

パルスカラムにおける Purex プロセス計算コード
PULCO

CALCULATION CODE PULCO FOR PUREX PROCESS
IN PULSED COLUMN

March 1982

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

TOKAI WORKS

POWER REACTOR & NUCLEAR FUEL DEVELOPMENT CORPORATION

複製あるいは入手については、下記にお問い合わせください。

茨城県那珂郡東海村 〒 319-11

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所技術部研究管理課 ☎ 東海(02928)2-1111

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation — 1981

Enquiries about copyright and reproduction should be adressed to ;

Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation,

Tokai, Ibaraki, Post No.319-11, Japan.

パルスカラムにおける Purex プロセス計算コード PULCO

CALCULATION CODE PULCO FOR PUREX PROCESS IN PULSED COLUMN

報告者 権 田 浩 三 *
松 田 照 夫 **

要 旨

パルスカラムを抽出器とする Purex プロセスがシミュレートできる計算コード PULCO を開発した。PULCO は、パルスカラム内の物質移動が液滴と連続相流体間の界面を通して起こるという物質移動の基本的考えに基づいており、パルスカラムで実際に起こっている液滴の発生、上昇（または下降）、液滴合一等の諸現象が的確に反映され、かつ正しくシミュレートできる計算コードであって、従来の計算コードと全く異っている。

PULCO には、パルスカラム内の液滴の抽出挙動を表わす次の基本的量、

- (1) 各成分の物質移動係数
- (2) カラム内液滴径、液滴速度
- (3) 分散相ホールドアップ
- (4) 軸方向乱流拡散係数

の実測値が組込まれている。特に、物質移動係数は、 $U(V)$ 、 $U(W)$ 、 $Pu(V)$ 、 $Pu(III)$ 、 HNO_3 の各成分につき、液滴の各接触過程ごとに実測された総括物質移動係数が、境膜物質移動係数からなる式で整理され、これら式は Sherwood 数と Péclet 数の関係式として表わされている。

PULCO 計算結果の検証は、内径 50 mm、塔長 2 m、目皿板段数 40 段のパルスカラムを glove box 内に設置し、未照射ウラン、プルトニウム混合系につき実施した。その結果、PULCO 計算結果と試験結果はよく一致し、PULCO 計算コードが妥当であることが確認された。

特に、本報においては、パルスカラム内の物質移動につき実験的ならびに理論的究明をはかり、Purex プロセスにおける任意成分の物質移動係数が、精度よく推算できる方法を提示した。また、パルスカラムにおいて軸方向混合を考慮した NTU を基に、パルスカラムとミキサ・セトラの対応性を評価する方法を提示した。

* 再処理工場工務部試験課

** 技術部開発研究室

CALCULATION CODE PULCO FOR PUREX PROCESS IN PULSED COLUMN

Kozo GONDA* and Teruo MATSUDA*

Abstract

A new calculation code PULCO has been developed to simulate the Purex extraction process in pulsed column contactor.

The PULCO code is based on modelling the mass transfer taking place at the interface between liquid drops and continuous phase fluid, and so is described by actual drop velocity during drop formation, drop rising (or falling) and drop coalescence in pulsed column. Therefore, the code is quite different from the conventional code which has been used to simulate the Purex process.

The PULCO code includes the important experimental data shown below which express the behavior of liquid-liquid extraction in terms of liquid drops in pulsed column.

- (1) Mass transfer coefficient from liquid drop to continuous phase.
- (2) Drop diameter and drop velocity in pulsed column.
- (3) Dispersed and continuous holdup in pulsed column.
- (4) Longitudinal eddy dispersion coefficient in pulsed column.

The mass transfer has been measured by the single drop method considering end effects in the case of U(VI), U(IV), Pu(IV), Pu(III) and HNO₃, respectively. These overall mass transfer coefficients obtained are correlated by the partial mass transfer coefficients which consist of Sherwood number, Péclet number, distribution coefficient and H⁺ concentration.

Comparisons of the PULCO code with experimental data were performed using a 50 mm diameter pulsed column which had a sieveplate section height of 2m and plates spaced 50 mm apart. The column was placed in glove box and operated with uranium-plutonium extraction flow sheet.

The validity of the PULCO code was confirmed by the experimental data agreed well with the calculated values.

In the present study, especially, an effort was made to elucidate the behavior of mass transfer in pulsed column by theoretical and experimental treatment, and then it has been definitely shown that the mass transfer coefficient of arbitrary component in the Purex process can be predicted by the molecular diffusion coefficient and the distribution coefficient with accuracy and reliability.

Also, a new method of estimating the correspondence of pulsed column to mixer-settler was proposed and discussed in terms of the HTU-NTU concept taking into consideration the effect of longitudinal dispersion for two phases.

* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai, Ibaraki, 319-11, Japan.

目 次

1. ま え が き	1
2. 抽出過程の基本モデル	5
2.1 混合モデル	14
2.2 逆混合モデル	17
2.3 分散モデル	20
3. PULCO の抽出計算モデル	24
3.1 抽出計算基本モデリング	24
3.2 抽出計算基本因子	30
4. 物質移動係数	33
4.1 パルスカラムにおける液滴挙動と物質移動	36
4.2 物質移動係数の実測	39
4.2.1 実測方法	39
4.2.2 整理方法	43
4.2.3 各成分の実験式	53
4.2.4 実験式と推算式の比較	69
4.2.5 各成分の物質移動速度の比較	73
4.3 物質移動係数の PULCO への適用	76
4.3.1 PULCO における物質移動係数	76
4.3.2 液滴上昇, 下降時間および液滴速度	78
4.3.3 活性化エネルギーおよびカラム内温度分布	92
4.3.4 カラム内油相, 水相の比重分布	94
5. パルスカラム特性値の実測	99
5.1 分散相, 連続相のホールドアップ	100
5.2 分散相の代表液滴径	106
5.3 分散相, 連続相の乱流拡散係数	111
5.4 溢汪点(フラディングポイント)	119
6. 酸化還元反応と電解還元反応	124
6.1 酸化還元反応	124
6.2 電解還元反応	128
7. PULCO 計算コードの検証	136
7.1 抽出および逆抽出過程	136

7.1.1	抽出過程	136
7.1.2	分相タンクにおける抽出効果	137
7.1.3	各パラメータが抽出速度に及ぼす影響	144
7.1.4	運転初期の抽出特性	146
7.1.5	逆抽出過程	150
7.2	分配過程	156
7.2.1	HAN 還元法	156
7.2.2	電解還元法	161
7.3	PULCO の適用条件および濃度範囲	165
8.	パルスカラムとミキサ・セトラの対応性評価	171
8.1	抽出過程	185
8.2	逆抽出過程	189
9.	結 論	197
10.	記号の説明	204
11.	参考文献	208
付録 1.	数値解法	213
付録 2.	計算コード	225
付録 3.	入力仕様	233
付録 4.	プログラムリスト	245

1. ま え が き

パルスカラム抽出器は、ミキサ・セトラ抽出器と較べて抽出器容積が小さく、液々接触時間が短い^{1),2)}。また、高燃焼度の燃料を使用する場合に、ミキサ・セトラでは回避困難とされる油水相界面で発生した“Cruds”の抽出器内蓄積が防止できる利点がある^{3),4)}。

このパルスカラム抽出器による Purex プロセスを正しくシミュレートするための計算モデルは、パルスカラム内で生ずる諸現象が、ミキサ・セトラと較べて複雑であり、その明確な把握が難しいために、未だ提案されていない。しかし、ミキサ・セトラ計算モデルを基にし、パルスカラム抽出器をシミュレートしようとした計算モデルは、これまでもいくつか発表され、次のモデルが知られている。

- (1) SEPHIS-MOD 4 の計算モデル (Oak Ridge National Labo., USA)^{5),6)}
- (2) Revised MIXSET の計算モデル (Tokai Works of PNC, Japan)⁷⁾
- (3) Candy の計算モデル (Lawrence Livermore Labo., USA)⁸⁾
- (4) Burkhardt の計算モデル (Ames Labo. of Iowa State Univ., USA)^{6),9)}
- (5) PUBG の計算モデル (Los Alamos Scientific Labo., USA)^{10),11),12)}

(1)の SEPHIS (Solvent Extraction Process Having Interacting Solutes) -MOD 4 は、ORNL (Oak Ridge National Labo.) の Groenier によって開発された SEPHIS-MOD1¹³⁾、HEDL (Hanford Engineering Development Labo.) の Richardson および ORNL の Watson & Rainey によって修正された SEPHIS-MOD2¹⁴⁾ および SEPHIS-MOD3¹⁵⁾ を基にし、ORNL の Mitchell⁵⁾ が改善した計算モデルである。SEPHIS-MOD 1 は、Savannah Liver Labo. の Lowe の報告¹⁶⁾ である“溶媒抽出プロセスにおけるトランジェント挙動の研究”を基に開発され、溶媒抽出プロセスに対し、過渡計算ができるモデルである。SEPHIS-MOD 2 は、分配係数を改善した計算モデルである。また、SEPHIS-MOD 3 は、非抽出性の硝酸塩の塩効果を配慮したモデルである。SEPHIS-MOD 4 は過渡計算を主眼に改善され、供給液の流量および濃度が変動したとき抽出器内に生ずる濃度ピークの出現位置、出現時間が予測できるモデルである。

この SEPHIS-MOD 4⁵⁾ をパルスカラム抽出器に応用した例は、1980 年に英国の Dounreay で行われた“高速炉燃料再処理に関するシンポジウム”において、ORNL の Groenier & Mitchell¹⁷⁾ によって発表された。彼らは、シミュレーション計算結果が比較的粗いと述べている。

SEPHIS 計算モデルには、次のような基本的問題点のあることが、Richardson¹⁴⁾、Groenier^{13),17)} Mitchell¹⁷⁾、Burkhardt⁶⁾ らによつ指摘されている。

- ① SEPHIS モデルは、パルスカラム抽出器がミキサ・セトラ抽出器と同じ理想的な多段完全混合槽からなるとし、理論段1段における物質移動は、平衡状態に達しているとしている。ところが、パルスカラム抽出器は連続抽出器である。また、パルスカラム内で起こる物質移動は、非平衡の状態にある。
- ② パルスカラム抽出器の抽出理論段数を算出する基礎となる HETS (Height Equivalent to a Theoretical Stage, 抽出理論段1段に相当するパルスカラム長さ) は、各溶質成分について相異なる。しかし、SEPHIS モデルでは、各成分の HETS は同一であるとしている。したがって、2種類以上の核種を含む抽出系に、このモデルを適用するには、自ら限界がある。
- ③ パルスカラム抽出器において、溶質が低濃度の領域、および濃度勾配が急な領域、例えば、抽出操作における水相出口近くの領域においては、軸方向の逆混合が抽出効率に及ぼす影響は大きい。SEPHIS モデルには、この重要なパルスカラム特性因子が全く考慮されていない。
- ④ 抽出器内でおこる化学反応として、Pu (III) の HNO_2 による酸化反応、 NH_2OH および N_2H_4 の HNO_2 による分解反応等の化学反応が、SEPHIS モデルには組込まれていない。したがって、 H^+ 収支が不明確であり、 H^+ による影響の大きい NH_2OH 還元速度が正しく評価できない。

(2)の Revised MIXSET の計算モデル⁷⁾ は、1979年に権田らにより MIXSET (1977年¹⁸⁾) を基に開発された。このモデルには、SEPHIS モデルに記載されていない U (IV) および Pu (III) の再酸化反応、 NH_2OH 、 N_2H_4 の HNO_2 による分解反応等が組込まれており、酸化還元系化学反応のシミュレーションは十分に満足できる。しかし、このモデルのパルスカラム抽出器への適用に当たっては、SEPHIS モデルと同様に HETS 概念を導入しなければならない問題がある。なお、このモデルをパルスカラムに適用した例は、権田、松田らによる“高速炉燃料再処理溶媒抽出工程の設計および試験” (1980年¹⁾) において詳細に報告されている。

(3)の Candy の計算モデル⁸⁾ は、パルスカラムを対象としているが、SEPHIS モデル、Revised MIXSET モデルと同様にパルスカラム抽出器が多段完全混合槽からなるとし、逆混合特性を考慮していない。また、このモデルにはウラン、プルトニウムに関する酸化還元系化学反応が含まれていない。したがって、分配工程に適用できない。

(4)の Burkhart の計算モデル^{6), 9)} は、1975年に公開された McCutcheon¹⁹⁾ および Burkhart²⁰⁾ によるウラン-プルトニウム分配パルスカラムのシミュレーション計算モデル (Plutonium Reclamation Facility at Richland, Washington) を基に開発された。化学反応については Revised MIXSET とほぼ同じ酸化還元反応が組込まれている。抽出器段数の取扱いは、SEPHIS および Revised MIXSET が抽出理論段数を対象とするに対し、パルスカラム目皿板で仕切

られている実際のカラム段を対象としている。また、このモデルは、分散相ホールドアップ、逆混合係数および物質移動係数を考慮している点において特徴があり、これまでの計算モデルの中では最も進んでいる¹²⁾。

しかしながら、総括物質移動係数は、HTU (Height per Transfer Unit) から求めている⁹⁾。HTU 概念が押し出し流れに基づいているので、逆混合の影響を区別しているが、この HTU を小規模の実験から求める上で HTU に影響を及ぼすパラメータが多すぎ、全てのパラメータを包含する HTU を求めることは不可能に近い。また、HTU から得られる総括物質移動係数は、抽出器内の到る所で一定として取扱わねばならぬ不完全さがある⁹⁾。

(5)の PUBG (Plutonium-Uranium-Beyerlein-Geldard^{10),11),12)} は、Clemson Univ. の Beyerlein & Geldard^{10),11)} により、1979 年に開発された。このモデルは、物質移動速度を総括物質移動係数、油水相界面積および濃度推進力の積として表現し、Burkhart の総括物質移動係数をより実際の現象に近づけた表現としている点で意義がある。しかし、シミュレーションの計算に当っては、総括物質移動係数が 1 であるとし、油水相の界面積を物質移動面積 (Mass Transfer Area) と称してこの面積を指定することにより、物質移動速度が表現されるとした。この PUBG の物質移動速度は、抽出に先き立って予め予想できる値ではない。Beyerlein¹⁰⁾ が指摘するように、抽出器内の核物質存在量を推定し、核物質を計量管理する上で有効であるが、パルスカラム抽出器の設計および最適抽出条件の選定にこのモデルを使用することは難しいと思われる。

以上に述べた、パルスカラム抽出器に対するシミュレーションモデルは、Burkhart のモデルを除けばいずれもミキサ・セトラ型抽出器と同じ計算モデルに基づいている。すなわち、パルスカラム抽出器の総段数を抽出理論段で分割し、各理論段における液混合状態をミキサ・セトラ型攪拌槽と同じ完全混合系とみなし、計算モデルを設定している。

しかしながら、パルスカラム抽出器の液混合状態および核物質抽出機構は、ミキサ・セトラ抽出器と較べて大きく相異している。パルスカラム抽出器で起こる液混合状態は、ミキサ・セトラ型の完全混合系と異なり、軸方向の逆混合を伴った不完全混合系である。また、パルスカラム抽出器の物質移動は、ミキサ・セトラが物質移動平衡に達した状態にあるに対して、非平衡の状態にある。

この意味において、Burkhart のモデルは逆混合の影響を考慮した点で、意義がある。しかし、Burkhart⁹⁾ 自身が指摘している如く、このモデルは HTU から算出された不完全な総括物質移動係数を使用している点において難点がある。

パルスカラム抽出器の物質移動は、基本的には液滴と連続相流体間で起こる。すなわち、液滴の界面を通して物質移動が起こる。したがって、物質移動速度は、パルスエネルギーにより目皿板上で発生する液滴の生成過程、液滴の上昇または下降過程、液滴の合一または消滅過程の諸過程における物理的な状態に対応して実験的に求められねばならない。

本報告においては、パルスカラム抽出器の計算モデルを作成するに当り、既往文献を参考にし、パルスカラム抽出器内の挙動、液滴界面近傍の物質移動および酸化還元系化学反応が、実際の現象に則して正しく反映される基本モデル式を設定した。次いで、単一液滴発生装置を組立て、U(VI), U(IV), Pu(IV), Pu(III), H⁺ の各成分につき、抽出、逆抽出操作における液滴の生成、上昇ならびに下降の各過程の総括物質移動係数を測定し、これら総括値は各境界物質移動係数からなる式に整理した。また、小型パルスカラム装置(塔径 50^φ, 塔長 1 m, メタアクリル製)を製作してパルスカラム抽出器内の液滴挙動を高速カメラにより観測し、液滴の接触過程を詳細に把握すると共に、分散相ならびに連続相の乱流拡散係数、分散相ホールドアップ、および液滴粒径等のパルスカラム諸特性値を測定した。

そして、ここに得た各実験式を先に得た基本モデル式に組み込み、パルスカラム内の抽出、逆抽出操作が実際の現象に則し、正しくシミュレート計算できるプログラムを作成した。

このシミュレーション計算プログラムによる計算結果は、別に実施した 50^φ × 2 m のパルスカラム試験装置によるパルスカラム試験結果と比較した。また、この比較結果を基にミキサ・セトラとパルスカラムの抽出効率上の対応性につき検討した。

本研究は、パルスカラム抽出器における Purex プロセスが十分な精度でシミュレートでき、かつ抽出器内の諸現象が的確に反映された計算コードの開発を目的とし、この計算コードを使用済燃料再処理溶媒抽出工程のパルスカラム抽出器の設計、最適抽出条件の選定、および運転管理に供することを意図したものである。

2. 抽出過程の基本モデル

パルスカラム抽出器内の液々向流抽出操作をシミュレートするための基本モデルは、カラム内の流体混合状態の表現方法とこれをモデルに導入する方法によって異なる。

流通系装置内の流れの形式は、装置内を流れる流体の混合状態によって区分され、一般には押し出し流れ、完全混合流れ、およびその中間の混合状態を示す逆混合流れ（軸方向混合流れ）の三つからなる²¹⁾。

パルスカラム抽出器においては、分散相である液滴と連続相の流れは向流し、夫々の流れはパルスの作用によって反対方向の強制的流れを生ずる。したがって、カラム内の流れは、かなり大きい逆混合を伴っているものと考えられる。

Mecklenburgh²²⁾ は、円管内における非理想的流れ（non-ideal flow）を四つのパターンに分類した。これを、Fig. 2-1 に示した。

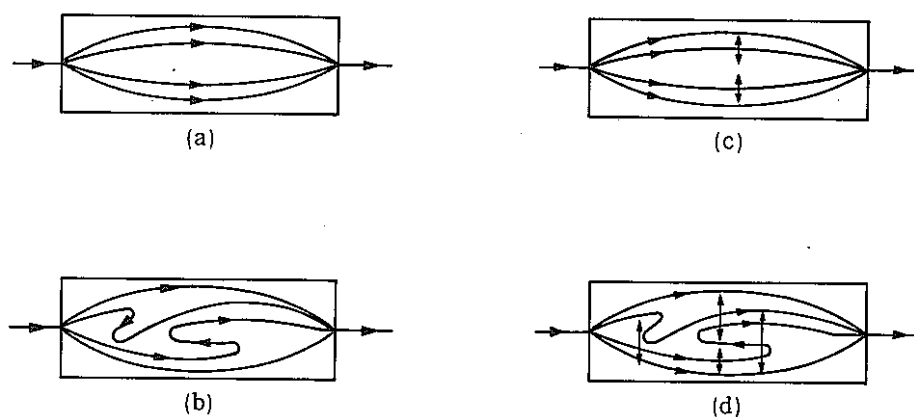


Fig. 2-1 Classification of non-ideal flow

(a)は層流に近い流れであり、(b)は流れ方向に対し、逆流（過流）を含む流れである。また、(c)は半径方向の混合を伴った流れであり、(d)は(b)、(c)が併起する流れで乱流状態に近い流れである。

Mecklenburgh の分類をパルスカラム内の流れに適用すると、(a)、(b)は比較的弱いパルスをかかけた時の液流れに相当し、流体の乱れは小さい。(b)は液滴および連続相がパルスの作用により、反対方向に向って強制的流れを生じている状態、すなわち逆混合を生じている状態に相当していると考えられる。これに対して、(c)、(d)は強いパルスをかかけた時の液滴および連続相の流れに相当し、半径方向の液の混合がかなり進み、Sege & Woodfield²³⁾ の云うミキサ・セトラ領域からエマルジョン領域にわたる流れに対応すると考えられる。

パルスカラム内の流体の流れが乱れると、液滴と連続相の接触が増し、一見抽出効率が向上する

ように思えるが、実際には、そうではない。乱れが大となると、確かに接触効率は良くなるが、他方において逆混合が大きくなる。その結果、物質移動速度の濃度推進力が低下する。例えば、パルスカラムの抽出過程における濃度プロファイルを見ると、Fig. 2-2 に示す如く、水相供給液の着目成分の濃度は、供給液がカラムに入ると同時に若干低下する。

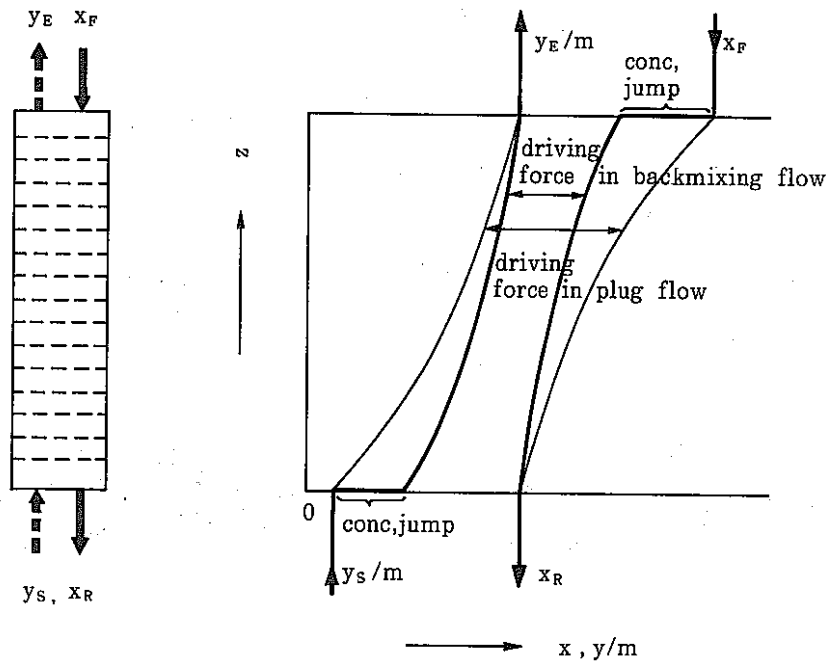


Fig. 2-2 Concentration profiles in pulsed column.
(extraction operation)

- x : aqueous phase concentration.
- y : organic phase concentration.
- m : distribution coefficient.

また、油相供給液の成分濃度は、供給液がカラムに入ると同時に若干上る。供給液入口部における着目成分濃度のジャンプは、カラム内の逆混合流れ (Backmixing flow) に基づくものと考えられ、この場合の濃度推進力は、逆混合のない押し出し流れ (plug flow) と較べて明らかに小さい。

カラム内で生ずる逆混合流れが、抽出効率に及ぼす影響はかなり大きいと思われ、あるパルス条件においては、カラム有効高さの 60 ~ 75 % に達するといわれている⁶⁾。抽出効率を高く保持するには、カラム内の流れを押し出し流れ (plug flow) に近づけ、濃度推進力を上げることが望ましい。

パルスカラム内の逆混合流れが、Mecklenburgh の分類にしたがい、抽出効率を低下させる原因になるとしても、パルスカラムシミュレーションの基本モデルに導入されるべきカラム内逆混合の

程度を、厳密に数式で表現する方法は^{24),25)}、未だ理論的に解明されていない。カラム内の逆混合度を微視的観点から表現しようとした例はいくつかある^{26),27),28)}。Danckwerts²⁶⁾は、装置内の流体の混合が、マイクロ混合の尺度(J)として、次式で表わされることを提案した。

$$J = \frac{\frac{1}{V} \cdot \int_V \left[\int_0^\infty \xi \cdot I^*(\xi) d\xi - \int_0^\infty \xi \cdot I(\xi) d\xi \right]^2 dV}{\int_0^\infty \left[\xi - \int_0^\infty \xi \cdot I(\xi) \cdot d\xi \right]^2 I(\xi) d\xi} \quad (2-1)$$

- ただし、 ξ : 流通系装置内における1分子の経過時間
 $I(\xi)$: 流通系装置内における分子の経過時間分布
 $I^*(\xi)$: 流通系装置内のある点における分子の経過時間分布
 V : 流通系装置容積

(2-1)式において、流れが押し出し流れ(plug flow)の場合は、 $J=1$ である。また、流れが分子レベルで完全混合(maximum mixedness)の状態にある場合は、 $J=1$ である。

しかしながら、Danckwertsの(2-1)式は、実用計算する上で $I(\xi)$ 、 $I^*(\xi)$ の算出が難しい。KramersおよびWesterterp²⁹⁾は、流通系装置内の混合現象を巨視的にとらえ、装置から排出される流体要素の滞留時間分布関数は、その広がり小さいとき、ガウスの分布関数に酷似していることを指摘した。このことから、非理想流体(non-ideal flow)の滞留時間分布は、Fickの拡散に類似する軸方向分散と押し出し流れとが一緒になって生ずるものと考え、逆混合係数としてFick則と類似の拡散係数(軸方向)Deを導入した。また、Mecklenburgh²²⁾は、円管内における有限の逆混合流れはガスの拡散に類似しているとし、Fickの拡散概念で以って逆混合が記述できるとした。

流通装置のシミュレーションモデルの多くは、Kramers²⁹⁾、Mecklenburgh²²⁾と同様にカラム内逆混合流れをFick則と同じ巨視的な拡散係数で以って表現している。パルスカラムシミュレーションモデルについても同様な表現方法を基に、基本モデルが設定されている。パルスカラムにつき、これまでに提案された基本モデルのうち、主要なモデルをTable 2-1に示した。

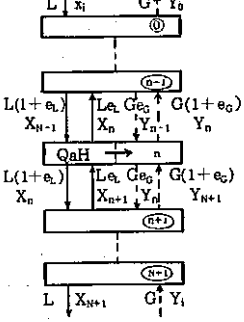
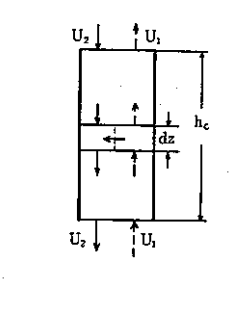
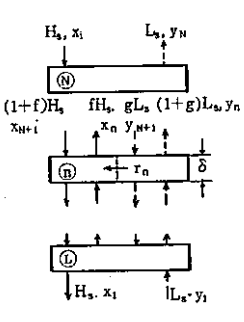
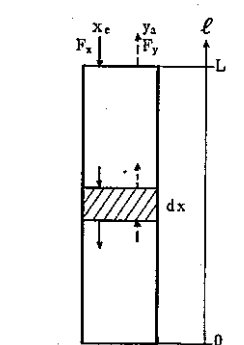
Smoot & Babb³⁰⁾は、パルスカラムを微分接触器とみなし、油相および水相について軸方向の混合係数(e_x , e_y)を導入し、基本モデル式を設定した。 e_x , e_y は、Mar³¹⁾の実験式に基づき推算している。Biery & Boylan³²⁾は、パルスカラムを連続向流充填塔式抽出器と考え、軸方向の乱流拡散係数を無視してモデル式を設定した。Miyauchi & Vermeulen³³⁾は、Smoot³⁰⁾と同様にパルスカラムを微分接触器と考え、軸方向の拡散係数が考慮されているDamköhler³⁴⁾の式を基に基本モデル式を設定した。彼らは軸方向の拡散係数が物質移動に及ぼす影響につき言及している。Wilburn³⁵⁾は、パルスカラムにおける軸方向拡散係数がFickの法則で表わし得ることを証明する研究が、これまでに始んどなされていないにも係わらず、従来の基本モデルの多くがFickの法則を適用して軸方向拡散係数を記述しているのは問題であると指摘した。彼は、新しい拡散係数とし

