

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]

HAW 酸分解濃縮試験報告書

1990年3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

H A W 酸 分 解 濃 縮 試 験 報 告 書



実施責任者：武田宏**

報 告 者：後藤稔*、蔵光泰*、安隆己*

要 旨

(目的)

この試験は、H A W 廃液を濃縮する際、硝酸分解反応の反応開始剤として NO_2 ガスを用いる（さらには何も用いないで反応を開始させる）方法の可能性と、濃縮操作中のシュウ酸濃度変化を測定することを目的として実施したものである。

(方法)

試験は、500 ml のガラス製容器を用い、3 N 硝酸、模擬濃縮 H A W 液、模擬希釈 H A W 液の 3 種類の溶液で、反応開始剤を用いた場合および用いない場合の反応誘導時間を測定した。

(結果)

その結果、反応開始剤としては亜硝酸ナトリウム液、 NO_2 ガス、何も用いない場合の順で誘導時間が短く、また、温度が高いほど良く、さらに液の組成の効果は模擬濃縮 H A W 液、模擬希釈 H A W 液、3 N 硝酸の順であった。しかし、温度が高くなると液組成、反応開始剤の影響は次第に少なくなり、 100°C ではいずれの条件でも誘導時間はほとんど同じとなった。また、3 N 硝酸中のシュウ酸濃度は、供給量が多かったためか、濃縮操作につれて次第に増加していった。

(結論)

結論として、ビーカースケールでかつ攪拌を十分行い、温度を高くすれば反応開始剤は不要であることがわかった。ただしシュウ酸の挙動についてはさらに試験を行う必要がある。

* 再処理技術開発部機器材料開発室

**再処理技術開発部プラント設計開発室

目 次

1. 目的	1
2. 試験項目	1
3. 試験方法	
3. 1 亜硝酸濃度の経時変化	3
3. 2 反応開始までの誘導時間および亜硝酸濃度の測定	3
3. 3 液の電位変化の測定	3
3. 4 濃縮操作におけるシュウ酸の挙動	4
3. 5 模擬HAW液の組成	4
4. 試験条件	
4. 1 亜硝酸濃度測定	10
4. 2 反応誘導時間測定	10
5. 分析方法	14
6. 結果	
6. 1 亜硝酸濃度の経時変化	16
6. 2 反応開始までの誘導時間および亜硝酸濃度の測定	16
6. 3 液の電位変化	18
6. 4 濃縮操作におけるシュウ酸の挙動	19
7. 検討	
7. 1 亜硝酸濃度の経時変化	41
7. 2 反応誘導時間の測定	43
7. 3 液の電位変化	45
7. 4 濃縮操作におけるシュウ酸の挙動	45
7. 5 ホルマリンによる硝酸の分解反応式	47
8. まとめ	49
9. 今後の検討課題	50

1. 目的

再処理工程においては、抽出工程から発生する高レベル放射性廃液（以下、HAW廃液という）を濃縮減容するが、その運転方法の一つにホルマリンで硝酸を分解しつつ濃縮するというやり方がある。しかし硝酸とホルマリンの反応は、反応開始剤を使用しないと急激な反応が起こり、運転操作が困難であるといわれており、通常亜硝酸ナトリウムが反応開始剤として用いられている。

また、高速炉燃料再処理プロセスにおいては、溶媒洗浄工程でシュウ酸ヒドラジンがソルトフリープロセスの一環として用いられる可能性があるが、その結果シュウ酸が分解されずにHAW濃縮工程に流入することが考えられる。

この試験は、HAW廃液のホルマリンによる酸分解濃縮反応の反応開始剤として、亜硝酸ナトリウムのかわりにNO_xガスを用いることが可能かどうか、さらには反応開始剤を全く使用しないで反応を起こさせることができないかの確認と、濃縮中にシュウ酸がどのような挙動をするかを確認することが目的である。^{(1) (4) (5)}これらは、前者が極力ナトリウムのような塩を使用しないいわゆるソルトフリープロセスの一環および工程を簡素化することを目的として計画されたものであり、後者は、溶媒洗浄工程で使用するシュウ酸ヒドラジンが分解されずにHAW液中にシュウ酸として混入してきた場合、プロセス上蓄積等の問題を生じないかを確認するために計画されたものである。

ただし、HAW廃液としては模擬HAW液（SW-11といわれているもの）を用い、シュウ酸分解試験では硝酸溶液中での挙動についてのみ試験を行った。模擬HAW液については3.5に詳しく解説した。

2. 試験項目

試験項目は以下のとおり。

(1) 亜硝酸濃度の経時変化

硝酸液中へのNO₂吹き込みによる亜硝酸濃度の経時変化を測定した。これは亜硝酸ナトリウムを添加するのと同等の亜硝酸濃度を得るのに必要なNO₂ガスを求めるために行ったものである。

(2) 反応開始までの誘導時間および亜硝酸濃度の測定

硝酸溶液、模擬HAW液および希釈模擬HAW液を用い、ホルマリン入りの硝酸を加えつつ、また反応開始剤として亜硝酸ナトリウム液、NO₂ガス吹き込みおよび反応開始剤なしの場合について試験を行い、反応開始までの誘導時間を測定した。同時に亜硝酸濃度も測定した。

(3) 液の自然電位変化の測定

液の電位が反応誘導時間に影響すると考えられたため、反応開始誘導時間を測定すると同時に、液の自然電位の測定を白金電極により、カロメル電極を参照電極として行った。ただし一部の試験では実施していない。(以後電位というのはこの方法で測定された自然電位を指す。)

(4) 濃縮操作におけるシュウ酸の挙動

シュウ酸およびホルマリンを含む硝酸を連続的にガラス製反応容器に供給し、硝酸を分解しつつ濃縮し、シュウ酸濃度の経時変化を測定した。

この試験は、再処理工程のHAW廃液中に含まれるシュウ酸の挙動を調べるために行ったものであり、本来は模擬HAW液を用いて試験すべきである。しかし、模擬HAW液を使った試験は、液中のシュウ酸の分析法を確認することが必要であり、今回は実施できなかった。従って今回は硝酸中に含まれるシュウ酸が、濃縮操作によってどの程度分解されるかについてのみ試験した。

3. 試験方法

3. 1 亜硝酸濃度の経時変化

試験方法を図3. 1. 1に示す。以下に試験手順を示す。

- ①ガラス製の反応容器に500mlの3N硝酸を入れ、ホットプレートで所定の温度に加熱・保温する。
- ② $N_2 + NO_2$ (50%+50%) 混合ガスを100-300ml/minの流量で液中にガラス製ノズルで吹き込む。(ガス配管および流量計は40~50°Cに加熱)
- ③反応液を、注射針を用いて適時サンプリングし、亜硝酸を分析する。

$N_2 + NO_2$ (50%+50%) 混合ガスは、図3. 1. 1に示すように、 N_2 ポンベと NO_2 ポンベ(30°C加温)からのガスを混合槽で混ぜてから反応槽へ送った。流量確認は、まず N_2 のみを流し、ガスメータ(湿式)とフローメータの値を読み、次いで NO_2 ガスを流してフローメータの値が2倍になるように調節した。

3. 2 反応開始までの誘導時間および亜硝酸濃度の測定

基本的に3. 1の方法と同様であり、 $NaNO_2$ 溶液を使った試験では、ガスの代わりに注射器で $NaNO_2$ 溶液を注入し、反応を開始させた。また、ホルマリン入りの硝酸液を供給するための配管を追加した。この試験のフロー図を図3. 2. 1に示す。また、 NO_2 を使った試験では、3. 1の方法に供給液の配管を追加したのみである。フロー図を図3. 2. 2に示す。さらに、反応開始剤を使わない試験では、ガス配管を取り、供給液の配管を追加したのみである。

以上の方法により、適時液およびガスを注射器でサンプリングし、液中の亜硝酸濃度およびガス中の CO_2 濃度を分析した。

3. 3 液の電位変化の測定

液の電位変化は、図3. 3. 1に示す方式で行った。これは2本の塩橋を用いて反応液の電位を取り出す方式であり、液中に白金電極を、参照電極としてカロメル電極を用いて反応が始まるまでの電位変化を記録した。ただしすべての試験においてこの測定を行ったわけではなく、前半の試験では行っていないものもある。

3. 4 濃縮操作におけるシュウ酸の挙動

この試験は、反応開始剤としてNO₂ ガスを用い、シュウ酸とホルマリンの入った硝酸を連続的に供給するもので、装置としては図3. 2. 2の装置と同様である。供給液は3 N硝酸に1. 2 Nホルマリンおよび0. 11 Nシュウ酸を混合したものである。（あらかじめ容器に入れておく液にはシュウ酸のみを入れておく。）これらは、試験当日に混合した。硝酸はホルマリンと反応して消費されるため、濃縮されても酸濃度は増加しない。6時間の加熱濃縮の結果、約4. 8倍の濃縮度が得られた。以下に試験手順を示す。

- ①ガラス容器に500 mlの3 N硝酸溶液にシュウ酸を5 g/lとなるように加えたものを入れる。
- ②液を所定の温度に加熱したのち、試験液にホルマリンを加えたものを滴下しつつ、NO₂ ガスを吹き込んで反応を開始させる。
- ③その後はシュウ酸とホルマリンの硝酸混合液を連続的に供給し、濃縮操作を継続する。
- ④サンプリングは、開始前、開始後と試験中に適宜行った。
- ⑤サンプリングした液については、亜硝酸およびシュウ酸濃度を分析した。

3. 5 模擬HAW液の組成

これはSW-11と呼ばれるもので、東海工場で発生する軽水炉燃料処理に伴うHAW廃液を濃縮したものを模擬したもので、ガラス固化試験等に使用されるものである。組成を表3. 5. 1に示す。なお、希釈模擬HAW液というのは、RETFで発生すると予想されるHAW廃液（濃縮前）の濃度になるよう約3. 5倍に原液を希釈したものである。

もちろん軽水炉のHAWと高速炉のHAWとでは多少元素の組成比率が異なるが、鉄、セリウム、ルテニウム、セシウム、ジルコニウムなどの主要な元素について比較し、平均して約3. 5倍希釈とした。

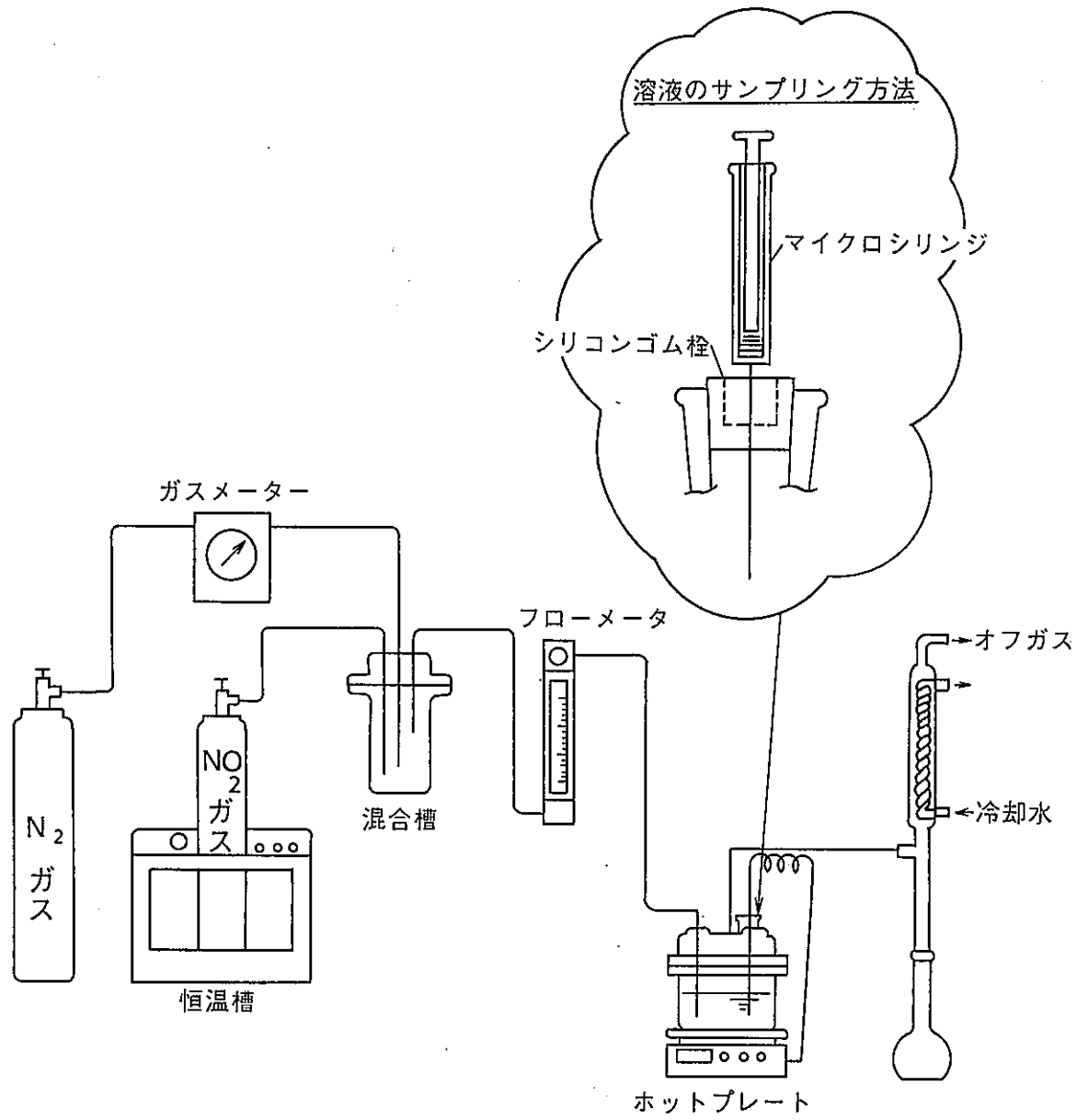


図3.1.1 試験装置概略図 (亜硝酸濃度経時変化)

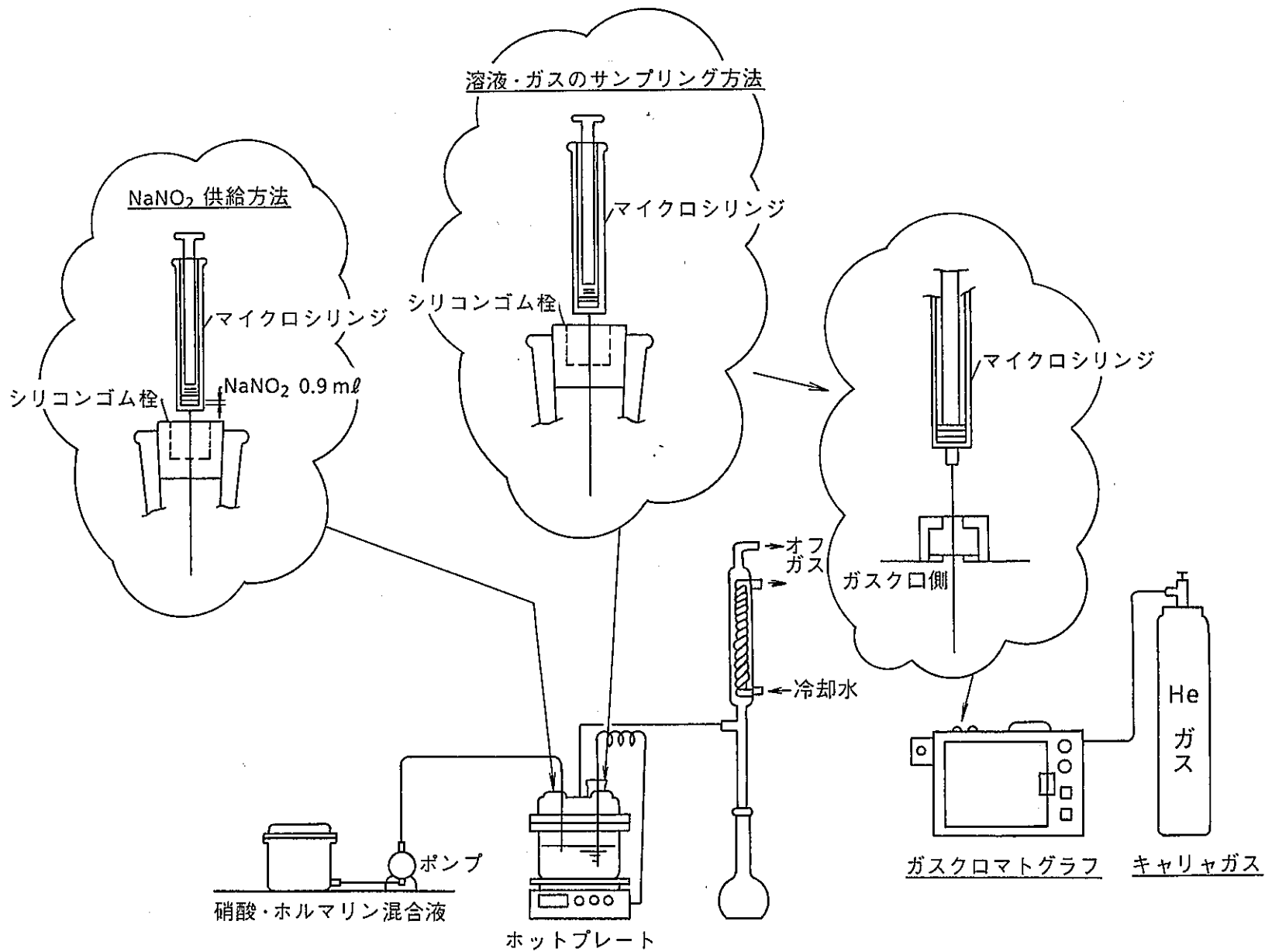


図3.2.1 試験装置概略図 (反応誘導時間測定, NaNO_2)

