

PNC TJ8216 95-001

イオン交換法による窒素15の 濃縮プラント経済解析

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1 9 9 5 年 3 月

三菱重工業株式会社

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to:Technology
Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)

1995年 3月

イオン交換法による窒素15の濃縮プラント経済解析

山田 隆*¹, 有村 隆治*², 波多野 守*³

要 旨

高速炉において窒化物燃料を利用していく上で¹⁵Nを99.7%程度にまで安価に濃縮する技術の開発が鍵とされている。

本研究は¹⁵Nの濃縮技術のうち最も有望と期待されているイオン交換法について、プラント主要部の経済性に関する検討及びその技術的成立性の見通しと開発課題の抽出を目的に、以下に示す項目を実施した。

- (1) イオン交換法 ($\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 同位体交換反応)による 1.5 ton-¹⁵N/年濃縮プラントのプロセス・フロー、全体システム、主要機器等を検討し、プラントの概略設計を行った。
- (2) 濃縮プラントの概略設計結果を基に、建設費および運転費を概算すると共に¹⁵N濃縮費を試算した。
- (3) 以上の検討結果を基にイオン交換樹脂に関する開発課題および濃縮プラントに関する開発課題を抽出した。

本報告書は、三菱重工業株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 : 06C4185

事業団担当部課室および担当者 : 核燃料開発事業部 (甲斐 常逸)

*1 : 原子力応用技術部 応用物理技術グループ

*2 : 燃料サイクル技術部 燃料サイクルシステム設計課

*3 : 燃料サイクル技術部 燃料サイクル技術グループ

目 次

1. まえがき	1
2. 濃縮プラントの概略設計	2
2.1 基本条件	2
2.2 イオン交換法	3
2.3 プロセス・フロー	14
2.4 全体システム	34
2.5 主要機器	50
2.6 分 析	60
2.7 原料、薬品、樹脂の使用量	64
2.8 ユーティリティ	64
2.9 運 転	65
2.10 配 置	66
3. 建設費および運転費の概算	68
3.1 コスト評価の方法	68
3.2 建設費および運転費	72
3.3 ¹⁵ N 濃縮費	75
4. 今後の研究課題の摘出	80
4.1 イオン交換樹脂に関する開発課題	80
4.2 濃縮プラントに関する開発課題	82
5. あとがき	86
6. 謝 辞	87
7. 参考文献	88

1. まえがき

高速炉燃料としての窒化物燃料は、現行の酸化物燃料に比して、熱伝導性に優れ、融点が高い、核燃料原子密度が高いといった特性から、経済性、安全性において極めて高いポテンシャルを持つものと期待されている。しかし、天然に存在する窒素をそのまま用いると、約99.63%の ^{14}N 同位体が炉心内で (n, p) 反応により多量の ^{14}C に変換される。

^{14}C は0.156MeVの β 線放出核種であるが、その半減期が5730年と長いため放射性廃棄物処分上問題とされ、廃棄物発生量をできるだけ抑制するという考え方と相容れないばかりでなく環境影響評価上も無視できない。

このため、天然に約0.37%しか存在しない窒素同位体 ^{15}N を99.7%程度にまで安価に濃縮する技術の開発が、高速炉での窒化物燃料の実用化の鍵となっている。

本研究は ^{15}N の濃縮技術のうち最も有望と期待されているイオン交換法について、プラント主要部の経済性に関する検討及びその技術的成立性の見通しと開発課題の抽出を行うものである。

2. 濃縮プラントの概略設計

2.1 基本条件

濃縮プラントの基本条件として、以下のものを設定する。

年間生産量 : $1.5 \text{ ton-}^{15}\text{N}/\text{年}^*$

製品仕様 : $99.7 \%^{15}\text{N}$ 濃縮度, N_2 ガス*

原料仕様 : $0.366 \%^{15}\text{N}$ (天然組成), 液化アンモニア (NH_3)

廃品仕様 : $0.03 \%^{15}\text{N}$, 0.1M アンモニア水 ($0.1\text{M-NH}_3(\text{aq})$)

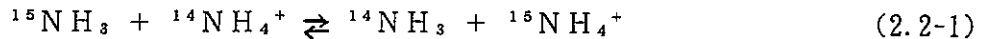
分離プロセス : イオン交換法 ($\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 同位体交換反応)*

(注)* 動燃事業団殿の指示による。

2.2 イオン交換法

2.2.1 原理^{1) 2)}

アンモニア-アンモニウムイオン間の窒素同位体交換反応は以下の式で表される。

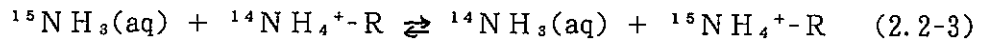


本反応における平衡定数Kは、

$$K = 1 + \varepsilon_0 \quad (2.2-2)$$

と表すことができる。

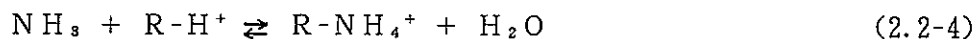
イオン交換樹脂を用いる同位体分離の場合、二相間の同位体変換反応は、以下のように表される。



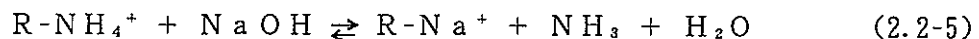
(Rは樹脂相に存在することを示す)

本反応での平衡定数は、同位体分離係数S ($= 1 + \varepsilon$) に相当し、Sが1より大きいとき、反応の平衡は右へずれることとなる。即ち、Fig. 2.2-1のように、 $^{15}\text{NH}_4^+$ の方が樹脂に吸着されやすくなる。そして、吸着帯内での反応は、Fig. 2.2-2のようになる。

吸着帯の前端では中和反応によりアンモニアが樹脂の水素イオンと反応してアンモニウムイオン型で吸着する。



一方、吸着帯の後端では溶離液として水酸化ナトリウムが供給され、樹脂に吸着しているアンモニウムイオンは、アンモニアが弱塩基性であるため溶離される。



以上の(2.2-3)~(2.2-5)式の反応から、最終的に ^{15}N が吸着帯後端で、 ^{14}N が前端で濃縮される。また、吸着帯の間では同位体比が変化しないプラトー部が存在する。展開距離が長くなると、プラトー部が次第に短くなり最終的には消滅する。

溶離展開による同位体分離の過程は、化学種分析で広く用いられているイオン交換クロマトグラフィーと類似しており、置換クロマトグラフィーに相当する。その模式図を、Fig. 2.2-3に示す。

ところで、分離係数 S の 1 からのずれ ε は以下の式で算出される。

$$\varepsilon = \sum_i \frac{V_i C_i (r_i - r_0)}{Q r_0}$$

ここで、 V_i : 第 i フラクシヨンの体積

C_i : 第 i フラクシヨンのアンモニア濃度

r_i, r_0 : 第 i フラクシヨン、供給液中の同位体比 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)

Q : 樹脂の総交換容量

であり、同位体分離実験によって決められる。

なお、(2.2-2)式における ε_0 はイオン種が樹脂相と溶液相の二相に完全に分離される理想状態のときの値を意味し、一般に $\varepsilon \leq \varepsilon_0$ ($S \leq K$) である。

イオン交換法は、一段の分離係数が比較的小さいため、平衡分離を多段化する必要がある。イオン交換塔による多段化は方形カスケードに相当し、インベントリが大きく平衡到達時間が長いものの、固-液平衡分離法のため、消費エネルギーが少ないという特徴がある。

2.2.2 イオン交換樹脂

イオン交換法による窒素同位体分離実験結果が、文献1)および2)に記載されている。そこでは、多孔質強酸性陽イオン交換樹脂(TITEC-H1)と弱酸性陽イオン交換樹脂(WK10S)とが用いられている。本設計では、前者のTITEC-H1を採用するものとする。

ここで多孔質とは、イオン交換樹脂粒において裂け目やカナル（運河）を多く含むように製造されたイオン交換樹脂をさし、イオン交換速度の律速とされるイオンの樹脂内拡散を速めることができるという利点を有する（Fig. 2.2-4参照）。

強酸性陽イオン交換樹脂はスルホン基を交換基としてもつもので、その骨格はスチレンとジビニルベンゼンの共重合体から構成されている（Fig. 2.2-5参照）。

一般に、強酸、強塩基に安定であり、広い pH 範囲でイオン交換が可能とされる。また、一般的に反応速度は速く、イオン交換による膨潤収縮も小さい。しかし、強酸性であるため再生しにくく、化学当量以上の再生剤を必要とする。

本設計での多孔質強酸性陽イオン交換樹脂(TITEC-H1)の特性値は以下の通りである。

架	橋	度	: 30 %*	
粒		径	: 200~400 ムッシュ (74~38 μm)*	
見	掛	密度	: 0.77 g/ml (Na形)	
真	密	度	: 1.28 g/ml	
骨	格	密度	: 1.49 g/ml	
比	表	面積	: 21.8 m ² /g (乾燥状態)	
細	孔	容積 (気孔率)	: 0.29 ml/g (乾燥状態)	
最	頻	度	細孔半径	: 0.23 μm (乾燥状態)
膨	潤	率 (R-H/R-Na	体積比)	: 1.04
交	換	容	量	: 1.79 meq/ml (樹脂容積はNa形基準)

(注)* これらは、文献1)より引用。他は、相当市販品(ダイヤイオン HPK-30)より推定。

なお、これら特性値の定義は次の通りである。

架橋度 : イオン交換樹脂の骨格はスチレンとジビニルベンゼン（架橋剤）の共重合体で構成されるが、この共重合体を合成する際の架橋剤の含有割合のこと。即ち、スチレンの仕込量をA、ジビニルベンゼンのそれをBとすると、 $\{B/(A+B)\} \times 100(\%)$ として定義される。

架橋度が大きい程、粒子は固くなりイオン選択性が大きくなる。

見掛密度 : イオン交換樹脂の充填層において、粒子間の空間部も体積に含めたときの密度。

真密度 : イオン交換樹脂の1個の粒子の密度。多孔質樹脂の場合は樹脂粒内の細孔部分も体積に含める。

骨格密度 : イオン交換樹脂の1個の粒子の密度で、粒内の細孔部分の体積を除く。多孔質樹脂でない普通の樹脂の場合は、真密度と一致する。

比表面積 : イオン交換樹脂粒内の細孔部分の表面積を含めた、単位重量当たりの全表面積。

細孔容積 : イオン交換樹脂粒内の細孔部分の容積。

最頻度細孔半径 : 細孔容積の出現頻度に最も寄与している細孔半径。

膨潤率 : 強酸性陽イオン交換樹脂はNa塩型で販売されている。使用時にH型にしたとき樹脂の湿潤体積が増加する割合のこと。

交換容量 : イオン交換樹脂の単位量が有するイオン交換基の量。

単位量としては湿潤容積、イオン交換基の量としては当量を用いて [meq/ml-R] で表される。

2.2.3 分離性能条件

文献1)に記載されているTITEC-H1を用いた窒素同位体分離実験結果を基に、今回は以下の代表値で設計する。

(1) 操作条件

イオン交換塔操作温度	:	25°C (298K)
原料アンモニア水濃度	:	0.1M-NH ₃ (aq)
溶 離 剤	:	0.58M-NaOH *1
再 生 剤	:	2M-HCl

(2) 分離係数

上記(1)の操作条件下で、実験値として、 $S = 1.0226$ (Fig. 2.2-6参照)

(3) 一段の理論段高さ (HETP)

実験値として、 $H = 0.15$ mm

(4) 吸着帯移動速度

実験値として、 $V_b = 14$ m/day

(5) 貫流交換容量

実験値(約1.1meq/ml-R)を、2.2.2項の樹脂特性で補正して、

$$q = 1.79 \text{ meq/ml-R}^{*2}$$

(注) *1 文献1)では溶離剤として、0.58M-LiOHを用いているが、LiOHとNaOHの違いによる同位体分離への影響はないことが確認されている。

*2 三菱化学の判断による。

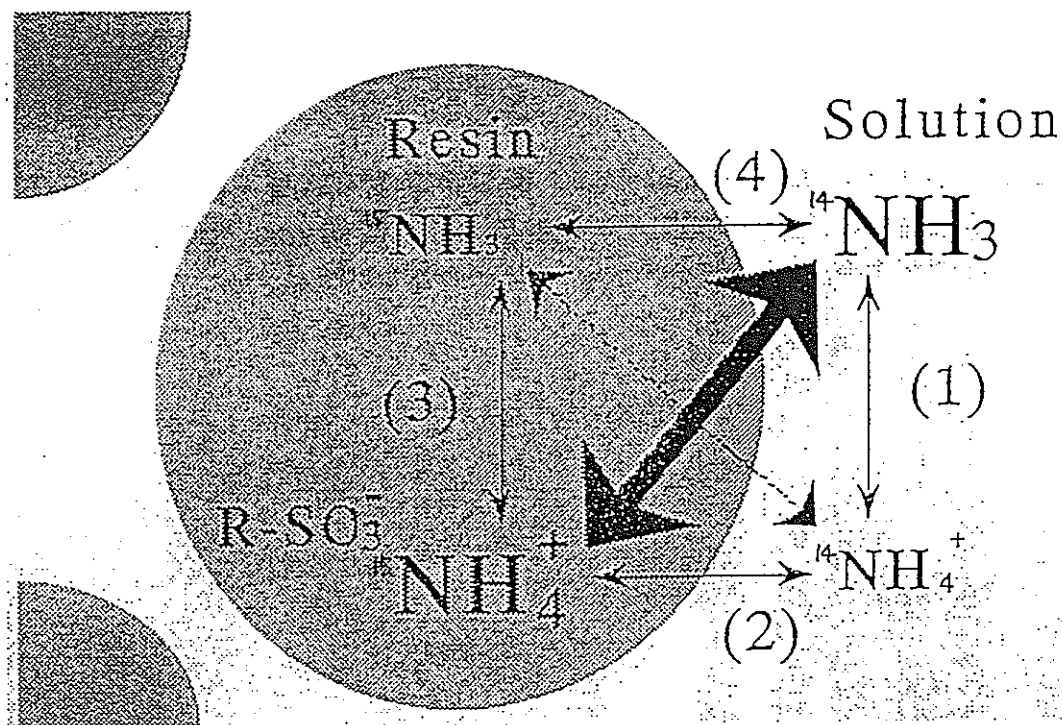


Fig. 2.2-1¹² Schematic of isotopic equilibria in $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ exchange system.

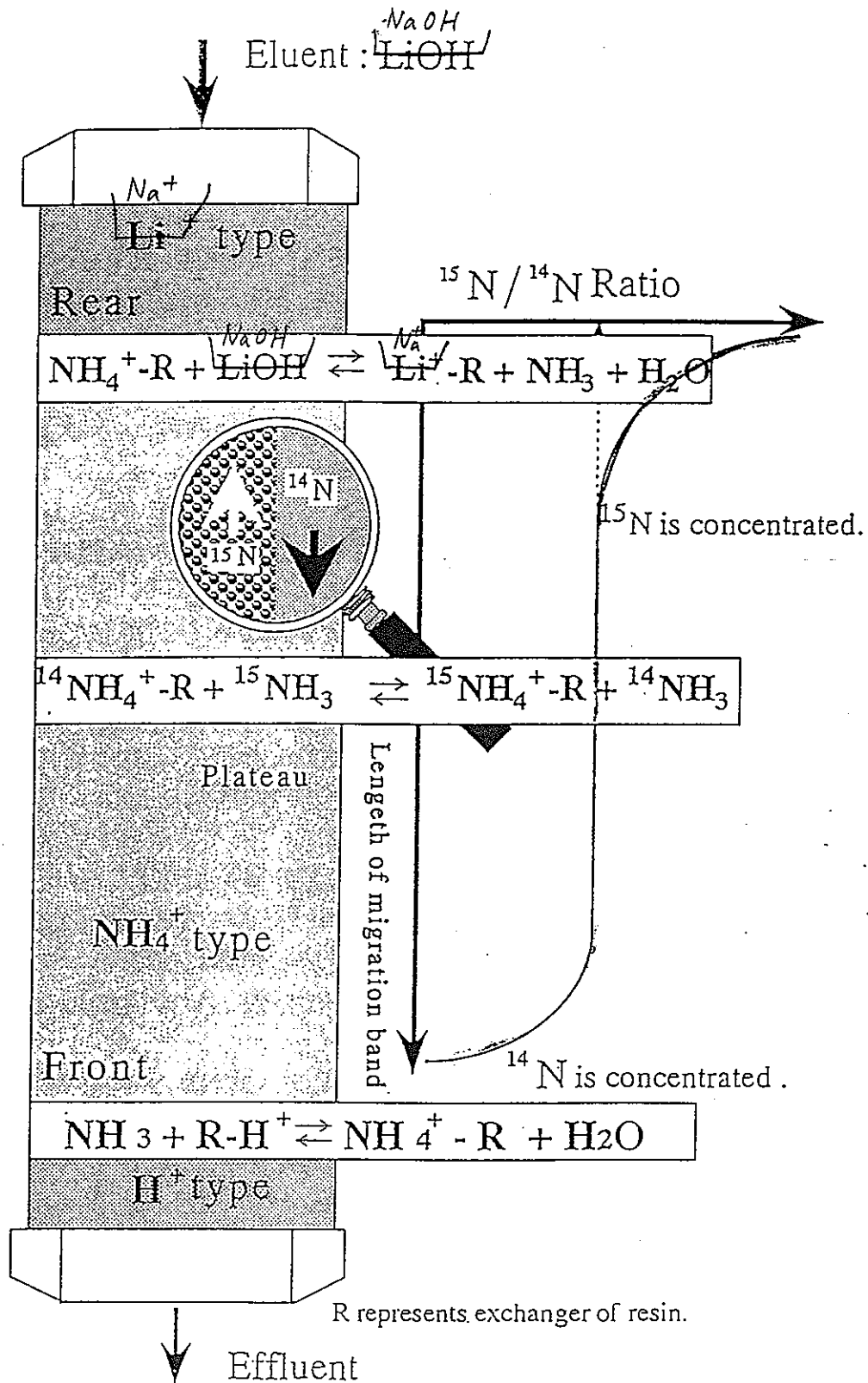


Fig. 2.2-2¹⁾ Schematic of ion exchange reactions in ^{15}N enrichment process.

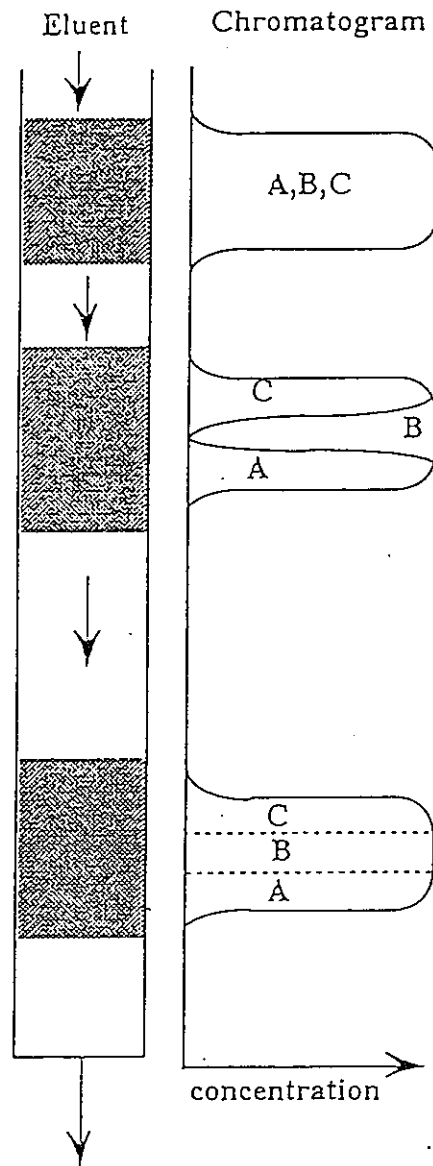


Fig. 2.2-3¹⁾ Model of ion exchange chromatography.
 (Displacement Chromatography)

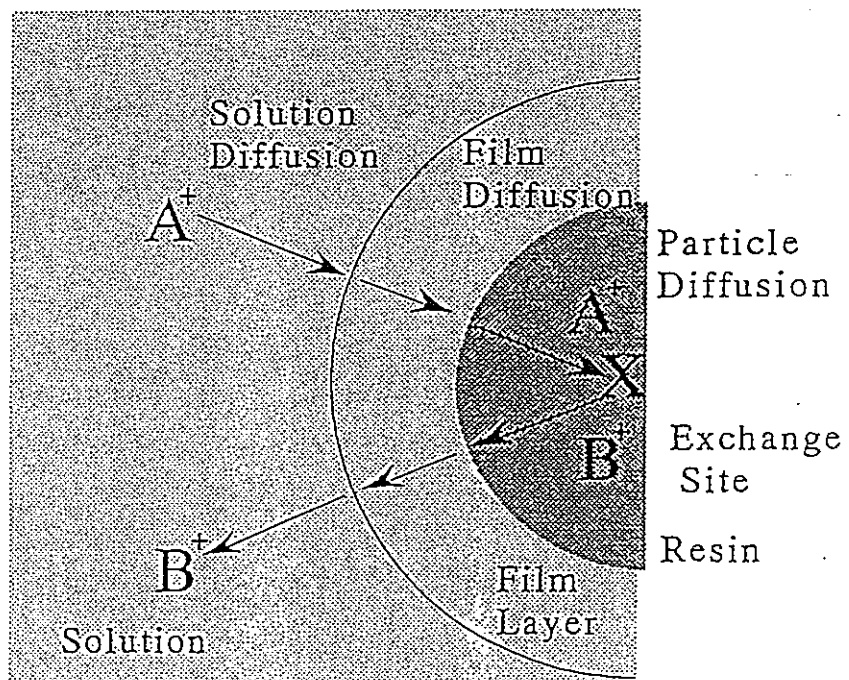


Fig. 2.2-4¹⁾ Mechanism of ion exchange process.