Table 2-1. Various models in pulsed column

No	Investigators	Model	Basic equations (1)
1	L.D.SMOOT, A.L.BABB: (Univ. Washington) I&EC FUND., 1, 93 (1962)		$(1) \quad e_x \frac{d^2 x}{dz^2} + V_x \frac{dx}{dz} + K_{ox} a (x_e - x) = 0$ $(2) \quad e_y \frac{d^2 y}{dz^2} + V_y \frac{dy}{dz} - K_{oy} a (x_e - x) = 0$ $(3) \quad y/x_e = m$
2	J.C.BIERY, D.R.BOYLAN: (Iowa State Univ) I&EC FUND., 2, 45 (1963)		$(1) \quad \frac{\partial(SF_{0y} \rho_0 y)}{\partial t} = -\frac{L \partial y}{\partial z} + K_{oa} S (y^* - y)$ $(2) \quad \frac{\partial(SF_{0x} \rho_0 x)}{\partial t} = +\frac{H \partial x}{\partial z} - K_{oa} S (y^* - y)$
3	T.MIYAUCHI et al (Univ. California) I&EC FUND., 2, 113 ('63)		<p>(Damköler's equation)</p> $\partial C_i / \partial t = -\text{div}(-D_i \text{grad } c_i) - \text{div}(\vec{u}_i c_i) - \psi(c_i)$ $(1) \quad E_x \frac{d^2 c_x}{dz^2} - F_x \frac{dc_x}{dz} - k_{ox} a [c_x - (q + mc_y)] = 0$ $(2) \quad E_y \frac{d^2 c_y}{dz^2} + F_y \frac{dc_y}{dz} + k_{oy} a [c_x - (q + mc_y)] = 0$ $(3) \quad c_x^* = q + mc_y$
4	N.P.WILBURN (Hanford Labo. Wash.) I&EC FUND., 3, 189 ('64)		$\partial_{\epsilon_i} c_i / \partial t = \text{div}(-E_i \epsilon_i \text{grad } c_i) - \text{div}(\vec{u}_i \epsilon_i c_i) - \psi(c_i, c_j)$ $\psi(c_i, c_j) = k_{ox} a [c_i - (q + mc_j)]$ $\textcircled{1} \quad \begin{cases} E_x \frac{d^2 c_{x1}}{dz^2} - k_{ox} a [c_1 - (q + mc_{y1})] = 0 \\ E_y \frac{d^2 c_{y1}}{dz^2} + F_y \frac{dc_{y1}}{dz} + k_{oy} a [c_1 - (q + mc_{y1})] = 0 \end{cases}$ $\textcircled{2} \quad \begin{cases} E_x \frac{d^2 c_{x2}}{dz^2} - F_x \frac{dc_{x2}}{dz} - k_{ox} a [c_2 - (q + mc_{y2})] = 0 \\ E_y \frac{d^2 c_{y2}}{dz^2} + F_y \frac{dc_{y2}}{dz} + k_{oy} a [c_2 - (q + mc_{y2})] = 0 \end{cases}$ $\textcircled{3} \quad \begin{cases} E_x \frac{d^2 c_{x3}}{dz^2} - F_x \frac{dc_{x3}}{dz} - k_{ox} a [c_3 - (q + mc_{y3})] = 0 \\ E_y \frac{d^2 c_{y3}}{dz^2} + k_{oy} a [c_3 - (q + mc_{y3})] = 0 \end{cases}$

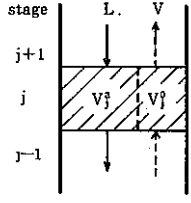
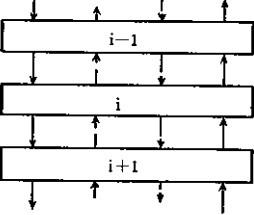
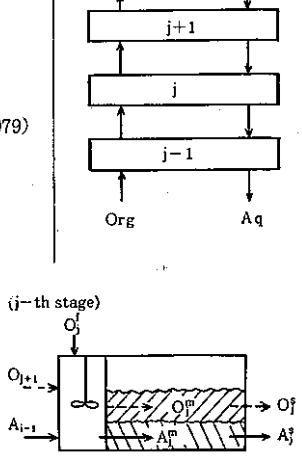
Basic equations (II)	major feature	limiting points
<p>(Dimensionless equations)</p> $\frac{d^4 X}{dZ^4} + (P_x - P_y) \cdot \frac{d^3 X}{dZ^3} - (P_x N_{ox} + P_x P_y + P_y N_{ox} R) \frac{d^2 X}{dZ^2} + N_{ox} \cdot P_x P_y (1 - R) \frac{dX}{dZ} = 0$ <p>(X = x/x_i, Y = y/y_i, Z = z/h, R = V_x/mV_y, P = $\frac{Vd}{e} \cdot \frac{h}{d}$)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ MIBK - AcOM - H₂O system. ◦ N_{ox} (= NTU_x); experimental value. $\frac{HTU_{ox}}{S} = 504 \left(\frac{fAd\rho_y}{\mu_y} \right)^{-0.4} \left(\frac{V_x}{fA} \right)^{0.43} \left(\frac{V_x}{V_y} \right)^{0.56} \left(\frac{d}{S} \right)^{0.62}$ <p>(50 ∅ pulsed column.)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ No chemical reaction. ◦ Distribution coefficient is constant. ◦ No considered hold-up fraction.
<p>(1) $\bar{H}_r \cdot \frac{dx_r}{dt} = H(x_{r-1} - x_r) - (K_{ca})_{rn} \cdot V_n (y_r^* - y_r)$</p> <p>(2) $\bar{L}_r \cdot \frac{dy_r}{dt} = L(y_{r+1} - y_r) + (K_{ca})_{rn} \cdot V_n (y_r^* - y_r)$</p> <p>(3) $y_r = (E_a^0)_{x_r}, \bar{H}_r, \bar{L}_r$; Hold up</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ (K_{ca})_m requires a trial and error solution. ◦ Column was divided into arbitrary number of stages. ◦ Simulation of transient response. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Longitudinal diffusivity is not considered. ◦ No chemical reaction. ◦ Distribution coefficient is constant.
<p>(Dimensionless equation)</p> <p>(1) $\frac{d^2 C_x}{dZ^2} - P_x B \frac{dC_x}{dZ} - N_{ox} P_x B [C_x - (Q + mC_y)] = 0$</p> <p>(2) $\frac{d^2 C_y}{dZ^2} + P_y B \frac{dC_y}{dZ} + N_{oy} P_y B [C_x - (Q + mC_y)] = 0$</p> <p>(Z = z/L, C_i = c_i/C_{x⁰}, B = L/dp, Pi = d_p/ℓi, Q = q/C_{x⁰} N_{ox} = L/H_{ox}, m = k_{ox}aL/F_x)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Solution of eq. (II) is given for various special cases (Peclet No. = 0, ∞, finite) ◦ N_{ox} (COLBURN eq) <ul style="list-style-type: none"> ◦ $\frac{C_{x1} - (Q + mC_y^0)}{1 - (Q + mC_y^0)}$ ◦ $= \frac{(1 - \Omega) \exp[(\Omega - 1)N_{oxp}]}{1 - \Omega \exp[(\Omega - 1)N_{oxp}]}$ <p style="text-align: right;">Ω; mF_x/F_y</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 1/N_{oxp} = 1/N_{ox} + 1/N_∞ ◦ N_{oxp} = ∅ · ℓn Ω / Ω - 1 + (PB)_y ◦ (1/PB)_y = Ω / f_x P_x B + 1 / f_y P_y B <p style="text-align: center;">f_{x, y} = f(N_{ox}, Ω)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Equilibrium line is linear. ◦ No chemical reaction.
<p>(Dimensionless equations)</p> $\frac{d^2 X_j}{dZ^2} - P_{xj} B \frac{dX_j}{dZ} - N_{ox} P_x B (X_j - Y_j) = 0$ $\frac{d^2 Y_j}{dZ^2} + P_{yj} B \frac{dY_j}{dZ} + N_{ox} P_y B (X_j - Y_j) = 0$ <p style="text-align: center;">j = 1, 2, 3</p> $\left(X = \frac{c_x - (Q + mc_y^0)}{1 - (Q + mc_y^0)}, Y = \frac{m(c_y - c_y^0)}{1 - (Q + mc_y^0)} \right)$ <p style="text-align: center;">B = L/d, Pi = d/ℓi, Z = z/L, N_{ox} = k_{ox} · a / F_x)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ ε_j (Hold - up fraction) is considered. ◦ Extractor is divided into three sections. ◦ Distribution coefficient is constant. ◦ N_{ox} is estimated for various special cases. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Equilibrium line is linear. ◦ N_{ox} is estimated. ◦ No chemical reaction.

Table 2 - 1. Various models in pulsed column - (continued)

No	Investigators	Model	Basic equations (1)
5	C.R.McDONALD, W.L.WILKINSON (Univ. Bradford) Proc.Intl.Solvent Extn. Conf., 3, 2608('74)		$(1) \quad Hh_L \frac{dX_n}{dt} = L(1+e_L)X_{n-1} - L(1+2e_L)X_n + L e_L X_{n+1} - KaH(X_n - X_n^*)$ $(2) \quad Hh_C \frac{dY_n}{dt} = G(1+e_G)Y_{n+1} - G(1+2e_G)Y_n + G e_G Y_{n-1} + KaH(X_n - X_n^*)$ $(3) \quad Y = mX^* + b,$
6	H.ROUYER J.LEBOUHELLEC E.HENRY P.MICHEL (Genie Radio actit (France)) Proc.Intl,Sdvent extn. Cont., 3, 2339('74)		$(1) \quad E_1 \frac{d^2 c_1}{dz^2} - U_1 \frac{dc_1}{dz} - K_1 [c_1 - (mc_2 + q)] = 0$ $(2) \quad E_2 \frac{d^2 c_2}{dz^2} + U_2 \frac{dc_2}{dz} + K_1 [c_1 - (mc_2 + q)] = 0$ $(3) \quad c_1^* = q + mc_2$
7	L.STEINER,S.HARTLAND (Swiss Federal Inst) Proc.Intl,Solvent extn. Conf., 1, 2289('74)		$(1) \quad \rho_x (1-\epsilon) A \delta \frac{dX_n}{dt} = (1+f) \dot{H}_s X_{n+1} + f \dot{H}_s X_{n-1} - (1+f) \dot{H}_s X_n - f \dot{H}_s X_n + r_n A \delta$ $(2) \quad \rho_y \epsilon A \delta \frac{dY_n}{dt} = (1+g) \dot{L}_s Y_{n-1} + g \dot{L}_s Y_{n+1} - (1+g) \dot{L}_s Y_n - g \dot{L}_s Y_n - r_n A \delta$
8	G.PETRICH,G.WRONNA (KARLSRUHE) KFK, 2575(1978)		$(1) \quad \epsilon_x Q dx \frac{d^2 x}{d\ell^2} + F_x \frac{dx}{d\ell} - \sigma Q K_y (y^*(\ell) - y(\ell)) = 0$ $(2) \quad \epsilon_y Q dy \frac{d^2 y}{d\ell^2} - F_y \frac{dy}{d\ell} + \sigma Q K_y (y^*(\ell) - y(\ell)) = 0$

Basic equations (II)	major feature	limiting points
<p>the same equations as (I)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ e_c, e_c (Backmixing coefficient) : constant ◦ K_a is estimated. ◦ Complete mixing is assumed in column stage. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Distribution coefficient is linear. ◦ Complete mixing in any stage. ◦ No chemical reaction. ◦ e, k_a is used by literature.
<p>(1) $\frac{E_1}{h_c U_1} \cdot \frac{d^2 c_1}{dZ^2} - \frac{dc_1}{dZ} - \frac{K_1 h_c}{U_1} [c_1 - (q + mc_2)] = 0$</p> <p>(2) $\frac{E_2}{h_c U_2} \cdot \frac{d^2 c_2}{dZ^2} + \frac{dc_2}{dZ} + \frac{K_1 h_c}{U_2} [c_1 - (q + mc_2)] = 0$</p> <p>($Z = z/hc, hcU_i/E$; Peclet Number)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ HTU is experimental data. ◦ Longitudinal dispersion is measured for Peclet No. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Distribution coefficient is linear. ◦ No chemical reaction.
<p>(1) $\frac{dX_n}{dt} = \frac{u_s}{\delta} [(1+f)(X_{n-1} - X_n) - f(X_n - X_{n-1})] + \frac{r_n}{\rho_x(1-\epsilon)}$</p> <p>(2) $\frac{dY_n}{dt} = \frac{V_s}{\delta} [(1+g)(Y_{n-1} - Y_n) - g(Y_n - Y_{n+1})] - \frac{r_n}{\rho_y \epsilon}$</p> <p>(3) $r_n = K_x a(x_n^* - x_n) = K_y a(Y_n - Y_n^*)$ $u_s = \dot{H}_s / [A \rho_x (1-\epsilon)], V_s = \dot{L}_s / (A \rho_y \epsilon)$ A ; column section area, ϵ ; volume fraction, δ ; column height.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Mass transfer coefficient are calculated from the response to an impulse of soluble tracer. ◦ Diffusion coefficient is experimental data in literature. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Piston flow is assumed in column stage. ◦ No chemical reaction. ◦ Distribution coefficient is linear.
<p>(1) $\frac{d^2 x}{dz^2} + Pe_x \frac{dx}{dz} - Pe_x \cdot NTU_y \frac{F_y}{F_x} \{y^*(z) - y(z)\} = 0$</p> <p>(2) $\frac{d^2 y}{dz^2} - Pe_x \frac{dy}{dz} + Pe_x \cdot NTU_y \cdot \{y^*(z) - y(z)\} = 0$</p> <p>(3) $\frac{d}{dz} \left\{ \frac{d^2 x}{dz^2} + (Pe_x - Pe_y) \frac{d^2 x}{dz^2} - \left[NTU_y (E Pe_x + Pe_y) + Pe_x \cdot Pe_y \right] \frac{dx}{dz} + Pe_x \cdot Pe_y \cdot NTU_y (E - 1) \right\} = 0$</p> <p>$\left(Pe_{x,y} = \frac{F_{x,y} \cdot L}{\epsilon_{x,y} \cdot Q \cdot d_{x,y}}, z = \ell/L, NTU_y = L/HTU_y \right)$ $E = D \cdot F_y / F_x, D = y/x$</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Distribution coefficient is constant. ◦ NTU is calculated from the difference of inlet and outlet concentration. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Distribution coefficient and NTU are relatively crude. ◦ No chemical reaction.

Table 2 - 1. Various models in pulsed column - (continued)

No	Investigators	Model	Basic equations (1)
9	J.V.Candy, R.A.Emmert (Lawrence Live more Laboratory, CA) UCID, 18128 (1979)		$(1) \frac{d}{dt} C_l^o(j) = \frac{1}{V_j^o} [V_{j-1} \cdot C_l^o(j-1) - V_j C_l^o(j) + K(C_l^*(j) - C_l^o(j))]$ $(2) \frac{d}{dt} C_l^a(j) = \frac{1}{V_j^a} [L_{j+1} C_l^a(j+1) - L_j C_l^a(j) - K(C_l^*(j) - C_l^a(j)) + \delta_{kj} \cdot F_a \cdot C_l^a(k)]$ <p> V_j^o, V_j^a ; Org. or Aq. phase volume at j - th stage. V_j, L_j ; Org. or Aq. flow rate at j - th stage. K ; Rate constant. $C_l^a(k)$; Aq. phase feed concentration. δ_{kj} ; Kronecker, delta. </p>
10	E.B.McCutcheon, L.E.Burkhart, R.E.Felt. (Ames Laboratory, Iowa State Univ.) ISA - AC - 716 (1975)		$\frac{d}{dt} (H \cdot X_{a,i} + h \cdot X_{o,i}) = A_q (X_{a,i+1} - X_{a,i}) + O_i (X_{o,i-1} - X_{o,i})$ <p> + (Material \times from reactions) - (Material \times lost to reactions) </p>
11	A.L.Beyerlein, J.F.Geldard, H.F.Chung, J.E.Bennett (Clemson Univ, SC) Trans, Am, Nucl, Soc, 33, 702 (1979)		<p> j - stage, Settler (Org) $\frac{d(V_j^o \cdot S_2^o(j))}{dt} = O_j^o \cdot M_2^o(j) - O_j^o \cdot S_2^o(j)$ </p> <p> j - stage, Settler (Aq) $\frac{d(V_j^a \cdot S_2^a(j))}{dt} = A_j^a \cdot M_2^a(j) - A_j^a \cdot S_2^a(j)$ </p> <p> j - stage, Mixer (Org) $\frac{d(V_{mj}^o M_2^o(j))}{dt} = O_{j+1}^o \cdot S_2^o(j+1) - O_j^o M_2^o(j) + O_j^o F_2^o(j) - R_\alpha$ </p> <p> j - stage, Mixer (Aq) $\frac{d(V_{mj}^a M_2^a(j))}{dt} = A_{j-1}^a \cdot S_2^a(j-1) - A_j^a M_2^a(j) + A_j^a F_2^a(j) + R_\alpha$ </p> <p> $R_\alpha = K_\alpha A (M_2^a - M_2^o(eq))$ $M_2^o(eq) = D_\alpha \cdot M_2^a$ α ; species </p>

Basic equations (II)	major feature	limiting points
the same equation as (I)	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Aqueous or Organic feed at arbitrary stage is considered. ◦ A representation of a three - stage, four species (U, Pu, HNO₃, salt). ◦ Richardson relationships are used in distribution coefficient. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Complete mixing is assumed in all stages. ◦ No backmixing. ◦ No chemical reaction.
the same equations as (I)	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Complete mixing in all stages. ◦ No backmixing. ◦ Hold - up fraction is experimental data. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Mass transfer is calculated from NTU and is constant in all stages.
the same equations as (I)	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Complete mixing in all stages. ◦ Backmixing is not considered. ◦ Distribution coefficient by Richardson. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Simulation by allowing the user to specify the effective mass - transfer area (A). ◦ No chemical reaction.

て、軸方向拡散係数とホールドアップの積である有効拡散係数を定義した。しかしながら、ホールドアップが軸方向の長さの関数となる場合、微分方程式の解が得られない。そこで、Wilburn³⁵⁾は、パルスカラムにおいてホールドアップの変曲点であるカラム入口、出口を境界とし、カラムを三つに分割して各セクションにつき Damköhler³⁴⁾ の式を使用した。McDonald & Wilkinson³⁶⁾ は、カラム各段において流体流れは完全混合状態にあるとし、隣接する段間に逆混合流れ (e_L, e_G) を割当てることにより基本モデルを設定した。Rouyer³⁷⁾、Steiner³⁸⁾ および Petrich³⁹⁾ のモデルは、基本的には Smoot³⁰⁾ および McDonald³⁶⁾ のモデルと同じである。他に、Candy⁸⁾、Burkhart^{6),9)} および PUBG^{10),11),12)} のモデルがあるが、これらはいずれも、パルスカラム内流体流れをミキサ・セトラ型完全混合流れとしている。ただ、Burkhart^{6),9)} のモデルのみが、McDonald³⁶⁾ と類似の逆混合を考慮している。

以上のモデルを、カラム内逆混合流れの表現方法に基づき分類するならば、混合モデル、逆混合モデル、および微分抽出器で軸方向混合を考慮した分散モデルの三つに分けることができる。

2.1 混合モデル

パルスカラム抽出操作のシミュレーションモデルとして、混合モデル (stage model) は最も簡単なモデルである。このモデルにおいては、カラム各段の流体流れは、完全混合流れであるとし、隣接する段間で逆混合流れは起こらないとしている。したがって、分散相である液滴は、各段においてほぼ完全に合一と再分散を繰り返し、液滴と連続相は一体となって均一相の如く挙動しているものと考えられる。混合モデルの概念図を Fig. 2.1.1 に示した。

Fig. 2.1.1-(a)の*i*段において、カラム塔径を D_t [cm]、カラム段間隔を h [cm]、油水相界面の成分 j の物質移動が、Lewis-whitman の二重境膜説 (two film theory) にしたがって、酸化還元系化学反応が油水相の両相において起こるとすれば、*i* 段の物質収支式は、次式で表わすことができる。

$$h \cdot \varphi_{a,i} \frac{dx_{ij}}{dt} = u_x (x_{i+1,j} - x_{ij}) - K_{od,j} \cdot a_i (x_{ij} - x_{ij}^*) h + \sum_r R_{a,r,ij} \cdot \varphi_{a,i} \quad (2-2)$$

$$h \cdot \varphi_{o,i} \frac{dy_{ij}}{dt} = u_y (y_{i-1,j} - y_{ij}) + K_{od,j} \cdot a_i (x_{ij} - x_{ij}^*) h + \sum_r R_{o,r,ij} \cdot \varphi_{o,i} \quad (2-3)$$

$$y_{ij} = m_j(x_{ij}) \cdot x_{ij}^* \quad (2-4)$$

- ただし、 u_x, u_y : 水相、油相の線速度 [cm/s]
 $\varphi_{a,i}, \varphi_{o,i}$: *i* 段における水相、油相のホールドアップ
 x_{ij}, y_{ij} : *i* 段における水相、油相の *j* 成分濃度 [g/cm³]
 $K_{od,j}$: *j* 成分の分散相基準総括物質移動係数 [cm/s]
 a_i : *i* 段における油水相界面積 [cm²/cm³]

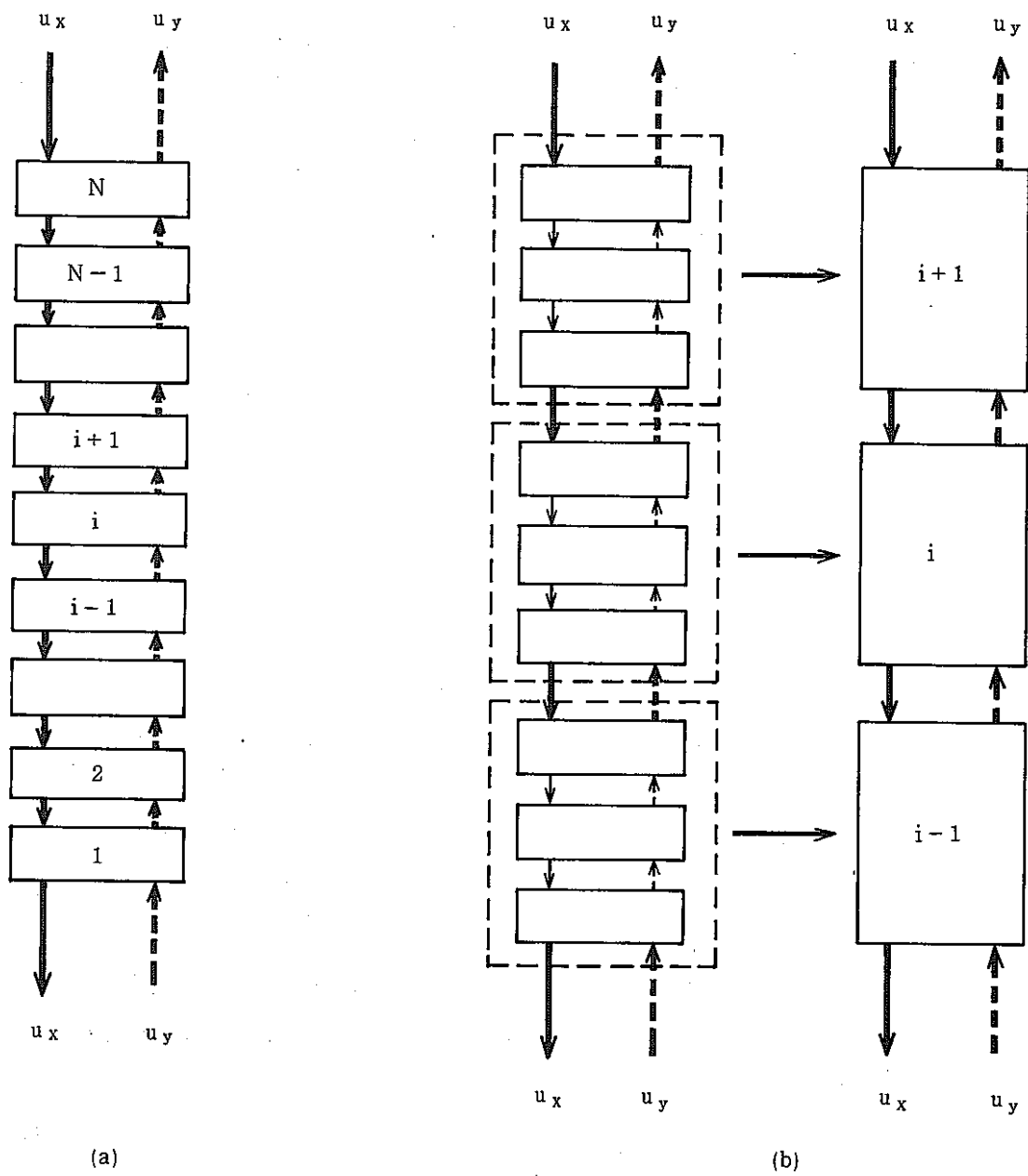


Fig. 2.1.1 Stage model

R_a, R_o : j 段における j 成分の水相, 油相における r 種の酸化還元化学反応速度 [g/s.cm²]

$m_j(x_{ij})$: i 段における j 成分の分配係数で, x_{ij} の関数で表わされる。

また, 初期条件および境界条件は, 次式で与えられる。

$$t = 0 \quad x_{in,j} = x_{N+1,j}, \quad y_{in,j} = y_{aj} \quad (2-5)$$

$$i = 1 \quad h \cdot \varphi_{a,1} \frac{dx_{1j}}{dt} = (x_{2j} - x_{1j}) \cdot u_x \quad (2-6)$$

$$h \cdot \varphi_{a,1} \frac{dy_{in,j}}{dt} = (y_{in,j} - y_{1j}) \cdot u_y \quad (2-7)$$

$$i = N \quad h \cdot \varphi_{a,N} \frac{dx_{N,j}}{dt} = (x_{in,j} - x_{N,j}) \cdot u_x \quad (2-8)$$

$$h \cdot \varphi_{a,N} \frac{dy_{N,j}}{dt} = (y_{N-1,j} - y_{N,j}) \cdot u_y \quad (2-9)$$

Table 2-1 に示した Candy のモデル⁸⁾ は, (2-2), (2-3) 式に基づいている。ただし, Candy は酸化還元反応を考慮していない。Fig. 2.1.1-(b) は, カラム全段数を抽出理論段 1 段に相当するカラム段数 (点線で囲まれた部分) で分割し, この 1 段がミキサ・セトラ 1 段に相当すると考えるモデルである。カラムを長さで表示した場合, 抽出理論段 1 段に相当するカラム段数は, HETS (Height equivalent to a theoretical stage) で定義かれ, ミキサ・セトラ 1 段にはほぼ等しい。

SEPHIS^{5),6)}, MIXSET⁷⁾ のモデルは, Fig. 2.1.1-(b) と同じモデルであって, 同図の点線で囲まれた 1 段をミキサ・セトラ 1 段として取扱い, ミキサ・セトラと全く同様の抽出計算をするモデルである。PUBG のモデル^{10),11),12)} は, Fig. 2.1.1-(b) の 1 段について, 反応を伴わない場合の (2-2), (2-3) 式を適用したモデルである。いずれのモデルにおいても, HETS の値は, 小規模パルスカラムにつき抽出実験を行い, このカラムと同じ抽出効率を与えるミキサ・セトラ段数との比較により近似的に求めねばならない。しかし, HETS は, 一般的にカラム諸元, パルス条件, 液組成等によって変化し, 精度の良い HETS を得ることは難しい。

抽出器内において酸化還元反応がなく, 分配係数が定数または濃度の 1 次関数で与えられる場合には, (2-2), (2-3) 式は解析的または作図的に解くことができる⁴⁾。しかしながら, 本研究の対象とする Purex プロセスにおいては, 抽出に関与する成分数が多く, 各成分の分配係数も 1 次関数で表現できないので, 解析的な解は期待できない。

本モデルは, シミュレーション計算が簡単である点において有利であるが, カラム内液滴挙動が単純化され, カラム内の逆混合流れが全く無視されているので, 精度のよい抽出器設計ならびに抽出条件の検討を目的とするシミュレーションモデルとしては使い難い。

2.2 逆混合モデル

パルスカラム内の流体流れにおいて、油相、水相の流れに対し、反対方向のパルスがかかる時、各相は逆方向（負の方向）に流れ、いわゆる逆混合流れを生ずる。

逆混合モデル（Backflow model）は、この逆混合流れを、正方向の流れに対する比率（ e_x , e_y ）として定義し、正方向の流れに逆混合流れ（ $e_x u_x$, $e_y u_y$ ）を割り当てたモデルである。このモデルは、最初に、Sherwood⁴²⁾が、油相-水相が相互に entrainment している流れを数式で表現するために導入した。その後、Sleicher⁴³⁾, Miyauchi & Varneulen⁴⁴⁾, Hartland & Meckenburgh⁴⁵⁾により発展された。

このモデルにおいては、カラム各段は完全混合状態にあり、カラム内の液滴は、混合モデルと同様に激しい合一と再分散を繰返し、油-水相が一体となって見掛上、均一相を呈していると考えている。そして、この均一相の一部が、一定の割合で隣接する段へ逆流していると考えている。逆混合モデルの概念図を Fig. 2.2.1 に示した。