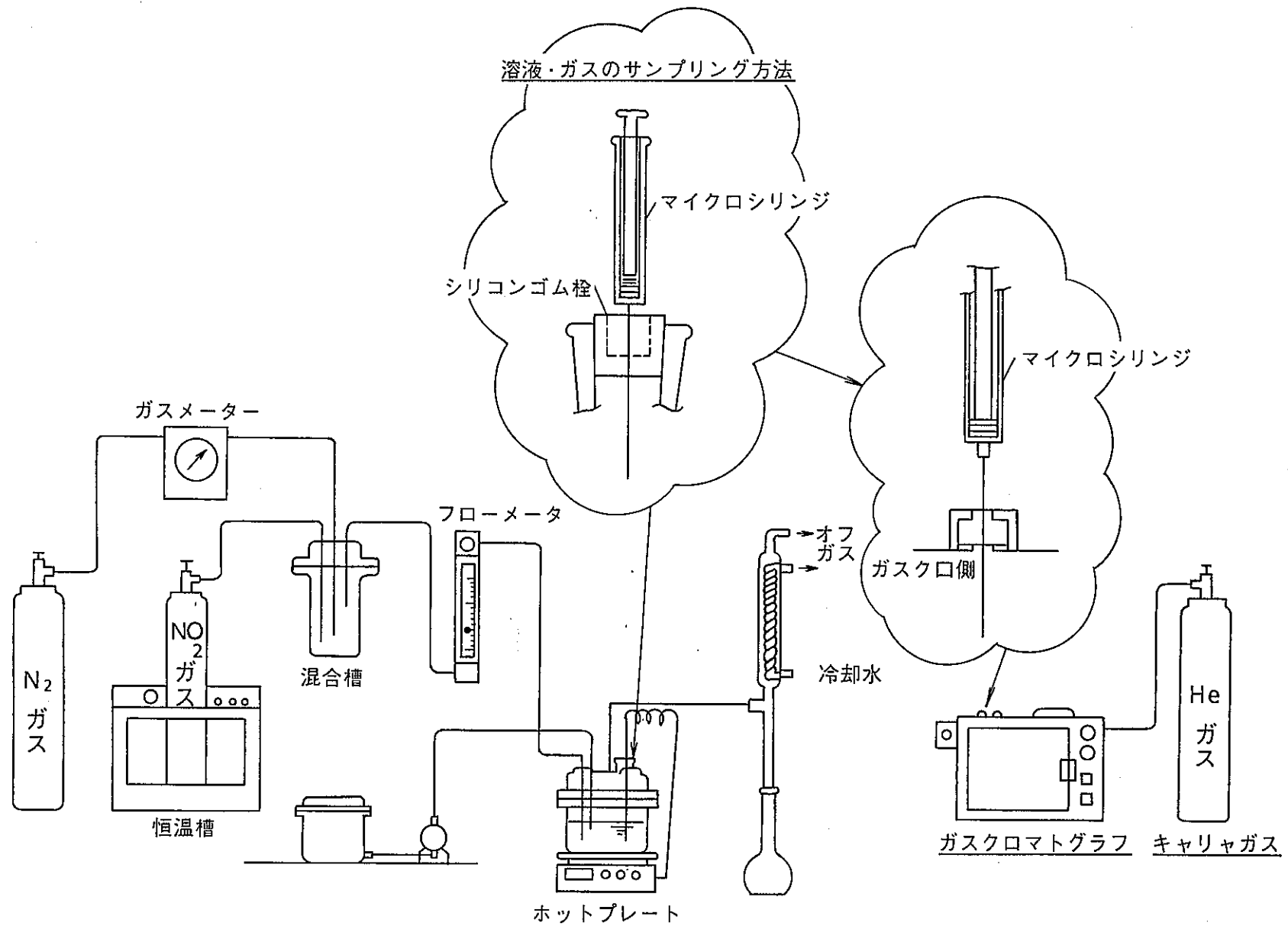


図3.2.2 試験装置概略図 (反応誘導時間測定, NO₂ ガス)

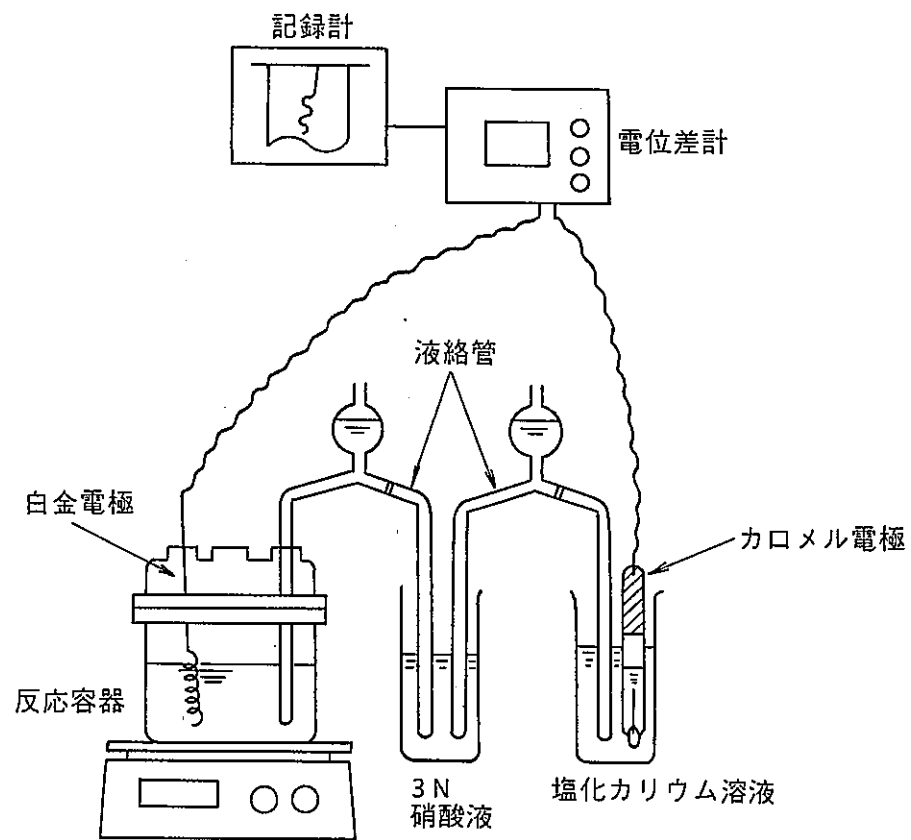


図3.3.1 液電位測定方法

表 3.5.1

SW-11

模擬溶液組成表

元素	原子量	濃 度	
		mol/l	g/l
H ⁺	1.008	2.5	2.520
Na	22.990	0.981	22.553
P	30.974	1.27×10^{-2}	0.393
Fe	55.847	7.77×10^{-2}	4.339
Cr	51.996	3.95×10^{-2}	0.205
Ni	58.710	9.37×10^{-2}	0.550
Rb	85.470	3.64×10^{-2}	0.311
Cs	132.905	1.61×10^{-2}	2.140
Sr	87.620	8.78×10^{-2}	0.769
Ba	137.340	9.72×10^{-2}	1.335
Zr	91.220	3.61×10^{-2}	3.293
Mo	95.940	3.06×10^{-2}	2.936
Mn	54.938	1.31×10^{-2}	0.720
Ru	101.070	1.69×10^{-2}	1.708
Rh	102.905	3.39×10^{-2}	0.349
Pd	106.400	8.66×10^{-2}	0.921
Ag	107.868	3.45×10^{-4}	0.037
Cd	112.400	4.67×10^{-4}	0.052
Sn	118.690	3.32×10^{-4}	0.039
Se	78.960	5.41×10^{-4}	0.043
Te	127.600	3.57×10^{-2}	0.456
Y	88.905	4.87×10^{-2}	0.433
La	138.910	7.92×10^{-2}	1.100
Ce	140.120	5.89×10^{-2}	8.253
Pr	140.907	7.46×10^{-2}	1.051
Nd	144.240	2.50×10^{-2}	3.606
Sm	150.350	5.10×10^{-2}	0.767
Eu	151.960	7.96×10^{-4}	0.121
Gd	157.250	3.86×10^{-4}	0.061
合計			61.061

4. 試験条件

4. 1 亜硝酸濃度測定

亜硝酸濃度測定試験の試験条件を表 4. 1. 1 に示す。

表 4. 1. 1 亜硝酸濃度測定試験条件

Run No	NO ₂ ガス(NO ₂ 50%+N ₂ 50%)		液温 (°C)	酸濃度 (N)	備考
	NO ₂ 流量(ml/min)	吹き込み時間(min)			
A1-(1)	1 0 0	1 5	8 0	3	バッチ試験
A2-(1)	2 0 0	1 5			
A2-(2)	2 0 0	1 5			
A3-(1)	3 0 0	1 5			

4. 2 反応誘導時間測定

まず、この試験のパラメータと設定条件レベルを表 4. 2. 1 に示す。

表 4. 2. 1 反応誘導時間測定試験条件一覧表

パラメータ	設定条件レベル
液性	3 N硝酸、 模擬HAW、 希釈模擬HAW
反応開始剤	亜硝酸Na、 NO ₂ ガス、 反応開始剤なし
硝酸・ホルマリン混合液供給量	5、 11.7 ml/min
温度	80, 90, 100 °C
酸濃度	約3 N (パラメータとしては変化させず)

次に各Runごとの試験条件の概略を表4. 2. 2に示す。試験はそれぞれのグループごとにBからFまでの番号を付けている。(Eはシュウ酸分解試験のため記載していない) 詳細な条件は各グループごとに表4. 2. 3から表4. 2. 6に示した。

表4. 2. 2 試験条件とRun No.

液性	反応開始剤	液供給量	温度	Run No	条件一覧表
3 N硝酸	亜硝酸Na	5	80°C 90°C 100°C	B1 B2 B3	表4. 2. 3
3 N硝酸	NO ₂ ガス	5	80°C 90°C 100°C	C1, C4 C2 C3	表4. 2. 4
模擬HAW 及び 希釈 模擬HAW	NO ₂ ガス、 反応開始剤なし	5, 11.7	80°C 90°C 100°C	D5 D1, D3 D2, D4	表4. 2. 5
3 N硝酸	反応開始剤なし	5	80°C 90°C 100°C	F1 F2 F3	表4. 2. 6

表4. 2. 3 3 N硝酸-亜硝酸Na

Run No	NaNO ₂ 量 (ml) (濃度 200g/l)	硝酸 :ホルマリン (3N-80ml :11N-9.4 ml) 混合液流量 (ml/min)	酸濃度 (N)	液温 (°C)	備考
B1-(1)	0.9	5	3	80	
B1-(2)					
B2-(1)				90	
B2-(2)					
B3-(1)				100	
B3-(2)					

表4. 2. 4 3 N硝酸-NO₂ ガス

Run No	NO ₂ ガス (NO ₂ 50% + N ₂ 50%)		硝酸 :ホルマリン (3N-80ml :11N-9.4 ml) 混合液流量 (ml/min)	酸濃度 (N)	液温 (°C)	
	NO ₂ 流量 (ml/min)	吹き込み時間 (min)				
C1-(1)	200	3	5	3	80	
C1-(2)						
C2-(1)		5			90	
C2-(2)						
C3-(1)						100
C3-(2)		3				
C4	100				80	

表 4. 2. 5 HAW-NO₂ ガスおよび反応開始剤なし

Run No	NO ₂ ガス (NO ₂ 50% + N ₂ 50%)		硝酸 :ホルマリン (3N-80ml :11N-9.4 ml) 混合液流量 (ml/min)	酸濃度 (N)	液温 (°C)
	NO ₂ 流量 (ml/min)	吹き込み時間 (min)			
D1	200	3	5	2.74	90
D2				3.07	100
D3-(1)	ガス吹き込み無し		11.75	3.09	90
* D3-(2)			3.19		
D4-(1)			5	3.07	100
* D4-(2)				3.22	
* D5				3.17	

*印は希釈模擬HAW (濃縮前のHAWと同程度の濃度)

表 4. 2. 6 3N硝酸-反応開始剤なし

Run No	NO ₂ ガス (NO ₂ 50% + N ₂ 50%)		硝酸 :ホルマリン (3N-80ml :11N-9.4 ml) 混合液流量 (ml/min)	酸濃度 (N)	液温 (°C)
	NO ₂ 流量 (ml/min)	吹き込み時間 (min)			
F1	ガス吹き込み無し		5	3.09	80
F2				3.07	90
F3				3.07	100

5. 分析方法

分析方法は以下に示す方法で行った。

(1) 亜硝酸

液中の亜硝酸は、発色剤としてスルファニルアミド・N（1-ナフチル）エチレンジアミン（2塩酸塩）+酢酸混合液を用い、60分放置したのち、450nmで吸光度を測定し、あらかじめ作っておいた検量線で濃度を求めた。

(2) CO₂ ガス

ガス中のCO₂は注射器でサンプルを取り、ガスクロマトグラフィで測定した。なお、検量線は濃度既知の標準ガスを用いて作成した。

(3) シュウ酸

過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定により測定した。この滴定では、自動滴定装置で2回にわたって測定する必要が生じた。これは、酸化還元電位が600-800mVの間で一度微小な滴定点を検出するため、なんらかの成分を検出したというよりも、液の電位が不安定となり、装置の性質上現れるものと考えられる。

また、分析液には、ホルマリンや亜硝酸などの還元性物質が含まれている。そのため過マンガン酸カリウム滴定ではこれらも同時に滴定される可能性がある。そこでホルマリンや亜硝酸を滴定し、定量性があるかどうかを調査した。結果を表6.4.1に示す。特にホルマリンは分析結果が非常にばらつき、あまり信頼性がない。そこでホルマリンがサンプル中に入っていない条件で分析する必要がある。今回は試料をサンプリング後長期間（約1カ月）放置したあと分析を行った。これは、放置することにより、亜硝酸、ホルマリンは3N硝酸中でゆっくりと分解されるため、濃度が減少することが期待されたためである。その結果、表6.4.2に示すように予想通り亜硝酸・ホルマリンとも微量になっており、過マンガン酸カリウムによるシュウ酸分析を行うことができた。この時のシュウ酸の分析結果を表6.4.3に示す。

(4) ホルマリン

今回はホルマリンの定性分析として、トレンス試薬を調整してホルマリンの有無を確認した。トレンス試薬はアルデヒド検出試薬であり、試験の結果、0.005 N以上の濃度があれば銀鏡反応により検出可能であることがわかった。

6. 結果

6. 1 亜硝酸濃度の経時変化

図6. 1. 1に、亜硝酸の経時変化を示す。 $N_2 + NO_2$ (50% + 50%) 混合ガスの流量が200、300 ml/minではそれほど大きな差はないと判断される。100 ml/minではやや濃度の上昇速度が遅いことがわかる。亜硝酸ナトリウム液を供給する場合で計算すると、亜硝酸濃度は約0.24 mg/mlであり、この濃度を達成するためには混合ガスを200 ml/minで3分間供給すれば良いことがわかる。従って、このあとの反応開始誘導時間測定試験では、基本的にこの条件で行った。

6. 2 反応開始までの誘導時間および亜硝酸濃度の測定

先に述べたように、この反応誘導時間の測定は多くの条件で行った。これらは反応開始剤の違いにより次に示すような3つに大きく分けられるが、これらの試験結果を表6. 2. 1にまとめて示す。なお、この表に反応開始時の液の電位も同時に示した。

(1) 反応開始剤として亜硝酸ナトリウムを用いた場合

まず最初に亜硝酸ナトリウム液を用いた場合を行ったが、これは亜硝酸ナトリウム液を用いた場合を標準として、その他の場合ではどう変化するかを基準とするためである。図6. 2. 1に亜硝酸ナトリウム液を用いた場合の結果を示す。縦軸に CO_2 濃度、横軸に時間をとっている。温度が80、90、100℃のとき、誘導時間はおよそ8、6、4分と予想される。(CO_2 サンプリングはだいたい1分おきに実施しており、連続的に濃度をモニターしているわけではないため、厳密な反応開始時間は決定できないが、グラフの傾きからおよその反応開始時間を推定した。)

ただし、この試験では硝酸溶液のみで試験した。また、亜硝酸濃度や電位の変化も分析していない。

(2) 反応開始剤として NO_2 ガスを用いた場合

溶液として硝酸と模擬HAW液を用いた。

まず、硝酸溶液に NO_2 ガスを用いた場合を図6. 2. 2に示した。各温度条件において2回ずつ試験を行った。この場合、温度が80、90、100℃のとき、誘導時間はそれぞれおよそ11、8、4～5分と予想される。亜硝酸ナトリウム液を用いた場合と比

較すると、NO₂ ガスを用いた場合では亜硝酸ナトリウム液を用いた場合よりやや誘導時間が長くなるが、その差は温度が高いほど小さくなり、100℃ではほとんど差はなくなることがわかる。また、この時の亜硝酸濃度変化を図6. 2. 3に示した。亜硝酸濃度の上昇速度は、100℃、80℃、90℃の順に速い。そして濃度が0.3～0.5 mg/mlの範囲で反応が開始している。

次に、模擬HAW液にNO₂ ガスを用いた試験結果を図6. 2. 4に実線で示した。この場合の温度条件は90℃と100℃の2通りである。また、同じグラフに反応開始剤を用いない模擬HAW液の場合も点線で示した。これらの4例では、1例を除いてほぼ同じ反応誘導時間（約5分）が得られた。この1例は90℃でNO₂ を吹き込んだ場合（Run D1）であるが、これが特別ではなく、90℃、反応開始剤なしの場合（Run D3-1）のホルマリン供給流量が多いため、反応誘導時間が早くなってこれが特殊な結果となっている。おそらく、ホルマリン供給量がRun D1と同じであれば時間はもっと長くなると考えられる。また、この時の亜硝酸濃度変化を図6. 2. 5～6に示す。なお、Run D1の場合は測定していない。3件とも亜硝酸濃度変化は似たカーブを示している。いずれも6分までは急激に上昇し、1.1～1.2 mg/ml まで達し、そこから一時的に減少し始め、最終的に1～1.1 mg/ml となる。