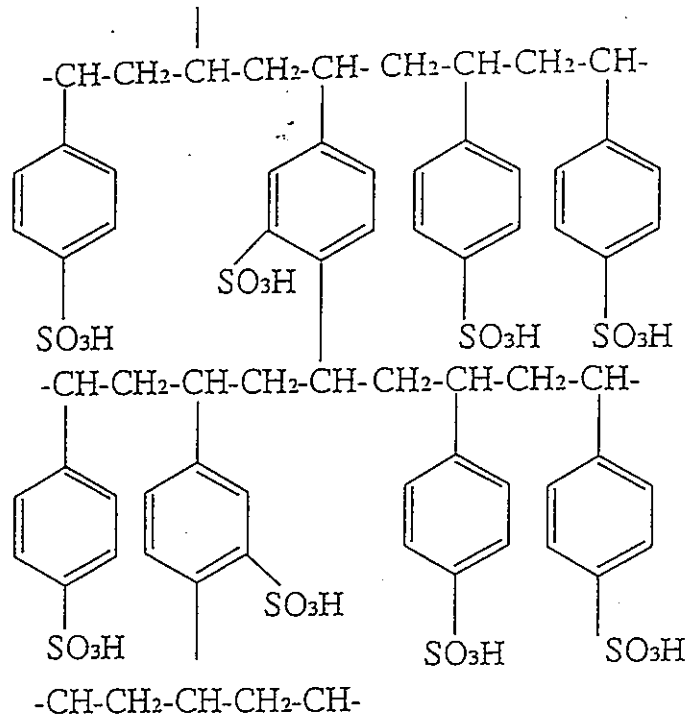


Fig. 2.2-5⁰ Composition of strong acid cation exchange resin~TITEC-H1 and its picture.
Magnification is 150.

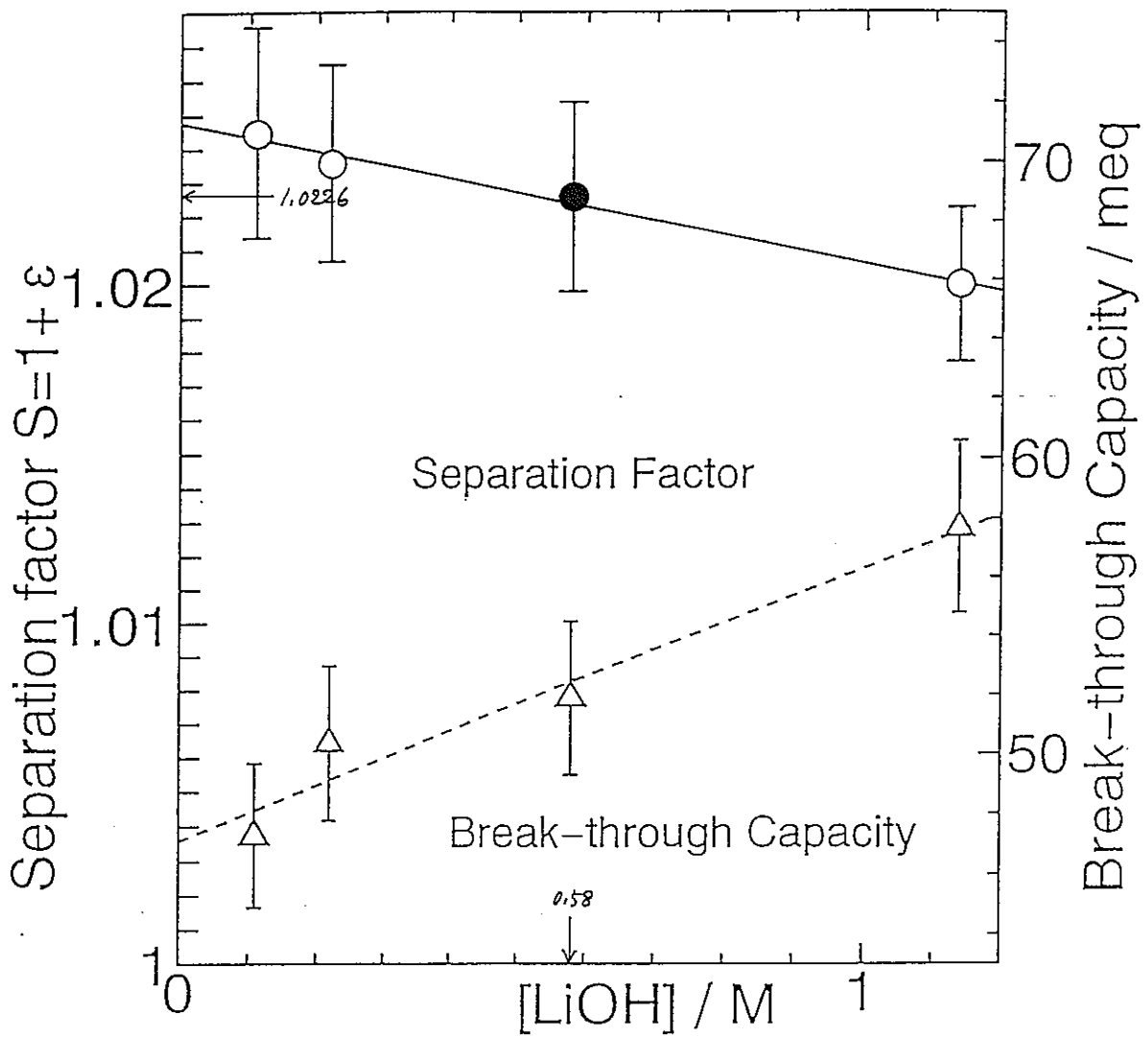


Fig. 2.2-6^b Solid line shows the relationship between concentration of eluent as LiOH and separation factor, dot line shows that of LiOH and break-through capacity.

2.3 プロセス・フロー

2.3.1 プロセス条件

以下の検討では、方形カスケードとしてのイオン交換塔で考える。

(1) 吸着帯幅

イオン交換塔での同位体の定常分布時において、0.366%¹⁵N原料を99.7%¹⁵N製品にまで濃縮するに要する段数 $N_{s,p}$ は、次式で与えられる¹⁾。

$$N_{s,p} = (1/\varepsilon) \ln(r_p/r_o) \quad (2.3-1)$$

ここで、

$1 + \varepsilon = S$: 1段当たりの分離係数

r_p : 製品の¹⁵N同位体比(0.997/0.003 = 332.333)

r_o : 原料の¹⁵N同位体比(0.00366/0.99634 = 3.67344 × 10⁻³)

いま、 $S = 1.0226$ ($\varepsilon = 0.0226$)として、

$$\begin{aligned} N_{s,p} &= (1/0.0226) \ln(332.333/3.67344 \times 10^{-3}) \\ &= 505 \text{ [段]} \end{aligned}$$

濃縮側の吸着帯幅 $W_{s,p}$ は、次式で与えられる¹⁾。

$$W_{s,p} = H \cdot N_{s,p} \quad (2.3-2)$$

ここで、 H : 1段の理論段高さ (HETP)

いま、 $H = 0.15$ [mm]のとき、

$$\begin{aligned} W_{s,p} &= (0.15 \times 10^{-3})(505) \\ &= 0.0758 \text{ [m]} \end{aligned}$$

一方、全還流非定常時における所要段数 $N_{n,p}$ は、次式で与えられる¹⁾。

$$N_{n,p} = (1/\varepsilon) \ln\{(r_p - r_o) / \varepsilon \cdot r_o\} \quad (2.3-3)$$

即ち、

$$\begin{aligned} N_{n,p} &= (1/0.0226) \ln\{(332.333 - 3.67344 \times 10^{-3}) / \\ &\quad (0.0226 \times 3.67344 \times 10^{-3})\} \\ &= 673 \text{ [段]} \end{aligned}$$

よって、吸着帯幅 $W_{n,p}$ は、

$$\begin{aligned} W_{n,p} &= (0.15 \times 10^{-3})(673) \\ &= 0.1010 \text{ [m]} \end{aligned}$$

同様に、劣化側の所要段数と吸着帯幅は、次のようになる。但し、

$$r_w : \text{廃品の}^{15}\text{N 同位体比} (0.0003/0.9997 = 3.0009 \times 10^{-4})$$

定常分布時は、

$$\begin{aligned} N_{s,w} &= (1/\varepsilon) \ln(r_o/r_w) \\ &= (1/0.0226) \ln(3.67344 \times 10^{-3}/3.0009 \times 10^{-4}) \\ &= 111 \text{ [段]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_{s,w} &= H \cdot N_{s,w} \\ &= (0.15 \times 10^{-3})(111) \\ &= 0.0167 \text{ [m]} \end{aligned}$$

全還流非定常時は、

$$\begin{aligned} N_{n,w} &= (1/\varepsilon) \ln\{(r_o - r_w)/\varepsilon \cdot r_o\} \\ &= (1/0.0226) \ln\{(3.67344 \times 10^{-3} - 3.0009 \times 10^{-4})/ \\ &\quad (0.0226 \times 3.67344 \times 10^{-3})\} \\ &= 164 \text{ [段]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_{n,w} &= H \cdot N_{n,w} \\ &= (0.15 \times 10^{-3})(164) \\ &= 0.0246 \text{ [m]} \end{aligned}$$

以上の結果より、イオン交換塔の吸着帯幅は全還流非定常時で規定されることがわかる。

濃縮側および劣化側の吸着帯幅に加え、

$$\text{原料供給用幅} \quad : W_F = 0.8367^* \text{ [m]}$$

$$\text{吸着帯の前後端拡散幅} : W_D = 0.1673^* \times 2$$

$$= 0.3346 \text{ [m]}$$

を考慮すると、全吸着帯幅 W_T は、

$$\begin{aligned} W_T &= W_{n,p} + W_F + W_{n,w} + W_D \\ &= 0.1010 + 0.8367 + 0.0246 + 0.3346 \\ &= 1.30 \text{ [m]} \end{aligned}$$

となり、約1.3mの吸着帯幅で運転できる。

(注) * 文献1)での値 0.5m、0.1mに $(14/5)^{0.5}$ を掛けて求めた。

(2) 展開距離と到達時間

存在比 r_0 なる原料から r_p の製品を得るまでに必要とされるイオン交換樹脂床の展開距離 L_p は、次式で与えられる¹⁾。

$$L_p = (H/\varepsilon^2) \{(r_p - r_0)(1 + r_0)/r_0 r_p\} \ln\{(1 + r_p)/(1 + r_0)\} \quad (2.3-4)$$

即ち、

$$\begin{aligned} L_p &= 0.15 \times 10^{-3} / (0.0226)^2 \{(332.333 - 3.67344 \times 10^{-3}) \\ &\quad (1 + 3.67344 \times 10^{-3}) / (3.67344 \times 10^{-3} \times 332.333)\} \\ &\quad \ln\{(1 + 332.333) / (1 + 3.67344 \times 10^{-3})\} \\ &= 465.8 \quad [\text{m}] \end{aligned}$$

となり、約500mの展開距離が必要である。

生産に到るまでの所要時間 t_p は、次式で与えられる¹⁾。

$$t_p = L_p / V_B \quad (2.3-5)$$

即ち、

$$\begin{aligned} t_p &= 465.8 / 14 \\ &= 33.3 \quad [\text{day}] \end{aligned}$$

約1ヵ月余りを要する。

(3) プロセス規模

一般にイオン交換塔を使う同位体分離法では、年間生産量Pは、次式で与えられる¹⁾。

$$P = \varepsilon \cdot Q \cdot R_o / (R_p - R_o) \quad (2.3-6)$$

$$Q = q \cdot V_E \cdot C \cdot \eta \quad (2.3-7)$$

ここで、

q : イオン交換樹脂の交換容量 [eq/m³-R]

V_E : 塔内イオン交換樹脂充填量 [m³]

C : イオン交換樹脂年間使用回数 [回/yr]

η : カラム効率 [-]

Q : イオン交換樹脂の年間総使用量 (延当量) [eq/yr]

R_o : 原料の¹⁵Nモル分率 [-]

R_p : 製品の¹⁵Nモル分率 [-]

ウラン濃縮プラント用イオン交換塔の装置規模^{2) 3)}を参考に、以下検討する。

イオン交換塔をバッチ方式で運転するとき、操作としては(i)再生・洗浄、(ii)吸着帯形成または移送、(iii)溶離展開の3つから成るので、3基のイオン交換塔を1組にするのが便利である (Fig. 2.3-1参照)。

いま、イオン交換塔1基当たりの充填部高さを2.333m Hとするとき、直径は1m φが適当と考えられる*1。イオン交換塔3基1組のイオン交換樹脂充填量V_Eは、

$$\begin{aligned} V_E &= (\pi/4)(1)^2(2.333) \times 3 \\ &= 5.50 \text{ [m}^3\text{-R/組]} \end{aligned}$$

即ち、約6m³(1基当たり約2m³)となる。

イオン交換樹脂は、2.2.2項で述べた特性値をもつ多孔質強酸性陽イオン交換樹脂(TITEC-H1)とし、その交換容量は、q = 1.79 × 10³ eq/m³-Rである。

吸着帯移動速度V_B = 14m/dayとし、年間300dayの稼働を仮定して、イオン交換樹脂の年間使用回数Cは、

$$\begin{aligned} C &= (14/7)(300) \\ &= 600 \text{ [回/yr]} \end{aligned}$$

となる。カラム効率は、 $\eta = 0.90$ と仮定する*2。

よって、(2.3-7)式より、イオン交換樹脂の年間総使用量Qは、

$$\begin{aligned} Q &= (1.79 \times 10^3)(5.50)(600)(0.90) \\ &= 5.32 \times 10^6 \text{ [eq/yr]} \end{aligned}$$

また、(2.3-6)式より、1組のイオン交換塔当たりの年間生産量Pは、

$$\begin{aligned} P &= (0.0226)(5.32 \times 10^6)(0.00366)/(0.997 - 0.00366) \\ &= 443 \text{ [eq/yr]} \end{aligned}$$

となり、 ^{15}N 換算だと

$$\begin{aligned} P &= 15 \times 443 \\ &= 6.64 \times 10^3 \text{ [g-}^{15}\text{N/yr]} \\ &= 6.64 \text{ [kg-}^{15}\text{N/yr]} \end{aligned}$$

となる。

一方、所要の年間生産量は $1.5 \text{ ton-}^{15}\text{N/yr}$ なので、

$$\text{所要イオン交換塔数} : 1.5 \times 10^3 / 6.64 = 226 \text{ [組]} \rightarrow 678 \text{ [基]}$$

$$\text{所要イオン交換樹脂量} : 5.50 \times 226 = 1243 \text{ [m}^3\text{]}$$

となる。

(注) *1 直径を余り小さくすると、イオン交換塔の総基数が増え、配管、ポンプ等も増加する。

ここでは、常識的なH/D比として2.3を設定する。

*2 東工大・藤井教授の示唆による。

(4) 原料、薬品、樹脂、純水の年間所要量

原料アンモニア量Fは、特質収支より、次式で与えられる¹⁾。

$$F = P (R_p - R_w) / (R_o - R_w)$$

ここで、 R_w : 廃品の¹⁵Nモル分率

即ち、

$$\begin{aligned} F &= 1.5(0.997 - 0.0003) / (0.00366 - 0.0003) \\ &= 445 \text{ [ton-N/yr]} \\ &= 540 \text{ [ton-NH}_3\text{/yr]} \end{aligned}$$

また、廃品アンモニア量Wは、

$$\begin{aligned} W &= F - P \\ &= 540 - 1.5(17/15) \\ &= 538 \text{ [ton-NH}_3\text{/yr]} \end{aligned}$$

である。

アンモニウム吸着帯を溶離展開するためのNaOH量は、当量反応を仮定して、

$$\begin{aligned} (40)(5.32 \times 10^6)(226) &= 4.81 \times 10^{10} \text{ [g-NaOH/yr]} \\ &= 4.81 \times 10^4 \text{ [ton-NaOH/yr]} \end{aligned}$$

が必要とされる。

イオン交換樹脂を再生する際に用いるHCl量は、当量反応を仮定して、

$$\begin{aligned} (36.5)(5.32 \times 10^6)(226) &= 4.39 \times 10^{10} \text{ [g-HCl/yr]} \\ &= 4.39 \times 10^4 \text{ [ton-HCl/yr]} \end{aligned}$$

が必要とされる。市販のHClは35%(比重1.175)なので、年間取扱量としては、

$$\begin{aligned} 4.39 \times 10^4 / 0.35 &= 1.25 \times 10^5 \text{ [ton-35\% HCl/yr]} \\ &= 1.07 \times 10^5 \text{ [m}^3\text{-35\% HCl/yr]} \end{aligned}$$

となる。

ところで、イオン交換樹脂は使用を繰り返すうち交換容量が小さくなる等、性能が劣化するので、一定量を取り替える必要がある。ここでは、毎年10%相当(23組、69基分)の取替・補充を仮定する。

よって、

$$\text{年間取替・補充量} : 5.50 \times 23 = 127 \text{ [m}^3/\text{yr]}$$

となる。

純水の用途としては、次のものがある。

- ① 原料アンモニアの調整 (液化アンモニア→0.1M-NH₃(aq))
- ② 溶離展開用NaOHの調整 (フレーク状NaOH→0.58M-NaOH)
- ③ 再生用HClの調整 (35% HCl→2M-HCl)
- ④ 再生樹脂の洗浄用

まず、①については、およそ、

$$\begin{aligned} 1 \times \{540 \times 10^6 / (17 \times 0.1)\} &= 3.18 \times 10^8 \text{ [l / yr]} \\ &= 3.18 \times 10^5 \text{ [m}^3/\text{yr]} \end{aligned}$$

同様に、②については、およそ、

$$\begin{aligned} 1 \times \{4.81 \times 10^{10} / (40 \times 0.58)\} &= 2.07 \times 10^9 \text{ [l / yr]} \\ &= 2.07 \times 10^6 \text{ [m}^3/\text{yr]} \end{aligned}$$

③については、35% HClは11.3M-HClに相当するから2M-HClへの希釈に要する純水は、

$$(1.07 \times 10^5)(11.3/2 - 1) = 4.98 \times 10^5 \text{ [m}^3/\text{yr]}$$

④については、イオン交換樹脂体積の1倍を仮定して、

$$(5.50 \times 226)(1)(600) = 7.46 \times 10^5 \text{ [m}^3/\text{yr]}$$

よって、①～④の合計として、約 $3.63 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{yr}$ の純水が必要である。

(5) 溶液の供給速度と圧力損失

イオン交換塔への給液速度は吸着帯移動速度に合わせて14m/dayとする。

ところで、イオン交換樹脂充填層での溶液流動時の圧力損失 ΔP は、次式で与えられる³⁾。

$$\Delta P \propto u \cdot \eta \cdot L / a_0^2 \quad (2.3-8)$$

ここで、 u : 溶液線速度

η : 溶液粘度

L : 充填層長さ

a_0 : イオン交換樹脂半径

文献1)での実験では、粒径200~400メッシュの樹脂を用い、 $u = 5\text{m/day}$ 、 $\eta = 1\text{cp}$ 、 $L = 1\text{m}$ のとき、 ΔP は5~6kgf/cm²であったとされている。同一粒径の樹脂を用いるとして、本イオン交換塔の場合の圧力損失は、

$$\begin{aligned} \Delta P &= (5\sim 6)(14/5)(1^*/1)(2.333/1) \\ &= 32.7\sim 39.2 \text{ [kgf/cm}^2\text{]} \end{aligned}$$

となる。

(注) * 25°Cにおける粘度は以下の通りで⁴⁾ およそ1cpといえる。

純水	: 0.890cp	(相対粘度1.00)
0.1M-NH ₃ (aq)	: 0.893cp	(1.003)
0.58M-NaOH	: 0.917cp	(1.030)
2M-HCl	: 0.950cp	(1.07)

(6) イオン交換塔まわりの溶液取扱

イオン交換塔は3基を1組として、Fig. 2.3-1に示す運転パターンでバッチ操作される。1基のイオン交換樹脂充填長さは2.333mであり、3基分では7mとなる。