Fig. 2.2.1 において、 i 段の物質収支式は、次式で表わすことができる。

$$h \cdot \varphi_{a,i} \cdot \frac{dx_{ij}}{dt} = e_x (x_{i+1,j} - 2x_{ij} + x_{i-1,j}) u_x + (x_{i+1,j} - x_{ij}) u_x - K_{od,j} \cdot a_i (x_{ij} - x_{ij}^*) \cdot h + \sum_r R_{a,r,ij} \cdot \varphi_{a,i} \quad (2-10)$$

$$h \cdot \varphi_{a,i} \cdot \frac{dy_{ij}}{dt} = e_y (y_{i+1,j} - 2y_{ij} + y_{i-1,j}) u_y - (y_{ij} - y_{i-1,j}) u_y + K_{od,j} \cdot a_i (x_{ij} - x_{ij}^*) \cdot h + \sum_r R_{or,ij} \cdot \varphi_{a,i} \quad (2-11)$$

$$y_{ij} = m_j (x_{ij} \text{ or } y_{ij}) \cdot x_{ij}^* \quad (2-12)$$

ただし、 e_x , e_y ; 逆混合率

また、初期条件および境界条件は、次式で与えられる。

$$t = 0 \quad x_{2j} = \frac{1+2e_x}{1+e_x} \cdot x_{1j} \quad (2-13)$$

$$y_{2j} = \frac{1}{e_y} \{ (1+e_y) y_{1j} - y_{in,j} \} \quad (2-14)$$

$$x_{N-1,j} = \frac{1}{e_x} \{ (1+e_x) x_{N,j} - x_{in,j} \} \quad (2-15)$$

$$y_{N-1,j} = \frac{1+2e_y}{1+2e_y} \cdot y_{N,j} \quad (2-16)$$

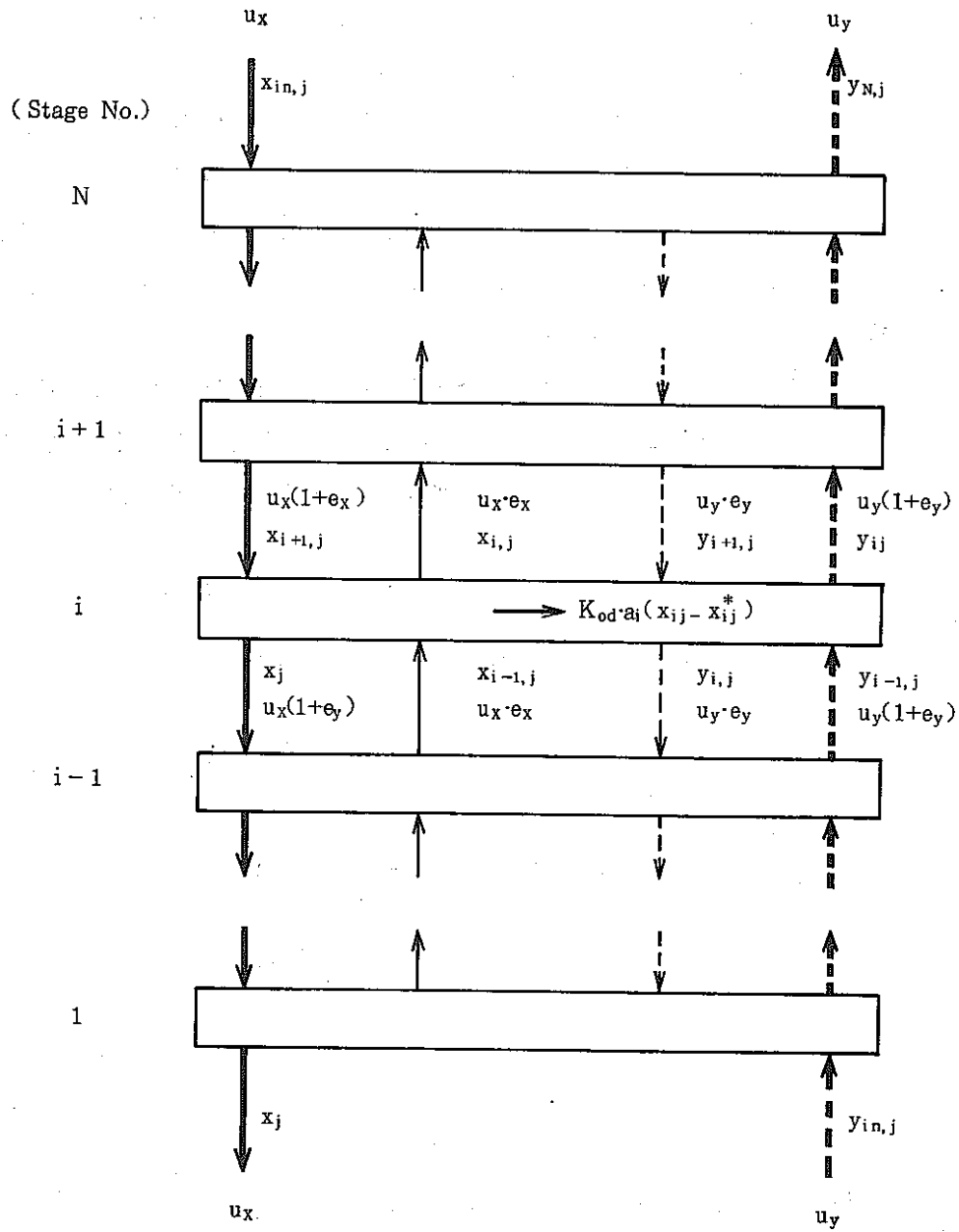


Fig. 2.2.1 Backflow model

$$i = 1 \quad ; \quad h \cdot \varphi_{a,1} \frac{dx_{1,j}}{dx} = \{(1+e_x)x_{2,j} - (1+2e_x)x_{1,j}\}u_x \quad (2-17)$$

$$h \cdot \varphi_{o,1} \frac{dy_{in,1}}{dt} = \{y_{in,j} + e_y \cdot y_{2,j} - (1+e_y)y_{1,j}\}u_y \quad (2-18)$$

$$i = N \quad ; \quad h \cdot \varphi_{a,N} \frac{dx_{N,j}}{dt} = \{x_{in,j} + e_x \cdot x_{N-1,j} - (1+e_x)x_{N,j}\}u_x \quad (2-19)$$

$$h \cdot \varphi_{o,N} \frac{dy_{N,j}}{dt} = \{(1+e_y)y_{N-1,j} - (1+2e_y)y_{N,j}\}u_y \quad (2-20)$$

(2-10), (2-11)式において, 分配係数が定数かまたは1次関数で与えられ, かつ酸化還元反応が伴わない場合に限り, e_x , e_y , h , $K_{od,j}$ が既知ならば(2-10), (2-11)式は解析的に解くことが可能である⁴⁵⁾。

しかしながら, Purex プロセスにおいては, 分配係数は各成分の複雑な関数であり, 化学反応も同時に起っているので解析的な解を期待することは難しい。(2-10), (2-11)式を数値解として得るにしても, 水相, 油相の逆混合率(e_x , e_y)の値を求める必要がある。しかし, この値の推定は複雑である。

Miyauchi & Vermeulen⁴⁴⁾ は, 逆混合モデルにつき, δ 応答(流れの混合特性の測定法の一つで, 抽出器の入口からパルス状にトレーサーを導入し, 出口から排出してくる様子をしらべる方法)に対する滞留時間分布(σ_{bi}^2)を求め, これと Van der Laan⁴⁶⁾ が拡散モデル(後述する)に対して求めた分散(σ_{bi}^2)とを等しいと置く($\sigma_{bi}^2 = \sigma_{bi}^2$)ことにより, 逆混合率(e_x , e_y)とカラム段数(n)の関係式として次式を得た。

$$\frac{1}{Pe^*} = \frac{1}{2(n-1)[1+1/2n]} + \frac{e_i}{(n-1/2)} \quad , \quad (i=x,y) \quad (2-21)$$

ただし, Pe^* : 塔長ベースのペクレー数

また, 拡散モデルにつき, 物質移動速度が無限大となる場合の抽出率を求め, これと Sleicher⁴³⁾ が逆混合モデルにつき求めた抽出率とを等しいと置くことにより次式を得た。

$$\frac{1}{Pe^*} = \frac{1+2e_i}{2(n-1)f} \quad , \quad (i=x,y) \quad (2-22)$$

$$f = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)(2a+1)^{2k}} \quad (2-23)$$

$$a = \frac{F(1+e_x)+e_y}{1+F} \quad , \quad F = \frac{m \cdot u_x}{u_y} \quad (2-24)$$

カラム内の乱流拡散係数が実測値としてえられているならば、(2-21)、(2-22)式から、逆混合モデルの逆混合率(e_x , e_y)を算出することができるはずである。

しかしながら、これらの式が誘導されるに当たっての前提条件に注目すると、(2-21)式はカラム内流れが、滞留時間分布に基づくマクロ混合のみからなるとし、Wen & Fan²⁸⁾の言う分子レベルに基づくミクロ混合を考慮していない。系内の化学反応が濃度に関し1次関数ならば、ミクロ混合とマクロ混合は一致し問題ないが、Purexプロセスの化学反応は複雑な次数を有し、少くとも1次で表現できない。したがって、(2-21)式の使用は困難と考えられる。(2-22)式は、物質移動速度を無限大と仮定しているところに難点がある。

いずれにしても、逆混合モデルにおける逆混合率(e_x , e_y)の値は、逆混合モデルと拡散モデルの相似性を基に、拡散モデルの乱流拡散係数から、間接的に得ようとするものであるが、複雑な化学反応を含む系についての両モデルの対応関係が、未だ解明されていないので、物理的意味づけを十分にもたせ、かつ精度よく逆混合率(e_x , e_y)を推定することは、現段階では困難と考えられる。

2.3 分散モデル

2.1, 2.2で述べた混合モデル、逆混合モデルは、いずれもパルスカラムが多段からなるとし、カラム各段の流体流れが完全混合流れであると仮定した。

これに対し、分散モデル(dispersion model)は、カラムを連続抽出器とし、流体流れは軸方向拡散を伴った流れであると仮定するモデルである。このモデルにおいては、カラム各段の流体流れは、軸方向拡散係数(乱流拡散係数, E_x , E_y)で規制されるので、流体の混合度は常に、押し出し流れと完全混合流れの間にある。

実際のパルスカラム内で起こる現象は、例えば抽出操作の場合、上向きパルスの作用により目皿板上で発生した液滴は、目皿板間を上昇し、次いで下向きパルスが作用する期間に、一部液滴は上側目皿板下面に凝集する。そして、次のパルスにより1段上の目皿板上で再び液滴となって上昇する。

このような過程を経ているカラム内の液滴挙動からすれば、液滴と連続相の流れが、押し出し流れと完全混合流れの中間の状態にあるとする分散モデルは、他のどのモデルよりも、カラム内で実際に起こっている混合現象を、最も良く表わしていると考えられる。

分散モデルを Fig. 2.3.1 に図示した。

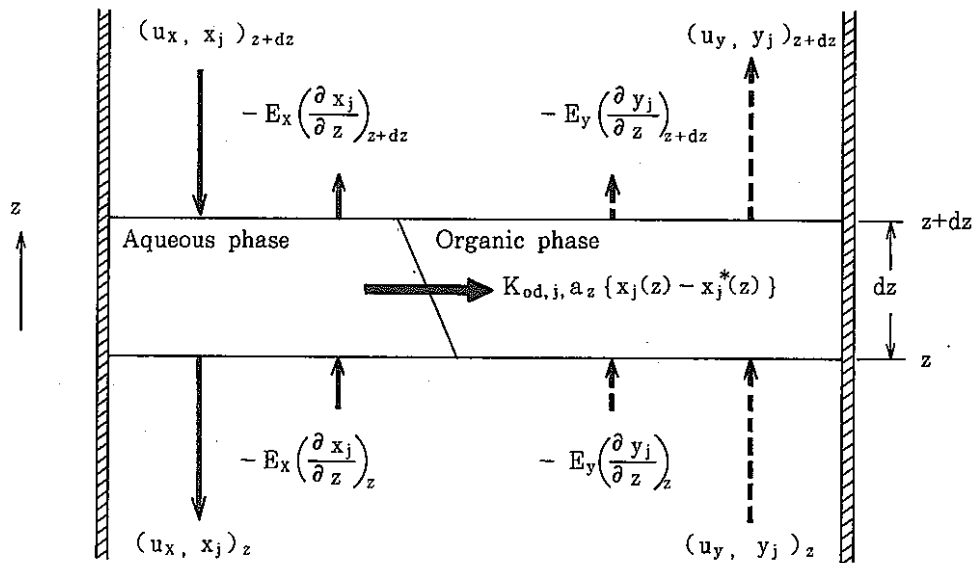


Fig. 2.3.1 Dispersion model

分散モデルを表現する基本式は、これまでもいくつか提出されている。そのうちの主要なものは、Table 2-1 に示されている。

Equuchi⁴⁷⁾, Wilburn³⁵⁾, Miyauchi & Vermeulen³³⁾ らは、Damköhler³⁴⁾ によって提出された次式を基にし、分散モデルの基本式を設定した。

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} = -\text{div}(-D_j \text{grad } C_j) - \text{div}(\vec{u} C_j) - \Psi(C_j) \quad (2-25)$$

- ただし, u : 流体の線速度
- C_i : j 成分の濃度
- D_j : 拡散係数
- τ : 時間
- $\Psi(C_j)$: 反応速度

彼らの基本式は、いずれも抽質成分が1種類であり、分配係数は1次関数で与えられ、化学反応を伴わない単純なケースである。

Purex プロセスのように、抽質が多成分からなり、分配係数が水相または油相における成分濃度の複雑な関数として与えられ、多種類の酸化還元化学反応を伴う系についての基本式は、Fig. 2.3.1 を参考とし、次式で表わすことができる。

$$\begin{aligned} \varphi_a(z) \cdot \frac{\partial x_j(z)}{\partial t} = & E_x \cdot \frac{\partial^2 x_j(z)}{\partial z^2} + u_x \cdot \frac{\partial x_j(z)}{\partial z} - K_{od,j} \cdot a(z) \{x_j(z) - x_j^*(z)\} + \\ & + \sum_r R_{arj}(z) \cdot \varphi_a(z) \end{aligned} \quad (2-26)$$

$$\varphi_0(z) \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial t} = E_y \cdot \frac{\partial^2 y_j(z)}{\partial z^2} - u_y \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial z} + K_{od,j} \cdot a(z) \{x_j(z) - x_j^*(z)\} + \sum_r R_{orj}(z) \cdot \varphi_0(z) \quad (2-27)$$

$$y_j(z) = m(x_j(z) \text{ or } y_j(z)) \cdot x_j^*(z) \quad (2-28)$$

ただし, z : パルスカラム軸方向の長さ

E_x, E_y : 軸方向乱流拡散係数

(2-26), (2-27) 式の境界条件は, カラム上端および下端において, 物質移動および化学反応が起こらないと仮定すれば, 次のように導くことができる。

まず, カラム下端について次式が成立する。

$$K_{od,j} \cdot a(z) \cdot \{x_j(z) - x_j^*(z)\} \doteq 0 \quad (2-29)$$

$$\sum_r R_{orj}(z) \cdot \varphi_0(z) \doteq 0 \quad (2-30)$$

また, Purex プロセスにおいては, カラム下端の油相における j 成分の濃度の時間変化は小さいと考えられるから, 次式が近似的に成立する。

$$\frac{\partial y_j(z)}{\partial t} \doteq 0 \quad (2-31)$$

(2-29), (2-30), (2-31) の各式を (2-27) 式に代入し, 次式が得られる。

$$E_y \cdot \frac{\partial^2 y_j(z)}{\partial z^2} - u_y \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial z} = 0 \quad (2-32)$$

(2-32) 式の両辺を $z = 0^-$, $z = 0^+$ の間につき積分し, 次式が得ることができる。

$$E_y \cdot \int_{z=0^-}^{z=0^+} \frac{\partial^2 y_j(z)}{\partial z^2} \cdot dz - u_y \cdot \int_{z=0^-}^{z=0^+} \frac{\partial y_j(z)}{\partial z} dz = 0 \quad (2-33)$$

したがって, 次式が得られる。

$$E_y \cdot \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z^2} \right)_{z=0^+} - E_y \cdot \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z} \right)_{z=0^-} - u_y \cdot \{(y_j(z))_{z=0^+} - (y_j(z))_{z=0^-}\} = 0 \quad (2-34)$$

(2-34) 式において, カラム下端の外側の条件として次式が成立する。

$$\left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z} \right)_{z=0^-} = 0 \quad (2-35)$$

$$(y_j(z))_{z=0^-} = y_{in,j} \quad (2-36)$$

(2-35), (2-36) 式を (2-34) 式に代入し, カラム下端の油相側の境界条件として次式が得られる。

$$E_y \cdot \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z} \right)_{z=0^+} - u_y \cdot \{ (y_j(z))_{z=0^+} - y_{in,j} \} = 0 \quad (2-37)$$

また、カラム下端においては、カラム内側の水相は、そのままカラム外側に流出し、カラム内側と外側の間に j 成分の濃度勾配はない。したがって、次式が成立する。

$$\left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z} \right)_{z=0^+} = 0 \quad (2-38)$$

カラム上端の境界条件も上と同様に導くことができる。結局、(2-26)、(2-27)式の初期および境界条件として次式が得られることが分った。

(初期条件)

$$t = 0, \quad x_j(z) = 0, \quad y_j(z) = 0 \quad (2-39)$$

(境界条件)

$$t > 0, z = 0, \quad ; \quad \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z} \right)_{z=0^+} = 0 \quad (2-40)$$

$$E_y \cdot \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z} \right)_{z=0^+} - u_y \cdot \{ (y_j(z))_{z=0^+} - y_{in,j} \} = 0 \quad (2-41)$$

$$t > 0, z = H, \quad ; \quad \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z} \right)_{z=H^-} = 0 \quad (2-42)$$

$$E_x \cdot \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z} \right)_{z=H^-} + u_x \cdot \{ (x_j(z))_{z=H^-} - x_{in,j} \} = 0 \quad (2-43)$$

Hartland & Meckenburgh⁴⁵⁾ および Miyauchi & Vermenten³³⁾ は、(2-26)、(2-27)式が定常状態にあり、分配係数が1次関数で与えられ、反応がない系につき解析解を与えた。しかし、分配係数が複雑な関数で与えられ、反応を伴う場合には、解析解は全く期待できない。

本モデルは、基本モデル式を解く上でやや複雑であるが、他のモデルと異なり、パルスカラム内の現象を最も良く表現しているモデルと考えられる。

3. PULCO の抽出計算モデル

パルスカラム抽出計算モデルの設定に当って、混合モデルはカラム内の諸現象が単純化され過ぎ、精度よいシミュレーション計算を期待することは難しい。逆混合モデルは、逆混合率が仮想的値であり、物理的意味において現実性に欠けるところがある。これに対して、分散モデルは軸方向拡散係数の物理的意味がはっきりしており、カラム内で起こる液滴現象を最も良く表現していると考えられる。そこで、PULCO 計算コードにおいては、抽出計算モデルとして、分散モデルを採用した。

3.1 抽出計算基本モデリング

Purex プロセスの抽出器であるパルスカラムは、抽出、逆抽出のいずれの操作においてもカラムの中段から原料液、洗浄液、ストリップ液、ウラナス液等の供給が必要である¹⁾。

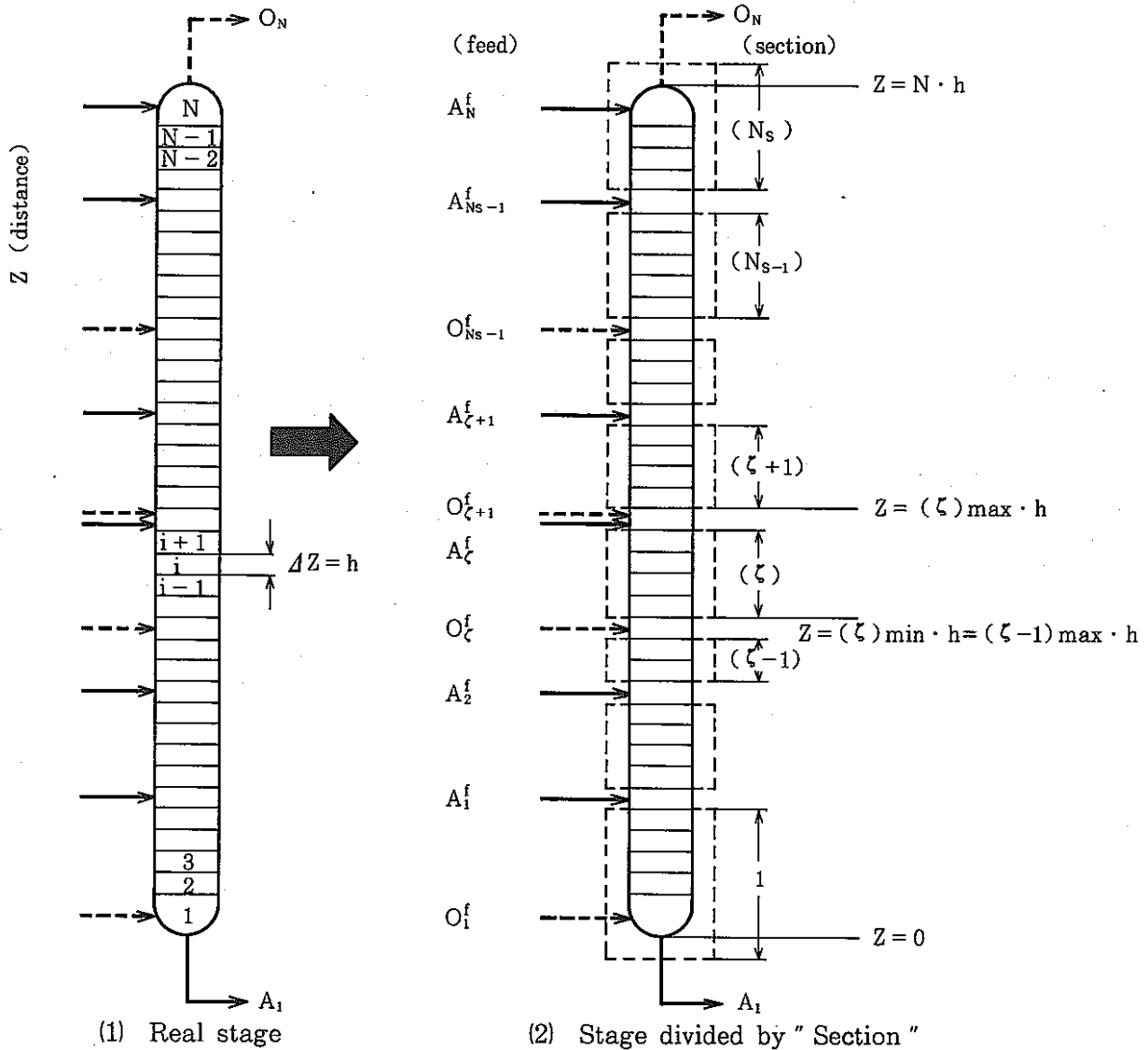


Fig. 3.1 Schematic representation of column stage in PULCO

カラム中段へ液を供給する場合，供給段毎に，液流量，液組成，流体混合状態，液滴挙動等が大きく変動する。そこで，PULCOにおいては，液の供給段毎にカラムを分割し，各部分を“Section”と名づけた。各Sectionは，パルスカラム目皿板の複数段から構成されることとなり，この部分においては，ホールドアップ（ φ_0, φ_a ），乱流拡散係数（ E_x, E_y ），液流速（ u_x, u_y ），油水相界面積（ a ）等の変動は小さいので，これらの値はほぼ一定であると仮定する。また，塔中段へ水相（ A^f ）が供給されるとき，この水相は供給段より下部の目皿段に対し影響を及ぼし，同様に塔中段へ油相（ O^f ）が供給されるとき，この油相は，供給段より上部の目皿段に影響を及ぼすものと定義する。

パルスカラム目皿段の総段数が N 段（段間隔： $\Delta z = h$ ）からなり，各“Section”が N_s 部（ ζ 部は任意の Section を指す）からなる場合のカラム段取扱いの状況を Fig. 3.1 に示した。同図において，塔頂から供給される液は必ず水相であり，塔底から供給される液は必ず油相である。または，塔頂からの抽出液は油相であり，塔底から抽出される液は水相であって，塔中段から液が抽出されることはない。

Fig. 3.1 から導かれる抽出モデル基本式は，（2-26），（2-27）式を基にし， j 成分につき次式で表わすことができる。

〔抽出モデル基本式〕

$$\frac{\partial x_j(z)}{\partial t} \begin{pmatrix} \varphi_{a, N_s}(z) \\ \varphi_{a, N_s-1}(z) \\ \vdots \\ \varphi_{a, \zeta+1}(z) \\ \varphi_{a, \zeta}(z) \\ \varphi_{a, \zeta-1}(z) \\ \vdots \\ \varphi_{a, 2}(z) \\ \varphi_{a, 1}(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{x, N_s} & u_{x, N_s} & -K_{odj, N_s} \cdot a_{N_s} & \varphi_{a, N_s} \\ E_{x, N_s-1} & u_{x, N_s-1} & -K_{odj, N_s-1} \cdot a_{N_s-1} & \varphi_{a, N_s-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ E_{x, \zeta+1} & u_{x, \zeta+1} & -K_{odj, \zeta+1} \cdot a_{\zeta+1} & \varphi_{a, \zeta+1} \\ E_{x, \zeta} & u_{x, \zeta} & -K_{odj, \zeta} \cdot a_{\zeta} & \varphi_{a, \zeta} \\ E_{x, \zeta-1} & u_{x, \zeta-1} & -K_{odj, \zeta-1} \cdot a_{\zeta-1} & \varphi_{a, \zeta-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ E_{x, 2} & u_{x, 2} & -K_{odj, 2} \cdot a_2 & \varphi_{a, 2} \\ E_{x, 1} & u_{x, 1} & -K_{odj, 1} \cdot a_1 & \varphi_{a, 1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 x_j(z)}{\partial z^2} \\ \frac{\partial x_j(z)}{\partial z} \\ x_j(z) - x_j^*(z) \\ \sum_r R_{arj}(z) \end{pmatrix} \quad (3-1)$$

$$\frac{\partial y_j(z)}{\partial t} \begin{pmatrix} \varphi_{o, N_s}(z) \\ \varphi_{o, N_s-1} \\ \vdots \\ \varphi_{o, \zeta+1}(z) \\ \varphi_{o, \zeta}(z) \\ \varphi_{o, \zeta-1}(z) \\ \vdots \\ \varphi_{o, 2}(z) \\ \varphi_{o, 1}(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{y, N_s} & -u_{y, N_s} & K_{odj, N_s} \cdot a_{N_s} & \varphi_{o, N_s} \\ E_{y, N_s-1} & -u_{y, N_s-1} & K_{odj, N_s-1} \cdot a_{N_s-1} & \varphi_{o, N_s-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ E_{y, \zeta+1} & -u_{y, \zeta+1} & K_{odj, \zeta+1} \cdot a_{\zeta+1} & \varphi_{o, \zeta+1} \\ E_{y, \zeta} & -u_{y, \zeta} & K_{odj, \zeta} \cdot a_{\zeta} & \varphi_{o, \zeta} \\ E_{y, \zeta-1} & -u_{y, \zeta-1} & K_{odj, \zeta-1} \cdot a_{\zeta-1} & \varphi_{o, \zeta-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ E_{y, 2} & -u_{y, 2} & K_{odj, 2} \cdot a_2 & \varphi_{o, 2} \\ E_{y, 1} & -u_{y, 1} & K_{odj, 1} \cdot a_1 & \varphi_{o, 1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 y_j(z)}{\partial z^2} \\ \frac{\partial y_j(z)}{\partial z} \\ x_j(z) - x_j^*(z) \\ \sum_r R_{orj}(z) \end{pmatrix} \quad (3-2)$$

$$y_j(z) = m \left(\sum_{\nu} A_{\nu} \cdot x_j^{\nu}(z), \text{ or } \sum_{\nu} B_{\nu} \cdot y_j^{\nu}(z) \right) \cdot x_j^*(z) \quad (3-3)$$

ただし, A_{ν} , B_{ν} , ν : 定数

j : 抽質成分であって, 具体的には, H^+ , $U(W)$
 $U(W)$, $Pu(W)$, $Pu(III)$, NH_3OH^+ , HNO_2 ,
 $N_2H_5^+$ の 8 成分を指す。

(3-1), (3-2) 式の塔頂, 塔底における初期および境界条件は, (2-39) ~ (2-43) 式を基にし, 次のように設定する。

〔塔 頂〕, ($z = N \cdot h$, h : 段間隔)

$$t > 0, z = N \cdot h, \quad E_{x, N_5} \cdot \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z} \right)_{z=Nh-0} + u_{x, N_5} \cdot \{(x_j(z))_{z=Nh-0} - x_{j, in}\} = 0 \quad (3-4)$$

$$t > 0, z = N \cdot h, \quad \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z} \right)_{z=Nh-0} = 0 \quad (3-5)$$

$$t = 0, z = N \cdot h, \quad (x_j(z))_{z=Nh-0} = (y_j(z))_{z=Nh-0} = 0 \quad (3-6)$$

〔塔 底〕, ($z = 0$)

$$t > 0, z = 0, \quad E_{y, 1} \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z} \right)_{z=+0} - u_{y, 1} \{(y_j(z))_{z=+0} - y_{j, in}\} = 0 \quad (3-7)$$

$$t > 0, z = 0, \quad \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z} \right)_{z=+0} = 0 \quad (3-8)$$

$$t = 0, z = 0, \quad (x_j(z))_{z=+0} = (y_j(z))_{z=+0} = 0 \quad (3-9)$$

また, カラム中段の供給段における初期および境界条件は, 供給段と隣接する段との間に濃度勾配が殆んどないものと考え, 次のように設定する。

〔供給段〕

$t > 0, z = (\zeta)_{\max} \cdot h$ ($(\zeta)_{\max}$; section ζ の最上段の stage)

$$\left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z} \right)_{z=(\zeta)_{\max} \cdot h-0} = \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z} \right)_{z=(\zeta)_{\max} \cdot h+0} = 0 \quad (3-10)$$

$$\left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z} \right)_{z=(\zeta)_{\max} \cdot h-0} = \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z} \right)_{z=(\zeta)_{\max} \cdot h+0} = 0 \quad (3-11)$$

$t > 0, z = (\zeta)_1 \cdot h$ ($(\zeta)_1$; section ζ の 1 番目の stage)

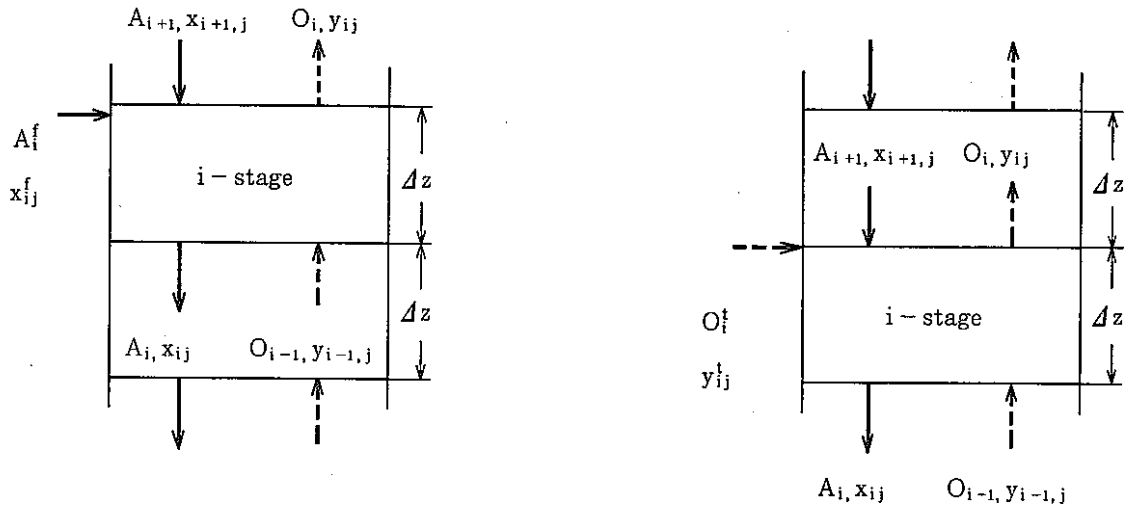
$$\left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z} \right)_{z=(\zeta)_1 \cdot h-0} = \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z} \right)_{z=(\zeta)_1 \cdot h+0} = 0 \quad (3-12)$$

$$\left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z} \right)_{z=(\zeta)_1 \cdot h-0} = \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z} \right)_{z=(\zeta)_1 \cdot h+0} = 0 \quad (3-13)$$

$$t = 0, z = (\zeta)_{\max} \cdot h, (x_j(z))_{z=(\zeta)_{\max} \cdot h} = (y_j(z))_{z=(\zeta)_{\max} \cdot h} = 0 \quad (3-14)$$

$$t = 0, z = (\zeta)_1 \cdot h, (x_j(z))_{z=(\zeta)_1 \cdot h} = (y_j(z))_{z=(\zeta)_1 \cdot h} = 0 \quad (3-15)$$

供給段における物質出入の状況は Fig. 3.2 で示される。



$i+1 \equiv (\zeta+1)_{\min} - \text{stage}$
($i+1 \in \text{section } (\zeta+1)$)

$i \equiv (\zeta)_{\max} - \text{stage}$
($i \in \text{section } (\zeta)$)

$i-1 \equiv (\zeta)_{\max-1} - \text{stage}$
($i-1 \in \text{section } (\zeta)$)

(1) Aqueous feed stage

$i+1 \equiv (\zeta)_{\min+1} - \text{stage}$
($i+1 \in \text{section } \zeta$)

$i \equiv (\zeta)_{\min} - \text{stage}$
($i \in \text{section } \zeta$)

$i-1 \equiv (\zeta)_{\min-1} - \text{stage}$
($i-1 \in \text{section } (\zeta-1)$)

(2) Organic feed stage

Fig. 3.2 Model of feed stage.