なお、NO₂ ガスの供給は3～5分で停止したが、亜硝酸濃度はその後も増加し続けていった。これはホルマリンによる硝酸分解で発生するNO₂ ガスの効果とも考えられたが、反応が始まる前でも増加する（図6. 2. 3, 6. 2. 5参照）ので、液中で何らかの誘導反応が継続しているか、ガス中のNO₂ ガスが再吸収されている等の可能性がある。（この場合、ガス吹き込み時間が少なくてすむ可能性がある。）

(3) 反応開始剤を用いない場合

溶液として硝酸、模擬HAW液および希釈模擬HAW液を用いた。

図6. 2. 7は、3N硝酸液での反応開始剤なしの場合のグラフであるが、結果は、80℃で約12分、90℃で約8分、100℃で約5分と、NO₂ ガスを吹きこんだ場合（図6. 2. 2）に比べて80℃と100℃で約1分遅くなっているだけであった。亜硝酸濃度の変化を図6. 2. 8に示す。この場合、90℃、100℃では5分位から少しずつ上昇するが、80℃では8～9分と遅れて上昇する。しかし最終的には80℃の場合

のほうが亜硝酸濃度は大きくなるのが特徴である。

模擬HAW液の場合はすでに6. 2 (2) で述べたように、90℃、100℃とも約5分で反応が始まっている。亜硝酸濃度は90℃、100℃で濃度変化も最終的な濃度もよく似ている。ただし、90℃の場合は他の条件と比べてホルマリン供給速度が大きいという差があるのでそのままでは比較できない。

次に希釈模擬HAW液の試験結果を図6. 2. 9に示す。また、亜硝酸濃度の変化を図6. 2. 10に示す。温度が高くなるほど反応開始時間が短くなっている。80℃で約14分、90℃で約7～8分、100℃で約5分であった。しかし亜硝酸濃度と反応開始時間との相関は明確ではない。また、ここでも80℃の場合のほうが最終的に亜硝酸濃度が高くなっていることが注目される。

6. 3 液の電位変化

試験の途中からであるが、反応開始と液の電位に何らかの関係がある可能性が指摘され、カロメル電極-白金電極により液の電位の測定を開始した。

図6. 3. 1に、反応開始剤を入れない3N硝酸溶液の温度による電位を示した。この場合、温度による電位の差、時間的な差はあるものの、一度わずかに下がった電位が再び上昇し、ゆるやかなピークを作った後に反応開始の指標であるCO₂ガスが測定されるというパターンは一致している。

図6. 3. 2は、NO₂ガスを吹き込んだ場合の3N硝酸溶液の温度による電位差を示した。ここでも一度わずかに下がった電位が再び上昇し、ゆるやかなピークを作っている。しかしピークの位置が、早い順に100℃、80℃、90℃となっており、CO₂ガスが測定された順(100℃、90℃、80℃)とは異なっている。

図6. 3. 3は、模擬HAW液を用いた試験であるが、この場合、電位差のカーブはピークを作らないでゆるやかに下がっていただけであった。また、NO₂ガスを吹き込んだ場合と吹き込まない場合とで電位にそれほど差はなかった。それにつれてか、反応開始時間もあまり差はなかった。

図6. 3. 4～6は、希釈模擬HAW液を用いた場合である。この場合、電位の変化と反応の開始に明確な相関が得られた。図からわかるように、反応が開始するまではゆるやかに減少していた電位が、反応開始とともに水平線を描くようになっている。

6. 4 濃縮操作におけるシュウ酸の挙動

6時間の濃縮操作中、およそ30分ごとにサンプリングを行った。前述したように、ホルマリンが入っている溶液では分析結果が不安定となる。(表6.4.1)そのため、サンプル中の還元性物質の消滅を期待して、このサンプルを約1か月放置した。

長期間放置したサンプルを分析した結果、亜硝酸、ホルマリンとも微量となっており過マンガン酸カリウム滴定ではほとんど影響はないものと推定される(表6.4.2参照)。従ってこの滴定結果はすべてシュウ酸であると考えられる。この時点で試験液を滴定した結果を表6.4.3に示す。また、これをグラフにしたものを図6.4.1に示す。その結果、試験開始直後は約0.076規定、すなわち約3.4g/lであり、初期調整濃度0.11規定(5g/l)に比べてすでに減少している。しかしその後は濃縮時間の経過とともにゆるやかに上昇し、0.15-0.16規定(6.8-7.2g/l)まで増加している。シュウ酸は分解されているのは間違いないが、連続供給・濃縮されているので濃度的には減少せず、しだいに増加している。360分後のデータを見ると0.245規定となっており、これは約11.0g/lとなる。これは供給したシュウ酸の55%が分解したことに相当する濃度である。なお、このデータを最小二乗法で直線近似した式を図中に示した。

表 6. 2. 1 反応誘導時間

反応開始剤		亜硝酸 Na	NO ₂ ガス			反応開始剤なし		
温度		硝酸溶液	硝酸溶液 ⁽¹⁾	模擬HAW	硝酸溶液	模擬HAW	希釈HAW	
80℃	誘導時間	8分	10分	---	12分	---	14分	
	亜硝酸濃度	---	0.53	---	0.76	---	0.69	
	液の電位	---	0.80mV	---	0.79mV	---	0.83mV	
90℃	誘導時間	6分	8分	9分	8分	5分 ⁽²⁾	7.5分	
	亜硝酸濃度	---	0.39	---	0.26	0.53	0.26	
	液の電位	---	0.81mV	---	---	0.87mV	0.85mV	
100℃	誘導時間	4分	4~5分	5分	5分	5分	5分	
	亜硝酸濃度	---	0.34	1.02	0.28	0.95	0.30	
	液の電位	---	0.83mV	0.86mV	0.84mV	0.88mV	0.86mV	

(注) 誘導時間 ; CO₂ が測定され始めた時間。

亜硝酸濃度 ; 誘導時間における亜硝酸濃度 (mg/ml)。

液の電位 ; 誘導時間における液の電位 (mV)。

ただし---は分析していないため、データのないもの。

(1) 2回ずつ実施。

(2) ホルマリン供給速度を他の2.3倍とした。

表 6. 4. 1 過マンガン酸カリウムによる滴定結果

液 性	調整濃度 (N)	分 析 結 果 (N)	液量 (ml)	備 考
3 N硝酸に溶かした ホルマリン	0. 0 5	0. 0 1 9 0. 0 1 2 0. 0 0 5 7	2	
	0. 0 0 5	0. 0 0 2 6		
純水に溶かした ホルマリン	0. 0 0 6 3	0. 0 0 7 2 0. 0 0 5 6	2	
		0. 0 0 4 9 0. 0 0 3 8	5	
3 N硝酸に溶かした 亜硝酸	0. 4 (g/l)	0. 7 9 0. 5 8 0. 6 0	2	
		0. 7 2 0. 6 6 0. 6 3 0. 5 3	4	
純水に溶かした亜硝酸	0. 0 2 9	0. 0 4 6	1	
ホルマリン 0. 0 0 5 N 亜硝酸 0. 0 0 6 N 両方の液の等量混合液 (3 N硝酸液)	ホルマリン 0. 0 0 2 5 N 亜硝酸 0. 0 0 3 N	0. 0 0 5 5	2	亜硝酸量を吸光光度法で分析すると 0. 0 0 0 9 8 N 0. 0 0 1 2 0. 0 0 0 9 1 0. 0 0 0 9 0
シュウ酸 (3 N硝酸)	0. 0 7 9	0. 0 6 9	2	
	0. 0 7	0. 0 7 0	1	

表 6. 4. 2 長期放置サンプルの亜硝酸濃度分析結果

サンプルNo.	濃度 (N)
1	0. 0 0 0 5 2
3	0. 0
4	0. 0
5	0. 0 0 0 5 7

また、ホルマリンのトレンス試薬による定性分析結果は、いずれも0. 0 0 5 N以下であった。(銀鏡反応による判定)

表 6. 4. 3 シュウ酸分析結果 (過マンガン酸カリ滴定による)

濃縮時間	シュウ酸濃度 (N)
0	0. 0 7 6
0. 5	0. 0 8 1
1. 5	0. 0 8 4
2. 0	0. 1 3 3
2. 5	0. 1 2 0
3. 0	0. 1 2 6
3. 5	0. 1 4 3
4. 0	0. 1 6 4
4. 5	0. 1 5 5
5. 0	0. 1 6 1
5. 5	0. 1 4 8
6. 0	0. 2 4 5

試験条件

供給液酸濃度 3 N
 供給液シュウ酸濃度 0. 1 1 M
 供給液ホルマリン濃度 1. 2 M
 液供給速度 (平均) 2 8 0 ml / h

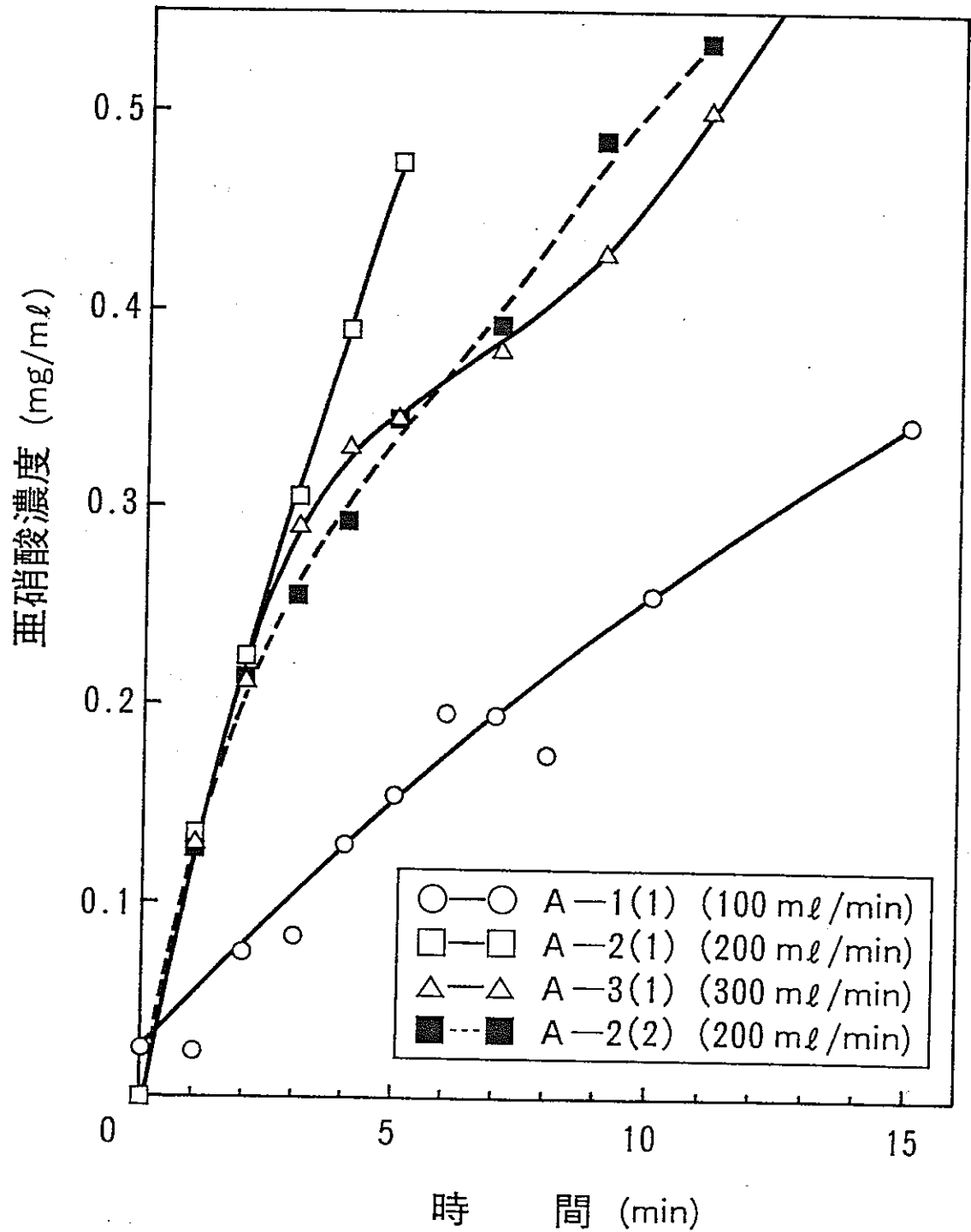


図6.1.1 亜硝酸濃度経時変化

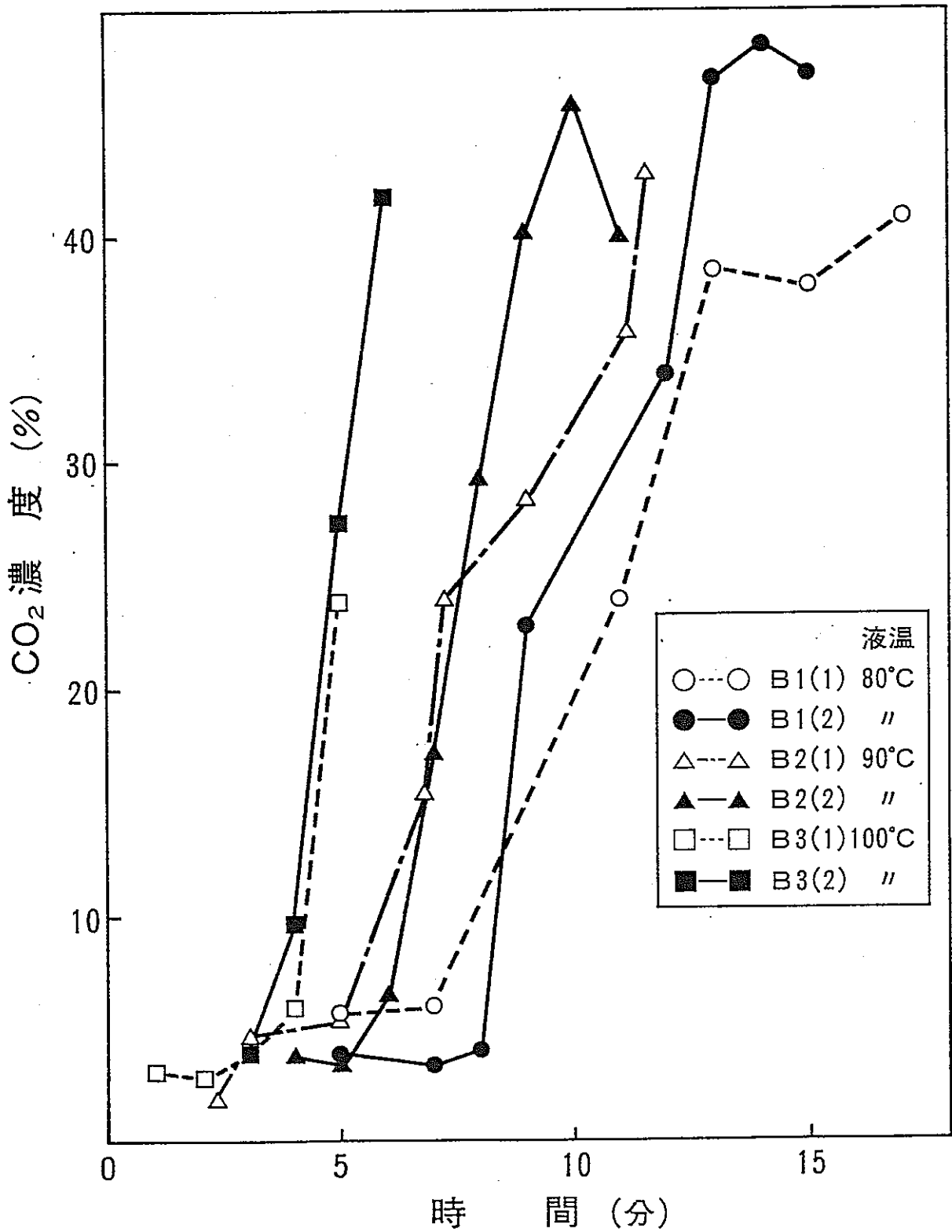


図6.2.1 亜硝酸ナトリウムを用いた場合の反応誘導時間 (3N 硝酸)

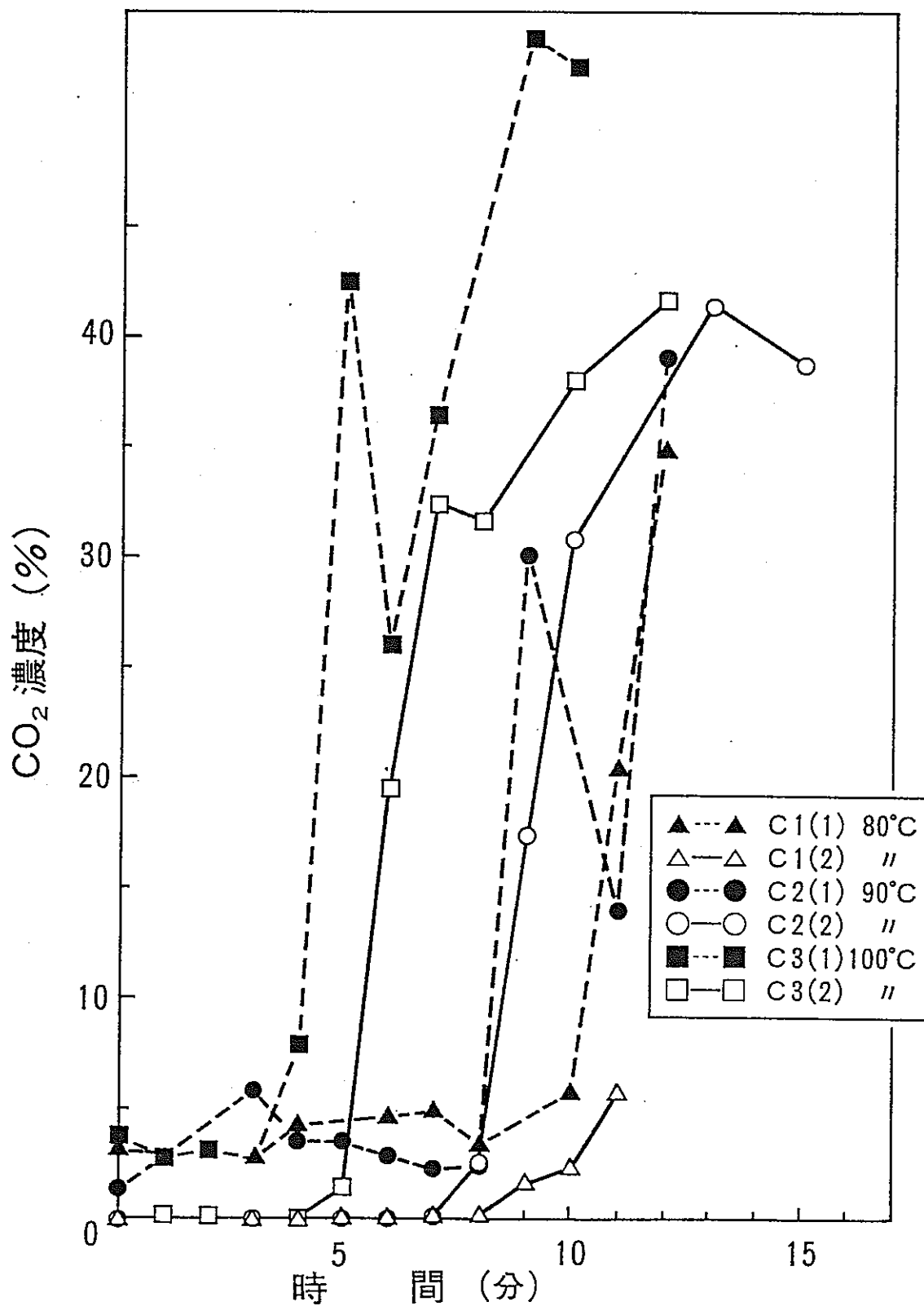


図6.2.2 NO₂ ガスを用いた場合の反応誘導時間 (硝酸溶液)

