

ウラン製錬における溶媒抽出への
パルスカラム適用のための基礎試験
報 告 書

昭和59年 3 月

住友金属鉱山株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに配布するものです。ついては供覧、複製、転載、引用等を絶対に行わないよう厳重に管理して下さい。なお、開示制限が解除になった場合はその旨通知しますが、それ以前に関連業務が終了した場合は、直ちに返却して下さい。

ウラン製錬における溶媒抽出への パルスカラム適用のための基礎試験



要 旨

動力炉核燃料開発事業団殿人形峠事業所製錬転換パイロットプラントの溶媒抽出精製工程（①抽出，②洗浄，③逆抽出）にパルスカラムを適用する場合の基礎的検討の初年度として，本年度は①の抽出に係わるパルスカラム試験を行なった。

先ず，基礎データ調査として， 0.6 mol/l TNOA (Org) / 硫酸ウラニル (Aq) 系のウラン，全硫酸根それぞれについての分配平衡データを得た。次に，有効抽出部 2 m，内径 5 cm の小型ガラスパルスカラムを用いて，TNOA (Org) / 4N 硫酸 (Aq) 系で流動特性試験を行ない，運転領域図を作成した。この運転領域図を参考にして，TNOA (Org) / 硫酸ウラニル (Aq) 系，抽出パルスカラム試験を行ない，ウラン濃度，硫酸根濃度，流量比，パルス条件をパラメータにして，適当な条件下で H. T. U. 値 (Height of Transfer Unit) を求めた。さらに，以上の結果得られた知見をもとにして，抽出パルスカラムの運転を行なう際のパルス条件並びに，抽出パルスカラムの必要径及び塔高を求めた。これをもとに抽出パルスカラム製作に係わる概算費用を見積った。又，今年度の試験の結果判明した問題点並びに今後の検討課題について述べた。

目 次

1. 緒 言	1
2. 試 験	2
2.1 基礎データ調査	2
2.1.1 試験方法	2
(1) 原液及び有機溶媒の調整	2
(2) 分配平衡試験及び相分離時間の測定	3
(3) 分 析	3
(4) 比重・粘性の測定	5
2.1.2 試験条件	5
2.1.3 試験結果及び考察	5
(1) 分配平衡試験	10
(2) 物性測定試験	15
2.2 流動特性試験	22
2.2.1 試験装置	23
2.2.2 試験方法	23
(1) 試 験 液	23
(2) 試験手順	23
2.2.3 試験条件	26
2.2.4 試験結果及び考察	27
(1) カラム内流動・分散状況	27
(2) フラッディング特性	27
2.3 抽出特性試験	33
2.3.1 試験装置	33
2.3.2 試験方法	33
(1) 試 験 液	33
(2) 試験手順	33
2.3.3 試験条件	33
2.3.4 試験結果及び考察	34
(1) 抽出試験	34
(2) 流動特性に及ぼす粘度・比重の影響	46

2.4	ま と め	69
3.	検 討	70
3.1	適正パルス条件	70
3.2	単位断面積あたりのウラン処理量及び抽出 パルスカラムの直径	70
3.3	抽出パルスカラムの高さ	72
3.4	抽出塔の材質選定と概略設備費	73
3.5	問題点の抽出と今後の検討課題	76
4.	謝 辞	79
付	録	81
A	HTU値の計算方法	81
B	抽出器としてのパルスカラムとミキサセトラとの比較	83

表 名 称 目 次

2. 試 験	2
2.1 基礎データ調査	2
表 2.1.1 分析方法	3
表 2.1.2 試験結果 (水相全硫酸根濃度 36.2 ~ 39.1 g/l)	7
表 2.1.3 " (" 43.7 ~ 48.3 g/l)	7
表 2.1.4 " (" 61.1 ~ 64.6 g/l)	8
表 2.1.5 " (" 70.1 ~ 73.4 g/l)	8
表 2.1.6 " (" 97.4 ~ 103.7 g/l)	9
表 2.1.7 " (" 129.1 ~ 135.5 g/l)	9
2.2 流動特性試験	22
表 2.2.1 試験装置	23
表 2.2.2 試 験 液	23
表 2.2.3 流動特性試験条件	26
2.3 抽出特性試験	33
表 2.3.1 抽出特性試験条件	35
表 2.3.2 抽出特性試験結果 (Ex-1, Ex-2)	36
表 2.3.3 " (Ex-3)	37
表 2.3.4 " (Ex-4)	39
表 2.3.5 平衡計算	41
表 2.3.6 抽出特性試験結果 (Ex-5, Ex-6)	42
表 2.3.7 平衡計算	44
表 2.3.8 抽出特性試験結果 (Ex-7, Ex-8, Ex-9)	45
表 2.3.9 TBP (Org) / 硝酸ウラニル (Aq) 系 抽出特性試験結果	47
表 2.3.10 カラム上・下部の物性値	48
3. 検 討	70
3.3 抽出パルスカラムの高さ	72
表 3.3.1 計算条件	72
表 3.3.2 NTU 値, 各濃度範囲の塔高	73
3.4 抽出塔の材質選定と概略設備費	73

表 3.4.1	パルスカラム製作費，概算見積り	76
付 録		81
表 1	パルスカラムとミキサセトラとの比較	84

図 名 称 目 次

2. 試 験	2
2.1 基礎データ調査	2
図 2.1.1 分配平衡試験フロー	4
図 2.1.2 試験条件	6
図 2.1.3 平衡曲線 (isotherm 図)	11
図 2.1.4 平衡後水相ウラン濃度と分配係数との関係	12
図 2.1.5 平衡後水相全硫酸根濃度の関数 A	13
図 2.1.6 有機相ウラン濃度 (y_u) と有機相硫酸根濃度 (y^*) との関係	14
図 2.1.7 相分離時間	17
図 2.1.8 水相比重	18
図 2.1.9 水相粘性	19
図 2.1.10 有機相比重	20
図 2.1.11 有機相粘性	21
2.2 流動特性試験	22
図 2.2.1 パルスカラム運転領域図	22
図 2.2.2 ガラス製小型パルスカラム	24
図 2.2.3 全流量と分散相ホールドアップ率との関係	31
図 2.2.4 運転領域図	32
2.3 抽出特性試験	33
図 2.3.1 操業条件 (動燃人形峠事業所)	40
図 2.3.2 各平衡段の平衡濃度	41
図 2.3.3 //	44
図 2.3.4 分散相液滴の挙動 (TBP (Org) / 硝酸ウラニル (Aq) 系)	46
3. 検 討	70
3.2 単位断面積あたりのウラン処理量及び抽出パルスカラムの直径	70
図 3.2.1 処理能力	71
3.3 抽出パルスカラムの高さ	72
図 3.3.1 平衡計算結果	72
3.4 抽出塔の材質選定と概略設備費	73
図 3.4.1 材質と施工方法	75

付 録

図 1 微分接触装置の物質移動	81
図 2 抽出段の物質収支	82
図 3 抽出操作線	83

写 真 目 次

写真 1	流動特性試験時のカラム内分散状況 (カラム上部)	28
2	同 (カラム中部)	28
3	同 (カラム下部)	29
4	フラッディング状態 (カラム上部)	30
5	同 (カラム下部)	30
6	抽出時性試験時のカラム内分散状況 (Ex-2) カラム上部	49
7	同 カラム中部	49
8	同 カラム下部	50
9	同 下部セトラ	50
10	抽出特性試験時のカラム内分散状況 (Ex-3) カラム上部	51
11	同 カラム中部	51
12	同 カラム下部	52
13	同 下部セトラ	52
14	抽出特性試験時のカラム内分散状況 (Ex-4) カラム上部	53
15	同 カラム中部	53
16	同 カラム下部	54
17	同 下部セトラ	54
18	抽出特性試験時のカラム内分散状況 (Ex-5) カラム上部	55
19	同 カラム中部	55
20	同 カラム下部	56
21	同 下部セトラ	56
22	抽出特性試験時のカラム内分散状況 (Ex-6) カラム上部	57
23	同 カラム中部	57
24	同 カラム下部	58
25	同 下部セトラ	58
26	抽出特性試験時のカラム内分散状況 (Ex-7) 上部セトラ	59
27	同 カラム上部	59
28	同 カラム中部	60
29	同 カラム下部	60
30	同 下部セトラ	61

写真31	抽出特性試験時のカラム内分散状況 (Ex-8)	カラム上部		62
32	同	カラム中部		62
33	同	カラム下部		63
34	同	下部セトラ		63
35	抽出特性試験時のカラム内分散状況 (Ex-9)	カラム上部		64
36	同	カラム中部		64
37	同	カラム下部		65
38	同	下部セトラ		65
39	TBP (Org)/硝酸ウラニル (Aq) 系抽出試験時の分散相液滴の挙動,			
	下向きパルス (滞留)			66
40	同			
	上向きパルス (上昇)			66
41	同			
	下向きパルス (下降)			67
42	TNOA (Org)/硫酸ウラニル (Aq) 系抽出試験時の分散相液滴の挙動,			
	下向きパルス (Ex-8)			68
43	同			
	上向きパルス (Ex-8)			68

1. 緒 言

動力炉核燃料開発事業団人形峠事業所、製錬転換パイロットプラントの溶媒抽出工程では設計・解析が容易で、実績のあるミキサセトラが主に採用されている。一方、溶媒抽出装置としてのパルスカラムは、ミキサセトラに較べて(1)単位床面積当りの処理能力が大きい(2)液のホールドアップが小さく、接触時間も短い等の長所がある。従って、ウラン製錬における溶媒抽出へのパルスカラム適用のため、製錬転換パイロットプラントフローシートに従って、小型パルスカラムによる基礎試験を実施して、ミキサセトラとの性能比較を行なえるデータを取得する。本報告では、イエローケーキ精製系抽出工程(①抽出、②洗浄及び③逆抽出工程)中の①抽出工程にパルスカラムを適用する場合について基礎試験及び検討を行なう。

今回検討した内容を以下に述べる。

(1) 基礎データ調査

製錬転換パイロットプラント抽出工程での硫酸ウラニル/TNOA系でパルスカラムの適用性を検討する上で必要な下記の基礎データを測定する。

- ① 硫酸ウラニル/TNOA系分配データ
- ② 有機相及び水相の物性(相分離性、比重及び粘性)

(2) 流動特性試験

小型パルスカラム(有効抽出部 2 mL×5 cmφ、ガラス製)を用いて、ウランなしの状態で、流量及びパルス条件(振動数、振巾)をパラメータにして、流動特性を測定し、水相及び有機相の物性に応じたパルスカラムの運転可能領域を求める。又、分散相の分散状態等の観察、写真撮影、運転停止後の分散相ホールドアップ量を測定する。

(3) 抽出特性試験

小型パルスカラムを用いて、(2)で求められた運転領域図を参考にして、流量及びパルス条件を組み合わせる抽出特性を測定し、HTU値を求める。

以上で得られたデータをもとに以下の検討を行なった。

- (1) 適性パルス条件
- (2) 単位断面積あたりの処理量
- (3) 抽出パルスカラムの直径及び高さ
- (4) 問題点の抽出と今後の検討課題

なお、(3)の検討にあたっては下記条件を前程に行なった。

- ① 抽出原液中のウラン濃度 200 g-U/ℓ
- ② 含ウラン溶媒中のウラン濃度 30 g-U/ℓ

- | | |
|---------------|-------------------------|
| ③ 抽出廃液中のウラン濃度 | 10 mg-U/ℓ (目標 1 mg-U/ℓ) |
| ④ ウラン処理量 | 2,000 Kg-U/d |

2. 試 験

2.1 基礎データ調査

製錬転換パイロットプラントで行なわれている硫酸ウラニル/TNOA系の溶媒抽出工程に対し、パルスカラムの適用性を検討する上で必要な下記の基礎データを測定した。

- ① 硫酸ウラニル/TNOA系分配平衡データ
- ② 有機相及び水相の物性（相分離性，比重，粘性）

2.1.1 試験方法

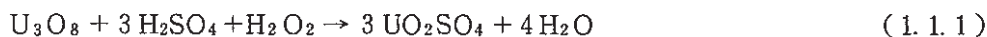
(1) 原液及び有機溶媒の調整

i) 硫酸ウラニル原液の調整

硫酸ウラニル原液は，天然ウラン（濃縮度 0.71%） U_3O_8 粉末を下記の手順で溶解して調整した。

(a) U_3O_8 粉末の溶解

硫酸による U_3O_8 の溶解は次の反応式に従う。



まず始めに所定のウラン量に対して試薬特級の硫酸及び過酸化水素水を当量分秤量した。

次に 3 ℓ ビーカーにてそのうちの少量の U_3O_8 粉末及び硫酸をサンドバス上で加熱し，攪拌溶解しながら，さらに U_3O_8 粉末，硫酸，過酸化水素水を徐々に添加して溶解し，以降の試験に使う母液を作成した。

(b) 硫酸ウラニル原液の調整

(a)で溶解した高ウラン濃度硫酸ウラニル母液に，硫酸及びイオン交換水を加えて所定濃度の水相原液を調整した。

ii) 有機溶媒の調整

有機溶媒は，0.6 mol/ℓ TNOA（トリ-*n*-オクチルアミン，関東化学製，EP grade），28 vol % 2-エチルヘキサノール（関東化学製，試薬一級），希釈剤ケロシン（関東化学製）を使用した。調整は次の方法で行った。

TNOA（分子量 353.68）212.2 g を秤量し，これに 2-エチルヘキサノール 280 ml を加え，さらにケロシンを加え，メスフラスコで 1 ℓ とした。

(2) 分配平衡試験及び相分離時間の測定

試験フローを図 2.1.1 に示す。

有機溶媒は、あらかじめ 4N 硫酸と O/A: 2/1 で 10 分間振とうした。12 時間以上静置分離後両相のウラン濃度及び全硫酸根濃度 ($t\text{-SO}_4$) を測定した。試料はポリビンに採取、保管し、一部の試料を物性測定に供した。

また平衡試験の一部のものについては、振とう後直ちに両相をメスシリンダー (200 mL) に移し、ストップウォッチで相分離時間を測定した。

エマルジョン状態の両相をメスシリンダーに移した時点から、相分離が進行して両相の界面位置が一定になった時点までを相分離時間とした。

(3) 分 析

分析方法一覧を表 2.1.1 に示す。

i) ウラン濃度分析

平衡試験後の試料でウラン濃度が約 1 g/ℓ を超えるものに対しては r-Ray Spectrometry によるウラン濃度分析法を適用し、約 1 g/ℓ 以下の試料に対しては比色法を適用した。

(a) r-Ray Spectrometry 分析法

(ア) 準 備

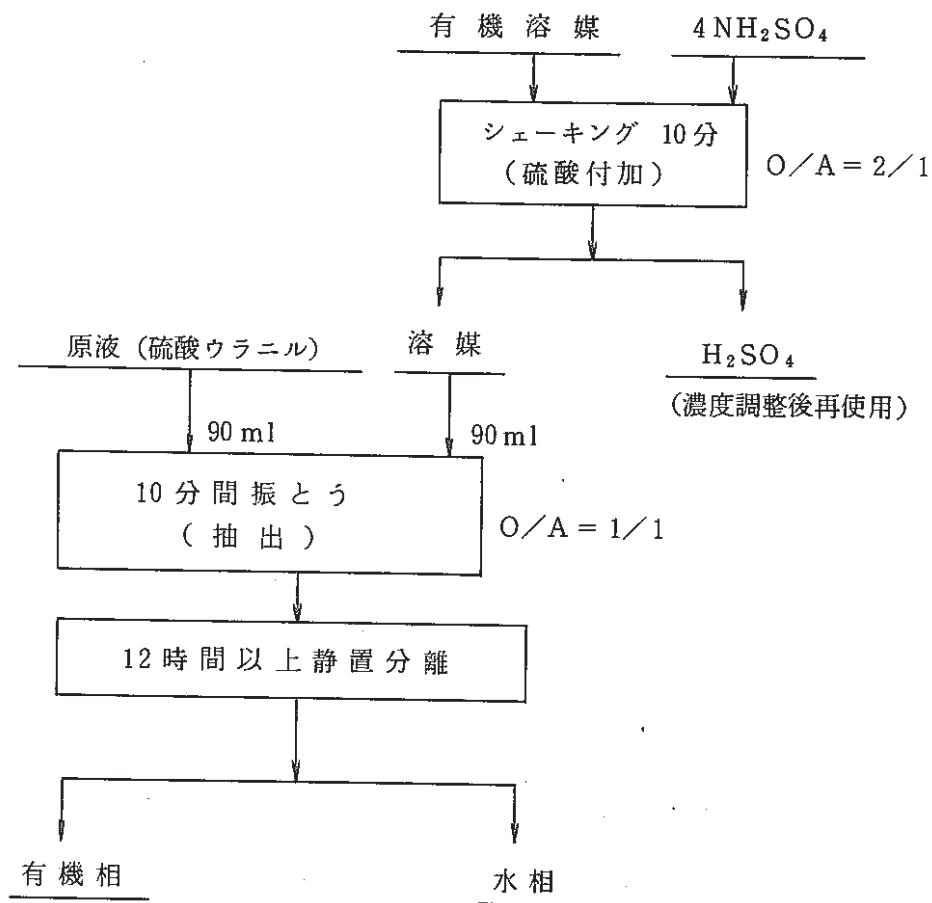
r-Ray Spectrometry によるウラン濃度分析用のサンプルより、水相あるいは有機相を分離して測定セル (ポリエチレン製, 10 mm ϕ $\times$ 150 mm L) へ移入し、測定した。この r-分析法ではサンプル量として約 10 mL 必要であることから、それ未満のサンプルに対しては、適用することができない。

表 2.1.1 分 析 方 法

成 分	対 象	方 法
ウラン濃度 (1g-U/ℓ 以上)	水 相 有機相	r-Ray Spectrometry 法
ウラン濃度 (1g-U/ℓ 以下)	水 相	アルカリ性 H_2O_2 による比色法 アルセナゾⅢ法
	有機相	アルセナゾⅢ法
全硫酸根濃度	水 相	陽イオン交換による 前処理後電位差滴定法
	有機相	硫酸バリウム法 (秤量形 BaSO_4) による重量分析法

(イ) 装置の概要

NaI (T1) r-Ray Spectrometer, Auto Samplechanger 及びコントローラ (計算



サンプルはポリビンに保管

図 2.1.1 分配平衡試験フロー

機) からなり、1 試料の測定時間は 10 分間である。

(ウ) 濃 度

ウラン濃度の測定は、試料中の U^{235} から放射される γ 線量を測定することによって行われる。まず試料の U^{235} 濃度を確定し、濃縮度が一定(天然ウラン 0.71%) であることから試料のウラン濃度を算出する。測定の精度は $\pm 2\%$ である。

(b) 比色分析法

(ア) 水 相

アルカリ性 H_2O_2 による比色法(適用範囲, $0.5 \sim 1 \text{ g-U/l}$) 及びアルセナゾⅢによる比色法(適用範囲, $0 \sim 1 \text{ g-U/l}$) を適用した。測定感度は、 0.1 mg/l である。

(イ) 有 機 相

アルセナゾⅢによる比色法(適用範囲, $0.7 \sim 5.6 \text{ mg/l}$) を適用した。

ii) 全硫酸根濃度 ($t-SO_4$)

(a) 水 相

動燃事業団人形峠事業所で実施されている方法「陽イオン交換による前処理後、電位差滴定法」を適用した。陽イオン交換樹脂として Amberlite IR-120 を使用した。分析精度は、全硫酸 50 g/l の場合 $\pm 0.2 \text{ g/l}$ である。

(b) 有 機 相

硫酸バリウム法(秤量形 $BaSO_4$) による重量分析法を適用した。

(4) 比重・粘性の測定

分配平衡試験で得られた平衡後の有機相及び水相の比重、粘性を測定した。

i) 比 重

京都電子工業(株)製 DA-101B 形自動密度計を使用した。測定は液温 19°C で行なった。

ii) 粘 度

東京計器製 B 型粘度計(二重円筒回転粘度計)を使用した。測定では恒温水槽を使用し、液温を 19°C に設定した。

2.1.2 試験条件

平衡試験は、水相初期ウラン濃度を $0.1 \sim 50 \text{ g/l}$ とし、平衡後水相全硫酸根の目標濃度は、 $30 \sim 130 \text{ g/l}$ の範囲で、6 種類の系列が得られるように推定して、室温($17 \sim 24^\circ\text{C}$)で行った。試験条件を図 2.1.2 に示す。ここで平衡後水相全硫酸根濃度については、平均値で 37.6, 46.1, 63.1, 71.9, 101.0, 131.8 g/l の 6 系列となった。

2.1.3 試験結果及び考察

平衡試験と物性測定試験の結果を表 2.1.2～表 2.1.7 に示す。

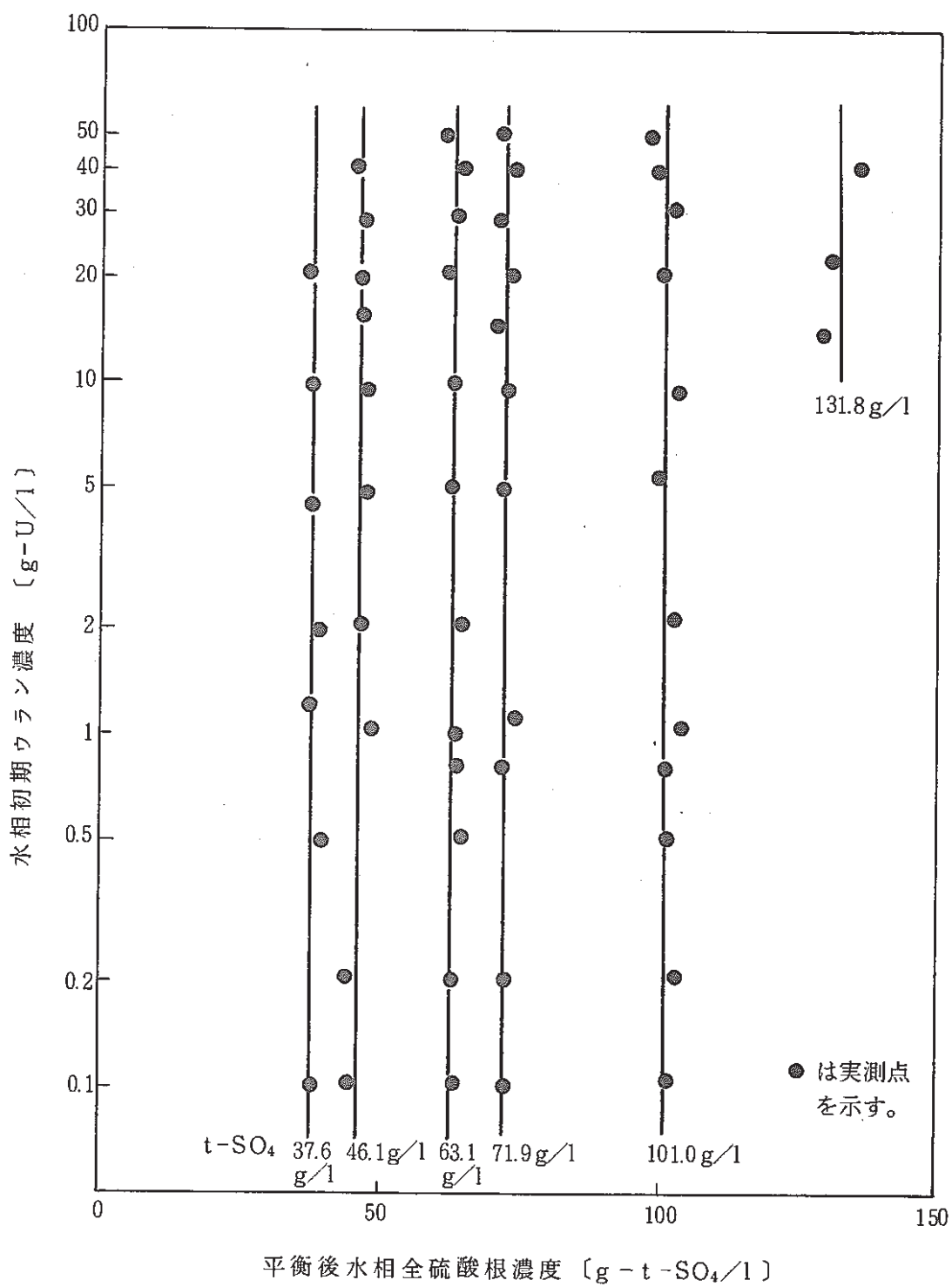


図 2.1.2 試 験 条 件 温度 室温 (17 ~ 24 °C)

表 2.1.2 試験結果（水相全硫酸根濃度 36.2 ～ 39.1 g/l）

水相原液	平 衡 後 水 相				平 衡 後 有 機 相				相分離 時 間	分配 係数
ウラン 濃 度 g/l	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp		
0.10	7.5×10^{-4}	37.6			9.7×10^{-2}					129
0.50	5.0×10^{-3}	39.1			4.3×10^{-1}					86
1.20	8.0×10^{-3}	37.3			9.4×10^{-1}	43.4	0.854	9.21		118
1.99	1.8×10^{-2}	39.0			2.24					124
4.42	4.0×10^{-2}	36.8			4.55	43.3	0.859	9.45		114
9.69	1.6×10^{-1}	37.3			10.8	42.0		9.17		68
20.1	3.3×10^{-1}	36.2	1.0240	1.122	20.0					62

表 2.1.3 試験結果（全硫酸根濃度 43.7 ～ 48.3 g/l）

水相原液	平衡後水相					平衡後有機相				相分離 時 間	分配 係数
	ウラン 濃 度 g/l	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp		
0.10	6.3×10^{-4}	44.1				9.9×10^{-2}				1分30秒	158
0.20	9.3×10^{-4}	43.7	1.029	1.130		2.0×10^{-1}	43.4			1分45秒	215
1.03	3.4×10^{-3}	48.3				9.5×10^{-1}	43.3			5分30秒	278
2.02	7.8×10^{-3}	46.5				1.83					235
4.81	3.0×10^{-2}	47.4				4.77	43.1		8.95		158
9.35	1.4×10^{-1}	47.4	1.032			10.7				4分45秒 28分(*)	76
15.2	1.7×10^{-1}	46.1	1.030			15.9	42.3	0.878	8.61	29分	93
19.7	3.3×10^{-1}	45.6				20.3				4分30秒	62
28.6	1.17	47.3	1.031	1.130		29.0	44.0		8.12	16分	25
39.7	6.51	45.4	1.037	1.130		32.6				11分	5.0

(*) 相分離時間を二度測定した。

表 2.1.4 試験結果 (全硫酸根濃度 61.1 ~ 64.6 g/l)

水相原液	平 衡 後 水 相				平衡後有機相				相分離 時 間	分配 係数
ウラン 濃 度 g/l	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp		
0.10	9.8×10^{-4}	63.1			9.3×10^{-2}					95
0.20	3.3×10^{-3}	63.1	1.038		1.9×10^{-1}					56
0.20	3.3×10^{-3}	63.4			2.0×10^{-1}					51
0.50	6.4×10^{-3}	63.1			4.3×10^{-1}					68
0.50	1.1×10^{-2}	64.6			5.6×10^{-1}	48.4		10.25		51
0.80	1.5×10^{-2}	63.1			7.8×10^{-1}					51
0.99	1.8×10^{-2}	63.4			1.04					58
2.09	3.7×10^{-2}	64.0			2.48	48.5	0.860	11.17		67
4.91	4.4×10^{-2}	61.9	1.037		4.87					111
9.75	1.2×10^{-1}	63.0			9.86	47.3	0.874	9.61		82
20.1	4.4×10^{-1}	61.1			20.4					46
29.9	1.50	63.1		1.167	29.2	45.1		7.97		19
40.1	7.38	64.6	1.041	1.177	33.0					4.5
49.5	13.4	61.6		1.187	34.0					2.5

表 2.1.5 試験結果 (全硫酸根濃度 70.1 ~ 73.4 g/l)