Fig. 3.2 を基に、供給段における物質収支式は、次のように表わすことができる。

[供給段物質収支]

$$A_i^f + A_{i+1} = A_i \quad (3-16)$$

$$O_i^f + O_{i-1} = O_i \quad (3-17)$$

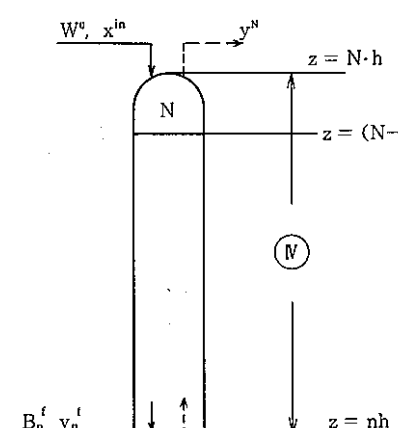
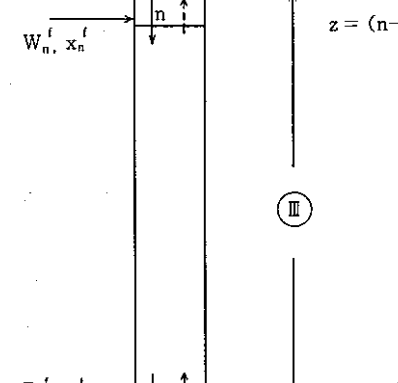
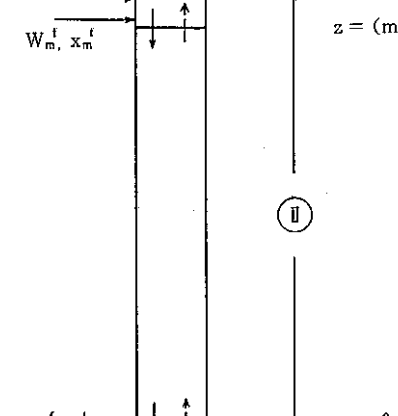
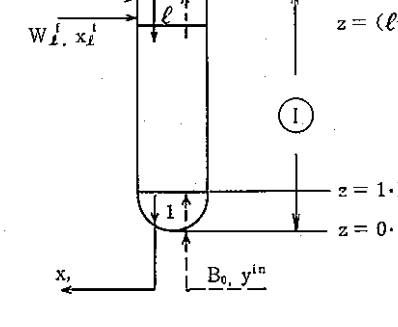
$$A_i^f \cdot x_{ij}^f + A_{i+1} \cdot x_{i+1,j} = A_i \cdot x_{ij} \quad (3-18)$$

$$O_i^f \cdot y_{ij}^f + O_{i-1} \cdot y_{i-1,j} = O_i \cdot y_{ij} \quad (3-19)$$

(3-1), (3-2) 式の右辺第 1 行列の定数および供給液組成の全てが与えられると、以上に述べた (3-1) ~ (3-19) 式を用いて、PULCO 抽出基本モデル式 (3-1), (3-2) を解くことができ、j 成分のカラム内濃度プロファイルを求めることができる。

(3-1) ~ (3-19) 式は、PULCO 計算モデルの一般式であるが、Section ζ が $\zeta = 3$ のケースにつき Table 3-1 に示した。

Table 3-1. Basic equations in PULCO code (Example of three-feed stage).

Section	Model	z
IV	 <p> W^0, x^{in} y^N $z = N \cdot h$ $z = (N-1)h$ $B^0 + B_L^f + B_m^f + B_n^f$ ϕ^N a^N E^N u^N $z = nh$ </p>	<p>h: plate spacing</p> <p>$nh \leq z \leq Nh$</p>
III	 <p> B_n^f, y_n^f W_n^f, x_n^f $z = nh$ $z = (n-1)h$ $W^0 + W_n^f$ $B^0 + B_L^f + B_n^f$ ϕ^0 a^0 E^0 u^0 $z = m \cdot h$ </p>	<p>$mh \leq z \leq nh$</p>
II	 <p> B_m^f, y_m^f W_m^f, x_m^f $z = m \cdot h$ $z = (m-1)h$ $W^0 + W_n^f + W_m^f$ $B^0 + B_L^f$ ϕ^0 a^0 E^0 u^0 $z = \ell \cdot h$ </p>	<p>$\ell \cdot h \leq z \leq mh$</p>
I	 <p> B_l^f, y_l^f W_l^f, x_l^f $z = \ell \cdot h$ $z = (l-1)h$ $W^0 + W_n^f + W_m^f + W_l^f$ B^0 ϕ^l a^l E^l u^l $z = 1 \cdot h$ $z = 0 \cdot h$ x_0, y_0^{in} </p>	<p>$0 \leq z \leq \ell \cdot h$</p>

Equations of material balance

$$(MB-1) \quad \varphi_a^{iv} \cdot \frac{\partial x_j(z)}{\partial t} = E_x^{iv} \cdot \frac{\partial^2 x_j(z)}{\partial z^2} + u_x^{iv} \cdot \frac{\partial x_j(z)}{\partial z} - K_{ox,j} \cdot a^{iv} \cdot \{x_j(z) - x_j^*(z)\} + \sum \text{raj} \cdot \varphi_a^{iv}$$

$$\varphi_o^{iv} \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial t} = E_y^{iv} \cdot \frac{\partial^2 y_j(z)}{\partial z^2} - u_y^{iv} \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial z} + K_{ox,j} \cdot a^{iv} \cdot \{x_j(z) - x_j^*(z)\} + \sum \text{roj} \cdot \varphi_o^{iv}$$

$$y_j(z) = m \cdot x_j(z)$$

(B·c) $t > 0, z = N, h, E_x^{iv} \cdot \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=nh-0} + u_x \cdot \{(x_j(z))_{z=nh-0} - x_j^{in}\} = 0, \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=nh-0} = 0$

$t > 0, z = n, h, \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=nh-0} = \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=nh+0} = 0, \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=nh-0} = \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=nh+0} = 0$

$t = 0, x_j(z) = 0, y_j(z) = 0$

(MB-2) $x : W_n^f \cdot x_{jn}^f + W^o \cdot x_{j(nh+0)} = (W^o + W_n^f) \cdot x_{j(nh-0)}$

$y : B_n^f \cdot y_{jn}^f - (B^o + B_f^f + B_m^f + B_n^f) \cdot y_{j(nh+0)} = (B^o + B_f^f + B_m^f) \cdot y_{j(nh-0)}$

$$(MB-1) \quad \varphi_a^a \cdot \frac{\partial x_j(z)}{\partial t} = E_x^a \cdot \frac{\partial^2 x_j(z)}{\partial z^2} + u_x^a \cdot \frac{\partial x_j(z)}{\partial z} - K_{ox,j} \cdot a^a \cdot \{x_j(z) - x_j^*(z)\} + \sum \text{raj} \cdot \varphi_a^a$$

$$\varphi_o^a \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial t} = E_y^a \cdot \frac{\partial^2 y_j(z)}{\partial z^2} - u_y^a \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial z} + K_{ox,j} \cdot a^a \cdot \{x_j(z) - x_j^*(z)\} + \sum \text{roj} \cdot \varphi_o^a$$

$$y_j(z) = m \cdot x_j^*(z)$$

(B, C) $t > 0, z = nh, \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=nh-0} = \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=nh+0} = 0, \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=nh-0} = \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=nh+0} = 0$

$t > 0, z = mh, \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=mh-0} = \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=mh+0} = 0, \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=mh-0} = \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=mh+0} = 0$

$t = 0, x_j(z) = 0, y_j(z) = 0$

(MB-2) $x : W_n^f \cdot x_{jn}^f + (W^o + W_n^f) \cdot x_{j(mh+0)} = (W^o + W_n^f + W_m^f) \cdot x_{j(mh-0)}$

$y : B_m^f \cdot y_{jm}^f + (B^o + B_f^f) \cdot y_{j(mh+0)} = (B^o + B_f^f + B_m^f) \cdot y_{j(mh-0)}$

$$(MB-1) \quad \varphi_a^a \cdot \frac{\partial x_j(z)}{\partial t} = E_x^a \cdot \frac{\partial^2 x_j(z)}{\partial z^2} + u_x^a \cdot \frac{\partial x_j(z)}{\partial z} - K_{ox,j} \cdot a^a \cdot \{x_j(z) - x_j^*(z)\} + \sum \text{raj} \cdot \varphi_a^a$$

$$\varphi_o^a \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial t} = E_y^a \cdot \frac{\partial^2 y_j(z)}{\partial z^2} - u_y^a \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial z} + K_{ox,j} \cdot a^a \cdot \{x_j(z) - x_j^*(z)\} + \sum \text{roj} \cdot \varphi_o^a$$

$$y_j(z) = m \cdot x_j^*(z)$$

(B, C) $t > 0, z = mh, \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=mh-0} = \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=mh+0} = 0, \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=mh-0} = \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=mh+0} = 0$

$t > 0, z = \ell h, \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=\ell h-0} = \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=\ell h+0} = 0, \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=\ell h-0} = \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=\ell h+0} = 0$

$t = 0, x_j(z) = 0, y_j(z) = 0$

(MB-2) $x : W_f^f \cdot x_{j\ell}^f + (W^o + W_n^f + W_m^f) \cdot x_{j(\ell h+0)} = (W^o + W_n^f + W_m^f + W_f^f) \cdot x_{j(\ell h-0)}$

$y : B_f^f \cdot y_{j\ell}^f + B^o \cdot y_{j(\ell h+0)} = (B^o + B_f^f) \cdot y_{j(\ell h-0)}$

$$(MB-1) \quad \varphi_a^f \cdot \frac{\partial x_j(z)}{\partial t} = E_x^f \cdot \frac{\partial^2 x_j(z)}{\partial z^2} + u_x^f \cdot \frac{\partial x_j(z)}{\partial z} - K_{ox,j} \cdot a^f \cdot \{x_j(z) - x_j^*(z)\} + \sum \text{raj} \cdot \varphi_a^f$$

$$\varphi_o^f \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial t} = E_y^f \cdot \frac{\partial^2 y_j(z)}{\partial z^2} - u_y^f \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial z} + K_{ox,j} \cdot a^f \cdot \{x_j(z) - x_j^*(z)\} + \sum \text{roj} \cdot \varphi_o^f$$

$$y_j(z) = m \cdot x_j^*(z)$$

(B·C) $t > 0, z = \ell h, \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=\ell h-0} = \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=\ell h+0} = 0, \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=\ell h-0} = \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=\ell h+0} = 0$

$t > 0, z = 0, \left(\frac{\partial x_j(z)}{\partial z}\right)_{z=0} = 0, E_y^f \cdot \left(\frac{\partial y_j(z)}{\partial z}\right)_{z=0} - u_y^f \cdot \{(y_j(z))_{z=0} - y_j^{in}\} = 0$

(MB-2) $W^o \cdot x_j^{in} + B_o \cdot y_j^{in} = (W^o + W_n^f + W_m^f + W_f^f) \cdot x_{j(0)} + (B^o + B_f^f + B_m^f + B_n^f) \cdot y_{j(0)}$

3.2 抽出計算基本因子

PULCOの抽出計算基本モデル式である(3-1), (3-2)式を解くに必要な基本的量として、次の5つを挙げることができる。

- (1) 各溶質成分の物質移動速度
- (2) 分散相の接触界面積
- (3) 分散相ホールドアップ
- (4) 軸方向混合拡散係数
- (5) 酸化還元系化学反応速度

これら各量が求めれば、(3-1), (3-2)式の右辺第1行列が明らかとなり、同式を解いてカラム各段の濃度プロファイルを求めることができる。上の各量を構成する基本的因子をTable 3-2に示した。

抽出計算の基本的量のうちで、最も重要な液滴生成各過程における物質移動速度は、文献値がないので、各成分(H^+ , $U(V)$, $U(IV)$, $Pu(IV)$, $Pu(III)$)の5成分)の総括物質移動係数として、抽出、逆抽出操作の両ケースにつき実測により求められねばならない。

Purexプロセスにおける物質移動の方向は、抽出操作の場合、水相から油相の方向に向き、また、逆抽出操作の場合、油相から水相の方向に向いている。油相-水相のいずれの相を分散相として選ぶかは、目皿板材質の選定とも関連し重要である。目皿板材質の立場からすれば、SUS材は、水相に対し“ぬれ”性が良いので、油相を分散相とするのが好ましい。テフロンは油相に対し“ぬれ”性が良く、水相を分散相とする操作に適している。しかしながら、テフロン等の如き樹脂類は、カラム内で放射線損傷を受け、長期使用に耐えない。抽出効率の立場からすれば、油-水相に対する分散相の選択は、必ずしも目皿板材質の適否と一致しない。水相を分散相とした場合と油相を分散相とした場合につき、抽出効率を比較すると、物質移動のdriving forceである単位容積当りの界面積は、水相分散相の方が大きく、抽出効率は水相分散相の方が明らかに高い。また、水相を分散相とした場合には、カラム内の油-水相分離界面を塔底に形成させることができ、この分離界面に集合し易いsilica、未溶解燃料残渣等の不純物、ならびに放射線損傷を受けた溶媒と核分裂物質との錯化合物等を流出し易くすることができる⁴⁸⁾。水相を分散相とした場合の後者の利点は、特に、燃焼度の高い使用済燃料に対し著しい効果が期待できる。したがって抽出操作においては、水相を分散相とする方法が好ましい。この場合の目皿板は、テフロンかまたはSUS製ノズル型を使用するのが好ましい⁴⁹⁾。逆抽出操作においては、抽出操作とは逆に油相を分散相とする方法が好ましい。この場合の目皿板はSUS材がよい。PULCOにおいては、抽出効率上の利点を生かし、抽出操作の場合の分散相を水相とし、逆抽出操作の場合の分散相を油相とした。ベルギーにおけるEurochemicのバルスカラムもまた、分散相の選択に対し、本法と同様の方法を採用している⁴⁹⁾。結局、PULCOにおけるカラム内の物質移動の方向は、抽出、逆抽出のいずれの操作においても液滴(分散相)から連続相の方向にあるとすることができる。

Table.3-2 Basic term and its parameter for pulsed column simulation.

No.	Basic term	Parameter	Operating condition	Literature value	Estimated value	Experimental value
1.	Mass transfer	<ul style="list-style-type: none"> · over-all coefficient of mass transfer in drop formation process · drop diameter · rising or falling velocity in drop formation process · superficial velocity · density · viscosity · interfacial tension · molecular diffusion coefficient · distribution coefficient · hold-up fraction 	○	○ ○ ○ ○ ○	○	○ ○ ○ ○
2.	Interfacial area	<ul style="list-style-type: none"> · drop diameter · hold-up fraction · superficial velocity · pulse amplitude · pulse frequency · free area of plate · plate spacing · interfacial tension · viscosity · density 	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○		○ ○
3.	Longitudinal diffusivity	<ul style="list-style-type: none"> · longitudinal dispersion coefficient · hold-up fraction · superficial velocity · pulse amplitude · pulse frequency · free area of plate · hole diameter of plate · plate spacing · column diameter 	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○			○ ○
4.	Hold-up fraction	<ul style="list-style-type: none"> · hold-up volume · column diameter · superficial velocity · pulse amplitude · pulse frequency 	○ ○ ○ ○			○
5.	Chemical reaction	<ul style="list-style-type: none"> · chemical reaction rate 		○		

Table 3-2 に掲げた分散相接触界面積については、カラム内で発生する液滴の形状が真球に近い球状である領域において、界面積は近似的に液滴径と分散相ホールドアップを以って表わすことができる。したがって、各種の抽出条件における液滴径ならびにホールドアップを実測し、これを基に界面積が算出できる。

Table 3-2 の分配係数については、Revised MIXSET⁷⁾ に記載されている Hanford 分配式が使用できる。また、酸化還元系化学反応速度は、ウラン-プルトニウム電解還元速度⁵⁰⁾を除けば、Revised MIXSET⁷⁾ に記載される速度式が使用できる。軸方向拡散係数については、Table 3-2 に示す如く、実測を要する。

以上に述べたところを総括すると、PULCO の抽出計算基本モデル式を解く上で、実測されるべきパラメータは下記の通りであることが分った。

- 液滴生成各過程における各成分の総括物質移動係数
- 液滴径
- 液滴上昇または下降速度
- 分散相ホールドアップ
- 軸方向混合拡散係数 (乱流拡散係数)

その他に、基本的量ではないが、パルスカラム特性値として、パルスカラムにおける溢注点 (Flooding point) の実測も必要である。これらパラメータの実測値および実験式につき、以下の章で詳述する。

4. 物質移動係数

従来の総括物質移動係数 (K) は、小規模パルスカラム試験の結果から得られる容量係数 ($K_{ox} \cdot a$ または $K_{oy} \cdot a$) または HTU (Height of a transfer unit, 移動単位高さ, $(HTU)_{ox} = u_x / K_{ox} \cdot a$) を基に算出されている⁵¹⁾。これまでに提出されている HTU 関係式の一部を Table 4-1 に示した。

容量係数または HTU は、総括物質移動係数 (K_{ox} , または K_{oy}) がカラム内の到るところで一定であると仮定し、特定の系に対し、カラム内で起こる液滴の現象、流体混合の程度とは無関係に総括値として実験的に求められるもので、他の系または他の成分への適応性は期待できない。Purex プロセスのように多成分からなる系に対しては、各成分毎に容量係数または HTU を求めねばならぬ複雑さがあり、特に酸化還元反応を伴う系に対しては複雑である。また、小規模試験で得られた HTU を、正しくスケールアップするには精度上の問題がある⁵¹⁾。

カラム内の物質移動は、基本的には液滴界面を通して起こる。カラム内の液滴挙動を把握し、物質移動速度を正しく評価するには、液滴の各接触過程に対応した物質移動速度を測定し、これより総括物質移動係数を求める必要がある。カラム内における総括物質移動係数は、次のように求めることができる。

今、パルスカラム各段における j 成分の物質移動が、液滴ジェット過程、または液滴生成 (滴化) 過程、液滴上昇過程 (または下降過程)、および液滴合一過程の各過程を経て進行するとき、カラム i 段における総括物質移動速度 (R_{ij}) は、Skelland⁵²⁾ と同様に考え、次式で表わすことができる。

$$R_{ij} \equiv (K_{od})_{ij} \cdot a_i \cdot (\Delta C_{ij})_{av} = (K_{od, jet})_{ij} \cdot a_{i, jet} (\Delta C_{ij, jet})_{av} + \\ + (K_{od, f})_{ij} \cdot a_{if} \cdot (\Delta C_{ij, f})_{av} + (K_{od, r})_{ij} \cdot a_{ir} \cdot (C_{ij, r})_{av} + \quad (4-1) \\ + (K_{od, c})_{ij} \cdot a_{ic} \cdot (\Delta C_{ij, c})_{av}$$

ただし、 $(K_{od})_{ij}$: i 段における j 成分の分散相基準総括物質移動係数

$(K_{od, jet})_{ij}$: i 段の液滴ジェット過程における j 成分の分散相基準総括物質移動係数

$(K_{odf})_{ij}$: i 段の液滴生成過程における j 成分の分散相基準総括物質移動係数

$(K_{odr})_{ij}$: i 段の液滴上昇過程における j 成分の分散相基準総括物質移動係数

$(K_{odc})_{ij}$: i 段の液滴合一過程における j 成分の分散相基準総括物質移動係数

a_i : i 段における液滴の平均表面積

$a_{i,jet}, a_{if}, a_{ir}, a_{ic}$: i 段の液滴各過程における液滴単位容積
当りの表面積

$(\Delta C_{ij})_{av}$: i 段における j 成分の平均濃度推進力

$(\Delta C_{ij,jet})_{av}, (\Delta C_{ij,f})_{av}, (\Delta C_{ij,r})_{av}, (\Delta C_{ij,c})_{av}$

: i 段の液滴各過程における j 成分の濃度推進力

パルスカラム内の各段において、 j 成分の濃度変化は十分に小さいと考えられる。また、同じ段における液滴の各接触過程における濃度変化は、更に小さいと考えられる。したがって、液滴各過程の濃度推進力に関し、近似的に次式が成立する。

$$(\Delta C_{ij})_{av} \doteq (\Delta C_{ij,jet})_{av} \doteq (\Delta C_{ij,f})_{av} \doteq (\Delta C_{ij,r})_{av} \doteq (\Delta C_{ij,c})_{av} \quad (4-2)$$

また、パルスカラムの各段において、液滴各過程の滴径に大きな変化はないと考えられ、近似的に次式が成立する。

$$a_i \doteq a_{i,jet} \doteq a_{if} \doteq a_{ir} \doteq a_{ic} \quad (4-3)$$

(4-1), (4-2), (4-3)式から、次式が得られる。

$$(K_{od})_{ij} \doteq (K_{od,jet})_{ij} + (K_{od,f})_{ij} + (K_{od,r})_{ij} + (K_{od,c})_{ij} \quad (4-4)$$

したがって、カラム k 段の液滴各接触過程における総括物質移動係数が明らかとなれば、(4-4)式を用いて、カラム k 段における j 成分の総括物質移動係数 $((K_{od})_{ij})$ を求めることができる。

本章においては、(4-4)式の右辺各項に相当する総括物質移動係数を各成分につき実測し、これを実験式としてまとめた。そして、ここに得た総括物質移動係数を各境膜物質移動係数に分離し、U(VI)成分について得た総括物質移動係数の他成分(U(IV), Pu(IV), Pu(III)等)への適応性につき検討し、Purexプロセスにおける各成分の総括物質移動速度が予知できる方法を提示した。

Table 4-1 Overall height of a transfer unit.

$$(HTU_{ox} = u_x / K_{ox} \cdot a)$$

No.	correlations	operating condition	literature
1	$\frac{HTU_{ox}}{S} = 504 \left(\frac{f A d \rho_y}{\mu_y} \right)^{-0.40} \left(\frac{V_x}{f A} \right)^{0.43} \left(\frac{V_x}{V_y} \right)^{0.56} \left(\frac{d}{s} \right)^{0.62}$	<ul style="list-style-type: none"> ◦ MIK-Acetic acid-H₂O Systems ◦ 1.1.2-Trichloroethane-Acetone-H₂O ◦ frequency, f = 30~90 l/min ◦ Amplitude, A = 1.28~2.54 cm ◦ Velocity, V_x = 0.23~0.58 cm/s V_y = 0.23~0.60 " Hole dia, d = 0.16~0.32 cm Plate spacing, S = 4~5.7 cm μ_y = 0.0052~0.0096 g/cm.s, ρ_y = 0.79~1.49 g/cc Δρ = 0.2~0.44 g/cc, r = 1170~3370 × 10⁻⁵ g/hr 	L. D. Smoot, A. L. Babb I & EC, Fundamentals <u>1</u> No. 2, 93 ('62)
2	$\frac{HTU_{ox}}{(\mu_c^2 / g \rho_c^2)^{1/3}} = c_1 \left(\frac{\mu_c \cdot g}{u_o^3 (1-\epsilon)^3 \rho_c} \right)^{2/3} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{2(C_2-1)/3} \left(\frac{u_c^3 \rho_c}{g \mu_c \epsilon^3} \right) \left(\frac{u_d}{u_c} \right)^{1/2}$	H ₂ O-Acetone-Toluol system column dia, 7.6 cm A = 0.6~22 cm f = 90~420 l/min	Thorton J. D Trans, Instn, Chem, Engn, <u>35</u> , 316 ('57)
3	$\frac{HTU_{ox}}{h_B} = 0.32 \left(\frac{A f^2 \cdot d}{u_c} \right)^{-0.4} \left(\frac{u_d \cdot \rho_d \cdot h_B}{\rho_d \cdot \mu_d} \right)^{-0.11} \left(\frac{u_d}{u_c} \right)^{0.28} \left(\frac{d}{h_B} \right) \cdot \left(\frac{\sigma \rho_d \cdot d}{\mu_d^2} \right)^{0.465} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_d} \right)^{-1.39} \left(\frac{\mu_d}{\rho_d \cdot D_d} \right)^{0.56}$	<ul style="list-style-type: none"> ◦ MIK-Acetic Acid-H₂O system ◦ Trichloroethane-Aceton-H₂O system ◦ column dia, D = 5 cm ◦ plate spacing, h_B = 4~6 cm ◦ hole diameter, d = 0.16~0.32 cm 	L. Smoot KFK-2560-P 107 (1978)
4	$\frac{HTU_{ox}}{h_B} = 0.2 \left(\frac{f A \cdot d \cdot \rho_d}{\epsilon_s \cdot \mu_d} \right)^{-0.434} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^{1.04} \left(\frac{u_d}{u_c} \right)^{-0.636} \cdot \left(\frac{\sigma}{\mu_c \cdot u_c} \right)^{0.097} \cdot \left(\frac{D}{h_B} \right)^{0.317} \left(\frac{\mu_c}{\mu_d} \right)^{4.57}$	A = 0.55~30 cm f = 120~510 l/min column dia, D = 5~30 cm hole dia, d = 0.16~0.32 cm ε _s = 0.08~0.62 cm σ = 8~16 dyn/cm ²	L. Smoot, Marr. B Ind, Eng, Chem <u>51</u> No. 9, 1005 ('59)

4.1 パルスカラムにおける液滴挙動と物質移動

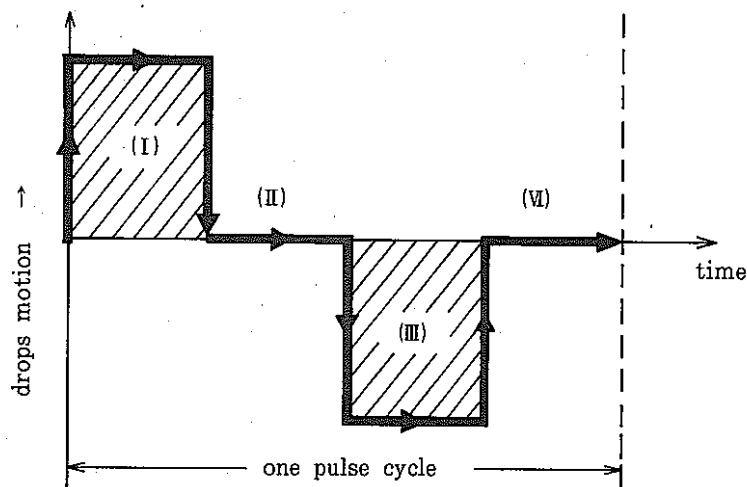
単一液滴実験における液滴発生状態については、いくつかの報文^{53), 54)}があるが、パルスカラム内で発生する液滴の挙動について詳しく報告された文献は見当たらない。

パルスカラム内の液滴各接触過程における総括物質移動係数を、単一液滴実験で測定するに先立ち、パルスカラム内の液滴挙動を高速カメラにより観察し、単一液滴実験で測定すべき液滴接触過程につきしらべた。

小型パルスカラム(メタアクリル製、カラム径 50 ϕ 、カラム高さ 1 m、目皿板 (standard cartridge)²³⁾ : 段間隔 50 m/m、開口率 23 %、ホール径 3 ϕ) に、カラム内の液滴形状を正しく観測するために断面が正方形の水ジャケット⁵⁵⁾を取付け、矩形パルス波を与える往復駆動式ポンプをパルセータとして使用し、カラム内の液滴挙動を、16 mm 高速カメラ(キャノン製、コマスピード : 64 コマ/set)により観察した結果、液滴の運動は次のようなサイクルを経ていることが分った。

液滴の運動 : 上昇 \longrightarrow 停止 \longrightarrow 下降 \longrightarrow 停止

この状況を概念図として図示し、Fig. 4-1 に示した。



- (I) : Up stroke (rising period)
- (II) : Quiescent
- (III) : Down stroke (falling period)
- (IV) : Quiescent

Fig. 4-1 Drops motion in the course of a pulse cycle.