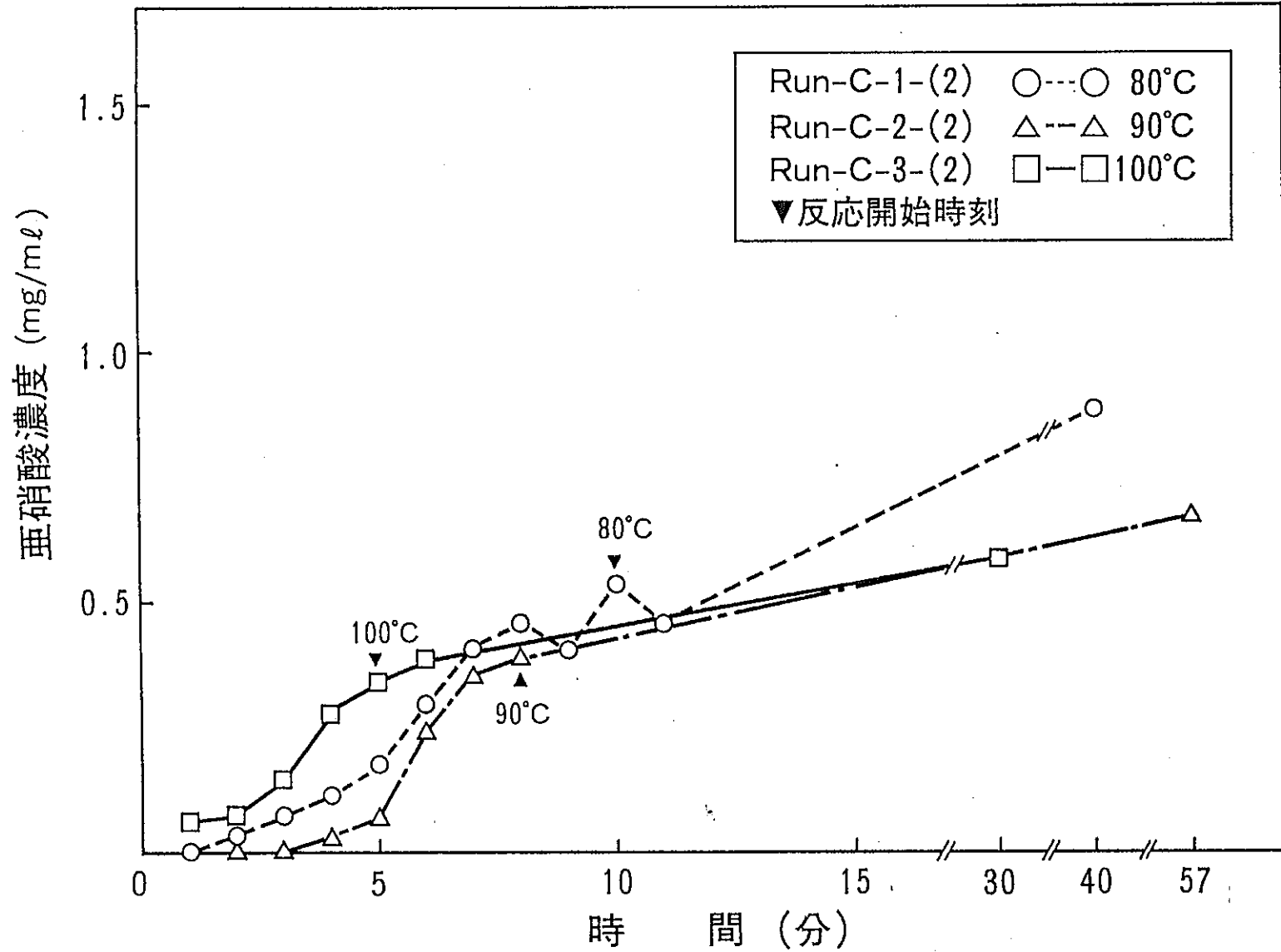


図6.2.3 亜硝酸濃度経時変化 (3N 硝酸, NO₂ 吹きこみ)

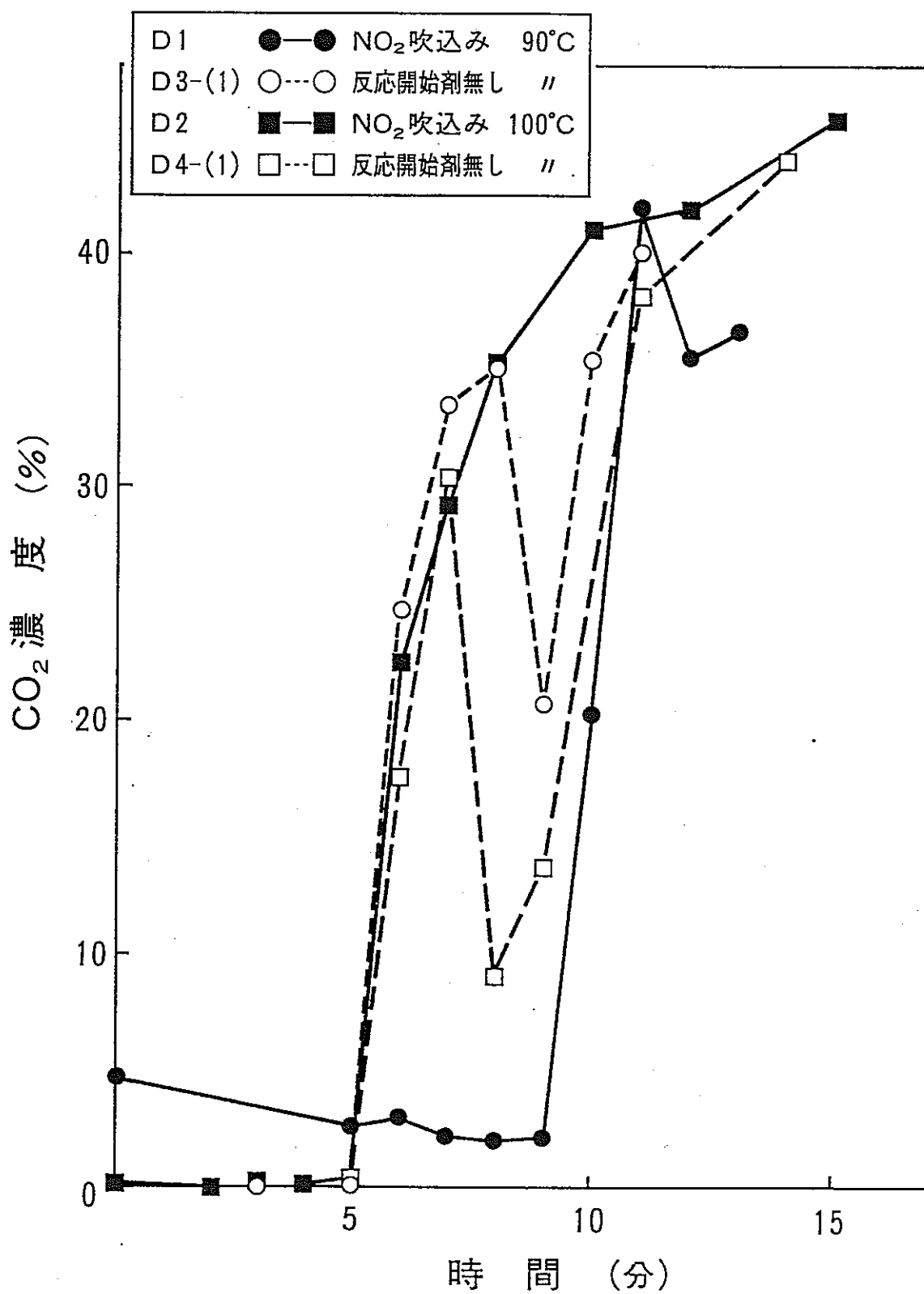


図6.2.4 模擬HAW を用いた反応誘導時間

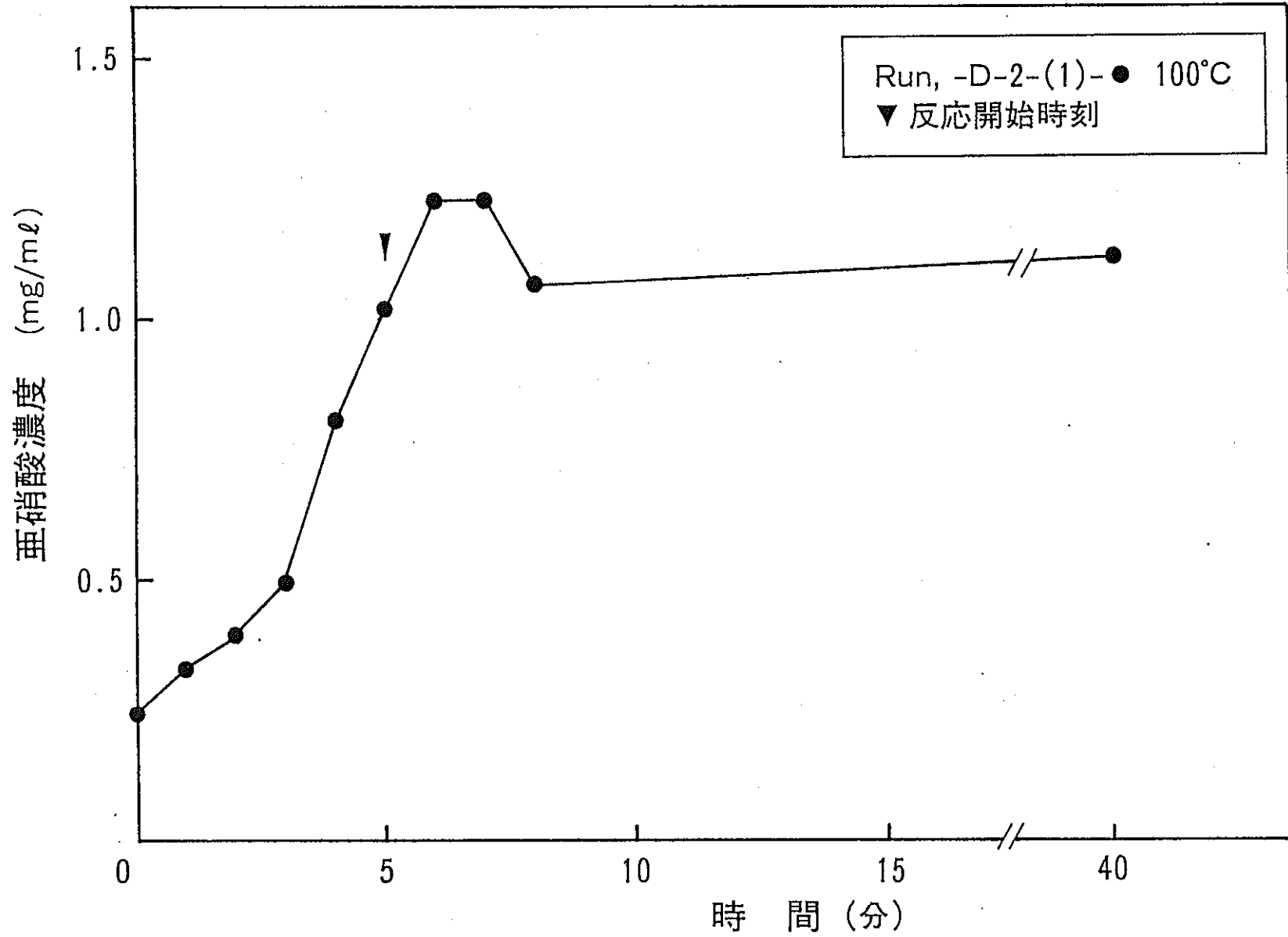


図6.2.5 亜硝酸濃度経時変化 (模擬HAW, NO₂ 吹きこみ)

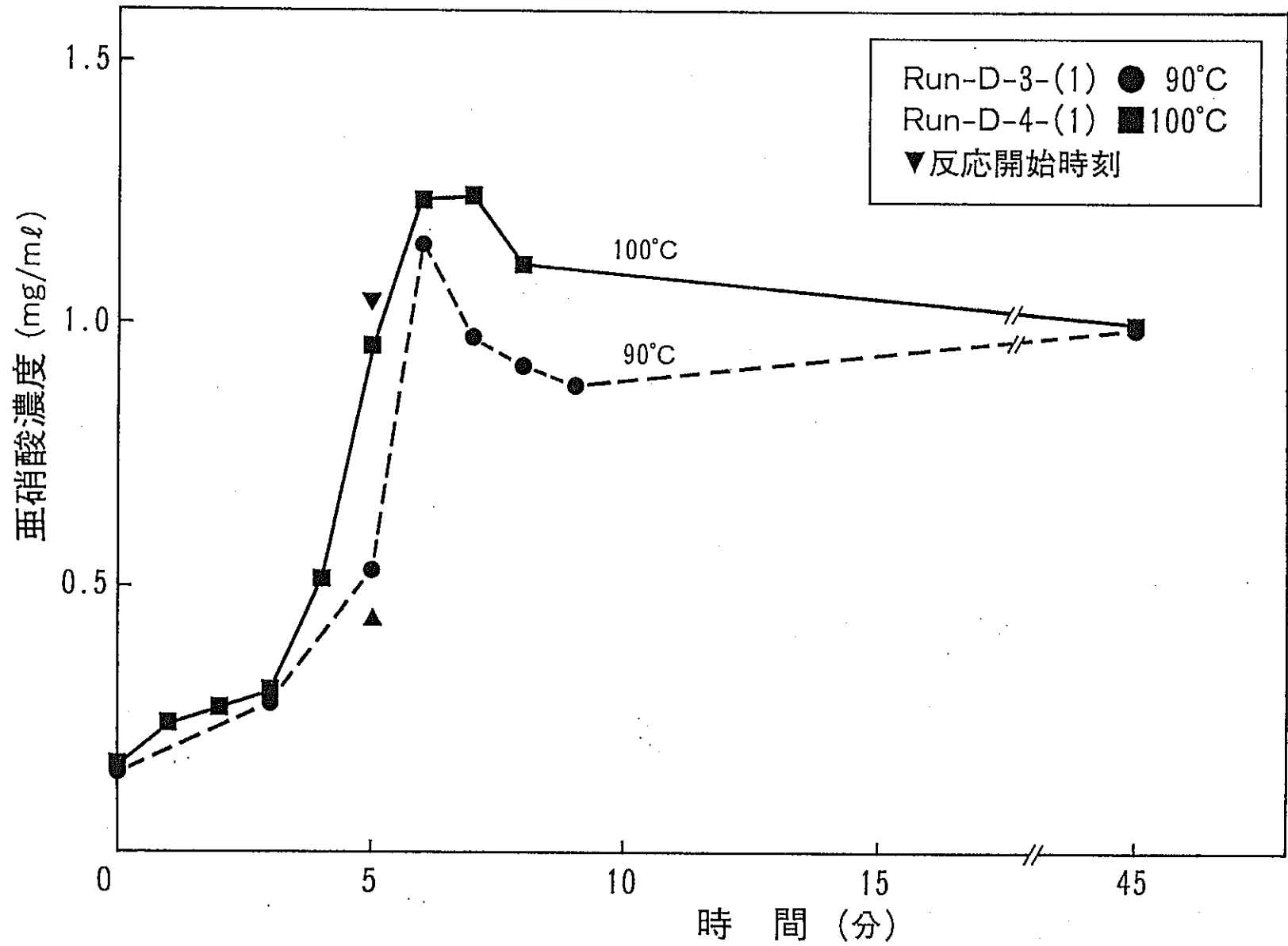


図6.2.6 亜硝酸濃度経朱鷺編か (模擬HAW, 反応開始剤なし)