水相原液	平 衡 後 水 相				平 衡 後 有 機 相				相分離 時 間	分配 係数
ウラン 濃 度 g/l	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp		
0.10	2.0×10 ⁻³	71.9			9.6×10 ⁻²					48
0.20	4.7×10 ⁻³	71.9			1.9×10 ⁻¹					41
0.80	2.1×10 ⁻²	71.9	1.043		7.6×10 ⁻¹					36
1.09	2.6×10 ⁻²	73.4			1.04	50.1	0.858	10.50		40
4.85	1.1×10 ⁻¹	71.0			4.87					45
9.47	2.3×10 ⁻¹	72.3	1.044		8.74	48.3	0.867	10.17		38
14.1	4.0×10 ⁻¹	70.1			13.9				6分45秒	35
19.9	9.4×10 ⁻¹	72.9		1.212	19.6	46.7		9.34		21
28.6	2.43	71.0			27.6			8.21	9分	11
39.2	8.96	73.4	1.051	1.217	31.5	45.7				3.5
50.0	18.5	71.0		1.247	33.1				6分	1.8

表 2.1.6 試験結果 (全硫酸根濃度 97.4 ~ 103.7 g/l)

水相原液	平衡後水相				平衡後有機相				相分離 時 間	分配 係数
ウラン 濃 度 g/l	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp		
0.10	3.5×10^{-3}				9.2×10^{-2}					26
0.20	1.9×10^{-2}	102.6	1.064		1.9×10^{-1}					9.8
0.20	1.1×10^{-2}				2.1×10^{-1}					19
0.50	2.3×10^{-2}				2.6×10^{-1}					11
0.80	5.0×10^{-2}				7.1×10^{-1}					14
1.03	8.4×10^{-2}	103.7			8.7×10^{-1}			11.61		10
2.08	1.7×10^{-1}	102.0			1.75	48.0	0.852	10.54		10
5.16	3.3×10^{-1}	99.4	1.066		4.98				4分15秒	15
9.33	9.4×10^{-1}	102.7			9.41	51.1	0.873	13.35	1分35秒	10
20.0	2.15	100.3		1.282	18.4			9.83		8.6
30.5	4.74	102.3		1.272	24.0	52.2				5.1
39.6	11.7	98.8	1.074	1.287	28.9			10.01		2.5
49.6	19.6	97.4		1.297	31.6					1.6

表 2.1.7 試験結果 (全硫酸根濃度 129.1 ~ 135.5 g/l)

水相原液	平衡後水相				平衡後有機相				相分離 時 間	分配 係数
ウラン 濃 度 g/l	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp	ウラン 濃 度 g/l	全硫酸 根濃度 g/l	比 重	粘 度 cp		
13.7	2.55	129.1		11.9	→ 49.6	→			2分45秒	4.7
22.7	4.33	130.7		20.8	→				5分45秒	4.8
40.9	12.8	135.5		25.0	→				4分45秒	2.0

この分配平衡データをもとに、平衡後水相中のウラン及び全硫酸根濃度から平衡後有機相中のウラン及び全硫酸根濃度を求める関係式を求めた。

(1) 分配平衡試験

図 2.1.3 に硫酸濃度をパラメータとして、平衡後の水相ウラン濃度 (x_u) と有機相ウラン濃度 (y_u) の関係 (isotherm 図) を示す。図中、平衡後の有機相の full loading は 34 g/ℓ となった。さらに図 2.1.4 に平衡後水相ウラン濃度 (x_u) と分配係数 ($D = y_u / x_u$) との関係を示す。

以上の試験データから、ウラン濃度及び硫酸根濃度が既知の水相と平衡な有機相中のウラン濃度及び硫酸根濃度を計算で求められるようにする目的で、以下の解析を行なった。

(i) ウランの分配平衡関係の検討

図 2.1.4 に示す平衡後水相ウラン濃度と分配係数との関係は試行錯誤により、種々検討した結果、式 (2.1.1) により各系列のデータが定式化された。

$$D = \frac{y_u}{x_u} = \frac{35}{x_u + A} = \frac{[U]_{org}}{[U]_{Aq}} = \frac{35}{[U]_{Aq} + f([SO_4]_{Aq})} \quad (2.1.1)$$

ここで、

x_u は平衡後水相ウラン濃度

y_u は平衡後有機相ウラン濃度

A は平衡後水相全硫酸根濃度 x_{t-SO_4} の関数であり

式 (2.1.2) のように定式化された。図 2.1.15 にこの関係を示す。

$$A = f(x_{t-SO_4})$$

$$= \begin{cases} 0.0005973 x_{t-SO_4}^2 - 0.03528 x_{t-SO_4} + 0.4028 & 30 < x_{t-SO_4} < 63.1 \text{ g/ℓ} \\ 0.001789 x_{t-SO_4}^2 - 0.1714 x_{t-SO_4} + 4.26 & 63.1 \text{ g/ℓ} \leq x_{t-SO_4} \leq 131.8 \text{ g/ℓ} \end{cases} \quad (2.1.2)$$

(ii) 全硫酸根の分配平衡関係の検討

表 2.1.2 ~ 表 2.1.7 の有機相ウラン濃度 (y_u) を下記の式 (2.1.3) で定義される有機相硫酸根濃度 (y^*) を用いて整理すると両者の関係は図 2.1.6 のように示された。

$$[SO_4]_{org} = [SO_4]_{org} - [SO_4]_{u-org} \quad y^* = y_{t-SO_4} \text{ (有機相全硫酸根濃度)} - y_{u-SO_4} \text{ (有機相中ウランと結合する硫酸根濃度: } (96 \times 3 / 238) y_u \text{)} \quad (2.1.3)$$

この図 2.1.6 から、

y^* は、水相全硫酸根濃度 (x_{t-SO_4}) 及び有機相ウラン濃度 (y_u) に対して、式 (2.1.4) ~ 式 (2.1.6) のように整理できた。

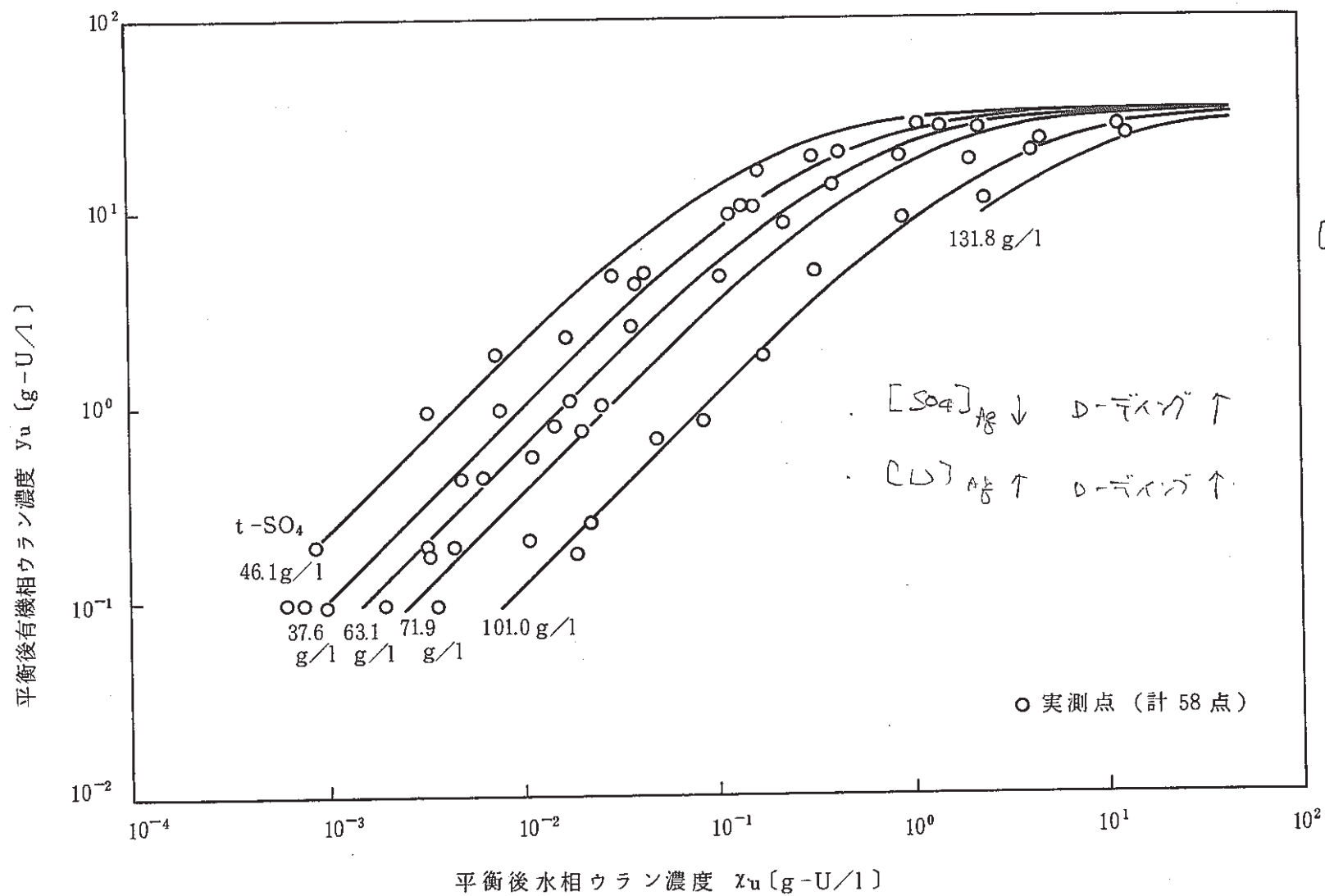


図 2.1.3 平衡曲線 (isotherm図)

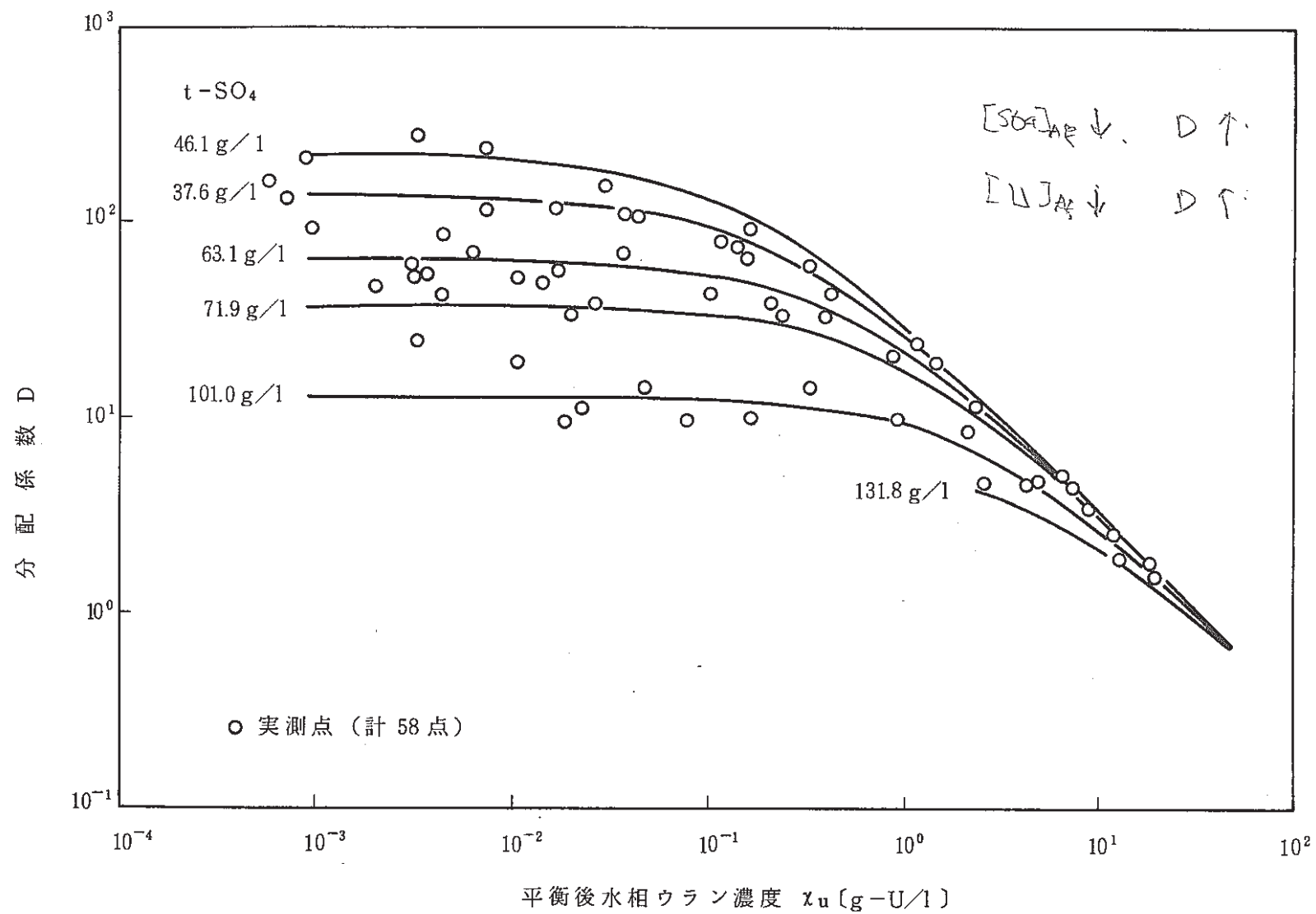


図 2.1.4 平衡後水相ウラン濃度と分配係数との関係

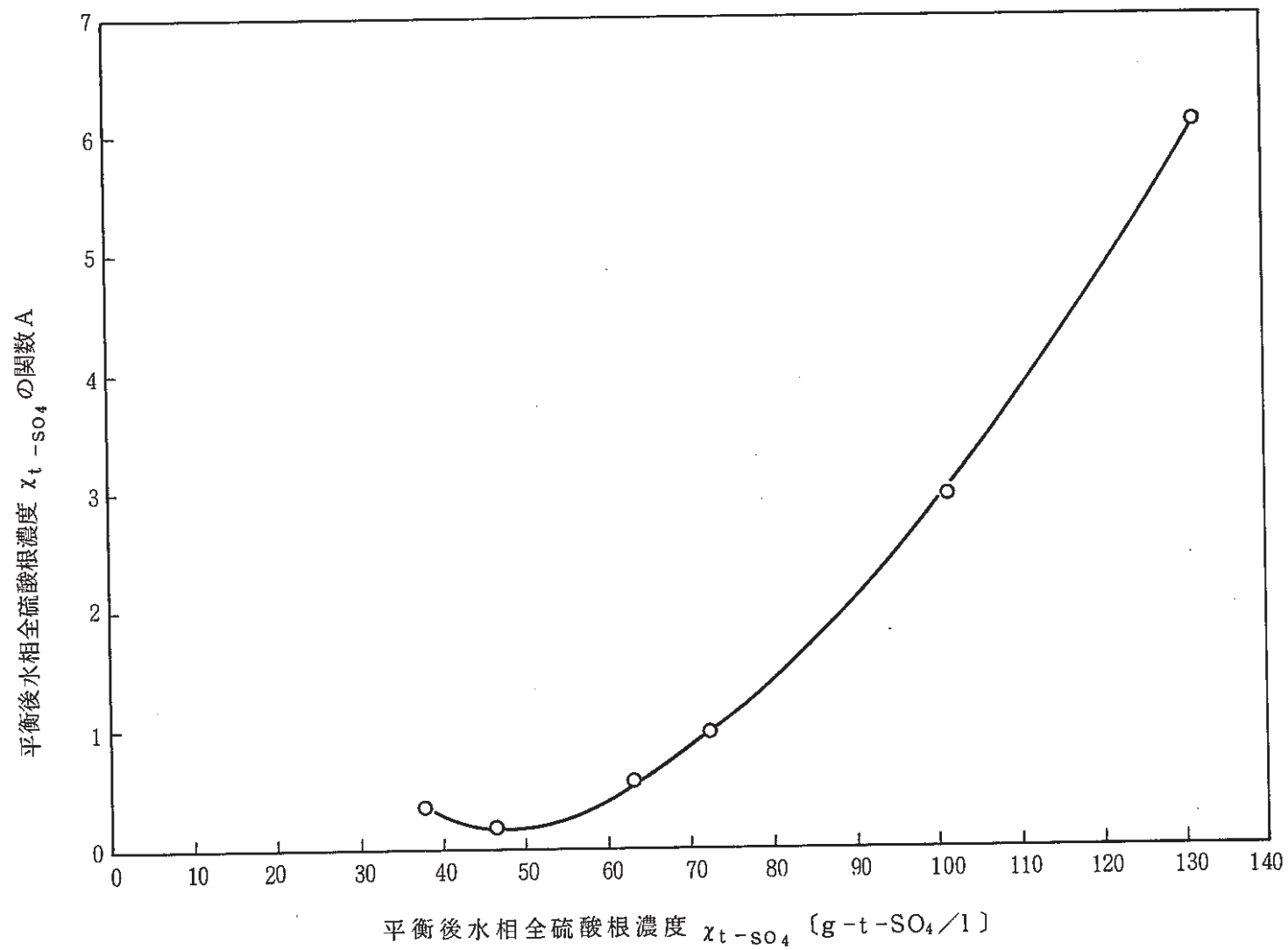


図 2.1.5 平衡後水相全硫酸根濃度の関数 A

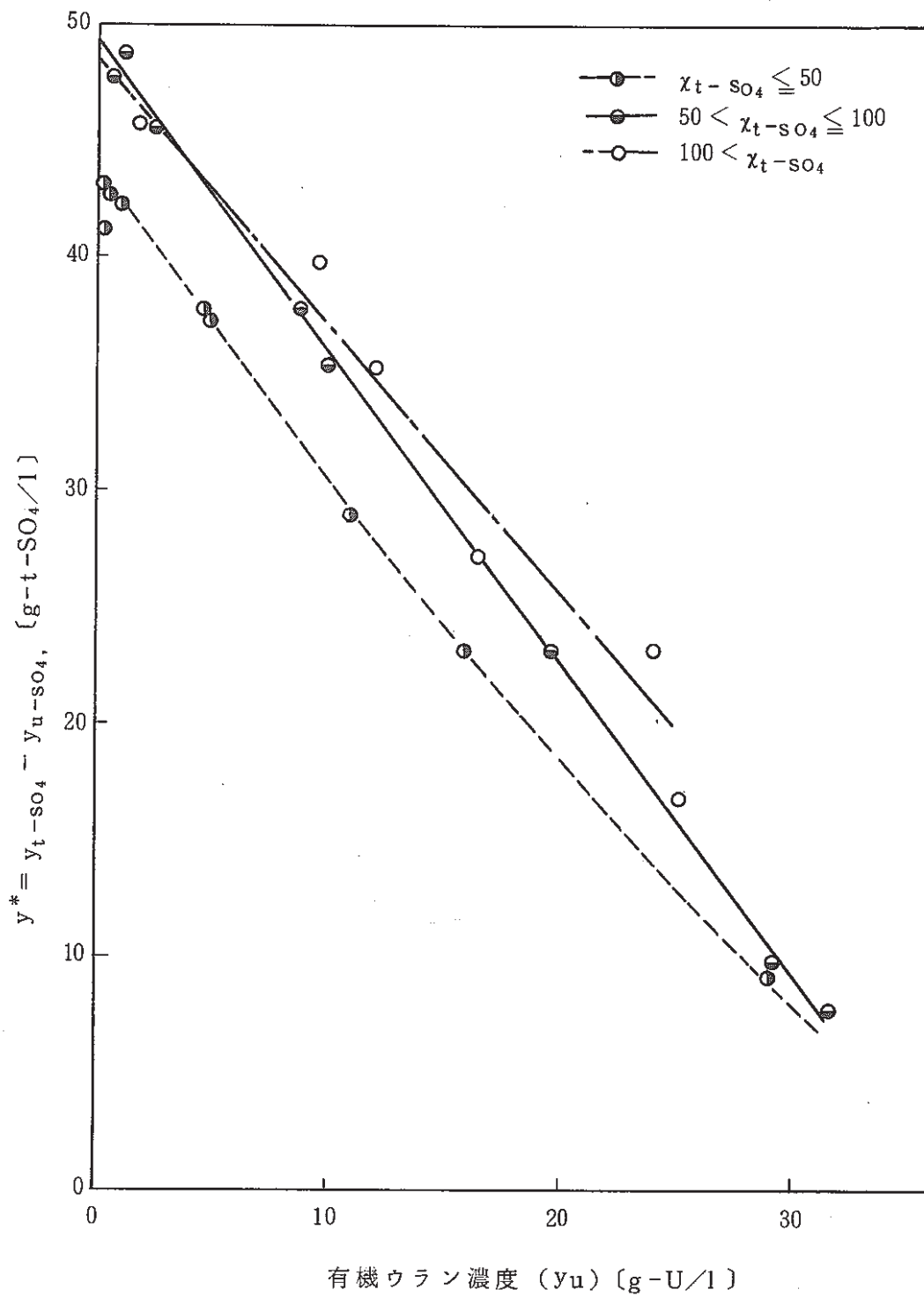


図 2.1.6 有機相ウラン濃度 (y_u) と有機相硫酸根濃度 (y^*) との関係

$$y^* = -1.184 y_u + 49.21, \quad 100 \text{ g/l} < x_{t-\text{SO}_4} \quad (2.1.4)$$

$$y^* = -1.333 y_u + 49.09, \quad 50 \text{ g/l} < x_{t-\text{SO}_4} \leq 100 \text{ g/l} \quad (2.1.5)$$

$$y^* = 0.00703 y_u^2 - 1.401 y_u + 43.59, \quad x_{t-\text{SO}_4} \leq 50 \text{ g/l} \quad (2.1.6)$$

これをさらに整理すると以下の式が得られた。

$$y_{t-\text{SO}_4} = 0.0259 y_u + 49.21, \quad 100 \text{ g/l} < x_{t-\text{SO}_4} \quad (2.1.7)$$

$$y_{t-\text{SO}_4} = -0.123 y_u + 49.09, \quad 50 \text{ g/l} < x_{t-\text{SO}_4} < 100 \text{ g/l} \quad (2.1.8)$$

$$y_{t-\text{SO}_4} = 0.00703 y_u^2 - 0.191 y_u + 43.59, \quad x_{t-\text{SO}_4} \leq 50 \text{ g/l} \quad (2.1.9)$$

(iii) ウラン及び全硫酸根の分配平衡関係のまとめ

水相中のウラン及び全硫酸根濃度から、それと平衡関係にある有機相中のウラン及び全硫酸根濃度を求める関係式として以下の式を得た。

$$y_u = \frac{35 x_u}{x_u + A}$$

$$A = \begin{cases} 0.0005973 x_{t-\text{SO}_4}^2 - 0.03528 x_{t-\text{SO}_4} + 0.4028 & x_{t-\text{SO}_4} < 63.1 \text{ g/l} \\ 0.001789 x_{t-\text{SO}_4}^2 - 0.1714 x_{t-\text{SO}_4} + 4.26 & 63.1 \text{ g/l} \leq x_{t-\text{SO}_4} \leq 131.8 \end{cases}$$

$$y_{t-\text{SO}_4} = 0.0259 y_u + 49.21, \quad 100 \text{ g/l} < x_{t-\text{SO}_4}$$

$$y_{t-\text{SO}_4} = -0.123 y_u + 49.09, \quad 50 \text{ g/l} < x_{t-\text{SO}_4} \leq 100 \text{ g/l}$$

$$y_{t-\text{SO}_4} = 0.00703 y_u^2 - 0.191 y_u + 43.59, \quad x_{t-\text{SO}_4} \leq 50$$

$$\begin{aligned} x_u &= [\text{U}]_{\text{org}} \\ y_u &= [\text{U}]_{\text{aq}} \\ x_{t-\text{SO}_4} &= [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{org}} \end{aligned}$$

(2) 物性測定試験

i) 相分離時間

相分離時間測定の結果を図 2.1.7 に示す。

相分離時間は、振とう条件（方法，時間）が同じであるにもかかわらず 1 分 30 秒から 30 分までの間でばらついており、相分離に及ぼすウラン濃度および硫酸根濃度の影響は、明らかな傾向としては表われていない。相分離時間が 28，29 分と長い場合があるが分液ロートで振とう中に完全なエマルジョン状態になったことによる。従って振とう後の静置による相分離時間の測定は再現性のないことが示されているが、TBP (Org) / 硝酸ウラニル (Aq) 系で

のこの種の相分離時間は長くても90秒を越えることはなく、TNOA (Org) / 硫酸ウラニル (Aq) 系はTBP (Org) / 硝酸ウラニル (Aq) 系と比較して相分離の遅い系であると考えられる。

ii) 比重及び粘性

図 2.1.8 ~ 2.1.11 にそれぞれ平衡後の比重及び粘性測定の結果を示す。

図 2.1.8 : 水相中U濃度, $t-SO_4$ 濃度と水相比重との関係

図 2.1.9 : 水相中U濃度, $t-SO_4$ 濃度と水相粘性との関係

図 2.1.10 : 有機相中U濃度, $t-SO_4$ 濃度と有機相比重との関係

図 2.1.11 : 有機相中U濃度, $t-SO_4$ 濃度と有機相粘性との関係

平衡後水相について、ウラン濃度 $0 \sim 12 \text{ g/l}$ 、全硫酸根濃度 $46.1 \sim 101.0 \text{ g/l}$ の範囲でその比重は $1.03 \sim 1.07$ までの値を示し、粘度は $1.13 \sim 1.30$ までの値を示した。

また有機相については、ウラン濃度 $0 \sim 16 \text{ g/l}$ 全硫酸根濃度 $42.0 \sim 51.1 \text{ g/l}$ の範囲で、その比重は、 $0.852 \sim 0.878$ 、粘性は $7.97 \sim 13.35 \text{ cp}$ までの値を示した。

比重、粘性の値はともに硫酸根濃度の影響が大きかった。

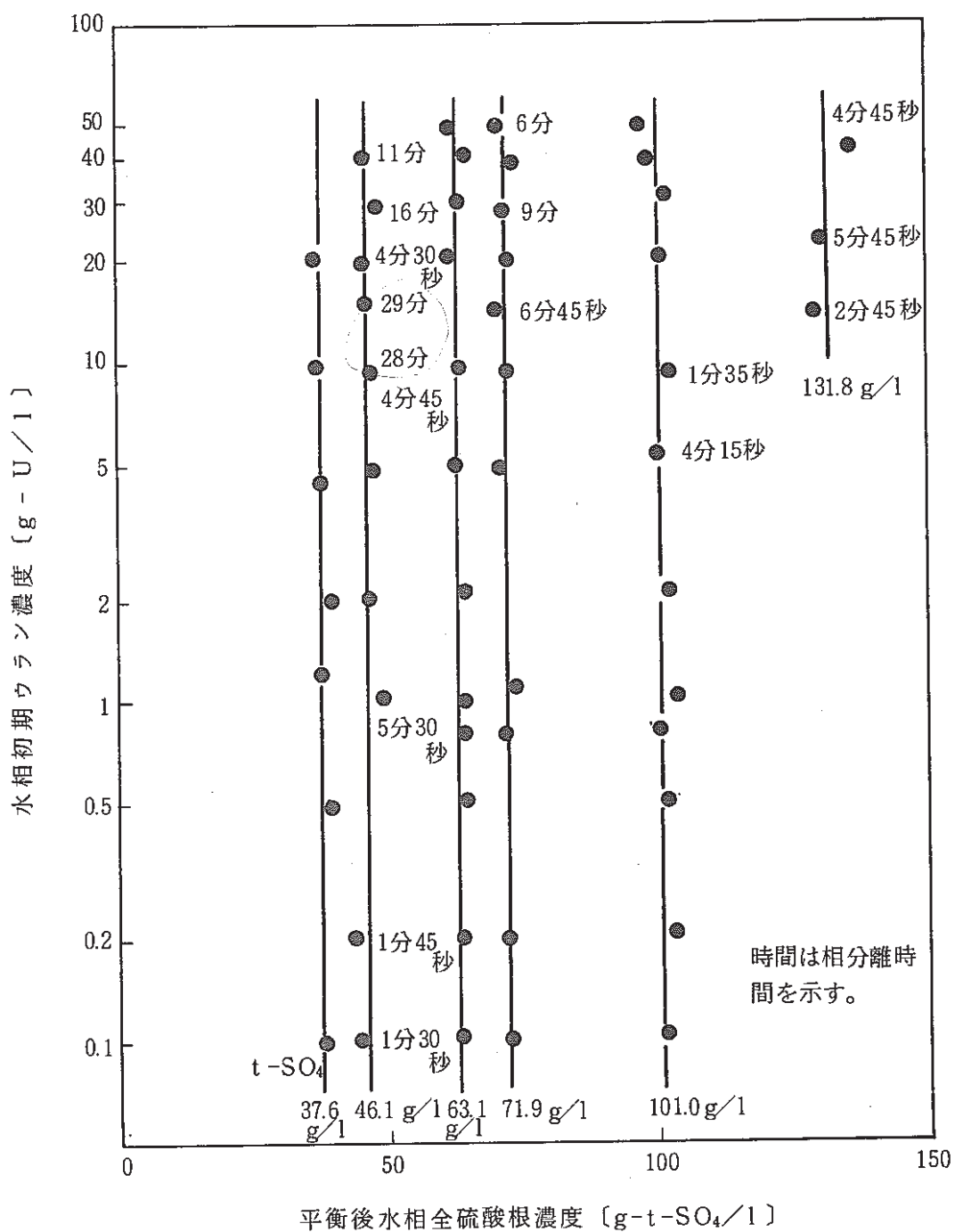


図 2.1.7 相 分 離 時 間 (温度 17 ~ 19 °C)

