の挙動

200ℓ工学試験における反応槽液中の攪拌は、実証設備を想定した場合メンテナンスの容易性、攪拌軸の気密性、攪拌機の反応槽における占有面積等の点で多くの問題がある。

本試験では、反応槽に攪拌機を取り付けず熱対流及び発生ガス流による攪拌方法を採用し、ガス攪拌の効果を検討した。

図5.1に反応液のガス攪拌機構を示した。反応槽中央にドラフトチューブを設けてあるため、液の流れは反応槽壁側を上昇しドラフトチューブ上部より流れ込み、下部より抜け出るようにした。

試料は硫酸に充分浸漬されることが重要であるため、反応槽中央のドラフトチューブ内に流下するようにした。

攪拌挙動を浸漬ヒータによる熱対流、硝酸注入による液攪拌について観察した結果、硝酸注入による液攪拌が良好であった。

観察では硝酸注入パイプ4本を設けたが硝酸注入に使用されたパイプは1本であった。1本の注入パイプでも良好な攪拌効果が得られたため、注入パイプ数を更に増加することで、一層の攪拌効果が期待される。

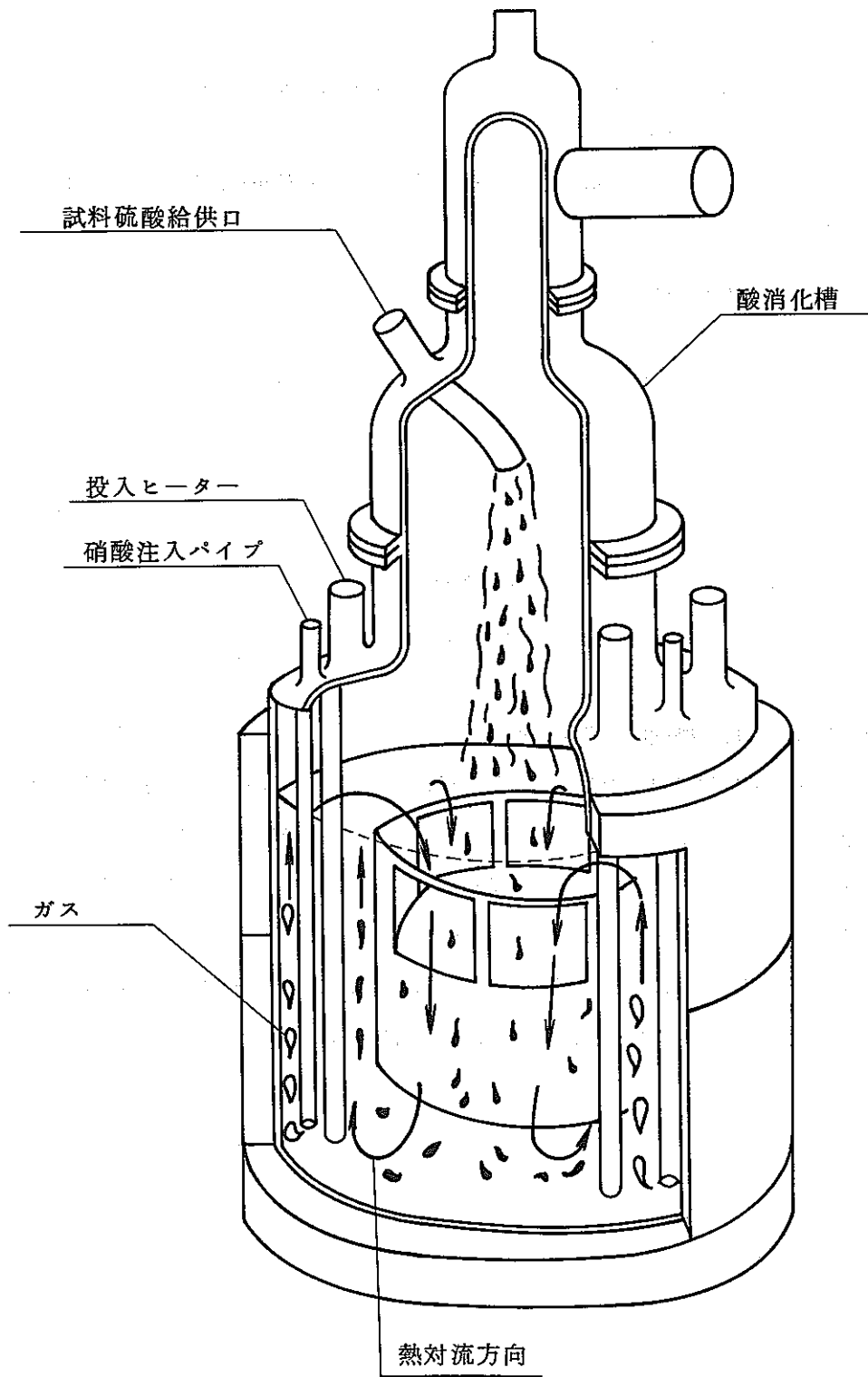


図 5.1 酸消化ガス攪拌挙動

5.4 混酸処理

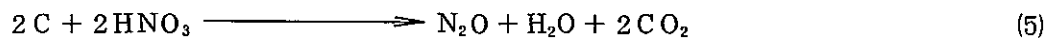
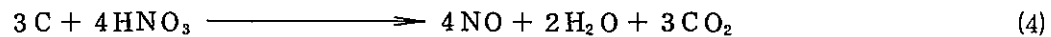
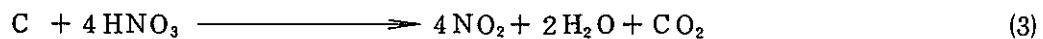
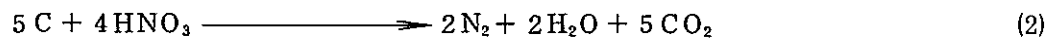
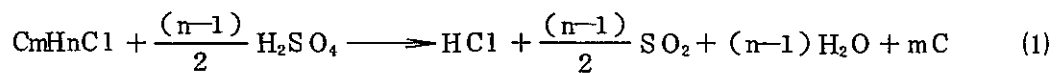
5.4.1 混酸処理方法

あらかじめゴムテープ/PVC(9/1)混合物を98.5 $\frac{w}{w}$ %硫酸に、約1/3重量比で混合した溶液を約2ℓの供給槽に入れ攪拌した。

250℃熱硫酸約8ℓ中に、供給槽より自重流下で混合液を供給した。混合液供給と平行して、約60 $\frac{w}{w}$ %硝酸を注入した。

試料供給終了後、約30分間硝酸注入を続行した。加熱停止後、反応液が200℃以下になるまで硝酸注入を行った。

酸化での化学反応式を以下に示した。



反応処理中の反応槽内圧は負圧に維持した。

発生ガスは吸収塔4基で処理した。第1塔は、SO_xの酸化吸収を第2、3塔はNO_xの酸化吸収を第4塔は塩化水素の吸収を行った。NO_xの酸化は過酸化水素を用いた。

処理試験は47バッチ行った。内PVC処理32kg、ゴムテープ/PVC混合物処理106kg、ゴムテープ処理2kg、NeO処理2kgであった。

同一硫酸反応液は、硫酸1ℓ当り試料3kg処理を基準に仕込硫酸8.3ℓに対して、試料24kg処理するまで繰り返し使用した。一連の試験条件を表5.1、5.2に示す。

表 5.1 20ℓ 反応槽による試験条件

Run No	試料供給時								酸化反応時		
	試料	処理量 (kg)	補給硫酸 (kg)	時間 (h)	温度 (℃)	硝酸 (モル)	硝酸 炭素	試料供給法	時間 (h)	温度 (℃)	硝酸 (モル)
1	PVC	1	4.1	1	237~255	29.8	0.80	乾式供給	1.25	228~240	23.3
2	↑	1	0.6	0.67	226~245	33.3	0.89	↑	1	225~231	10.5
6	↑	1		0.53	245~250	71.4	1.91	↑	2.17	245~249	38.7
7	↑	2.18	5.9	1.80	246~247	85.1	1.1	↑	1.63	235~248	47.0
8	↑	1.26	2.48	1.63	235~240	64.8	1.4	↑	0.97	235~246	26.7
9	↑	2.0	3.04	1	225~230	59.3	0.8	↑	1.08	208~225	36.1
3	↑	2.0	5.4		225~230	54.3		乾式供給	2.03	225~232	8.4
4	↑				232~240	21.1		↑	0.83	220~225	6.7
5	↑	1.5	4.1	0.45	240~246	25.9	0.46	↑	1.58	240~248	13.1
10	↑	4.50		2.67	240~249	166.0		↑	1.00	220~241	3.8

11	PVC	3.50	2.0	3.00	240~249	153.0	1.17	湿式供給	1.00	238~246	42.0
12	↑	2.43	4.3 ^ℓ	2.08	247~252	129.0	1.41	↑	1.00	249~254	5.0
13	↑	2.88	5.3	2.33	230~240	123.0	1.14	↑	1.00	225~230	34.0
14	↑	2.46	4.25	2.25	240~245	133.0	1.45	↑	1.00	220~222	35.0
15	↑	4.155	7.15	3.75	235~245	226.0	1.46	↑	1.00	242~245	41.0
17	PVC/G (9:1)	2.80	4.3	3.28	249~252	170.0	1.63	↑	1.00	225~250	51.0
18	↑	3.00	4.8	2.87	245~252	140.0	1.25	↑	1.00	220~256	51.0
19	↑	0.50	0.8	0.50	240~248			↑	1.00	228~248	
20	↑	3.50	5.6	2.82	240~248	184.0	1.41	↑	1.00	219~250	46.0
16	Gum Tape	2.25	0	2.58	220~222	112.0	1.13	乾式供給	1.50	218~220	38.0