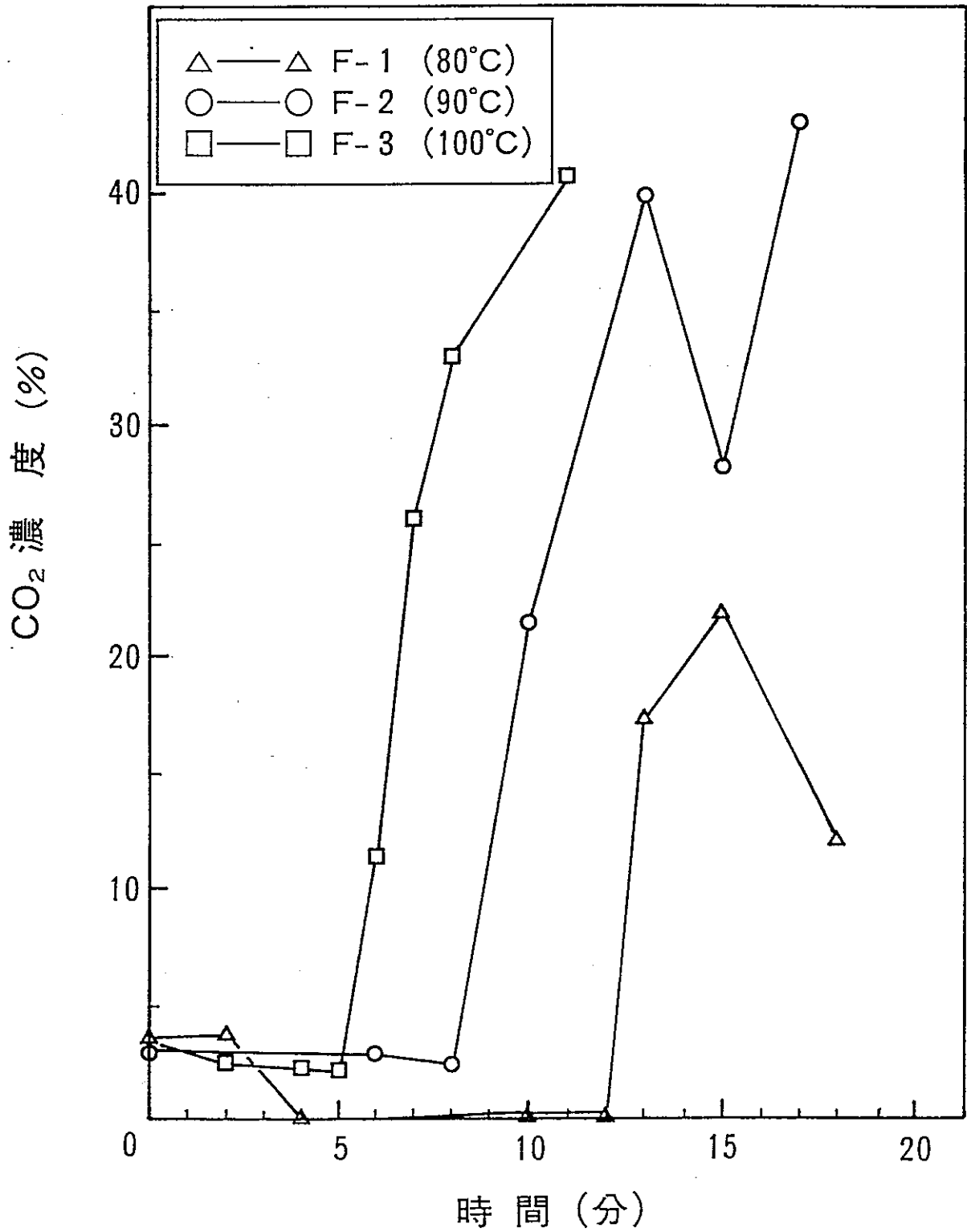


図6.2.7 反応開始剤がない場合の誘導時間
(3N 硝酸液)

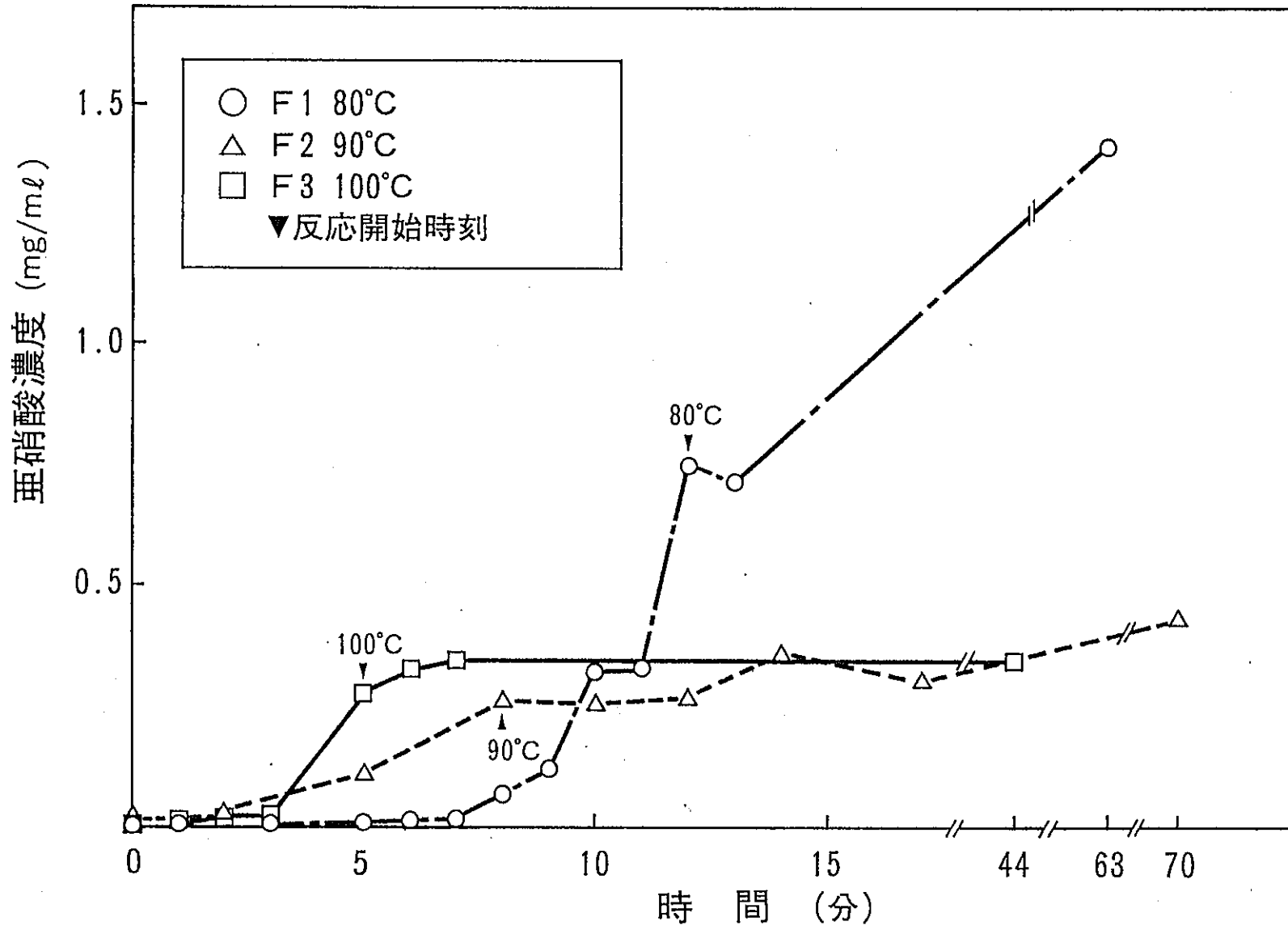


図6.2.8 亜硝酸濃度経時変化 (3N 硝酸, 反応開始剤なし)

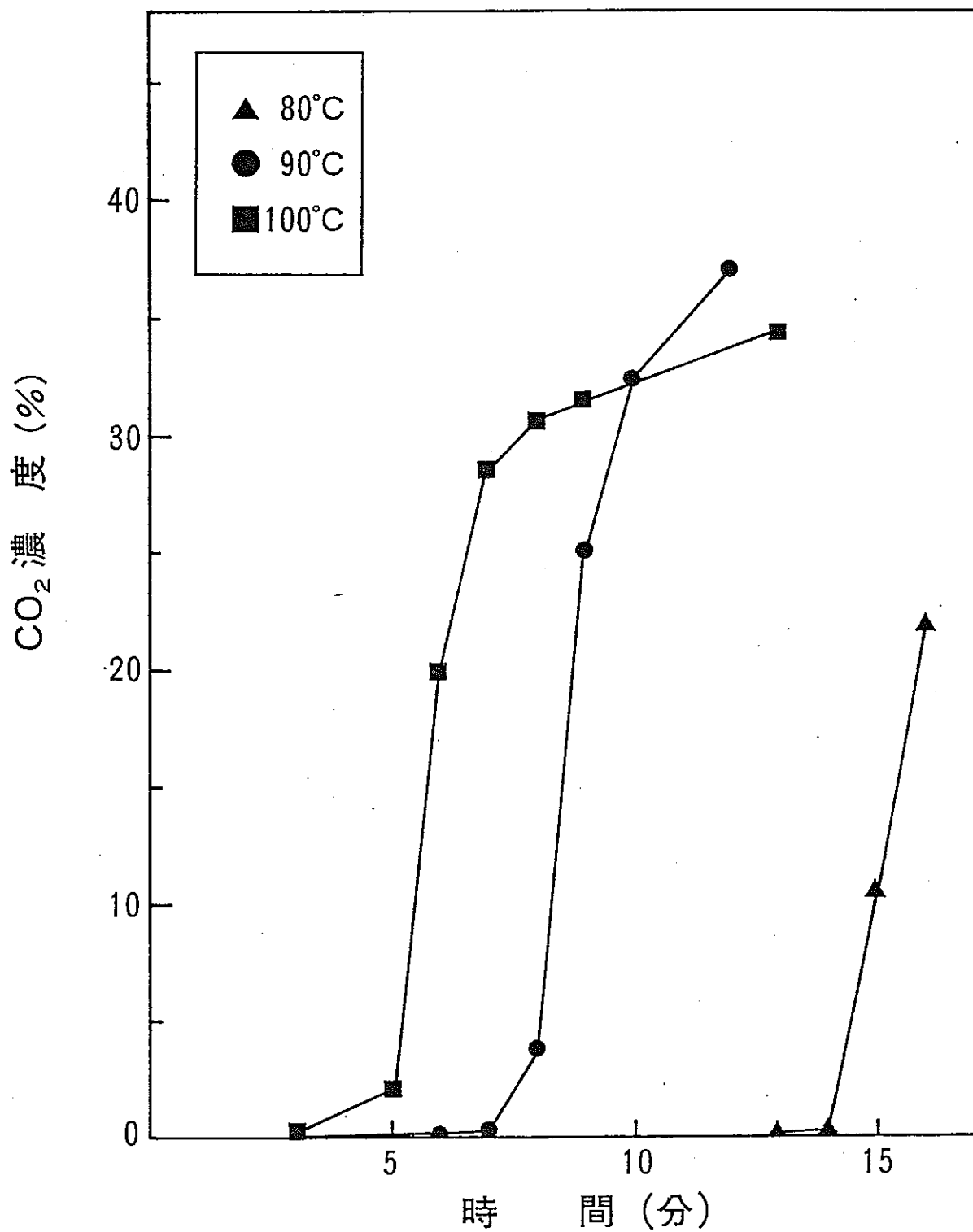


図6.2.9 模擬HAW 液の場合の誘導時間
(反応開始剤なし)

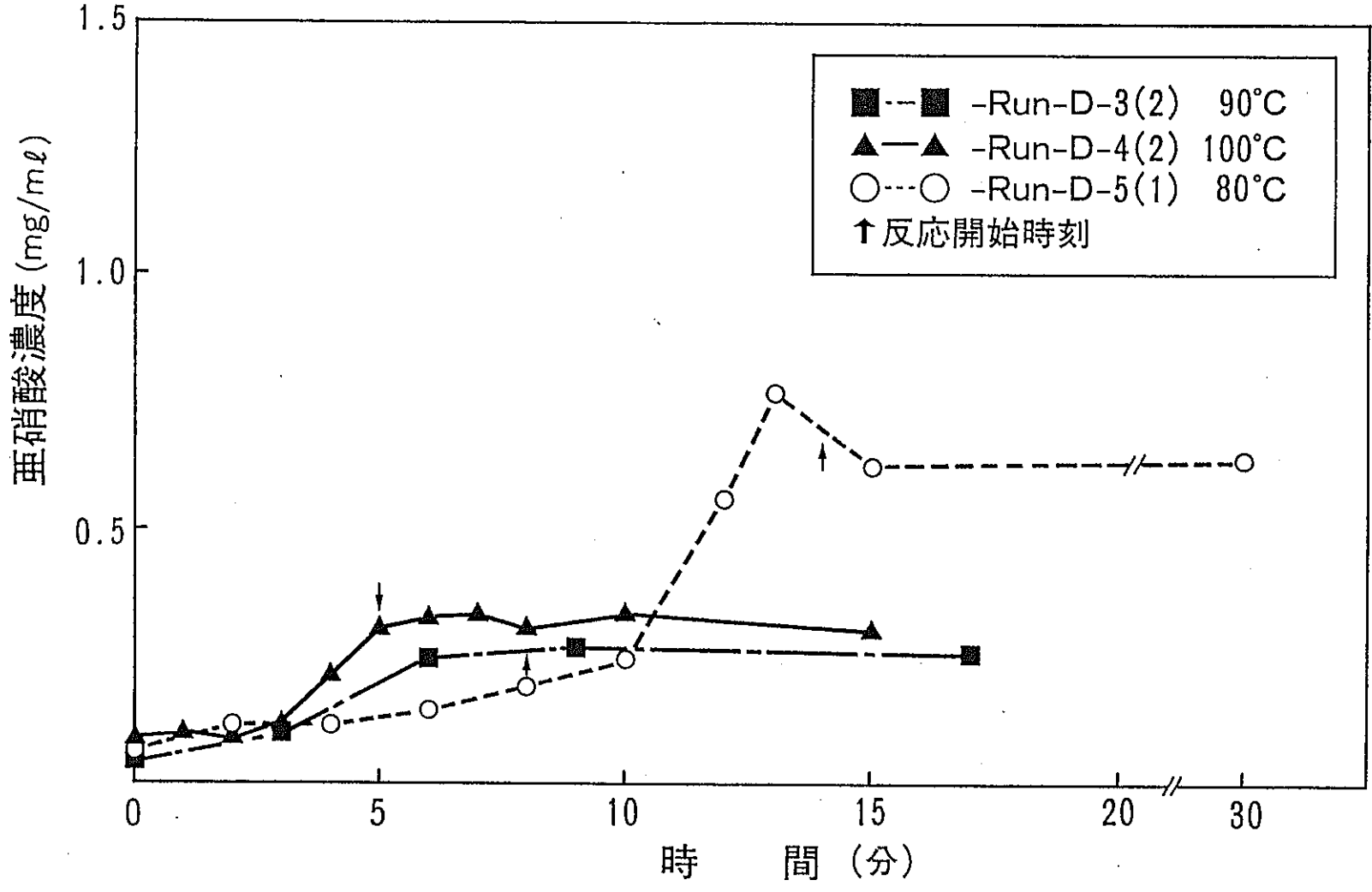


図6.2.10 亜硝酸濃度経時変化 (模擬HAW液, 反応開始剤なし)

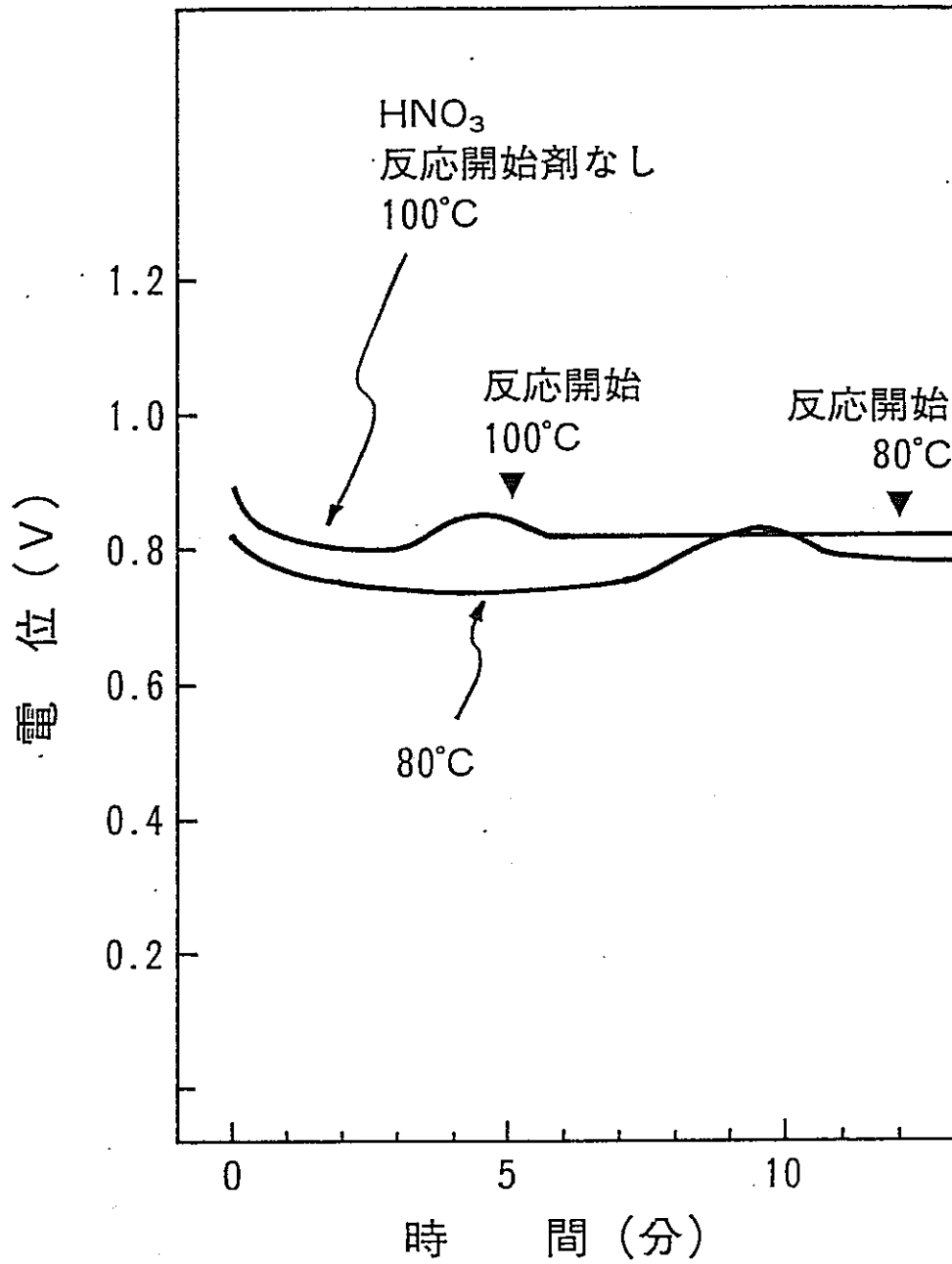


図6.3.1 温度による電位変化
(HNO₃, 反応開始剤なし)