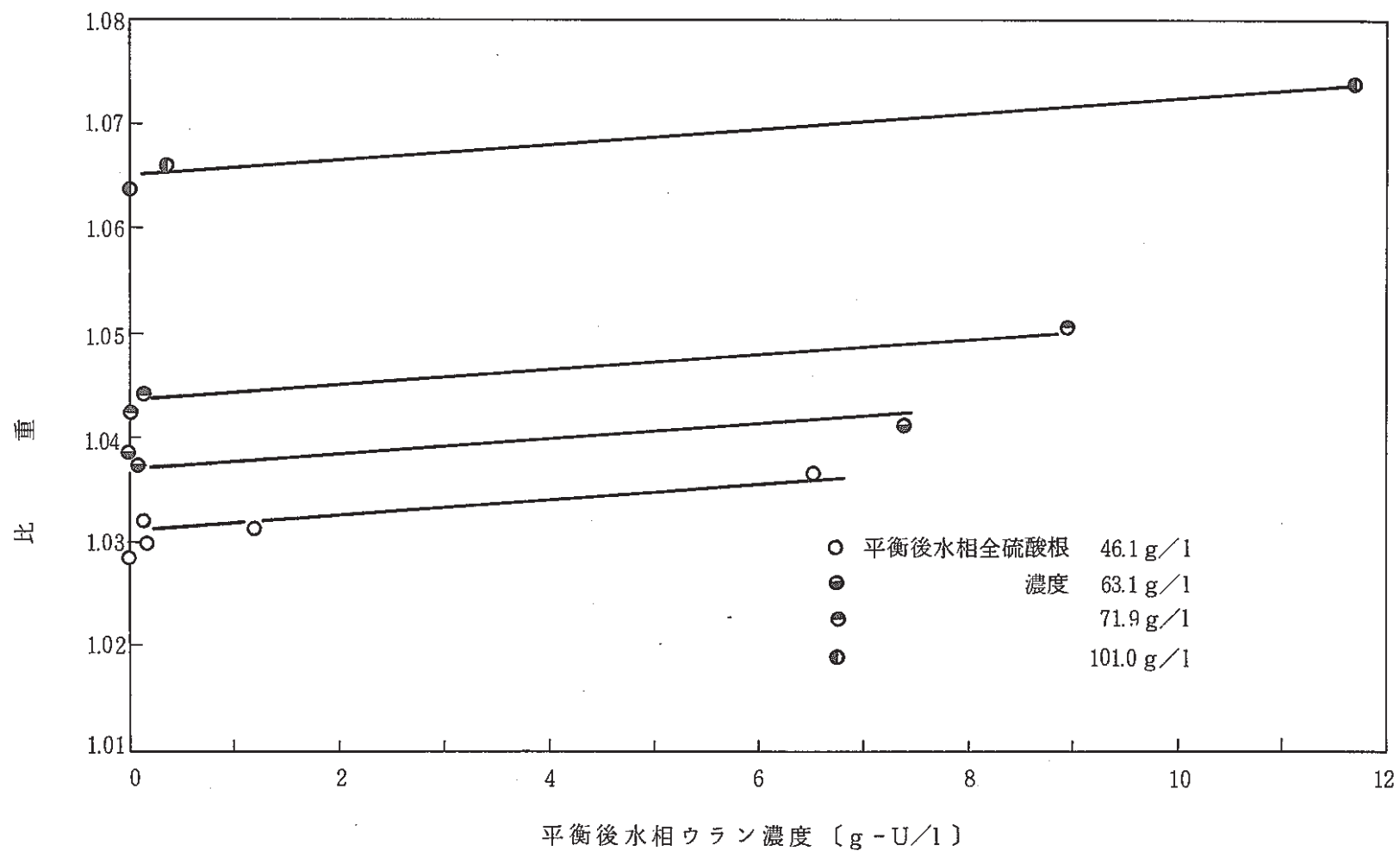


図 2.1.8 水相比重 (温度 18 ~ 19℃)

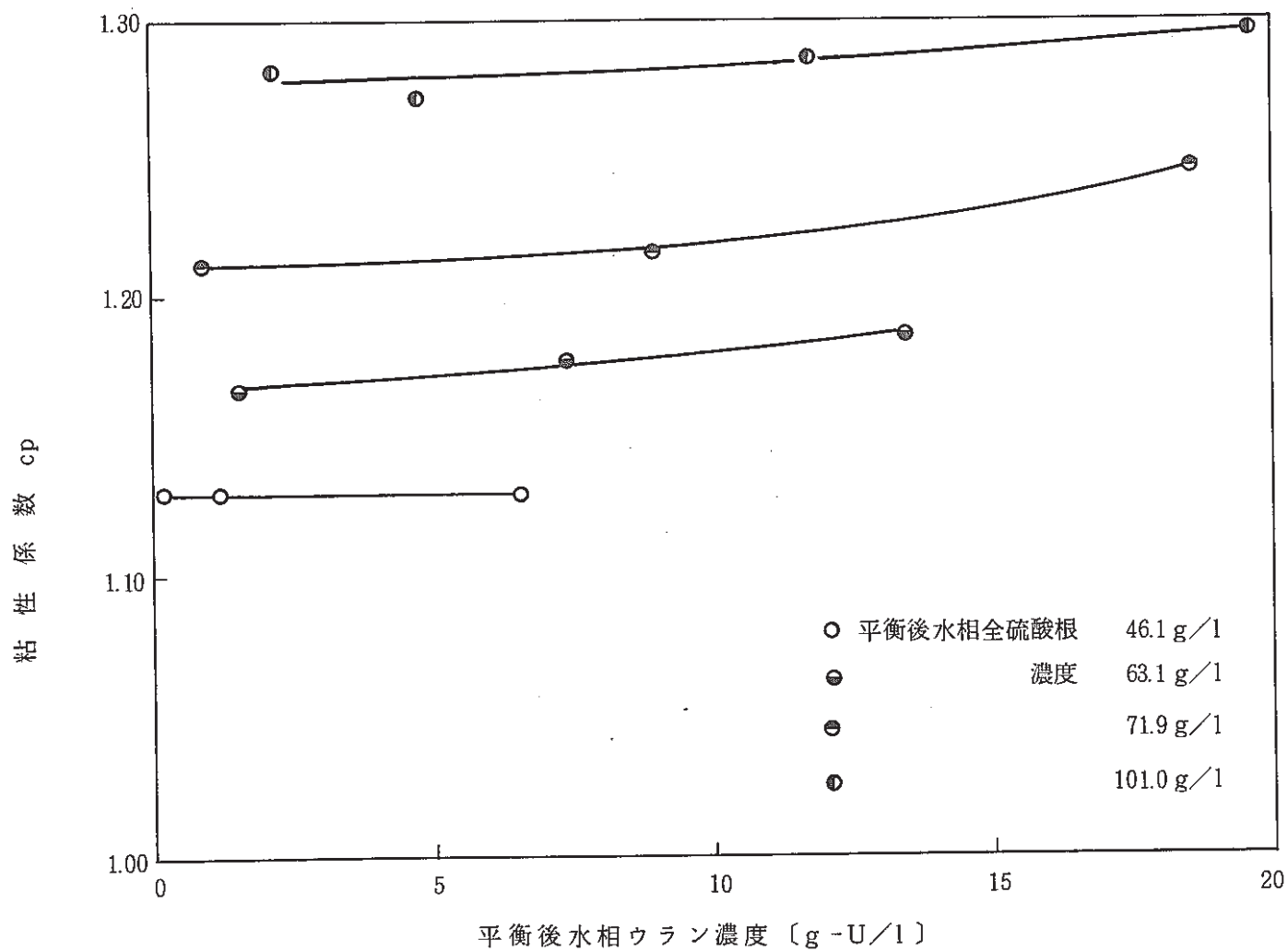


図 2.1.9 水相粘性 (温度 19°C)

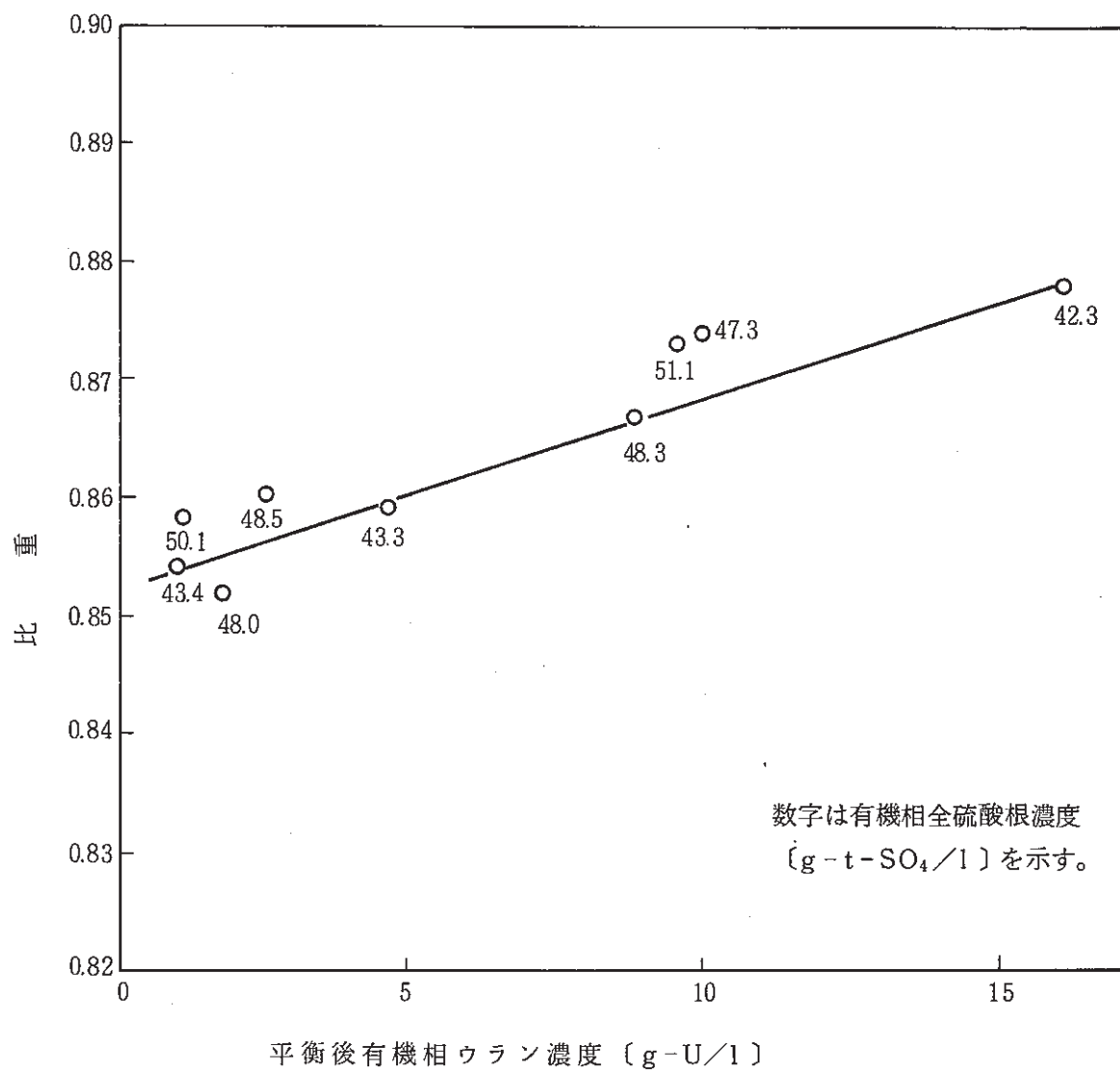


図 2. 1. 10 有 機 相 比 重 (温度 19 °C)

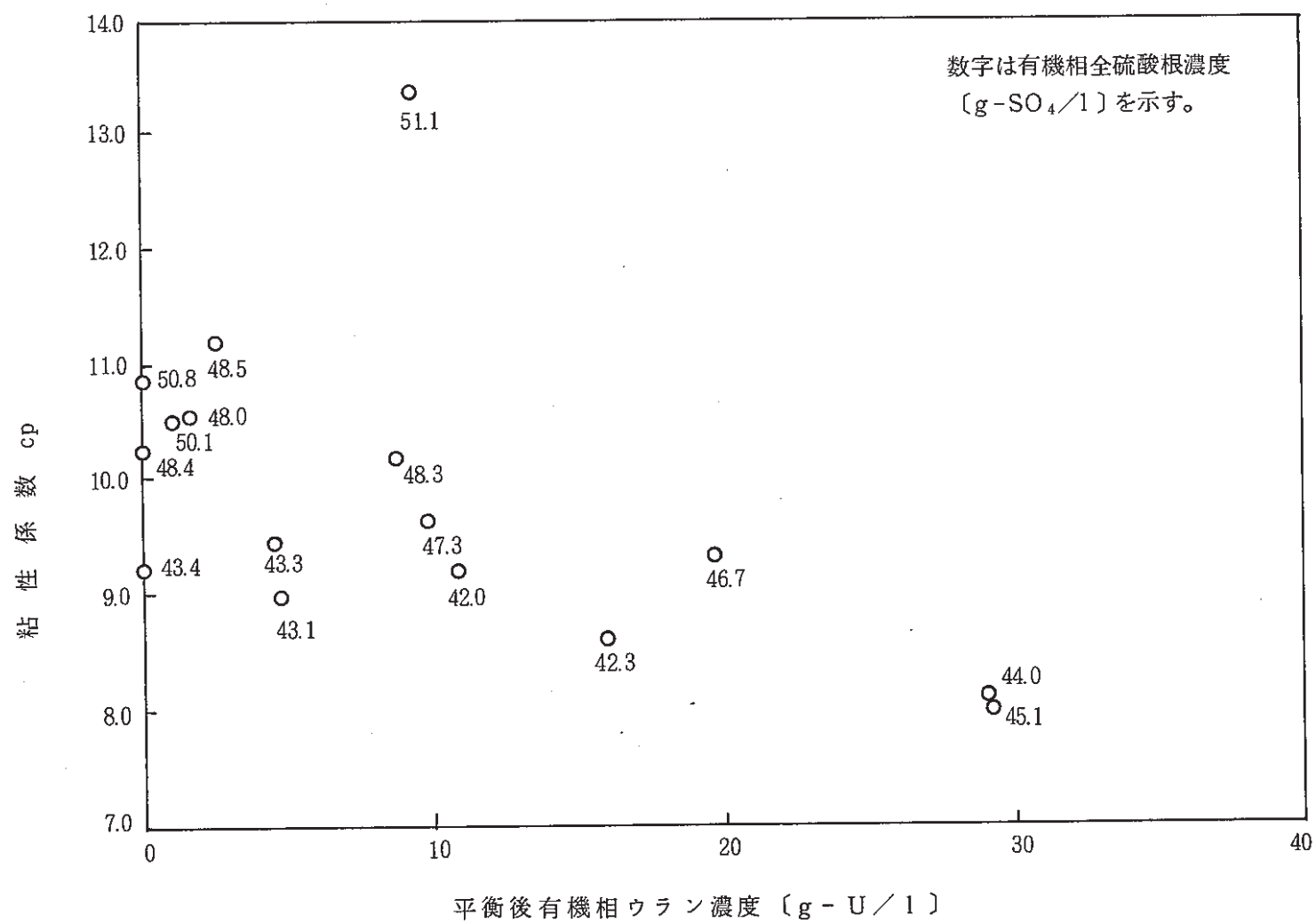


図 2. 1. 11 有機相粘性 (温度 19 °C)

2.2 流動特性試験

TNOA (Org)/ 流酸ウラニル (Aq) 系で抽出試験を行なうにあたり、安定かつ効率の良い流量及びパルス条件の予想を行なうためにまず、TNOA (Org)/ 4 N-硫酸 (Aq) 系を用いて、流量及びパルス条件 (振動数, 振幅) をパラメータにして、流動特性を測定し、カラム内流動分散状況の観察と合わせて、運転領域図を作成した。

一般にパルスカラムで抽出操作を行う場合、線流速 (単位断面積, 単位時間当りの全流量) が低すぎると効率は悪く、高すぎるとカラムの安定かつ定常的な運転は出来ない。しかもパルスカラムの適正な線流速はパルス条件 (振幅, 振動数) によっても異なる。これらのことを図 2.2.1 に示す。

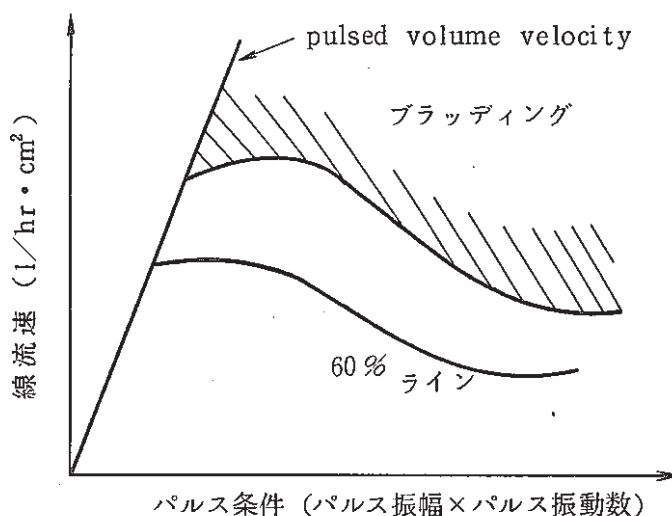


図 2.2.1 パルスカラム運転領域図

図中斜線部はフラッディング領域と言われ、このような運転領域では、カラム内分散相滞留量 (ホールドアップ量) が増加し、分散相が落下せずに連続相出口から流れるような状態になり、パルスカラム操作が不可能となる。図中 pulsed volume velocity と示されている直線は、パルス振幅と振動数との積をカラムの単位断面積当りの面積容積速度で示したものである。ただしパルス振幅は、上向き及び下向きパルスを考慮し、2 倍の値を用いる。この直線より上は、パルシング不足のために常にフラッディングを起こす領域である。

また図中の 60% ラインは各パルス条件でのフラッディング流量の 60% 点を結んだ曲線である。

2.2.1 試験装置

表 2.2.1 及び図 2.2.2 に試験で使したパルスカラムの概要を示す。カラム本体の有効抽出部直径は 5 cm、高さは 2 m である。カラム上部から重液相、下部から軽液相が供給され、この両相はそれぞれカラム内を下降および上昇し、その結果、両相は向流接触して物質移動が起こる。接触効率を向上させるため、カラム内に開孔目皿が様に配置されており、流体にパルスを与え懸濁相を作る。混合懸濁した両相はセトラで分離され、上部から軽液相が、下部から重液相が抜き出される。

表 2.2.1 試験装置

	直 径	実効容積	材 質
カラム本体 上部	150 φ	3.3 ℓ	パイレックス ガラス
有効抽出部	50 φ	3.9 ℓ	
下部	100 φ	3.7 ℓ	
パ ル ス レ グ	14 φ	—	テフロン
目 皿	孔 径	3 mm	テフロン
	開 孔 率	23 %	
	目皿間隔	5 cm	

2.2.2 試験方法

(1) 試 験 液

使用した試験液を表 2.2.2 に示す。

表 2.2.2 試 験 液

水 相	4 N 硫酸
有機相	TNOA と mol 比で 1 : 1 以上になるように、予め有機溶媒 (0.6 mol/ℓ TNOA + 28 vol % 2-エチルヘキサノール/ケロシン) を 4 N 硫酸とカラム内で向流接触させ、全硫酸根濃度 56.5 g/ℓ の溶媒を用いた。

(2) 試験手順

パルスカラムの起動からフラッディング領域の測定までの手順を以下に示す。

- ① エアーパルサ部、及び下部セトラにイオン交換水（純水）を充填した後、有機溶媒を連続相として、^(注1) カラムへ充填する。
- ② 界面レベルを所定の位置に定める。

- a カラム本体
- b 目 皿
- c 下部セトラ
- d 水相入口
- e 上部セトラ
- f 有機相入口
- g 有機相出口
- h 水相出口
- i パルスレグ

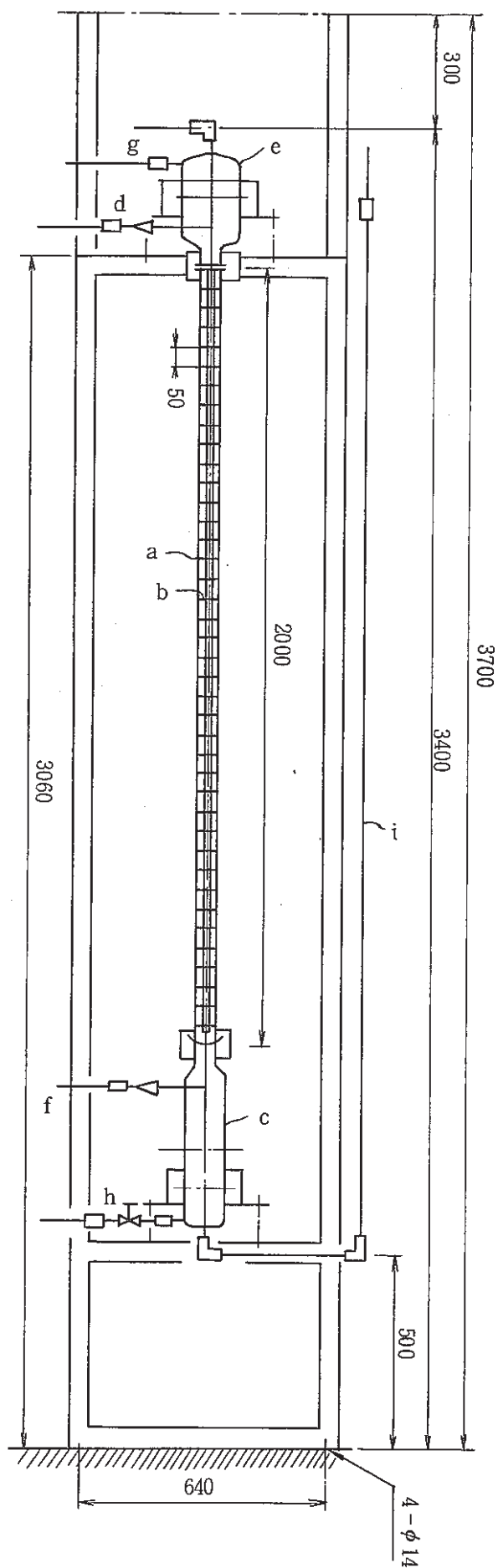


図 2.2.2
ガラス製小型パルスカラム

- ③ エア・パルサを始動し、所定のパルス条件に設定する。振動数は1分間のパルス数を測定して調整し、振幅は、カラム内振幅が2 cm^(注2) となるように、エアーの圧力調整により、パルスレグ内の液変位振幅で決定した。
- ④ 両相流量比を $0/A = 6.7/1$ 一定として、^(注3) 両相を所定の流量で給液する。
- ⑤ カラムへの水相給液開始時点から、1 c/v (カラムボリューム) 分以上流した後、カラム内流動、分散状況を観察するとともに写真撮影を行なう。
- ⑥ その後、両相の供給及びパルシングを同時に止め、セトラ部での界面位置を測定した後、目皿部の分散水相が無くなるまで、パルシングをかけてセトラ部での界面位置変化を測定して、その増分を分散相ホールドアップ量とする。
- ⑦ フラッディングは目視によって判定した。
カラム内に白濁エマルジョンが生じ、分散相の下降が困難な状態に至ったときフラッディングとした。
- ⑧ この場合、フラッディングが認められなければ、同じパルス条件のもとでフラッディングに至るまで全流量を段階的に増加させて同様の観察測定を行なった。

(注1) 抽出工程では、通常有機相を連続相として運転する。これは、水相(被抽出液)を分散相とする事により、有機相との接触面積を大きくして、物質移動を速めること、及び不純物が両相界面に蓄積した場合、有機相プロダクトのコンタミを避ける上から、界面を有機相出口と遠ざけるためである。

(注2) パルス振幅 a は、一般に 1.3 ~ 2.8 cm が最適であるといわれている^(注4)。従って本試験では、この中間値の 2 cm を選定した。

(注3) 両相流量比 $0/A$ は、動燃人形峠事業所での操業条件に従い $0/A = 6.7/1$ とした。

(注4) Purex Technical Manual

HW-31000 (Hanford Atomic Products Operation) Vol. II, Cap. V, P. 533

2.2.3 試験条件

表 2.2.3 に試験条件の一覧表を示す。

表 2.2.3 流動特性試験条件

Run No.	パルス振動数, cpm	全流量, ℓ/hr
EF - 1	30	45
2	"	65
3	"	70
4	"	75
5	40	45
6	"	65
7	"	75
8	50	55
9	"	65
10	"	75
11	60	45
12	"	55
13	"	65
14	"	75
15	70	45
16	"	55
17	80	45
18	"	55
19	90	45

パルス振幅 20 mm一定

流量比 $Org/Aq = 6.7/1$

液温 常温

2.2.4 試験結果及び考察

(1) カラム内流動分散状況

カラム内分散状況を写真1～5に示す。

カラム上部では、全体的に分散相粒子の粒径分布は一様でなく、下部になるに従って、粒径1～2.5 mmの均一粒子が増加している。また上部セトラ内の有機相中には粒径0.05～0.1 mmの均一粒子が増加している。また上部セトラ内の有機相中には粒径0.05～0.1 mm位の微粒子が対流しているのがみられた。パルス振動数、流量が増加するに従って、微細粒子の数も増加した。しかしこのエントレ量（水相混入量）は目視では認められないほど少なかった。

(2) フラッディング特性

図2.2.3に、全流量($A+0$)と分散相ホールドアップ率との関係を、パルス条件（パルス振幅 $a \times$ パルス振動数 f ）毎に示す。いずれのパルス条件でも、全流量の増加に従ってホールドアップ率が増加し、フラッディングに至っている。（図中●）またパルス条件（ $a \times f$ ）が大きいほど、全流量の増加に対して、ホールドアップ率は急増している。

ここで、図中に示すように、フラッディングとなるのは、ホールドアップ率が約18%以上の場合であることがわかる。

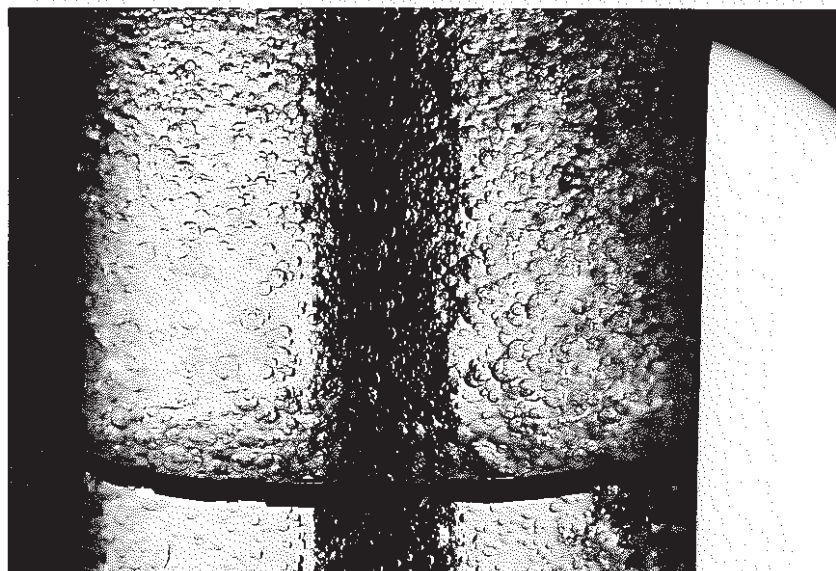
また図2.2.4に運転領域図を示す。

図中直線(A)は、pulsed volume velocityであり、曲線(B)は、60%ラインである。この運転領域図をもとに以降の抽出特性試験の流量及びパルス条件を決定した。