一方、吸着帯移動速度は14m/dayなので、吸着帯は1日当たり2回、1組のイオン交換塔を循環する。さらに、定常運転に到るまでに、約67回循環することとなる。

1基のイオン交換塔に着目すると、0.5dayの間に(i)再生・洗浄、(ii)吸着帯形成（もしくは受け入れ）、(iii)溶離展開の一連のバッチ操作を実施する必要がある。

以下、1組または1基のイオン交換塔が取り扱う溶液量と溶液時間を検討する。なお、1基のイオン交換塔まわりの貯槽構成は、基本的にFig. 2.3-2のようになる。

(a) 原料

定常運転到達後の、イオン交換塔1組当たりの原料供給量は、0.1M-NH₃(aq)として、

$$1 \times \{540 \times 10^6 / (17 \times 0.1)\} / (226 \times 300) = 4.69 \times 10^3 \text{ [l / 組 \cdot day]}$$
$$= 4.69 \text{ [m}^3 \text{ / 組 \cdot day]}$$

実際の原料供給は、No.1塔において吸着帯の原料供給部へ、1日当たり2回供給するので、

$$4.69 / 2 = 2.34 \text{ [m}^3 \text{ / 基 \cdot 回]}$$

吸着帯移動速度に合わせて14m/dayで供給するとき、1回当たりの所要時間は、

$$2.34 / \{(\pi / 4)(1)^2\} / 14 = 0.213 \text{ [day / 回]}$$

となる。

但し、最初に1.30mの吸着帯を形成するに要する原料供給量は、0.1M-NH₃(aq)として、

$$1 \times (1.79 \times 10^3)(\pi / 4)(1)^2(1.30) / (17 \times 0.1) = 1075 \text{ [l / 基]}$$
$$= 1.075 \text{ [m}^3 \text{ / 基]}$$

吸着帯移動速度の14m/dayで供給するとき、吸着帯形成の所要時間は、

$$1.075/\{(\pi/4)(1)^2/14\}=0.098 \text{ [day]}$$

となる。

(b) 製品

定常到達後のイオン交換塔1組当たりの製品取出量は、0.1M-NH₃(aq)として、

$$1 \times \{1.5 \times 10^6 / (15 \times 0.1)\} / (226 \times 360) = 14.75 \text{ [l / 組 \cdot day]}$$

実際の製品取出は、No.3塔において吸着帯後端の¹⁵N濃縮フラクションを、

1日当たり2回分取するので、

$$14.75/2 = 7.37 \text{ [l / 基 \cdot 回]}$$

吸着帯移動速度に合わせて14m/dayで取り出すとき、1回当たりの所要時間は、

$$7.37 \times 10^{-3} / \{(\pi/4)(1)^2\} / 14 = 6.70 \times 10^{-4} \text{ [day/回]}$$

また、¹⁵N₂ガスとしての製品取出量は、

$$\{1.5 \times 10^6 / (15 \times 2)\} (22.4) / (226 \times 300) = 16.5 \text{ [l - N}_2\text{(STP) / 組 \cdot day]}$$

となる。

(c) 廃品

定常到達後のイオン交換塔1組当たりの廃品取出量は、0.1M-NH₃(aq)として、

$$1 \times \{538 \times 10^6 / (17 \times 0.1)\} / (226 \times 300) = 4.67 \times 10^3 \text{ [l / 組 \cdot day]}$$

$$= 4.67 \text{ [m}^3\text{/組 \cdot day]}$$

実際の廃品取出はNo.3塔において吸着帯前端の¹⁴N濃縮フラクションを、

1日当たり2回分取するので、

$$4.67/2 = 2.33 \text{ [m}^3\text{/基 \cdot 回]}$$

吸着帯移動速度に合わせて14m/dayで取り出すとき、1回当たりの所要時間は、

$$2.33 / \{(\pi/4)(1)^2\} / 14 = 0.212 \text{ [day/回]}$$

となる。

(d) 溶離液

イオン交換塔 1 組当たりの溶離液量は、0.58M-NaOHとして、

$$1 \times \{4.81 \times 10^{10} / (40 \times 0.58)\} / (226 \times 300) = 3.06 \times 10^4 \text{ [l / 組 \cdot day]}$$
$$= 30.6 \text{ [m}^3\text{/組 \cdot day]}$$

実際の操作は、イオン交換塔毎に 1 日当たり 2 回溶離するので、

$$30.6 / (3 \times 2) = 5.10 \text{ [m}^3\text{/基 \cdot 回]}$$

吸着帯移動速度に合わせて 14m/day で供給するとき、1 回当たりの所要時間は、

$$5.10 / \{(\pi / 4)(1)^2\} / 14 = 0.464 \text{ [day/回]}$$

となる。

(e) 再生液

イオン交換塔 1 組当たりの再生液量は、2M-HClとして、

$$1 \times \{4.39 \times 10^{10} / (36.5 \times 2)\} / (226 \times 300) = 8.87 \times 10^8 \text{ [l / 組 \cdot day]}$$
$$= 8.87 \text{ [m}^3\text{/組 \cdot day]}$$

実際の操作は、イオン交換塔毎に 1 日当たり 2 回再生するので、

$$8.87 / (3 \times 2) = 1.48 \text{ [m}^3\text{/基 \cdot 回]}$$

再生液を 14m/day で供給するとき、1 回当たりの所要時間は、

$$1.48 / \{(\pi / 4)(1)^2\} / 14 = 0.135 \text{ [day/回]}$$

となる。

(f) 再生後洗浄

再生後の過剰 H⁺イオン洗浄用に、イオン交換樹脂体積の 1 倍の純水を供給するとしているので、1 回当たりの供給量は、

$$(5.50/3)(1) = 1.83 \text{ [m}^3\text{/組 \cdot 回]}$$

純水を 14m/day で供給するとき、1 回当たりの所要時間は、

$$1.83 / \{(\pi / 4)(1)^2\} / 14 = 0.166 \text{ [day/回]}$$

となる。

(g) 操作時間のチェック

1基のイオン交換塔内の樹脂充填高さは2.333mHであり、この中に1.30mLの吸着帯が形成される。溶離展開によって吸着帯は次のイオン交換塔へ送り出される。次のイオン交換塔においては、吸着帯を受け入れる前に再生・洗浄を終了しておく必要がある。吸着帯の受入れに要する時間は、

$$0.464 \times (1.30/2.333) = 0.259 \text{ [day/回]}$$

である。

以上の結果より、Fig. 2.3-1を得る。

一連のバッチ操作に要する時間は、

$$0.135 + 0.166 + 0.259 + 0.464 = 1.024 \text{ [day/回]}$$

となり、1日2回の循環はできない。このため、整合性がとれるまで繰り返し検討を要するが、今後の課題といえる。

一方、原料供給、製品・廃品の取出は溶離時間内に終了する必要があるが、

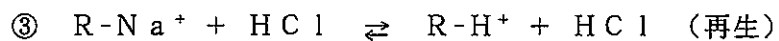
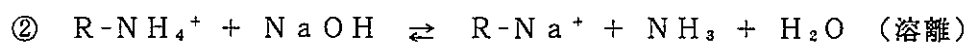
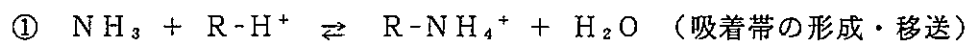
$$0.213 ; 6.70 \times 10^{-4} + 0.212 \text{ [day/回]} < 0.464 \text{ [day/回]}$$

と見掛上は満足している。

なお、以上の検討は1組のイオン交換塔についてであるが、所定の年間生産のためには226組の並列運転となる。例えば、これを10グループに分け各グループ毎に多少の時間遅れをもたせて順次運開すれば、イオン交換樹脂の取替・補充のための停止単位からみて都合がよいと考えられる。

(7) イオン交換塔の操作に伴う反応熱

イオン交換塔の操作において考慮すべき反応としては、



がある。

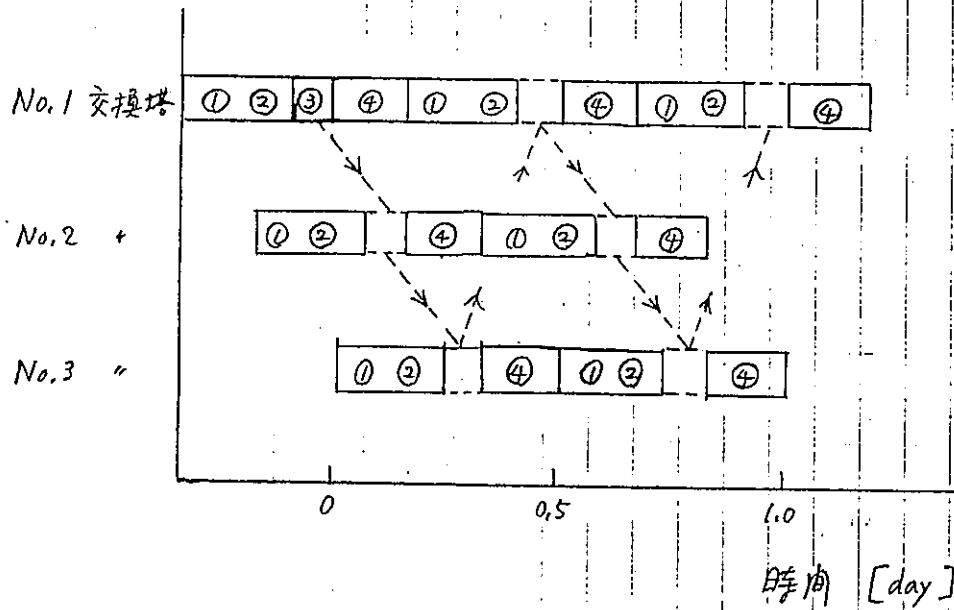
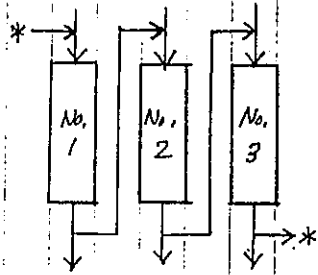
このうち、①は酸とアルカリの中和による水の生成反応に相当し、その反応熱は -56.48kJ/mol (25°C)とされる⁴⁾。これに比べ、②、③の反応熱は小さいと考えられる。

イオン交換塔1基当たりの反応熱は、

$$\begin{aligned} (56.48)(5.32 \times 10^6)/(300 \times 3) &= 3.34 \times 10^5 \text{ [kJ/基} \cdot \text{day]} \\ &= 7.98 \times 10^4 \text{ [kcal/基} \cdot \text{day]} \\ &= 3.86 \text{ [kW/基]} \end{aligned}$$

となる。

[形式構成] 1mφ x 約2.5mH x 3基



- [操作]
- ① 2M-HCl にて $R-Na^+ \rightarrow R-H^+$ の再生
 - ② 純水 による過剰 H^+ の洗出
 - ③ 0.1M- $NH_3(aq)$ の供給 による吸着帯の形成
 - ④ 0.58M- $NaOH$ による NH_4^+ の溶離脱着
 - ⑤ $^{14}NH_4^+$ と $^{15}NH_4^+$ の分離

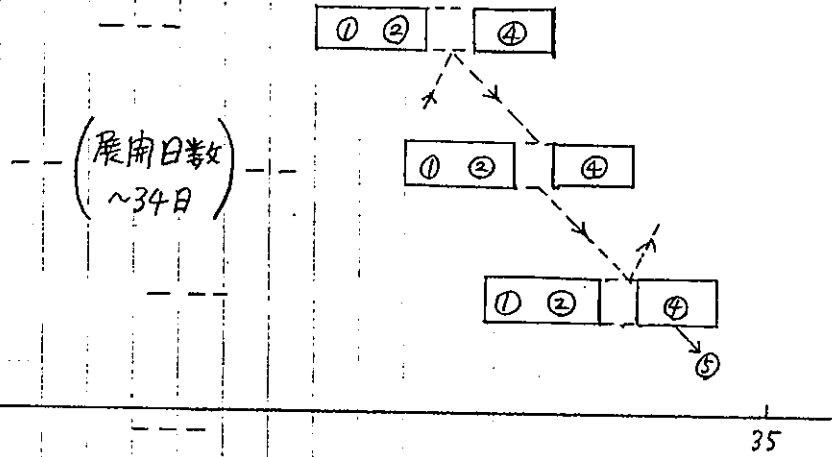
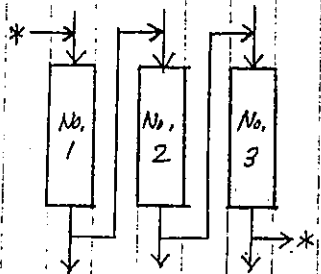


Fig. 2.3-1a 1組のイオン交換塔の運転操作1109-2 (定常運転に到るまで)

[装置構成] 1mφ x 約2.5mH x 3基



- [操作]
- ① 2M-HCl による $R-Na^+ \rightarrow R-H^+$ の再生
 - ② 純水 による過剰 H^+ の洗出
 - ③ 0.1M- $NH_3(aq)$ の原料供給
 - ④ 0.58M- $NaOH$ による NH_4^+ の陰離展開
 - ⑤ $^{14}NH_4^+$ と $^{15}NH_4^+$ の分離

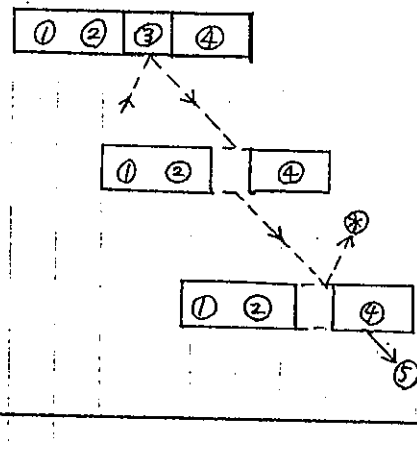
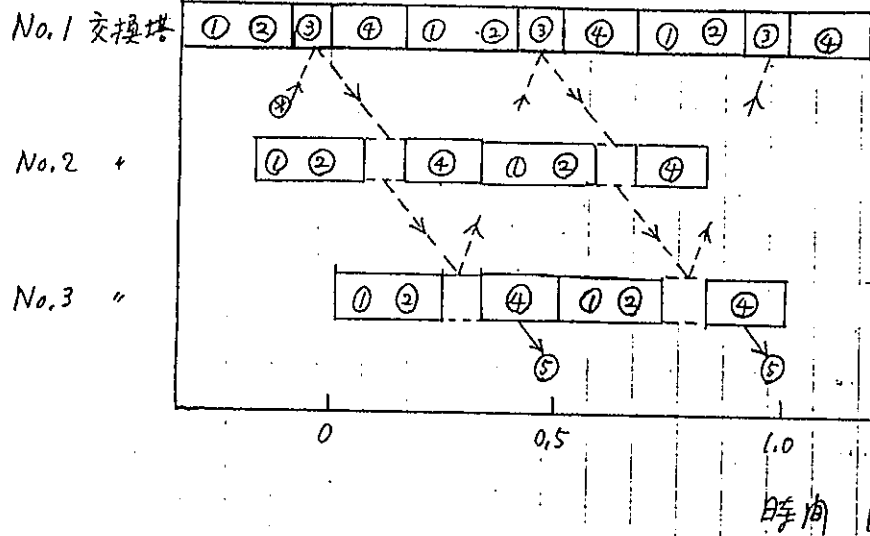


Fig. 2.3-18 1組のイオン交換塔の運転操作1109-2 (定常運転時)

2.3.2 主要プロセスフロー

2.3.1項のプロセス条件に基づき、イオン交換工程を中心とした主要プロセスフローを検討する。

(1) 1組のイオン交換系

イオン交換塔は3基を1組として、前掲の Fig. 2.3-1a, 1b に示す運転手順でバッチ操作がなされる。そこで、まず1組のイオン交換系について検討する。

(a) 構成機器

(i) イオン交換塔

イオン交換塔の1基当たりの充填部は、2.3.1(3)項より直径が1m、高さが2.333mである。実機は直径1mで、高さは上下部に鏡部が必要となるので3m程度になると考えられる。

尚、樹脂の圧力損失が2.3.1(5)項より $32.7 \sim 39.2 \text{ Kgf/cm}^2/\text{基}$ であるのでイオン交換塔の最高使用圧力は 45 kgf/cm^2 程度にする必要がある。

材質としては、0.58MのNaOH溶離液、2MのHCl再生液、0.1Mの $\text{NH}_3(\text{aq})$ 原料等が供給されるのでこれらに耐えられる材質にする必要がある。これらの液で問題になるのがHCl再生液である。他の液はステンレス鋼で問題ないが、HClの場合ステンレス鋼では耐えられないのでHCl及び他の液にも充分耐えられるよう交換塔の内面にネオプレンライニング等の施工を考える必要がある。その場合の本体材質は炭素鋼で良いと考えられる。

又、下記(iii)項に述べる様に冷却用ジャケット付きである。

(ii) 送液ポンプ

送液の種類は、溶離液・再生液・純水・原料等であるが、送液量は2.3.1(6)項より全て $0.46 \text{ m}^3/\text{h}$ である。また各液の比重もほぼ1で水と同等と考えて良いので、ポンプは共用出来る。従って、ポンプの台数はイオン交換塔1基に対して1台で良いと考えられる。

送液ポンプの形式であるが、上記の様に小流量、高揚程で定流量性が要求され、かつイオン交換塔で形成した吸着帯をなるべく破壊せずピストンフローとして次のイオン交換塔に送液する必要があるので、遠心式ポンプでなく、往復動式(レシブ

ロ式) ポンプが妥当と考えられる。

ポンプの材質はイオン交換塔と同様にHCl接触部はニッケル合金等での施工を考える必要がある。

(iii)冷却設備

2.3.1(7)項よりイオン交換塔での反応熱は吸着帯形成時1基当たり 7.89×10^4 kcal/day (= 3.33×10^3 kcal/hr) の発熱である。またポンプ本体の発熱であるが往復動式ポンプであるので発熱は問題にならない。従って、イオン交換塔のみ冷却を考える事とする。尚、発熱は極端に大きなものではないので、冷却形式はジャケット方式とする。

〈冷却水量〉

冷却水量 q は、冷却水の温度上昇を $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ と考えて

$$q = 3.33 \times 10^3 / 10 = 0.4 \text{ m}^3/\text{hr}/\text{基}$$

とする。

総冷却水量 Q は、イオン交換塔が678基あるので

$$Q = 0.4 \text{ m}^3/\text{hr} \times 678 = 272 \text{ m}^3/\text{hr}$$

となる。

(iv)弁及び配管

弁としては、使用数を極力減らす様に切替用には三方弁等の使用を考える。

配管もかなりの長さになると考えられるのでサイズは配管の圧力損失を考慮の上最小になる様に設定する必要がある。

[参考] 3/4B --- 流量 $0.46 \text{ m}^3/\text{h}$, 流速 $0.6 \text{ m}/\text{sec}$, $\Delta P \sim 5 \text{ maq}/100 \text{ m}$

1B --- 流量 $0.46 \text{ m}^3/\text{h}$, 流速 $0.3 \text{ m}/\text{sec}$, $\Delta P \sim 1 \text{ maq}/100 \text{ m}$

弁及び配管の材質はHClの通る部分についてはイオン交換塔及び送液ポンプと同様にHCl接触部はポリエチレンライニング等の施工を考える必要がある。HClに接触しない部分はステンレス鋼とする。

(b) 1組のイオン交換系のプロセスフロー

1組のイオン交換系のプロセスフローをFig. 2.3-2に示す。

3基のイオン交換塔の上流にそれぞれ送液ポンプを設置し、ポンプの吸い込み側にそれぞれのタンクよりのラインが接続される。

各イオン交換塔の出口側には、送液種類を見極めその信号で弁を送液先側に切り換える検出器をそれぞれ設置している。

No.3のイオン交換塔の出口側から、No.1のイオン交換塔の送液ポンプ吸い込み側へのラインを設け循環運転が出来る様にしている。また、No.3のイオン交換塔の出口に製品が取り出せるラインを設けている。

(c) 1組のイオン交換系の運転の概要

(i) 定常運転に到るまで

Fig. 2.3-2に於いて、まずNo.1のイオン交換塔に2M-HClを供給し、樹脂の再生を実施した後、純水で過剰の H^+ を洗い出す。その後に原料の0.1M- $NH_3(aq)$ を供給して吸着帯を形成する。送液にはNo.1送液ポンプを共用する。

一方、No.2のイオン交換塔は、No.1のイオン交換塔から吸着帯を移送する迄に、No.2の移送ポンプでHClによる樹脂の再生と純水による過剰の H^+ の洗い出しを終了してNo.1のイオン交換塔からの液の受け入れ準備をしておく。

次にNo.1のイオン交換塔の吸着帯をNo.2のイオン交換塔へ移送する為に、No.1のイオン交換塔に0.58M-NaOH溶離液をNo.1送液ポンプで供給する。吸着帯は徐々にイオン交換塔下部に移動してNo.1イオン交換塔から出て来る。イオン交換塔出口の検出器で吸着帯の先端部を検知し弁を切り換えてNo.2送液ポンプとのシリーズ運転によりNo.2側に移送を開始する。No.2側に切り換える前迄に出て来る液は、廃棄する。No.1のイオン交換塔の検出器で吸着帯がNo.2に完全に移送された事を確認し、No.2のイオン交換塔への移送運転を終わる。