表 5.2 25ℓ 反応槽による試験条件

Run No	試料供給時								酸化反応時			
	試料	量 (kg)	補給硫酸 (ℓ)	時間 ()	温度 (℃)	硝酸 (モル)	硝酸 炭素	酸化用空気 (ℓ/h)	時間 (h)	温度 (℃)	硝酸 (モル)	酸化用空気 (ℓ/h)
21	PVC/G (9:1)	1.0	1.6	0.68	250~252	9.4	2.5	0	1.5	249~251	7.1	0
22	↑	2.0	3.2	0.67	241~258	12.5	1.6	0	0.5	241~258	6.0	0
23	↑	5.0	8.0	2.00	249~256	37.6	2.0	0	0.6	246~251	8.8	0
24	↑	3.0	4.8	1.50	251~253	21.4	1.9	0	0.5	248~252	8.1	0
25	↑	6.0	9.6	3.00	248~252	38.9.2	1.7	0	0.5	248~252	40.4	0
26	↑	5.0	8.0	2.85	249~253	36.9.8	1.9	0	0.65	242~260	45.4	0
27	↑	8.0	12.8	3.83	248~252	45.1.7	1.5	0	0.67	250~256	75.4	0
29	↑	2.0	3.2	1.10	249~252	20.1.5	2.7	0	0.77	250~256	65.6	0
35	↑	3.0	4.8	3.00	248~252	29.1.6	2.6	0	1.13	245~252	91.0	0
36	↑	1.0	1.6	1.00	249~254	7.2.8	1.9	0	0.73	246~251	40.2	0

37	PVC/G (9:1)	1.5	2.4	1.00	249~252	97.7	1.7	0	0.77	244~252	88.4	0
38	↑	6.0	9.6	4.10	248~252	405.2	1.8	0	0.85	246~249	78.2	0
28	↑	8.0	12.8	3.90	248~251	552.4	1.8	896	0.72	240~253	85.8	547
30	↑	8.0	12.8	4.10	248~252	523.8	1.7	798	0.88	250~252	99.0	1,241
31	↑	6.0	9.6	3.00	249~252	405.0	1.9	921	1.07	249~250	162.6	891
32	↑	4.0	6.4	4.00	248~253	289.6	1.9	1,153	0.97	249~251	61.1	1,073
33	↑	4.0	6.4	4.00	250~253	205.2	1.4	636	1.07	248~251	73.0	724
34	↑	3.0	4.8	3.00	249~251	241.2	2.1	640	1.18	246~253	84.4	729
39	↑	6.0	9.6	4.10	248~252	461.9	2.0	751	0.73	246~251	78.5	910
40	↑	6.0	9.6	3.80	248~252	445.5	1.95	689	0.97	246~254	105.6	747
41	↑	4.5	7.2	2.80	245~255	221.1	1.3	875	0.83	245~258	88.8	880
43	↑	0.4 / 1.0		0.80		105.8	7.0	960	0.38		35.2	—

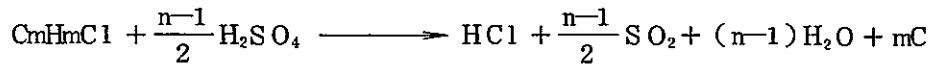
45	PVC/G (9:1)	6.0 / 18.0	4.00	249~254	505.9	2.2	486	0.78	246~250	90.1	674
----	----------------	------------	------	---------	-------	-----	-----	------	---------	------	-----

46	NeO	1.25	4.1	1.60	246~252	181.0	3.6	0	0.80	248~254	86.9	0
47	↑	1.0	1.6	1.40	246~248	194.3	4.9	0	0.88	246~250	45.5	0

48	PVC/G (9:1)	5.0	10	2.00	250~256	484.6	2.6	0	0.67	248~254	79.5	0
50	↑	2.0	3.2	0.60	246~249	202.1	2.6	0	0.50	240~255	114.8	0

5.4.2 試料供給量と消費硫酸量

酸化反応で消費される硫酸は、試料中の水素元素量に関係する。硫酸消費量を支配する化学反応式は、次式である。



理論的消費硫酸量をゴムテープ/PVC, NeOについて以下に示す。

[ゴムテープ/PVC(1/9)混合物]

混合物1kg当りの水素量は

$$\text{PVC} : 900\text{g} \times \frac{5.85}{100} = 52.65\text{g} \div 52.65\text{モル}$$

$$\text{ゴムテープ} : 100\text{g} \times \frac{7.40}{100} = 7.40\text{g} \div 7.40\text{モル}$$

脱塩化水素に消費される水素量は、

$$\text{PVC} : 900 \times \frac{36.23}{100} = 3261 \div 355 = 0.916\text{モル}$$

$$\text{ゴムテープ} : 100 \times \frac{0.06}{100} = 0.06\text{g} \div 35.5 = 0.002\text{モル}$$

88%硫酸(250℃沸点)としての消費量は、

$$[(52.65 + 7.40) - (0.916 - 0.002)] \div 2 \times 98 \div 0.08 = 3.29\text{kg}$$

従って、混合物1kg当り88%硫酸は3.29kg消費されることになる。

[NeO]

NeO 1kg当りの水素量は49.30モル、脱塩化水素に消費される硫酸量は、6.92モルである。88%硫酸(b. p. 250℃)としての消費量は

$$[49.30 - 6.92 \div 2] \times 98 \div 0.88 = 2.36\text{kg}$$

従ってNeO 1kg当り88%硫酸は、2.36kg消費されることになる。

表5.3に試料供給量と消費硫酸量の関係を示す。この表を図示すると図5.2になる。添加硝酸/試料中の炭素が1.7~2.0モル比の範囲で、試料供給速度の大きい1.5~2.0kg/時では、送入空気の有無にかかわらず消費硫酸量/試料供給量は、3.5~3.7の範囲であった。消費硫酸量は、試料供給時と酸化反応時の合わせた消費量であり、反応槽中の仕込硫酸に添加硫酸量を加え

合わせた。量より、処理終了後の反応槽中の残存硫酸量を減じて算出した。

又、図 5.3 に消費硫酸量と添加硝酸/試料中の炭素の関係を示す。消費硫酸量/試料供給量は、試料供給速度 1.5 ~ 2.0 kg/時の範囲では添加硝酸は 1.3 ~ 2.0 モル比の範囲で 3.5 ~ 3.8 であった。

表 5.3 試料供給量と消費硫酸量の関係 (ガムテープ/PVC=1/9)

No.	試料(kg)		添加硝酸量(モル)	消費硫酸量			消費硫酸量(kg)
	kg/h	総供給量	供給炭素量(モル)	反応液の減少(ℓ)	98.5%硫酸補給量(ℓ)	88%硫酸換算(kg)	試料(kg)
24	2.0 (酸化用) (空気無)	3.0	1.9	1.5	4.8	12.42	4.1
25		6.0	1.7	1.9	9.6	22.68	3.8
27		7.7	1.5	1.8	12.8	29.03	3.6
29		2.2	2.7	1.55	3.2	9.27	4.6
28	2.0 (酸化用) (空気有)	7.8	1.8	2.6	12.8	30.42	3.8
30		8.2	1.7	1.6	12.8	28.62	3.6
31		6.0	1.9	1.7	9.6	22.50	3.8
37	1.5 (酸化用) (空気無)	1.5	1.7	0.75	2.4	6.15	4.1
38		6.2	1.8	0.7	9.6	20.7	3.45
39	1.5 (酸化用) (空気有)	6.0	2.0	0.9	9.6	21.1	3.51
40		5.7	1.95	1.7	9.6	22.5	3.75
41		4.2	1.3	0.7	7.2	16.2	3.60
35	1.0 (酸化用) (空気無)	3.0	2.6	1.95	4.8	13.23	4.4
36		1.0	1.9	0.5	1.6	4.1	4.1
32	1.0 (酸化用) (空気有)	4.0	1.9	1.9	6.4	16.38	4.1
33		4.0	1.4	1.9	6.4	16.38	4.1
34		3.0	2.1	1.55	4.8	12.51	4.2