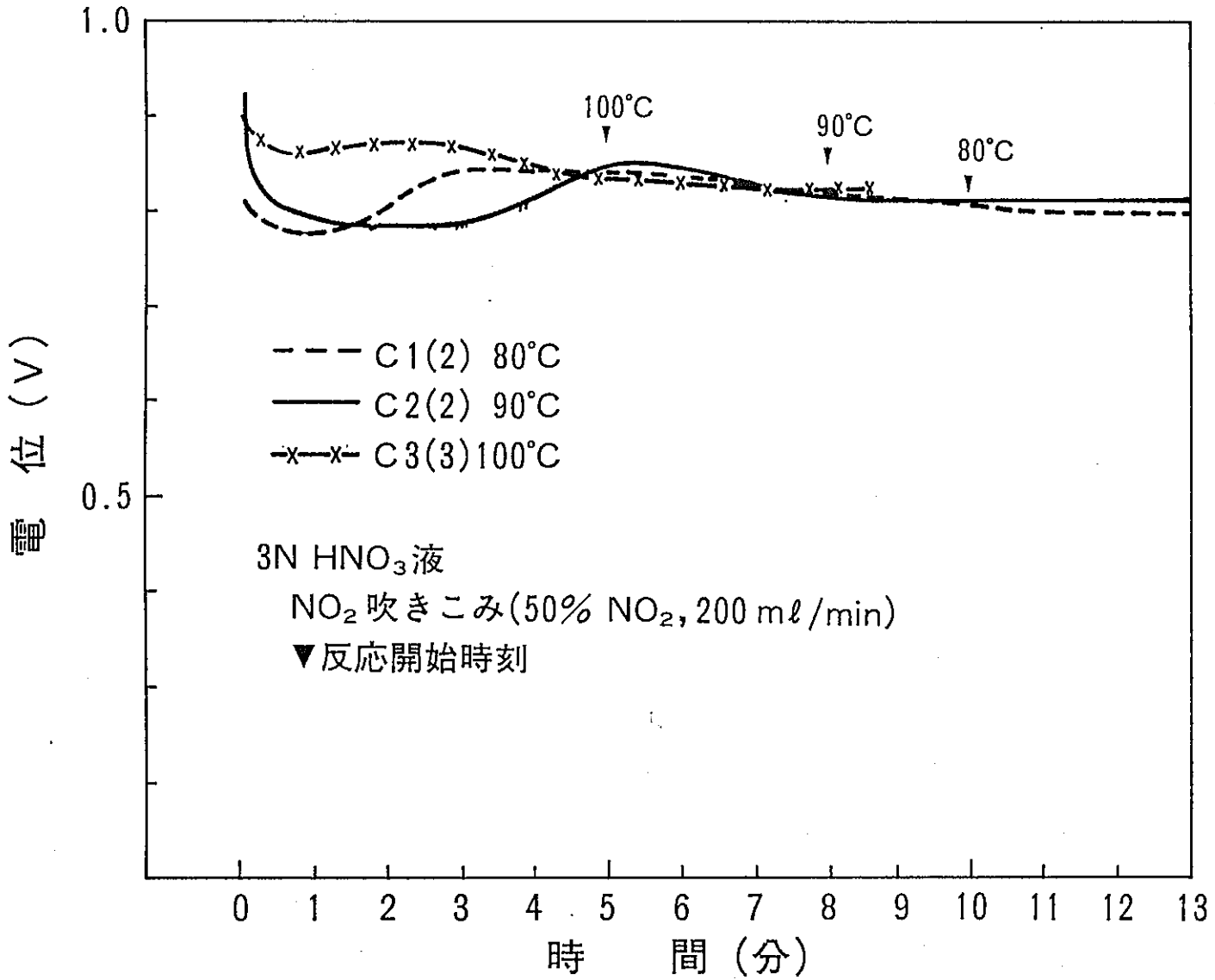


図6.3.2 温度による電位変化 (HNO₃, NO₂ 吹きこみ)

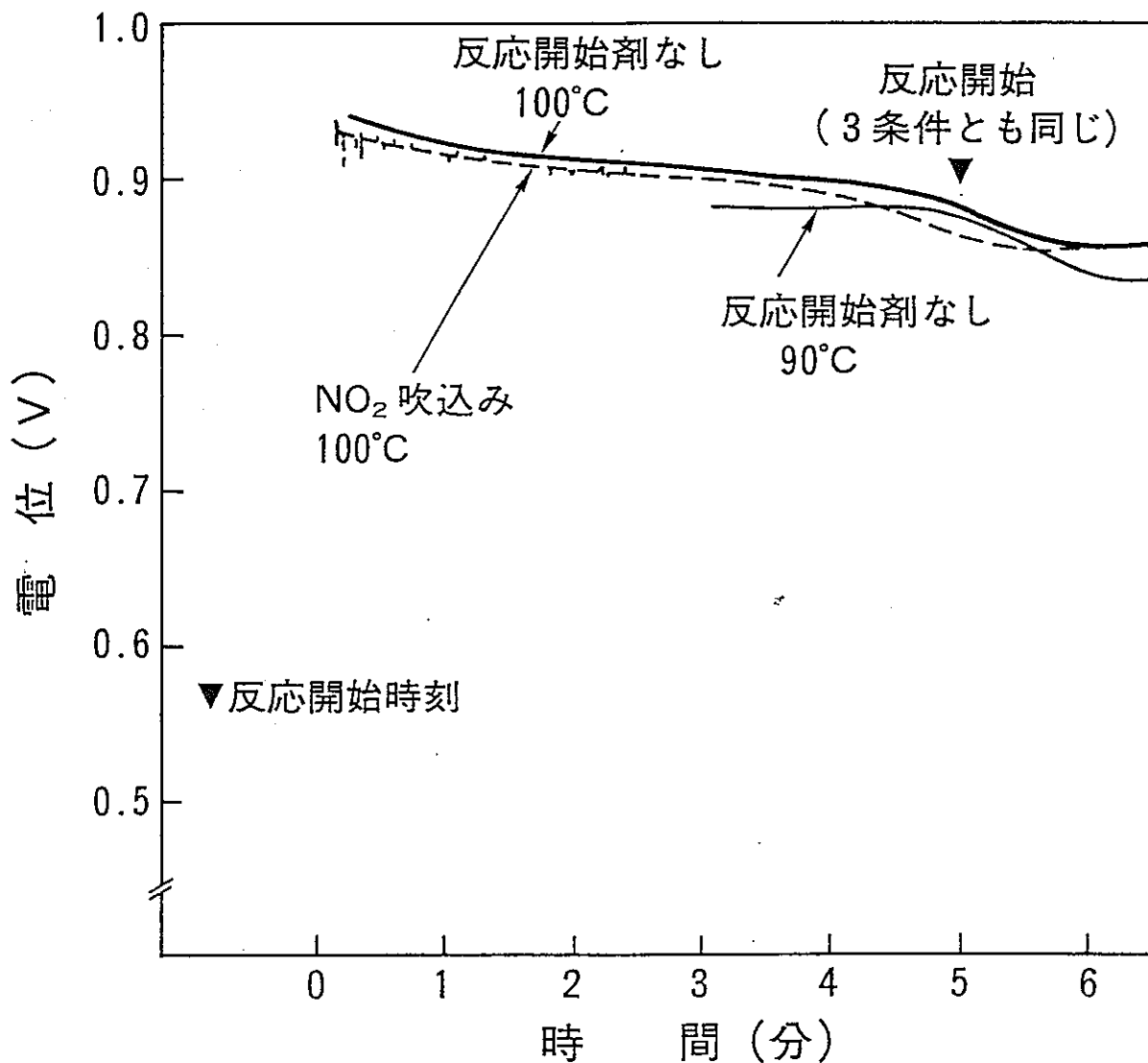


図6.3.3 模擬HAW 液中の電位変化

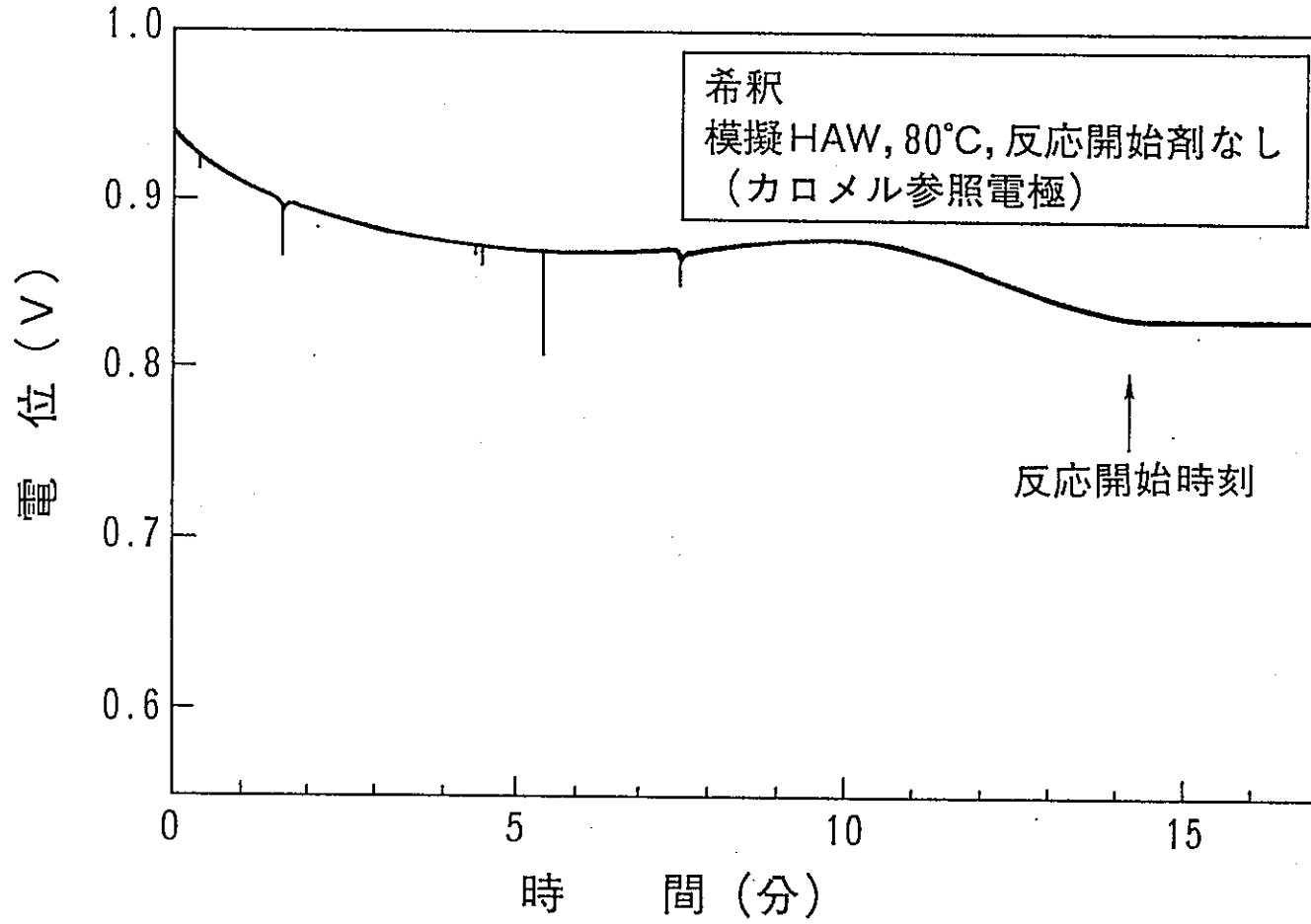


図6.3.4 希釈模擬HAW 液中の電位変化 (1)

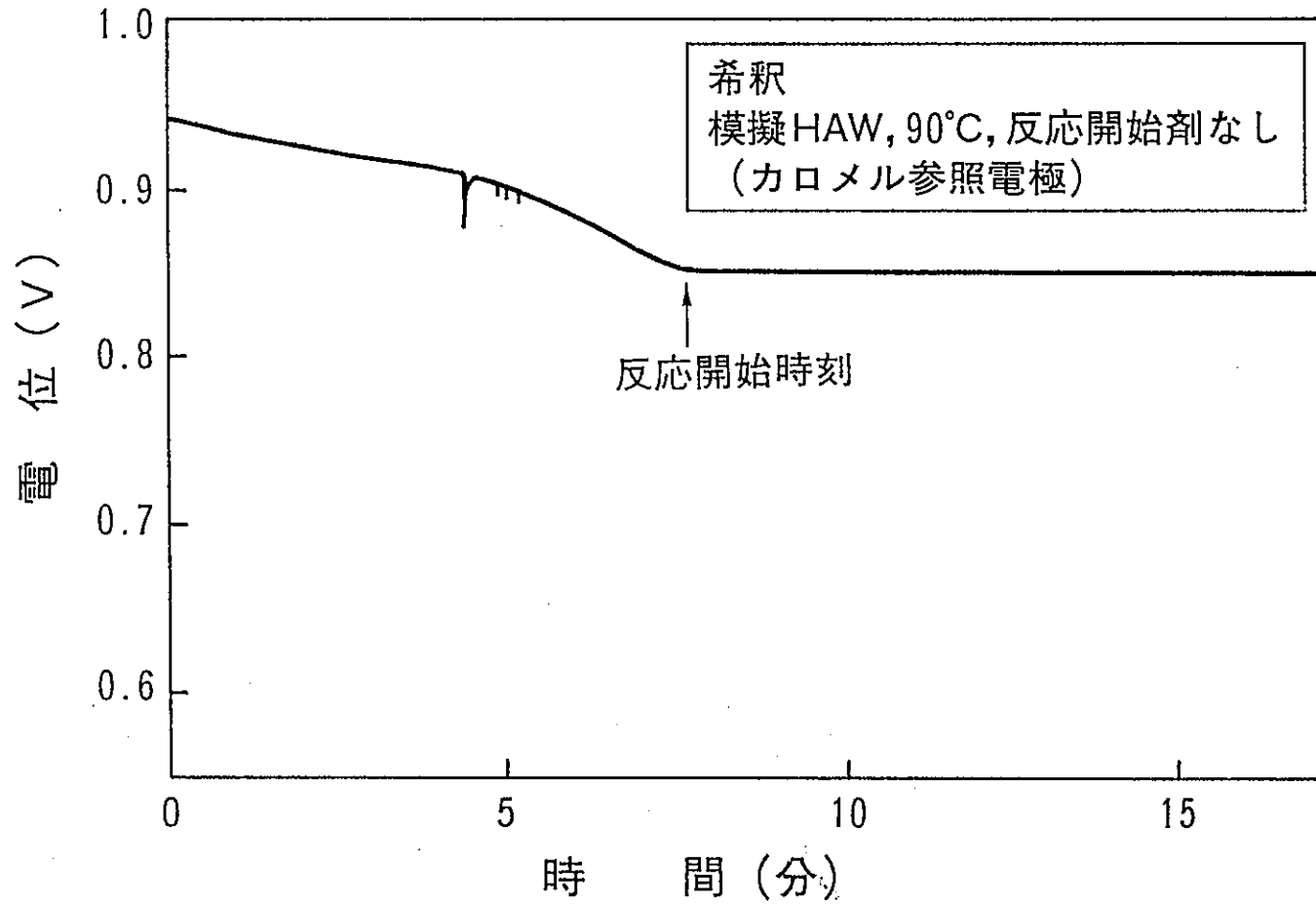


図6.3.4 希釈模擬HAW 液中の電位変化 (2)