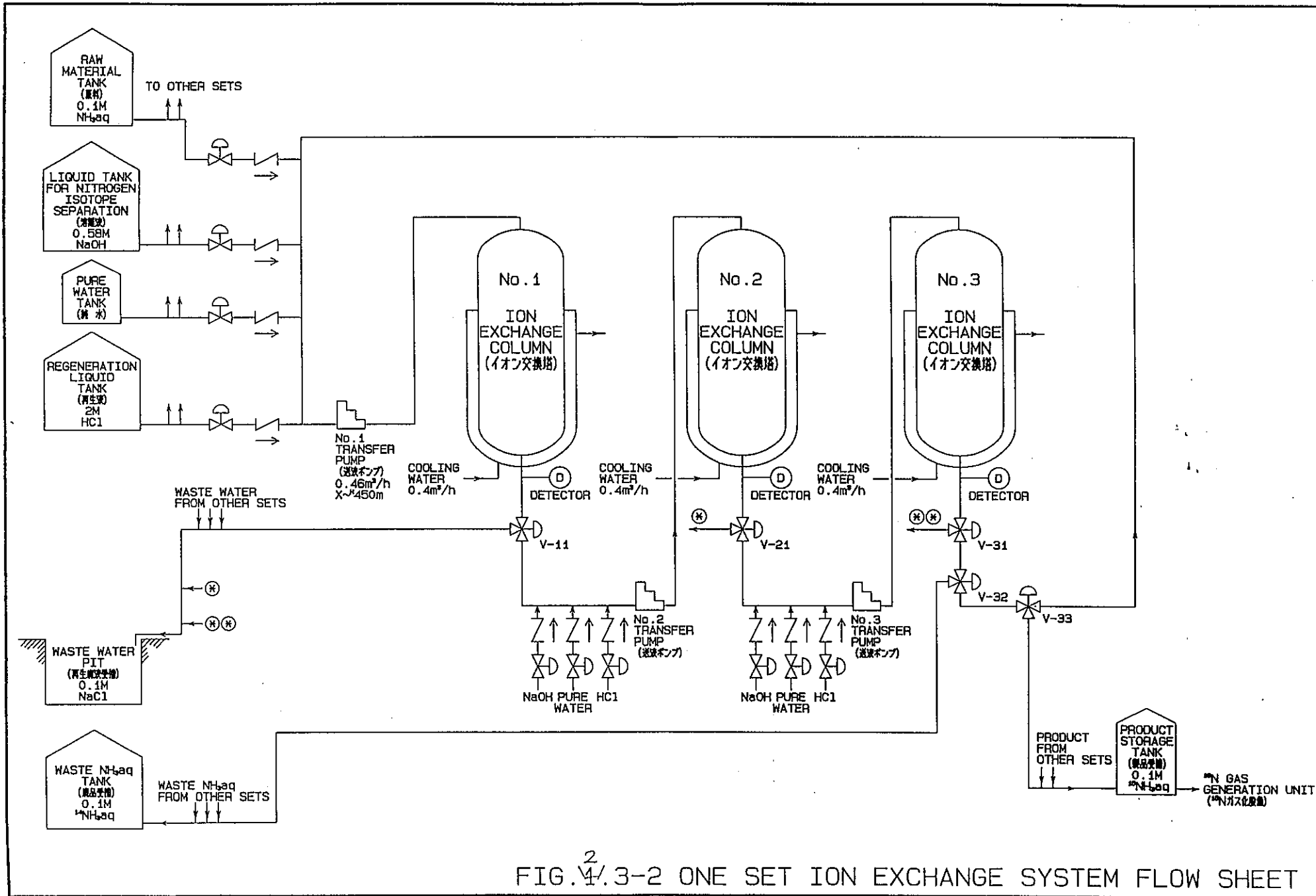
同様に、事前にNo.3のイオン交換塔も再生及び洗い出しを終了してNo.2のイオン交換塔からの吸着帯の受け入れ準備をしておき、上記の運転で吸着帯をNo.3のイオン交換塔に受け入れる。

更に濃縮する為に吸着帯をNo.3のイオン交換塔から再びNo.1のイオン交換塔へ戻し循環運転を行う。

99.7%に濃縮された ^{15}N を得る為には2.3.1(2)項より約34日の循環運転を行ってNo.3のイオン交換塔から吸着帯を取り出す。

(ii)定常運転時

^{15}N の部分を取り出したNo.3のイオン交換塔の残りの吸着帯を再びNo.1のイオン交換塔へ移送する。No.1のイオン交換塔に於いて原料の $0.1\text{M-NH}_3(\text{aq})$ を供給しNo.3のイオン交換塔で抜いた相当分の吸着帯を形成する。その吸着帯をNo.2, No.3のイオン交換塔へと上記と同様に移送する。定常運転の場合、No.1のイオン交換塔に於いて、原料の $0.1\text{M-NH}_3(\text{aq})$ を供給しNo.3のイオン交換塔で連続的に ^{15}N を取り出す。



2
FIG. 4.3-2 ONE SET ION EXCHANGE SYSTEM FLOW SHEET

2.4 全体システム

2.4.1 概要

イオン交換法による $^{15}\text{N}_2$ ガス製造プラントにつき、付帯設備を含む補助システム等その全体システムの検討結果をブロックフローで示し、原料、ユーティリティー、主なケミカルの消費量及び廃水量を明記した。このブロックフローは全体配置図を想定して図示している。

プロセス設計条件に基づく計算結果の主要数量は下記の通りであり、これらの数量をブロックフローに図示してある。

- (1) 製品 ^{15}N の年間生産量 : 1.5ton/yr
 - (2) 原料アンモニア水量 : 540ton/yr as 100% NH_3
使用濃度 0.1M (0.17wt%) NH_3 量 : 1,058.8ton/d
 - (3) 溶離液 (NaOH) 消費量 : 4.81×10^4 ton/yr as 100% NaOH
使用濃度 0.58M (2.27wt%) NaOH量 : 7,063ton/d
 - (4) 再生液 (HCl) 消費量 : 4.39×10^4 ton/yr as 100% HCl
使用濃度 2M (7.07wt%) HCl量 : 2,070ton/d
 - (5) 純水使用量 : 合計 3.632×10^6 m³/yr (12,107m³/d)
内訳 : NH_3 希釈水 (100%→0.17wt%) : 3.18×10^5 m³/yr (1,060m³/d)
NaOH " (100%→2.27wt%) : 2.06×10^6 m³/yr (6,900m³/d)
HCl " (35%→7.07wt%) : 4.98×10^5 m³/yr (1,660m³/d)
再生樹脂の洗浄水 : 7.46×10^5 m³/yr (2,487m³/d)
 - (6) 製品0.1M- NH_3 水 : 3,333kg/h
 - (7) 廃0.1M- NH_3 水 : 1,055m³/d (538T/y as 100% NH_3)
 - (8) 回収廃水 { 樹脂洗浄後の廃水 : 2,487m³/d
NH₃ ストリッピング後の廃水 : 1,053m³/d
計3,540m³/d
 - (9) 再生廃液 (2.57wt% NaCl) : 11,620m³/d
- 添付図 : ~~Figure-0~~ ^{Fig. 2.4-1} イオン交換法による $^{15}\text{N}_2$ ガス製造プラント

全体ブロックフローシート

2 4.2 タンクヤード (詳細仕様は機器リスト参照)

(1) 原料NH₃ 溶液タンク (7日分)

a. 計画条件

- 原料NH₃量 : 540ton/yr (100%NH₃)
- 貯蔵NH₃濃度 : 0.17wt%
- 貯蔵容量 : プラント運転条件及び外部からの補給搬入の手間等を考慮して
一般に採用される7日分の容量とする。

b. タンク寸法

$$0.1M\text{-NH}_3\text{溶液量} : 540 \times \frac{100}{0.17} = 317,647\text{ton/yr}$$

$$\text{タンク容量} : 317,647 \times \frac{7}{300} \times \frac{1}{0.85} = 8,720\text{m}^3 \text{ 但, 比重} \approx 1$$

H. L. L. (High Liquid Level) = 85%

タンク寸法 : 23m I. D. × 21m H × 1基

タンク付属品 : ポンプ

c. 原料NH₃ 溶液受入方法

外部よりパイプライン又は10ton タンクローリーで受入れる。100%NH₃

$$\text{液の場合} : 540 \times \frac{7}{300} = 12.6\text{ton/7d消費}$$

稼働率 100% : 6日毎に補給

85% : 7日毎に補給

(2) 溶離液NaOHタンク（7日分）

a. 計画条件

・溶離液（NaOH）： 4.81×10^4 ton/yr（100%NaOH）

・貯蔵NaOH濃度：2.27wt%（比重1.02）

（0.58M相当）

・貯蔵容量：7日分，理由は上記に同じ

b. タンク寸法

$$\text{溶液量} : 4.81 \times 10^4 \times \frac{100}{2.27} = 2,118,900 \text{ ton/yr}$$

$$\text{タンク容量} : 2,118,900 \times \frac{1}{1.02} \times \frac{7}{300} \times \frac{1}{0.85} = 57,025 \text{ m}^3$$

4基とすると1基当り容量：14,256 m³

タンク寸法：27.5m I.D. × 24m H × 4基

タンク付属品：ポンプ

c. 溶離液受入方法

$$\text{消費量} : 4.81 \times 10^4 \times \frac{7}{300} = 1,122.3 \text{ ton/7d as 100\% NaOH}$$

市販NaOH状態：フレーク状又は液状（濃度45%）

運搬方法：NaOH生産工場近くに設置しパイプラインで受入れる。

(3) 再生液HCℓタンク（7日分）

a. 計画条件

・再生液（HCℓ）： 4.39×10^4 ton/yr（100%HCℓ）

・貯蔵濃度：2M-HCℓ（7.07wt%比重1.033）

・貯蔵容量：7日分，理由は上記に同じ

b. タンク寸法

$$\text{溶液量} : 4.39 \times 10^4 \times \frac{100}{7.07} = 620,934 \text{ ton/yr}$$

$$\text{タンク容量} : 620,934 \times \frac{1}{1.033} \times \frac{7}{300} \times \frac{1}{0.85} = 16,500 \text{ m}^3$$

2基とすると1基当り容量：8,250 m³

タンク寸法：23m I.D. × 20m H × 2基

タンク付属品：ポンプ

c. 再生液受入方法

$$\text{消費量} : 4.39 \times 10^4 \times \frac{7}{300} = 1,024.3 \text{ ton} / 7\text{d as } 100\% \text{ HC } \ell$$

市販HC ℓ 濃度 : 35wt%, 2,927ton/7d as 35% HC ℓ

運搬方法 : HC ℓ 工場近くに設置しパイプラインで受入れる。

(4) 純水タンク (1日分)

a. 計画条件

原料NH₃液, 溶離液 (NaOH), 再生液 (HC ℓ) の所定濃度調整用及び再生樹脂の洗浄用に合計約 $3.63 \times 10^6 \text{ m}^3 / \text{yr}$ が必要となる。

サイト内に純水製造装置を設置するとして本タンク容量は1日分とする。

b. タンク寸法

$$\text{タンク容量} : 3.63 \times 10^6 \times \frac{1}{300} \times \frac{1}{0.85} = 14,235 \text{ m}^3$$

2基とすると, 1基当り容量 : 7,120 m³

タンク寸法 : 22m I.D. \times 19m H \times 2基

タンク付属品 : ポンプ

(5) 製品¹⁵NH₃ 水タンク (7日分)

a. 計画条件

イオン交換系プロセスから製造される0.1M¹⁵NH₃ 溶液(1,000 m³/yr) は本タンクに貯蔵される。次にNH₃の濃縮/¹⁵N₂ガス発生プロセスに送られる。

後者はバッチ運転されるので本タンクはバッハータンクとなる。

b. タンク寸法

$$\text{タンク容量} : 0.1\text{M-NH}_3 \text{ 容量 } 1 \ell \times \frac{1.5 \times 10^6}{1.5 \times 0.1} = 1,000 \text{ m}^3 / \text{yr}$$

$$1,000 \times \frac{7}{300} \times \frac{1}{0.85} = 27.45 \text{ m}^3 \rightarrow 28 \text{ m}^3$$

タンク寸法 : 3 m I.D. \times 4 m H \times 1基

タンク付属品 : ポンプ

(6) 廃¹⁴NH₃ 水タンク (2日分)

a. 計画条件

イオン交換系プロセスから排出される廃NH₃ 水 (0.1M) は本タンクに貯蔵された後連続運転の廃NH₃ 水処理設備へ送られる。前流が何らかの原因で停止しても後流は運転できるよう余裕をみて貯蔵容量は2日分とする。

b. タンク寸法

$$\text{廃}0.1\text{MNH}_3\text{水排出量} : 538 \times \frac{100}{0.17} = 316,470 \text{ m}^3/\text{yr} \quad \text{但Sp Gr} \approx 1$$

$$\text{タンク容量} : 316,470 \times \frac{2}{300} \times \frac{1}{0.85} = 2,482 \text{ m}^3$$

タンク寸法 : 15m I. D. × 14m H × 1 基

タンク付属品 : ポンプ

(7) 廃水回収タンク

a. 計画条件

イオン交換樹脂の洗浄廃水量 : 2,487 ton/d

廃NH₃水のNH₃ストリッピング後の廃水量 : 合計 $\frac{1,053 \text{ ton/d}}{3,540 \text{ ton/d}}$

本廃水は不純物も少なく中性に近いので廃水回収タンクに回収し、原水/純水処理設備で処理され純水となる。

タンク容量は水処理運転も考慮して2日分とする。

b. タンク寸法

$$\text{タンク容量} : 3,540 \text{ m}^3/\text{d} \times 2 \text{ d} \times 1 / 0.85 = 8,329 \text{ m}^3$$

タンク寸法 : 23m I. D. × 20m H

(8) 再生廃液ピット

a. 計画条件

イオン交換系に使用される溶離液0.58M-NaOH(4.81×10⁶ ton/y as 100% NaOH), 再生液2M-HCl(4.39×10⁴ ton/y as 100HCl) はイオン交換系通過後NaCl約2.57wt%の稀薄液として廃液ピットに入れ中和調整確認後排水溝へ放流する。中和調整用ピット容量は約2時間分とする。

b. ピット寸法

廃液水量 : 9,132 m³/d

$$\text{容量} : 9,132 \times \frac{2}{24} = 761 \text{ m}^3$$

ピット寸法 : 15m × 20m × 3 m H

ピット付属品 : ポンプ

²Y.4.3 イオン交換系プロセス

²Y.3.2章で1組のイオン交換系の検討を行ったが、全体では226組(678基)のイオン交換系があり、~~Fig. 1.3-2~~^{Fig. 2.3-2}のイオン交換系が並列に設置される。

²Y.4.4 ¹⁵N₂ガス発生設備

(1) 基本的に東工大の実験設備の内容をプロセス化したものである。イオン交換塔で分離生成される0.1M¹⁵NH₃溶液をN₂ガス発生タンクに注入する。本タンクには予め2M-HCℓを必要量入れておき¹⁵NH₃溶液を¹⁵NH₄Cℓ溶液に変える。その後次亜臭素酸カリウムを計算値より過剰に加え、次の反応により製品¹⁵N₂ガスを発生させる。 $2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{KBrO} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + 3\text{KBr} + 2\text{KCl} + 5\text{H}_2\text{O}$

上記反応はバッチで行わせる。

発生する¹⁵N₂ガスはコンプレッサーで昇圧してN₂レシーバに貯蔵し、需要先へ供給する。

~~Figure-1~~^{Fig. 2.4-2} ¹⁵N₂ Gas Generation Flow Sheet

(2) 機器仕様のベース

- ・N₂分離タンク：0.1M-NH₃及び薬品供給量の1日分容量
- ・薬品タンク：各2M濃度液7日分
- ・N₂ガスレシーバ：10kg/cm²G、常温で7日分

詳細は機器リスト参照

代案：添付フローシート参照

~~Figure-2/3~~^{Fig. 2.4-3} Alternative: ¹⁵NH₃ Concentration/¹⁵N₂ Gas Separation Flow sheet(1/2&2/2)

本プロセスは次の3段階よりなる。

- ① アンモニアストリッピング塔により、濃縮NH₃ガスを取り出す。
- ② 濃縮アンモニアガスを触媒反応器 (Steam Reformer) に通し約600℃でH₂とN₂に分解さす。
- ③ 分解後のガス温度を約40℃迄冷却し、凝縮水除去後P S A (Pressure Swing Adsorption) へ入れる。P S Aは脱湿器と吸着塔より成る。混合ガスは先ず脱湿器で水分除去されて吸着塔に入る。吸着剤はH₂は通過させ、N₂のみ吸着する。吸着したN₂は真空ポンプで分離し、昇圧後製品¹⁵N₂ガスレシーバに貯えられる。

2 4.5 廃NH₃水処理設備

(1) プロセス

0.1M-NH₃廃液は先ずアンモニアストリッピング塔へ入り、リボイラー加熱で発生するスチームと各プレート段で充分向流接触し液中のアンモニアがストリップし塔頂より濃縮アンモニアベイパーとなって塔を去る。その後触媒充填された反応器に入り約600℃に加熱されてH₂とN₂に分解する。分解した混合ガスは熱交換器で冷却されてスタックより大気へ放出される。

一方塔底より出る廃液中にはNH₃が少し(0.01wt%以下)残留するがその他の不純物がないのでイオン交換塔洗浄後の洗浄水と合流して回収し水処理設備で処理後純水となり、リサイクルする。詳細は下記フローシート参照。

~~Figure-4~~
Fig. 2.4-4 NH₃ Waste Water Treatment Flow Sheet

(2) 機器仕様

運転条件：300日/年×24H/日=7,200hr

廃品アンモニア量 0.1MNH₃aq, 538ton/y as 100%NH₃

この基本条件をベースに、フローシートに従い機器仕様を計画した。

詳細は機器リスト参照。

代案：硫安生成による処理法

0.1M-NH₃廃液は先ずアンモニアストリッピング塔で、リボイラ加熱により発生するスチームと充分な段数のプレート上で向流接触し、液中のアンモニアがストリップされ塔頂で濃縮されて塔を去る。その濃縮アンモニアガスは次の飽和器内の濃硫酸液中へ放散される。アンモニアは硫酸と反応して硫安となって飽和器底部へ折出する。結晶の硫安は母液と共にスラリーとして取り出され、遠心分離機で母液を分離、水洗された後乾燥機を経て製品とする。

~~Figure-5~~
Fig. 2.4-5 Alternative

NH₃ Waste Water Treatment Flow Sheet

(By-product : Ammonium Sulfate)

2 Y. 4. 6 再生廃液処理設備

- (1) イオン交換系のプロセスに使用される再生剤2M-HCℓ ($4.39 \times 10^4 \text{ ton/y}$ as 100% HCℓ) と溶離液0.58M-NaOH ($4.81 \times 10^4 \text{ ton/y}$ as 100% NaOH) はイオン交換樹脂系通過後約2.57wt% NaCℓの殆んど中和水として排出されるので一度ピットへ入れて中和調整後排水溝へ放流する。

一方、再生樹脂の洗浄水は殆んど不純物はないので廃水回収タンクへ回収する。又、廃アンモニア水処理設備でアンモニアストリッピング後塔底から出てくる廃水も冷却後廃水回収タンクへ回収する。これら回収水は後記の原水/純水処理設備通過後純水となりリサイクルする。

2 Y. 4. 7 純水製造設備

水源及びその水質が不明な為純水製造設備内の計画は出来ないので、ブロックフローで本設備の概念及び水収支を示した。

その概要は下記の通り。

- (1) イオン交換系のプロセスには非常に多くの純水即 $3.63 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{yr}$ を必要とするので、イオン交換樹脂洗浄後の洗浄水及びアンモニア廃水をストリッピングした後の脱アンモニア水は廃水回収タンクに回収する。
- (2) 上記廃水を回収しても外部水源からは大量の補給水 ($10,860 \text{ m}^3/\text{d}$) を必要とする。

$$\left. \begin{array}{l} \text{回収水量} : 3,540 \text{ m}^3/\text{d} \\ \text{補給水量} : 10,860 \text{ " } \end{array} \right\} \text{原水処理設備入口量 } 14,400 \text{ m}^3/\text{d}$$