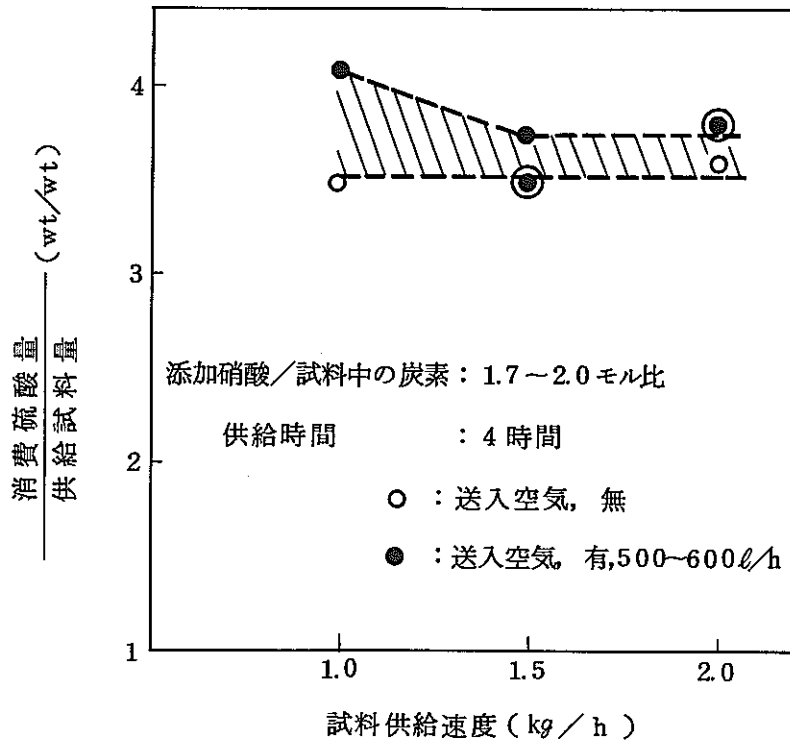


図 5.2 消費硫酸量と試料供給速度の関係

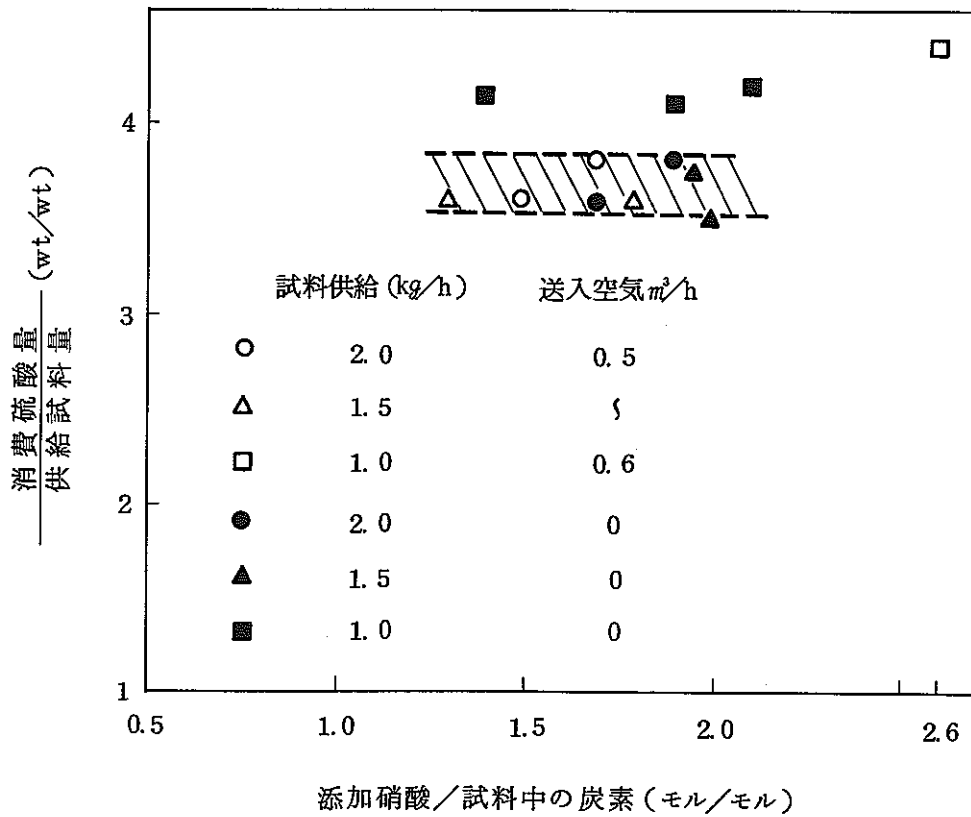


図 5.3 消費硫酸量と添加硝酸/試料中の炭素関係

5.4.3 最大処理量

本試験における最大供給速度は、 2.8 kg/hr を確認出来た。(No.48)供給速度の低い原因は、ポンプにより試料混合液を供給した際反応液のはね上げが激しいためであった。はね上げの現象は、次の場合に顕著に観察された。

- ① 硝酸注入口が、4本あるうちの1本のみしか硝酸注入が行われなかったため、局部的に反応液の上昇を生じた。
- ② 試料、硫酸混合物が均一に供給されず、硫酸のみが注入された時。
- ③ 試料混合液が、空気中の水分を吸収し硫酸濃度が薄くなった時。これは水の蒸発によると考える。

なお、はね上げ現象は泡立の現象とは異なる。

5.4.4 反応停止

酸化反応停止は試料供給後、約30分間酸化を行った後ヒータを止め、反応温度が 200°C 付近に下がるまで硝酸の注入を行った。この間の時間は、約20分かかった。

硝酸注入停止後、反応温度 200°C 付近では反応液の急激な泡立や負圧の変動は認められなかった。

反応液を繰り返し使用し昇温した際、反応液温度 $80\sim 200^\circ\text{C}$ 付近で急激に温度上昇することが観察された。(例えば 180°C から 230°C まで上昇。)

5.4.5 留出物質

2段階酸消火処理の場合、工学試験において第1塔(クエンテング塔)水循環液系統のスプレーノズル及び流量計が、反応槽よりの留出有機物の析出により閉塞することが報告されている。しかしながら混酸処理試験では、留出有機物による閉塞は認められず、排出ガス管に白色結晶が留出していたが壁面にわずかに付着する程度のものであった。

第1塔においては黒色の炭素質物質が認められた。

第2塔には、黄色のオイル状物質が少量浮遊していた。

反応槽及び排ガスラインは、2段階処理と比較して汚れが少ないことが確認された。

5.4.6 反応処理液中の残渣挙動

[ガムテープ/PVC]

反応処理液は、試料 $20\sim 25 \text{ kg}$ ($2.5\sim 3.2 \text{ kg/l}$ —硫酸)処理した所で抜き出し、新しい硫酸と入れ変えた。常温で、密封報置した 16.5 l の反応処理液(70.5 kg 処理/ 19.8 l)は3層に分離していることが認められ、放置後45日で下層 2 l 、中層 12 l と上層 2.5 l の割合であった。

5.4.7 発生ガス組成

混酸処理における反応槽からの発生ガスを下記の箇所より採取しガスクロマトグラフィで組成分析した。

ガス採取箇所

- (1) 反応槽出口
- (2) 第1塔出口
- (3) 第2塔入口
- (4) 第3塔入口
- (5) 第4塔入口
- (6) ブロワ出口

発生ガス量は、二酸化炭素のガス濃度に注目し次のように算出した。

$$\text{反応槽の上部A(\%)} = \text{CO}_2 \text{発生量} / \text{発生ガス量}$$

$$\text{第1塔の上部B\%} = \text{CO}_2 \text{発生量} / (\text{発生ガス量} + \text{酸化用空気量})$$

$$\text{発生ガス量} = \text{B} \times \text{酸化用空気量} / (\text{A} - \text{B})$$

発生ガス量を表5.4に示す。又、酸消化処理時の廃ガス組成を表5.5～5.7に示す。

表5.4 発生ガス量

Run No	反応	時間 (h)	A (%)	B (%)	酸化用空気(ℓ/h)	発生ガス (m^3)	合計
31.	供給時 3kg/h	1.0	23.6	20.5	1,057.5	6.99	合計 13.97 $m^3/3h$
		2.0	24.9	21.5	842.5	5.33	
		3.0	23.9	15.6	855.0	1.61	
	酸化時	0.75	19.5	9.2	890.6	0.80	
32.	供給時 1kg/h	1.0	13.8	11.9	1,130.0	7.08	計 41.67 $m^3/4h$
		2.0	9.9	9.3	1,194.2	1.851	
		3.0	13.4	9.7	1,046.0	2.74	
		4.0	9.5	8.7	1,226.8	1.334	
	酸化時	0.7	11.7	9.1	1,072.8	3.75	
39.	供給時 1.5kg/h	1.0	31.2	23.9	743.1	2.43	計 12.13 $m^3/4h$
		2.0	25.5	23.2	756.0	7.63	
		3.0	24.2	18.5	750.0	2.43	
		4.0	22.3	15.5	720.0	1.64	
	酸化時	0.4	21.3	7.0	905.5	0.31	