Fig. 4-1 の状況を、抽出および逆抽出操作につき、さらに詳しく観察した結果は次の通りである。

(逆抽出操作)

"standard cartridge"²³⁾ を目皿板とした場合の代表的パルス条件として、パルス振幅 30 mm

/ cycle, パルス振動数 40 cycle/min を選び, 30% TBP-n-Dodecane を分散相, 1 N-HNO₃ 水溶液を連続相とする逆抽出操作条件につき, パルセーターを駆動したとき, Fig. 4-1 の (II), (III) および (IV) の過程で, 液滴は目皿板下に集合し, 薄い厚みの液滴累積層を形成した。この液滴群は, 合一して均一相を形成し, 次のパルス周期の上向きパルス (Fig. 4-1 の (I) 過程) の瞬間, 均一相は目皿板穴をジェット状に噴出した。噴出後は, 直ちに単一の液滴となって連続相である水相中を上昇し, 下向きパルス (Fig. 4-1 の (III) 過程) が作用したとき僅かに下降した後, 再び上昇を続けた。目皿板下の液滴群がジェット過程を経て単一液滴となる状況を Fig. 4-2 に示した。

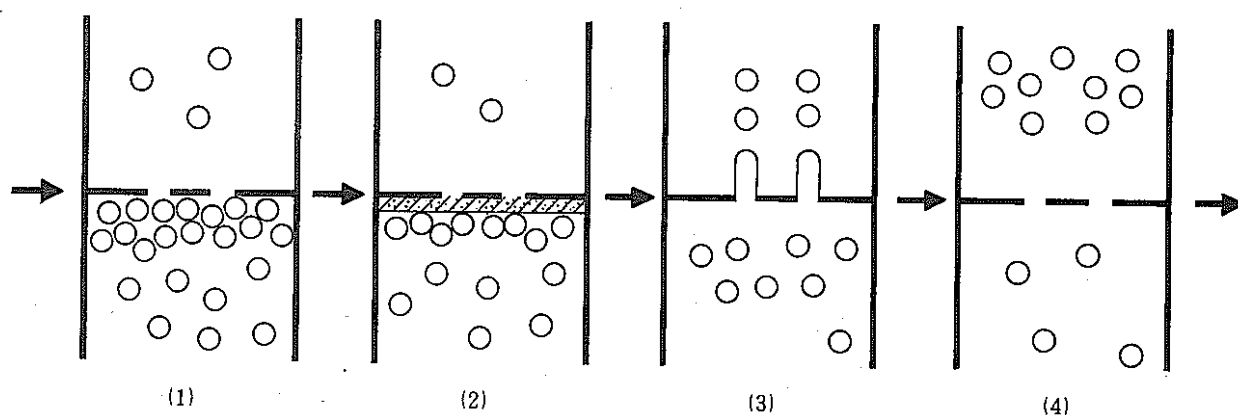


Fig. 4-2 Drop formation in pulsed column.

Fig. 4-2 の(2)過程は, 液滴合一過程に相当し, Fig. 4-2 の(3)過程は液滴ジェット過程に相当する。(3)のジェット過程は, 上向きパルスが作用する期間のみ起こっている。(3)のジェット過程から(4)の液滴上昇過程に至る間の過程において, 液滴が発生する過程が存在する筈である。単一液滴実験で, この過程と同じ状況を高速カメラにより観察した結果, いわゆる層流滴化⁵⁴⁾ (ノズルから低流速で液滴が発生する場合の液滴発生過程) とは全く異なり, ジェット部の先端から殆んど瞬間的に液滴が発生していることが観察された。この部分の液滴発生状況は, 高速カメラによる把握が困難であった。液滴発生部とジェット部の区別が難しいことから判断して, ジェット部先端の微細構造は, Fig. 4-3 に示す Christiansen のモデル⁵⁶⁾ に近いと推察される。

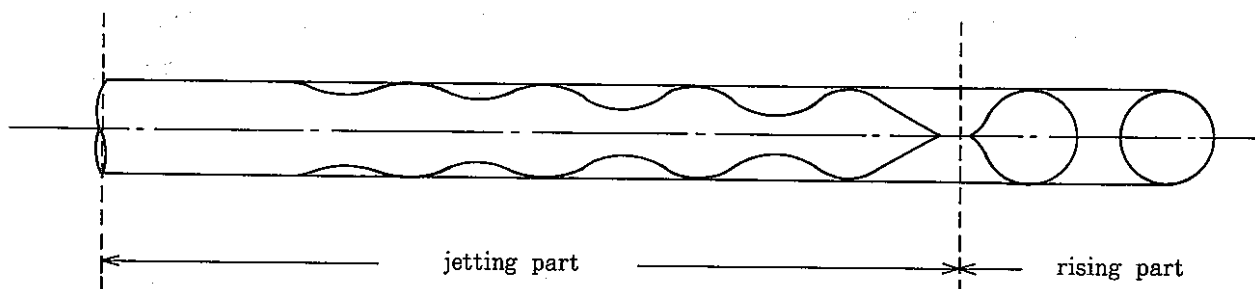


Fig. 4-3 Jet breakup and drop formation.

本報においては、Fig. 4-3のジェット部をジェット過程とし、液滴上昇過程と区別した。Fig. 4-1, Fig. 4-2, Fig. 4-3から、パルスカラムの逆抽出操作における液滴接触過程は、液滴合一過程、液滴ジェット過程、および液滴上昇過程（または下降過程）からなると考えることができる。

なお、液滴合一過程における物質移動は、Skelland⁵⁷⁾およびLindland⁵⁸⁾によると、液滴合一の場が狭い容積の中で起こる時には、合一過程の物質移動が無視できる。パルスカラム目皿板下の液滴累積層内の液滴合一においては、合一する液滴の近傍に連続相が殆んどなく、抽出速度の濃度推進力が非常に小さい。また、液滴合一に要する時間は、撮影スピード、64コマ/secの高速カメラで判別できない程度の短い時間で起こっている。したがって、この間の物質移動量は、殆んど無視できるものと考えられる。

(抽出操作)

30% TBP-n-Dodecaneを連続相、1N-HNO₃水溶液を分散相とし、逆抽出条件と同じカラム、目皿板を用い、同じパルス条件につきパルサーを駆動した結果、抽出操作におけるパルスカラム内の液滴の挙動は、逆抽出操作の場合と較べてかなり相異していることが観察された。

抽出操作においては、液滴粒径は逆抽出操作の液滴粒径と較べてかなり小さく、粒径は平均化している。逆抽出操作の場合、目皿板下に累積した液滴群（油相）は比較的容易に合一したが、抽出操作の場合、目皿板上における液滴（水相）の合一は殆んど起こっていない。これは、分散相である水相の表面張力（42.1 dynes/cm）⁵⁹⁾が30% TBP-n-Dodecane（27.3 dynes/cm）⁵⁹⁾と較べてかなり大きいので、液滴が安定に存在するためと考えられる。

目皿板上の液滴は、合一することなしに下向きパルス（Fig. 4-1の（Ⅲ）過程）が作用する期間、Fig. 4-1の（Ⅱ）過程と同じ液滴粒径のまま、目皿板を素通りし、上向きパルスが作用する期間に僅か上昇した後、再び下降し続けることが観察された。

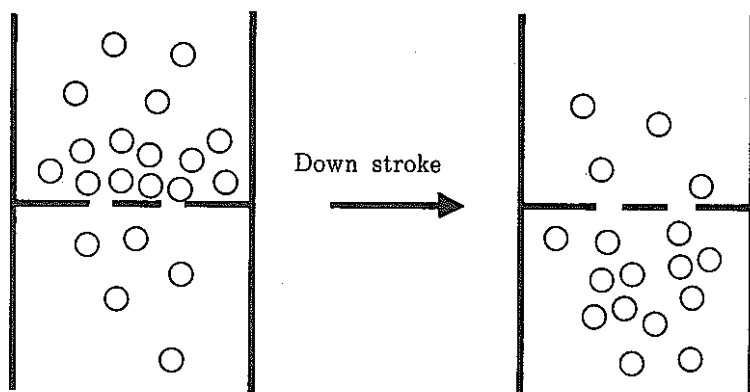


Fig. 4-4 Falling drops in pulsed column.

目皿板上の液滴が、目皿板を素通りする状況を Fig. 4-4 に示した。パルスカラムの抽出操作における液滴接触過程は、液滴の下降（または上昇）過程のみを考えればよいことが分った。

以上に述べた、逆抽出操作および抽出操作におけるパルスカラム内の液滴挙動の観察から、単一液滴実験により総括物質移動係数を測定すべき液滴接触過程は、

(1) 逆抽出操作 : 液滴ジェット過程, 液滴上昇過程

(2) 抽出操作 : 液滴下降過程

の三つの過程であることが明らかとなった。

4.2 物質移動係数の実測

Purex プロセスにおける各成分の物質移動速度を実測した報文は、いくつかある^{60~64)}。しかし、液滴の各接過程ごとに各成分の総括物質移動係数を実測した報文は、殆んど見当たらない。中塩等⁶⁵⁾は、U(V) の Tricresyl phosphate-CCl₄ 溶媒への抽出速度を単一液滴実験で測定し、液滴生成過程、および液滴上昇過程における U(V) 抽出速度定数を求めているが、水相の U(V) 濃度 (1 g/l 以下) が低すぎ実用的でない。また、U(V) 拡散係数の算出に疑問点がある。

最近、Nitsh⁶⁴⁾ は "Purex-kinetik" と題し、U(V) の TBP 溶媒への抽出において、流速に依存する物質移動過程が重要であることを述べ、境膜物質移動係数の重要性を指摘している。しかしながら、Purex プロセスにおける各成分の境膜物質移動係数は、これまでに未だ得られていない。

本節においては、単一液滴実験により各成分の総括物質移動係数を、液滴の各接触過程ごとに実測し、これを油相および水相側境膜物質移動係数からなる式に整理し、各成分の境膜物質移動係数が、液滴近傍の境界層理論より予想される一般式と同じ関係式で表わされることを明らかにした。そして、Purex プロセスにおける任意成分の総括物質移動係数が、かなりの精度で推算できる方法を提示した。

4.2.1 実測方法

(液滴上昇過程の総括物質移動係数—逆抽出操作)

液滴 (分散相, 30% TBP-n-Dodecane) の核物質 (j 成分) 濃度を $C_{drj}|_{dispersion}$, 連続相 (HNO₃ 水溶液) の核物質 (j 成分) 濃度を $C_{drj}|_{continuous}$ とし, j 成分の総括物質移動係数を K_{drj} とすると, 液滴内の j 成分が連続相である水相へ逆抽出される物質移動速度 (R_{drj}) は次式で表わすことができる。

$$R_{drj} = \frac{\partial C_{drj}}{\partial t_r} = K_{drj} \cdot a_{dr} \cdot (C_{drj}|_{dispersion} - C_{drj}^*|_{dispersion}) \quad (4-5)$$

$$C_{drj}^*|_{dispersion} = m_j \cdot C_{dry}|_{continuous} \quad (4-6)$$

ただし, a_{dr} : 上昇する液滴の単位容積当りの表面積 [cm^2/cm^3]

$C_{drj}^* |_{\text{dispersion}}$: 連続相の j 成分濃度と平衡にある分散相の j 成分濃度 [g/cm^3]

m_j : j 成分の分配係数

t_r : 液滴上昇時間 [sec]

物質移動速度の測定に当り, 連続相である水相の j 成分濃度を零とすると, $C_{drj} |_{\text{continuous}} = 0$ であるから, (4-5)式は次式となる。

$$\frac{\partial C_{drj}}{\partial t_r} = K_{drj} \cdot a_{dr} \cdot C_{drj} \quad (4-7)$$

ただし, $C_{drj} |_{\text{dispersion}} = C_{drj}$ とする。

今, 液滴が Fig. 4-5 に示される接触過程を経る場合について考える。ノズルから液滴が発生する前の分散相 j 成分濃度を C_{0j} , 液滴が生成した直後の液滴の j 成分濃度を C_{1j} , 液滴が界面に達し合一した後の j 成分濃度を C_{2j} とし, (4-7) 式を $C_{1j} \sim C_{2j}$ の

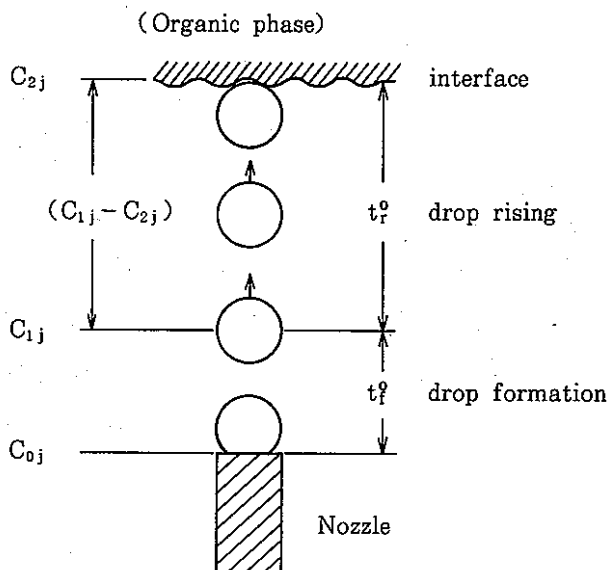


Fig. 4-5 Experiment in drop rising.

間につき積分すると次式が得られる。

$$\int_{C_{2j}}^{C_{1j}} \frac{\partial C_{drj}}{C_{drj}} = K_{drj} \cdot a_{dr} \cdot \int_{t_f^0}^{t_f^0 + t_r^0} \partial t_r \quad (4-8)$$

$$\ln \left(\frac{C_{1j}}{C_{2j}} \right) = K_{drj} \cdot a_{dr} \cdot t_r^0 \quad (4-9)$$

測定において, 液滴径が 3.5ϕ 以下となるように測定条件を選ぶならば, この液滴は真球であることが知られている⁶⁶⁾。したがって, (4-9) 式の a_{dr} は次式で表わされる。

$$a_{dr} = 6/d_p \tag{4-10}$$

ただし, d_p : 液滴径 [cm]

(4-10) 式を (4-9) 式に代入し, 次式が得られる。

$$K_{drj} = \frac{d_p}{6} \cdot \frac{1}{t_r^0} \cdot \ln\left(\frac{C_{1j}}{C_{2j}}\right) \tag{4-11}$$

測定に当り, 液滴の上昇高さを変え, 各上昇高さにおける入口および出口濃度を分析すれば, 二つ以上の実験結果から, (4-11) 式を用いて K_{drj} を算出することができる。

(液滴ジェット過程の総括物質移動係数-逆抽出操作)

水中でのノズルからベンゼン液滴が発生する様相は, 藤縄等⁵³⁾によって詳しく報告されている。しかし, 液滴ジェット過程における液滴発生の様子は明らかでない。

逆抽出操作において, ノズルから液滴(油相, 30% TBP-n-Dodecane)が, 水相(0.5N-HNO₃水溶液)の中をジェット状に噴出する過程(ジェット過程)を, 16 m/m 高速カメラ(キヤノン製, コマスピード: 64 コマ/sec)により観測すると, Fig. 4-6 に示される如く,

- (1) 液柱状に噴出する部分
- (2) 液滴が強制上昇する部分
- (3) 液滴が自由上昇する部分

の三つの過程に区分できることが分った。

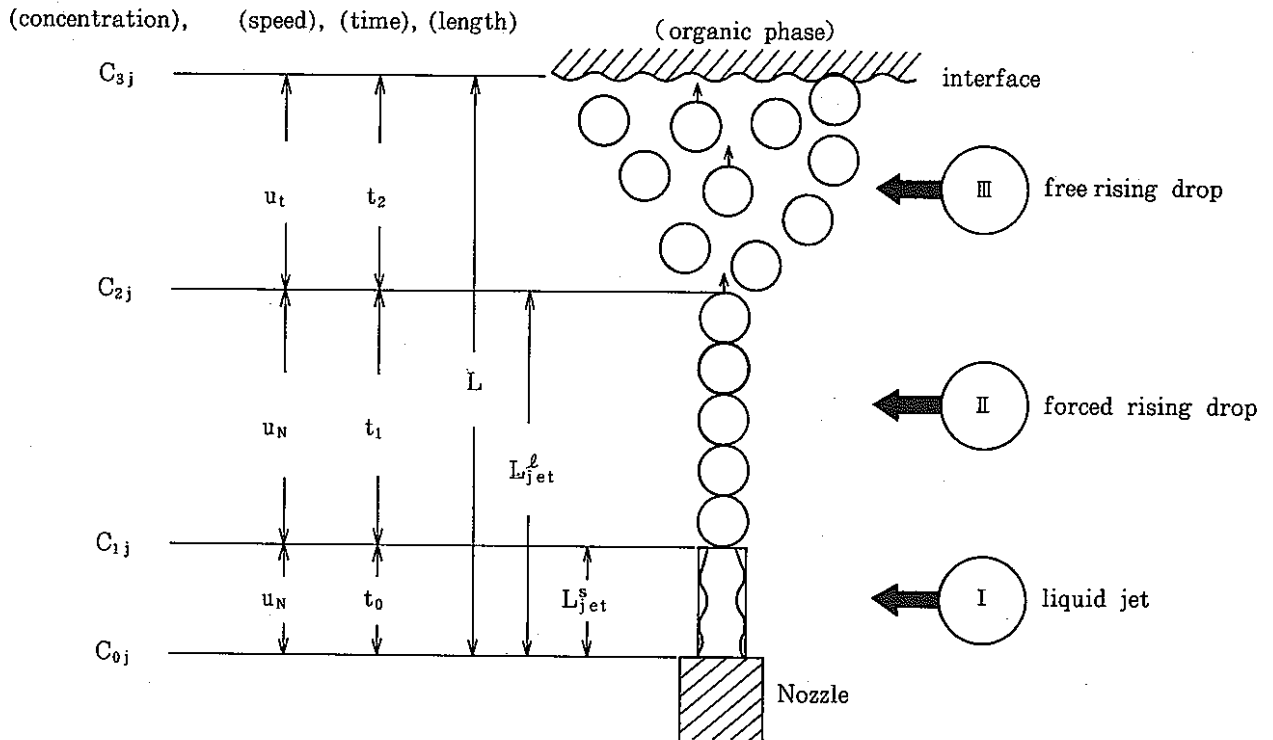


Fig. 4-6 Experiment in jetting drop.

Fig. 4-6の①において、液柱の径は観測の結果、ノズル径にほぼ等しい。また、この部分の液滴噴出速度は、ノズル口における線速度(u_N)に等しいと考えられる。そして、液柱の先端において、殆んど瞬間的に滴化が起り、直ちに液滴の強制上昇領域②に入る。①のジェット部先端の微細構造は、Fig. 4-3に近い。②の部分の液滴は、目測によると、液滴があたかもつながっているように見えた。しかし、高速カメラで観測すると、各滴は、はっきりと区別された。観測によれば、この部分の液滴上昇速度は、 u_N にほぼ等しい。③の領域においては、液滴は液滴-連続相間の摩擦力を受けながら浮力により自由上昇している。この部分の液滴の上昇速度は、(4-11)式により K_{drj} を求めた場合と同じ u_t で与えられる。

各過程における所要時間(t_0, t_1, t_2)は、①過程のジェット部長さを L_{jet}^s 、①および②過程の長さを L_{jet}^l 、全長を L とし、次式で与えられる。

$$t_2 = [L - L_{jet}^l] / u_t \quad (4-12)$$

$$t_1 = [L_{jet}^l - L_{jet}^s] / u_N \quad (4-13)$$

$$t_0 = L_{jet}^s / u_N \quad (4-14)$$

(4-12)～(4-14)式において、 u_t は実測値を使用し、 L_{jet}^s および L_{jet}^l は、実測値を基に誘導した関係式($L_{jet}^s = f_1(u_N)$ 、 $L_{jet}^l = f_2(u_N, d_N)$ 、ただし、 u_N :ノズル口における分散相線速度、 d_N :ノズル径。詳細については後述する)を用いることにより各過程の所要時間(t_0, t_1, t_2)が明らかとなる。

また、分散相供給液の核物質(j 成分)濃度を C_{0j} [g/ℓ]、①過程の先端における j 成分濃度を C_{1j} 、②過程の先端における j 成分濃度を C_{2j} 、液滴が合一する塔上端の油相内での j 成分濃度を C_{3j} とすると、各過程の総括物質移動係数($K_{d,jet,j}$ 、 K_{dr1j} 、 K_{dr2j})は、(4-9)式を用いて次式で表わすことができる。

$$\textcircled{I} \quad \ln\left(\frac{C_{0j}}{C_{1j}}\right) = K_{d,jet,j} \cdot \frac{4}{d_N} \cdot t_0 \quad (4-15)$$

$$\textcircled{II} \quad \ln\left(\frac{C_{1j}}{C_{2j}}\right) = K_{dr1j} \cdot \frac{6}{d_p} \cdot t_1 \quad (4-16)$$

$$\textcircled{III} \quad \ln\left(\frac{C_{2j}}{C_{3j}}\right) = K_{dr2j} \cdot \frac{6}{d_p} \cdot t_2 \quad (4-17)$$

(4-15)、(4-16)、(4-17)式の各式を総和し、次式が得られる。

$$\ln\left(\frac{C_{0j}}{C_{3j}}\right) = K_{dr2j} \cdot \frac{6}{d_p} \cdot t_2 + K_{dr1j} \cdot \frac{6}{d_p} \cdot t_1 + K_{d,jet,j} \cdot \frac{4}{d_N} \cdot t_0 \quad (4-18)$$

(4-18)式を誘導するに当って、単位容積当りの単位表面積として次式を用いた。

$$a_{drj} = 6/d_p \quad (\text{spherical shape}) \quad (4-19)$$

$$a_{d,jet,j} = 4/d_N \quad (\text{cylindrical shape}) \quad (4-20)$$

(4-19)式におけるジェット部の液滴径 (d_p) は、実測値を基に誘導された関係式 ($d_p = f_3$ (u_N, d_N), 詳細は後述する) から求めることができる。(4-18)式から、ノズルに送液される入口側液、液滴捕集後の出口側液の j 成分濃度を知れば、ジェット部における総括物質移動係数 ($K_{d,jet,j}$) を求めることができる。

(液滴下降過程の総括物質移動係数—抽出操作)

液滴上昇過程における総括物質移動係数 (K_{drj}) と全く同様にして、次式より液滴下降過程の総括物質移動係数 (K_{ddj}) を求めることができる。

$$K_{ddj} = \frac{d_p}{6} \cdot \frac{1}{t_d^0} \cdot \ln \left(\frac{C_{1j}}{C_{2j}} \right) \quad (4-21)$$

- ただし、 C_{2j} : 液滴下降長さ H_2 における出口側 j 成分濃度
 C_{1j} : 液滴下降長さ H_1 における出口側 j 成分濃度
 t_d^0 : 液滴が [$H_2 - H_1$] の間に下降する時間
 d_p : 液滴径

4.2.2 整理方法

液滴に含まれる溶質成分が液滴から連続相に移動する過程の物質移動理論として、次の四つが知られている。

- (1) 境膜説 (film model)⁴⁰⁾
- (2) 浸透説 (penetration model)⁶⁷⁾
- (3) 境膜浸透説 (film penetration model)⁶⁸⁾
- (4) 表面更新説 (Danckwerts model)⁶⁹⁾

(1)の Lewis による境膜説は、液-液界面近傍に仮想的な流体境膜があり、溶質成分がこの境膜を分子拡散によって移動し、流体本体に至ると考えるものである。(2)の Higbie による浸透説は、界面ならびに流体本体が層流状態にあるとし、溶質成分はこの流体中を分子拡散により、非定常的に移動すると考えるものである。(3)の境膜浸透説は、境膜説と同様に界面近傍に仮想的な流体境膜があるとするが、溶質成分は、この境膜を非定常的に移動する点で境膜説と相異なる。また、(4)の Danckwerts による表面更新説は、界面が仮想的な流体素子からなるとし、この流体素子がある頻度をもって更新する過程で、溶質成分が移動すると考えるものである。

これらの物質移動理論に共通していえることは、液々界面から流体本体に至る物質移動の原動力は、分子拡散によると考えている点である。したがって、拡散過程が物質移動速度を律する場合には、上の理論がそのまま適応できる。

最近、Horner & Mailen⁶¹⁾ は、overall の化学反応式を基に uranium (VI) の抽出速度を測定し、界面における化学反応速度が律速段階であると報告している。しかしながら、彼等は攪拌の影響について論及していない。Bergeonneau⁷⁰⁾ は攪拌速度の速い遠心抽出器を用いて U

(V)の抽出速度を詳細にしらべ、活性化エネルギー(E)として、 $E = 6 \text{ kcal/mol}$ を得、拡散過程が律速であることを報告している。同じく、Pushlenkovら⁷¹⁾もまた、遠心抽出器により、U(V), Pu(IV), H^+ の抽出速度を測定し、拡散過程が律速であることを報告している。Bergeonneau および Pushlenkov のデータからすれば、攪拌の効果が重要であり、Purexプロセスにおける物質移動過程は、少なくとも拡散律速として取扱えると考えられる。

本章においては、物質移動過程における拡散過程の重要性に鑑み、Lewisの境膜説を採用した。なお、本報によれば、界面において化学反応が関与する場合でも、油相、水相側のいずれかの境膜物質移動係数に化学反応に基づく界面抵抗が包含されることとなり、界面の化学反応が無視されることはない。

また、ジェット過程においては、物質移動はジェット部の特性から非定常と考えられるので、Higbieの浸透説を採用した。

(総括物質移動係数と境膜物質移動係数の関係—逆抽出操作)

(4-11)式を基に、液滴実験から直接えられるj成分の総括物質移動係数(K_{drj})と各個境膜物質移動係数(k_{drj} , k_{crj})との間には、次の関係がある。

今、逆抽出操作における物質移動が、分散相(溶媒)から連続相(水相)の方向に起こる場合につき考えると、i段におけるj成分が、液滴から連続相(水相)に逆抽出される状況は、Lewisの境膜説に基づき Fig. 4-7で示される。