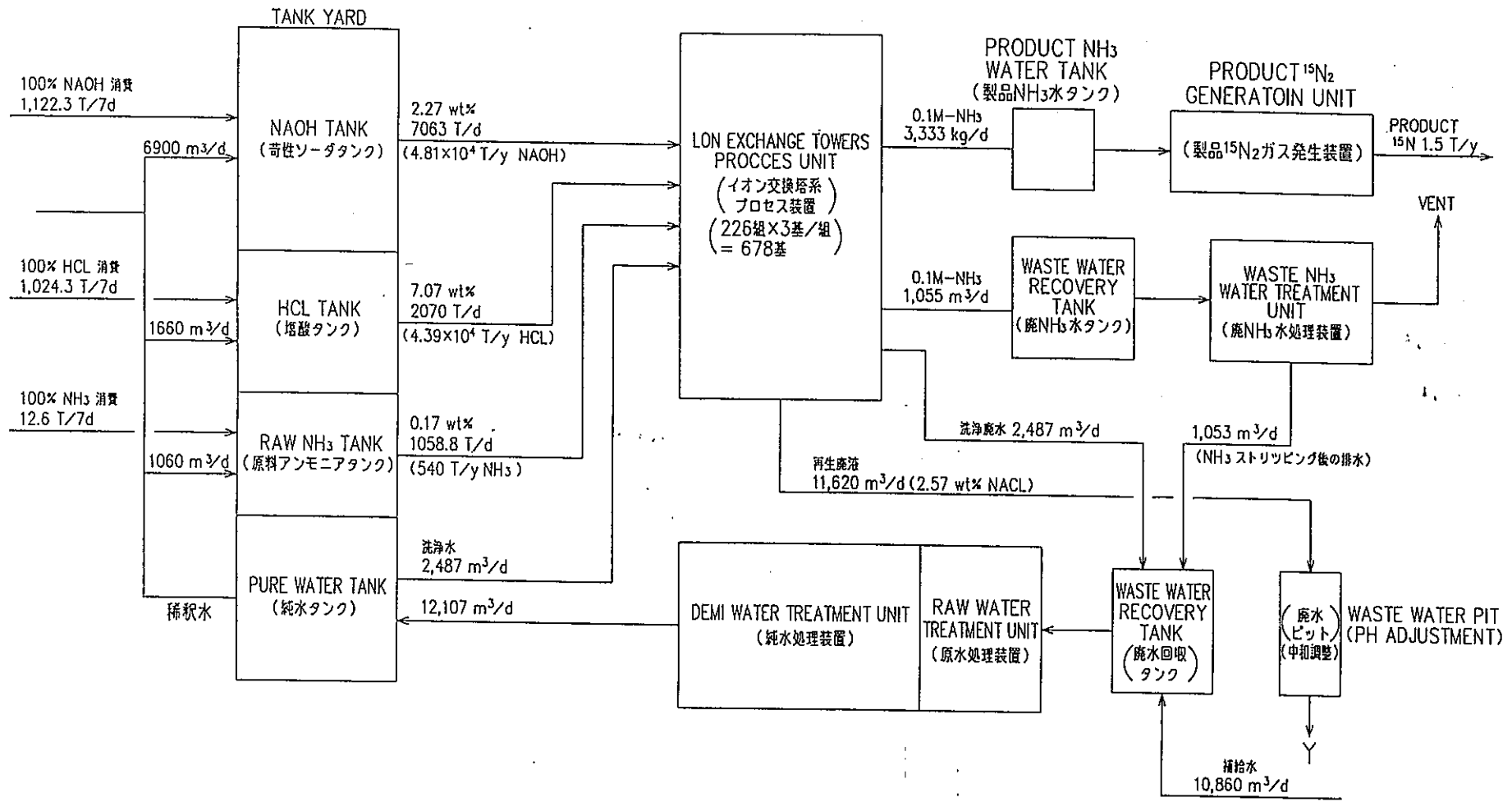
- (3) 原水処理設備で凝集沈殿により分離された上澄液は、次いで濾過器を通り前処理を終る。
- (4) 濾過水はイオン交換樹脂による純水製造装置に入り、 NH_3 水製造に必要な水質の純水を製造する。その純水は1日の貯蔵能力をもつ純水タンクに入る。
- ・純水の水質は圧力 100 kg/cm^2 ボイラーの給水 (導電率 $5 \mu\text{V/cm}$) 程度とする。
 - ・製造能力 : $12,100 \text{ m}^3/\text{d}$
- (参考) 水道水の導電率 $120 \mu\text{V/cm}$

2
Y. 4.8 添付フローシート

- (1) ¹⁵N₂ガス発生フローシート (~~Figure-1~~)^{Fig. 2.4-2}
(代案) ¹⁵NH₃濃縮/¹⁵N₂分離 (PSA) プロセス (1/2 & 2/2) (~~Figure 2/3,~~^{Fig. 2.4-3}
Alternative)
- (2) 廃NH₃水処理フローシート (~~Figure-4~~)^{Fig. 2.4-4}
(代案) 硫酸による廃NH₃水処理フローシート (~~Figure 5,~~^{Fig. 2.4-5}
Alternative)
- (3) 水処理ブロックフローシート (~~Figure-6~~)^{Fig. 2.4-6}

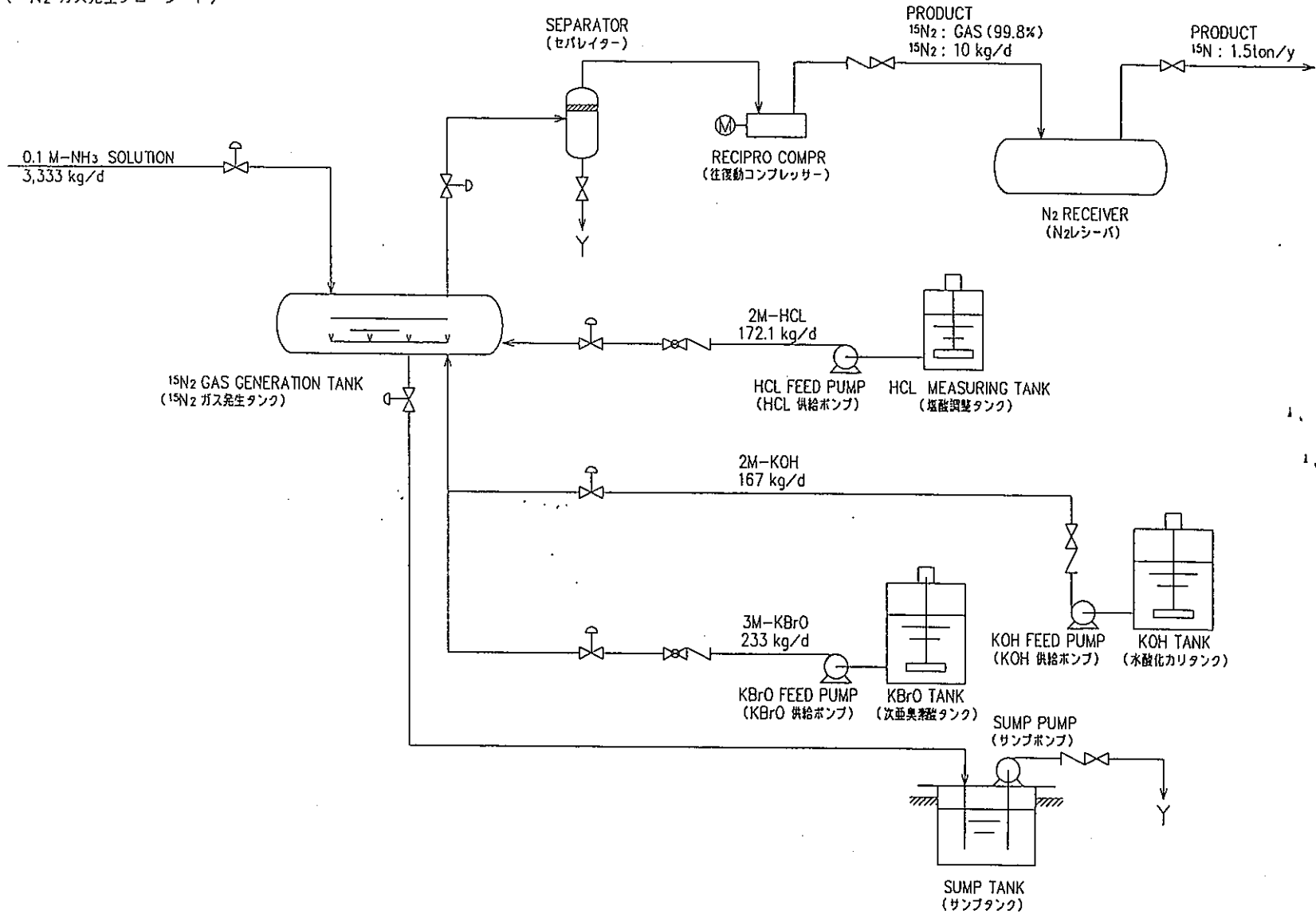
Fig. 2.4-1
FIGURE-01

¹⁵N₂ GAS PRODUCTION PLANT
OVERALL BLOCK FLOW SHEET
(イオン交換法による¹⁵N₂ ガス製造プラント)
全体ブロックフローシート



43

Fig. 2.4-2
 FIGURE 1
¹⁵N₂ GAS GENERATION FLOW SHEET
 (¹⁵N₂ ガス発生フローシート)

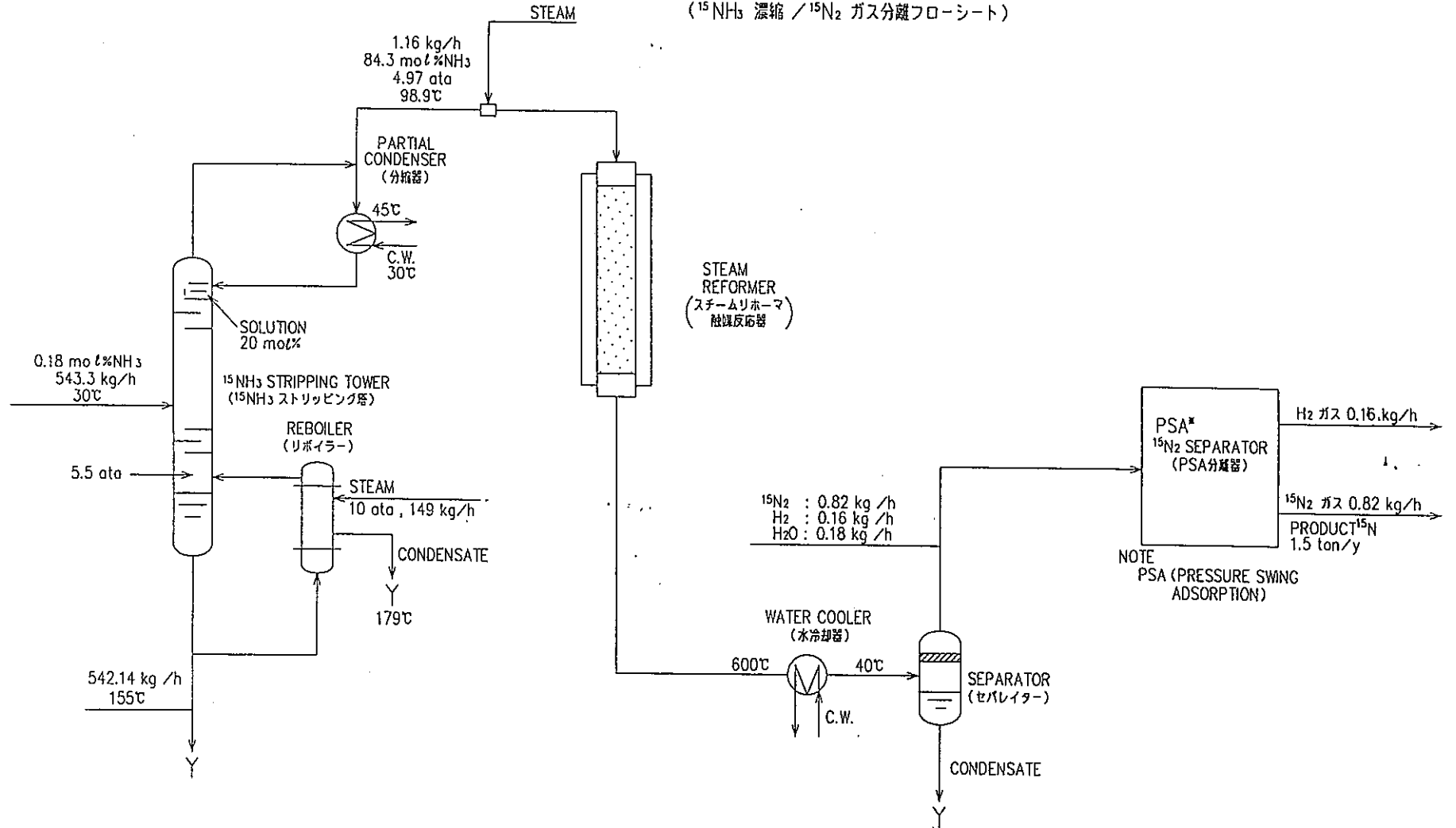


カカ

Fig. 2.4-3a
 FIGURE 2
 ALTERNATIVE

¹⁵NH₃ CONCENTRATION / ¹⁵N₂ GAS SEPERATION
 FLOW SHEET (1/2)

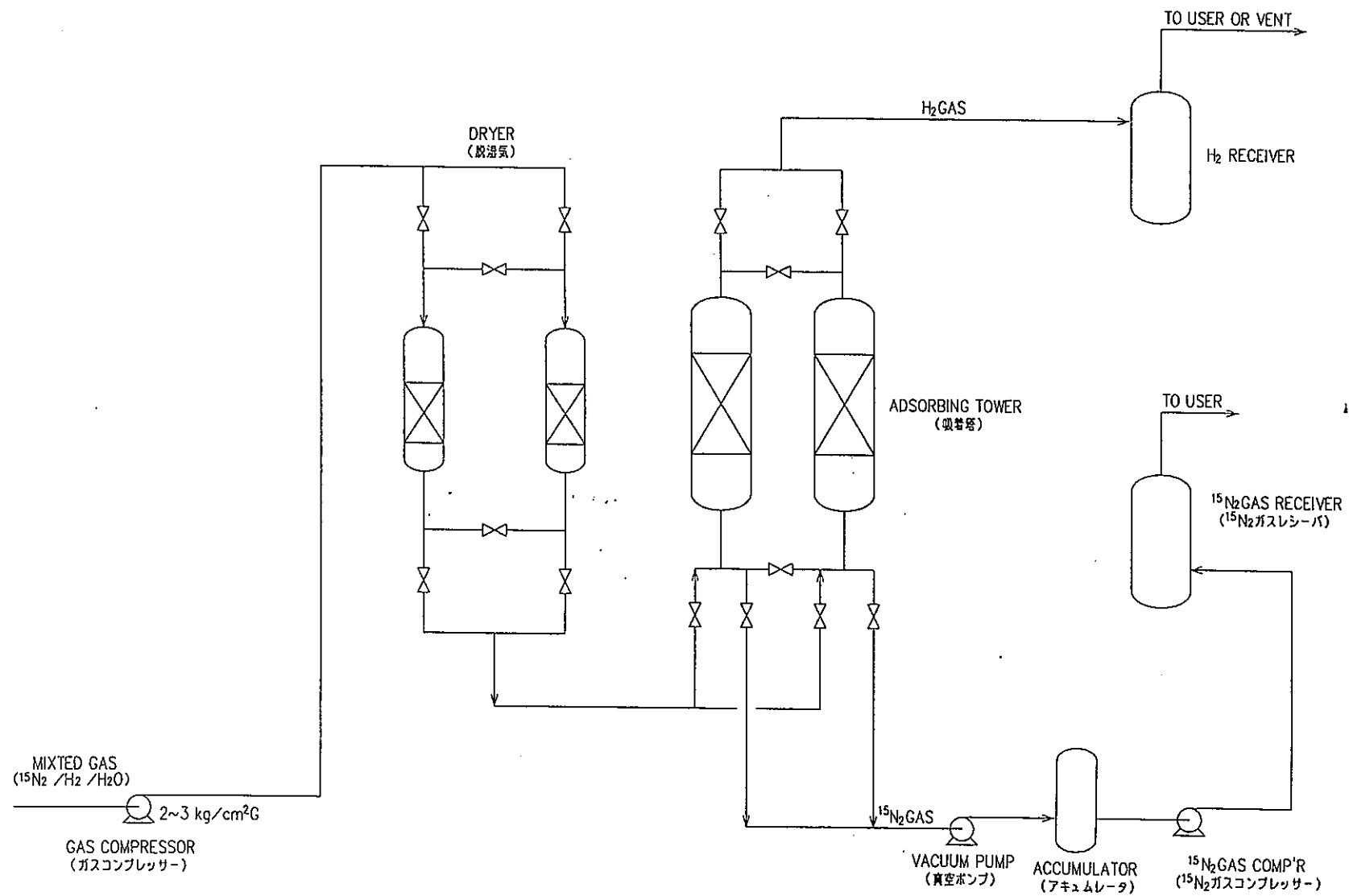
(¹⁵NH₃ 濃縮 / ¹⁵N₂ ガス分離フローシート)



45

Fig. 2.4-3&
 FIGURE 3
 ALTERNATIVE

¹⁵N₂ GAS SEPARATION FLOW SHEET (2/2)
 (PSA (ZMS) METHOD)
 (¹⁵N₂ ガス分離フローシート)
 (PSA法)