表 5.5 廃ガス組成 (V/V%) 実験 No. 31

試料供給: 2kg/Hr × 3 = 6 kg 送入空気: 供給時 921 ℓ/h 酸化時: 891 ℓ/h 添加硝酸 試料中の炭素 = 1.9 H ₂ O ₂ = 163.5 モル											
測定点	反応	時間 (h)	O ₂	SO ₂	NO	N ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	C ₁	合計
反応槽出口	供給	0	20.8	<0.1	<0.1	74.1	<0.1	<0.1	0.7	0.0	95.6
		1	6.1	<0.1	1.3	55.0	0.5	2.2	17.0	0.5	82.6
		2	1.5	<0.1	0.05	53.1	1.3	5.3	20.4	0.7	82.35
	給	3	5.6	<0.1	1.4	54.9	0.9	3.3	21.9	0.6	88.6
	酸化	0.75	15.3	<0.1	<0.1	76.4	0.6	0.9	7.7	0.7	101.6
第一塔出口	供給	0	21.1	<0.1	<0.1	77.3	<0.1	<0.1	0.7	0.1	99.1
		0.5	0.5	<0.1	13.6	39.0	1.5	6.4	19.9	1.2	82.1
		1	0.7	<0.1	4.0	52.4	0.8	5.7	23.6	0.7	87.9
	給	2	0.5	<0.1	11.6	42.1	1.2	8.6	24.9	0.9	89.8
	3	3.7	<0.1	0.9	60.5	0.6	3.0	23.9	0.8	93.4	
酸化	0.8	8.2	<0.1	<0.1	67.1	0.1	0.7	19.5	0.3	95.9	
第二塔入口	供給	0	21.2	<0.1	<0.1	76.3	<0.1	<0.1	0.6	<0.1	98.1
			0.6	<0.1	6.2	42.3	1.1	5.4	18.3	0.8	74.7
			1.1	<0.1	0.4	61.7	0.5	4.0	20.5	0.9	89.1
	給		1.1	<0.1	1.3	50.4	0.8	5.6	21.5	0.7	81.4
		1.25	<0.1	<0.1	70.1	0.09	1.1	15.6	0.5	99.89	
酸化	0.8	12.5	<0.1	<0.1	72.8	0.1	1.2	9.2	0.4	96.2	
第四塔入口	供給	0	20.8	<0.1	<0.1	74.8	<0.1	<0.1	0.4	<0.1	96.0
		1	8.2	<0.1	<0.1	65.0	0.1	2.2	16.4	0.7	92.6
		2	7.7	<0.1	<0.1	60.5	0.8	3.6	18.1	0.9	91.6
	給	3	15.4	<0.1	<0.1	73.8	0.09	0.5	8.9	0.3	98.99
	酸化		14.6	<0.1	<0.1	74.9	0.1	0.9	6.0	0.3	96.8
ブロー出口	供給	0	21.7	<0.1	<0.1	76.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	97.8
		1	21.3	<0.1	<0.1	76.4	1.1	0.4	2.6	0.3	102.1
		2	19.5	<0.1	<0.1	75.8	0.07	0.6	4.5	0.3	100.77
	給	3	21.7	<0.1	<0.1	79.7	<0.1	<0.1	1.5	<0.1	102.9
	酸化	0.8	21.7	<0.1	<0.1	79.8	<0.1	0.1	2.0	<0.1	103.6

表5.6 廃ガス組成(V/V%)実験No.32

試料供給：1 kg/h × 4 h = 4 kg 送入空気：供給時 1153 l/h 酸化時 1073 l/h $\frac{\text{添加硝酸}}{\text{試料中の炭素}} = 1.9$ H ₂ O ₂ = 1.21 モル											
測定点	反応	時間 (h)	O ₂	SO ₂	NO	N ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	C ₁	合計
反応槽出口	供給	0	23.4	<0.1	<0.1	82.9	<0.1	0.04	1.2	<0.1	1075.4
		1	14.4	<0.1	<0.1	66.7	0.3	0.6	19.7	0.6	102.3
		2	11.1	<0.1	<0.1	60.1	0.6	1.9	15.0	0.4	89.1
		3	13.9	<0.1	<0.1	65.4	0.4	0.3	14.3	0.3	94.6
		4	16.9	<0.1	<0.1	78.9	0.2	0.3	4.3	0.3	100.9
	酸化	0.7	17.4	<0.1	<0.1	71.6	0.1	0.13	7.4	0.3	96.93
第一塔出口	供給	0	22.2	<0.1	<0.1	80.8	<0.1	0.05	1.8	<0.1	1048.5
		1	12.8	<0.1	<0.1	71.3	0.1	0.4	13.8	0.4	98.8
		2	11.3	<0.1	<0.1	68.8	0.5	1.3	9.9	0.6	92.4
		3	11.0	<0.1	<0.1	71.5	0.6	1.7	13.4	0.8	99.0
		4	9.9	<0.1	<0.1	72.0	0.3	2.0	9.5	0.5	94.2
	酸化	0.7	14.9	<0.1	<0.1	70.6	0.1	0.2	11.7	0.3	97.8
第二塔入口	供給	0	22.1	<0.1	<0.1	80.1	<0.1	0.04	1.4	<0.1	1036.4
		1	9.3	<0.1	<0.1	69.8	0.3	1.7	11.9	0.6	93.6
		2	13.5	<0.1	<0.1	70.6	0.3	0.4	9.3	0.9	90.5
		3	13.6	<0.1	<0.1	71.5	0.4	0.5	9.7	0.8	96.5
		4	13.2	<0.1	<0.1	72.4	0.2	0.6	8.7	0.7	95.8
	酸化	0.7	17.1	<0.1	<0.1	74.4	0.2	0.2	9.1	0.3	101.3
第四塔入口	供給	0	21.9	<0.1	<0.1	79.5	<0.1	0.03	1.5	<0.1	1029.3
		1	11.9	<0.1	<0.1	71.6	0.4	0.7	12.3	0.7	97.6
		2	15.2	<0.1	<0.1	72.4	0.3	0.5	7.1	0.6	96.1
		3	15.4	<0.1	<0.1	76.5	0.2	0.7	7.5	0.6	100.9
		4	14.5	<0.1	<0.1	75.4	0.2	0.08	6.8	0.6	97.58
	酸化	0.7	19.9	<0.1	<0.1	76.4	<0.1	0.9	4.6	0.2	102.0
ブロー出口	供給	0	23.0	<0.1	<0.1	81.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	104.7
		1	20.8	<0.1	<0.1	79.6	<0.1	0.1	1.5	<0.1	102.0
		2	21.2	<0.1	<0.1	77.8	<0.1	0.07	1.5	<0.1	100.57
		3	21.8	<0.1	<0.1	80.8	<0.1	0.1	1.9	<0.1	104.6
		4	19.4	<0.1	<0.1	73.3	<0.1	0.08	1.1	<0.1	93.88
	酸化	0.7	22.3	<0.1	<0.1	80.2	<0.1	0.02	1.3	<0.1	103.82

表 5.7 廃ガス組成 (V/V%) 実験 No. 38

試料供給: 1.5 kg/h × 4 h = 6.0 kg $\frac{\text{添加硝酸}}{\text{試料中の炭素}} = 1.8$ H ₂ O ₂ = 0 モル 送入空気: 供給時 0 l/h 酸化反応時 0 l/h											
測定点	反応	時間 (h)	O ₂	SO ₂	NO	N ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	C ₁	合計
出口 反応槽	供給時	0.5	8.3	<0.1	<0.1	68.3	0.7	5.1	19.2	1.0	102.6
		0	8.1	<0.1	<0.1	82.2	0.4	1.0	12.8	1.0	105.5
第一塔 出口	供給時	0.5	0.4	<0.1	20.4	30.3	1.9	13.8	27.9	1.1	95.8
		1.0	0.2	<0.1	26.4	17.9	1.6	15.6	30.7	0.5	92.9
		1.5	1.0	<0.1	20.6	34.5	2.1	15.6	29.5	1.2	104.5
		2.0	0.3	<0.1	28.2	24.4	1.8	13.3	27.1	1.3	96.4
		2.5	0.3	<0.1	23.6	25.1	2.5	14.7	30.3	1.4	97.6
		3.0	0.1	<0.1	26.0	15.4	2.2	14.4	35.3	1.0	91.7
		3.5	0.9	<0.1	25.3	21.0	1.8	16.7	32.7	0.9	99.3
		4.0	0.1	<0.1	28.6	14.1	1.8	15.5	34.5	0.8	95.4
	酸化	0.5	1.3	<0.1	1.3	52.3	0.9	2.5	33.3	0.5	92.1
	第二塔 入口	供給時	0	18.5	<0.1	<0.1	89.6	<0.1	0.3	6.1	0.5
1.0			1.2	<0.1	1.5	55.2	0.2	6.4	26.4	0.4	91.3
2.0			3.3	<0.1	24.4	24.4	1.9	17.2	27.2	1.2	99.6
3.0			0.3	<0.1	23.2	22.1	1.7	11.8	27.8	0.9	87.8
4.0			0.3	<0.1	22.2	26.1	1.0	12.8	32.4	0.8	95.6
酸化		0.5	8.6	<0.1	<0.1	71.8	0.4	0.6	20.4	0.4	102.2
第四塔 入口	供給時	0	23.4	<0.1	<0.1	89.8	<0.1	0.08	2.4	0.0	124.68
		1.0	2.2	<0.1	1.1	65.5	0.7	5.8	19.7	0.9	95.9
		2.0	8.2	<0.1	<0.1	41.9	<0.1	2.3	17.0	0.6	70.0
		3.0	11.2	<0.1	<0.1	53.9	1.0	7.6	24.2	0.9	98.8
		4.0	13.2	<0.1	<0.1	50.2	0.0	5.6	21.0	0.8	90.8
	酸化	0.5	16.7	<0.1	<0.1	82.3	0.0	1.1	9.8	0.3	110.2

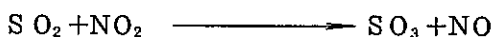
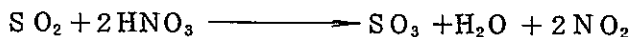
5.4.8 SO_x, NO_x, Cl⁻の廃ガス処理

一連の試験における廃ガス処理における各吸収塔の酸濃度を表5.8～5.11に示す。

〔SO_xの酸化吸収〕

SO_xの酸化吸収については、空気酸化の必要性の有無を中心に検討した。

ガス分析の結果、酸化用空気の送入を行わない試験において、SO₂は検出される濃度ではなかった。これは、硝酸及び窒素酸化物により発生SO₂はSO₃に酸化されるものと考えられ、次式に従う。