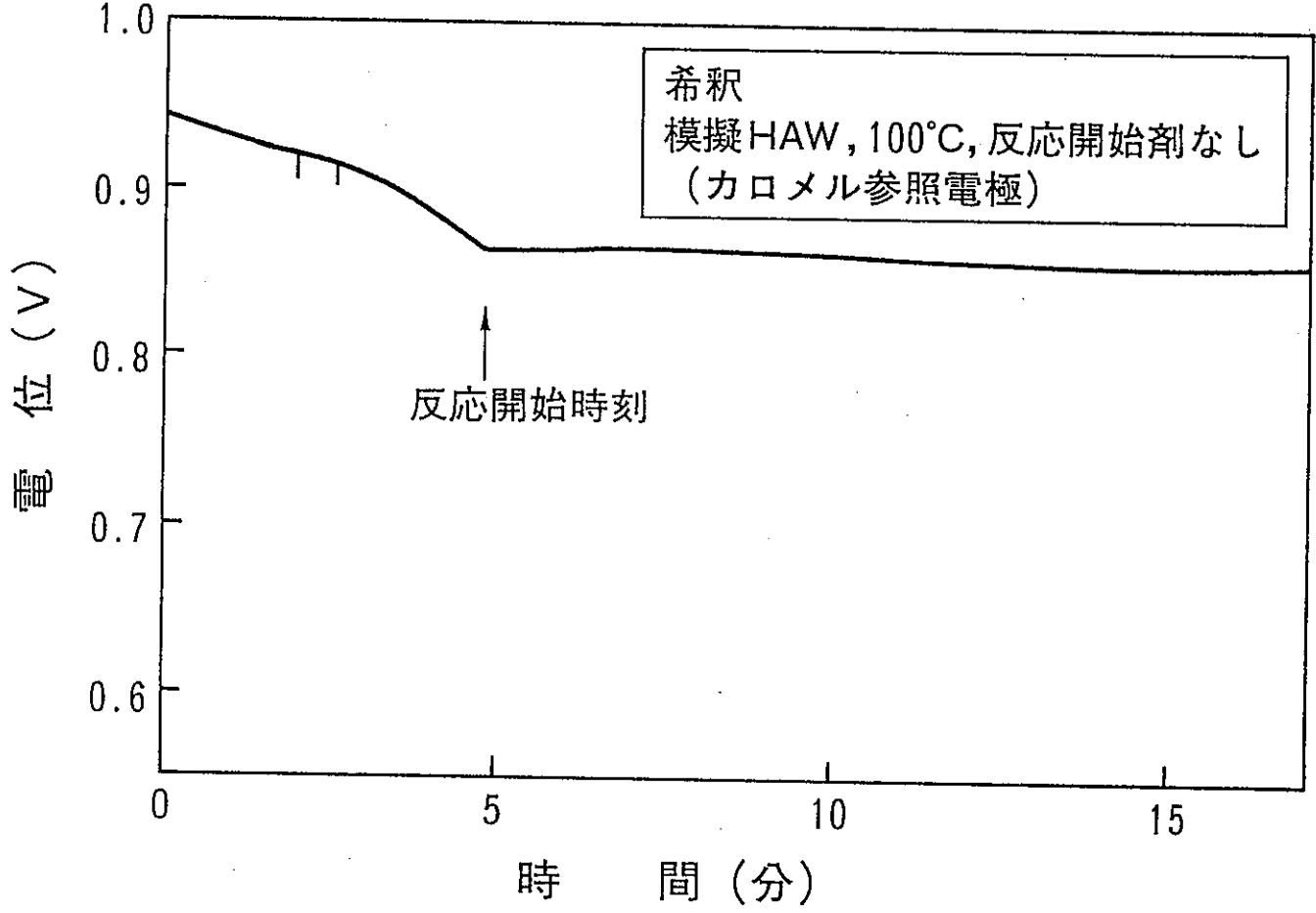


図6.3.4 希釈模擬HAW 液中の電位変化 (3)

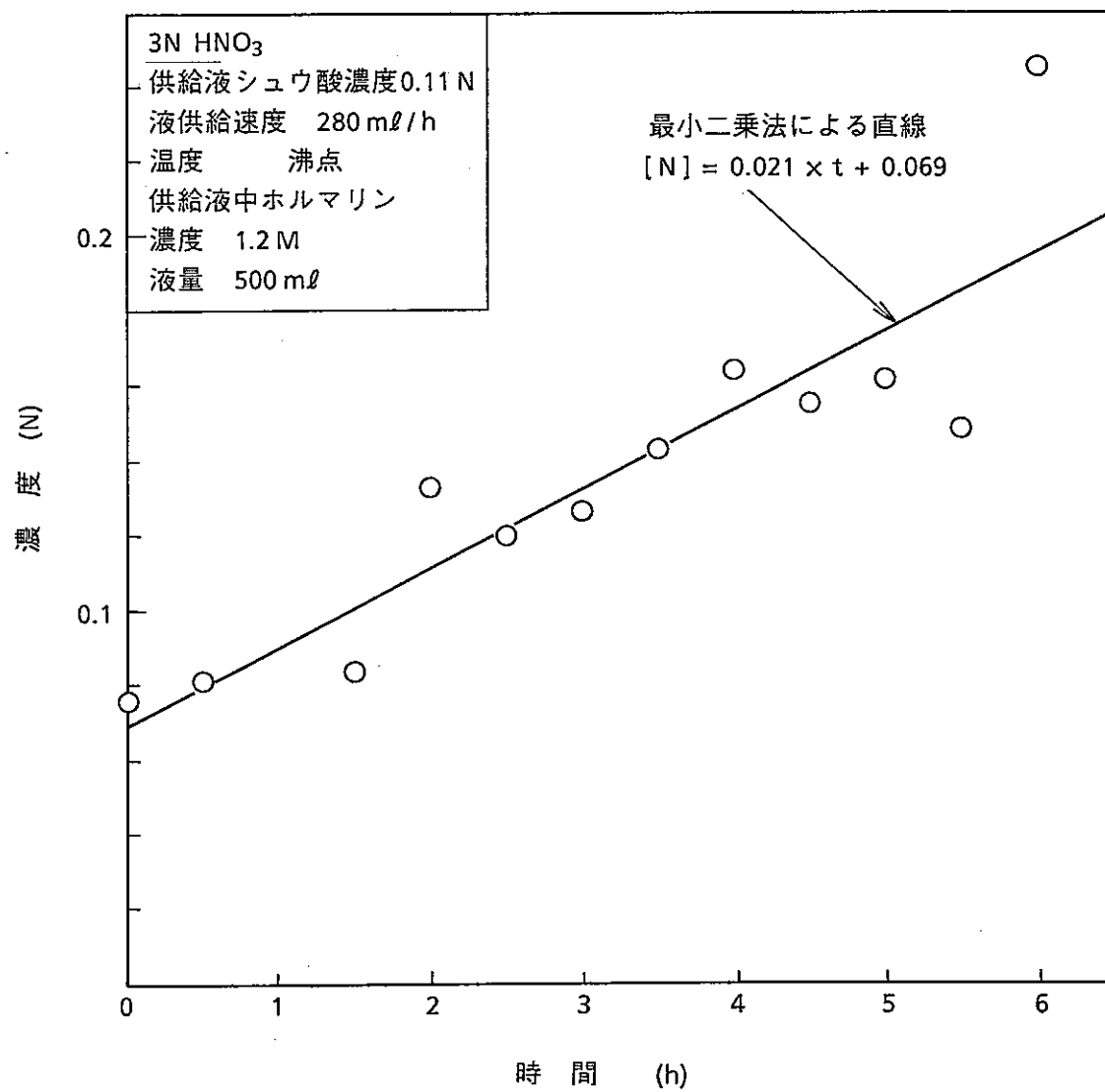


図6.4.1 連続濃縮分解時間とシュウ酸濃度

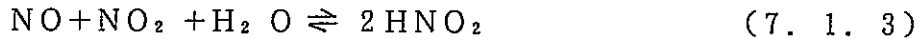
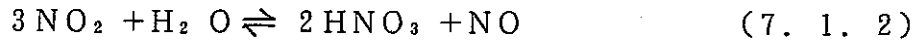
7. 検討

7. 1 亜硝酸濃度経時変化^{(2) (3)}

NO₂ が水と反応して亜硝酸を生成する反応は、次の式が与えられている。



ただし、高温では、次の反応も考えられる。



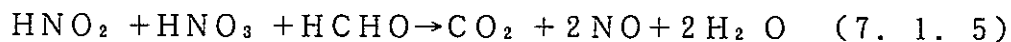
いずれにせよ、NO₂ 2モルから亜硝酸1モルが生成することになる。200ml/mのガス流量で3分間供給した場合の亜硝酸濃度が約0.25-0.3mg/mlであることから効率は、44%-54%となる。(ガス流量を増やせば効率はもっと悪くなる。)ガスノズルの形状や温度を変えるとこの効率も変わると考えられるが、今回の試験では特に調査は行っていない。

また、この亜硝酸濃度の上昇曲線はホルマリンが存在するとやや遅くなる。そしてNO₂ガスの供給を停止しても濃度は増加し続ける。また、希釈HAW液と硝酸液の場合、温度が80℃の時に最終的な亜硝酸濃度は最も大きい。それは、亜硝酸濃度は反応が始まるまで上昇し続け、反応が始まった段階で上昇が停止するからであり、反応開始が最も遅い80℃の時に濃度も高くなるのである。あるいは、亜硝酸の分解反応が高温になるほど速くなるため、濃度上昇が抑えられることも考えられる。これらはホルマリンと硝酸の反応に密接に関係している。すなわち、ホルマリンによる硝酸の分解反応は、

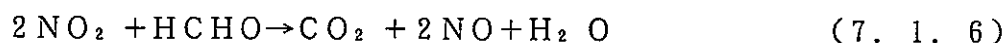
NO₂ガスを吹き込むことにより、次のような平衡が成立する。



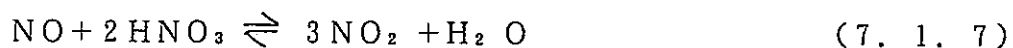
ホルマリンとの反応は、



(7. 1. 4) + (7. 1. 5) から



また、生成したNOは次のような平衡をとる。

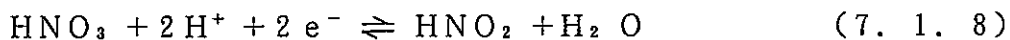


こうして生成したNO₂が再び(7. 1. 4)式により消費される。

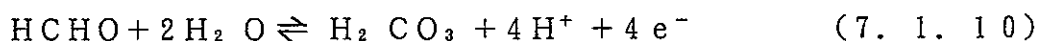
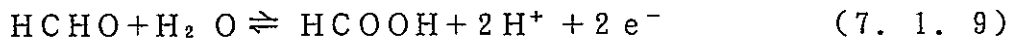
つまり、ホルマリンが存在すると、液の電位が低くなること（後述）およびわずかではあるが（7. 1. 5）式により亜硝酸が消費されることから、初期の濃度上昇はおさえられる。しかし発生したNOが（7. 1. 7）式と（7. 1. 4）式により亜硝酸を生成するため、NO₂の供給を停止しても濃度は上昇し続ける。そして反応が開始すると生成する亜硝酸はすぐに（7. 1. 5）式により消費されるため濃度上昇は停止する。これは亜硝酸が反応開始剤になるわけではなく、反応の1化学種であるという考え方である。

なお、温度が高いほど亜硝酸濃度の上昇速度は速いと考えられるが、3 N硝酸液、N O₂吹き込みの場合（図6. 2. 3）は100℃、80℃、90℃の順となっている。これは温度が高いほど亜硝酸の減少も速く、生成・減少反応の競合の結果こうなるのかもしれない。

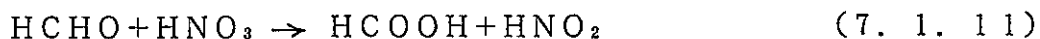
なお、反応開始剤がない場合は、ホルマリンの存在下で、



の反応により亜硝酸が生成し、次いで（7. 1. 5）式に続いていくと考えられる。文献（3）によると、3 N硝酸では酸化還元電位が0. 96 V以下で反応が右に進みやすい。H⁺、e⁻は次の平衡反応から供給されると予想される。



これらは0～0. 1 V以上の酸化還元電位があれば右に進む。（ただし反応速度はまた別の問題である。）なお、亜硝酸の生成は、（7. 1. 8）と（7. 1. 9）とをまとめた次式と考えても良いであろう。



また、模擬HAW液の場合、硝酸に比べて次のような特徴がある。

①模擬HAW液では、液中にすでに亜硝酸が約0. 2 mg/ml前後含まれている。

（図6. 2. 6参照）

②模擬HAW液のほうが亜硝酸濃度上昇が非常に速い。

これはおそらく模擬HAW液中の金属イオンが、亜硝酸の生成に寄与しているためと考えられる。しかしこの濃度が必ずしも反応開始時間と直接関係しているわけではない。

7. 2 反応誘導時間の測定

(1) 硝酸溶液の場合

硝酸溶液の場合、反応開始剤の違いによる誘導時間の差は次のようになる。

	亜硝酸ナトリウム	NO ₂ ガス	開始剤なし
80℃	8分	10分	12分
90℃	6分	8分	8分
100℃	4分	4～5分	5分

即ち、誘導時間は亜硝酸ナトリウム、NO₂ ガス、開始剤なしの順に短い、温度が高くなるにつれてその差は小さくなり、100℃ではあまり差はなくなっている。前者は、誘導時間が長くなるのは亜硝酸濃度が上昇するのに時間がかかることで説明され、後者は、温度が十分高ければ少量の亜硝酸でも反応を開始させるに十分な触媒作用を示すためか、あるいはNO₂ ガスの吸収効率が上昇し、亜硝酸濃度の増加が非常に速くなるためと考えられる。しかし亜硝酸濃度と反応開始時間には必ずしも相関があるわけではないことから、誘導時間は亜硝酸濃度のみに関係するのではなく、(7. 1. 4) 式～(7. 1. 7) 式あるいはその他の素反応の反応速度定数および各化学種の濃度が関係し、その反応誘導時間に付随して亜硝酸濃度が増加するものと考えられる。(7. 1. 5) 式からは、

$$\text{硝酸分解速度} \propto [\text{HNO}_3] [\text{HNO}_2] [\text{HCHO}]$$

と考えられ、分解反応速度は亜硝酸、硝酸、ホルマリンの各濃度の積に比例することになる。しかしこれは誘導時間の差を直接説明するものではない。(なお、文献(1)ではホルマリンの減少速度は、硝酸の3乗に、ホルマリンの1.4乗に比例する、との報告がある。)

もちろん時間とともに亜硝酸、ホルマリンの濃度は上昇していき、ホルマリン-硝酸分解反応速度も速くなっていくので、単に発生するCO₂ ガスが検出可能になるまでの時間が誘導時間であるという考え方もあるが、それぞれの濃度変化と反応の始まり方から見てそれだけの理由ではなさそうである。つまり、CO₂ が検出された時間におけるホルマリンと亜硝酸の濃度の積を1とし、各時間における積の比率を見ると(硝酸濃度は一定と見なせる)、1分前で0.4～0.8、2分前で0.2～0.7となっており(別添3参

照)、それまでに十分検出されてもよいはずであるが、実際はいきなりCO₂が20%程度の濃度に測定され始める。また液の変化を見ても、液中に少しずつ泡が容器内壁に付着したあとすぐに発泡し始めるのが観察されており、ゆっくり始まるというわけではない。ただし今回の試験では、CO₂分析の間隔がやや大きかったためはっきりとは判らないだけで、より精密に分析すれば指数的にCO₂濃度が上昇するのが観測されるのかもしれない。誘導期間に何が起きているかの詳細については今後の検討課題である。

(2) 模擬HAW液の場合

模擬HAW液の場合の誘導時間を次に示す。

	NO ₂ ガス		開始剤なし
	模擬HAW	模擬HAW	希釈模擬HAW
80℃	---	---	14分
90℃	9分	5分*	7.5分
100℃	5分	5分	5分

*ホルマリンの供給速度が他の2.3倍の条件

すなわち、模擬HAW液の場合は、100℃では誘導時間がすべて5分となる。90℃ではNO₂ガスを反応開始剤とした時と反応開始剤を使わない時でかなり差が出たが、模擬HAW液90℃、反応開始剤なしの場合、ホルマリン供給量が他と比べて約2.3倍と多かったため、誘導時間も短いようである。これはNO₂ガスの効果より、ホルマリン供給量(あるいは濃度)による効果のほうが大きいことを示す。これは(7.1.5)式から分解反応速度は亜硝酸、硝酸、ホルマリンの各濃度の積に比例すると予想されることから考えられる結果である。

以上の結果から見ると、反応開始剤の有無は誘導時間に若干の差はあるものの、実際上は反応を開始させるためにはほとんど影響ないといえる。

7. 3 液の電位変化

硝酸溶液、模擬HAW液とも加熱時は0.9V以上と高い電位を示す。この液にホルマリンやNO₂ガスを加えると電位は低下する。その低下のカーブは両者で異なっている。硝酸溶液ではホルマリン、NO₂ガスの影響が急激な電位の低下として現れるが、模擬HAW液では電位の変化はゆるやかである。模擬HAW液では酸化性金属イオンによる電位の効果が大きく、ホルマリンのような還元性物質が高次に酸化された金属イオンを還元することにより電位が下がっていくためと考えられる。また、模擬HAW液ではもともと亜硝酸が平衡状態で存在するため、亜硝酸添加による電位変化は少ない。

硝酸溶液では、NO₂ガスの吹き込みの有無にかかわらず、液の電位は一度低下して再び上昇して小さなピークを作り、それから反応が開始している。

模擬HAW液の場合、電位変化はピークを作らないが、少なくとも硝酸溶液でのピーク電位(0.82~0.85V)よりも電位が下がることがないため現れてこないだけかもしれない。なお、希釈HAW液の80℃の場合ではややピークが現れている。

また、希釈HAW液では電位の変化と反応の開始に明確な相関が得られた(反応が始まると電位変化が停止する)。これは、反応が始まることにより供給される量のホルマリンが消費されるようになり、見かけ上ホルマリン濃度が一定となるので電位の変化がなくなるためと考えられる。

7. 4 濃縮操作におけるシュウ酸の挙動

シュウ酸は、模擬HAW液中では3時間でほとんど分解されるというデータもあるが今回はかなりの部分が残留する結果となった。この理由として次の3つが考えられる。

- ①硝酸溶液のほうが模擬HAW液よりも酸化電位がやや低いので、酸化還元反応によるシュウ酸分解速度が小さい。
- ②ホルマリンがシュウ酸の分解を抑制する。
- ③バッチ試験でなく、連続供給の条件だったため、供給量が分解速度以上だった。

①および②の理由は可能性はあるが明確ではない。③は、あとに述べるようにある仮定においては成立する可能性がある。なお、今回のシュウ酸濃度(5g/l)は、RETFでの予想濃度(溶媒洗浄工程で使用されるシュウ酸ヒドラジンがそのままシュウ酸とし

で残るとすると0.6 g/l程度、実際は電気分解されるためもっと低くなると予想される。)に比べてかなり高い。これは分析上の検出限界が0.1 g/l程度であるため、初期濃度をその1桁上としたためである。