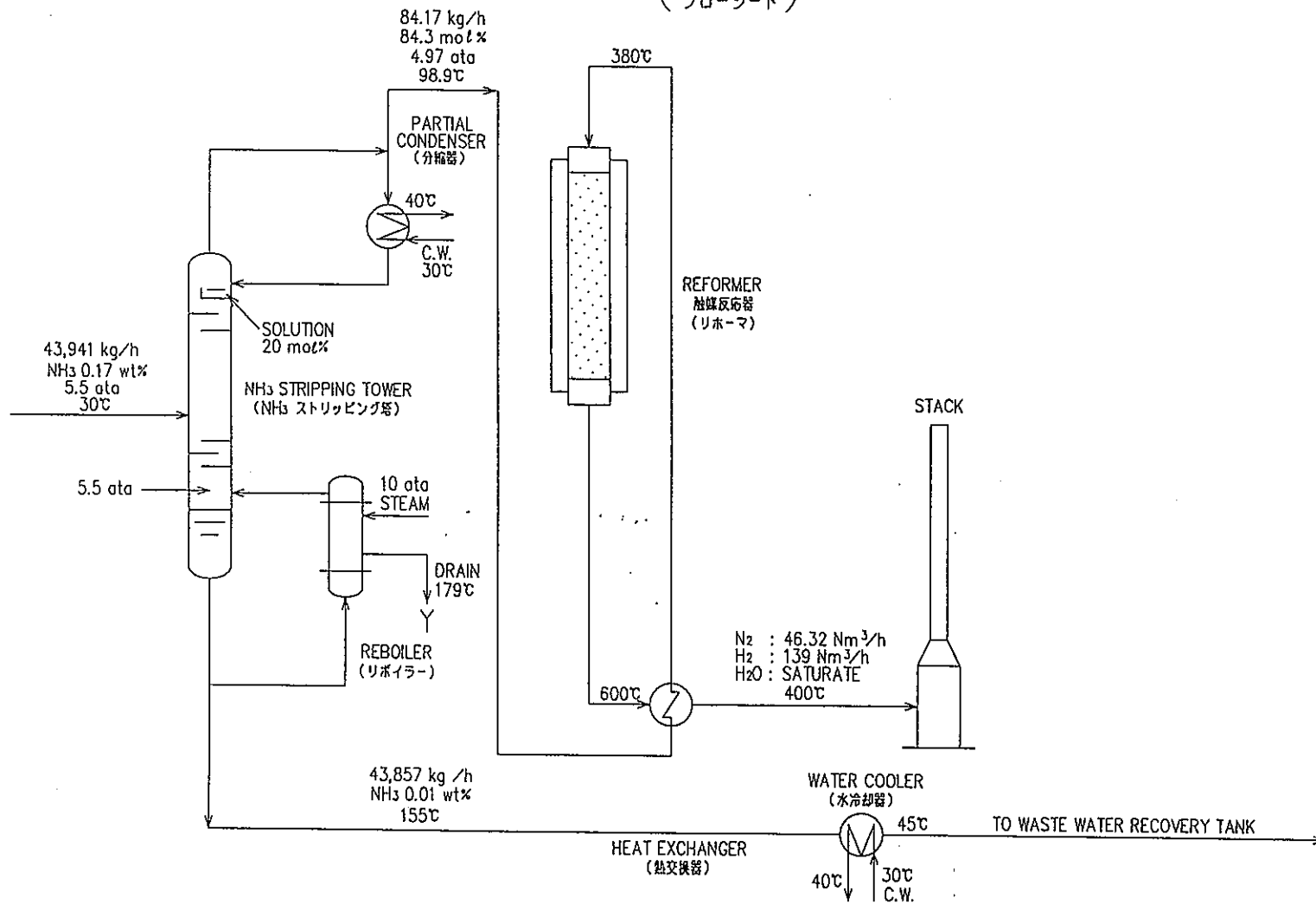


46

Fig. 2.4-4
FIGURE-4

NH₃ WASTE WATER TREATMENT
FLOW SHEET

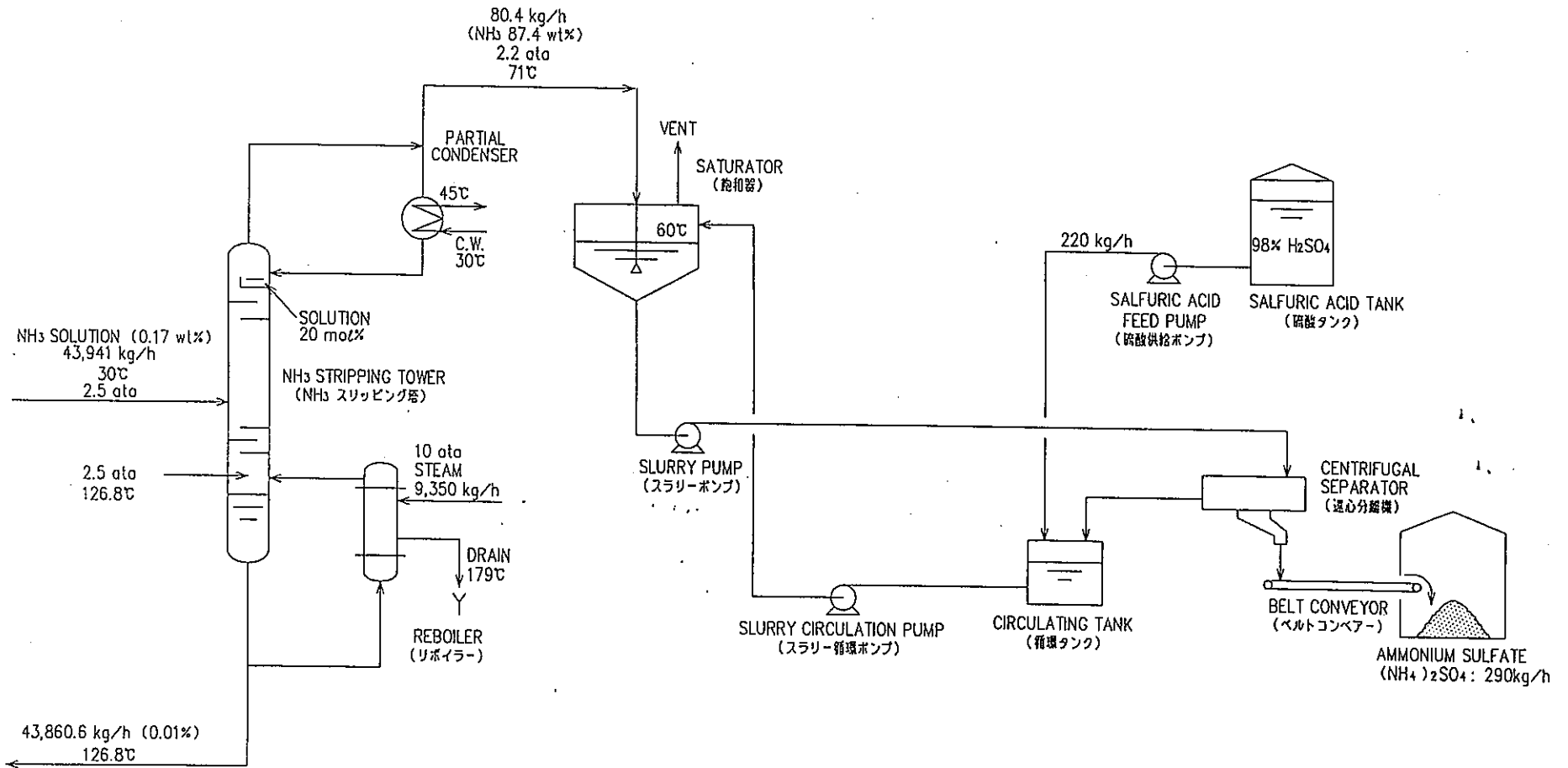
(NH₃ 廃水処理
フローシート)



47

Fig. 2.4-5
 FIGURE 5
 ALTERNATIVE

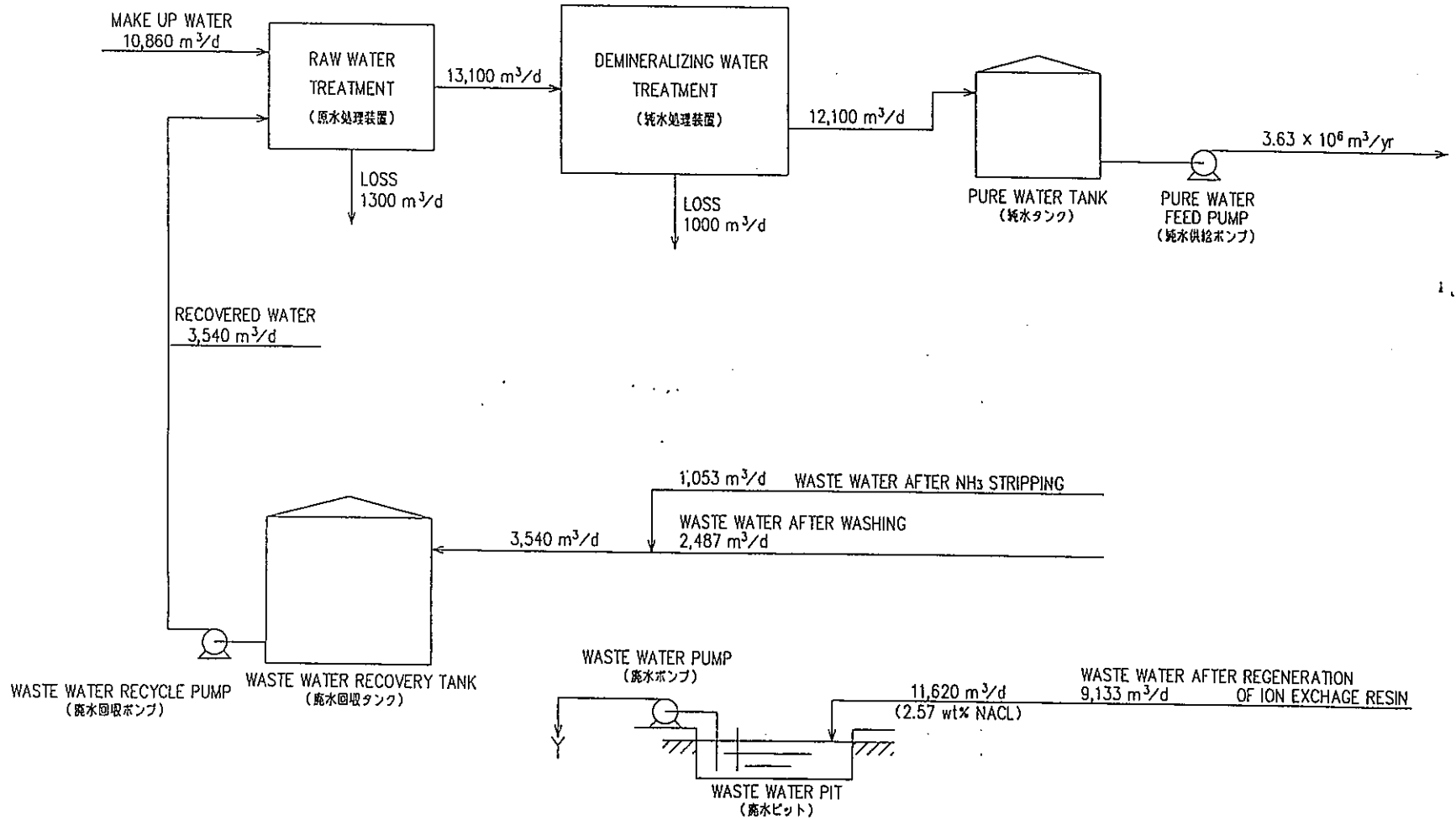
NH₃ WASTE WATER TREATMENT (BY-PRODUCT : AMMONIUM SULFATE)
 FLOW SHEET (NH₃ 廃水処理フローシート) (複製品 : 硫安)



47

Fig. 2.4-6
 (FIGURE 6)

WATER TREATMENT BLOCK FLOW SHEET
 (水処理装置ブロックフローシート)



67

²V.5 主要機器

²V.5.1 タンクヤード

(1) 原料NH₃溶液タンク (0.1MNH₃aq, 7日分)

数 量 : 1
形 式 : コーンルーフ式
寸 法 : 23mI. D×21mH
材 質 : SUS304
DP/DT : 満水/常温

(2) 溶離液 (NaOH) タンク (0.58M-NaOH液 7日分)

数 量 : 4
形 式 : コーンルーフ式
寸 法 : 27.5mI. D×24mH
材 質 : SUS304
DP/DT : 満水/常温

(3) 塩酸溶液タンク (2M-HCl液 7日分)

数 量 : 2
形 式 : コーンルーフ式
寸 法 : 23mI. D×20mH
材 質 : SS400+RL5t
DP/DT : 満水/常温

(4) 純水タンク (洗浄用 1日分)

数 量 : 2
形 式 : コーンルーフ式
寸 法 : 22mI. D×19mH
材 質 : SUS304
DP/DT : 満水/常温

(5) 製品¹⁵NH₃ 溶液タンク (0.1M-¹⁵NH₃aq, 7日分)

数 量 : 1
形 式 : コーンルーフ式
寸 法 : 3,000I.D×4,000H
材 質 : SUS304
DP/DT : 満水/常温

(6) 廃¹⁴NH₃ 水タンク (0.1M-NH₃aq, 2日分)

数 量 : 1
形 式 : コーンルーフ式
寸 法 : 15mI.D×14mH
材 質 : SUS304
DP/DT : 満水/常温

(7) 廃水回収タンク (回収水2日分)

数 量 : 1
形 式 : コーンルーフ式
寸 法 : 23mI.D×20mH
材 質 : SUS304
DP/DT : 満水/常温

(8) 原料NH₃供給ポンプ (0.1M-NH₃水)

数 量 : 1
形 式 : 遠心式
仕 様 : 50m³/h×20mAq
モ ー タ : 5.5KW

(9) 溶離液供給ポンプ (0.58M-NaOH溶液)

数 量 : 1
形 式 : 遠心式
仕 様 : 320m³/h×20mAq
モ ー タ : 30KW

(10) 再生液供給ポンプ (2M-HC ℓ 溶液)

数 量 : 1
形 式 : 遠心式
仕 様 : $92\text{m}^3/\text{h} \times 20\text{mAq}$
モ ー タ : 11KW

(11) 純水供給ポンプ

数 量 : 3
形 式 : 遠心式
仕 様 : $150\text{m}^3/\text{h} \times 30\text{mAq}$
モ ー タ : 22KW

(12) 製品NH₃水供給ポンプ (0.1M-¹⁵NH₃水)

数 量 : 1
形 式 : 遠心式
仕 様 : $1\text{m}^3/\text{h} \times 15\text{mAq}$
モ ー タ : 0.2KW

(13) 廃NH₃水供給ポンプ (0.1-¹⁴NH₃水)

数 量 : 1
形 式 : 遠心式
仕 様 : $50\text{m}^3/\text{h} \times 50\text{mAq}$
モ ー タ : 15KW

(14) 廃水回収ポンプ

数 量 : 1
形 式 : 遠心式
仕 様 : $160\text{m}^3/\text{h} \times 25\text{mAq}$
モ ー タ : 18.5KW

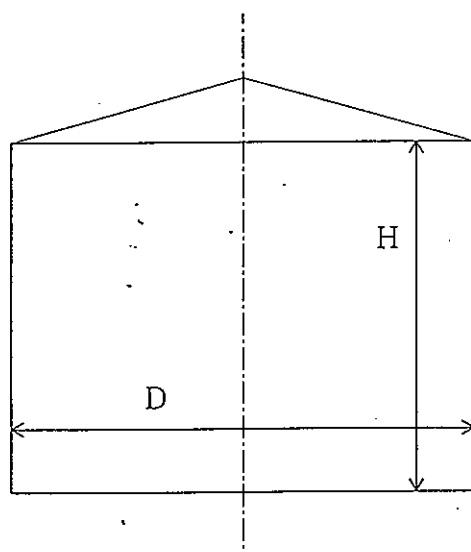
(15) 廃水ポンプ (2.57wt%NaC ℓ 水)

数 量 : 2
形 式 : 遠心式
仕 様 : $250\text{m}^3/\text{h} \times 25\text{mAq}$
モ ー タ : 30KW

(16) 廃水ピット (2.57wt%NaCl水)

数 量 : 1
 形 式 : 地下ピット
 仕 様 : 15m×20m×3mH
 材 質 : コンクリート

タンクヤード内大型タンクスケッチ



名 称	基数	容 量		寸 法 (m)	
		貯め日数	容積 (m ³)	内径 (D)	高さ (H)
1. 原料NH ₃ タンク	1	7日分	8,720	23	21
2. 溶離液 (NaOH) タンク	4	"	14,250	27.5	24
3. 再生液 (HCl) タンク	2	"	8,250	23	20
4. 純水タンク	2	2日分	7,120	22	19
5. 製品 ¹⁵ NH ₃ 水タンク	1	7日分	28	3	4
6. 廃 ¹⁴ NH ₃ 水タンク	1	2日分	2,480	15	14
7. 廃水回収タンク	1	"	8,329	23	20

²Y.5.2 イオン交換系プロセス

(1) イオン交換塔

数 量 : 678基
型 式 : 縦型円筒式
最高使用圧力 : 45kgf/cm²
最高使用温度 : 95°C
樹 脂 : 多孔質強酸性陽イオン交換樹脂 (TITEC-HI)
樹 脂 量 : 1.8m³/基
寸 法 : 1,000I.D×2,940THL
材 質 : 炭素鋼内面ネオプレンラバーライニング

(2) 送液ポンプ

数 量 : 678台
型 式 : 往復動式
容 量 : 0.5m³/hr
全 揚 程 : 450maq
材 質 : 炭素鋼
接液部 ニッケル合金

²Y.5.3 ¹⁵N₂ガス発生プロセス

(1) N₂分離タンク

数 量 : 1
型 式 : 横型円筒式
寸 法 : 1,300I.D×2,500TLL
材 質 : SUS304
DP/DT : 2kg/cm²G/常温

(2) HCℓ調整タンク (2M-HCℓ 7日分)

数 量 : 1
型 式 : 縦型円筒式 (アジテータ付)
寸 法 : 1,000I.D×1,800H
材 質 : S S 4 0 0 + R L 4 t
DP/DT : 満水/常温

(3) KBrO調整タンク

数 量 : 1
型 式 : 縦型円筒式 (アジテータ付)
寸 法 : 1,500I.D×1,600H
材 質 : S U S 3 0 4
DP/DT : 満水/常温

(4) KOH調整タンク

数 量 : 1
型 式 : 縦型円筒式 (アジテータ付)
寸 法 : 1,500I.D×1,600H
材 質 : S U S 3 0 4
DP/DT : 満水/常温

(5) N₂レシーバ

数 量 : 1
型 式 : 横型円筒式
寸 法 : 1,500I.D×3,000TLL
材 質 : S U S 3 0 4
DP/DT : 5 kg/cm²G/常温

(6) セパレータ

数 量 : 1
型 式 : 縦型円筒式
寸 法 : 3B×300L
材 質 : S U S 3 0 4
DP/DT : 2 kg/cm²G/常温

(7) レシプロコンプレッサ

数 量 : 1
型 式 : レシプロ (Oilless)
容 量 : 50 l/min
 ΔP : 10kg/cm²G
モータ出力:

²
Y. 5. 4 NH₃廃水処理設備

(1) NH₃濃縮塔

数 量 : 1
型 式 : トレイ
寸 法 : 1,560I.D×10,000H
トレイ : バブルキャップ, 10段
材 質 : 本体 SS400
 トレイ SUS304
DP/DT : 5 kg/cm²G/200°C

(2) リボイラー

数 量 : 1
型 式 : 縦型固定管板式
伝 面 : 241m²
材 質 : チューブ STB410
 シェル/チャンネル SB410
DP/DT : シェル側 12/200 DP (kg/cm²G)
 チューブ側 5/180 DT (°C)

(3) パーシャルコンデンサー

数 量 : 1
型 式 : 横型固定管板式
伝 面 : 22m²
材 質 : チューブ STB410
 シェル/チャンネル SB410
DP/DT : シェル側 5/120 DP (kg/cm²G)
 チューブ側 4/50 DT (°C)

(4) 触媒反応器 (リホーマ)

数 量 : 3本
型 式 : 縦型触媒充填式
寸 法 : 4B×5,000L
材 質 : SUS304
DP/DT : チューブ側 5/650
 外側 Atm/700

加熱方式 : 電熱線加熱

(5) 熱交換器

数 量 : 1
型 式 : 横型Uチューブ式
伝 面 : 1m²
材 質 : チューブ SUS34
 シェル SB410
DP/DT : シェル側 5/450 DP (kg/cm²G)
 チューブ側 5/650 DT (°C)

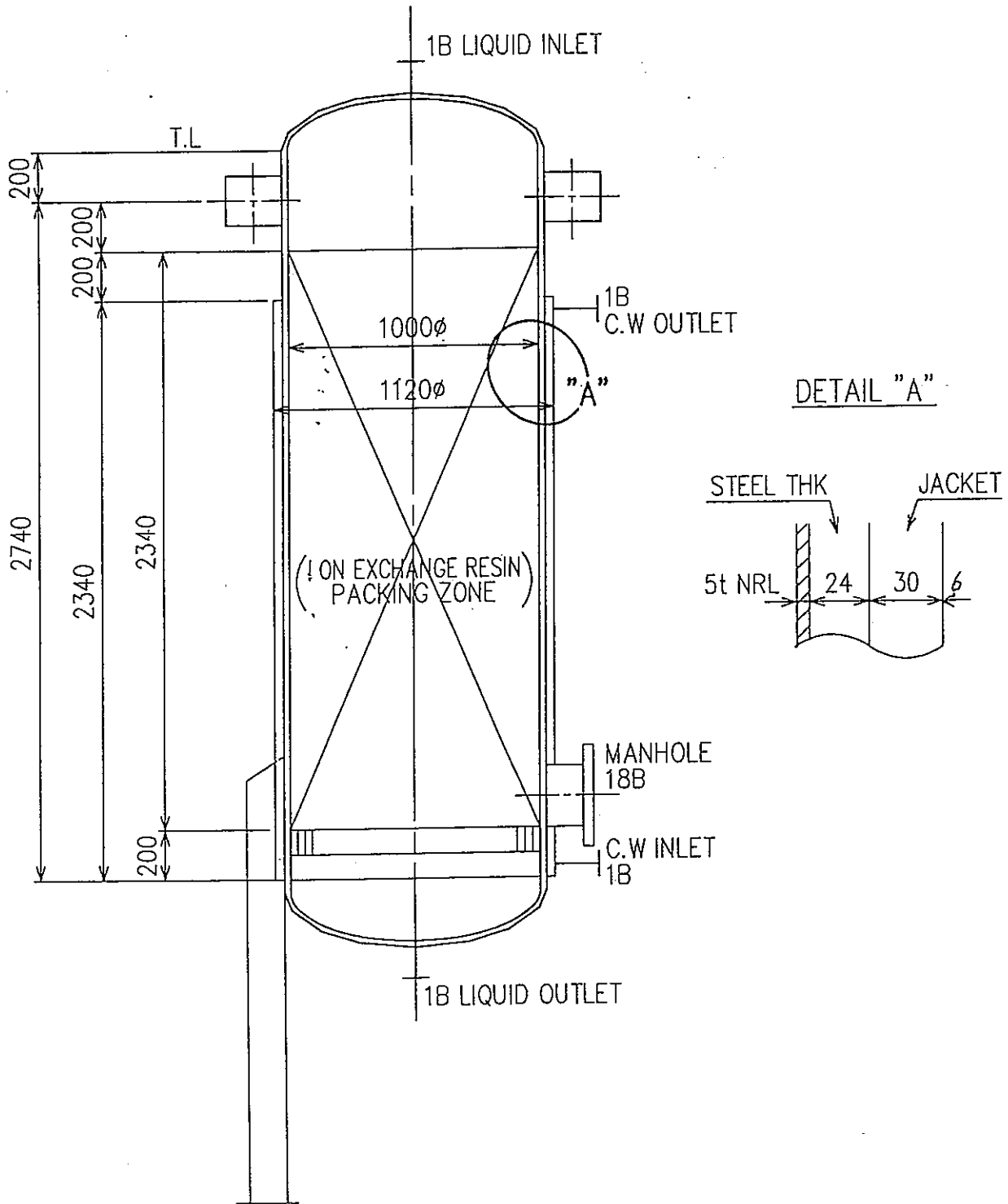
(6) 水冷却器

数 量 : 1
型 式 : 横型固定管板式
伝 面 : 100m²
材 質 : チューブ STB410
 シェル/チャンネル SB410
DP/DT : シェル側 5/180 DP (kg/cm²G)
 チューブ側 4/50 DT (°C)

(7) スタック

数 量 : 1
寸 法 : 6B
材 質 : STPG

Fig. 2.5-1 イオン交換塔スケッチ
(SCALE : 1/25)