SO₂の酸化は、量論以上に硝酸若しくはNO₂が存在する場合には、酸化用空気は不要であることが認められた。

表5.12に各吸収塔におけるSO_xの酸化吸収を示す。SO_xは第一、二塔で定量的に酸化吸収することが出来た。図5.4にSO_xの吸収と硫酸濃度の関係を示す。硫酸濃度が42wt%以上になると第一塔でのSO_xの吸収がやや劣る傾向にあり、第二塔以後に通過するものが認められた。

〔NO_xの酸化吸収〕

NO_xの酸化吸収は、空気もしくは過酸化水素水により酸化し、水吸収させ空気酸化の必要性を検討した。

表5.13にNO_xの酸化吸収を示す。表5.14に第二、第三塔におけるNO_xの酸化吸収を示す。これらの結果より、酸化用空気無、過酸化水素酸化で約40%、酸化用空気無、過酸化水素無で約28%、酸化用空気有、過酸化水素酸化無で約35%で全吸収塔で酸化吸収された。

第二、第三塔のみの酸化吸収は酸化用空気有、過酸化水素酸化有で約32%、酸化用空気有、過酸化水素酸化無で約22%であった。

従って、過酸化水素酸化がNO_xの酸化吸収に有効であった。

〔Cl⁻の吸収〕

発生ガス中の塩素イオンは、第四塔でアルカリ吸収液で捕集することを検討した。

図5.5～5.7に、各吸収塔での各種酸濃度と全酸濃度の関係を示す。全酸濃度は、急激に低下することが認められた。又、一連の試験における塩素イオンの各吸収塔での捕集率を表5.15に示す。

塩素イオンの90%以上が、第4塔(苛性ソーダ吸収液)で捕集されることが認められた。第一、二、三の各取塔の全酸濃度は約50、40、35wt%になるように酸吸収を行った。

塩化水素は、硝酸と反応して塩化ニトロシル(NOCl)を生成する。塩化ニトロシルは、水により加水分解して塩酸と亜硝酸になる。従って塩化ニトロシルによる排出はないと考える。

表 5.8 各吸収塔の酸濃度(1)

Run No	24		25		26		27		28		29	
	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時
酸化空気 (ℓ/H)									896	(546)	0	(0)
液容量(ℓ)	75	100	75	105	75	110	75	110	75	125	75	95
第一塔 比重	1.28	1.31	1.31	1.33	1.33	1.36	1.36	1.37	1.37	1.38	1.38	1.36
H ₂ SO ₄ (Wt%)	21.4	23.5	23.5	30.4	30.4	33.2	33.2	39.3	39.3	43.6	43.6	40.4
HCl (Wt%)	0.4	0.16	0.16	0.08	0.08	0.05	0.05	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05
HNO ₃ (Wt%)	14.2	23.7	23.7	12.4	12.4	11.6	11.6	7.3	7.3	4.4	4.4	4.2
第二塔 液容量(ℓ)		38	38	38	38	41	5	41	9.5	41	9	18
比重		1.21	1.21	1.21	1.21	1.22	1.22	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25
N ₂ SO ₄ (Wt%)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCl (Wt%)		1.14	1.14	0.86	0.86	0.81	0.81	0.55	0.55	0.43	0.43	0.32
HNO ₃ (Wt%)		29.2	29.2	26.2	26.2	30.1	30.1	30.6	30.6	30.9	30.9	31.5
添加H ₂ O ₂ (mol)				310.7		272.5		375.5		302.0		92.8
第三塔 液容量(ℓ)		—	—	11	11	10	9	12	8	11	6	9.2
比重		1.22	1.22	1.24	1.24	1.26	1.26	1.29	1.29	1.30	1.30	1.24
H ₂ SO ₄ (Wt%)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCl (Wt%)		3.11	3.11	2.13	2.13	0.76	0.76	0.50	0.50	0.29	0.29	0.04
HNO ₃ (Wt%)		27.4		29.9		32.3		34.4				31.0
第四塔 液容量(ℓ)												28
比重												1.10
H ₂ SO ₄ (Wt%)												—
HCl (Wt%)												1.89
HNO ₃ (Wt%)												—
トラップ 液容量(ℓ)												0.5
比重												1.07
H ₂ SO ₄ (Wt%)												
HCl (Wt%)												0.03
HNO ₃ (Wt%)												

表 5.9 各吸収塔の酸濃度(2)

Run NO	30		31		32		33		34		35		
	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	
酸化空気 (ℓ/H)	798	(1241)	921	(891)	1153	(1073)	636	(724)	0	(0)	0	(0)	
第一塔	液容量 (ℓ)	75	122	75	115	75	100	75	100	75	102	75	105
	比重	1.36	1.37	1.37	1.39	1.39	1.39	1.39	1.38	1.38	1.39	1.39	1.39
	H ₂ SO ₄ (Wt%)	4.04	4.27	4.27	4.25	4.25	4.30	4.30	4.35	4.35	4.21	4.21	3.84
	HCl (Wt%)	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04
	HNO ₃ (Wt%)	4.2	4.6	4.6	6.2	6.2	6.1	6.1	6.5	6.5	5.2	5.2	9.0
第二塔	液容量 (ℓ)	6	31.8	7.8	30.8	8	11.5	6	8	6	7.1	6	7.2
	比重	1.25	1.26	1.26	1.28	1.28	1.35	1.35	1.38	1.38	1.38	1.38	1.39
	H ₂ SO ₄ (Wt%)	0	5.1	5.1	6.4	6.4	8.2	8.2	9.3	9.3	10.5	10.5	7.8
	HCl (Wt%)	0.32	0.58	0.58	0.41	0.41	0.03	0.03	0.04	0.04	0.02	0.02	0.03
	HNO ₃ (Wt%)	31.5	26.9	26.9	27.8	27.8	35.6	35.6	37.5	37.5	36.3	36.3	41.0
添加H ₂ O ₂ (mol)		237.9		164.5		1.20		—		—		—	
第三塔	液容量 (ℓ)	7	8.8	5	9.8	6	7.5	6	10	6	7.8	6	7.5
	比重	1.24	1.28	1.28	1.30	1.30	1.32	1.32	1.30	1.30	1.32	1.32	1.37
	H ₂ SO ₄ (Wt%)	0	0	0	0	0	4.1	4.1	0	0	2.31	2.31	0
	HCl (Wt%)	0.04	0.34	0.34	0.13	0.13	0.06	0.06	0.08	0.08	0.03	0.03	0.02
HNO ₃ (Wt%)	31.0	34.6	34.6	36.9	36.9	36.4	36.4	36.5	36.5	37.3	37.3	46.3	
第四塔	液容量 (ℓ)	8	5.8	6	5.0	9	4.2	5	2.6	8	2.3	8	4.1.7
	比重	1.10	1.16	1.16	1.14	1.14	1.16	1.16	1.22	1.19	1.22	1.22	1.25
	H ₂ SO ₄ (Wt%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HCl (Wt%)	1.89	3.49	3.49	3.51	3.51	2.93	2.93	3.91	0.06	3.29	3.29	1.60
HNO ₃ (Wt%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
トラップ	液容量 (ℓ)		0.5		0.15		0.2		0.15		0.15		0.15
	比重		1.06		1.10		0.12		1.05		1.07		1.13
	H ₂ SO ₄ (Wt%)												
	HCl (Wt%)		0.11		0.05		0.04		0.02		0.03		0.02
HNO ₃ (Wt%)													

表 5.10 各吸収塔の酸濃度(3)

Run NO	36, 37		38		39		40		41		43	
	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時
酸化空気(ℓ/H)	0	(0)	0	(0)	501	606	459	498	583	586	0	0
液容量(ℓ)	75	102	75	108	75	116	70	120	75	105	75	88
第一塔												
比 重	1.39	1.37	1.37	1.39	1.39	1.37	1.37	1.37	1.37	1.38	1.38	1.39
H ₂ SO ₄ (Wt%)	38.4	39.2	39.2	41.0	41.0	40.0	40.0	38.6	38.6	38.7	38.7	38.1
HCl (Wt%)	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03
HNO ₃ (Wt%)	9.0	8.0	8.0	5.7	5.7	6.6	6.6	7.1	7.1	8.1	8.1	9.0
第二塔												
液容量(ℓ)	6	9.5	8	29	8	17.9	8	18	10.9	14.9	10	12
比 重	1.39	1.37	1.30	1.34	1.35	1.33	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.36
H ₂ SO ₄ (Wt%)	7.8	11.4	12.9	9.7	5.1	5.9	7.0	6.4	6.4	6.4	6.4	8.0
HCl (Wt%)	0.03	0.05	0.16	0.2	0.05	0.23	0.03	0.15	0	0.16	0.16	0.03
HNO ₃ (Wt%)	41.0	41.5	24.0	31.8	37.5	33.8	36.3	36.8	36.8	36.6	36.6	35.4
添加H ₂ O ₂ (mol)				185.8		54.2						
第三塔												
液容量(ℓ)	6	6.8	9	8	7	8.5	7	8	7	8.4	7	11
比 重	1.37	1.38	1.38	1.25	1.25	1.31	1.31	1.31	1.31	1.30	1.30	1.31
H ₂ SO ₄ (Wt%)	0	4.26	4.26	0	0	0	0	0	0	3.52	3.52	5.6
HCl (Wt%)	0.02	0.04	0.04	0.55	0.55	0.11	0.11	0.06	0.06	0.07	0.07	0.08
HNO ₃ (Wt%)	46.3	42.7	42.7	30.6	30.6	37.1	37.1	38.3	38.3	34.0	34.0	30.0
第四塔												
液容量(ℓ)	8	30	3.0	41	41	42	8	8.1	8	47	8	9
比 重	1.25	1.20	1.20	1.21	1.21	1.19	1.17	1.18	1.21	1.22	1.22	1.10
H ₂ SO ₄ (Wt%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl (Wt%)	1.60	2.51	2.51	3.29	3.29	4.19	1.00	3.14	0.03	3.50	0.41	0.99
HNO ₃ (Wt%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
トラップ												
液容量(ℓ)		0.2		0.2		0.21		0.15		0.11		
比 重		1.16		1.15		1.10		1.15		1.10		
H ₂ SO ₄ (Wt%)		0		0		0		0		0		
HCl (Wt%)		0.03		0.13		0.06		0.03		0.03		
HNO ₃ (Wt%)		8.2		18.1		11.9		19.1		13.4		