FUJICOLOR HR-84

写真1 流動特性試験時のカラム内分散状況 (EF-5, $A + O = 5.8 \text{ l/hr} + 39.2 \text{ l/hr}$, $a \times f = 20 \text{ mm} \times 40 \text{ cpm}$)
カラム上部



FUJICOLOR HR-84

写真2 流動特性試験時のカラム内分散状況 (EF-5, $A + O = 5.8 \text{ l/hr} + 39.2 \text{ l/hr}$, $a \times f = 20 \text{ mm} \times 40 \text{ cpm}$)
カラム中部

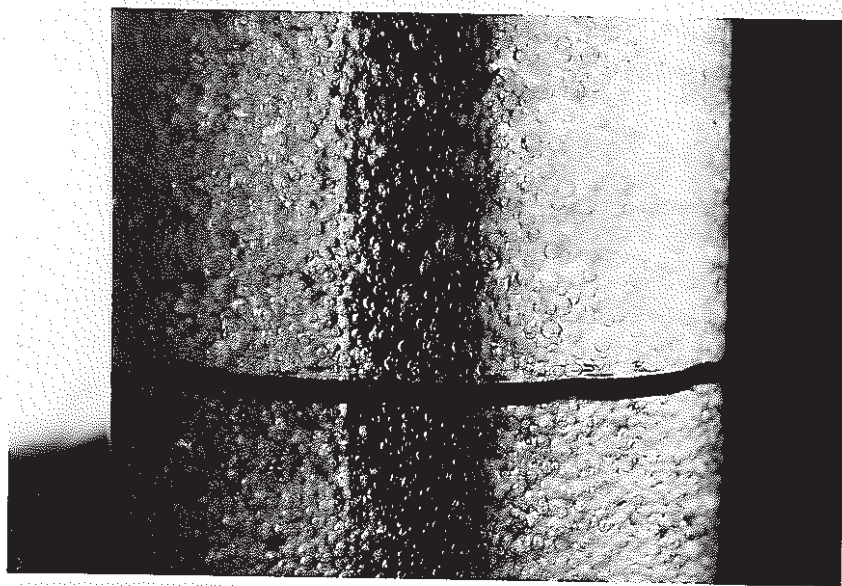


写真3 流動特性試験時のカラム内分散状況 (EF-5, $A+O = 5.8 \text{ l/hr} + 39.2 \text{ l/hr}$, $a \times f = 20 \text{ mm} \times 40 \text{ cpm}$)
カラム下部



写真 4

流動特性試験時のカラム内分散
状況，フラッディング

(EF-18, $A+O=7.1 \text{ l/hr}$
 $+47.9 \text{ l/hr}$, $a \times f = 20 \text{ mm}$
 $\times 80 \text{ cpm}$)

カラム上部

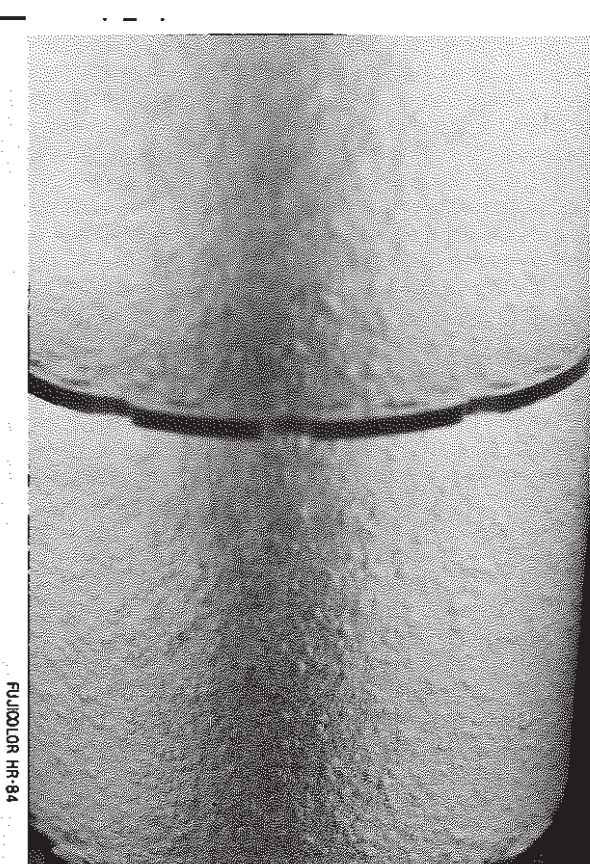
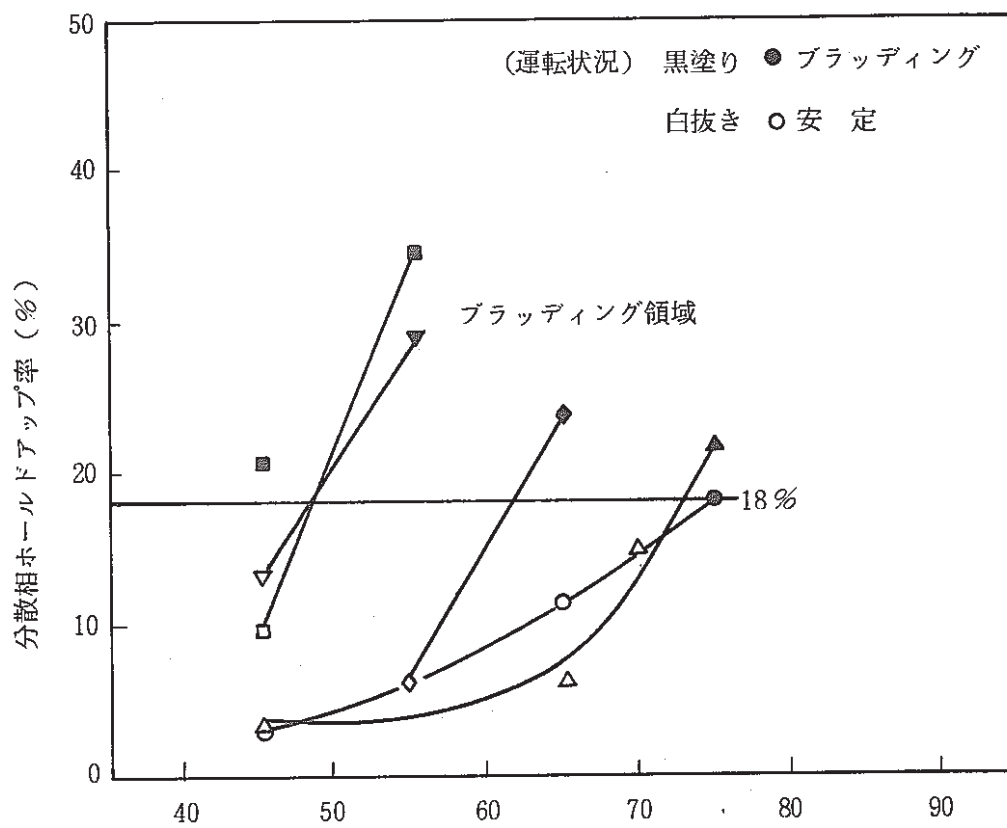


写真 5

流動特性試験時のカラム内分散
状況，フラッディング

(EF-18, $A+O=7.1 \text{ l/hr}$
 $+47.9 \text{ l/hr}$, $a \times f = 20 \text{ mm}$
 $\times 80 \text{ cpm}$)

カラム下部



全流量 A + O, l/hr

パルス振幅

パルス振動数 △ 30 cpm □ 70 cpm
 ○ 40 ▼ 80
 ◇ 50 ◆ 90

流量比 O/A = 6.7/1 - 定

図 2. 2. 3 全流量と分散相ホールドアップ率との関係

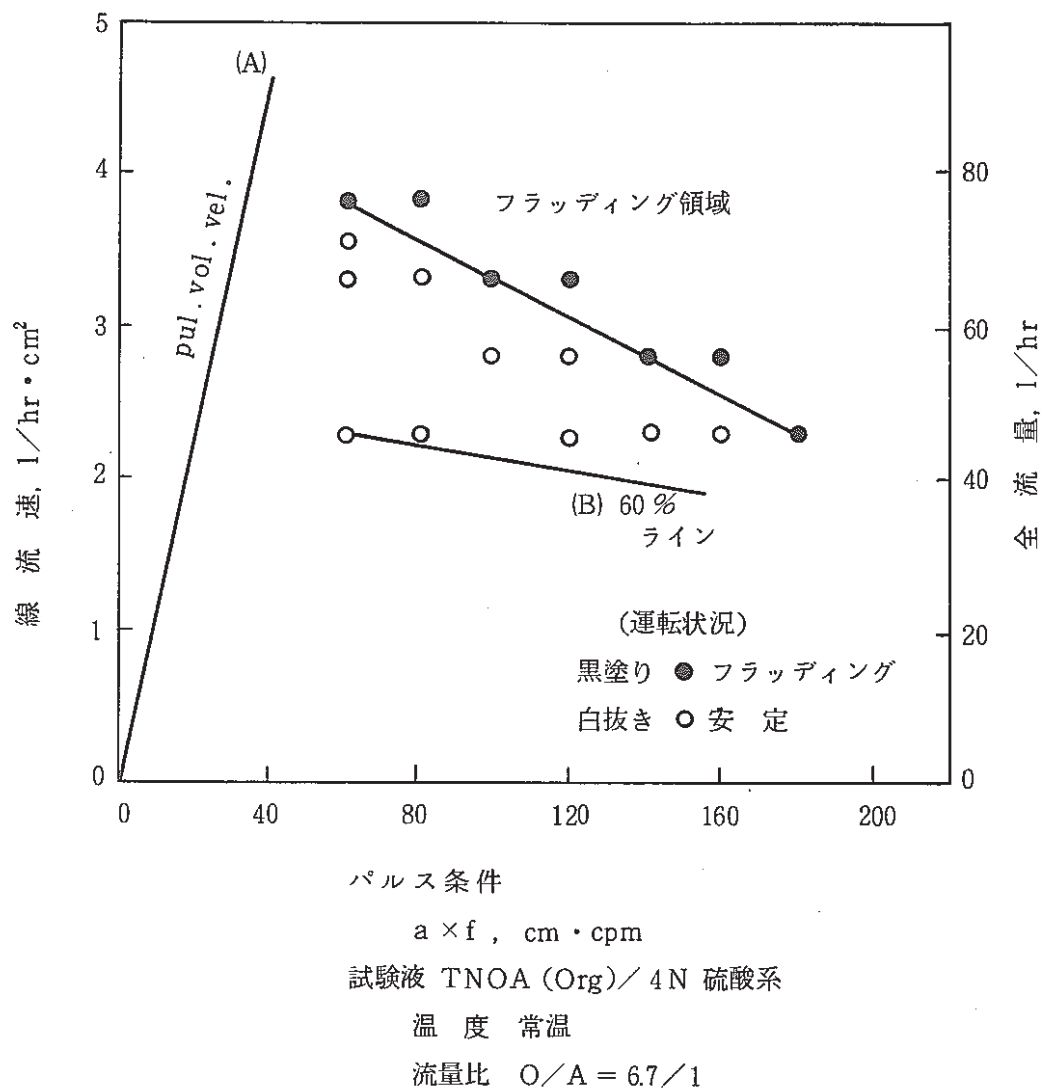


図 2.2.4 運 転 領 域 図

2.3 抽出特性試験

流動特性試験で得られた運転領域図(図2.2.4)を参考にして、流量及びパルス条件をパラメータにして、TNOA(Org/硫酸ウラニル(Aq))系について、抽出カラムの必要塔高を検討するための基礎試験を行なった。

2.3.1 試験装置

流動特性試験で用いた5 cm ϕ ×2 mH小型ガラスカラムで試験を行なった。(表2.2.1, 図2.2.2.)

2.3.2 試験方法

(1) 試験液

i) 硫酸ウラニル原液の調整

硫酸ウラニル原液は、2.1基礎データ調査、2.1.1(1)i)硫酸ウラニル原液の調整で述べたのと同様の手順で調整した。硫酸及び過酸化水素水は工業用試薬を用いた。

ii) 有機溶媒の調整

TNOA 26.2 ℓ , 2-エチルヘキサノール 28.0 ℓ , ケロシン 45.8 ℓ を計量し、総量 100 ℓ として、試験に使用した。この場合TNOAは60 mol/100 ℓ に相当する重量 21.22 kgの容積である。

TNOAは花王製ファーミンT-08, 2-エチルヘキサノールは協和油化製, ケロシンは三菱油化製のものを使用した。

(2) 試験手順

抽出特性試験の手順を以下に示す。

- ① カラムの起動から両相を給液するまでの手順は、流動特性試験の手順と同様である。
- ② カラムへの水相給液開始から30分(15分)毎にカラム内流動・分散状況の写真撮影及び抽出廃液、含ウラン溶媒のサンプリングを行なった。^(注1)
- ③ カラム内が平衡に到るまでには、全流量で6カラムボリューム以上の給液を行うことが必要であり、従って、本試験の運転時間は2~2.5時間とした。又、分散相ホールドアップの測定は、流動特性試験(2.2.2)と同様の方法で行なった。
- ④ 含ウラン溶媒については、エントレインメント量(有機相中の水相混入量)を測定した。

(注1) サンプリング方法

抽出廃液は下部セトラーからの流出液をポリビンに採取し、含ウラン溶媒はカラム上部の有機相出口からのオーバーフロー液をポリビンに採取し、ウラン及び全硫酸根濃度の分析に供した。

2.3.3 試験条件

抽出特性試験は10 Run行なった。(内1 RunはTBP(Org)/硝酸ウラニル(Aq)系の試験)

まず、流動特性試験で得られたフラッディング流量の60%の流量条件で、パルス条件を20mm × 30 cpm, 20 mm × 60 cpmとして2 Run 試験を行った。(Ex-1, Ex-2) これにより適正パルス条計を求めた。

次に、パルス条件を20 mm × 60 cpmとして、流量を変えた試験(Ex-3)並びに系内に供給される硫酸量を変えた試験(Ex-4)を行った。

さらに、必要塔高算出のデータを得る為に低濃度域及び高濃度域の抽出試験として、計5 Runの試験を行った。(Ex-5 ~ Ex-9)

Ex-5, Ex-6は原液(200 g-U/l, 130 g-t-SO₄/l)を処理するとした場合の試験であり、Ex-7 ~ Ex-9は、抽出工程に供給される洗浄もどり液及び4 M硫酸をも考慮して行った試験である。

また、抽出性能の比較の為、TBP (Org)/硝酸ウラニル(Aq)系で1 Run試験を行なった。試験条件を表2.3.1に示す。

2.3.4 試験結果及び考察

(1) 抽出試験

① パルス振動数の抽出効率に与える影響(Ex-1, Ex-2)

表2.3.2に結果を示す。

Ex-1, Ex-2は、流量条件として、流動特性試験で得られたフラッディング流量の60%に設定して行なった。すなわち、Ex-1はO/A比=39.2 l/hr/5.8 l/hr, Ex-2はO/A比=34.8 l/hr/5.2 l/hrとした。

また、クリーン溶媒は、予め4 N硫酸と、小型ガラスカラムで硫酸付加させたものであり、それぞれの全硫酸根濃度は、Ex-1では41.6 g-t-SO₄/l, Ex-2では46.2 g-t-SO₄/lである。

表中、分散相滞留時間は、試験終了時に測定した分散相ホールドアップ量を、水相給液量で除した値で、有効抽出部(目皿部)の水相滞留時間である。

また、H.T.U. 値(Height of Transfer Unit)は、後に、抽出塔高を求める際に使用されるものであり、カラムの抽出効率を示す値である。(計算方法については付録Aを参照)。これらは以下の試験についても同様である。

各試験の最終サンプリング時の含ウラン溶媒濃度を見ると、Ex-1では17.0 g-U/lであり、パルス振動数の大きいEx-2の方が抽出効率が良い事が判る。

従って、以降の試験では、パルス条件を20 mm × 60 cpmとした。

② 全流量を増やした場合の抽出挙動(Ex-3)

表2.3.3に結果を示す。

Ex-3は、パルス条件を20 mm × 60 cpmとして、流量比O/A=43.5 l/hr/6.5 l/hr

表 2.3.1 抽出特性試験条件

Run. No	流量比 $\frac{O}{A} \frac{l}{hr} / \frac{l}{h}$	パルス条件 $a \text{ mm} \times f \text{ cpm}$	水相給液		有機相給液		備 考
			ウラン濃度 g/l	$t-SO_4, g/l$	ウラン濃度 g/l	$t-SO_4, g/l$	
Ex-1	39.2/5.8	20×30	200	130	0	41.6	有機相給液は、硫酸付加をあらかじめ行った。 ^(*)
Ex-2	34.8/5.2	20×60	"	"	"	46.2	"
Ex-3	43.5/6.5	"	"	"	"	56.5	"
Ex-4	34.8/5.2	"	203	104.3	"	31.3	"
Ex-5	34.8/5.2	"	35.7	140	"	24.3	"
Ex-6	34.8/5.2	"	199.8	133.8	3.84	34.0	有機相給液はEx-5のProductを使用
Ex-7	34.8/12.9	"	12.7	161.6	"	0	
Ex-8	34.8/12.9	"	12.2	175.8	"	"	
Ex-9	34.8/5.2	"	193.8	135.9	4.59	41.7	有機相給液は、Ex-8のProductを使用
TBP/UNH ^(**)	15.0/7.5	20×30	200	HNO ₃ 3N	0	HNO ₃ 0	

(*) 有機相への硫酸付加は、予め4N硫酸とカラム内で接触させた方法で行った。

(**) UNH：硝酸ウラニル溶液，TBP：30% tributyl phosphate/n-Dodecane 溶液

表 2.3.2 抽出特性試験結果 (Ex-1, Ex-2)

Run No.		Ex-1			
原液中のウラン, 全硫酸根濃度		200 g-U/l, t-SO ₄ 130 g/l			
溶媒中の 全硫酸根濃度		t-SO ₄ , 41.6 g/l (120 分後の含U溶媒から バランスで計算した)			
流 量 比 O l/hr / A l/hr		39.2 l/hr / 5.8 l/hr (= 6.76/1)			
パルス条件 a mm × f cpm		20 mm × 30 cpm			
分散相ホールド アップ率(%) (*)		6.4 %			
分 散 相 滞 留 時間 (分) (**)		2.6 分			
サンプリング 時間 (分)		30	60	90	120
抽出 廃液	U (g/l)	39.6	60.1	64.6	67.5
	t-SO ₄ (g/l)			160.3	155.4
含U 溶媒	U (g/l)	15.7	15.6	15.7	17.0
	t-SO ₄ (g/l)				37.8
液 温		10 ~ 13.4 °C			
エントV量 vol%		目視では測定不能			
H T U		280 cm			

(*) 目皿部容積に対する値

(**) 目皿部滞留時間

Ex-2				
200 g-U/l, t-SO ₄ 130 g/l				
t-SO ₄ 46.2 g/l (150 分後の含U溶媒から バランスで計算した)				
34.8 l/hr / 5.2 l/hr (= 6.69/1)				
20 mm × 60 cpm				
4.7 %				
2.1 分				
30	60	90	120	150
16.5	21.5	71.2	77.8	72.7
		177.2	162.5	147.9
21.2	21.4	21.3	22.2	20.0
				45.8
10 ~ 13.4 °C				
目視では測定不能				
221 cm				

表中の空白は不測定を示す。(以下同様)

表 2.3.3 抽出特性試験結果 (Ex-3)

Run. No.		Ex - 3				
原液中のウラン 全硫酸根濃度		200 g-U/ ℓ , t-SO ₄ 130 g/ ℓ				
溶媒中の 全硫酸根濃度		t-SO ₄ , 56.5 g/ ℓ				
流 量 比 O ℓ /hr / A ℓ /hr		43.5 ℓ /hr / 6.5 ℓ /hr (= 6.69 / 1)				
パルス条件 a mm $\times$ f cpm		20 mm $\times$ 60 cpm				
分散相ホールド アップ率 (%)		38.5 %				
分 散 相 滞 留 時 間 (分)		13.9 分				
サンプリング 時間 (分)		30	60	75	90	105
抽出 廃液	U (g/ ℓ)	17.8	16.4	16.5	16.6	16.0
	t-SO ₄ (g/ ℓ)			208.6	208.6	203.8
含 U 溶媒	U (g/ ℓ)	23.4	25.6	25.2	26.1	26.0
	t-SO ₄ (g/ ℓ)					42.1
液 温		10 °C				
エントレ量 vol%		0.2 %				
HTU		126 cm				

(流動特性試験で得られたフラッディング流量の80%値)に設定して行なった。

含ウラン溶媒のウラン濃度は 26.0 g-U/l となり、Ex-1, Ex-2 と比べて、抽出性能は向上した。しかし、分散相ホールドアップ率は 38.5% と極端に増加し、エントレ量も 0.2% となり、カラム内の運転状況の観察からも相分離性が悪く、不安定な状態となった。カラム内分散状態を写真で比較すると、Ex-2 (写真 6 ~ 9) に比べて Ex-3 (写真 10 ~ 13) では、カラム上部の分散状態が激しくなっていることが判る。従って、この流量条件では、 $20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$ では、実際の運転には適しない。

③ 硫酸根濃度の抽出効率に及ぼす影響 (Ex-4)

基礎データ調査の結果から、分配比は水相硫酸根濃度に大きく影響されることが判ったので、両相供給液の全硫酸根濃度を下げた試験として、Ex-4 を行なった。

すなわち、クリーン溶媒中の全硫酸根濃度は、Ex-1, Ex-2, Ex-3 ではそれぞれ $41.6 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$, $46.2 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$, $56.5 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ であったが、本試験では、 $31.3 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ とした。また、原液中の全硫酸根濃度も $104.3 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ とした。

試験結果を表 2.3.4 に示す。

この結果、含ウラン溶媒のウラン濃度は 26.4 g-U/l となり、抽出性能の向上が確認された。また、ホールドアップ率は 5.2% であり、カラム運転状態も良好であった。(写真 14 ~ 17)

以上より、TNOA(Org)/硫酸ウラニル(Aq)系での抽出挙動を最適化する為には、系内に供給される硫酸量の調整が重要なことがわかった。

そこで動燃人形峠事業所の操業条件を確認したところ(図 2.3.1), 途中段に硫酸が供給されたり、抽出廃液中の全硫酸根濃度は 30 g-U/l になるように調整されており、硫酸量の調整については巧く対応していることが判った。

また、カラム高の評価に使う H.T.U. 値は、カラム上部と下部では異なるので、高濃度域及び低濃度域での値をそれぞれ試験により求める必要がある。そこで、試験条件を設定する為に、理論平衡計算を行い、抽出廃液中の全硫酸根濃度を $30 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ として、 200 g-U/l , $130 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ の原液を $O/A = 6.7/1$ で処理する場合の検討を行なった。その結果、クリーン溶媒中の硫酸根濃度は $35 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ とするのが良いことが判った。その場合の計算結果を表 2.3.5 及び図 2.3.2 に示す。

④ 低濃度域及び高濃度域の HTU 値 (Ex-5, Ex-6)

結果を表 2.3.6 に示す。

Ex-5 は、低濃度域の試験として、上記の計算結果から、図 2.3.2 中の 2 段目より下の条件で行なったものである。但し、試験に用いたクリーン溶媒は $24.3 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ に硫酸付加したものを使用し、水相原液組成は 35.7 g-U/l , $140 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ として試験を行なった。

さらに、高濃度域の H.T.U. 値を求める試験として、Ex-5 で得られた含ウラン溶媒及び水相原液として、 200 g-U/l , $130 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ のものを使用して、Ex-6 の試験を行なった。

表 2.3.4 抽出特性試験結果

Run No		Ex - 4					
原液中のウラン 全硫酸根濃度		203 g-U/ ℓ , t-SO ₄ 104.3 g/ ℓ					
溶媒中の 全硫酸根濃度		t-SO ₄ 31.3 g/ ℓ					
流 量 比 O ℓ /hr / A ℓ /hr		34.8 ℓ /hr / 5.2 ℓ /hr (= 6.69 / 1)					
パルス条件 a mm $\times$ f cpm		20 mm $\times$ 60 cpm					
分散用ホールド アップ率 (%)		5.2 %					
分 散 相 滞 留 時 間 (分)		2.4 分					
サンプリング 時 間 (分)		30	45	60	75	90	120
抽出 廃液	U (g/ ℓ)	3.9	12.4	36.0	43.2	43.7	37.6
	t-SO ₄ (g/ ℓ)					66.4	64.5
含U 溶媒	U (g/ ℓ)	23.4	25.1	25.2	25.5	25.4	26.4
	t-SO ₄ (g/ ℓ)						39.0
液 温		10.5 °C					
エントレ量 vol %		目視では測定不能					
HTU		139 cm					

() 内は設定時の値

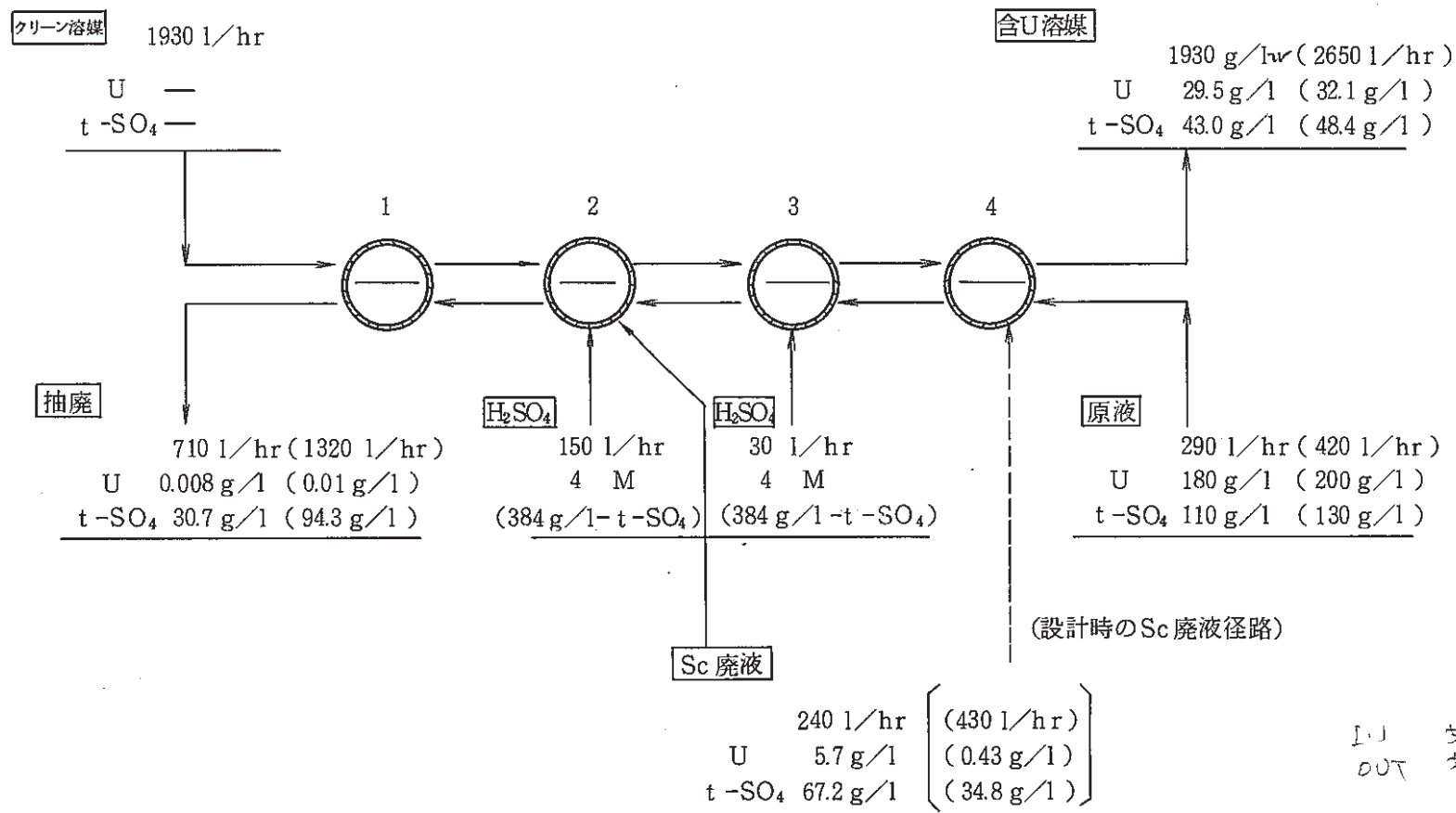


図 2.3.1 操 業 条 件 (動燃人形峠事業所)