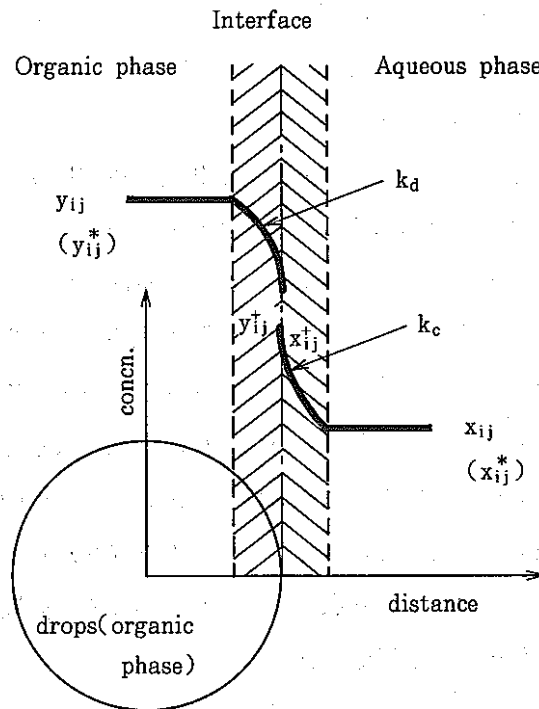


Fig. 4-7 Mass transfer direction and concentration profiles at interface.

i 段における j 成分が液滴から水相へ逆抽出される総括物質移動速度を $R_{ij}^{y \rightarrow x}$ とすれば、次式が成立する。

$$\begin{aligned} R_{ij}^{y \rightarrow x} &= K_{od,j} \cdot a_i \cdot (y_{ij} - y_{ij}^*) \\ &= K_{oc,j} \cdot a_i \cdot (x_{ij}^* - x_{ij}) \\ &= k_{dj} \cdot a_i \cdot (y_{ij} - y_{ij}^+) \\ &= k_{cj} \cdot a_i \cdot (x_{ij}^+ - x_{ij}) \end{aligned} \quad (4-22)$$

ただし, $K_{od,j}$, $K_{oc,j}$: j 成分の分散相または連続相基準の総括物質移動係数

k_{dj} , k_{cj} : j 成分の分散相または連続相側境膜物質移動係数

x_{ij} , y_{ij} : i 段における j 成分の連続相または分散相濃度

x_{ij}^* , y_{ij}^* : i 段において分散相または連続相の j 成分濃度と平衡にある連続相または分散相の j 成分濃度

x_{ij}^+ , y_{ij}^+ : i 段にある液滴の連続相側または分散相側の界面における j 成分濃度

また、油相、水相における平衡濃度 y_{ij}^* , x_{ij}^* は、i 段における j 成分の分配係数 (m_{ij}) を用いて次のように定義される。

$$y_{ij}^* \equiv m_{ij} \cdot x_{ij} \quad (4-23)$$

$$y_{ij} \equiv m_{ij} \cdot x_{ij}^* \quad (4-24)$$

液滴と連続相が接する界面においては、局部的濃度差により誘発された界面張力差に基づく Marangoni 効果、ならびに流体本体における高濃度流体素子が界面に衝突して生ずる Eruption 現象等によって、はげしい界面攪乱現象が起こっているものと推測され、このような界面においては、 x_{ij}^+ , y_{ij}^+ は早い速度で分配平衡に達しているものと考えられる。したがって、界面において次式が成立する。

$$y_{ij}^+ = m_{ij} \cdot x_{ij}^+ \quad (4-25)$$

(4-22) 式より次式が得られる。

$$\begin{aligned} R_{cj}^{y \rightarrow x} / a_i &= K_{od,j} \cdot (y_{ij} - y_{ij}^*) \\ &= K_{oc,j} \cdot (x_{ij}^* - x_{ij}) \\ &= k_{dj} \cdot (y_{ij} - y_{ij}^+) \\ &= k_{cj} \cdot (x_{ij}^+ - x_{ij}) \end{aligned} \quad (4-26)$$

(4-26) 式を変形して次式が得られる。

$$\frac{y_{ij} - y_{ij}^*}{1/K_{od,j}} = \frac{y_{ij} - y_{ij}^+}{1/k_{dj}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{x_{ij}^+ - x_{ij}}{1/k_{ci}} \\
&= \frac{m_{ij} \cdot x_{ij}^+ - m_{ij} \cdot x_{ij}}{m_{ij}/k_{cj}} \\
&= \frac{y_{ij}^+ - m_{ij} \cdot x_{ij}}{m_{ij}/k_{cj}} \\
&= \frac{y_{ij} - m_{ij} \cdot x_{ij}}{1/k_{dj} + m_{ij}/k_{cj}} \quad (4-27)
\end{aligned}$$

したがって、(4-27)式から次式が得られる。

$$\frac{1}{K_{od,j}} = \frac{1}{k_{dj}} + \frac{m_{ij}}{k_{cj}} \quad (4-28)$$

(4-26)式を(4-27)式と同様に變形することにより、次式が得られる。

$$\begin{aligned}
\frac{x_{ij}^* - x_{ij}}{1/K_{ocj}} &= \frac{y_{ij} - y_{ij}^+}{1/k_{di}} \\
&= \frac{x_{ij}^+ - x_{ij}}{1/k_{cj}} \\
&= \frac{y_{ij}/m_{ij} - y_{ij}^+/m_{ij}}{1/m_{ij} \cdot k_{dj}} \\
&= \frac{y_{ij}/m_{ij} - x_{ij}}{1/m_{ij} \cdot k_{dj} + 1/k_{cy}} \quad (4-29)
\end{aligned}$$

したがって、(4-29)式から次式が得られる。

$$\frac{1}{K_{oc,j}} = \frac{1}{m_{ij} \cdot k_{dj}} + \frac{1}{k_{cj}} \quad (4-30)$$

(4-28), (4-30)式を用いれば、油相または水相基準の総括物質移動係数(K_{odj} , K_{ocj})は、各境膜物質移動係数(k_{dj} , k_{cj})からなる式で表わすことができる。

なお、界面において化学反応等に基づく界面抵抗がある場合には、総括物質移動係数(K'_{odj})は、一般には次式で表わされる。

$$\frac{1}{K'_{od,j}} = \frac{1}{k_{dj}} + \frac{m_{ij}}{k'_{cj}} + \frac{1}{k_j^*} \quad (4-31)$$

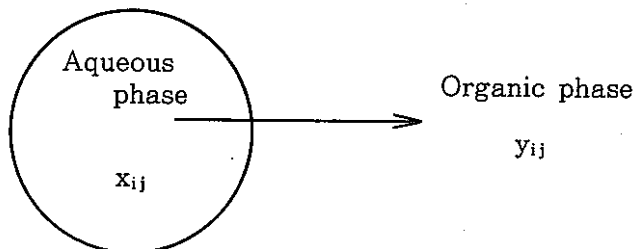
ただし、 k'_{cj} : 界面抵抗がある場合の連続相境膜物質移動係数

したがって、(4-28)式の K_{odj} が界面反応を含む場合には、 k_{cj} は次式のように表わされる。

$$\frac{1}{k_{cj}} = \frac{m_{ij}}{k'_{cj}} + \frac{1}{k_j^*} \quad (4-32)$$

(総括物質移動係数と境膜物質移動係数の関係-逆抽出操作)

抽出操作において、j成分が分散相(水相)から連続相(溶媒)へ移動する場合を考える。



j成分のi段における液滴につき、(4-26)式と同様にして次式が得られる。

$$\begin{aligned}
 R_{ij}^{x-y}/a_i &= K_{od,j} \cdot (x_{ij} - x_{ij}^*) \\
 &= K_{oc,j} \cdot (y_{ij}^* - y_{ij}) \\
 &= k_{dj} \cdot (x_{ij} - x_{ij}^+) \\
 &= k_{cj} \cdot (y_{ij}^+ - y_{ij})
 \end{aligned}
 \tag{4-33}$$

また、(4-23)、(4-25)式と同様にして次式が得られる。

$$y_{ij}^* = m_{ij} \cdot x_{ij} \tag{4-34}$$

$$y_{ij} = m_{ij} \cdot x_{ij}^* \tag{4-35}$$

$$y_{ij}^+ = m_{ij} \cdot x_{ij}^+ \tag{4-36}$$

(4-33)式を変形し、(4-30)式と同様にして次式が得られる。

$$\begin{aligned}
 \frac{y_{ij}^* - y_{ij}}{1/K_{oc,j}} &= \frac{x_{ij} - x_{ij}^+}{1/k_{dj}} \\
 &= \frac{y_{ij}^+ - y_{ij}}{1/k_{cj}} \\
 &= \frac{m_{ij} \cdot x_{ij} - m_{ij} \cdot x_{ij}^+}{m_{ij}/k_{dj}} \\
 &= \frac{m_{ij} \cdot x_{ij} - y_{ij}}{m_{ij}/k_{dj} + 1/k_c}
 \end{aligned}
 \tag{4-37}$$

したがって、(4-37)式から次式が得られる。

$$\frac{1}{K_{oc,j}} = \frac{m_{ij}}{k_{dj}} + \frac{1}{k_c} \tag{4-38}$$

また、(4-27)式を変形し、次式が得られる。

$$\frac{x_{ij} - x_{ij}^*}{1/K_{od,j}} = \frac{x_{ij} - x_{ij}^+}{1/k_{dj}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{y_{ij}^+ - y_{ij}}{1/k_{cj}} \\
&= \frac{y_{ij}^+ / m_{ij} - y_{ij} / m_{ij}}{1/m_{ij} \cdot k_{cj}} \\
&= \frac{x_{ij} - y_{ij} / m_{ij}}{1/k_{dj} + 1/m_{ij} \cdot k_{cj}} \quad (4-39)
\end{aligned}$$

したがって、(4-39)式から次式が得られる。

$$\frac{1}{K_{od,j}} = \frac{1}{k_{dj}} + \frac{1}{m_{ij} \cdot k_{cj}} \quad (4-40)$$

(4-38), (4-40)式から、油または水相基準の総括物質移動係数 (K_{ocj} , K_{odj}) は、各境界膜物質移動係数 (k_{cj} , k_{dj}) を用いて表わすことができる。

界面において、化学反応を伴う場合の総括物質移動係数 (K'_{odj}) は、(4-31)式と同様にして次式で表わされる。

$$\frac{1}{K'_{od,j}} = \frac{1}{k_{dj}} + \frac{1}{m_{ij} \cdot k'_{cj}} + \frac{1}{k_j^*} \quad (4-41)$$

なお、本章においては、核物質が液滴から連続相へ移動する過程を実測している関係上、物質移動係数の整理に当っては、油相基準の総括物質移動係数を採っている。

(分散相側境界膜物質移動係数)

連続相中を運動する液滴の挙動は、液滴の形状、液滴内流体の流動状態により、次の三つに区分される⁵³⁾。

- (1) 剛体球拡散滴
- (2) 滴内循環流滴
- (3) 振動運動滴

(1)は剛体球として取扱える液滴であり、(2)は滴内部に循環流を生じ、(3)は振動している液滴である。江口ら⁴⁷⁾によれば、液滴内混合状態は滴径の増大と共に滴内流動が緩慢な状態から激しい混合状態に移行し、トルエン-水系においては、 $(We)_c$ (Weber number) > 2 の範囲、すなわち、 $d_p > 4.5$ mm の範囲で振動が開始すると報告している。

本報における液滴は、液滴実験ならびにパルスカラム実験の液滴挙動を高速カメラで観察した結果、 $d_p < 3$ の範囲にあって、真球であるとしてよい。また、Reynolds number (Re) は、 $(Re)_c < 450$ の領域にある。したがって、液滴内の流動は、滴内循環流型であると考えてよい。

このような液内循環流型の液滴に対し、Handlos-Baron⁷³⁾は Fig. 4-8 に示す仮想的循環流が存在するものとし、滴内流体の乱れによる滴内流体素子の平均2乗行程 (\bar{Z}^2)

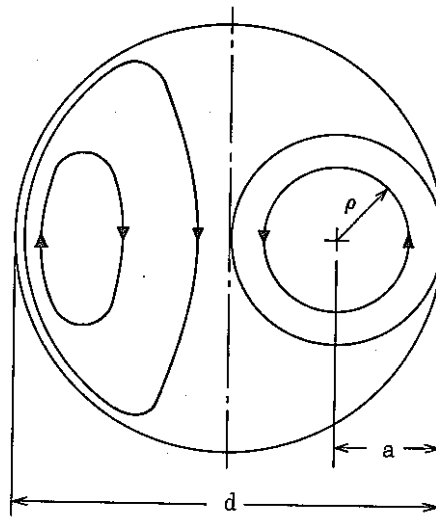


Fig. 4-8 Circulation patterns in drop.

および平均滞留時間 ($\bar{\theta}$) を基に、滴内の乱流拡散係数 ($E(r)$) を表わす式として次式を透導した。

$$E(r) = \frac{\bar{Z}^2}{4\bar{\theta}} = \frac{d_p \cdot u \cdot (6r^2 - 8r + 3)}{2048(1 + \mu_d/\mu_c)} \quad (4-42)$$

- ただし, u : 液滴速度
- d_p : 液滴径
- r : $4\rho/d_p$
- ρ : 循環パターンの半径
- μ_d, μ_c : 分散相, 連続相の粘度

また、江口ら⁴⁷⁾ は、(4-42) 式に対し界面汚染などによる内部循環速度の低下を考慮し、滴内混合に補正係数 (φ) を導入し、次式を提案した。

$$E(r) = \frac{\bar{Z}^2}{4\bar{\theta}} = \frac{d_p \cdot u \cdot (6r^2 - 8r + 3)}{1626(1 + \mu_d/\mu_c)} \cdot \frac{1}{\varphi} \quad (4-43)$$

(4-43) 式は界面汚染による影響度 (φ) を考慮した点で評価できる。

Haper⁷⁴⁾ は、液滴周囲における汚染部分ならびに、液滴周りの流れに対し、Péclet number (以下、Pe 数と略す) が関与していることを明らかにした。また、Johns & Beckmann⁷⁵⁾ は、液滴内における濃度プロファイルが Pe 数によって大きく変化していることを示した。Haper ならびに John & Beckmann の結果から、滴内混合において Pe 数はかなり大きな影響を及ぼしているものと考えられる。

この Pe 数による効果を、乱流拡散係数 ($E(r)$) に対し考慮するならば、 $E(r)$ は次式で表わすことができる。

$$E(r) = D_j \cdot \varphi^*(Pe) \cdot (6r^2 - 8r + 3) \quad (4-44)$$

ただし, $\varphi^*(Pe)$: Peclet number (Pe) の関数

今, 液滴内の拡散方程式として, Handlos⁷³⁾ と同様の式を採用すれば, 次式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[p(\xi) \cdot \frac{\partial C_j}{\partial \xi} \right] = \frac{d_p^2(1-\xi)}{D_j \cdot \varphi(Pe)} \cdot \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (4-45)$$

ただし, C_j ; j 成分の濃度

$$r = 1 - \xi$$

$$p(\xi) = 1 - 5\xi + 10\xi^2 - 6\xi^3$$

$$\varphi^*(Pe) = \frac{1}{16} \cdot \varphi(Pe)$$

(4-45) 式の初期および境界条件は次の通りである。

$$t = 0, \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad C_j = C_j^0$$

$$t > 0, \quad \xi = 0, \quad C_j = 0 \quad (4-46)$$

$$t > 0, \quad \xi = 1, \quad C_j = \text{finite}$$

(4-45) 式において, $c_j = F(\xi) \cdot T(t)$ とおき, 変数分離を行うと次式が得られる。

$$\frac{dT}{dt} + \lambda \cdot D_j \cdot \varphi(Pe) \cdot T = 0 \quad (4-47)$$

$$\frac{d}{d\xi} \left[p(\xi) \right] \cdot \frac{dF(\xi)}{d\xi} + \lambda(1-\xi) \cdot F(\xi) = 0 \quad (4-48)$$

(4-48) 式は, Sturm-Liouville 型の微分方程式である。したがって, 一般解は次式で与えられる。

$$C_j(\xi, t) = C_{j0} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot F_n(\xi) \exp\{-\lambda_n \cdot D_j \cdot \varphi(Pe) \cdot t\} \quad (4-49)$$

ただし, λ_n : 固有値 (eigen value)

c_{j0} : 液滴内の j 成分初濃度

A_n : 境界条件から求まる定数

$F_n(\xi)$: 正規化された固有関数

(normalized eigenfunctions)

上式より, 任意時間 (t) における液滴の j 成分量 ($M_j(t)$), $t=0$ における j 成分量 ($M_j(0)$) の比は次式で与えられる。

$$\frac{M_j(t)}{M_j(0)} = 2 \sum_1^{\infty} A_n^2 \cdot \exp\{-\lambda_n \cdot D_j \cdot \varphi(Pe) \cdot t\} \quad (4-50)$$

一方, 液滴から連続相へ移動する j 成分の, $t=t$, $t=0$ における物質移動量比は, 分散相側境膜物質移動係数を用いて, (4-16), (4-22) 式から次式で与えられる。

$$\frac{M_{j(t)}}{M_{j(o)}} = \exp\left\{-\frac{6k_{dj}}{d_p}\right\} \quad (4-51)$$

(4-50), (4-51) 式の比較により, 次式を得ることができる。

$$k_{dj} = \frac{1}{(6)} \cdot \frac{\lambda_1 \cdot D_j \cdot \varphi(\text{Pe})}{d_p} \quad (4-52)$$

したがって, 次式がえられ, j 成分のSherwood number(Sh)は, Pe 数の関数として表わすことができる。

$$(\text{Sh})_{dj} = \varphi\{(\text{Pe})_{dj}\} \quad (4-53)$$

ただし, $(\text{Sh})_{dj} = \frac{k_{dj} \cdot d_p}{D_j}$

(4-53) 式から, j 成分の分散相境膜物質移動係数 (k_{dj}) を含む $(\text{Sh})_{dj}$ は, $(\text{Pe})_{dj}$ の関数として整理できることが明らかとなった。

(連続相側境膜物質移動係数)

液滴外側物質移動係数を推定する方法として, これまでに多数の理論式, 実験式が提出されている⁵³⁾。しかしながら, これらの式の多くは, 物質移動条件 (Re 数, Sc 数) を, Re 数 $\ll 1$, あるいは Re 数 $\gg 1$ とし, 条件が極端であって, 実用的に利用し難い。

最近, Wellek & Gürkan⁸¹⁾ は, 本法の抽出条件に近い, $10 < \text{Re}$ 数 < 100 , $1 < \text{Pe}$ 数 $< 10^6$ の物質移動条件につき, 境界相理論式を基に数値解析し, 計算値が, Griffith⁸²⁾ の実験値 (Re 数, $0 \sim 100$, Sc 数, $127 \sim 1421$, 水-イソブタノール系) と極めて良く一致していることを報告している。

Wellek ら⁸¹⁾ によれば, 液滴への強制対流による物質移動の拡散方程式は, Fig. 4-9 の座標系に対し, 次式で与えられる。

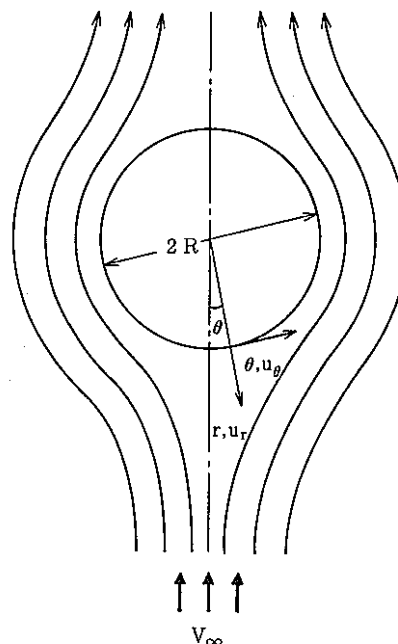


Fig. 4-9 Coordinate system.

$$v_{\xi} \cdot \frac{\partial \phi_{cj}}{\partial \xi} + \frac{v_{\theta}}{\xi} \cdot \frac{\partial \phi_{cj}}{\partial \theta} = \frac{2}{Pe} \left[\frac{\partial^2 \phi_{cj}}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \cdot \frac{\partial \phi_{cj}}{\partial \xi} \right] \quad (4-54)$$

ただし, $\phi_{cj} = c_j/c_{j\infty}$, $\xi = r/R$
 $v_{\theta} = u_{\theta}/V_{\infty}$, $v_{\xi} = u_r/V_{\infty}$
 $Pe = 2R \cdot V_{\infty}/D_j$

また, 初期および境界条件は次式で与えられる。

$$\phi_{cj}(1, \theta) = 0 \quad (4-55)$$

$$\phi_{cj}(\infty, \theta) = 1$$

$$\frac{\partial \phi_{cj}(\xi, 0)}{\partial \theta} = 0$$

(4-54)式における v_{ξ} , v_{θ} は, 中間 Re 数 ($10 < Re < 100$) に対し, Nakao & Tien⁸¹⁾により次式で与えられる。

$$v_{\xi} = (-1 + 2A_1\xi^{-3} + 2A_2\xi^{-4} + 2A_3\xi^{-5}) \cdot \cos \theta + (B_1\xi^{-3} + B_2\xi^{-4} + B_3\xi^{-5})(2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \quad (4-56)$$

$$v_{\theta} = (1 + A_1\xi^{-3} + 2A_1\xi^{-4} + 3A_3\xi^{-5}) \cdot \sin \theta + (B_1\xi^{-3} + 2B_2\xi^{-4} + 3B_3\xi^{-5}) \cos \theta \cdot \sin \theta \quad (4-57)$$

(4-56), (4-57)式において, A_i , B_i は, Re 数, 粘度等の関数である。(4-54), (4-55)式は(4-56), (4-57)式を使って数値解を得ることができ, 連続相における溶質の濃度プロファイルを求めることができる。

Wellek⁸¹⁾ は, 高 Pe 数における Sherwood 数 (Sh) が次式で表わされることを示した。

$$\begin{aligned} (Sh)_c &= \frac{k_c \cdot (2R)}{D_j} = \int_0^{\pi} \left(\frac{\partial \phi_{cj}}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} \cdot \sin \theta \cdot d\theta \\ &= \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (1 + A_1 + 2A_2 + 3A_3)^{\frac{1}{2}} \cdot (Pe)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (4-58)$$

ただし, k_c : 連続相側境膜物質移動係数

(4-58)式において, A_i は(4-57)式と同じ Re 数, 粘度の関数である。本法の場合, 溶質成分である各核物質の拡散係数に大きな差はない。したがって, 近似的に次式が成立すると考えることができる。

$$A_i = f_1(Re, \nu) \div f_2(Re, S_c) \div f_3(Pe) \quad (4-59)$$

(4-59)式を, (4-58)式に代入すると次式を得ることができる。

$$(Sh)_{c,j} = \varphi \{ (Pe)_j \} \quad (4-60)$$

(4-60)式から, 高 Pe 数における連続相境膜物質移動係数 (k_c) は, 分散相側境膜物質移動係数 (k_d) と同様に, Pe 数の関数として表わしうることが分った。

(ジェット過程の境膜物質移動係数)

ジェット過程における物質移動は、ジェット部の特性から非定常と考えられる。Skelland⁸⁰⁾は、ジェット部における濃度境界層の厚みは、ジェット径と較べて非常に小さいと考え、分散相側境膜物質移動係数 ($k_{d,j}$) は、Higbie の浸透説 (penetration theory) により求めることができるとした。Higbie 式は、次式で与えられる。

$$k_{d,jet} = 2 \left(\frac{D_j}{\pi t_{jet}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4-61)$$

$$\text{ただし, } t_{jet} = L_{jet} / u_N$$

また、Skelland⁸⁰⁾は、連続相側境膜物質移動係数 ($k_{c,j}$) も又、Higbie 式で求めることができるとした。

本法においては、ジェット過程の連続相側ならびに分散相側物質移動係数 ($k_{d,jet}$, $k_{c,jet}$) は、Higbie 類似式で近似できると考え、次式で表わされるとした。

$$k_{d,jet} = \varphi_d \{ (t_{jet})^\alpha \} \quad (4-62)$$

$$k_{c,jet} = \varphi_c \{ (t_{jet})^\alpha, [H^+] \} \quad (4-63)$$

$$\text{ただし, } t_{jet} = L_{jet} / u_N$$

α : 定数 (0.5 に近い)

4.2.3 各成分の実験式

液滴の各接触過程における各成分の総括物質移動係数を測定するに当り、使用した装置は、内径 30 mm^φ の円筒状ガラス槽である。この槽には、槽内の液滴形状が高速カメラにより正しく測定できるように、佐田ら⁵⁵⁾が提案したのと同じ外套と設けた。外套は断面が正方形 (100 mm × 100 mm) であり、メタアクリル製である。

また、ノズル径、流量、塔高、液組成等の条件は次の通りである。

ノズル径	: 0.2 ~ 1.8 mm ^φ
流量	: 0.03 ~ 30 ml/min
塔高 (H)	: H = 30 mm, 240 mm, 380 mm
溶媒	: 30% TBP-n-Dodecane
溶質濃度	: U(VI) : < 57 g/ℓ
	U(IV) : < 29 g/ℓ
	Pu(IV) : < 12 g/ℓ
	Pu(III) : < 5 g/ℓ
	HNO ₃ : < 4 mol/ℓ

なお、Pu(III)、U(IV) は、Pu(IV) のヒドロキシルアミン還元、U(VI) の電解還元により調製した。

(I) 単滴実験の液滴径, ジェット長さ

(液滴径)

任意の抽出条件におけるジェット過程の液滴径推算式は、既に述べたように、ジェット過程の総括物質移動係数を算出する上で必要であるばかりでなく、実際のパルスカラム内で生起するジェット過程の液滴径を予知する上でも必要である。

ジェット過程における液滴径の推算式は、これまでにいくつか提案されている。只木ら⁷⁶⁾は、ジェット流滴化域において、ノズル径 (d_N) とノズル部における液線速度 (u_N) の関係を、Bond number ($d_N^2 \cdot g \cdot \Delta \rho / \sigma$, $\Delta \rho$: 密度差, σ : 界面張力) の関数として表わし、これを数値表化した。しかし、この数値表を使うには、液滴が最大界面積を生ずるノズル部液線速度 (u_{NM}), ならびに $u_N = u_{NM}$ における液滴径を推定する必要があり、実用上やや煩雑である。

Perrut & Loutaty⁷⁷⁾ は、ジェット過程の液滴径を表わす式として、Treybal⁷⁷⁾ 式を基に次式を提出した。

$$\frac{d_p}{d_N} = 2.07(1 - 0.193 E_0) \quad (4-64)$$

ただし、 E_0 : Eötvös number $\left(\frac{d_N^2 \cdot \Delta \rho \cdot g}{\sigma} \right)$

$$\text{Treybal 式; } \frac{d_p}{d_N} = \frac{2.07}{0.485 E_0 + 1}$$

Perrut の式は簡単であり実用化し易いが、Bond number のみの関数である。同式には、液滴径 (d_p) に対しかなり大きい影響を及ぼすと予想されるノズル部の液線速度 (u_N) が考慮されていない。

Kolmogoroff⁷⁸⁾ は、液滴径を推定する理論式として次式を提出した。

$$d_p = K \cdot \frac{\rho^{0.6}}{\psi^{0.4} \cdot \rho^{0.2}} \quad (4-65)$$

ただし、 ψ : energy dissipation per unit volume

Baird⁷⁸⁾ は、Kolmogoroff の式が、攪拌槽、パルスカラム等の抽出器に対し、広く適用できることを報告している。

Kubie & Gardner⁷⁹⁾ によれば、(4-65) 式の ψ は、スプレー塔等の場合に次式で表わされる。

$$\psi = \frac{2f \cdot u_N^3}{d_N} \quad (4-66)$$

ただし、 f : friction factor であって $f = 0.076 (\text{Re})^{-0.25}$

Kubie の式を Kolmogoroff の理論式に代入すれば、 d_p/d_N は、 u_N/d_N の関数として表わすことができる。

$$\frac{d_p}{d_N} = f\left(\frac{u_N}{d_N}\right) \quad (4-67)$$

実測によって得た (d_p/d_N) を (u_N/d_N) に対し点綴した結果を Fig. 4-10 に示した。同図より (d_p/d_N) は、 (u_N/d_N) の 0.3 乗に比例することが明らかとなり、実験式として次式を得ることができた。

$$\frac{d_p}{d_N} = 0.5 \left(\frac{u_N}{d_N}\right)^{0.3} \quad (4-68)$$

(4-68) 式を変形し、次式が得られる。

$$d_p = 0.5 u_N^{0.3} d_N^{0.7} \quad (4-69)$$

(4-69) 式により、ジェット過程の液滴径の推算が可能であることが分った。

(ジェット長さ)

Skelland & Huang^{52), 80)} は、ジェット過程におけるジェット長さ (L_{jet}) を表わす式として次式を提出した。

$$\frac{L_{jet}}{d_N} = 5.0767 (\Delta N_{we})^{0.5499} \cdot \left(\frac{\mu_c}{\mu_d}\right)^{0.5245} \quad (4-70)$$

ただし、 ΔN_{we} : modified Weber number

上式は、酢酸を溶質とし、クロルベンゼン-水系、四塩化炭素-水系、イソアミルアルコール-水系についてまとめられたものであり、ジェット方向は下向きである。また、ジェット部の微細構造については考慮されていない。

30% TBP-n-Dodecane 系でジェット方向が上向きである本報の場合、ジェット長さ (L_{jet}^l) は、(4-70) 式で表わすことはできないが、ジェット長さが (4-70) 式に類似すると考えるならば、 L_{jet}^l は、次式で表わすことができる。

$$\begin{aligned} L_{jet}^l &= f^* \left(\frac{u_N^2 \cdot d_N \cdot \rho_d}{\sigma} \right) \\ &= f(u_N^2 \cdot d_N) \end{aligned} \quad (4-71)$$