表 5.1.1 各吸収塔の酸濃度(4)

Run No	45		46		47							
	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時
酸化空気 (ℓ/H)												
第一塔												
液容量(ℓ)	75	118	75	96	75	101						
比重	—	1.37	1.37	1.38	1.38	1.38						
H ₂ SO ₄ (Wt%)	—	38.6	38.6	35.4	35.4	29.9						
HCl (Wt%)	—	0.05	0.04	0.02	0.02	0.02						
HNO ₃ (Wt%)	—	14.5	14.5	10.4	10.4	17.4						
第二塔												
液容量(ℓ)	9	29	9	11.5	7	7.3						
比重	1.32	1.33	1.33	1.35	1.35	1.35						
H ₂ SO ₄ (Wt%)	8.0	7.8	7.8	6.6	6.6	7.0						
HCl (Wt%)	0.12	0.11	0.11	0.03	0.03	0.03						
HNO ₃ (Wt%)	31.9	32.9	32.9	35.9	35.9	38.2						
添加H ₂ O ₂ (mol)												
第三塔												
液容量(ℓ)	8	8	7	10.2	6	7						
比重	—	1.25	1.25	1.28	1.28	1.30						
H ₂ SO ₄ (Wt%)	—	3.3	3.3	3.6	3.6	4.6						
HCl (Wt%)	—	0.43	0.43	0.09	0.09	0.04						
HNO ₃ (Wt%)	—	28.1	28.1	30.60	30.6	32.6						
第四塔												
液容量(ℓ)	6	24+30	8	12	5	7						
比重	1.09	1.08 1.24	1.16	1.14	1.16	1.17						
H ₂ SO ₄ (Wt%)	—	— —	—	—	—	—						
HCl (Wt%)	0.44	0.95 3.74	0.99	2.56	0.06	1.78						
HNO ₃ (Wt%)	—	— —	—	—	—	—						
トラップ												
液容量(ℓ)		0.13		0.05		0.3						
比重		1.12		1.10		1.12						
H ₂ SO ₄ (Wt%)		0		0		0						
HCl (Wt%)		0.02		0.03		0.02						
HNO ₃ (Wt%)		16.3		14.1		16.9						

表 5.1 2 SO_x の酸化吸収

Run NO	供給硫酸量 (モル)	第 1 塔 (モル)	第 2 塔 (モル)	第 3 塔 (モル)	合 計 (モル)	捕集率 (%)	酸化用 空気の導入 ²⁾ (ℓ/h)
25	203.7	197.5	0	0	197.5	97.0	— ¹⁾
26	186.6	198.1	0	0	198.1	108.5	—
27	260.7	257.4	0	0	257.4	98.7	—
28	273.2	355.7	0	0	355.7	130.2	448 ²⁾
29	83.2	71.6	0	0	71.6	86.1	0
30	253.8	307.7	20.9	0	328.9	129.5	399
31	202.0	244.8	20.5	0	265.3	131.3	461
32	147.1	176.5	6.3	4.2	187.0	127.1	1153
33	147.1	155.1	3.8	0	158.9	108.0	636
34	112.3	149.5	4.0	2.4	155.9	138.8	—
35	118.8	124.5	0	0	124.5	104.8	0
36 37	92.9	157.8	8.4	4.1	170.3	183.3	0
36	185.9	211.4	27.8	0	239.2	128.7	0
37	189.5	211.2	△0.2	0	211.0	111.3	501
40	202.0	257.2	11.2	0	274.6	135.9	459
41	145.5	167.4	7.2	3.9	178.5	122.7	583

1) —：風量測定せず

2) ：試料供給時の空気量を示す。

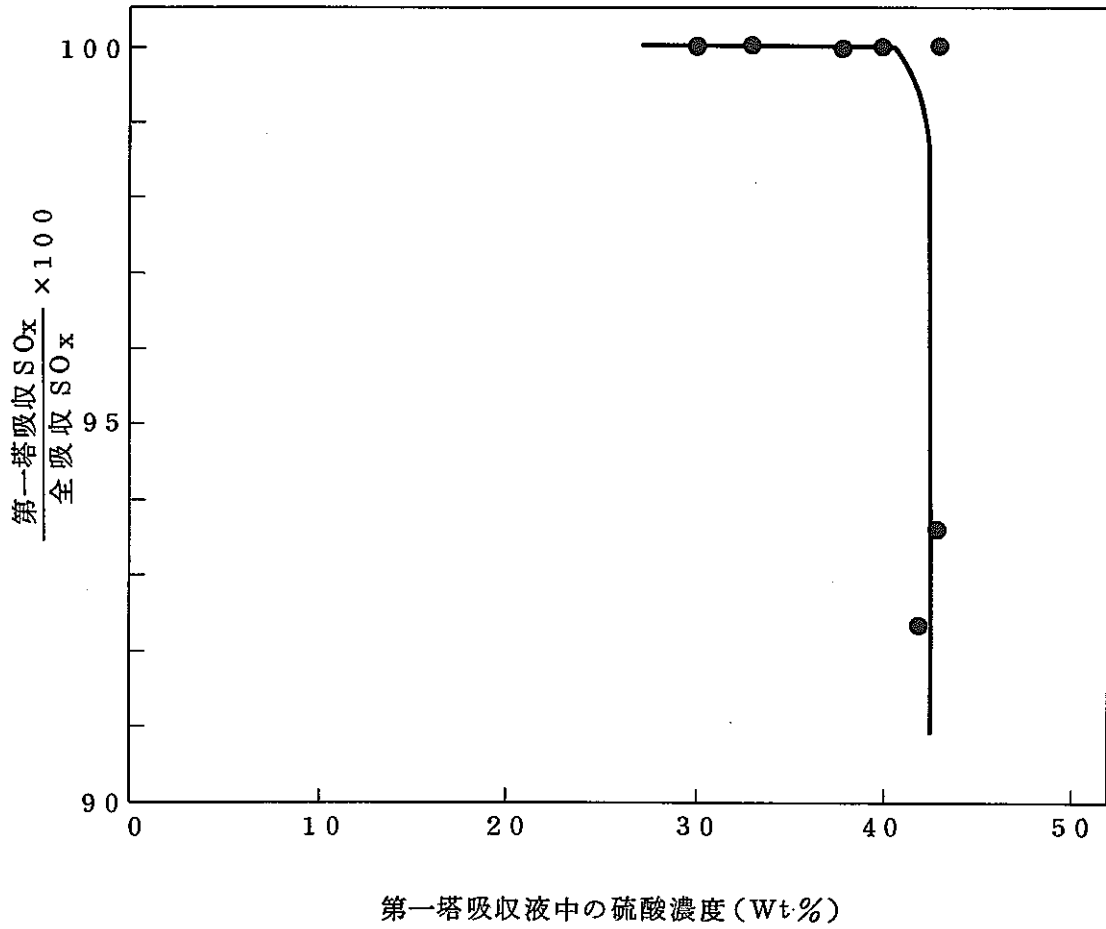


図 5.4 SO_x の吸収と硫酸濃度の関係

表 5.13 NO_xの酸化吸収

Run No.	供給硝酸量 (モル)	酸化用 空気量 ℓ/h	第 1 塔	第 2 塔		第 3 塔	吸収率 モル(%)
			吸収NO _x モル(%)	添加H ₂ O ₂ モル(%)	吸収NO _x モル(%)	吸収NO _x モル(%)	
25	429.6	0	△93.9 (△21.9)	299.7	146.4 (34.1)	22.3 (5.2)	74.8 (17.4)
26	415.2		77.9 (18.7)	266.7	198.6 (47.8)	17.6 (4.2)	294.2 (70.9)
27	527.1		△12.2 (△2.3)	364.6	215.4 (40.9)	26.5 (5.0)	229.7 (43.6)
29	267.1		12.2 (4.6)	32.4	57.4 (21.5)	9.6 (3.6)	79.4 (29.7)
28	638.2	896 (547)	2.5 (3.9)	297.0	194.4 (30.5)	28.6 (4.5)	225.3 (35.3)
30	622.8	798 (1241)	54.4 (8.7)	83.4	133.5 (21.4)	19.2 (3.1)	207.1 (33.3)
31	567.6	921 (891)	81.4 (14.3)	57.7	132.3 (23.3)	39.3 (6.9)	250.3 (44.6)
32	350.7	1153 (1073)	37.1 (10.6)	4.2	42.5 (12.1)	11.6 (3.3)	91.2 (26.0)
35	382.6	0	122.8 (32.1)	0	17.5 (4.7)	28.7 (7.5)	169.1 (44.2)
36	299.1		29.8 (10.0)	0	31.4 (10.5)	3.2 (1.1)	64.4 (21.5)
33	278.2	636 (724)	40.5 (14.6)	0	19.9 (7.2)	29.6 (10.6)	90.0 (32.4)
40	551.1	459	86.1 (15.6)	0	76.5 (13.9)	9.7 (1.8)	172.4 (31.3)
41	309.9	583	70.8 (22.8)	0	51.2 (16.5)	3.2 (1.0)	125.3 (40.4)
38	483.4	0	1.9 (0.4)	0	100.6 (20.8)	△15.1 (△3.1)	87.4 (18.1)
39	540.4	501	72.8 (13.5)	0	96.1 (17.8)	23.1 (4.3)	192.0 (35.5)