表 2.3.5 平衡計算

ケイサン ジョーケン

ゲンエキ	リユ-リョ- (L/H)	1
	U ノ-ド (G/L)	200
	SO ₄ ノ-ド (G/L)	130
クリーン TNOA	リユ-リョ- (L/H)	6.7
	SO ₄ ノ-ド (G/L)	35
チュ-ハイエキ	U ノ-ド (G/L)	0.001
	SO ₄ ノ-ド (G/L)	30

STEP	X _u (G/L)	X _s (G/L)	Y _u (G/L)	Y _s (G/L)
01	<u>1.00E-03</u>	<u>3.00E+01</u>	4.79E-02	4.36E+01
02	3.22E-01	8.75E+01	5.10E+00	4.93E+01
03	3.42E+01	1.26E+02	3.02E+01	5.00E+01
04	2.02E+02	1.30E+02	3.40E+01	5.01E+01
05	<u>2.28E+02</u>	<u>1.31E+02</u>	3.41E+01	5.01E+01

表中の数字は各抽出段から出るウラン及び全硫酸根濃度を示す。

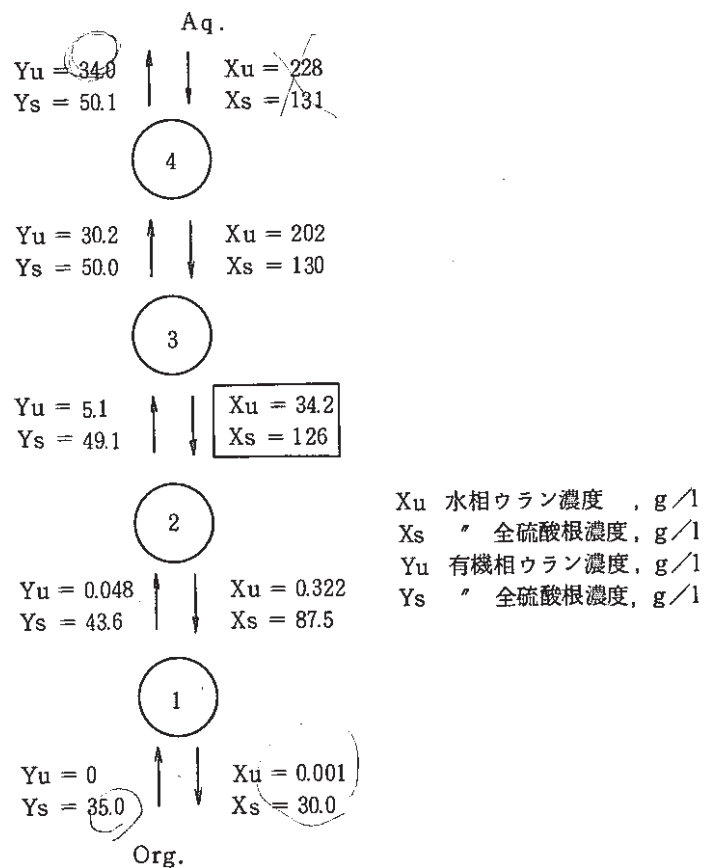


図 2.3.2 各平衡段の平衡濃度

表 2.3.6 抽出特性試験結果 (Ex-5, Ex-6)

Rum No.	Ex-5					
原液中のウラン, 全硫酸根濃度	35.7 g-U/l, t-SO ₄ 140.0 g/l					
溶媒中のウラン 全硫酸根濃度	t-SO ₄ 24.3 g/l					
流量比 O l/hr/A l/hr	34.8 l/hr / 5.2 l/hr (= 6.69 / 1)					
パルス条件 a mm × f cpm	20 mm × 60 cpm					
分散相ホールド アップ率 (%)	5.0 %					
分散相滞留時間 (分)	2.3 %					
サンプリング 時間 (分)	30	60	90	105	120	135
抽出 廃液	U (g/l)			0.019	0.024	0.024
	t-SO ₄ (g/l)			72.5	79.0	75.8
含U 溶媒	U (g/l)		4.14	4.55	4.65	4.68
	t-SO ₄ (g/l)					34.1
液 温	11 °C					
エントレ量 vol %	目視では測定不能					
H T U	454 cm					

Ex-6				
199.8 g-U/l, t-SO ₄ 133.8 g/l				
3.84 g-U/l, t-SO ₄ 34.0 g/l				
34.8 l/hr / 5.2 l/hr (= 6.69 / 1)				
20 mm × 60 cpm				
5.4 %				
2.4 分				
30	60	90	105	115
53.0	72.5	77.7	79.4	79.0
		99.4	101.3	98.0
19.8	19.7	19.3	19.8	19.6
				38.1
11 °C				
目視では測定不能				
269 cm				

Ex-5, Ex-6 におけるカラム内分散状況の写真をそれぞれ、写真 18 ~ 21 及び写真 22 ~ 25 に示す。Ex-5 では、カラム内の色が上部から下部になるに従って、薄くなっているのが判る。しかし、抽出廃液中のウラン濃度は 0.024 g-U/l であり、目標の 0.001 g-U/l までは下らなかった。これは抽出廃液中の全硫酸根濃度が $75.8 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ と高くなったことによるものである。

Ex-5 の含ウラン溶媒中の硫酸根濃度は $34.1 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ であり、溶媒中にはなおさらに硫酸根が付加出来ることを示している。(これは基礎データ調査の結果から明らかである。) このことは、低濃度域の試験として行った Ex-5 の試験は、抽出段 2 段を想定して行ったものであるが、今回実験に使用した 2 m の小型ガラスカラムは、抽出段として、2 段分には相当しないことを示している。さらに、高濃度域での試験である Ex-6 の含ウラン溶媒中の硫酸根濃度は $38.1 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ となり、やはり、高濃度域においても抽出段 1 段には相当していないことが判る。

実際に、Ex-5 の含ウラン溶媒（すなわち、Ex-6 の溶媒給液）を分液ロートにて、 $O/A = 6.7/1$ の条件で 200 g-U/l , $130 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ の原液と 10 分間接触させた結果、溶媒中のウラン濃度は 31.5 g-U/l に達した。

しかし、本試験 (Ex-5, Ex-6) で得られた H.T.U. 値は、 200 g-U/l , $130 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ の原液をカラムで抽出する場合の、カラム固有の抽出能力を示す値であり、これをもとに、後に述べる手順により、抽出パルスカラムの必要塔高を求めることが出来る。H.T.U. 値は、Ex-5 では 454 cm, Ex-6 では 269 cm が得られた。

⑤ スクラブ戻り液を考慮した場合の H.T.U. 値

さらに、動燃人形峠事業所での操業条件を参考にして、抽出工程に供給される洗浄戻り液及び 4 M 硫酸を考慮して平衡計算を行い、試験条件を設定し、Ex-7, 8, 9 の試験を行った。Ex-7, Ex-8 は低濃度域の試験であるが硫酸濃度を若干変化させて行った。又、Ex-9 は高濃度域の試験である。計算結果を表 2.3.7 及び図 2.3.3 に示す。

試験結果を表 2.3.8 に示す。

抽出廃液のウラン濃度は、Ex-7 が 0.016 g-U/l であるのに Ex-8 では 0.102 g-U/l と高くなっている。これは、抽出廃液の全硫酸根濃度が Ex-7 では $21.3 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ であるのに対し、Ex-8 では $66.4 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ と高い為である。しかし、Ex-7 の分散相ホールドアップ率は 28.2 % と Ex-8 の 11.4 % に比べると高く、これも水相硫酸根濃度のちがいによるものであり、カラム内分散状況に及ぼす硫酸濃度の影響が示されている。

H.T.U. 値として、Ex-7 では 383 cm, Ex-8 では 363 cm が得られた。これらの値は、Ex-5 での 459 cm と較べて低い値となっているが、これは両相流量比 O/A の違いによるものである。Ex-9 では H.T.U. 値は 298 cm となり、Ex-6 と比べてさほど差はない。

カラム内分散状況は、それぞれ Ex-7, Ex-8, Ex-9 について、写真 26 ~ 30, 31 ~ 34,

表 2.3.7 平衡計算

ケイサン ジョーケン

ゲンエキ	リュウリョー	(L/H)	290
	Uノード	(G/L)	180
	SO ₄ ノード	(G/L)	110
クリーン TNOR	リュウリョー	(L/H)	1930
	SO ₄ ノード	(G/L)	0
チューハイエキ	Uノード	(G/L)	.008
	SO ₄ ノード	(G/L)	30.7
2ダンメ / H ₂ SO ₄	リュウリョー	(L/H)	150
	ノード	(G/L)	284
Sc	リュウリョー	(L/H)	240
Sc-H ₂ SO ₄	ノード	(G/L)	67.2
Sc-U	ノード	(G/L)	5.7
2ダンメ / H ₂ SO ₄	リュウリョー	(L/H)	30
	ノード	(G/L)	384

STEP	X _u (G/L)	X _s (G/L)	Y _u (G/L)	Y _s (G/L)
01	8.00E-03	3.07E+01	4.04E-01	4.35E+01
02	1.11E+00	1.49E+02	4.07E+00	4.93E+01
03	2.03E+01	1.35E+02	2.65E+01	4.99E+01
04	1.71E+02	1.13E+02	3.42E+01	5.01E+01
05	2.23E+03	1.15E+02	3.44E+01	5.01E+01

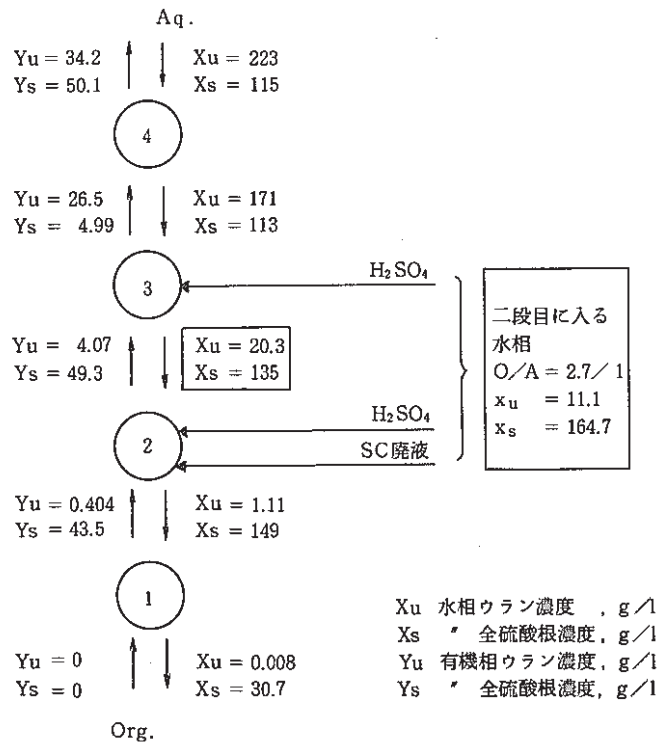


図 2.3.3 各平衡段の平衡濃度

表 2.3.8 抽出特性試験結果 (Ex-7, Ex-8, Ex-9)

Run No.	Ex-7						Ex-8					Ex-9				
原液中のウラン, 全硫酸根濃度	12.7 g-U/l, t-SO ₄ 161.6 g/l						12.2 g-U/l, t-SO ₄ 175.8 g/l					193.8 g-U/l, t-SO ₄ 135.9 g/l				
溶媒中のウラン, 全硫酸根濃度	U, t-SO ₄ 0						U, t-SO ₄ , 0					4.59 g-U/l, t-SO ₄ 41.7 g/l				
流量比 O l/hr/A l/hr	34.8 l/hr / 12.9 l/hr (= 2.70/1)						34.8 l/hr / 12.9 l/hr (= 2.70/1)					34.8 l/hr / 5.2 l/hr (= 6.69/l)				
パルス条件 a mm × f cpm	20 mm × 60 cpm						20 mm × 60 cpm					20 mm × 60 cpm				
分散相ホールド アップ率 (%)	28.2 %						11.4 %									
分散相滞留時間 (分)	5.2 分						2.1 分									
サンプリング時間 (分)	60	90	105	120	135	150	30	60	90	120	150	30	60	90	120	135
抽出 U (g/l)			0.011	0.012	0.013	0.016			0.105	0.141	0.102	76.5	102.9	108.8	108.0	99.4
廃液 t-SO ₄ (g/l)				19.0	20.1	21.3					66.4			189.6	180.0	170.9
含U U (g/l)	4.18	4.42	4.16	4.75	4.26	4.36	4.41	4.01	4.43	4.88	4.88	18.0	117.3	17.2	17.4	17.8
溶媒 t-SO ₄ (g/l)						47.4					41.7					38.3
液量	10 °C						11 °C					11 °C				
エントレ量 vol %	0.5															
HTU	383 cm						363 cm					298 cm				

35～38に示す。Ex-7ではフラッディングに至っており、上部セトラ内に微細な水相粒子（粒径～0.1 mm）の滞留が認められた。カラムオーバーフロー流出液である含ウラン溶媒中の水相エントレ量を測定したところ、0.5 vol %であった。

⑥ 30 % TBP-n-Dodecave (Org) / 硝酸ウラニル (Aq) 系の試験

結果を表 2.3.9 に示す。

流量比 $Q/A = 15 \text{ l/hr} / 7.5 \text{ l/hr}$, パルス条件 $20 \text{ mm} \times 30 \text{ cpm}$ で小型ガラスカラムを用いて試験を行った。水相原液組成は、 200 g-U/l , 3 N HNO_3 の条件とした。この場合の H.T.U 値は水相基準で 48 cm, 有機相基準で 108 cm となり、従来我々が行っている試験と比べても良好な値となり、試験装置として、本小型ガラスカラムは問題のないことを示している。

(2) 流動特性に及ぼす粘度、比重の影響

TBP (Org) / 硝酸ウラニル (Aq) 系と TNOA (Org) / 硫酸ウラニル (Aq) 系について、カラム内の分散相液滴の挙動観察を以下に示す。

前者では、液滴は One pulse cycle で図 2.3.4 に示すサイクルを経て運動するのに対し、後者ではこのように One pulse cycle で液滴が目皿から目皿へ下降せず、運動は緩慢である。特に粒径 1.0 mm 以下の液滴粒子は、一つ目の皿段内にとどまって対流していた。前者の液滴挙動を写真 39～41, 後者の液滴挙動を写真 42, 43 に示す。後者では線流速に依らず、上述のような液滴挙動が観察された。

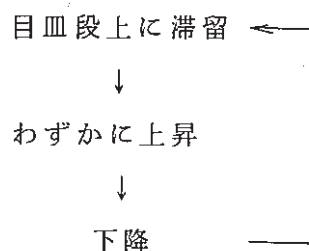


図 2.3.4 分散相液滴の挙動
(TBP (Org) / 硝酸ウラニル (Aq) 系)

液滴の挙動や相分離性は、連続相の線速度及び液滴の終端速度に関係している。連続相平均流れに対する液滴の相対速度（終端速度）は、次の Stokes の式によって表わされる。

$$V_r = g \cdot d_p^2 (\rho_c - \rho_d) \phi / 18 \mu_c$$

ただし

g : 重力加速度

d_p : 液滴径

ρ_c : 連続相比重

表 2.3.9 TBP (Org)/硝酸ウラニル (Aq) 系抽出試験結果

Run No.		TBP (Org)/硝酸ウラニル (Aq) 系					
原液中のウラン, 硝酸濃度		200 g-U/ℓ, HNO ₃ 3.37 N					
溶媒中のウラン 硝酸濃度		0					
流量比 O ℓ/hr/A ℓ/hr		15.0 ℓ/hr / 7.5 ℓ/hr (= 2/1)					
パルス条件 $a_{mm} \times f_{cpm}$		20 mm × 30 cpm					
分散相ホールド アップ率 (%)		3.4 %					
分散相滞留 時間 (分)		1.1 分					
サンプリング 時間 (分)		30	60	90	120	150	180
抽出廃液	U (g/ℓ)		7.0	13.3	16.2	18.7	21.7
	HNO ₃ (N)	2.18	2.81	3.25	3.30	3.37	3.36
含U 溶媒	U (g/ℓ)	65.9	86.7	87.1	88.4	89.8	91.7
	HNO ₃ (N)						
液 温		10.5 °C					
エントレ量 vol %		目視では測定不能					
HTU		108 cm (有機相基準)					
		48 cm (水相基準)					

- ρ_d : 分散相比重
 μ_c : 連続相粘度
 ϕ : ホールドアップの関数

これより両相比重差の小さい時や連続相粘度が大きい場合は、相分離性が悪く、同じ運転条件でも運転領域が狭くなることがわかる。ここで抽出特性試験における TNOA (Org)/硫酸ウラニル (Aq) 系と TBP (Org)/硝酸ウラニル (Aq) 系について、カラム上部と下部での両相比重差及び連続相粘度の値を各々表 2.3.10 に示した。カラム上部については水相原液と含ウラン溶媒との物性値を用い、下部については、クリーン溶媒と抽出廃液の物性値を用いた。ただし物性値は液温 19℃のときの値である。

表 2.3.10 カラム上・下部の物性値

		TNOA (Org)/硫酸ウラニル (Aq) (Ex-1 ~ 3)	TBP (Org)/硝酸ウラニル (Aq)
カラム上部	比 重 差	0.42 ~ 0.44	0.43
	連続相粘度 (cp)	8.34 ~ 9.49	3.12
カラム下部	比 重 差	0.29 ~ 0.30	0.31
	連続相粘度 (cp)	8.30 ~ 9.34	1.87

両系を比較すると、比重差はほぼ同じ値であるが、連続相粘度の値は、TNOA系の方が大きい。従って液滴の挙動や相分離性の差異は、両系の連続相粘度の違いに起因すると考えられる。

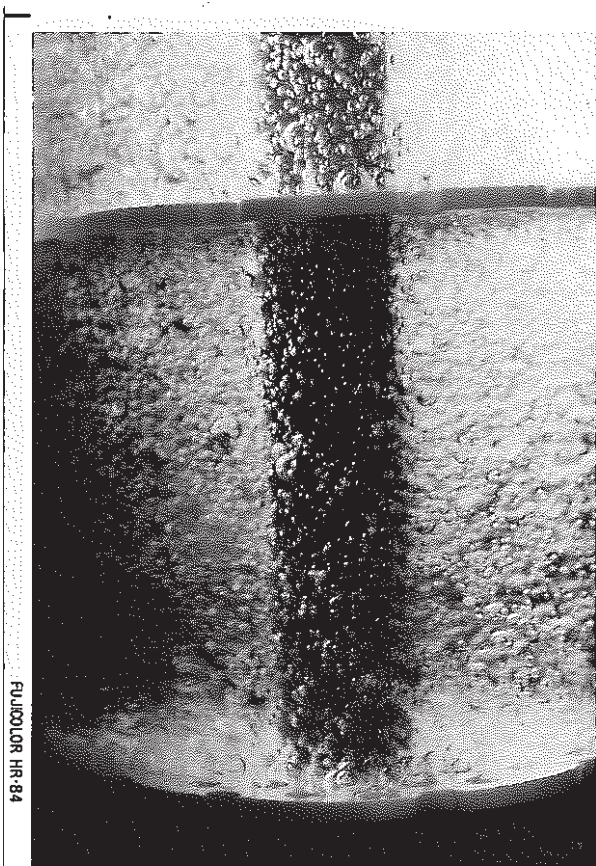


写真6 抽出特性試験時の
カラム内分散状況
(Ex-2, A+O
= 5.2 ℓ /hr +
34.8 ℓ /hr ,
 $a \times f = 20 \text{ mm}$
 $\times 60 \text{ mm}$)
カラム上部

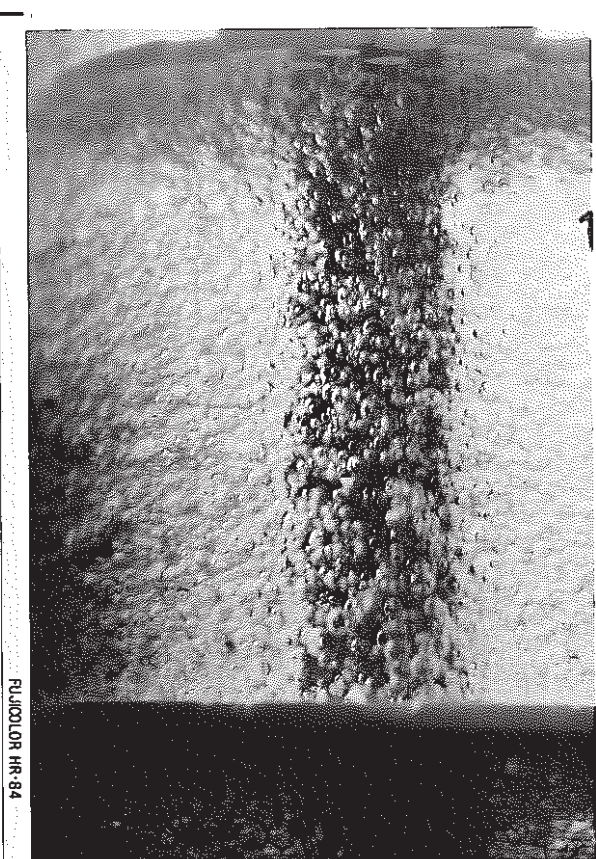
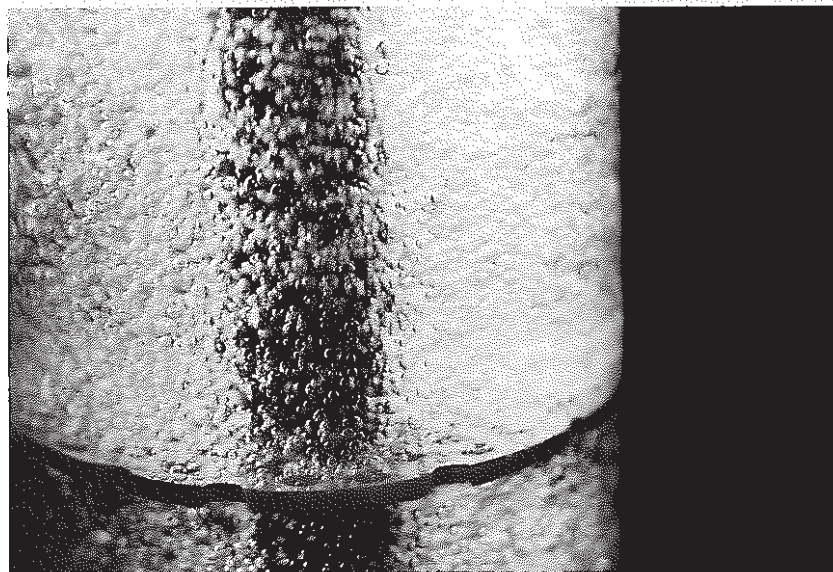


写真7 抽出特性試験時の
カラム内分散状況
(Ex-2, A+O
= 5.2 ℓ /hr +
34.8 ℓ /hr)
 $a \times f$
= 20 mm $\times$ 60 cpm)
カラム中部



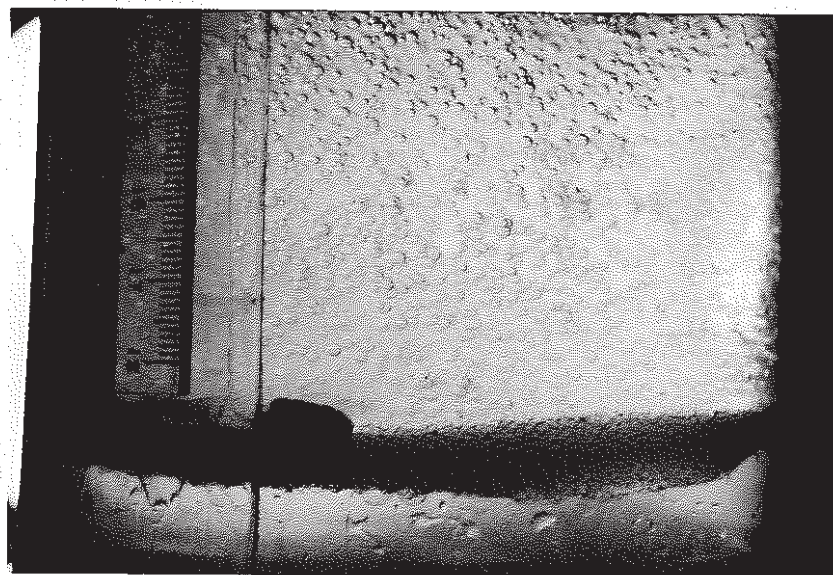
FUJICOLOR HR-84

写真8 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-2, A+O = 5.2 ℓ/hr + 34.8 ℓ/hr,

a × f = 20 mm × 60 cpm)

カラム下部



FUJICOLOR HR-84

写真9 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-2, A+O = 5.2 ℓ/hr + 34.8 ℓ/hr,

a × f = 20 mm × 60 cpm)

下部セトラ

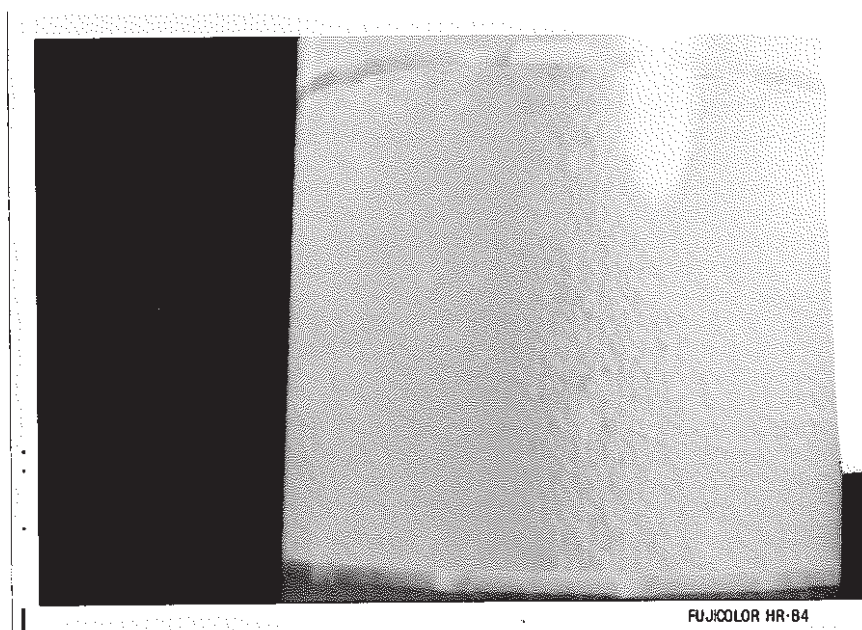


写真 10 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-3, A+O = 6.5 ℓ/hr + 43.5 ℓ/hr ,

a × f = 20 mm × 60 cpm)