シュウ酸の分解速度を次の2とおりに仮定して理論的な濃度変化を計算すると次のようになる。

(1) 分解量がシュウ酸濃度に比例する場合

これは分解速度がシュウ酸濃度に1次比例する場合に相当する。この場合、バッチ式で分解させると濃度は指数的に減少する。図7.4.2は、旭化成に委託した試験の結果(腐食試験のために行った試験)を示したもので、模擬HAW廃液中のシュウ酸のバッチ分解試験の結果であるが、ここでは濃度は指数的に減少しており、分解速度が濃度に比例するという仮定が成立している。この条件でシュウ酸を連続供給・分解させると濃度変化は次の式で表される。(別添1参照)

$$C(t) = \frac{\lambda}{V} \left\{ a - \left(a - \frac{VC_0}{\lambda} \right) \exp(-t/\lambda) \right\}$$

$$\begin{array}{ll} C(t): \text{時間 } t \text{ での濃度 (mol/l)} & C_0 : \text{初期濃度 (mol/l)} \\ a : \text{シュウ酸供給速度 (mol/h)} & V : \text{液容量 (l)} \\ \lambda : \text{分解係数 (h)} & \end{array}$$

図7.4.2から、 $\lambda = 0.5$ となるので、この値を用いると理論的な濃度変化は図7.4.1に示した点線のようにになる。ただし、試験結果と一致していないのは、図7.4.2の試験条件と今回の試験条件では、模擬HAWと硝酸という液組成の差があり、 λ の値が異なるためか、あるいは次の(2)の仮定が成立するためかと考えられる。

(2) 分解速度は濃度によらず一定の場合

これは分解速度がシュウ酸濃度に依存しない場合と考えられる。この条件では、バッチ式で分解させると濃度は直線的に減少する。連続供給・分解条件では次の式で表される。(別添2参照)

$$C(t) = \frac{a-b}{V} t + C_0$$

$$\begin{array}{ll} C(t): \text{時間 } t \text{ での濃度 (mol/l)} & C_0 : \text{初期濃度 (mol/l)} \\ a : \text{シュウ酸供給速度 (mol/h)} & V : \text{液容量 (l)} \\ b : \text{シュウ酸分解速度 (mol/h)} & \end{array}$$

図6. 4. 1の試験結果を直線近似すると、

$$C = 0.021T + 0.069 \quad (N)$$

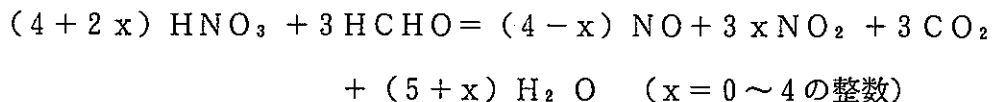
となる。もしも(2)の仮定が成立するとすると、この式から単位時間当たりの分解速度は約0.93 (g/h)となる。今回の試験結果はどちらかというところこの仮定に近い。

なお、試験開始直後にすでにシュウ酸濃度が減少していたのは、液を加熱し、沸点に達してから試験開始(ホルマリン・シュウ酸を含んだ3規定硝酸を供給開始する)としたため、この加熱段階で一部のシュウ酸が分解されたものと考えられる。ちなみに加熱開始から試験開始までは約1時間10~20分かかっており、沸点近くになってからは約10~20分ほど経過しているが、この間に約1.6g分解されており、これは先の0.93 g/hという分解速度から見るとかなり大きい。この時点では液中にホルマリンが含まれていないため、分解速度はより速い可能性がある。

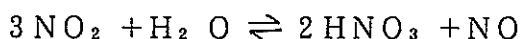
また、この分解速度が成立すれば、1.8 g/h・1の分解速度となり、RETF条件下では供給速度が小さいことから100%分解されることになる。

7. 5 ホルマリンによる硝酸の分解反応式

ホルマリンによる硝酸の反応式はいくつか報告されているが、いずれも次の一般式で表される。



もちろん実際の反応では、xが0から4までの反応がいろいろな割合で起こっていると考えられるが、今回の6時間の連続濃縮試験結果では、硝酸は合計で5.50モル消費され、同時にホルマリンは約1.69モル消費されている。従って全体として見ると、今回の試験ではx=2.9との結果となっている。Healy⁽¹⁾も述べているように、Xの値がいろいろと変化するのは、結局(7.1.2)式すなわち、



の平衡がどの程度どちらに寄っているかによる。酸度が強いと平衡が左に移動し、NO₂の発生量が多くなる。

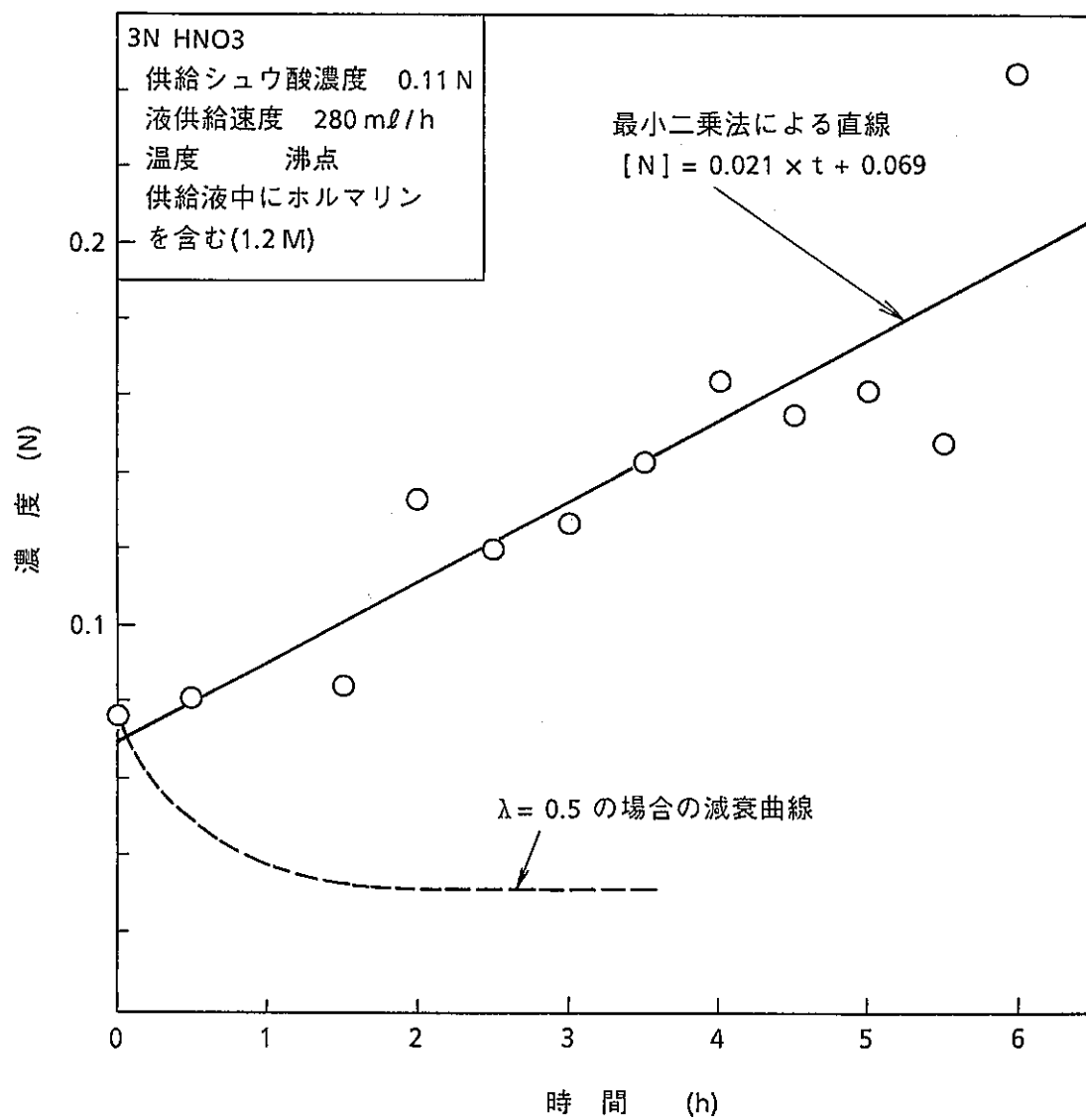


図7.4.1 連続濃縮分解時間とシュウ酸濃度

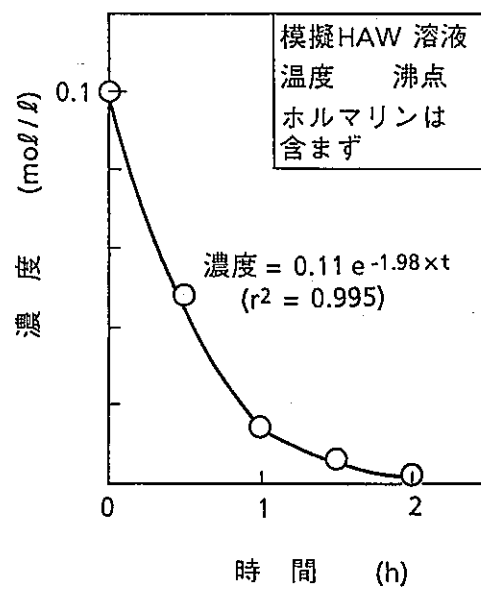


図7.4.2 バッチ分解での濃度変化
 (旭化成への委託研究より)

8. まとめ

今回の試験で判明した点は次の通りである。

- ①NO₂ ガス（窒素との50%混合ガス）の80℃、硝酸液中への吸収効率は、200ml/minのガス供給速度の場合、約44-54%であった。
- ②反応誘導時間は、反応開始剤として亜硝酸ナトリウムを用いた場合、NO₂ ガスを用いた場合、何も用いない場合の順に速い。しかし温度が100℃ではいずれも4~5分とほとんど差はなくなる。
- ③硝酸液中の電位変化は、一度電位が下がり、次にやや上がって小さなピークを作ったあと反応開始となる。
- ④模擬HAW液中の電位は、ゆっくり下がって行く傾向があるが、希釈模擬HAW液では反応開始とともに電位変化が停止する。模擬HAW液では液中の金属イオン濃度が高いので、反応が始まってからもホルマリンあるいは亜硝酸と金属イオンの反応が進行し、液の電位がある値まで低下する。その値は90℃でおよそ0.94~0.95V、100℃でおよそ0.96V程度である。これは希釈模擬HAW液で反応が始まった時点で一定となる電位とほぼ等しい。
- ⑤3N硝酸溶液中のシュウ酸は、濃度によらず一定の割合で分解される傾向がある。そしてその分解速度は、シュウ酸の供給速度が2.8g/h・ℓの場合約1.8g/h・ℓである。
- ⑥もしも⑤の仮定が成立するとすれば、RETFでのHAW液中のシュウ酸濃度はおよそ0.6g/ℓ以下であるから、液の滞留時間を考慮しても十分分解される量である。しかし液の組成が全く異なること、シュウ酸濃度もかなり異なることから、追試験が必要である。

9. 今後の検討課題

- (1) 今後は、酸濃度、ホルマリン濃度、初期亜硝酸濃度を変えた条件で反応誘導時間を測定したり、あるいはさらに誘導期間中の液中の反応中間核種を何らかの方法で検出することを考え、誘導時間が本質的に何に依存するかを検討する必要がある。
- (2) シュウ酸分解については、シュウ酸濃度の低い希釈模擬HAW液で同様の試験を行ったり、ホルマリンの有無によるシュウ酸分解速度の比較を行う必要がある。これらはバッチ試験で行えば良く、特に連続条件で行う必要はないと考えられる。
- (3) 酸濃度やシュウ酸濃度あるいは亜硝酸濃度によるシュウ酸の分解速度の変化を調べることも、シュウ酸分解反応のメカニズムを推定するデータとなる。
- (4) 亜硝酸濃度については、温度により生成・分解の両方の効果があるようで、必ずしも一定の傾向があるわけではない。たとえば、図6. 2. 3では、亜硝酸濃度の上昇速度が速い順に、 100°C 、 80°C 、 90°C となっている。すくなくとも温度による分解速度を確認しておく、亜硝酸の生成速度が推定でき、反応メカニズムの推定にも役立つと考えられる。
- (5) 硝酸溶液では、 NO_2 ガスの吹き込みの有無にかかわらず、液の電位が一度低下して再び上昇して小さなピークをつくっている。最初の電位低下はホルマリンによるものと考えられるが、次の小さなピークは何によるものか不明である。反応メカニズムに関係していると考えられるこのピークの原因も確認すべきであろう。
- (6) 今回の試験では、 500ml というビーカースケールで攪拌も充分なされているという条件の良い場合の結果である。従ってこの結果をすぐに実規模条件に適用できるわけではない。特に実規模条件では攪拌は熱対流のみである場合が多く、その条件ではホルマリンが蓄積し、急激な反応が起こりやすい。何らかの実規模試験を行い、確認する必要がある。

参考文献

- (1) T. V. Healy; J. Appl. Chem., 8, 1958
- (2) 「NO_xの化学」, 長 哲郎ほか、共立化学ライブラリ15
- (3) Atlas of Electrochemical Equilibria ; Marcel Pourbaix, Pergamon Press,
(1966)
- (4) T.V.Healy, B.L.Davies; AERE C/R 1739 (1956)
- (5) R.Hall, B.D.Patton, P.A.Haas; CONF-860317--6 (1986)

(別添 1)

シュウ酸分解での濃度変化について (その1)

前提: シュウ酸の分解速度は、 $C=C_0e^{-t}$ で表される濃度減衰曲線を描くものとする。
(バッチ式の場合)

初期シュウ酸濃度を C_0 (mol/h)

供給シュウ酸量を a (mol/l)

体積は V (ℓ) で一定とする。

ある時間 t でのシュウ酸濃度を $C(t)$, $t + dt$ での濃度を $C(t) + dc$ とする。

微小時間 dt の間に分解されるシュウ酸 Δm は、時間 t での濃度が指数減少すると見てよいので

$$\Delta m = V \cdot C(t) \left\{ e^{-\frac{t}{\lambda}} - e^{-\frac{t+dt}{\lambda}} \right\}$$

ここで

$$e^{-\frac{t+dt}{\lambda}} \doteq e^{-\frac{t}{\lambda}} \left\{ 1 + \frac{dt}{\lambda} \right\} \quad \text{であるから } (\therefore dt \rightarrow 0)$$

$$\Delta m \doteq -V \cdot C(t) \cdot \frac{dt}{\lambda}$$

従って物質収支から、

$$V \cdot C(t) + a \cdot dt - V \cdot C(t) \cdot \frac{dt}{\lambda} = V \cdot \left\{ C(t) + dc \right\}$$

$$\therefore \frac{1}{V} dt = \frac{1}{a - \frac{V}{\lambda} C(t)} dc$$

これを積分し、 $t=0$ で $C(t) = C_0$ の初期条件を代入すると

$$C(t) = \frac{V}{\lambda} \left\{ a - \left(a - \frac{V \cdot C_0}{\lambda} \right) e^{-\frac{t}{\lambda}} \right\}$$

となる。

(別添 2)

シュウ酸分解での濃度変化について (その2)

前提: シュウ酸の分解速度は、シュウ酸の濃度によらず一定とする。

分解シュウ酸速度を b (mol/h)
供給 " を a (mol/h)
体積は V (ℓ) で一定とする。

時間 t あたりの増加シュウ酸濃度は $\frac{a-b}{V} \cdot t$ であるので、

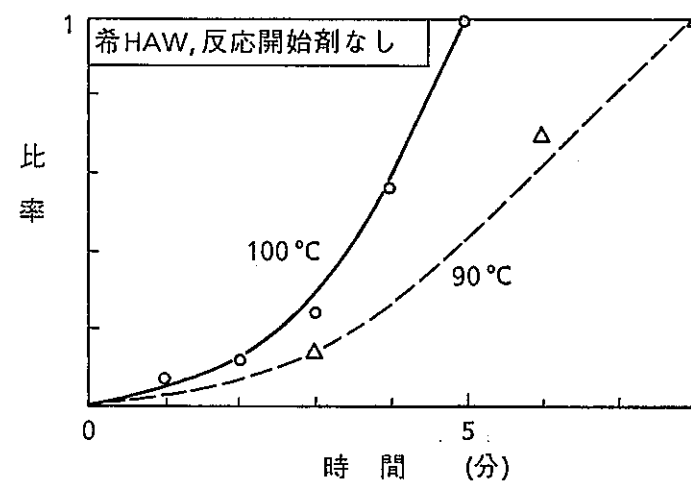
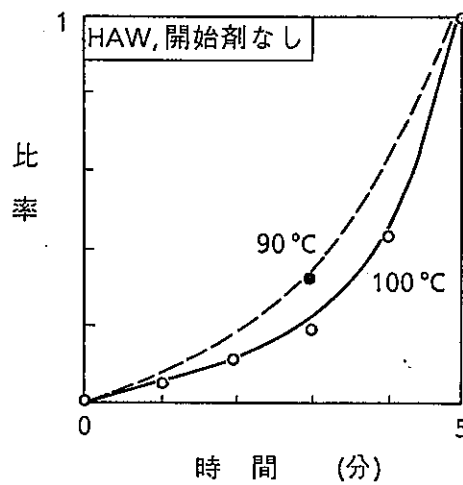
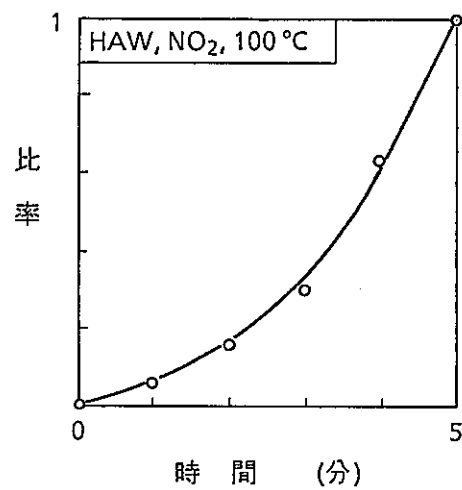
初期濃度を C_0 とすると、

$$C(t) = \frac{a-b}{V} \cdot t + C_0$$

となる。

(別添 3)

[亜硝酸濃度] × [ホルマリン濃度] の値の比率変化

(CO₂ が検出された時間を1とした。ホルマリンはその時点まで消費されていないと仮定した。硝酸濃度は一定とみなせる。)

(注) 反応速度 \propto [HNO₂] [HCHO] である場合、(硝酸濃度一定として)
 反応量はグラフ中の曲線より下の部分の面積に相当する。
 すなわち1分前でだいたい半分程度の反応量とみなせる。