表 5.1 4 第二, 第三塔におけるNO_xの酸化吸収

No	送入空気 (m ³ /h)	添加H ₂ O ₂ (モル)	送入NO _x (モル)	NO _x の吸収		
				第二塔 (モル)	第三塔 (モル)	合計
28	0.45	302	635.5	194.4 (30.6)	28.6 (4.5)	(35.1)
30	0.40	238	568.6	133.5 (23.5)	19.2 (3.4)	(26.9)
31	0.46	165	486.6	132.3 (27.2)	39.3 (8.1)	(35.3)
39	0.50	0	467.2	96.1 (20.6)	23.1 (4.9)	(25.5)
40	0.46	0	464.9	76.5 (16.5)	9.7 (2.1)	(18.6)
41	0.58	0	239.2	51.2 (21.4)	3.2 (1.3)	(22.7)

- 1) 第二塔以後に送入されたNO_x量
- 2) NO_xの吸収()内は%を示す。

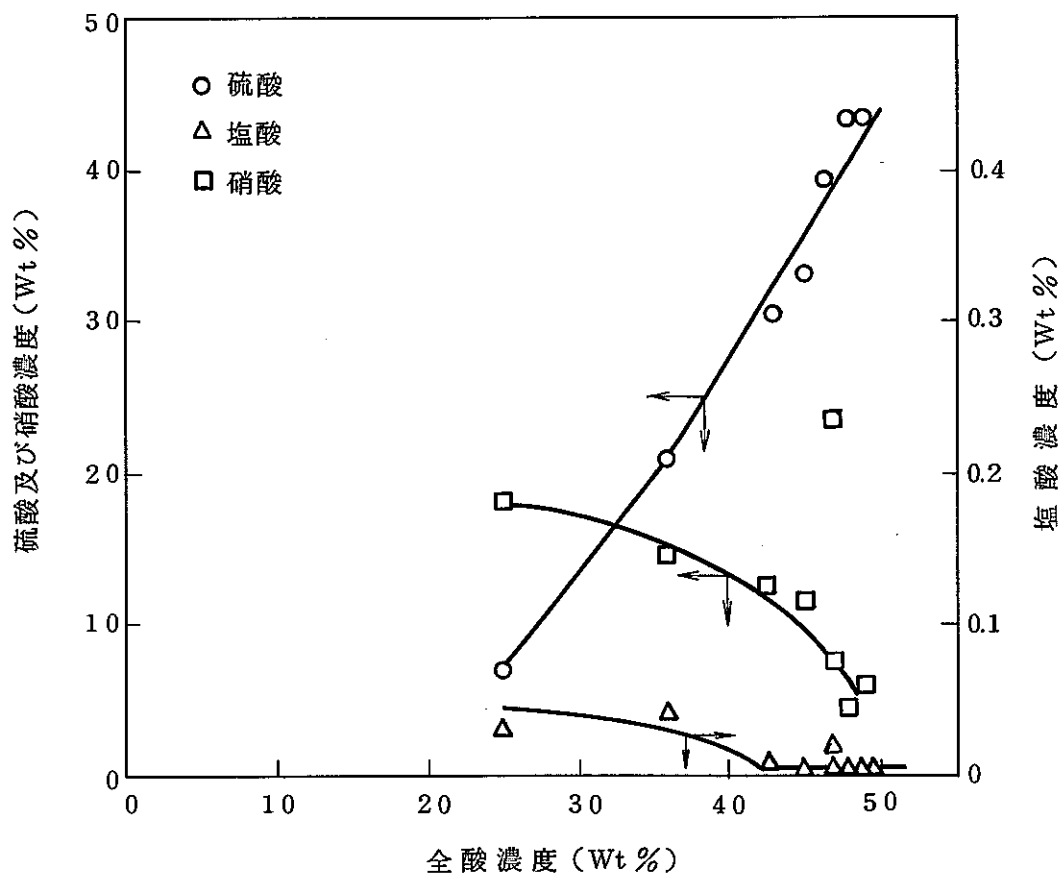


図 5.5 第一塔吸収液中の各種酸濃度と全酸濃度の関係

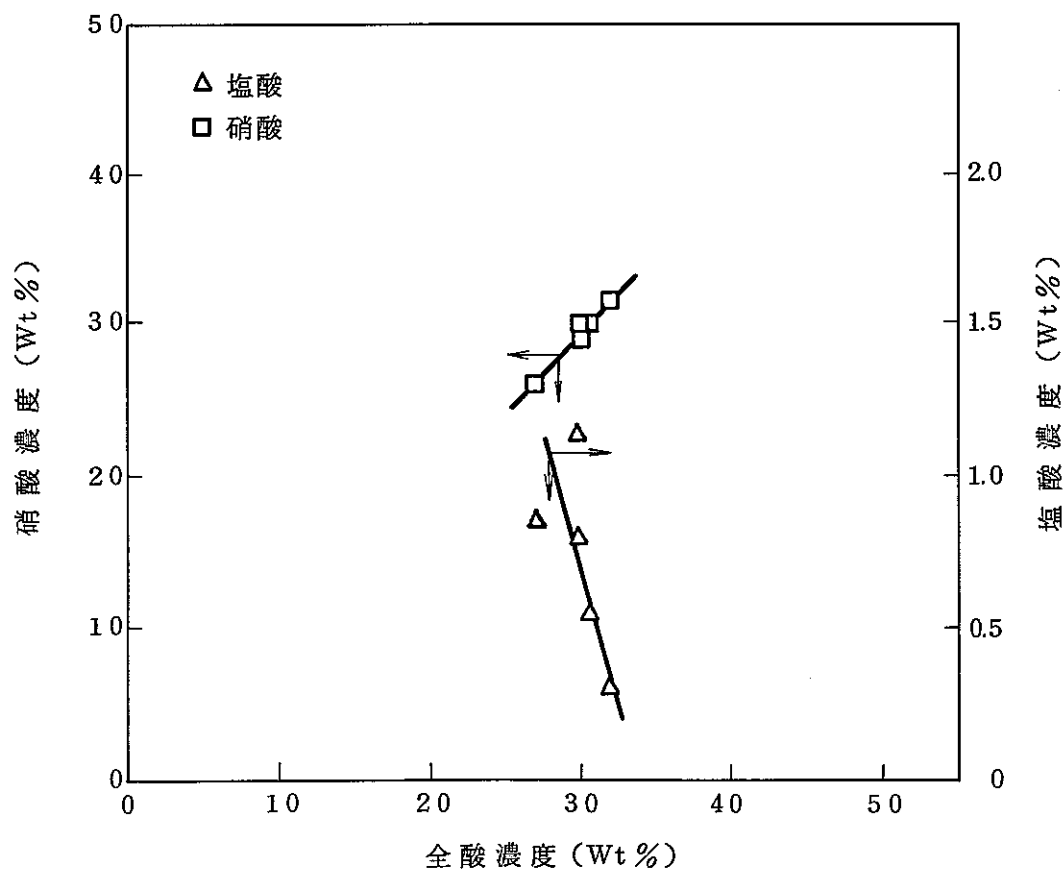


図 5.6 第二塔吸収液中の各種酸濃度と全酸濃度の関係

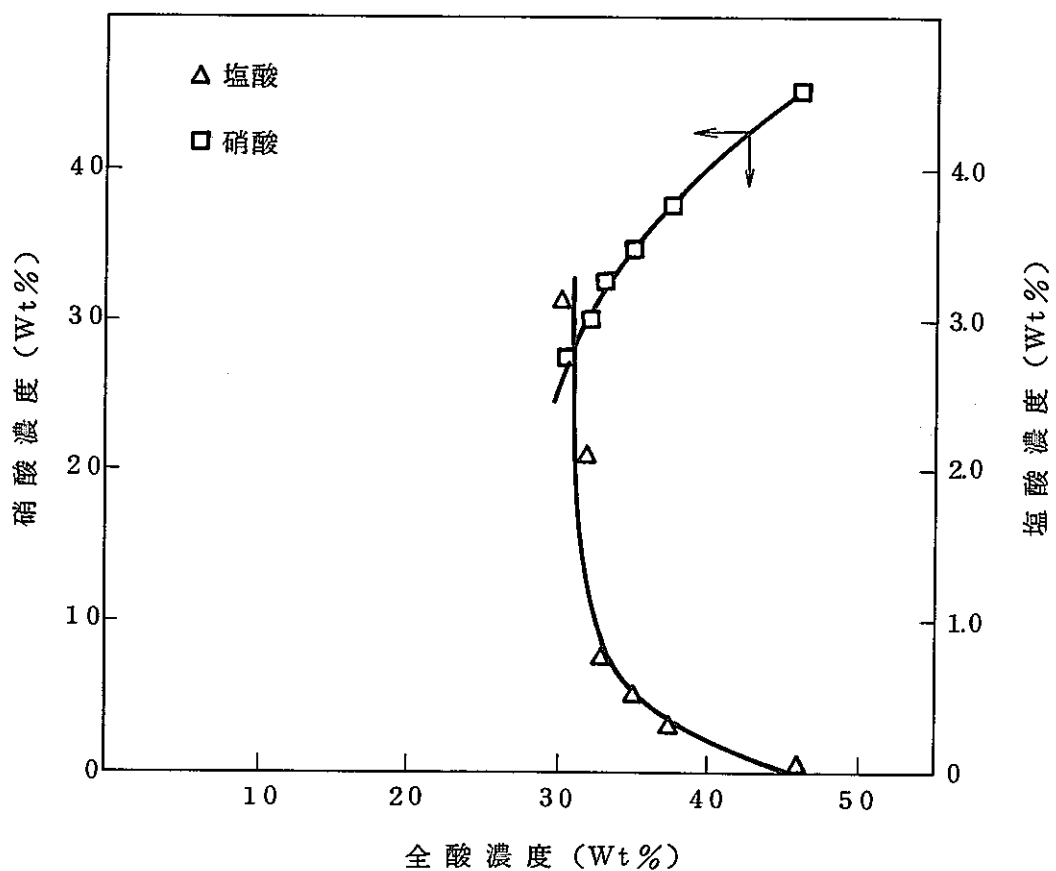


図 5.7 第三塔吸取液中の各種酸濃度

表 5.15 塩素イオンの捕集

No.	供給試料中の塩素量		第 1 塔	第 2 塔	第 3 塔	第 4 塔	Trap	合計 モル 〔捕集%〕
	kg/h	モル	塩素イオン(モル) (捕集%)				Total 酸濃度 (Wt%)	
			Total 酸濃度 (Wt%)					
30	2	73.6	0.4 (0.5) 47.32	5.8 (7.9) 32.59	0 34.91	65.0 (88.3) —	0 8.59	71.2 〔96.7〕
31		55.2	0.4 (0.7) 48.64	3.0 (5.4) 34.61	△0.1 36.93	53.1 96.1 —	0 138.2	56.4 〔102.1〕
32	1	36.8	0.2 49.14	△1.1 43.79	△0.1 40.52	35.7 —	0 158.5	34.7 〔94.2〕
33		36.8	0.3 49.9	0.1 46.86	0.2 36.57	33.6 —	0	34.2 〔92.9〕
38	1.5	55.2	1.0 (1.8) 46.64	1.9 (3.4) 37.05	1.4 31.12	48.0 (87.0) —	0 18.20	52.3 〔94.7〕
39		55.2	△0.1 (△0.2) 46.50	0.5 (0.9) 42.63	△1.0 37.21	55.6 (100.7) —	0 120.0	55.0 〔99.6〕
40		55.2	0.9 (1.6) 45.78	0.4 (0.7) 43.36	△0.1 38.32	49.9 (90.4) —	0 19.10	51.1 〔92.5〕
41		41.4	0.8 (1.9) 46.88	0.3 (0.7) 42.82	0.1 37.59	38.5 (93.0) —	0 134.2	39.7 〔95.8〕

反応槽加熱器の熱効率を98.5Wt %硫酸8ℓを用いて測定した結果約41%であった。

$$(242-162) \text{C} \times 60 / 40 \text{h} \times 0.33 \text{kcal/C} \cdot \text{kg} \times 8 \ell \times 1.84 \text{kg} / \ell = 582.9 \text{kcal/h}$$

$$\text{浸漬ヒータ} (25 \text{V} \times 18 \text{A} \times \sqrt{3}) + (40 \text{V} \times 9.1 \text{A} \times \sqrt{3}) = 778.5 + 629.7$$

$$\text{パネルヒータ} (50 \text{V} \times 1 \text{A} \times \sqrt{3}) + (50 \text{V} \times 1 \text{A} \times \sqrt{3}) = 259.5$$

$$\text{マットヒータ} (50 \text{V} \times 1 \text{A} \times \sqrt{3}) \quad \quad \quad = 86.6$$

$$1667.7 \text{VA}$$

$$1667.7 \text{VA} \times 860 \text{cal/h} \cdot \text{V} \cdot \text{A} = 1434.2 \text{kcal/h}$$

$$\text{熱効率}(\eta) = (582.9 / 1434.2) \times 100 = 40.6 (\%)$$

又、表5.16より反応消費電力を2kg毎の消費電力の総和として求めた。