カラム 上部

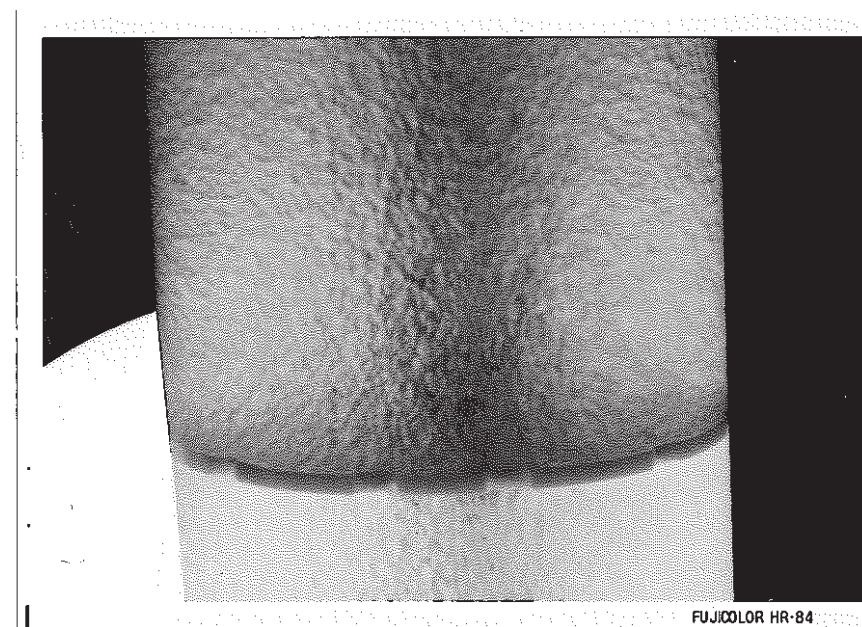


写真 11 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-3, A+O = 6.5 ℓ/hr + 43.5 ℓ/hr ,

a × f = 20 mm × 60 cpm)

カラム 中部

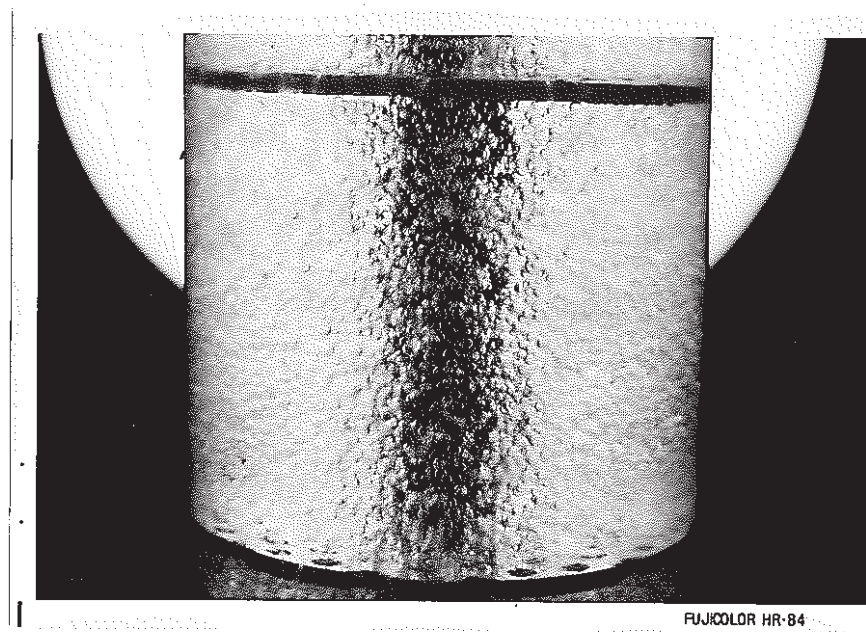


写真12 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-3, $A+O = 6.5 \text{ } \ell/\text{hr} + 43.5 \text{ } \ell/\text{hr}$,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

カラム下部

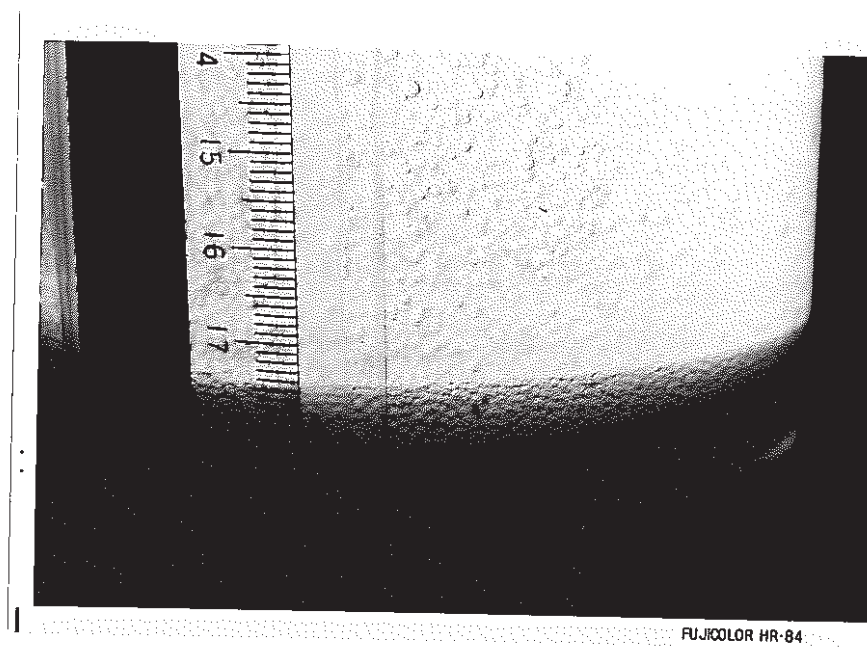
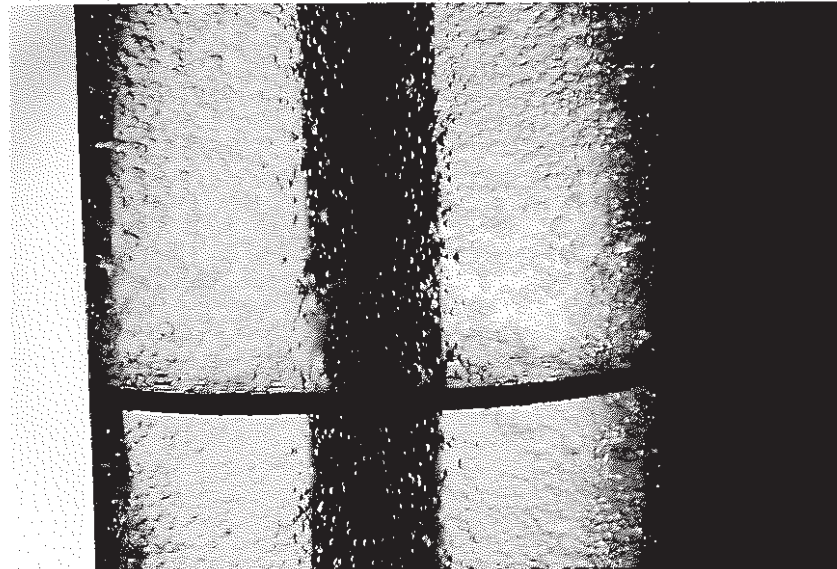


写真13 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-3, $A+O = 6.5 \text{ } \ell/\text{hr} + 43.5 \text{ } \ell/\text{hr}$,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

下部セトラ



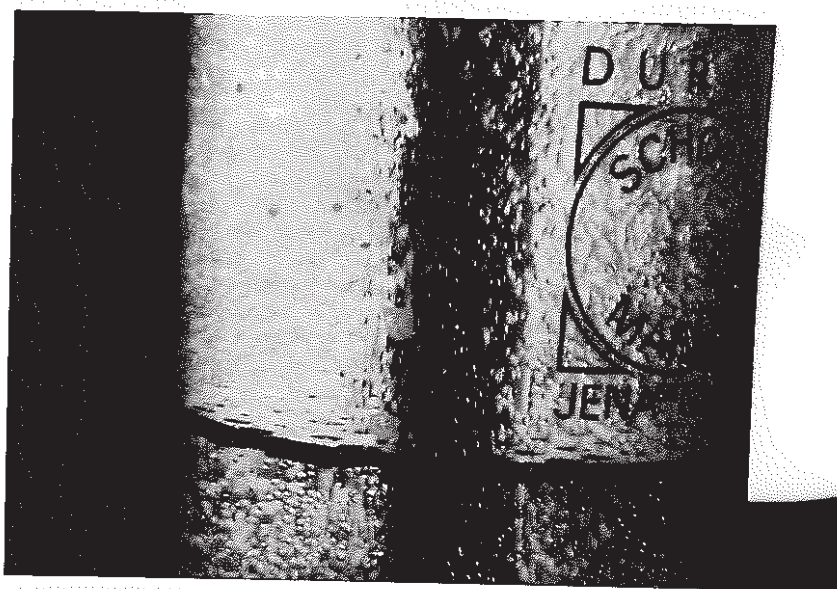
FUJICOLOR HR-84

写真14 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-4, A+O= 5.2 ℓ /hr + 34.8 ℓ /hr ,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

カラム上部



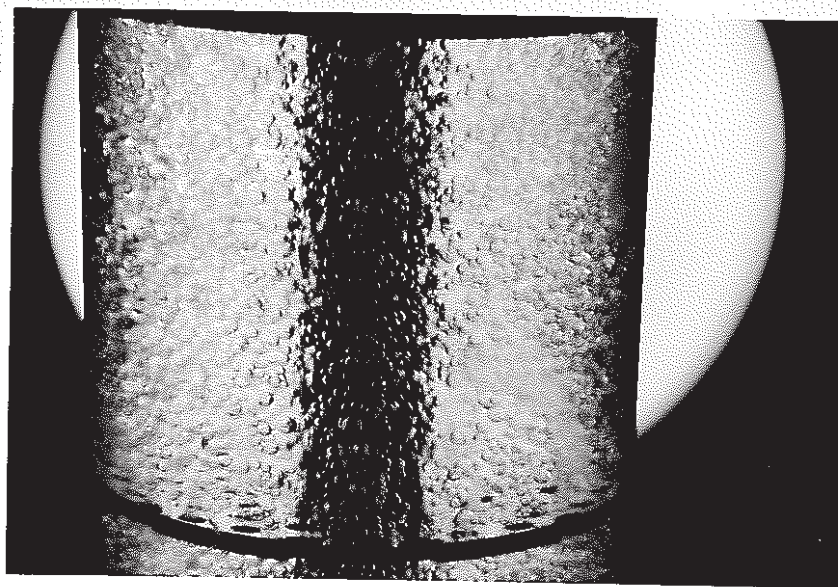
FUJICOLOR HR-84

写真15 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-4, A+O= 5.2 ℓ /hr + 34.8 ℓ /hr ,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

カラム中部



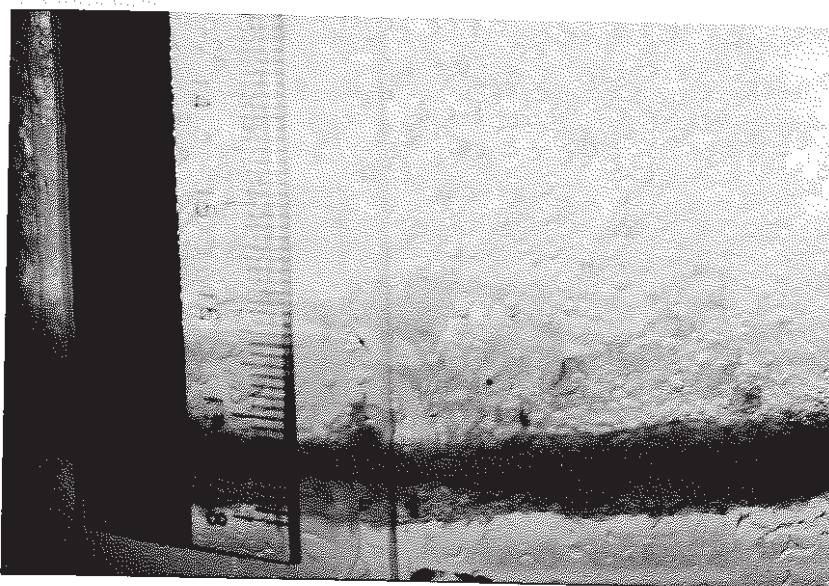
FUJICOLOR HR-84

写真16 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-4, $A + O = 5.2 \text{ l/hr} + 34.8 \text{ l/hr}$,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

カラム下部



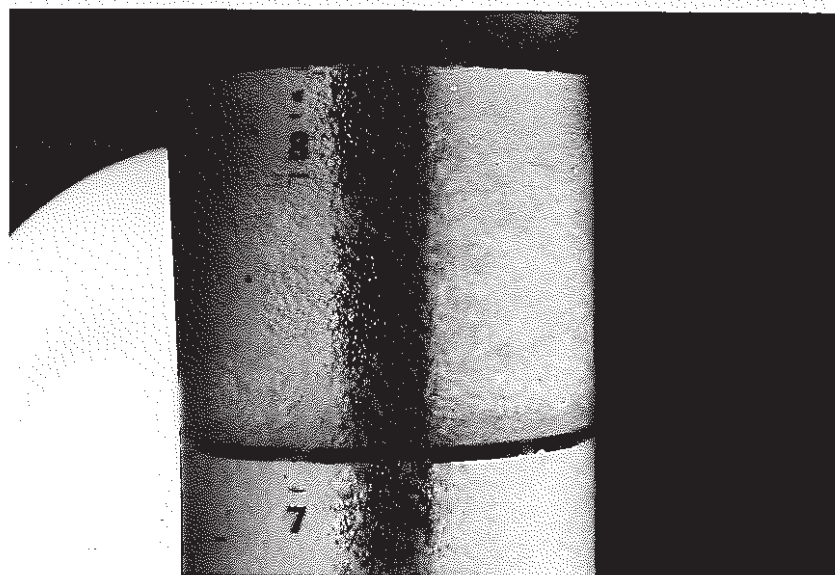
FUJICOLOR HR-84

写真17 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-4, $A + O = 5.2 \text{ l/hr} + 34.8 \text{ l/hr}$,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

下部セトラ



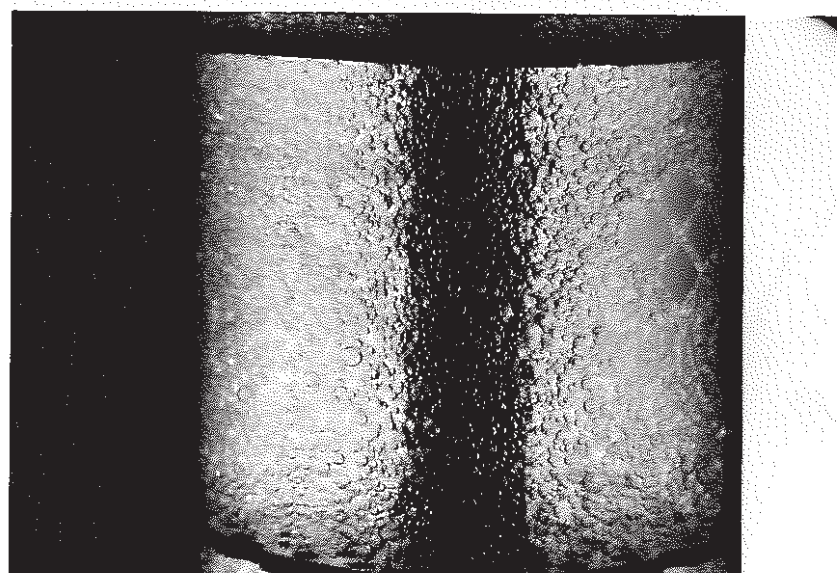
FUJICOLOR HR-84

写真18 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-5, $A + O = 5.2 \text{ } \ell/\text{hr} + 34.8 \text{ } \ell/\text{hr}$,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

カラム上部



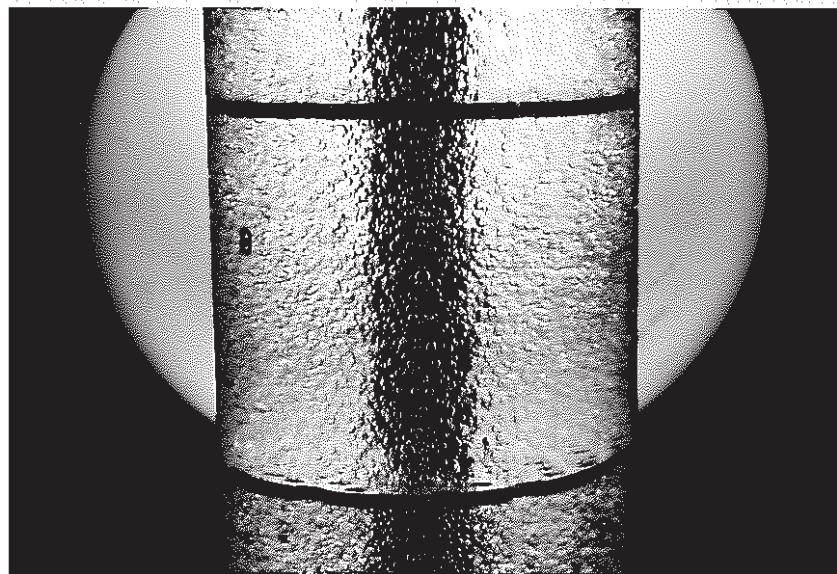
FUJICOLOR HR-84

写真19 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-5, $A + O = 5.2 \text{ } \ell/\text{hr} + 34.8 \text{ } \ell/\text{hr}$,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

カラム中部



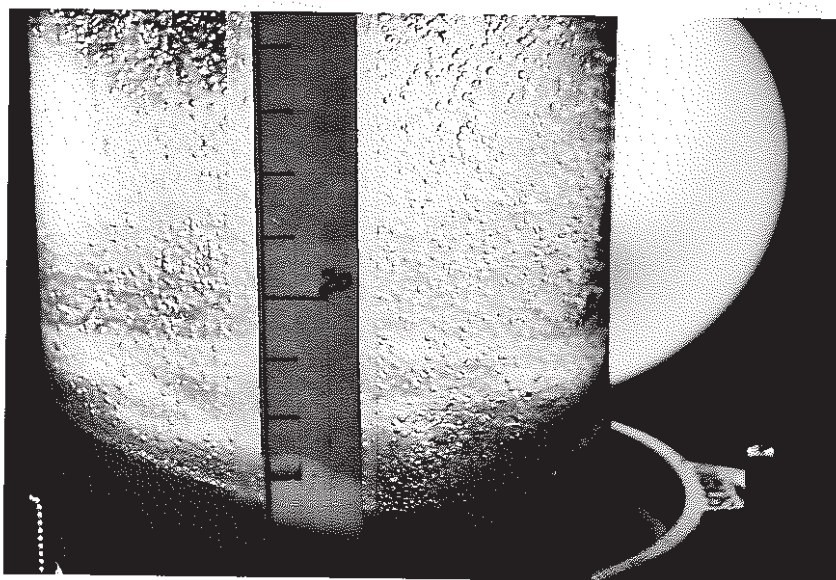
FUJICOLOR HR-84

写真 20 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-5, A+O = 5.2 ℓ /hr + 34.8 ℓ /hr ,

a $\times$ f = 20 mm $\times$ 60 cpm)

カラム下部



FUJICOLOR HR-84

写真 21 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-5, A + O = 5.2 ℓ /hr + 34.8 ℓ /hr ,

a $\times$ f = 20 mm $\times$ 60 cpm)

下部セトラ

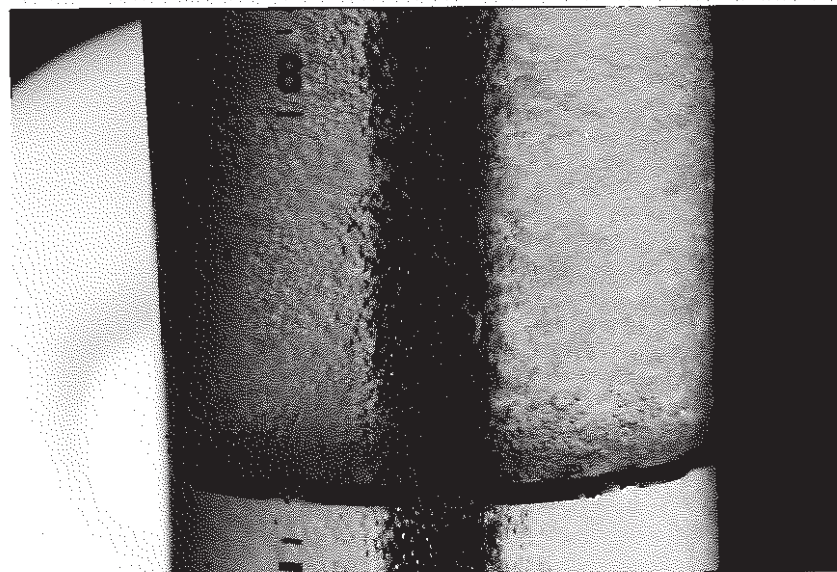


写真22 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-6, A+O = 5.2 ℓ /hr + 34.8 ℓ /hr,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

カラム上部

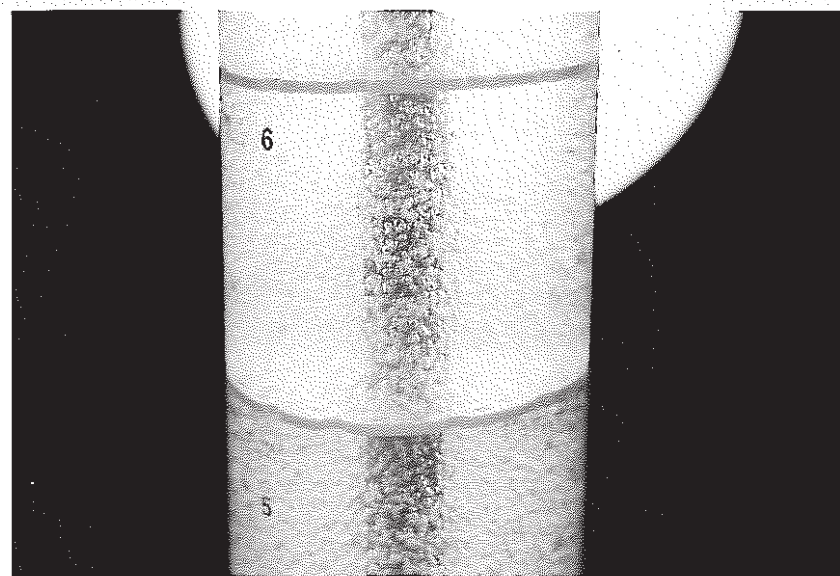


写真23 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-6, A+O = 5.2 ℓ /hr + 34.8 ℓ /hr,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

カラム中部



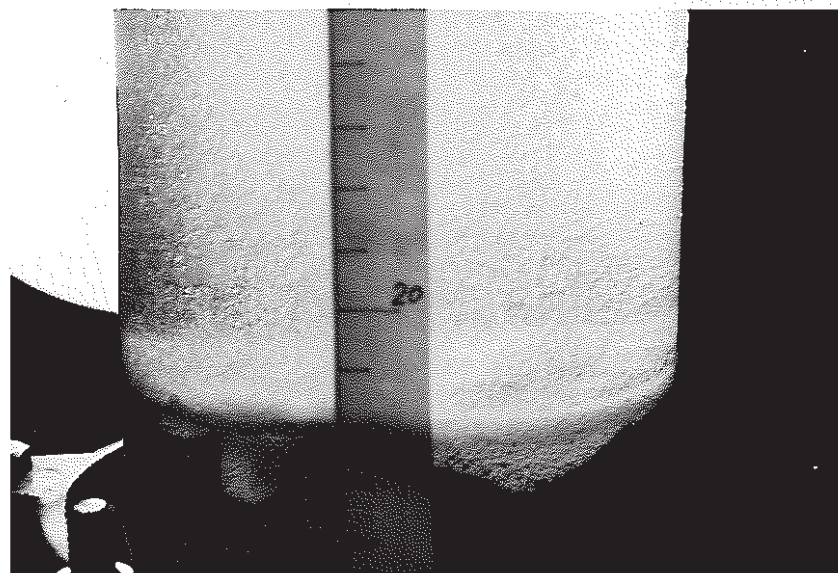
FUJICOLOR HR-84

写真 24 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-6, $A+O = 5.2 \text{ l/hr} + 34.8 \text{ l/hr}$,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

カラム下部



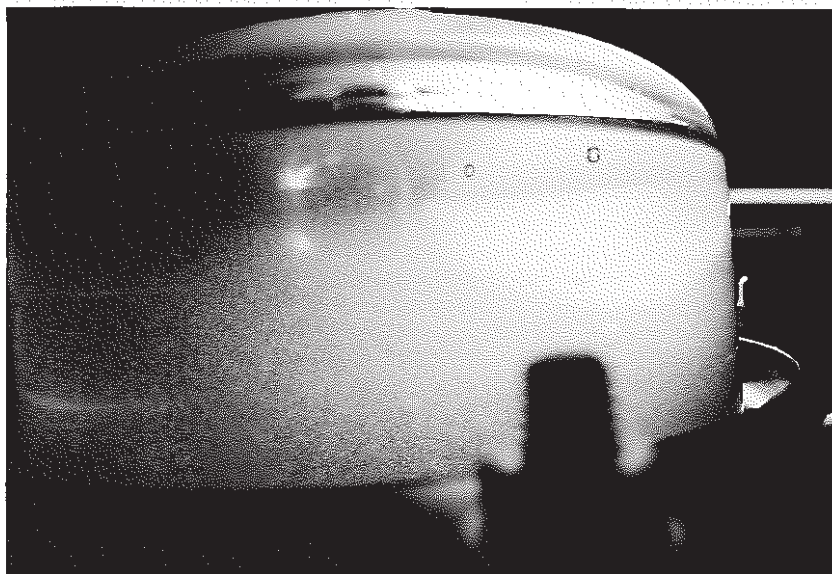
FUJICOLOR HR-84

写真 25 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-6, $A+O = 5.2 \text{ l/hr} + 34.8 \text{ l/hr}$,

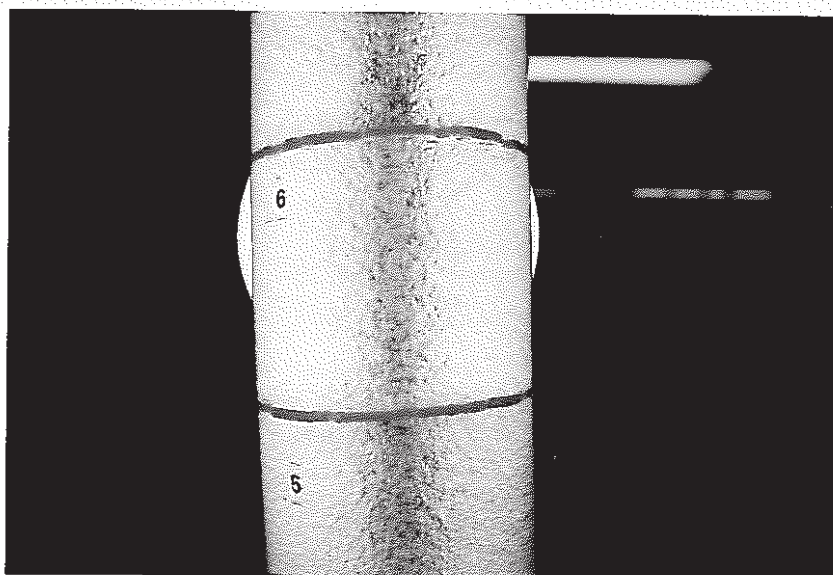
$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

下部セトラ



FUJICOLOR HR-84

写真26 抽出特性試験時のカラム内分散状況
 (Ex-7, $A+O = 12.9 \text{ l/hr} + 34.8 \text{ l/hr}$,
 $a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)
 上部セトラ



FUJICOLOR HR-84

写真27 抽出特性試験時のカラム内分散状況
 (Ex-7, $A+O = 12.9 \text{ l/hr} + 34.8 \text{ l/hr}$,
 $a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)
 カラム上部