2 Y.6 分析

イオン交換床の運転管理および製品、廃品、原料の品質管理に必要とする
分析の要目を検討した。検討結果を、^{Table 2.6-1}~~Table 2.6-1~~に示す。

イオン種分析用装置の概要は以下の通りである。

電導度計 : 溶液中の電導率は、その中に含まれるイオンの種類と濃度によって決まる。
電導率が大きく変化する時点が各操作の終了/開始点である。

PHメータ : 溶液中の $[H^+]$ 濃度と参照電極内の $[H^+]$ 濃度との差を電位差
信号として取出すもの。溶液中の $[H^+]$ は各操作の終了/開始
点で大きく変動する。

NH_4 , Na イオン電極 : 溶液中の $[NH_4^+]$, $[Na^+]$ 濃度と参照電極内の
 $[NH_4^+]$, $[Na^+]$ 濃度との差を電位差信号として取出すもの。

なお、適用上の留意点は以下の通りである。

- ① PHメータ, NH_4 イオン電極, Na イオン電極は測定中に必ずかぶから参照電極
から内部電解液が溶液中へ浸出するので、向欠モニター（インライン監視）とした方が良い。
即ち電導度計で各操作を常時連続でオンライン監視し、各操作の
開始/終了域に入った時点でPHメータやイオン電極を起動させるものである。
- ② PHメータやイオン電極を適用したサンプル溶液は場合によってはプロセスに戻さず廃棄する
ことも考えられる。

簡易分析計については、二重収束型簡易分析計 EMD-05A の例を、文献1)を
引用し、^{Table 2.6-2}~~Table 2.6-2~~に、^{Fig. 2.6-1}~~Fig. 2.6-1~~に、~~Table 2.6-1~~に示す。

Table 2.6-1

表 2.6-1 分析方法及検討

分析対象	分析目的・条件	分析機器	適用
Na^+	イオン交換樹脂の再生終了の 判定用 ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$) $2\text{M} \rightarrow 0\text{M}$	電導度計	オンライン監視
		PHメータ Naイオン電極	インライン監視
H^+	再生後の純水が浄終了の 判定用 ($\text{H}^+ \rightarrow 0$) $2\text{M} \rightarrow 0\text{M}$	電導度計	オンライン監視
NH_4^+	吸着帯の移行終了の 判定用 ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Na}^+$) $0.58\text{M} \rightarrow 0\text{M}$	電導度計	オンライン監視
		NH_4 イオン電極 Na イオン電極	インライン監視
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	製品、産品、原料の 品質管理用 原子比率: $0.03\% \cdot ^{15}\text{N}$ $\sim 99.7\% \cdot ^{15}\text{N}$	質量分析計 イオン化: 電子衝撃型 イオン捕集: 二重収束型	オフライン分析

Table 2.6-2¹⁾ 質量分析計(EMD-05S)の仕様

イオン光学系	虚像型二重収束方式
質量数範囲	m/z ≠ 1~500
分解能	500 (10% valley)
感度	大気中の ⁸⁴ Krのピークを検出可能
イオン化方式	電子衝撃型
イオン加速電圧	1200V
イオン化電圧	20V, 70V, 150V
イオン化電流	-100 μ A連続可変(フィラメント電圧70Vのとき)
イオン源 ^熱 加速温度	150~250°C
真空排出系	
・ターボ分子ポンプ	排気速度 170 ℓ/s
・油回転ポンプ	排気速度 167 ℓ/min
真空計	電離真空計 10^{-4} ~ 10^{-8} Torr
イオン検出器	
・SIM	二次電子増倍管により検出 増倍率 約10倍ステップ

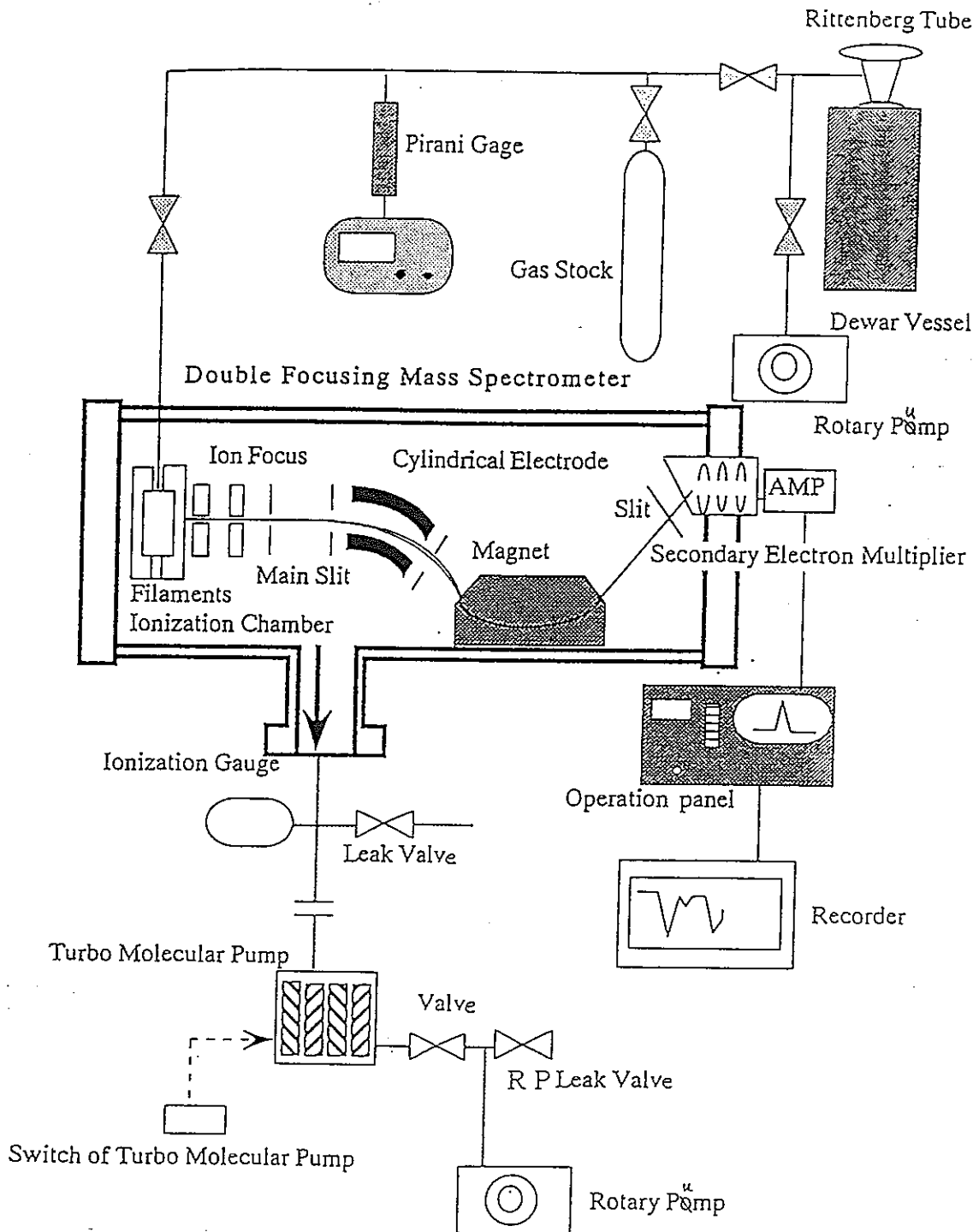


Fig. 2.6-1¹⁾ Schematic of ion optical system, exhausting system and sample introducing system of compact double focusing mass spectrometer.

2
V.7 原料, 薬品, 樹脂の使用量

イオン交換塔材の原料と薬品 127112 は, V.3.1 (4) 項で検討している。
これらの年間使用量は以下の通りである。

原料: 液化P2モ二P 540 [ton-NH₃/yr]

薬品: ① 水酸化ナトリウム 4.81×10^4 [ton-NaOH/yr]

② 塩酸 (35%) 1.25×10^5 [ton-35% HCl/yr]

その他, 薬品 P2モ二P の窒素が還元用と, 以下の薬品がある。

薬品: ③ 次亜臭素酸カリウム 20.25 [ton-KBrO/yr]

④ 水酸化カリウム 5.6 [ton-KOH/yr]

イオン交換樹脂の年間取替・補充量は, V.3.1 (4) 項より,

樹脂: TITEC-HI 127 [m³-R/yr]

である。

2
V.8 ユーティリティ

ユーティリティの年間使用量は以下の通りである。

① 電力量: 定格動力: 1,900KWH

消費動力: 1,620KWH

② スチーム量 (10kg/cm²A, 飽和): $14\text{T/h} \times 7,200\text{h/yr} = 1.008 \times 10^5 \text{ ton/yr}$

③ 純水量: $3.632 \times 10^6 \text{ ton/yr}$

④ 冷却水量 (循環水 $\Delta t = 10^\circ\text{C}$): $800 \text{ m}^3/\text{h}$

2.9 運転

付2交換塔手回りの700kgの運転については、²V.3.2(1)(c)項を参照せよ。
また、705t全体システム²の運転については、²V.4節を参照せよ。

こゝでは、705t 要員数²の推定²について述べる。

文献5)の2-²の同-705t規模(1500kg-15N/yr)の要員数を参考に、
本705tの²の特徴を考慮し、²Table 2.9-1²に示す結果を得た。

Table 2.9-1
~~Table 2.9-1~~ 推定要員数

職種	文献5)の値	本推計	理由
運転員	12人/直	10人/班	付2交換塔を10ヶ所-70t化
班長	3人/直	1人/班	班長は2人
工場長	1人/日	1人/日	
事務管理補佐	2人/日	1人/日	
分析室要員	7人/日	3人/日	
保安・作業員	4人/直	2人/班	
警備員	10人/直	2人/班	

(注) 本705tは連続運転のため、3直3交替の4班とする。

2.10 配 置

原料 0.1M-NH_3 溶液からイオン交換法により $0.1\text{M-}^{15}\text{NH}_3$ 溶液を濃縮し製品 $^{15}\text{N}_2$ ガス発生する迄のプロセスプラントと廃液処理、原水／純粹製造設備等附帯設備を含む全設備のプロットプランの概念設計を検討し添付図に示した。

添付図の概略説明は下記の通り。

- (1) 全体敷地面積： 210m×285m
- (2) 主要設備面積：
 - a. タンクヤード： 85m×190m／40m×55m
 - b. イオン交換塔系プロセスプラント： 60m×120m
全イオン交換塔 226組×3基／組 = 678基を横6組／縦38列に配列した。
 - c. 原水／純粹製造設備： 40m×100m
 - d. 中央計器その他設備： 90m×130m
- (3) 主要建屋
 - a. 中央計器室： 30m×45m
 - b. 電気室： 15m×30m
 - c. 水処理計器室： 20m×30m
 - d. タンクヤード計器室／控室： 25m×35m
 - e. 計空装置室： 15m×25m
 - f. 製品 N_2 ガス発生装置建屋： 20m×40m

添付図

Fig. 2.10-1
Figure 7 イオン交換法による $^{15}\text{N}_2$ ガス製造プラントプロットプラン

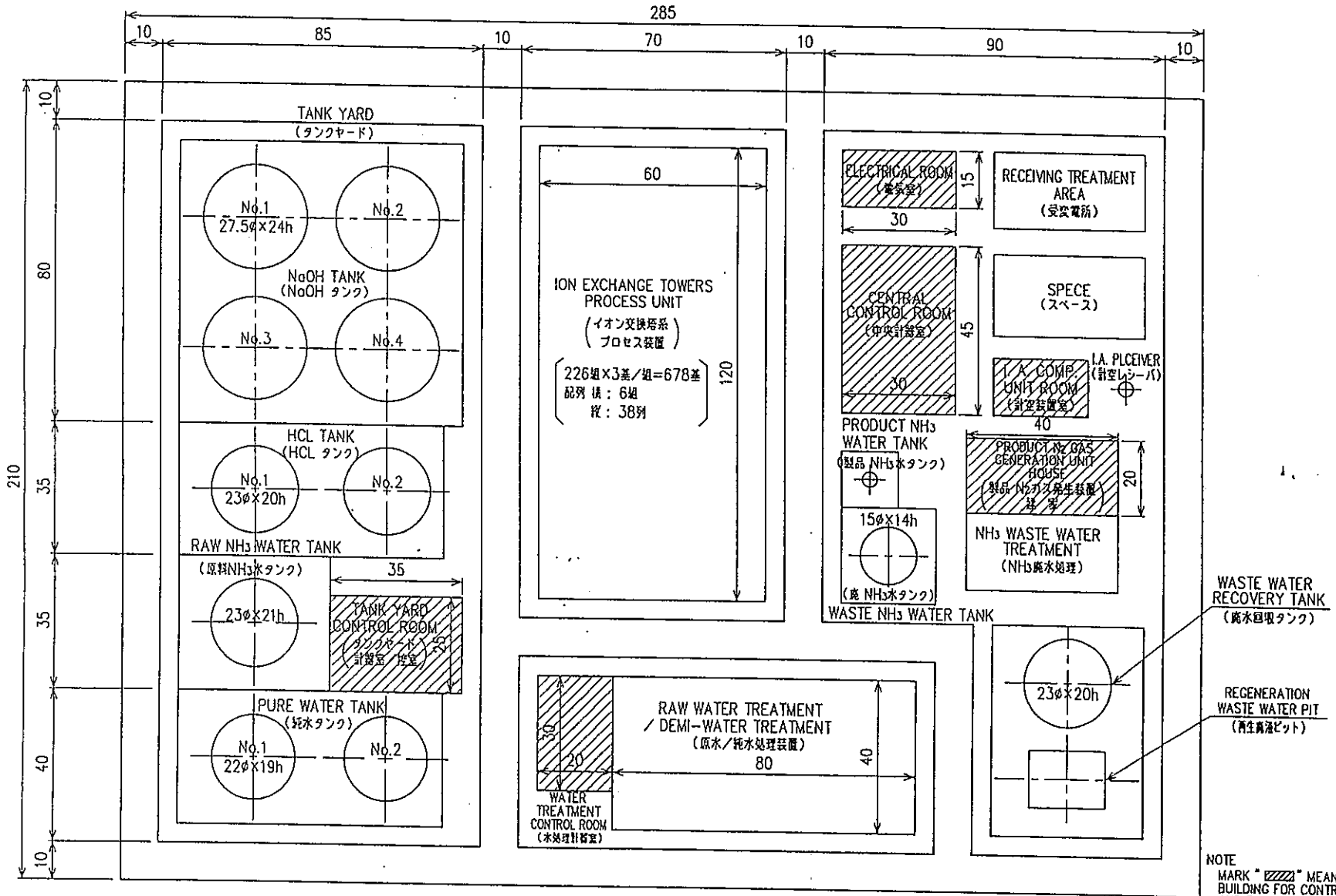


Fig. 2.10-1
 FIGURE 7 15 N₂ GAS PRODUCTION PLANT PLOT PLAN (イオン交換法による N₂ガス製造プラント プロットプラン (SCALE 1/1000, 寸法単位 m))

NOTE
 MARK "▨" MEANS
 BUILDING FOR CONTROL ROOM
 AND EQUIPMENT.

3. 建設費および運転費の概算

3.1 コスト評価の方法

15Nの濃縮費（99.7%濃縮率15Nの12当りの製造単価）を算出するときは、濃縮プラントの建設費と運転費とを評価する必要がある。これらの評価法には個別積算法をはじめ種々の方法があるが、今回の評価は文献5)で採用しているファクター法（factor method）によることにした。

ファクター法とは、装置類の購入・据付費を基礎として各種の設備・施設費をはじめ年間変動費や固定費を、装置類購入・据付費に対して一定の比率として概算する方法である。

費目構成および使用したファクターは、文献5)に準じたものとする。

3.1.1 15N濃縮費の評価法

15Nの濃縮費 E_c は、基本的には、次式で与えられる。

$$E_c = (T + Z) / P_c \quad [A/g-15N] \quad (3.1-1)$$

ここで、 T : 年間変動費 [A/年]

Z : 年間固定費 [A]

P_c : 15N年間生産量 [g-15N/年]

プラントの設計生産能力は必ずしも実際の年間生産量の割合を稼働率としない。プラントの一年間の運転に伴って発生する費用のうち、稼働率に比例して変動する年間変動費、稼働率に一定のものを年間固定費としない。

年間変動費 T の構成費目は次の通り：

原料プラモ = プ購入費 (N_1)

薬品購入費 (N_2) ... NaOH, HCl

工-テリテ-費 (P) ... 電気

直接人件費 (O)

運轉維持費 (Q) ... 保守・修繕

消耗品費 (R)

取替・補充件への交換費 (S)

年間固定費の費用構成は次の通り:

減価償却費 (U)

固定費への^{支払}利息 (V)

運転資金 " " (W)

諸税引当金 (X)

間接費 (Y) ... 間接人件費, 共通用保守・修繕

3.1.2 建設費の評価法

狭義の建設費とは, 施設建設費を意味し, 以下の費用より構成される。

装置設備購入・据付費 (A_1)

初期完備件への交換費 (A_2)

配管設備費 (B) = $f_B \times A_1$

計測制御設備費 (C) = $f_C \times A_1$

工事外建築費 (D) = $f_D \times A_1$

倉庫装置費 (E) = $f_E \times A_1$

サービス施設費 (F) = $f_F \times A_1$

ここで, f_B, f_C, \dots, f_F は 7.2.1 - 1 を表す。よって, 施設建設費 G は,

$$G = A_1 + A_2 + B + C + D + E + F \quad [A] \quad (8.1-2)$$

と与えられる。

一方、元義、建設費とは、設備投資総額を意味し、以下、費用別構成である。

施設建設費 (G)

$$\text{設計料 (H)} = f_g \times (G - A_2)$$

$$\text{敷地造成費 (I)} = f_c \times (G - A_2)$$

$$\text{運用準備金 (J)} = f_j \times G$$

$$\text{予備費 (K)} = f_k \times G$$

運転資金 (L)

ここで、 f_g 等は7.1.1-2表。

運転資金は、未払勘定運転費 (U+V+X+Y)、年間季節費 (T)、
原料・薬品在庫費および仕掛品費 (装置内未入庫部分) 別構成である。

よって、設備投資総額 M は、

$$M = G + H + I + J + K + L \quad [A] \quad (3.1-3)$$

と表す。

年間固定費は、元義の建設費目をもとに評価される。即ち、

$$\text{減価償却費: } U = D_a / n_d \quad (\text{定額法})$$

$$\text{ここで、} D_a : \text{減価償却総額} (= G + H + I + J + K)$$

$$n_d : \text{償却年数}$$

$$\text{固定費率に於ける支払金利: } V = (r_v / 100) \times f_v \times D_a$$

$$\text{運転資金に於ける支払金利: } W = (r_w / 100) \times f_w \times L$$

$$\text{ここで、} r_v, r_w : \text{年間利率}$$

$$f_v, f_w : \text{借入金比率}$$

$$\text{諸税引当金: } X = t_x \times f_x \times D_c$$

$$\text{ここで、} t_x : \text{諸税の総合税率}$$

$$f_x : \quad \quad \quad \alpha \text{ 課税対象比率}$$

$$\text{間接費: } Y = f_{y1} \times (Q+R) + f_{y2} \times O$$

より、年間固定費 Z は、

$$Z = U + V + W + X + Y \quad [\text{円/年}] \quad (3.1-4)$$

と与えられる。

3.1.3 運搬費の評価法

二二の運搬費とは、年間変動費を意味し、^(注) 施設建設費をもちき評価される。即ち、

$$\begin{aligned} \text{原料配入購入費: } N_1 & \\ \text{薬品購入費: } N_2 & \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} N_1 \\ N_2 \end{aligned}} \right\} (\text{単価}) \times (\text{年間所要量})$$

$$\text{直接人件費: } O = \sum_i a_i \times m_i$$

二二、 a_i : 職種 i の年収

m_i : " 人数

$$\text{二二の修理費: } P = \sum_i c_{pi} \times p_{ui}$$

二二、 c_{pi} : 二二の修理 i の単価

p_{ui} : " 年間所要量

$$\text{運搬維持費: } Q = f_q \times (G - A_2)$$

$$\text{消耗品費: } R = f_r \times (G - A_2)$$

$$\text{取替・補充件と交換材料費: } S$$

より、年間変動費 T は、

$$T = N_1 + N_2 + O + P + Q + R + S \quad [\text{円/年}] \quad (3.1-5)$$

と与えられる。

3 3.2 建設費および運転費

前節に述べたコスト評価の方法に従って、建設費および運転費を概算する。

使用したパラメータの一覧を、^{Table 3.2-1}~~表 2.2-1~~ に示す。

本計算は、²章に検討したコストと概略設計に基づいており、見積りと比べると超概算である。今後の設計の進展に応じて変わってくる数字である点に注意せよ。

3.2.1 建設費

装置類購入・据付費：

$$A_1 = 150 \text{ 億円}$$

(内訳は、^{Table 3.2-2}~~表 2.2-2~~ を参照のこと。)

初期充填イオン交換樹脂費：

$$A_2 = 3 \times 10^7 \text{ [円/m}^3\text{-R]} \times 1243 \text{ [m}^3\text{-R]} = 373 \text{ 億円}$$