実測値 (L_{jet}^l/d_N) を、 $u_N^2 \cdot d_N$ に対し点綴した結果を、Fig. 4-11 に示した。同図より、 L_{jet}^l の実験式として、次式を得ることができた。

$$L_{jet}^l = 4.1 - 0.35 \ln(u_N^2 \cdot d_N) \quad (4-72)$$

目視によるジェット部長さ (L_{jet}^l) は、Weber number で近似できることが明らかとなったが、高速カメラでのみしか判別できない L_{jet}^s の推定については文献が見当たらない。そこで、経験的に L_{jet}^s はノズル部における液線速度 (u_N) の関数であると考え、 L_{jet}^s 実測値を u_N に対し点綴した。結果を Fig. 4-12 に示した。同図より L_{jet}^s 実験式として次式を得ることがで

きた。

$$L_{jet}^S = 1.18(u_N)^{-0.23} \quad (4-73)$$

Fig. 4-12 にパルスカラム実測値を点綴した結果、(4-73)式とよく一致することがわかり、パルスカラムにおけるジェット長さ (L_{jet}^S) が、(4-73)式から推算可能であることが明らかとなった。

(II) 各成分の物質移動係数

各成分につき、液滴の上昇、下降過程およびジェット過程の総括物質移動係数を測定し、これを 4.2.2 に述べた方法により、境膜物質移動係数からなる式に整理し、各成分の物質移動係数実験式をえた。各成分の実験式を一括して Table 4-1, 4-2, 4-3 に示した。

油相または水相側境膜物質移動係数からなる実験式を誘導した過程を、U (V) につき例示すれば次の通りである。

(逆抽出-液滴上昇)

液滴径、液滴上昇時間、U (V) 濃度、 H^+ 濃度をパラメーターとした実験結果から、(4-11) 式を基に総括物質移動係数 (K_{dr}) を算出し、U (V) 濃度が K_{dr} に及ぼす影響を、まずはじめにしらべた。その結果を Fig. 4-13 に示した。

Fig. 4-13 から、U (V) 濃度 5 ~ 50 g/ℓ の範囲にわたって、U (V) 総括物質移動係数 (K_{dr}) の U (V) 濃度による影響は殆んどないことが分った。 K_{dr} が U (V) 濃度に依らず、ほぼ一定値を示したことは、U (V) の物質移動速度が U (V) 濃度に関し 1 次であることを示すものであり、(3-1)、(3-2) 式の物質移動項、および (4-5)、(4-6) 式が妥当であることの確証が得られたと考えてよい。

分散相境膜物質移動係数 (k_{dj}) は、 H^+ 濃度を一定として得た K_{dr} から求めることができる。 $[H^+]_a = 0.02 \text{ mol/ℓ}$ とした場合、本試験における U (V) 分配係数 (m_{ij}) は、Hanford 分配係数¹⁸⁾ の外捜により $m_{ij} < 0.01$ と求められ、これを (4-28) 式に代入すれば、同式の右辺第 2 項である液滴外側 (連続相側) 境膜物質移動係数 (k_{cj}) の項が省略できると考えられる。

$$1/K_{od,j} = 1/k_{dj} + m_{ij}/k_{cj} \div 1/k_{dj} \quad (4-74)$$

したがって、 $[H^+] = 0.02 \text{ mol/ℓ}$ の条件で得られた K_{dr} は、液滴内側 (分散相側) 境膜物質移動係数にほぼ等しい。

4.2.2 より、分散相側境膜物質移動係数 (k_{dj}) は Pe 数の関数として与えられる。 $[H^+] = 0.02 \text{ mol/ℓ}$ の総括物質移動係数 $K_{dr} (= k_{dj})$ を Sh 数に変換し、これを Pe 数に対して点綴した結果を Fig. 4-14 に示した。ただし、同図には、Sh 数の逆数と Pe 数の関係を示している。

Fig. 4-14 から、 $[H^+] = 0.02 \text{ mol/ℓ}$ において、分散相側境膜物質移動係数 (k_{dj}) の Sh 数は、Pe 数に対して良好な直線関係を示し、同 Sh 数は次式で与えられることが分った。

$$(\text{Sh})_{\text{dr}} = 2.54 \times 10^{-3} (\text{Pe})_d^{0.786} \quad (4-75)$$

次に、連続相側境膜物質移動係数 (k_{cj}) は次のようにして求めることができる。(4-28) 式の両辺を d_p/D_d で割ると次式が得られる。

$$\frac{1}{(\text{Sh})_{\text{drj}}^*} = \frac{1}{(\text{Sh})_{\text{drj}}} + \frac{m_{ij}}{(\text{Sh})_{\text{crj}}} \quad (4-76)$$

ただし、 $(\text{Sh})_{\text{drj}}^*$: 総括物質移動係数 (K_{dr}) に相当する Sh 数

m_{ij} : 本実験において、 $m_{ij} \propto [\text{H}^+]^{1.8}$

(4-76) 式の右辺第 1 項は、(4-75) 式で与えられている。したがって、(4-76) 式の右辺第 2 項は、 H^+ 濃度をパラメータとしてえられた K_{dr} 、(4-75) 式および (4-76) 式から算出できる。

H^+ 濃度をパラメータとする K_{dr} を Fig. 4-14 に点綴し、これを基にして得られた (4-76) 式型の実験式を Table 4-1 の U(V) 成分の欄に示した。Fig. 4-14 の実線は、Table 4-1 の実験式に基づく計算値である。

なお、Fig. 4-14 には、ジェット過程の液滴から得られたデータも点綴している。いずれのデータも実験式と良く一致している。したがって、Table 4-1 の実験式は、ジェット状に噴出して発生する液滴に対しても適応性あると考えられる。

また、Fig. 4-14 に、Mckay⁶³⁾ のデータを併記した。Pe 数が高いところでのデータではあるが、本報の実験式とよく一致している。

(逆抽出-ジェット過程)

液滴上昇過程の K_{dr} を求めたと同様の方法により、(4-18) 式を用いて $K_{\text{d,jet}}$ を算出し、次いで $K_{\text{d,jet}}$ の物質移動式を得た。結果を Table 4-2 に示した。また、実測値と計算値を Fig. 4-15 に示した。

(抽出-液滴下降過程)

逆抽出-液滴上昇過程において、 K_{dr} を求めたと同様にして (4-21) 式により K_{df} を算出し、 K_{df} の U(V) 濃度による影響をしらべ、U(V) 移動速度も又、U(V) 濃度に関し 1 次であることを確認した。

次いで、 $[\text{H}^+]_a = 3 \text{ mol}/\ell$ における K_{df} から k_{df} を求めた。 $[\text{H}^+]_a = 3 \text{ mol}/\ell$ の条件において、液滴実験条件の分配係数 (m_{ij}) は、 $m_{ij} \doteq 320$ となり、次式が成立すると考えられる。

$$1/K_{\text{od},j} = 1/k_d + 1/m_{ij} \cdot k_c \doteq 1/k_d \quad (4-77)$$

したがって、 $[\text{H}^+]_a = 3 \text{ mol}/\ell$ における総括物質移動係数 ($K_{\text{od},j}$) は、分散相側境膜物質移動係数 (k_d) にほぼ等しい。 k_d を $(\text{Sh})_d$ に換算し、これを $(\text{Pe})_d$ に対して点綴した結果を Fig. 4-16 に示した。同図より、 $(\text{Sh})_{\text{df}}$ は逆抽出におけると同様に、次式で表わしうることが分った。

$$(1/Sh)_{df} = 2.8 \times 10^7 (Pe)_d^{-1.8} \quad (4-78)$$

次に、 H^+ 濃度をパラメータとする実験からえられた K_{df} を基にし、逆抽出-液滴上昇と同様に総括物質移動係数 $(Sh)_d^*$ を求めた。この結果を、Table 4-3 に示した。

なお、液滴実験において用いた分配係数 (m_{ij}) は、次の通りである。

分配係数(Hanfordの外捜値)⁷⁾

	(逆抽)	(抽出)
U(VI)	$10[H^+]_a^{1.8}$	$18.4[H^+]_a^{2.54}$
Pu(IV)	$2.8[H^+]_a^{1.63}$	$5.5[H^+]_a^{2.6}$
Pu(III)	$0.04[H^+]_a^{1.8}$	$0.048[H^+]_a^{1.57}$
U(IV)	$3.16 \times 10^{-2} \exp\{1.54 \times 10^{-3} (\ln 100[H^+]_a)^{4.6}\}$	$0.103 \exp\{3.17 \times 10^{-4} (\ln 100[H^+]_a)^{5.6}\}$
HNO ₃	$0.32[H^+]_a^{0.9}$	$0.32[H^+]_a^{0.9}$

また、各成分の分子拡散係数 (cm^2/sec) として次の値を用いた。

	(油相)	(水相)
U(VI)	(a) 4.17×10^{-6}	(a) 4.17×10^{-6}
Pu(IV)	(a) 1.79×10^{-6}	(a) 4.17×10^{-6}
Pu(III)	(b) 2.4×10^{-6}	(b) 5.56×10^{-6}
U(IV)	(d) 1.8×10^{-6}	(c) 4.17×10^{-6}
HNO ₃	(e) 2.7×10^{-5}	(e) 2.7×10^{-5}

ただし、(a) : 文献値 (W.Koch : J. Chem. Eng. Data., 9, 60 (1964))

(b) : Pu(IV) 拡散係数に基づく推算 (B, J, Baker : JACS., 93, 1341 (1971) の式を利用)

(c) : 文献値 (権田, 松田 : PNCT-841-80-65 (1980))

(d) : (b)と同じ求め方によった。

(e) : 文献値 (Nucl, Sci, Eng., 15, 354 (1963), ただし, Perry Handbook, 2.98×10^{-5})

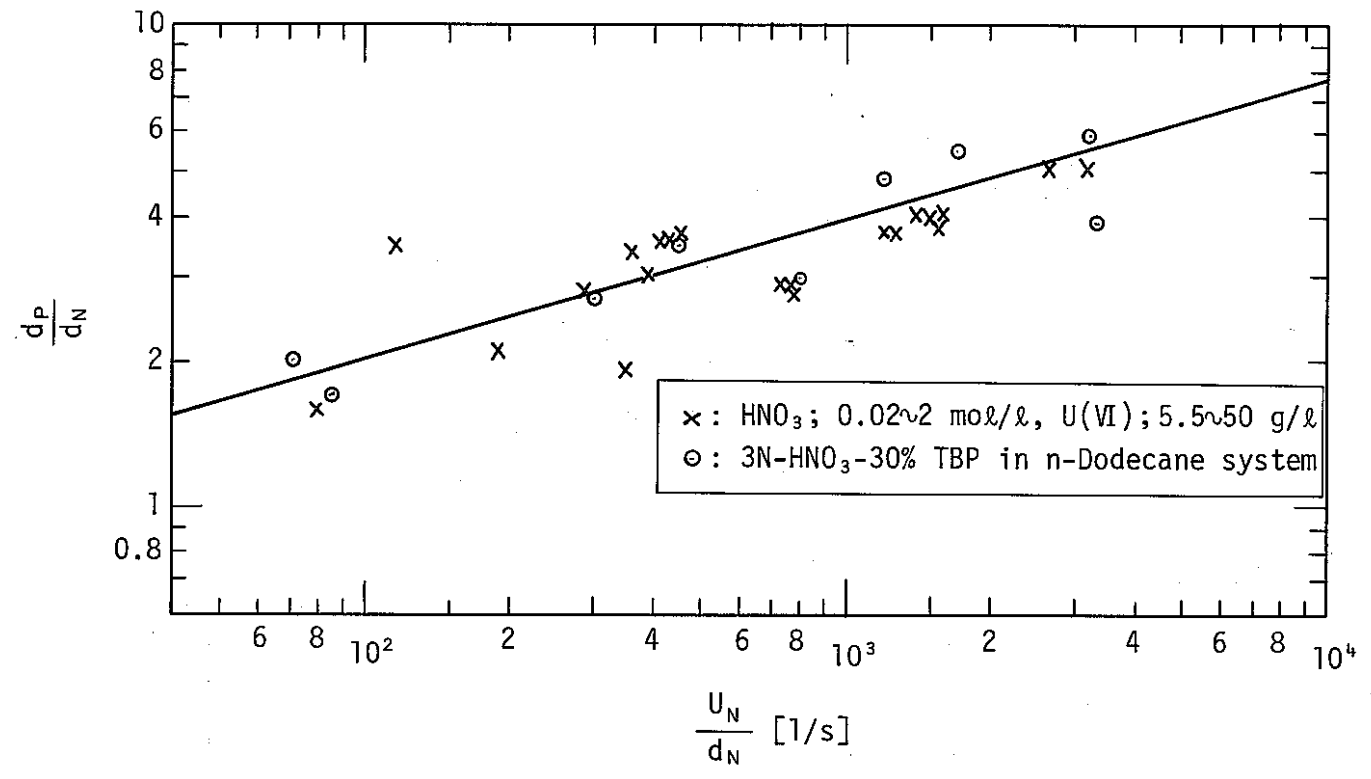


Fig. 4-10 Effects of nozzle velocity and nozzle diameter on the drop sizes.

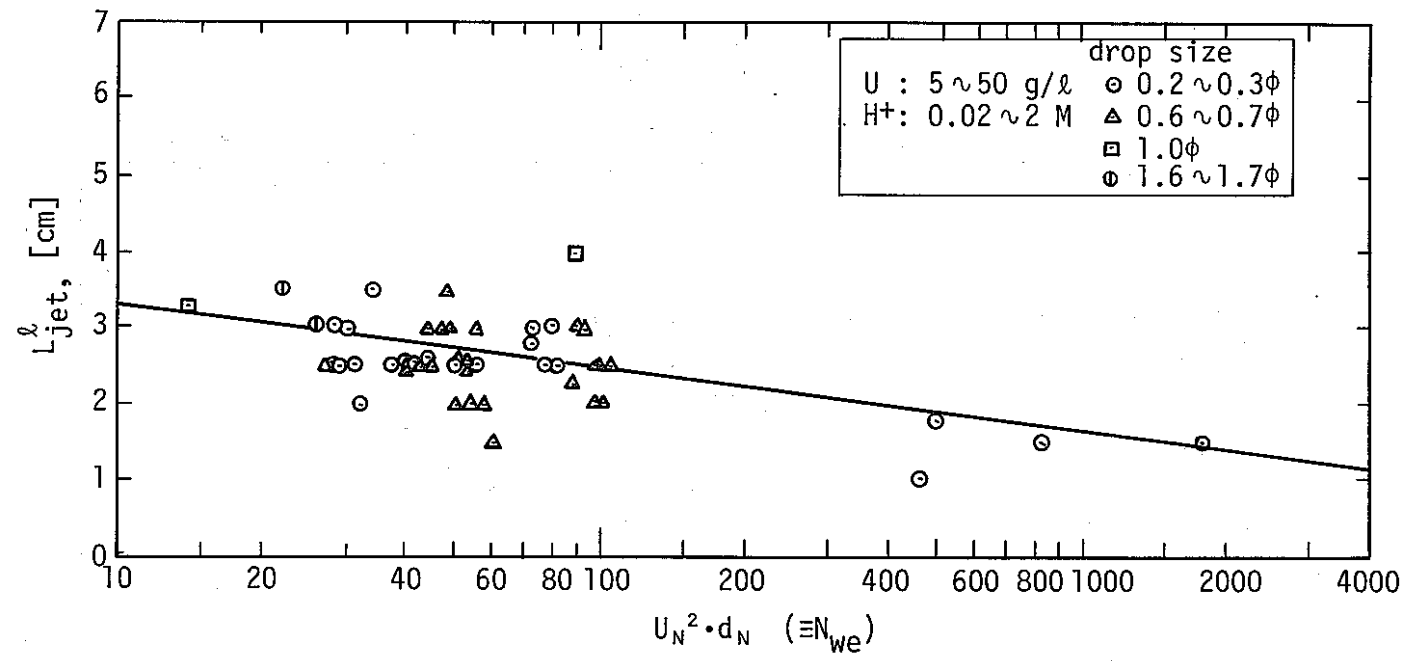


Fig. 4-11 Effects of nozzle velocity and nozzle diameter on the jetting length (L_{jet}).

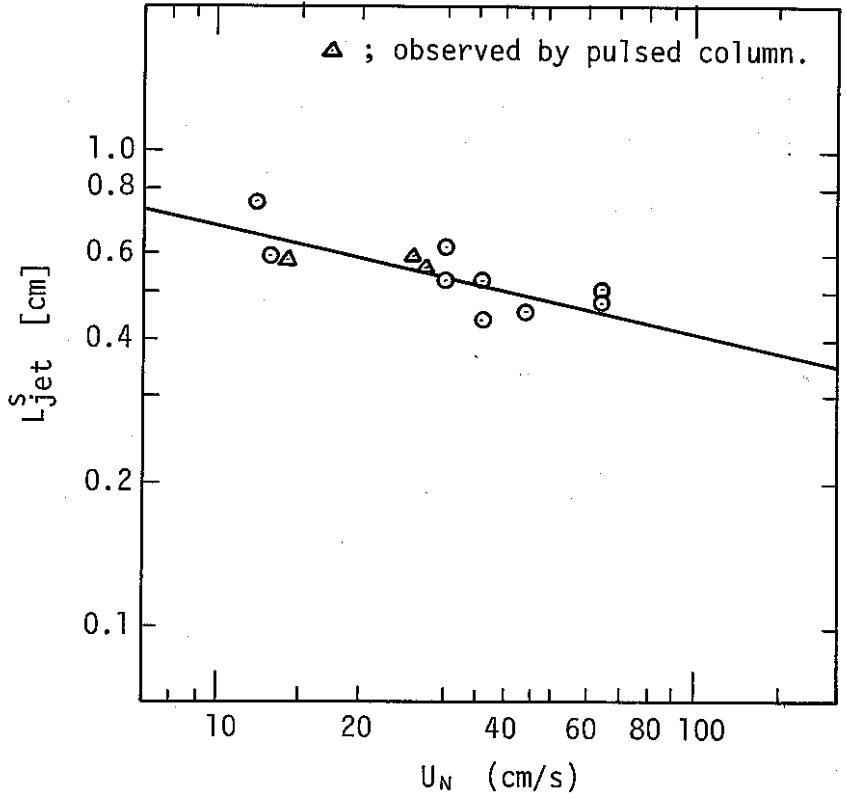


Fig. 4-12 Effects of nozzle velocity on the jetting length (L_{jet}^S).

Table. 4-1 Mass-transfer coefficient in the back-extraction. (Rising drop)
 (general type : $1/K_{od,j} = 1/k_{dj} + m_{ij}/k_{cj}$)

components	$K_{od,r}$	$1/(Sh)_{dr}^*$
U (V)	$\frac{\left(\frac{D_d}{d_p}\right)}{3.94 \times 10^2 \cdot \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{0.786} + 0.174 [H^+]^{1.8} \left(\frac{10^5 D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{2.5}}$	$3.94 \times 10^2 \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right)^{0.786} + 0.174 [H^+]^{1.8} \left(\frac{10^5}{Pe}\right)^{2.5}$
Pu (IV)	$\frac{\left(\frac{D_d}{d_p}\right)}{3.0 \times 10^2 \cdot \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{0.782} + 6.45 \times 10^{-2} \cdot [H^+]^{1.63} \cdot \left(\frac{10^5 \cdot D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{1.57}}$	$3.0 \times 10^2 \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right)^{0.782} + 6.45 \times 10^{-2} \cdot [H^+]^{1.63} \cdot \left(\frac{10^5}{Pe}\right)^{1.75}$
Pu (III)	$\frac{\left(\frac{D_d}{d_p}\right)}{3.0 \times 10^2 \cdot \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{0.792} + 9.2 \times 10^{-4} \cdot [H^+]^{1.8} \left(\frac{10^5 \cdot D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{1.57}}$	$3.0 \times 10^2 \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right)^{0.782} + 9.2 \times 10^{-4} \cdot [H^+]^{1.8} \cdot \left(\frac{10^5}{Pe}\right)^{1.57}$
U (IV)	$\frac{\left(\frac{D_d}{d_p}\right)}{3.94 \times 10^2 \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{0.786} + 1.65 \times 10^{-2} \exp\{1.54 \times 10^{-3} (\ln 100 [H^+])^{4.6}\} \cdot \left(\frac{10^5 \cdot D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{2.8}}$	$3.94 \times 10^2 \left(\frac{1}{Pe}\right)^{0.786} + 1.65 \times 10^{-2} \exp\{1.54 \times 10^{-3} (\ln 100 [H^+])^{4.6}\} \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right)^{2.8}$
HNO ₃	$1.14 \times 10^{-2} \cdot \left(\frac{D_d}{d_p}\right) \cdot \left(\frac{u_t \cdot d_p}{D_d}\right)^{0.78}$	$87.4 \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right)^{0.78}$

Table. 4-2 Mass-transfer coefficient in the back-extraction. (Jetting drop)
 (general type : $1/K_{od, jet} = 1/k_{d, jet} + m_{ij}/k_{c, jet}$)

components	$K_{od, jet}$	$1/K_{od, jet}$
U (V)	$\frac{1}{53 t_o^{0.55} + 84 \times 10^3 \cdot [H^+]^{1.14} \cdot t_o^{1.22}}$	$\frac{1}{1.9 \times 10^{-2} \cdot t_o^{-0.55}} + \frac{[H^+]^{1.14}}{1.2 \times 10^{-4} \cdot t_o^{-1.22}}$
Pu (V)	$\frac{1}{53 t_o^{0.55} + 1.57 \times 10^3 [H^+]^{0.97} \cdot t_o^{1.22}}$	$\frac{1}{1.9 \times 10^{-2} \cdot t_o^{-0.55}} + \frac{[H^+]^{0.97}}{6.4 \times 10^{-4} \cdot t_o^{-1.22}}$
Pu (III)	$\frac{1}{53.6 t_o^{0.55} + 22.4 [H^+]^{1.14} \cdot t_o^{1.22}}$	$\frac{1}{1.9 \times 10^{-2} \cdot t_o^{-0.55}} + \frac{[H^+]^{1.14}}{4.5 \times 10^{-2} \cdot t_o^{-1.22}}$
U (IV)	$\frac{1}{53.6 t_o^{0.5} + \frac{83.4 (-0.088 [H^+]^3 + 0.693 [H^+] + 0.545) t_o}{\exp \{-1.54 \times 10^{-3} (\ln 100 [H^+])^{4.6}\}}}$	$\frac{1}{1.9 \times 10^{-2} \cdot t_o^{-0.5}} + \frac{(-0.088 [H^+]^3 + 0.693 [H^+] + 0.545)}{1.2 \times 10^{-2} \{-1.54 \times 10^{-3} (\ln 100 [H^+])^{4.6}\} \cdot t_o^{-1}}$
HNO ₃	$0.55 (t_o)^{-0.55}$	$1.8 \cdot (t_o)^{0.55}$

Table. 4-3 Mass-transfer coefficient in the extraction. (Falling drop)
 (general type : $1/K_{adj} = 1/k_{dj} + 1/m_{ij} \cdot k_{cj}$)

components	K_{adf}	$1/(Sh)_{adf}^*$
U (VI)	$\frac{\left(\frac{D_d}{d_p}\right)}{2.8 \times 10^7 \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{1.8} + 1.93 \times 10^{13} \cdot [H^+]^{-2.54} \cdot \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{2.95}}$	$2.8 \times 10^7 \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right)^{1.8} + 1.93 \times 10^{13} \cdot [H^+]^{-2.54} \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right)^{1.95}$
Pu (IV)	$\frac{\left(\frac{D_d}{d_p}\right)}{3.75 \times 10^7 \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{1.8} + 2.7 \times 10^{13} \cdot [H^+]^{-2.6} \cdot \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{2.88}}$	$3.75 \times 10^7 \left(\frac{1}{Pe}\right)^{1.8} + 2.7 \times 10^{13} \cdot [H^+]^{-2.6} \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right)^{2.88}$
Pu (III)	$\frac{\left(\frac{D_d}{d_p}\right)}{8.4 \times 10^7 \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{1.8} + 6.9 \times 10^5 \cdot [H^+]^{-1.57} \cdot \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{2.88}}$	$8.4 \times 10^7 \left(\frac{1}{Pe}\right)^{1.8} + 6.9 \times 10^5 \cdot [H^+]^{-1.57} \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right)^{2.88}$
U (IV)	$\frac{\left(\frac{D_d}{d_p}\right)}{7.84 \times 10^7 \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{1.8} + 1.96 \times 10^{14} \exp\{-3.17 \times 10^{-4} (\ell_n 100 [H^+])^{5.6}\} \cdot \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{2.7}}$	$7.84 \times 10^7 \left(\frac{1}{Pe}\right)^{1.8} + 1.96 \times 10^{14} \exp\{-3.17 \times 10^{-4} (\ell_n 100 [H^+])^{5.6}\} \cdot \left(\frac{1}{Pe}\right)^{2.7}$
HNO ₃	$2.8 \times 10^{-8} \cdot \left(\frac{D}{d_p}\right) \cdot \left(\frac{u_t \cdot d_p}{D_d}\right)^{1.8}, \quad (Pe \geq 5 \times 10^5)$ $0.002, \quad (Pe \leq 5 \times 10^5)$	$3.6 \times 10^7 \left(\frac{1}{Pe}\right)^{1.8}, \quad (Pe \geq 5 \times 10^5)$

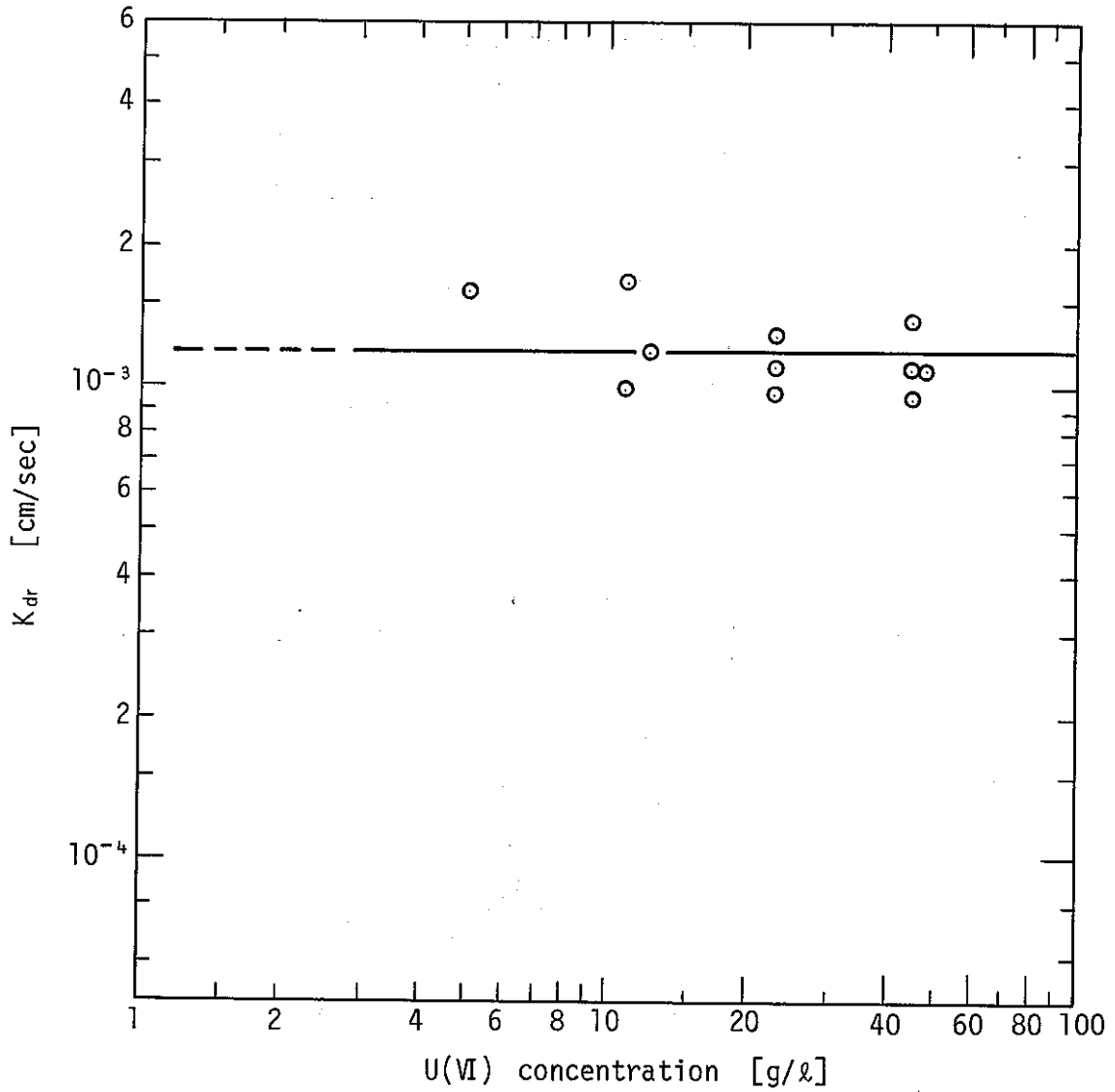


Fig. 4-13 Effect of U(VI) concentration on K_{dr}.