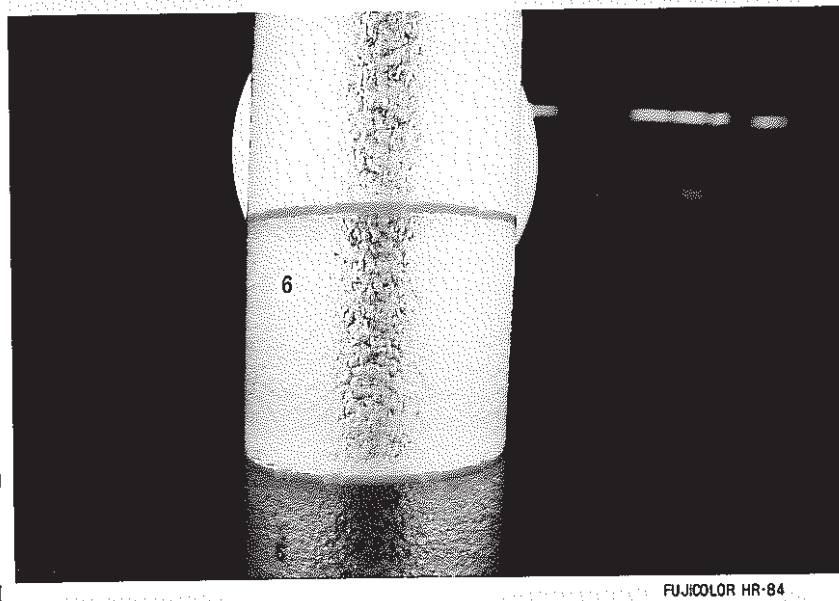


写真 28 抽出特性試験時のカラム内分散状況
 (Ex-7, $A+O = 12.9 \text{ } \ell/\text{hr} + 34.8 \text{ } \ell/\text{hr}$,
 $a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)
 カラム中部

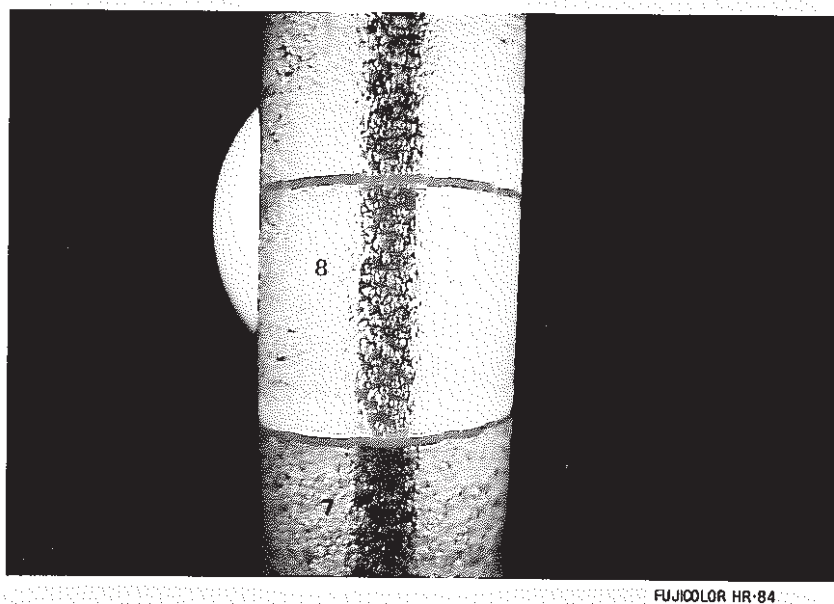
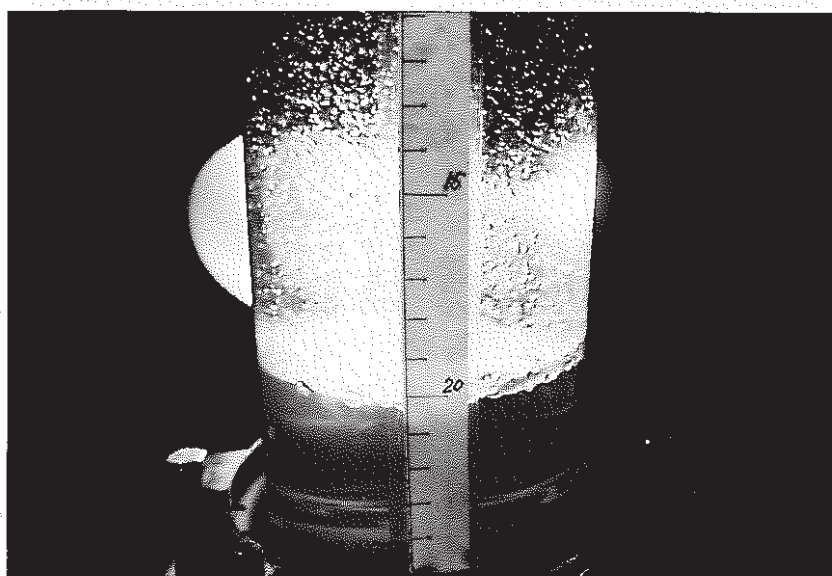


写真 29 抽出特性試験時のカラム内分散状況
 (Ex-7, $A+O = 12.9 \text{ } \ell/\text{hr} + 34.8 \text{ } \ell/\text{hr}$,
 $a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)
 カラム下部



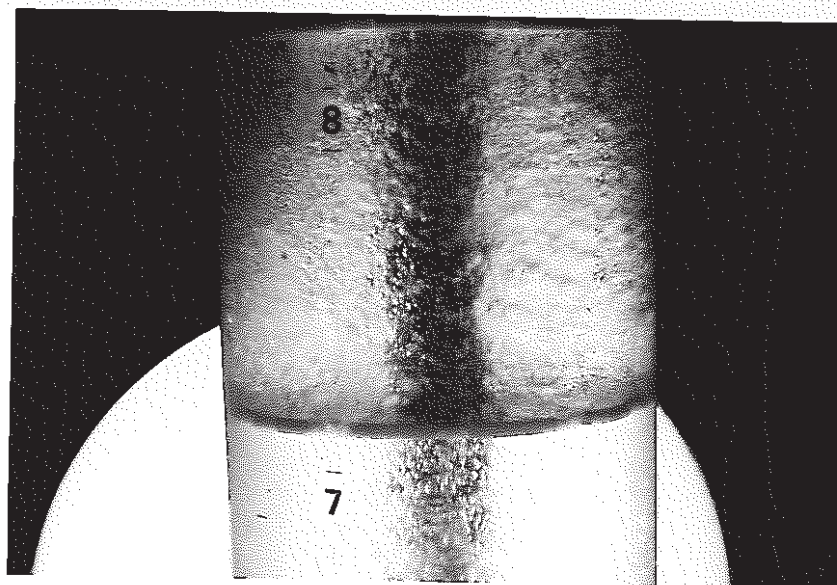
FUJICOLOR HR-84

写真30 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-7, $A+O = 12.9 \text{ l/hr} + 34.8 \text{ l/hr}$,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

下部セトラ



FUJICOLOR HR-84

写真 31 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-8, A+O = 12.9 l/hr + 34.8 l/hr,

a × f = 20 mm × 60 cpm)

カラム上部



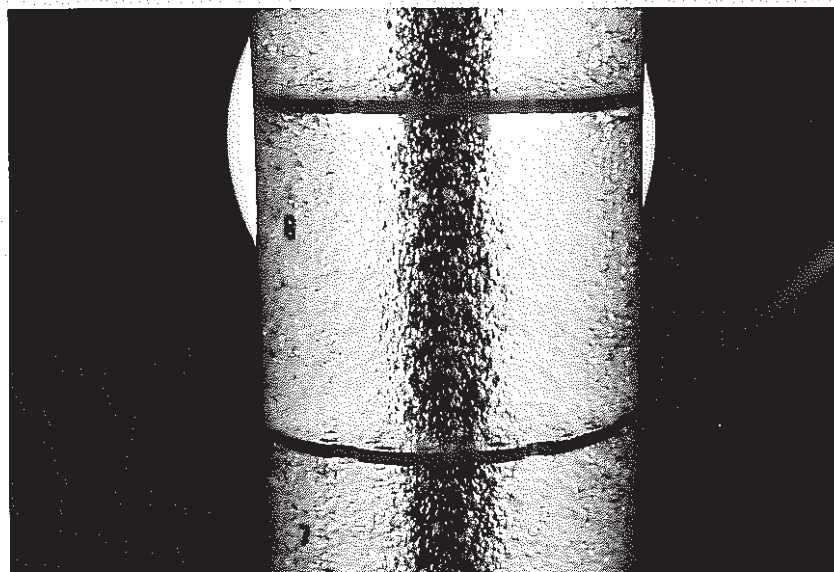
FUJICOLOR HR-84

写真 32 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-8, A+O = 12.9 l/hr + 34.8 l/hr,

a × f = 20 mm × 60 cpm)

カラム中部



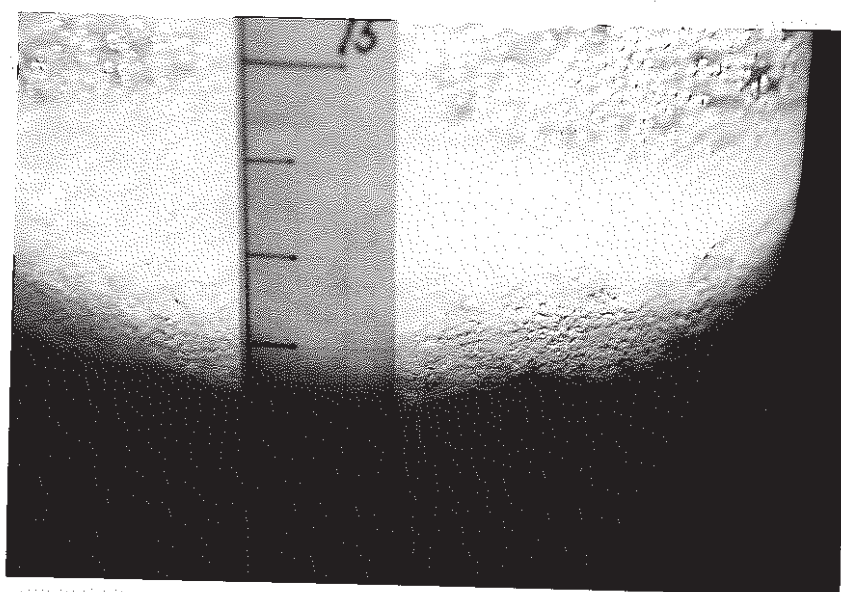
FUJICOLOR HR-84

写真 33 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-8, $A+O = 12.9 \text{ } \ell/\text{hr} + 34.8 \text{ } \ell/\text{hr}$,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

カラム下部



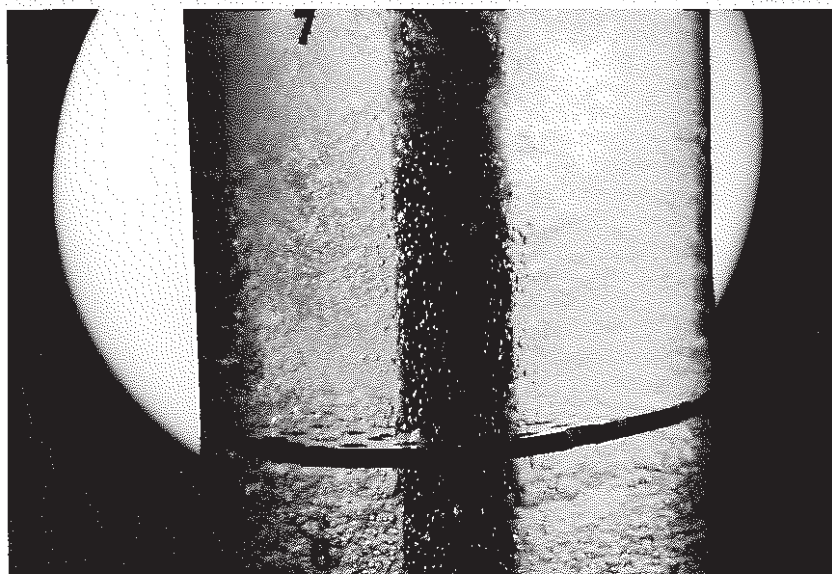
FUJICOLOR HR-84

写真 34 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-8, $A+O = 12.9 \text{ } \ell/\text{hr} + 34.8 \text{ } \ell/\text{hr}$,

$a \times f = 20 \text{ mm} \times 60 \text{ cpm}$)

下部セトラ



FUJICOLOR HR-84

写真 35 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-9, A+O= 5.2 ℓ/hr+ 34.8 ℓ/hr,

a × f= 20 mm × 60 cpm)

カラム上部



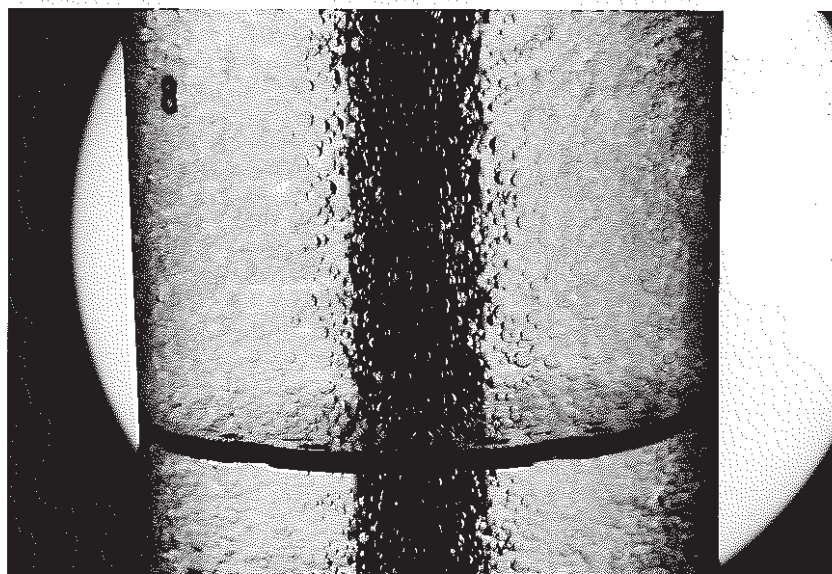
FUJICOLOR HR-84

写真 36 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-9, A+O= 5.2 ℓ/hr+ 34.8 ℓ/hr,

a × f= 20 mm × 60 cpm)

カラム中部



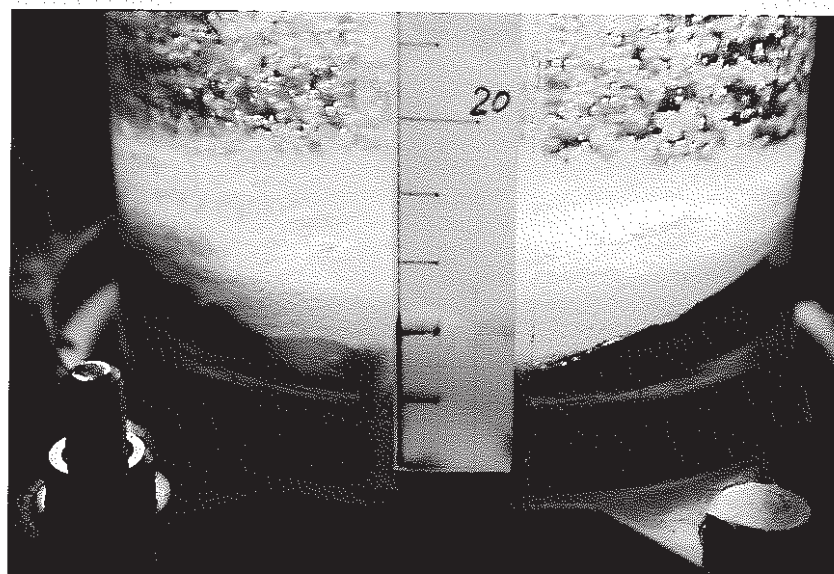
FUJICOLOR HR-84

写真 37 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-9, A+O = 5.2 ℓ /hr + 34.8 ℓ /hr,

a $\times$ f = 20 mm $\times$ 60 cpm)

カラム下部



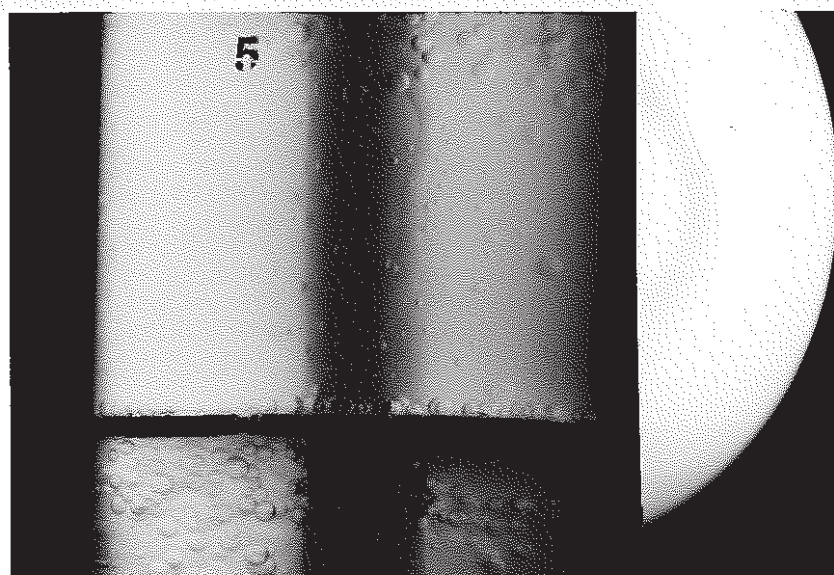
FUJICOLOR HR-84

写真 38 抽出特性試験時のカラム内分散状況

(Ex-9, A+O = 5.2 ℓ /hr + 34.8 ℓ /hr,

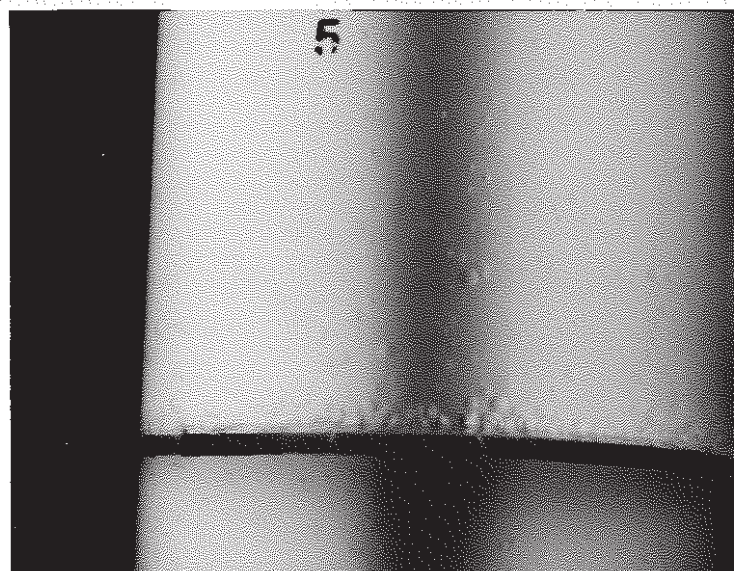
a $\times$ f = 20 mm $\times$ 60 cpm)

下部セトラ



FUJICOLOR HR-84

写真 39 TBP (Org) / 硝酸ウラニル (Aq) 系抽出試験時の分散相液滴
の挙動, 下向きパルス (滞留) カラム中部



FUJICOLOR HR-84

写真 40 TBP (Org) / 硝酸ウラニル (Aq) 系抽出試験時の分散相液滴
の挙動, 上向きパルス (上昇) カラム中部



写真41 TBP (Org)/硝酸ウラニル (Aq) 系抽出試験時の分散相液滴
の挙動, 下向きパルス (下降) カラム中部

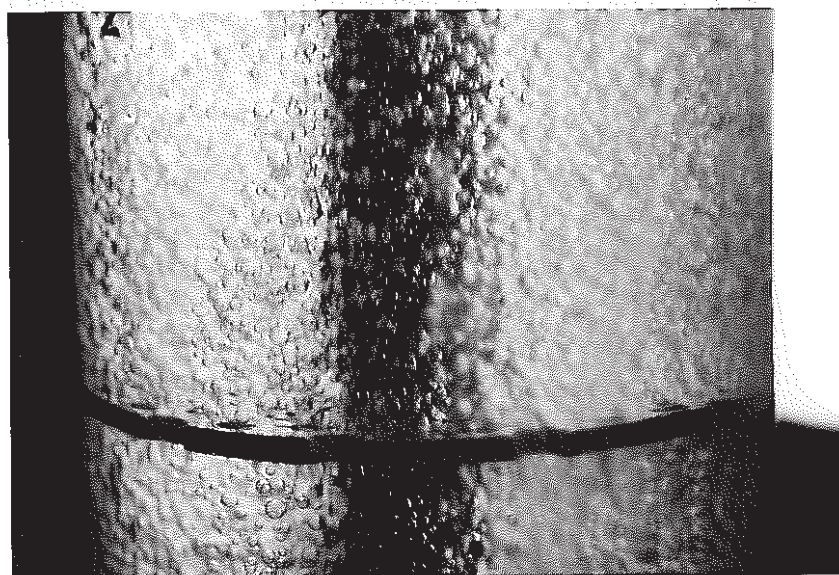


写真 42 TNOA (Org) / 硫酸ウラニル (Aq) 系抽出試験時の分散相液滴
の挙動, 下向きパルス カラム中部 (Ex-8)

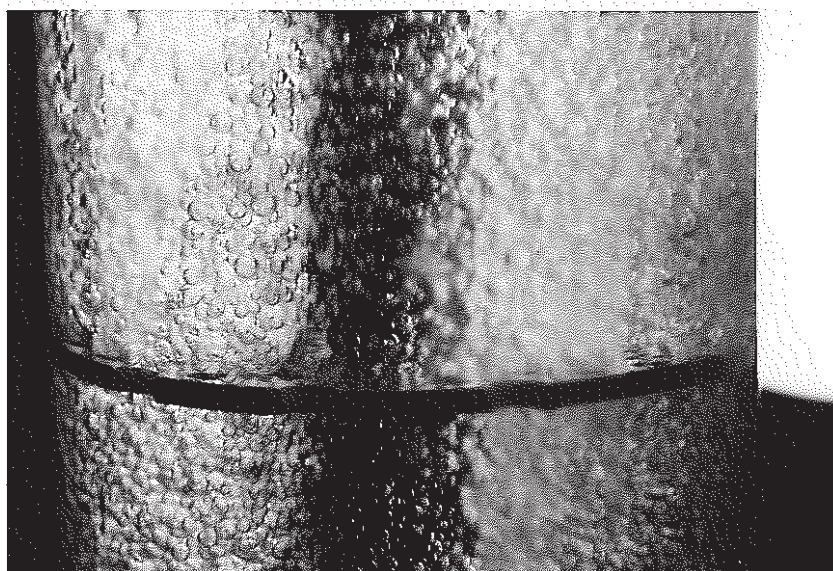


写真 43 TNOA (Org) / 硫酸ウラニル (Aq) 系抽出試験時の分散相液滴
の挙動, 上向きパルス カラム中部 (Ex-8)

2.4 まとめ

これまでの試験結果及び考察より得られた知見として、以下のことがあげられる。

2.1 基礎データ調査

- 1) TNOA (Org)/硫酸ウラニル (Aq) 系の分配平衡データより、平衡後の水相ウラン濃度及び水相全硫酸根濃度の関数として、平衡後の有機相ウラン濃度、全硫酸根濃度を表わす式が求められた。
- 2) TNOA (Org)/硫酸ウラニル (Aq) 系は、TBP (Org)/硝酸ウラニル (Aq) 系と比較して相分離の遅い系である。

2.2 流動特性試験

- 1) TNOA (Org)/硫酸ウラニル (Aq) 系で抽出試験を行うにあたり、安定かつ効率の良い流量及びパルス条件の予想を行うために、TNOA (Org)/4 N 硫酸 (Aq) 系を用いて流動特性を測定し、運転領域図を作成した。
- 2) 分散相ホールドアップ率が約 18 % 以上の場合には、フラッディングとなった。

2.3 抽出特性試験

- 1) 流量比 $O/A = 6.7/1$ で $g-U/l$ の原液を抽出する場合、高濃度域及び低濃度域での試験 (Ex-5, Ex-6) の結果から、2 m のカラム塔高は高濃度域では抽出段 1 段に、及び低濃度域では抽出段 2 段にそれぞれ相当する高さよりも短いことが判った。
- 2) 今回行った基礎試験では適正パルス条件として、カラム内振幅 20 mm、パルス振動数 60 cpm が得られた。
- 3) TNOA (Org)/硫酸ウラニル (Aq) 系での抽出挙動 (抽出効率及びカラム内流動状況) を最適化するためには、系内に供給される硫酸量の調整が重要であり、抽出結果に与える硫酸濃度の影響は大きい。
- 4) TNOA 系では、TBP 系と較べるとカラム内の分散相液滴の挙動が緩慢であり、相分離性も悪い。これは両系の連続相粘性係数の差によるものである。
- 5) 今回の試験で得られた H.T.U. 値 (有機相基準) は、

	有機相濃度	H. T. U. 値 (cm)
①	$3.8 g-U/l \sim 19.6 g-U/l$	269
②	$0 \sim 3.84 g-U/l$	454

であった。

3. 検 討

本章では、2章で得られた結果に基づき、以下の5項目に対して検討を行なった。

- (1) 適正パルス条件
- (2) 単位断面積あたりのウラン処理量及び抽出パルスカラムの直径
- (3) 抽出パルスカラムの高さ
- (4) 抽出塔の材質選定と概略設備費
- (5) 問題点の抽出と今後の検討課題

なお、(2)及び(3)の検討にあたっては、下記の条件を前程に行なった。

- | | |
|-----------------|-------------------------|
| ① 抽出原液中のウラン濃度 | 200 g-U/ℓ |
| ② 含ウラン溶媒中のウラン濃度 | 30 g-U/ℓ |
| ③ 抽出廃液中のウラン濃度 | 10 mg-U/ℓ (目標 1 mg-U/ℓ) |
| ④ ウラン処理量 | 2000 kg-U/day |

以下、各検討項目について述べる。

3.1 適正パルス条件

3.3.2 試験及び結果で述べたように、Ex-1, Ex-2の結果から、パルス条件は20 mm × 30 cpmより20 mm × 60 cpmが抽出効率が良い。但し、全流量(A+O)すなわち処理量は若干減少することになる。

3.2 単位断面積あたりのウラン処理量及び抽出パルスカラムの直径

抽出特性試験の結果から、水相原液ウラン濃度200 g-U/ℓ、O/A = 6.7/1の条件では、運転状態はパルス条件が20 mm × 60 cpmで図2.2.4の80%ライン点(A+O = 50 ℓ/hr)では不安定であった(Ex-3)が、60%ライン点では20 mm × 30 cpm ~ 20 mm × 60 cpmのパルス条件では安定であった。これを図3.2.1に示す。又、図中に右側縦軸として、水相流量から計算される処理量を示した。