No.28	1.18 kwh × 1 h	}	合計	11.05kW / 4 h / 8kg一試料
	5.73 kwh × 1 h			
	2.07 kwh × 2 h			
No.27	0.26 kwh × 1 h	}	合計	10.695kW / 4 h / 8kg一試料
	3.55 kwh × 1 h			
	3.20 kwh × 1 h			
	3.51 kwh × 1 h			
No.26	1.30 kwh × 0.5 h	}	合計	8.17kW / 2.5 h / 5kg一試料
	3.76 kwh × 2 h			
No.50				12.17kW / 0.5 h / 2kg一試料

表 5.16 反応消費電力

No.	時間(H) 試料供給量(kg)	0 1 2 3 4 5					HNO ₃ (C)		
		1.0 2.0 4.0 6.0 8.0							
⑳	温度 (C)	250	248	251		252	248	1.8	
	電圧(V)×電流(A)					酸化			
	投入ヒーター(1,2,3)	20×12	64×38	50×278		70×40	OFF		
	" (4)	40×8	60×12	50×105		70×14			
	パネルヒーター(上)	40×1	52×1	50×1		55×1.1			
	" (下)	40×1	52×1	50×1		55×1.1			
	マットヒーター	40×1	58×1	50×1		6.8	5		
電力 (KWH)	1.18	5.73	2.07		酸化		1.5		
㉑	温度 (C)	249	250		249	250	251	256	
	電圧(V)×電流(A)								
	投入ヒーター(1,2,3)	0	50×28		50×275	50×275	55×30	OFF	
	" (4)	0	50×10		45×95	55×11	60×12		
	パネルヒーター(上)	50×1	50×1						
	" (下)	50×1	50×1						
	マットヒーター	50×1	50×1		50×1	50×1	55×1.1		
電力 (KWH)	0.26	3.55		3.20	3.51	4.20			
㉒	温度 (C)	250	252		251	249		1.9	
	電圧(V)×電流(A)				酸化				
	投入ヒーター(1,2,3)	30×22	52×30		60×35	OFF			
	" (4)	0	49×9.5		70×135				
	パネルヒーター(上)	30×1	50×1		50×1				
	" (下)	35×1	50×1		50×1				
	マットヒーター	25×1	50×1		50×1				
電力 (KWH)	1.30	3.76		5					

反応消費電力と添加硝酸/試料中の炭素の関係を表5.17に示す。平均反応消費電力は約1.5 kW・h/kg一試料であった。

表5.17 反応消費電力と添加硝酸/試料中の炭素の関係

No.	添加硝酸 試料中の炭素 (モル/モル)	反応消費電力 (kW・h/kg一試料)
27	1.5	1.36
28	1.8	1.38
26	1.9	1.63
50	2.7	1.53
	平均	1.48

6. 結 び

25ℓ反応槽を用いた硫酸、硝酸によるPVCの混酸処理試験を行い次のように結果を得た。

- (1) ガムテープ/PVC(1/9)の破碎は、破碎時に5Wt%のポリエチレンパウダを添加することで、3mmスクリーンでも20kg/hrの処理能力があった。
- (2) 破碎物を98.5%硫酸と混合すると、ガスの発生及び液膨張を生じ硫酸が着色した。88%硫酸との混合では、ガスの発生はなかった。
- (3) 破碎物一硫酸混合液は、3kg/hrの処理能力でポンプ移送出来た。
- (4) 反応槽硫酸は、熱対流と発生ガスにより良好に攪拌することが出来、モータ攪拌機は不要であった。
- (5) 混酸処理における消費硫酸量はガムテープ/PVC/kgに対して、88%硫酸として3.5～3.7倍で添加硝酸量は、試料中の炭素に対して1.3倍モルで充分であった。
- (6) 処理能力は、2.8kg/hrの試料供給速度で8kg/バッチが確認出来、4kg/hrでも投入可能であった。
- (7) 反応処理液を繰り返し使用した際、昇温時に200℃付近で急激な温度上昇が生じた。又反応停止時は、200℃迄硝酸を添加して降温することで発泡及び温度上昇は認められなかった。
- (8) 混酸処理においては炭化物若しくはフタル酸等の著しい留出、飛沫は認められなかった。
- (9) 混酸処理廃ガス中にはSO₂は、検出される濃度ではなかった。
- (10) 廃ガス中のSO_xは、酸化用空気無しでも硝酸及びNO_xにより酸化され約42%濃度で吸収出来た。

NO_xは、過酸化水素のみで酸化吸収出来硝酸回収率は平均35～40%であった。

Cl⁻は、90%以上が第四塔アルカリ吸収液で捕集出来た。

- (11) 反応消費電力は、ガムテープ/PVC1kg当り約1.48kwhであった。

このように今後のPWTFの詳細設計の資料に役立つデータを取得することが出来た。

さらに酸消化ホット試験設備での放射性物質の挙動試験を行い、実証設備の設置に備える必要がある。