配管設備費：

$$B = 0.60 \times A_1 = 90 \text{ 億円}$$

計測制御設備費：

$$C = 0.14 \times A_1 = 21 \text{ 億円}$$

コスト建築費：

$$D = 0.30 \times A_1 = 45 \text{ 億円}$$

合計装置費：

$$E = 0.03 \times A_1 = 4.5 \text{ 億円}$$

廿一、二種投資：

$$F = 0.30 \times A_1 = 45 \text{ 億円}$$

施設建設費：

$$G = A_1 + A_2 + B + C + D + E + F = \underline{728 \text{ 億円}}$$

設計料：

$$H = 0.40 \times (G - A_2) = 142 \text{ 億円}$$

敷地造成費：

$$I = 0 \text{ (仮定)}$$

運用準備金：

$$J = 0.40 \times G = 291 \text{ 億円}$$

予備費：

$$K = 0.25 \times G = 182 \text{ 億円}$$

運転資金：

$$L = (U + V + X + Y) + T = 469 \text{ 億円}$$

設備投資総額：

$$M = G + H + I + J + K + L = \underline{1813 \text{ 億円}}$$

減価償却費：

$$U = (M - L) / 10 = 134 \text{ 億円/年}$$

固定資本に対する支払金利：

$$V = (4.9 / 100) \times 0.7 \times (M - L) = 46 \text{ 億円/年}$$

運転資金に対する支払金利：

$$W = (3.0 / 100) \times 0.7 \times L = 9.8 \text{ 億円/年}$$

諸税引当金:

$$X = (13.4/100) \times 0.7 \times (M-L) = 126 \text{ 億円/年}$$

向接費:

$$Y = 1.0 \times (Q+R) + 0.55 \times O = 24 \text{ 億円/年}$$

年間固定費:

$$Z = U + V + W + X + Y = \underline{340 \text{ 億円/年}}$$

3.2.2 運搬費

原料の購入費:

$$N_1 = 80 [A/kg] \times 5.4 \times 10^5 [kg/\text{年}] = 0.4 \text{ 億円/年}$$

冷雜用 NaOH 購入費:

$$N_2 = 105 [A/kg] \times 4.81 \times 10^7 [kg/\text{年}] = 50.5 \text{ 億円/年}$$

再生用 HCl 購入費:

$$N_3 = 17 [A/kg] \times 1.25 \times 10^8 [kg/\text{年}] = 21 \text{ 億円/年}$$

直接人件費:

$$\begin{aligned} O &= 40 [人] \times 7.8 \times 10^6 [A/人 \cdot \text{年}] \times 1.5 \\ &+ 4 [人] \times 8.4 \times 10^6 [人 \cdot \text{年}] \times 1.5 \\ &+ 1 [人] \times 1.4 \times 10^7 [人 \cdot \text{年}] \times 1.5 \\ &+ 1 [人] \times 7.8 \times 10^6 [人 \cdot \text{年}] \times 1.5 \\ &+ 3 [人] \times 7.8 \times 10^6 [人 \cdot \text{年}] \times 1.5 \\ &+ 8 [人] \times 7.8 \times 10^6 [人 \cdot \text{年}] \times 1.5 \\ &+ 8 [人] \times 6.6 \times 10^6 [人 \cdot \text{年}] \times 1.5 = 7.6 \text{ 億円/年} \end{aligned}$$

2-行11行費:

$$P = 10 [A/kWh] \times 1620 [kWh] \times 300 \times 24 = 1.2 \text{ 億円/年}$$

運輸維持費:

$$Q = 0.05 \times (G - A_2) = 18 \text{ 億円/年}$$

消耗品費:

$$R = 0.005 \times (G - A_2) = 1.8 \text{ 億円/年}$$

取替・補充材の交換樹脂費:

$$S = 3 \times 10^7 \text{ [円/m}^2\text{-R]} \times 127 \text{ [m}^2\text{-R/年]} = 38 \text{ 億円/年}$$

年間変動費:

$$T = N_1 + N_2 + N_3 + O + P + Q + R + S = \underline{\underline{139 \text{ 億円/年}}}$$

3
2.3 15N 濃縮費

15N 濃縮費:

$$E_2 = (T + Z) / 1.5 \times 10^6 = \underline{\underline{31900 \text{ 円/g-15N}}}$$

構成百分比 ϵ , ^{Table 3.3-1} ~~表 2.3-1~~ 12 年分。

Table 3.2-1
~~表 2.2-1~~ 経済評価の定数の7.7.9-等一覧 (1/2)

7.7.9-等 *	文献5)の値 [*]	7.2A (1)は7.2B ^{*3}	根拠等
装置類購入・据付費に対する 配管設備費の比 (f_R)	0.60	同左	
同・計測制御設備費 (f_C)	0.14	"	
同・705以下建築費 (f_d)	0.30	同左 (0.15)	
同・分岐装置費 (f_e)	0.03	同左	
同・サ-ビス施設費 (f_s)	0.30	"	
施設建設費に対する 設計料の比 (f_R)	0.40	同左 (0.20)	
敷地造成費 (f_c)	0	同左	
運搬準備金 (f_i)	0.40	同左 (0.20)	
予備費 (f_R)	0.25	同左 (0.10)	
償却年数 (n_d)	10年, 15年	10年	1ヶ-2ヶに限定
固定資本に対する借入金比率 (f_v)	0.7	同左	
" 年利利率 (r_v)	8%	4.9%	長期705以下
運転資金に対する借入金比率 (f_w)	0.7	同左	
" 年利利率 (r_w)	8%	3.0%	短期705以下
諸税の 課税対象比率 (f_x)	0.7	同左	
" 税率 (t_x)	8%	13.4%	固定資産税率 1.4% 事業税率 12% の合計
装置用保守・修繕費の割合 (f_{g1})	1.0	同左	
間接人件費の割合 (f_{g2})	0.55	"	

Table 3.2-1
~~Table 3.2-1~~ (続き) (2/2)

7077-等*1	文献5)の値*2	4-2A *2 (1) A177-2B	根拠等
運転員の年収 (a ₁)	0	7.8 × 10 ⁶ 円	PNC側の提示値 ↓
職長の 〃 (a ₂)	0	8.4 × 10 ⁶ 〃	
工機長の 〃 (a ₃)	0	1.4 × 10 ⁷ 〃	
事務管理補佐の 〃 (a ₄)	0	7.8 × 10 ⁶ 〃	
倉庫室要員の 〃 (a ₅)	0	7.8 × 10 ⁶ 〃	
保安・修繕員の 〃 (a ₆)	0	7.8 × 10 ⁶ 〃	
警備員の 〃 (a ₇)	0	6.6 × 10 ⁶ 〃	
施設建設費に対する 運転維持費の比 (f ₂)	0.05	同左	
同、消耗品費の比 (f ₁)	0.005	〃	

(注)*1 ^{3.1}~~2.1~~ 節参照あり

*2 PNC PN8410 94-003

*3 4-2 B は、文献5)と7052tの差を考慮して変更した7077-の

値にその効果をとりながら追加的に検討

Table 3.2-2

Table 2.2-2 装置費購入・据付費の内訳 [千円]

(1) タンクカード内大型タンク		
① 原料 NH ₃ 水タンク (1基)	}	一式 48 億円
② NaOH タンク (4基)		
③ HCl タンク (2基)		
④ 純水タンク (1)		
⑤ 廃品 NH ₃ 水タンク (1基)		
⑥ 廃水回収タンク (1)		
(2) イオン交換塔 (678基)	一式	33.9 億円
(3) 製缶装置 / 熱交換		
① N ₂ 加圧発生設備 (含. 製品 NH ₃ 水タンク)	}	一式 2 億円
② 廃品 NH ₃ 水処理設備		
(4) ホンゾ / コンゾレッサー類		
① イオン交換塔付属送液ホンゾ	}	一式 65 億円
② 大型タンク付属ホンゾ		
③ N ₂ 加圧発生設備内ホンゾ / コンゾレッサー (含. 製品 NH ₃ 水ホンゾ)		
(5) 計装用空気設備		
コンゾレッサー / トライヤ / レレ-11	一式	0.5 億円
(6) モータ		
合計モータ出力: 1813 kW	一式	0.6 億円
合計		150 億円

Table 3.3-1

表 2.3-1

15N 濃縮費の内訳構成 %

費目	表 2.2-1 29 4-2 A	4-2 B
70521 固定費:		
減価償却費 (U)	28	25
固定資本の支払金利 (V)	10	9
運転資金の (W)	2	2
諸税引当金 (X)	26	24
間接費 (Y)	5	6
年間固定費 (Z)	71	65
70521 変動費 (運転費)		
原料 7270 = P (N ₁)	0.1	0.1
溶離用 NaOH (N ₂)	11	13
再生用 HCl (N ₃)	4	5
直接人件費 (O)	2	2
2-7177 費 (P)	0.2	0.3
運転維持費 (Q)	4	4
消耗品費 (R)	0.4	0.4
取替・補充用樹脂費 (S)	8	10
年間変動費 (T)	29	35
15N 濃縮費 (E ₂)	100 (31900円/g-15N)	100 (26200円/g-15N)

4. 今後の研究課題の抽出

4.1 イオン交換樹脂の活用に関する課題

(1) 弱酸性陽イオン交換樹脂法

強酸性陽イオン交換樹脂を使用する方法は、アンモニウムイオン吸着帯を移動させる溶離剤として、カゼイン^性等の強塩基性物質を、又 Na 形化したイオン交換樹脂を H 形化させる再生剤として、塩酸等の強酸性物質を使用する必要がある。その結果、溶離剤と再生剤が中和した、NaCl などの強塩基性物質と強酸性物質から形成される塩が多量に排出される。

この塩を何らかの方法で元の塩基性物質と酸性物質に分解して再利用することが、環境問題、コスト削減の両面から望まれることである。しかし、強塩基性物質と強酸性物質とから形成された塩を元の塩基性物質と酸性物質に分解するのはエネルギー面から、コスト高となることが避けられない。

一方弱酸性陽イオン交換樹脂を使用する方法は未だ基礎研究が充分におこなわれていないが、溶離剤として弱塩基性物質を、再生剤として弱酸性物質を使用できる可能性がある。これらの弱電解^性物質が使用できるならば、これが中和して系から排出される塩は、比較的に安価なコストで分解再利用できる可能性がある。

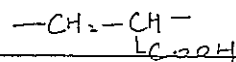
従って窒素15の製造のトータルコストの低減という観点から、弱酸性陽イオン交換樹脂法の検討が今後の課題として残るテーマである。

以下にイオン交換樹脂関連の課題を列記する。

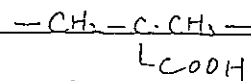
4-1(a) 再適イオン交換樹脂の開発、選定

① 化学構造

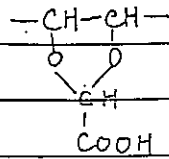
架橋アクリル酸型



架橋メタクリル酸型



その他、例えば



(ポリビニルアルコールとグリオキシル酸の
反応物) 等

② 架橋度

③ 粒径

④ 多孔度

等と分離係数、HETP、強度などとの関係を
明らかにすること

(b)
4-2) 複合樹脂の製造法開発

弱酸性陽イオン交換樹脂は、 —H 形、 —NH_4 形 両方の膨潤、収縮
が大きいことが予想される。膨潤-収縮を抑えるために、ハード
な多孔質担体内に弱酸性イオン交換樹脂を保持させたタイプの
複合樹脂の開発、及び同樹脂の工業的製造法の検討

(c)
4-3) 樹脂ライフの明確化

(2) 強酸性陽イオン交換樹脂

(1)項に記した如く、トータルコストの面からは、弱酸性樹脂法が、
本命視されるが、強酸性陽イオン交換樹脂に関する課題を
以下に列記する。

(a)
4-4) イオン交換樹脂の最適化

① 架橋度

② 多孔度

③ 粒径

④ 交換容量

などと分離係数、HETP、強度などとの関係を
明らかにする。

(b)
4-2) ハイポラス型均一粒径樹脂の工業的製造法の開発

(c)
4-3) 樹脂ライフの明確化

4.2 濃液フロントに因る廃棄課題

(1) イオン交換プロセスに因るもの

- ① 原料アンモニア水(0.1M)、溶離液(0.58M-NaOH)、再生液(2M-HCl)の濃度は各液のイオン交換樹脂への働きより見て最適か検討要。

濃度の高い方が、取扱液量が減るので望ましい。

- ② イオン交換塔の基数は樹脂量 $1.8\text{m}^3/\text{基} \times 678\text{基}$ である。

1基当り樹脂量を増して、基数を減らすことは出来ないか検討要。

また、円形化のスケードを採用し、イオン交換樹脂量の削減が可能かどうかの検討を要する。

- ③ 吸着帯形成^{・移送}の速度より見て樹脂粒径200~400meshは最適か検討要。

粒径の大きい方が圧損(送液、給液圧力)の低下に有効である。

- ④ イオン交換塔は~~再生~~再生/純水洗浄/^{吸着帯の形成・移送}原料液中の^{・廃棄}LS-N吸着/~~NaOH溶離~~NaOH溶離のサイクルを繰り返す。678塔が吸着帯の形成及び移動速度に対応して上記サイクルを繰り返すには4種類の各液のラインバルブが厳密にtime scheduleに従って切り替え開閉を自動的に行う。この為には各サイクルの開始/終了を検出器で検出する。従って3基1組とした場合、226組の周辺の自動弁、検出器に対するコントロールシーケンスは問題ないか検討しておく必要がある

また、1組のイオン交換塔内における吸着帯の1日当りの循環回数と、各バルブ操作時間の整合をとる必要がある。

- ⑤ 定常運転時の吸着帯からの製品・廃品抽出のタイミングや、原料供給のタイミングがお互いに濃度分布が乱れ混合を防止する可能性があるため、十分に検討を要する。

- ⑥ 3基/組 \times 226組の配置図/配管系統図を据付、保守、点検ローカル計器板の位置等も含めて更に検討する。

① 上記の課題に対し、実規模の1組のイオン交換塔の運転操作の検証と、各種データ取得が望まれる。

(2) 全体システム内検討

① 廃NH₃水中のNH₃回収の検討

窒素同位体中の¹⁵Nの存在比率が僅か0.366%であるので、製品¹⁵N1.5ton/y製造するのに極めて多量の原料を必要とする。

本プロセスでは原料NH₃540ton/yr(100%NH₃)に対し廃NH₃が538ton/yr出る。公害を考慮して現在のプロセスではNH₃を触媒反応器でN₂とH₂に分解し煙突から放出している。この廃NH₃538ton/yrの回収方法及び用途を更に検討する必要がある。

代案 (a) (1) 硫安回収法も考えられるが生産量290kg/hと少なく、市販価格に対し競争力がない。

(b) (2) 原料0.1M-NH₃使用後0.1Mの廃NH₃水が出るので低濃度の安水の用途はないか調査を要す。

② 大量の純水消費に対する廃水の回収方法の検討

本プロセスに必要な純水量も極めて多く、合計 $3.632 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{yr}$ (12,107m³/d)である。現在の計画ではイオン交換塔系の洗浄廃水(2,487m³/d)と廃NH₃水中のNH₃ストリッピング後の排水(1,053m³/d)計3,540m³/dを回収しているが、これではサイト外からの補給水が10,860m³/d必要である。安定して原水量を供給しうる水源の確保が問題であり、プラントの立地条件を左右する。溶離液(0.58M-NaOH)と再生液(2M-HCl)をイオン交換樹脂塔に使用後の廃水(2.57%NaCl)も逆浸透膜処理等でNaClを除去して回収し、水源の取水量を実現性のあるものにするよう検討する。

なお、関連設備と装置も含めて、以下の通り。

(4) NH_3 廃水処理設備

触媒反応器（スチームリホーマ）の最適設計条件及び構造の検討

アンモニアストリッピング塔の形式（充填塔かトレイか）、構造の検討

(4) 原水処理装置及び逆浸透膜処理装置

補給水及回収水の水質の調査検討

プラント建設場所に於ける連続安定な取水量の調査検討

再生廃水（2.57wt% NaCl ）の逆浸透法による NaCl 除去設備の検討

原水水質と原水処理設備の検討

さし、除去・回収された NaCl を電気分解して NaOH と HCl を回収・再利用するのは、この NaCl の購入量を削減できる。

(3) 製品 N_2 ガス発生設備

原液（0.1M- NH_3 ）、塩酸（2M- HCl ）、次亜臭素酸カリウム（3M- KBrO ）等の濃度は反応速度上これが最適か検討。

反応進行時間及び終了時の確認方法及び計器の種類を検討。

この反応で発生する N_2 ガスの圧力は如何程に保てばよいか。反応容器内圧力を一定に保つPICの設定値の検討。

次亜臭素酸カリウムは必要量に対しいくら余裕をみればよいか、バッチ運転で一度反応終了した液は次回母液として再度使用しうるのかそれとも廃液として放流するのか。

バッチ運転時原液、薬品の注入弁、 N_2 ガス圧のコントロール、反応終了の検知、排出弁等のシステムの自動化の検討

バッチ運転後排出される廃液の処理方法の検討

次亜臭素酸カリウムの代わりに次亜塩素酸ナトリウムを用いるのでは、もっと別の N_2 発生反応方法も検討する必要がある。

(3) 主要装置の検討

- ① 混合口を釜水とイオン交換塔の形状
- ② イオン交換塔の冷却方式
(中和反応熱が大きくなるシロケット冷却の妥当性)
- ③ イオン交換樹脂の充填方式と取替方法
- ④ 材料選定の最適化 (HCl 腐食対策)

(4) プラント^{設置}構想の検討

- ① 多量のNaOHとHClのプラントへの搬入方法の検討

イオン交換系プロセスには薬品特に溶離剤(NaOH)と再生剤(HCl)を極めて多く消費する。

溶離剤 NaOH : 4.81×10^4 ton/y (100%NaOH)

1,122.3 ton/7d (100%NaOH)

再生剤 HCl : 4.39×10^4 ton/y (100%HCl)

1,024.3ton/7d (100%HCl)

上記の通り1週間毎に両ケミカルを搬入するには約1,000ton(100%)である、市販NaOHは液状45%、HCl液は35%であるので一般の運搬手段は不可能であろう。従って本プラントは両薬品の製造メーカー近くに建設しパイプラインで受入れる必要がある。

5. あとがき

東京工業大学・原子炉工学研究所の藤井靖彦教授によるイオン交換法¹⁵N濃縮分離の研究成果をベースにして、1.5 ton-¹⁵N/年濃縮プラントのプロセス・フロー、全体システム、主要機器等を検討し、プラントの概略設計を実施した。これにより、イオン交換法によるプラントのイメージが明かとなり、イオン交換樹脂量や薬品量といった物量も把握できた。

濃縮プラントの概略設計結果を基に、建設費および運転費を概算したところ、物量の大きさを反映して、かなりの額となることがわかった。¹⁵N濃縮費の試算結果は、市販のN₂ガス・トレーサーの価格の数分の一ではあるものの、対抗馬であるNitrox法の場合よりも一桁高いものであった。

以上の検討結果を基にイオン交換樹脂に関する開発課題および濃縮プラントに関する開発課題を抽出したが、これらはイオン交換法¹⁵N濃縮費の低減につながるものである。例えば、今回検討していない弱酸性陽イオン交換樹脂を用いたプラントも有望と考えられる。

東京工業大学・藤井靖彦教授は、¹⁵N濃縮分離により一層適したイオン交換法の基礎研究を計画中であり、その成果が得られた時点で、今回の検討結果を見直し、再評価していくのが良いと考えられる。

6. 謝 辞

本研究の実施に際し、以下の方々の御指導、助言、協力を賜りました。ここに記すと共に感謝する次第であります。

本研究の事業団担当者の甲斐常逸担当役には、本研究の実施過程において懇切な御指導を賜りました。

東京工業大学・原子炉工学研究所の藤井靖彦教授には、イオン交換法による ^{15}N 濃縮分離に関する研究成果をはじめ、本研究の実施全般にわたる有意義な助言を賜りました。

三菱化学株式会社の板垣孝治プレジデント付および森田高光次長には、イオン交換樹脂の特性、取替・補充量、価格および開発課題についての協力を賜りました。

7. 参考文献

- 1) 大塚, 藤井, アンモニア-アンモニウムイオン交換反応による窒素同位体分離の研究: 東工大・修士論文 (1994)
- 2) 藤井, イオン交換法による¹⁵N濃縮分離に関する研究(Ⅱ): PNC ZJ1607 94-003 (1994)
- 3) 垣花, 藤井, イオン交換法の開発展望: 原子力工業, 第23巻, 第12号 (1977)
- 4) 日本化学会編, 化学便覧(改訂4版)・基礎編Ⅱ: 丸善 (1993)
- 5) 石田, 他, NO-HNO₂化学交換法(NITROX)による窒素15濃縮コスト評価委託研究(Ⅱ), (最終報告書): PNC PN8410 94-003 (1993)

(注) 上記文献のうち 2)と 5)は、動燃事業団殿よりの開示資料である。