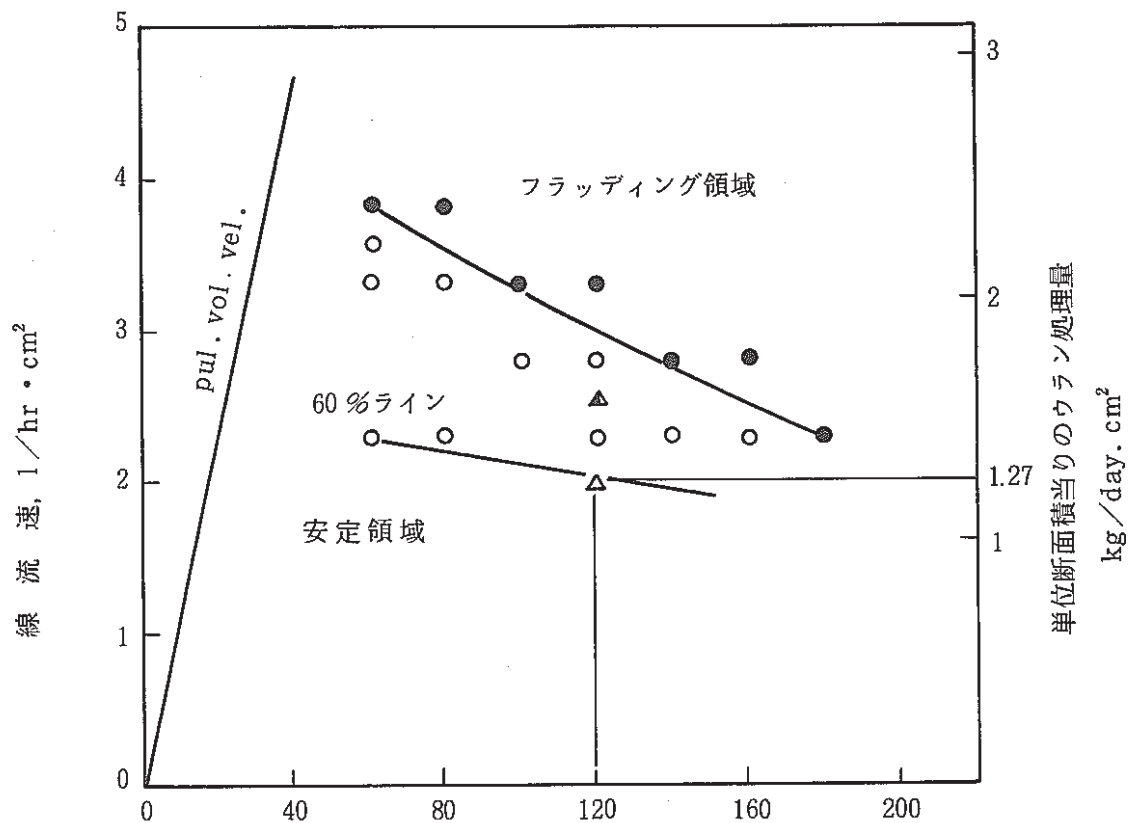
これより、流動特性試験時の60%ライン上でのパルス条件を20 mm × 60 cpm (= 120 cm · cpm)に設定した時の単位断面積あたりのウラン処理量は

$$1.270 \text{ kg-U/day} \cdot \text{cm}^2$$

となる。従って、ウラン処理量が2,000 kg-U/dayの時に必要な抽出パルスカラムの直径は

$$2 \times \sqrt{(2000)/(1.27) \times (3.14)} = 44.8 \text{ (cm)}$$

すなわち、45 cm φとなる。



パルス条件

$a \times f$, $cm \cdot cpm$

(運転状況)

TNOA / 4N 硫酸系

● フラッディング

○ 安定

TNOA / 硫酸ウラニル系

▲ 不安定

△ 安定

図 3.2.1 処 理 能 力

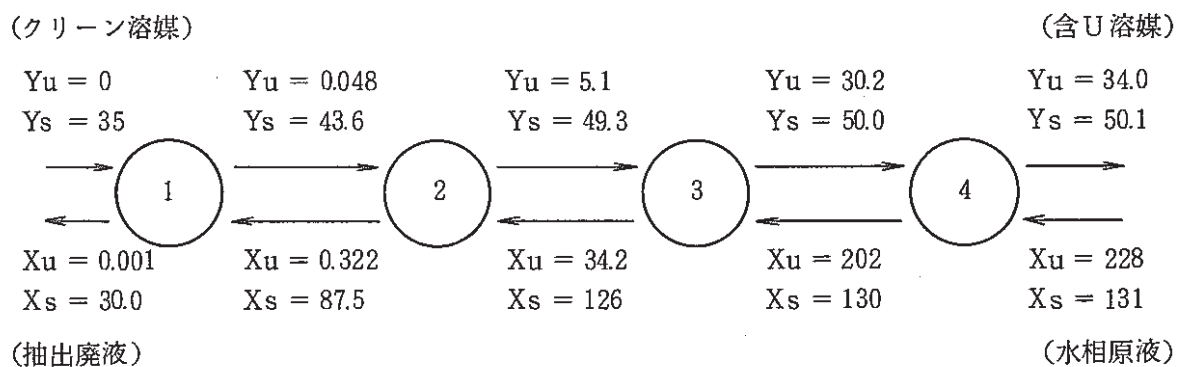
3.3 抽出パルスカラムの高さ

高さの計算は、以下の手順で行なった。

- ① 表 3.3.1 に示す条件で理論抽出平衡計算を行ない、平衡曲線を求める。
- ② 流量基準の操作線と、①で求めた平衡曲線との間でクリーン溶媒濃度 0 g-U/l ~ 含ウラン溶媒濃度 30 g-U/l で積分を行い、N.T.U値を求める。平衡計算結果を図 3.3.1 及び N.T.U値を表 3.3.2 に示す。

表 3.3.1 計 算 条 件

O/A	6.7/1
原 液	200 g-U/l
	130 $\text{g-t-SO}_4/\text{l}$
クリーン溶媒	0 g-U/l
	35 $\text{g-t-SO}_4/\text{l}$
抽 出 廃 液	0.001 g-U/l
	30 $\text{g-t-SO}_4/\text{l}$
含 U 溶 媒	30 g-U/l



記号の説明

	水 相	有機相
ウ ラ ン 濃 度 (g/l)	X_u	Y_u
全硫酸根濃度 (g/l)	X_s	Y_s

図 3.3.1 平 衡 計 算 結 果

又、表 3.3.2 には各有機相濃度範囲についての N.T.U. 値に合わせて、Ex-5 及び Ex-6 の試験から得られた H.T.U. 値を中欄に、さらに $Z' = (N.T.U.) \times (H.T.U.)$ (cm) の値を右欄にそれぞれ示した。

表 3.3.2 N.T.U. 値、各濃度範囲の塔高

有機相濃度範囲	N.T.U. 値	H.T.U. 値 (cm)	$Z' (= (N.T.U.) \times (H.T.U.))$
9.7 g-U/l ~ 30 g-U/l	1.81	269	486.9 cm
0 g-U/l ~ 9.7 g-U/l	0.47	454	213.4 cm

③ 以上より求める塔高は、抽出カラム有効抽出部長さとして、

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_y (N.T.U.) \times (H.T.U.) \\
 &= 486.9 \text{ cm} + 213.4 \text{ cm} \\
 &= 700.3 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

となる。さらに、実機の設計上はこの値に経験上の値として、300 cmを加えた値、すなわちカラム有効部は

10 m

となる。^(注)

3.4 抽出塔の材質選定と概略設備費

(1) パルスカラム本体見積仕様

$$450 \text{ A} + 10.4 \text{ m} + \phi 750 \times (1.8 + 1.0 \text{ m}) \quad \text{全高 13 m}$$

(2) 液仕様

U 濃度	200 g-U/l ~
全硫酸根濃度	130 g-t-SO ₄ /l ~ 50 g-t-SO ₄ /l
H ₂ SO ₄ 濃度	51 g-H ₂ SO ₄ /l ~ 30 g-H ₂ SO ₄ /l
TNOA	26.2 v/o
2-エチルヘキサノール	28.0 v/o
ケロシン	45.8 v/o

(3) 材質選定

- ① 耐食性 弗化樹脂、塩化ビニル樹脂
(接液部) 不飽和ポリエステル樹脂 (FRP)

(注) この場合、抽出カラムに給液されるクリーン溶媒はあらかじめ硫酸付加がされているものを使うとして計算した。

- | | | |
|-------------|---|----------|
| ② 強度
耐震性 | 外板（鉄部）＋樹脂ライニング又はコーティング
固有振動数を考慮しなければ、樹脂製単本でも可。 | |
| ③ 対消防法 | 1.6 mmt 以上の鉄板にて外面がおおわれていること。 — SS+FRP | |
| ④ 耐熱性 | 塩化ビニル樹脂 | 50 ～ 60℃ |
| | FRP | 80 ～ 90℃ |
| | 弗化樹脂 | ～ 200℃ |

(4) 施工方法の選定

i) 上記(1)～(3)の項目を満足させる施工方法として次の a, b が考えられる。

- a. 樹脂ライニングまたはコーティングによるもの。
- b. 樹脂単体で外板に鉄板を使用するもの。樹脂と鉄板は接着されない。

図 3.4.1 に材質と施工方法を示す。

ii) a, b の問題点と選定

- ① a-1, b-2 の塩化ビニル樹脂は、耐熱性について劣るため選定材質より削除する。
- ② a-2 の FRP ハンドレイアップは、450 A 管内施工は不可能のため削除する。
- ③ a-3 のコーティングは耐食部の厚みが薄く、寿命の点、またピンホールの問題があり、選定施工方法から削除する。
- ④ b-1, b-2 の樹脂と外板が一体物でない場合、耐震性に樹脂製本体の固有振動数を考慮すると、支持間隔、支持方法に問題あり。耐震基準が不明であること。消防法に対し細部の施工要領が不明であること。以上より選定から削除する。

(5) 最終選定

上記①～④より、材質、施工方法は、a-1 の外板 SS 41 に弗化樹脂のシート張りを選定する。

また、表 3.4.1 にパルスカラム製作費、概算見積りを示す。

EDA SS41+FRP OK
T-111
T-113
SS41
FRP

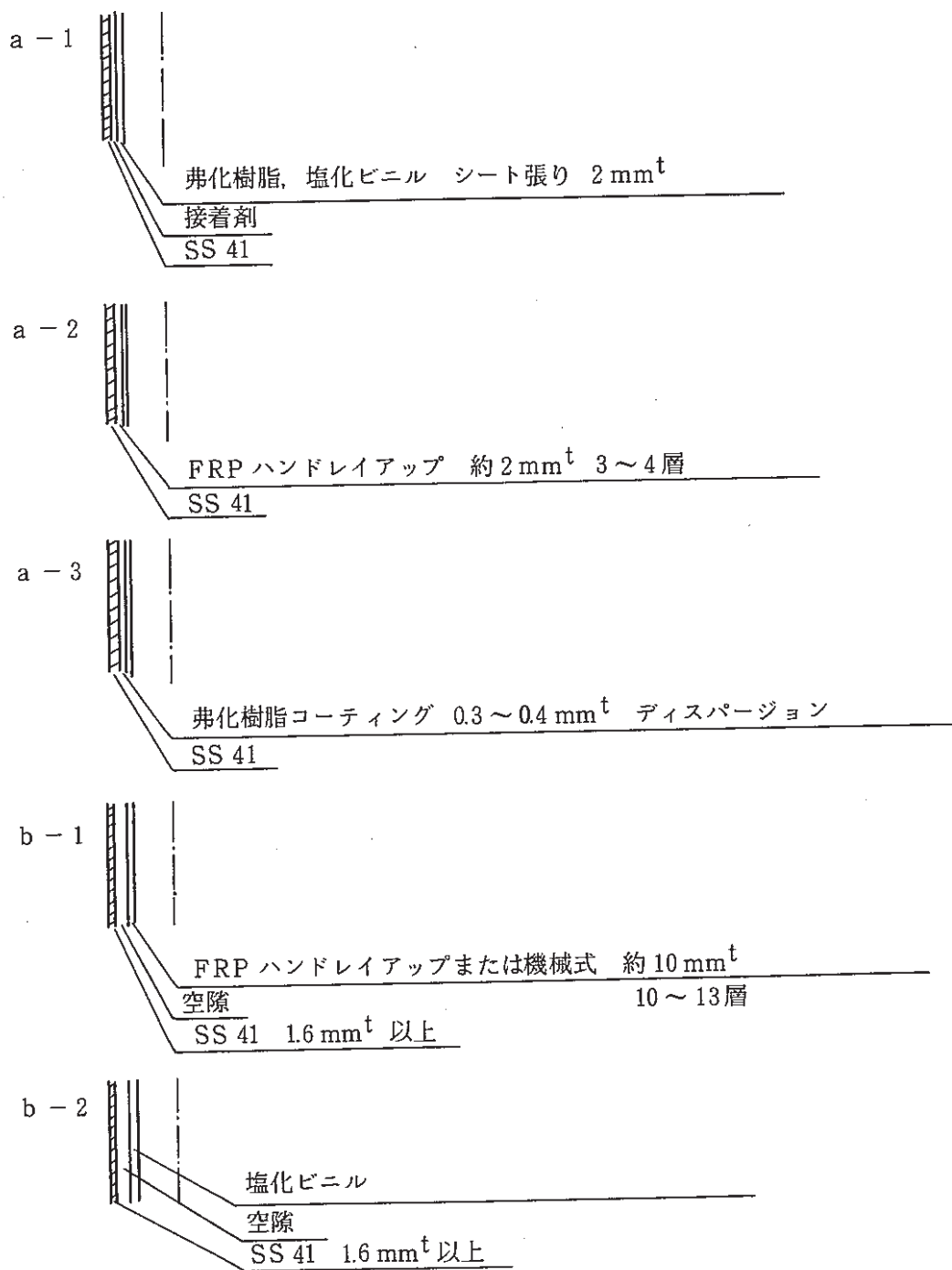


図 3.4.1 材質と施工方法

表 3.4.1 パルスカラム製作費，概算見積り

件 名	費 用 千円
1. 機械関係（据付費含む）	
(1) パルスカラム本体 （ライニング，目皿，タイロッド，スペーサー， パルスレグ等）	11,000
(2) エアーパルサー部	2,000
2. 電気・計装関係（購入費含む）	
(1) エアーパルサー制御系	7,000
(2) 界面調節系	2,000
3. 設 計 費	2,000
4. 諸 経 費	5,000
合 計	29,000

3.5 問題点の抽出と今後の検討課題

- (1) 本年度の試験での，各試験項目毎について，今後抽出工程へのパルスカラムの適用のため，さらに望まれる検討課題について述べる。

① 基礎データ調査

今回得られたデータに汎用性をもたせるためには，さらに以下の検討を加えることが望ましい。

a) ウラン分配平衡データの補足

図 2.1.3～図 2.1.5 に示したように，平衡時の水相硫酸根濃度により，分配係数は変わるが，今回の試験でも最も低い硫酸根濃度（平衡時水相中）として， 37.6 g/l までのデータが得られている。しかし実操業の抽廃硫酸根濃度は $30 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ であるので，さらにこの値をカバーする調査が望まれる。（今回行った各種の計算で，水相中硫酸根濃度が $30 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ の時の計算は，図 2.1.5 のパラメータ A を外挿して用いた。）

さらに図 2.1.5 に示されているように，パラメータ A は，全硫酸根濃度（平衡時水相中）が約 $50 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ のあたりで極小となる。この変曲点付近の精度をさらにあげるには，より多数の測定データが望ましい。

b) 硫酸根分配平衡データの補足

図 2.1.6 では、有機相中の硫酸根濃度の関係が示されているが、さらに測定点を加えることにより、硫酸根の分配の定式の精度が高まる。

② 流動特性試験

すでに述べたように、TNOA (Org) は粘性係数が高いので、カラムの処理量増大、有機相中の水相のエレント量減少を考える場合には、この点の改善が必要となる。この対応としては、系の昇温、溶媒組成の検討などが考えられる。ただしウラン及び硫酸の分配平衡との絡みなどもあるので、この点はさらに検討が必要である。

また今回は、水相に硫酸を用いたが、実際の操業には、水相を硫酸ウラニルとした系での流動特性試験を行って得た運転領域図を用いることが必要である。とはいえ、今回の運転領域図は運転指針として近似的に用いるには十分有用なものである。

③ 抽出特性試験

今回のカラム高さの検討は、抽出カラムには水相として 200 g-U/l 、 $130 \text{ g-t-SO}_4/\text{l}$ の原液の給液のみを考えて行ったものであるが、実際は、洗浄液のもどり（洗浄廃液）も抽出カラムに給液処理することが必要であろう。例えば図 2.3.1 の人形峠事業所の操業データをもとに、洗浄液のもどりも考慮して N.T.U 値を求めると $\text{N.T.U.} = 3.89$ となる。この値と Ex-8 及び Ex-9 の試験で得られた H.T.U 値を使用して、前述の方法と同様にして有効抽出部高さを求めると 9.5 m となり、以前に求めた洗浄液のもどりを考えない場合に比べて大きくなる。これは前述の(3)で行った検討に即して言えば、抽出カラムに給液されるクリーン溶媒に硫酸を付加させる（すなわち洗浄液のもどりを抽出する）高さを考慮することに相当するものである。従って洗浄工程をパルスカラムで行うことも考えて、それから生じる洗浄液のもどりも考慮した抽出カラムの径及び高さの検討が、パルスカラムを用いる溶媒抽出精製系全体を組立てるために必要である。

また試験装置としては、カラムの高さを高くし、途中でサンプルノズルをつけたものを使用すれば、ミキサセトラの各段に相当するカラム塔高を評価し得るデータの取得が可能となる。

参考として、パルスカラムとミキサセトラの一般的比較を付録に述べる。

- (2) 以上、本年度の試験から抽出工程における今後の検討課題について述べた。さらにウラン製錬における溶媒抽出精製系へパルスカラムを適用するための検討を今後さらに続けることは次の事由から有効なことと考えられるので次の提案をさせていただきます。

動燃事業団人形峠事業所のウラン製錬転換パイロットプラントは日本で唯一のものであり、その製品 UF_6 はウラン濃縮パイロットプラントへの原料として供給されている。今後はウラン濃縮デモンストレーションプラントの建設も決定しており、 UF_6 供給必要量の増加も見込まれている。

現在、ウラン製錬転換パイロットプラントの溶媒抽出精製工程にはミキサーセトラを用いた系列と小容量のシーブトレイを用いた系列がある。これら既存技術の一層の開発はもちろん重要なことであるが、溶媒抽出器として、タイプの異なるパルスカラム方式のウラン製錬への適用の可否を早期に検討しておくことは、(付録B、抽出器としてのパルスカラム(P/C)とミキサセトラ(M/S)の比較参照)例えば、工業化にあたっての現地環境に応じた自由度の拡大など湿式ウラン製錬法としてのPNC法のバリエーションをさらに広げることが可能となり、その点有意義なことと考えられる。このことは、現在考えられているウラン濃縮デモンストレーションプラントへのUF₆供給量確保の為の現在のウラン製錬転換パイロットプラントの増強の場合にもあてはまることである。又、既存技術のミキサセトラ方式と、パルスカラム方式の比較実証が可能となる絶好の機会であると考えられる。

従って、引き続き溶媒抽出工程へのパルスカラム適用の為の検討を次のような順序で進めるのが良いと考えられます。

1. 59年度：逆抽出工程及び洗浄工程へのパルスカラム適用の為の基礎的検討
2. 60年度以降：
 - 1) 抽出全工程の組合せ条件の検討
 - 2) 所要能力に応じた設備システム設計検討

4. 謝 辞

本研究開発をすすめるにあたって、動力炉・核燃料開発事業団資源部並びに人形峠事業所製錬課及び鉍石試験室の方々には、多大の御協力及び有意義な御助言を頂いた。

ここに厚く御礼申し上げます。

付 録

A HTU値の計算方法

B 抽出器としてのパルスカラムと
ミキサセトラとの比較

A. H.T.U. 値 (Height of Transfer Unit) の計算方法

① パルスカラムのような向流微分接触装置における

物質移動については、次のような関係が成り立つ。

今、図1に示すような向流微分接触装置がある。
連続相が下から、流速 V_y (m^3/hr)、濃度 y_1 (kmol/m^3)
で供給され、分散相が上から流速 V_x 、濃度 x_2 で供給されているとする。カラムの断面積は S (m^2) とする。

単位面積あたりの物質移動速度 N_A は、

$$N_A = k_y(y^* - y) = k_x(x - x^*) \quad (\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$$

で表わされる。 k_x , k_y は、(m/hr) のディメンジョンを持つ総括物質移動係数である。

$y^* - y$ 及び $x - x^*$ は Driving force と名付けられているもので、 y^* は x と、及び x^* は y と抽出平衡に達しているときの濃度である。

一方、単位容積中の有効接触面積を a (m^2/m^3) とすると、 $S \cdot dz$ なる容積中での物質移動速度は

$$V_y \cdot dy = k_y (y^* - y) \cdot a \cdot S \cdot dz \quad (1)$$

$$V_x \cdot dx = k_x (x - x^*) \cdot a \cdot S \cdot dz \quad (2)$$

で表わされる。

式(1)を整理して積分すると

$$\int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} = \int_{z_1}^{z_2} \frac{k_y \cdot a \cdot S}{V_y} dz \quad (3)$$

となる。この式(3)は、区間 $z_1 \sim z_2$ における総括移動単位数 (Number of Transfer Unit) N.T.U. である。すなわち

$$\text{N.T.U.} = \frac{k_y \cdot a \cdot S}{V_y} \times (z_2 - z_1)$$

ここで、 $\text{N.T.U.} = 1$ のときの塔の高さが総括の H.T.U. となるから

$$\text{H.T.U.} = \frac{V_y}{k_y \cdot a \cdot S} \quad (4)$$

すなわち、

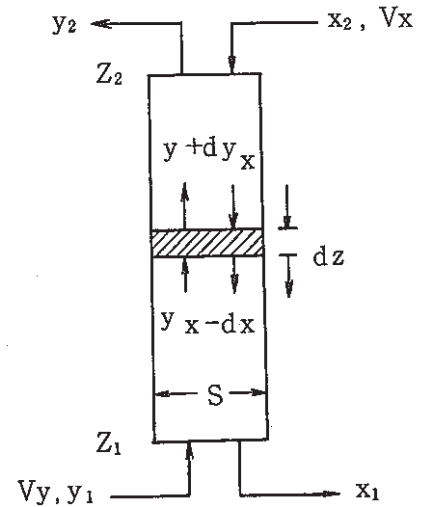


図1 微分接触装置の物質移動

$$z_2 - z_1 = (N.T.U.) \times (H.T.U.) \quad (5)$$

となる。従って、式(3)の左辺が実験より求まれば式(4)より、H.T.U. 値が求まる。こうして得られたH.T.U.値によって希望する抽出操作を行わせたい場合のN.T.U. 値を計算により求めることで式(5)から必要な塔高が求められることになる。

② 式(3)の左辺の計算は、今回は次のようにして行なった。

y^* は、水相濃度 x と平衡関係にある時の有機相濃度であることは、すでに述べた。この場合の平衡関係は、基礎データ調査の結果より得られた関係式を用いて、次の手順による計算で求めた。

a) 実験結果（もしくは希望する抽出操作）から、図2中に示す y_1, x_1 の値と V_y, V_x の値から以下に示す物質収支式(6)を立て、ある理想段の計算を行なう。(今回の計算では、 V_y, V_x は濃度変化に伴う容積の変化はないものとして行なった)

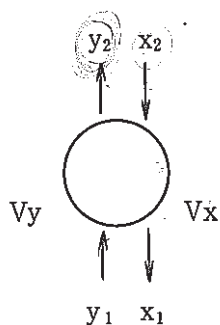


図2 抽出段の物質収支

$$V_y \cdot y_1 + V_x \cdot x_2 = V_y \cdot y_2 + V_x \cdot x_1 \quad (6)$$

b) 従って、上記の物質収支式中の未知数は y_2 及び x_2 であるが、 y_2 は平衡関係にある水相中のウラン濃度及び硫酸濃度が知れていれば、基礎データ調査で述べた関係式より求まる値である。結局式(6)中の未知数は x_2 のみとなって、式を解けば求まることになる。

c) 次に、 y_2, x_2 を次段へのInput として計算を繰り返すことにより、平衡関係が求まる。

これらの点を結んで、 y^* を定式化することによって式(3)の左辺は計算することが出来る。本文中で示した、理論平衡計算はこのようにして行なったものである。

ここで、 y として表わされる値は抽出操作線上の値であり、抽出操作線は一般に次式が用いられる。この関係も実験により得られるものである。

$$y = V_x / V_y \times (x - x_1) \quad (7)$$

この関係を図で示すと次のようになる。

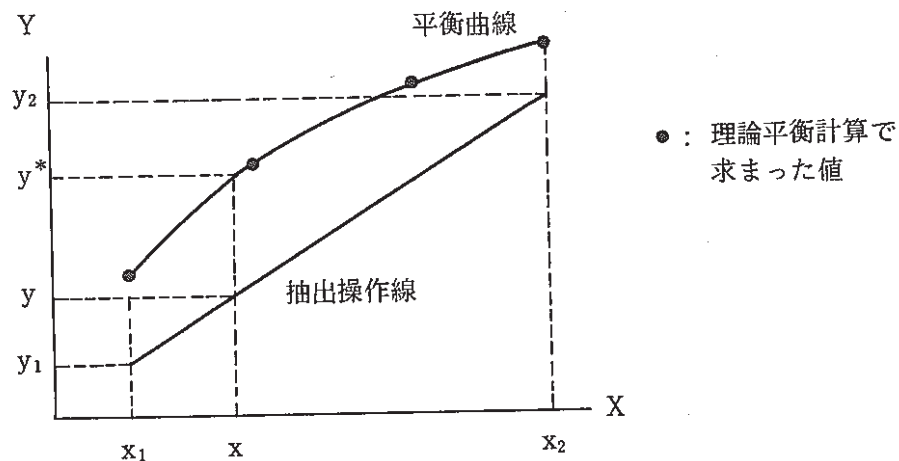


図3 抽出操作線

以上の計算は、有機相濃度で行ったものであり、こうして得られたH.T.U. 値は有機相基準と言われる。水相についても同様の計算が出来る。

B. 抽出器としてパルスカラム (P/C) とミキサセトラ (M/S) の比較

表1に抽出器としてパルスカラム (P/C) とミキサセトラ (M/S) との比較を示す。これは溶媒抽出技術に基づく核燃料再処理工程への適用性について、各抽出器を比較したものであるが、^(注1)ウラン製錬に対しても十分参考可能となるものである。

中村 2015.10.27
TH
25
2015.10.27

表1 パルスカラムとミキサセトラとの比較

比較項目	P/C	M/S
1.液のホールドアップ量	小さい。良好な分散状態が得られる。	大きい
2.平衡到達時間	短い。このため、操作動乱からの回復が速く、始動性も良好である。	長い。このため操作動乱からの回復が遅い。
3.接触時間	短い。このため溶媒劣化が少ない。	長い。このため溶媒劣化を受けやすい。抽出効率が高い。
4.流量条件	エマルジョン系の運転領域では、流量及びパルス条件を十分考慮する必要がある。	広範囲の流量条件での操作が可能である。 但し設備上の制約はある。
5.構造	比較的簡単な構造であり、建設に必要なコストも安価である。	各抽出段ごとに、付帯機器が必要であり、構造は複雑である。
6.建屋の制限	ある程度高さが必要であり、建屋高さも必要である。	広い接地面積を必要とする。高さに対する制限が少ない。
7.液系	比重差は0.1以上必要。 但し、比重差の小さい系の操作では、単位断面積あたりの流速、従って処理量が制限される。	比重差は0.1以上必要。
8.界面	一界面	多数の界面
9.定常運転中での変動	界面位置の変動、パルス発生器の不良	界面位置の変動攪拌器の故障
10.可動部	パルス発生器	多数の攪拌器及びシール
11.電力消費部	パルス発生器	多数の攪拌器のための回路部
12.第3相固形物の処理への対応	界面をProduct endと遠ざけることにより処理可能。 除去も比較的容易。	下部コーナーに沈降蓄積した場合、除去が困難である。
13.除染、保守交換	目皿の除染、交換は容易	除染は比較的困難、交換は面倒

(注1)

Solvent Extraction Equipment Evaluation Study, Part 1, R.G.Geier, L.M.Browne: BNWL
-2186, Battelle Pacific Northwest Laboratories, January, (1977) 参考

以上より、ミキサセトラに較べて、パルスカラムの有利な点は以下ようになる。

- ① 単位床面積当りの処理能力が大きい。
- ② 液ホールドアップ量が小さく、接触時間が短いので溶媒劣化がより少ない。
- ③ 平衡到達時間が短いため、操作の始動性、回復性に優れている。
- ④ 保守交換及び内部の除染が比較的容易である。
- ⑤ 除染の際、デッドゾーンとなる部分が少ない。（ミキサセトラでは、下部 corner がデッドゾーンとなる。）
- ⑥ クラッド等の第3相固形物が存在する場合、その処理及び除去が比較的容易である。
- ⑦ 構造が簡単であり、経済的な連続操業に適している。

特に、ウラン製錬において、不純物の多い原料系を処理する場合に（低品位鉍、複雑鉍など）、固形不純物の除去分離、装置の除染、連続的処理能力の点で、パルスカラムの適用が有利である。

またウラン量に対する処理量が大きな原液系を処理する場合にも、床面積及び動力の低減化や連続的処理能力の点で、パルスカラムの方が優位である。

以 上