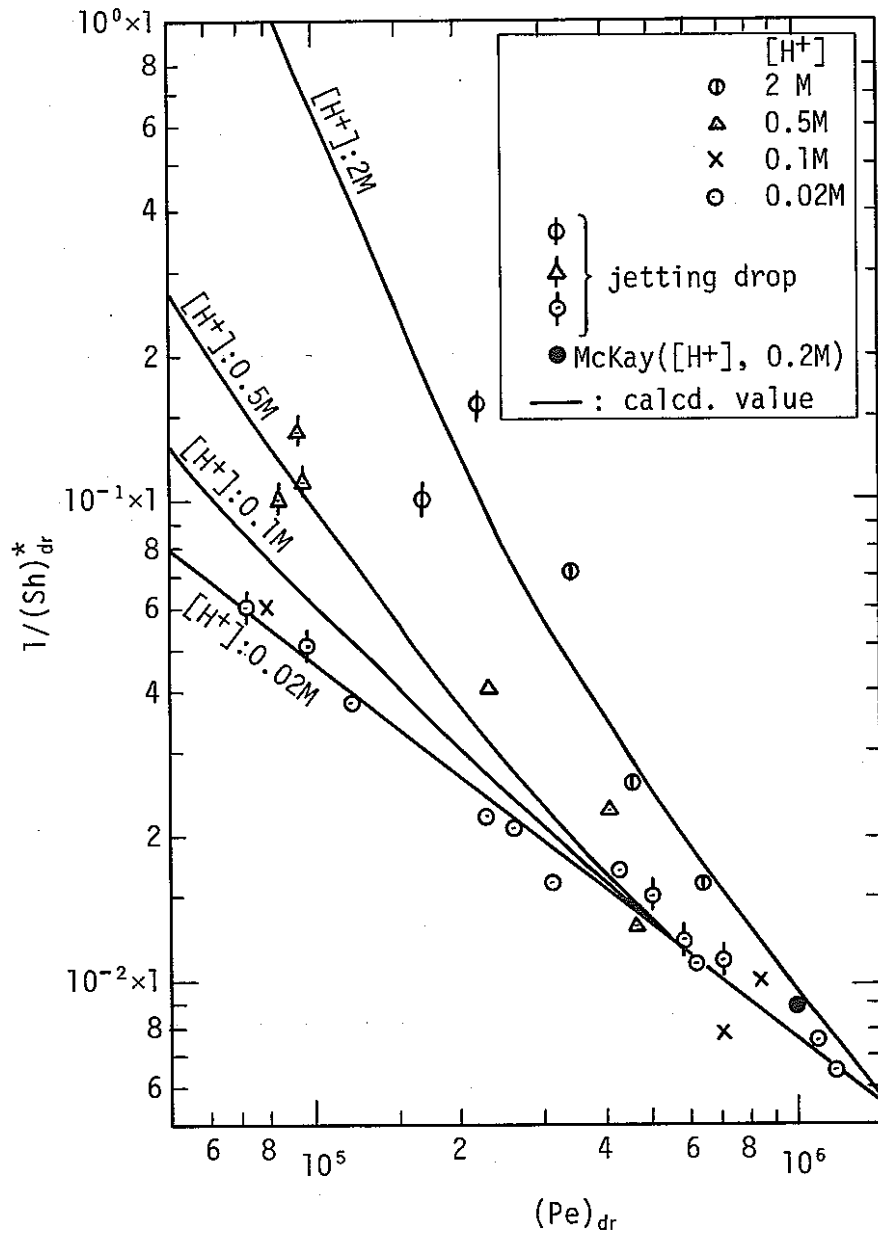


Fig. e-14 Relation between the Péclet number and the reciprocal of the Sherwood number.

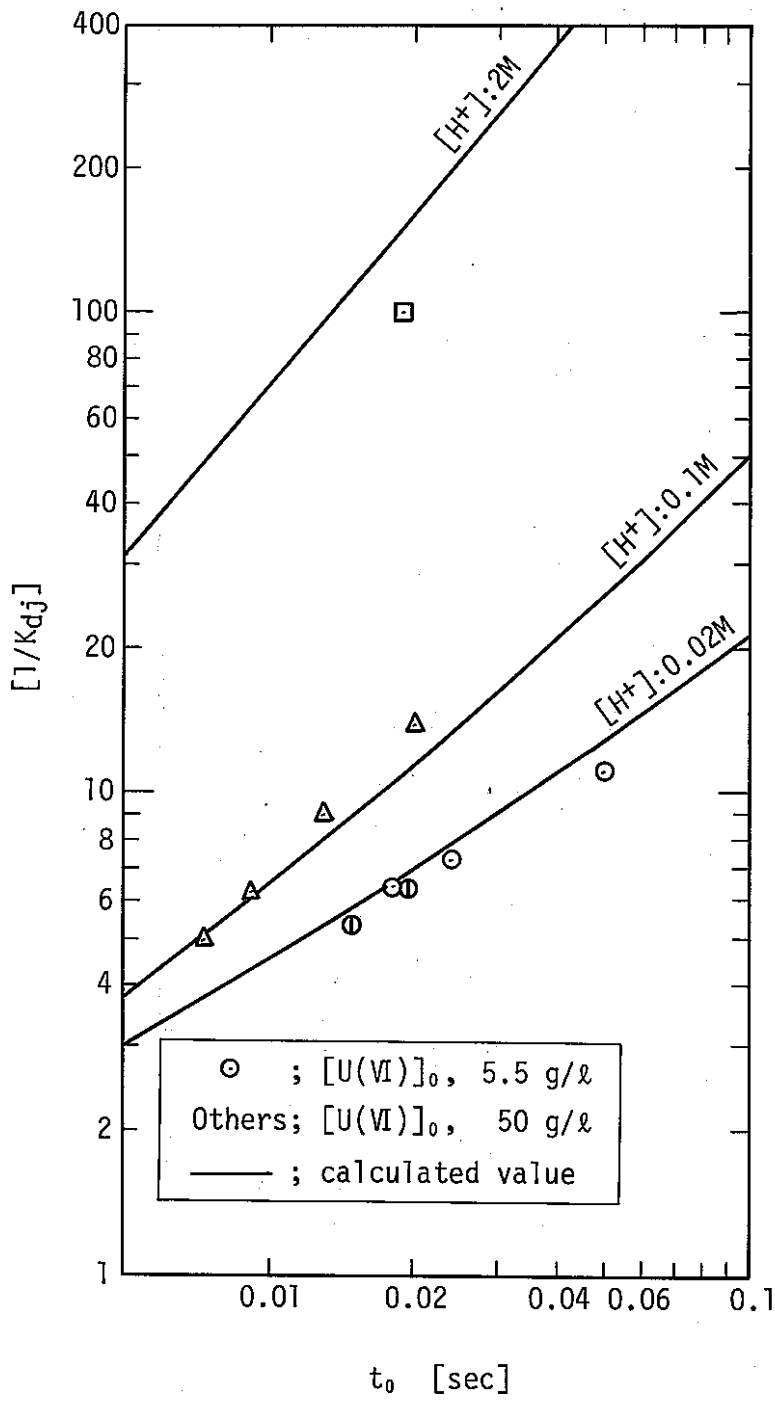


Fig. 4-15 Relation between jetting time (t_0) and reciprocal of the overall mass transfer coefficient.

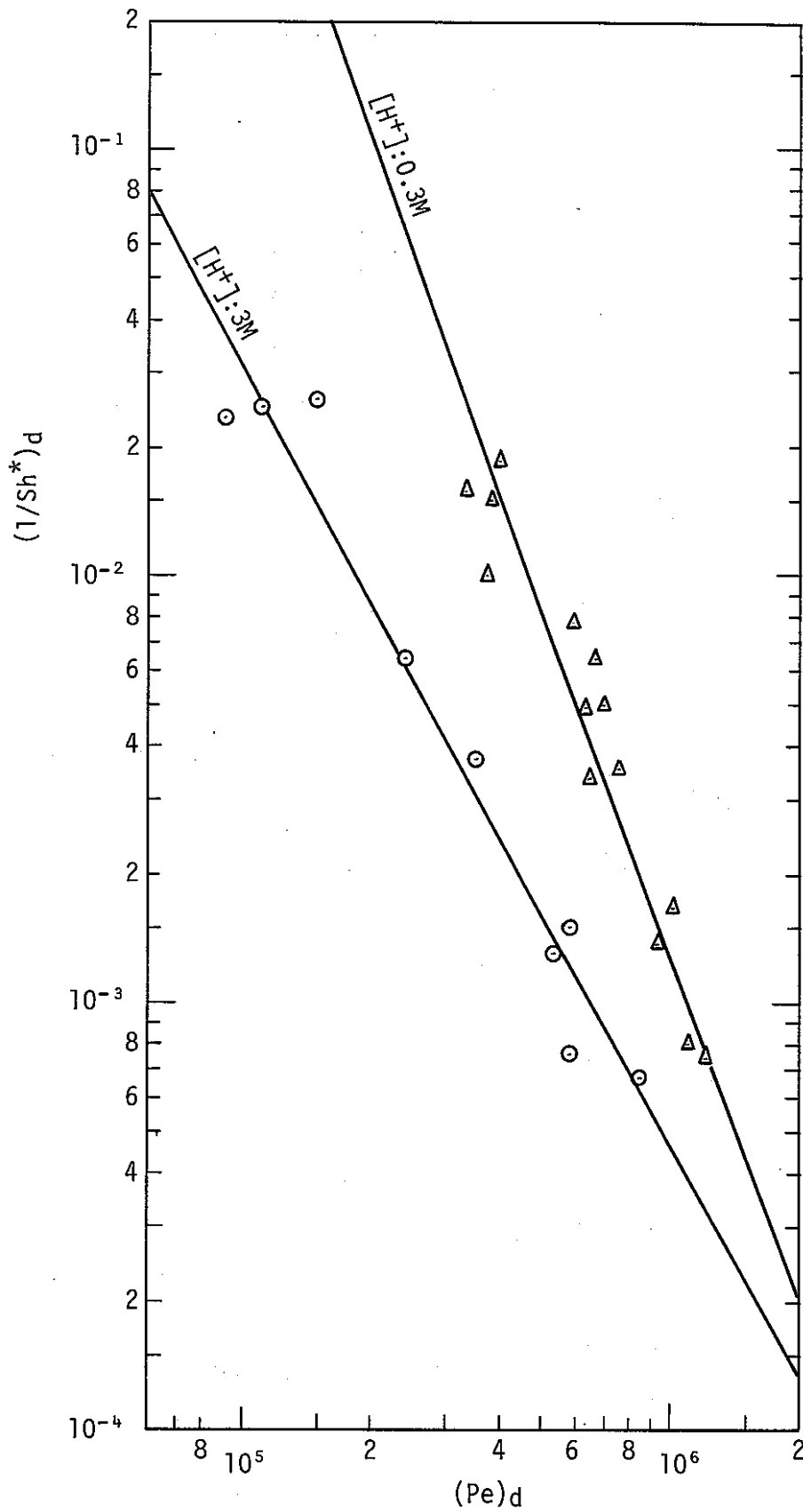


Fig. 4-16 Relation between the Péclet number and the reciprocal of the Sherwood number.

4.2.4 実験式と推算式の比較

各成分の総括物質移動係数は、Table 4-1, 2, 3に示す如く、分散相、連続相側境膜物質移動係数 (k_d , k_c) からなることが明らかとなり、各境膜物質移動係数は、Pe 数および分配係数で表わされることが分った。

Table 4-1, 2, 3の物質移動係数式において、Pe 数にかかる係数が、溶液系の性状によって決まると考えるならば、Pe 数は各成分の分子拡散係数および流体力学的条件 (液滴径、液滴速度) により一義的に決まるから、任意成分についての物質移動係数は、同じ溶液系につきある成分の物質移動係数式を用い、この式に任意成分の分子拡散係数と分配係数を代入することにより推定可能と考えられる。

上述の方法により、 $P_u(V)$ の物質移動係数式を推算した。 $U(V)$ 物質移動係数式を基に、抽出、逆抽出 (液滴上昇、ジェット過程) につき推算した結果を Fig. 4-17, 18, 19 に示した。推算式は、実験式と良く一致していることが分った。

他の成分についても、 $P_u(V)$ と同様に総括物質移動係数を推算した結果、各成分の実験式とほぼ一致することが分った。

したがって、任意成分につき、分子拡散係数と分配係数が与えられると、この成分の総括物質移動係数の推算は可能と考えられる。

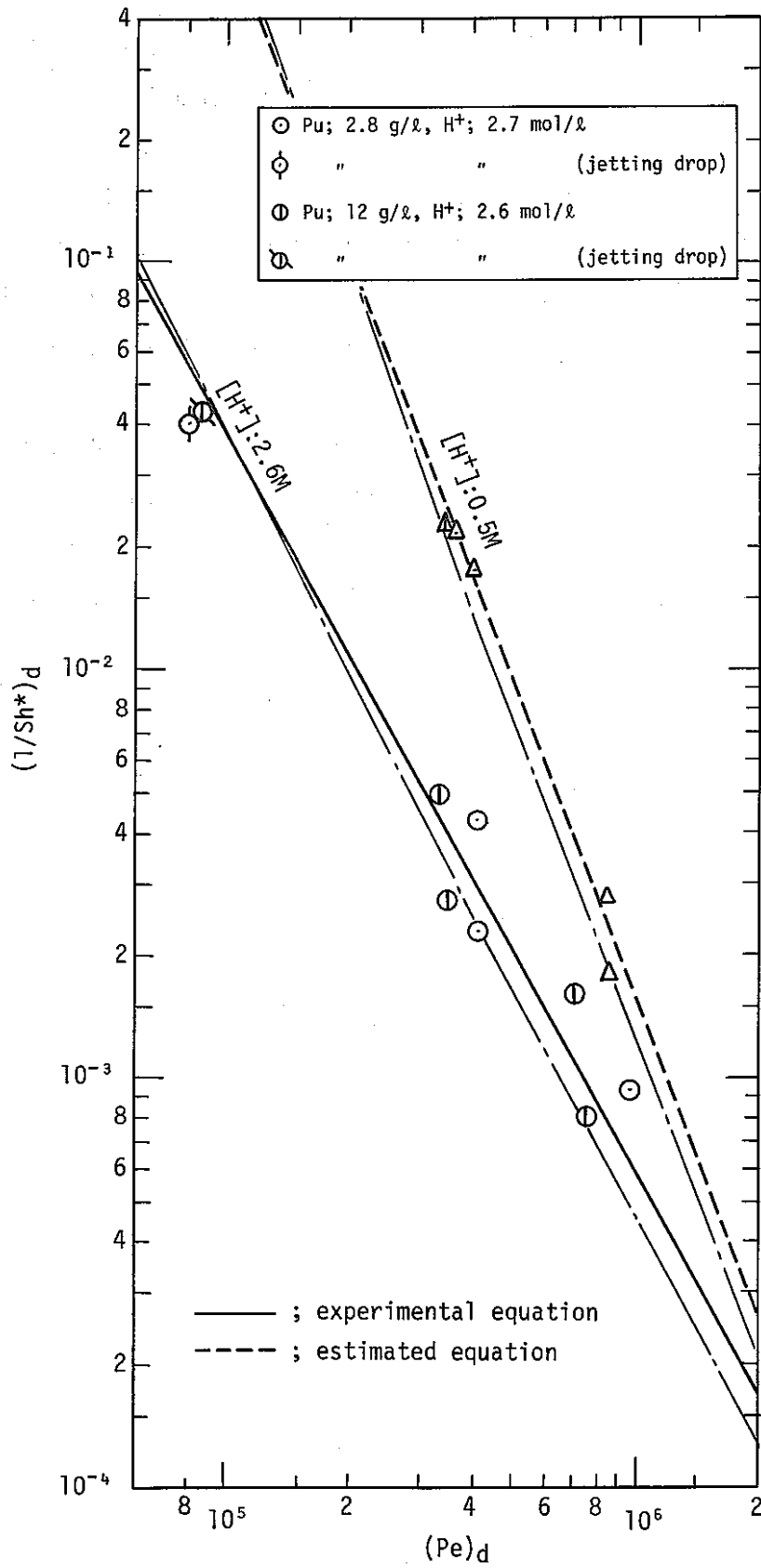


Fig. 4-17 Comparison of experimental and estimated equations in extraction.

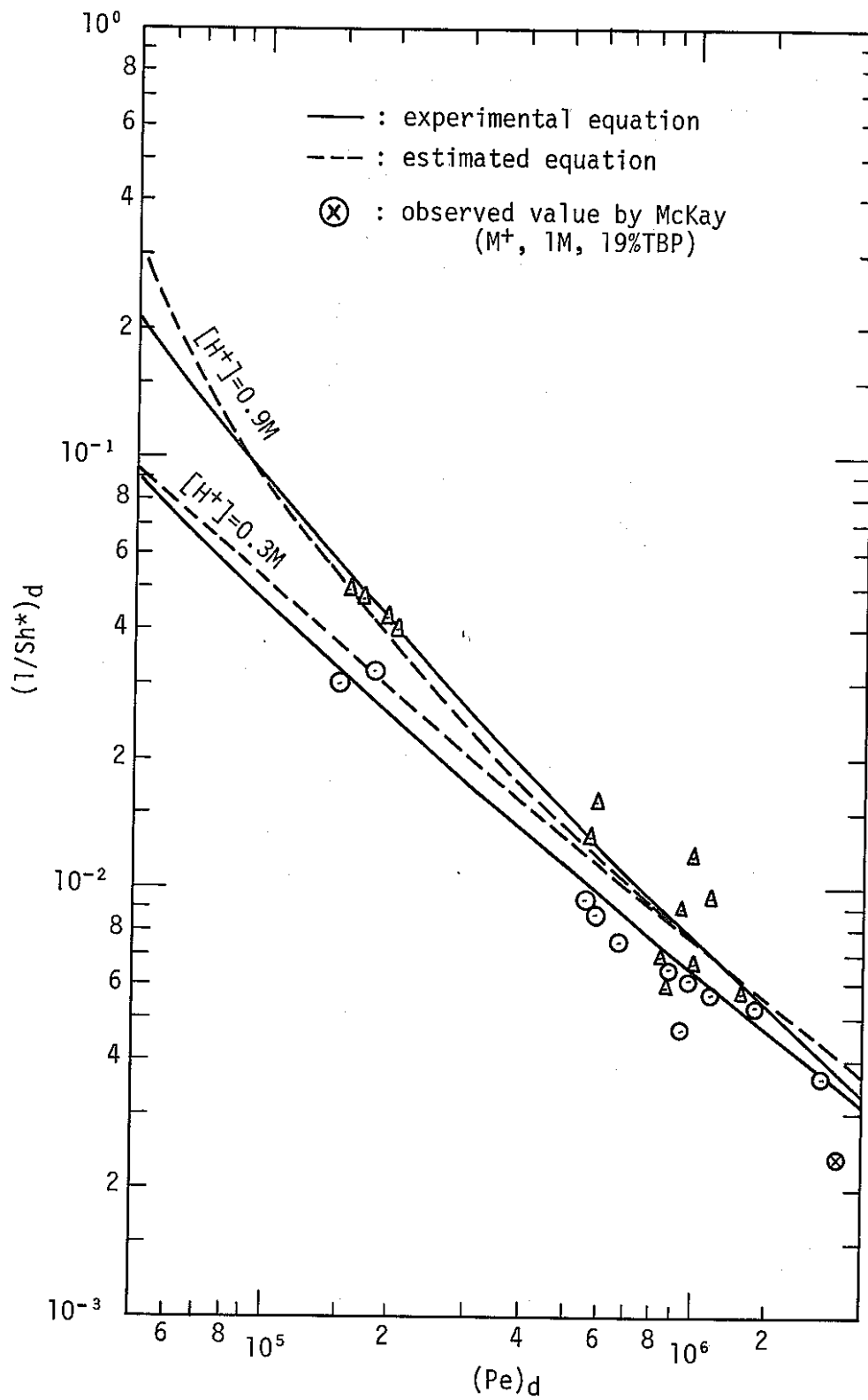


Fig. 4-18 Comparison of experimental and estimated equations in back-extraction.

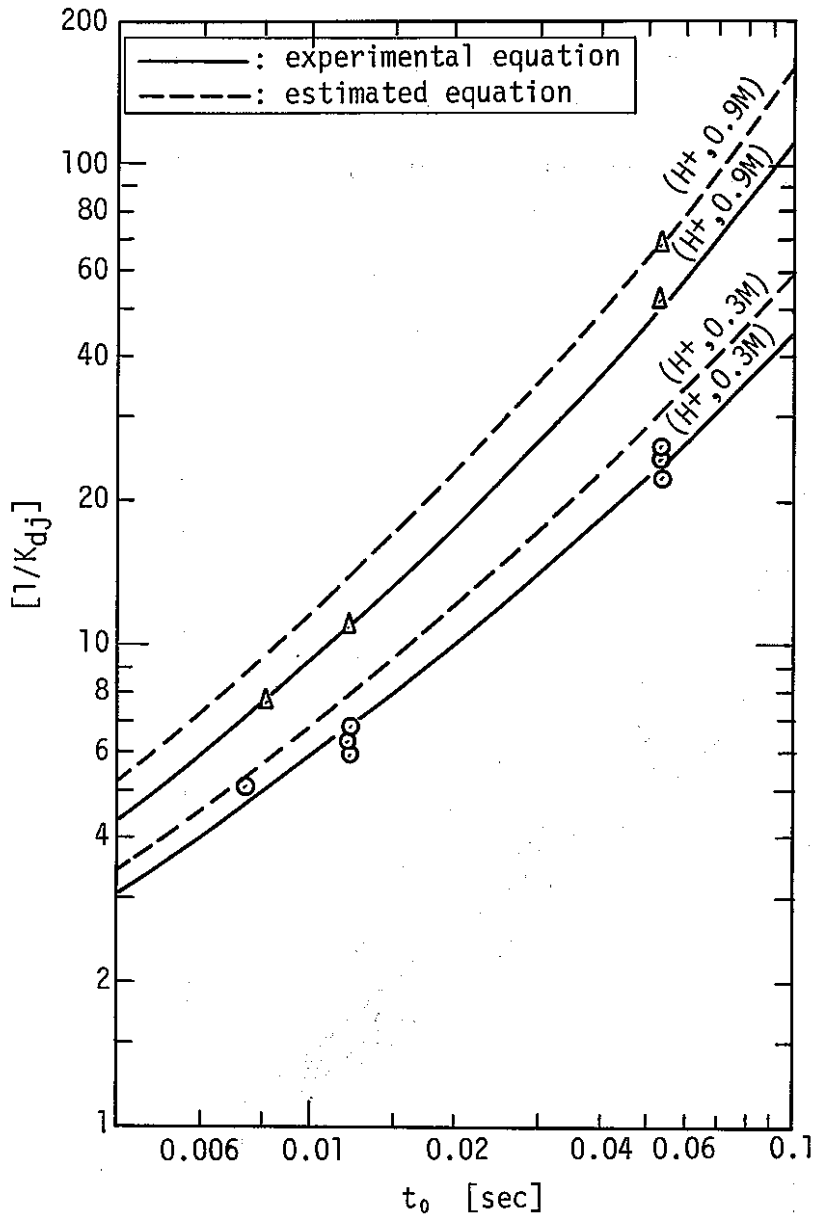


Fig. 4-19 Comparison of experimental and estimated equations in back-extraction.

4.2.5 各成分の物質移動速度の比較

各成分の総括物質移動係数を抽出（液滴下降過程）、逆抽出（液滴上昇、ジェット過程）につき比較した。

（抽出—液滴下降過程）

液滴（水相）から連続相（溶媒）へ核物質が移動する速度比を、実用的パルスカラムの代表的条件につき、Table 4-3の実験式を基に算出し、次表に示した。ただし、U (IV) 総括物質移動係数を基準にした。

Table 4-4 Overall mass-transfer coefficient ratio.

Extracting condition	:	d_p	:	2ϕ			
		u_t	:	10 cm/sec			
		$[H^+]_a$:	3 mol/l			
Mass-transfer ratio	:	U (VI)		Pu (IV)		U (IV)	
		2.5		2.2		1.0	
		(2.2)*		(2.0)*		(1.0)*	
							Pu (III)
							0.05

* : Bergeonneau's Data.

Bergeonneau⁷⁰⁾は、遠心抽出器を使用し、30% TBP（稀釈剤は、hydrogenated branched tetrapropylene）へのU (VI), U (IV), Pu (IV)の抽出における総括物質移動容量 ($K \cdot a$, ただし、 a : 界面積)を測定している。この文献値から総括物質移動係数比を算出し、Table 4-4に*印として示した。

Table 4-4において、本実験の値は、Bergeonneauの実験値と良く一致している。U (IV) 総括物質移動係数は、U (IV)の分子拡散係数がU (VI), Pu (IV)とほぼ同じであるにも関わらず、U (VI)と較べて小さい。この理由につき、Bergeonneauは、両成分の抽出における活性化エネルギー (E)を測定して、 $E_{u(VI)} = 5.4$ Kcal/mol, $E_{u(IV)} = 7.4$ Kcal/molを得、両成分の速度差がU (IV)とU (VI)のhydration energyの差によるであろうと推定している。しかしながら、活性エネルギーの差 ($\Delta E = 2.0$ Kcal/mol)は小さいので、原液を大量に使えない測定上の問題を考慮すれば、この差が有意差かどうか判定するのは、難しいと思われる。

Table 4-3の物質移動係数式によれば、連続相側境膜物質移動係数項 ($1/m_{ij} \cdot k_c$)における分配係数 (m_{ij})の物質移動抵抗に対する寄与率は、U (VI)よりもU (IV)の方が大きい。したがって、U (IV) 総括物質移動係数はU (VI)よりも小さくなる考えられる。同様に、Pu (III) 総括物質移動係数がU (IV)より小さくなる理由は、 $1/m_{ij} \cdot k_c$ の項における分配係数 (m_{ij})の物質移動抵抗に対する寄与率がU (IV)よりもPu (III)の方が大きい (Pu (III)の方が分配係数が小さい) ために、Pu (III) 総括物質移動係数がU (IV)より小さくなるものと考えられる。

(逆抽出-液滴上昇過程)

液滴(溶媒)から連続相(水相)へ核物質が移動する速度比を、抽出-液滴下降過程と同様に、Table 4-1を基に算出し、次表に示した。

Table 4-5 Overall mass-transfer coefficient ratio.

Back-extracting condition	d_p	:	2^ϕ		
	u_t	:	10 cm/sec		
	$[H^+]_a$:	0.5 mol/l		
Mass-transfer ratio	U(V)		Pu(V)	U(W)	Pu(III)
	1.2		1.1	1.0	1.3
			(1.0)*	(1.0)*	

* : Bergeonneau's Data.

Table 4-5において、本実験のPu(V), U(W)逆抽出速度は、Bergeonneauの実験結果と極めて良く一致している。液滴上昇過程における逆抽出速度が、各成分につき大差ない理由は、分散相側境膜物質移動係数がほぼ同じ値(Table 4-1の k_d 項を参照)であることを勘案すれば、連続相境膜物質移動項の物質移動抵抗が小さく、したがって、 m_{ij}/k_c の項が殆んど無視できることによると考えられる。

U(W), Pu(III)につき、各境膜における物質移動抵抗を比較すると、Table 4-6の通りである。

Table 4-6 Mass-transfer resistance in back-extraction. (Falling drop).

	K_{odr}	$1/k_d$	m_{ij}/k_c
U(W)	1.44×10^{-3}	690	48
Pu(III)	1.70×10^{-3}	580	0.8

Table 4-6の結果によれば、分散相側物質移動抵抗が連続相側と較べ圧倒的に大きく、分散相側抵抗が物質移動過程の律速段階になっていることがよく理解できる。

(逆抽出-ジェット過程)

液滴上昇過程と同様に、Table 4-2を基に、各成分の物質移動速度比を算出し、次表に示した。

Table 4-7 Overall mass-transfer coefficient ratio.

Back-extracting condition	L_{jet}^s	:	0.6 cm		
	u_N	:	20 cm/sec		
	t_o	:	0.03 sec		
	$[H^+]_a$:	0.5 mol/l		
Mass-transfer ratio	U(V)		Pu(V)	U(W)	Pu(III)
	0.3		0.8	1.0	2.0

ジェット過程における物質移動速度を実測した文献は見当たらない。ジェット過程の物質移動は、液滴からの物質移動と相異し、ジェット部（見掛上は円柱状である）からの物質移動である。ジェット部においては、油-水相の界面は著しく攪乱されている状態にあると考えられ、物質移動係数そのものが、上昇過程よりもかなり大きいと思われる。因みに、U(V) 総括物質移動係数を、Table 4-5, 4-6の条件につき算出し、その比を求めると、

$$\frac{K_{od, jet}}{K_{od, r}} = \frac{\frac{1}{53t_o^{0.55} + 8.4 \times 10^3 [H^+]^{1.14} \cdot t_o^{1.22}}}{\left(\frac{D_d}{d_p}\right)} = \frac{0.0165}{0.00144} \div 12$$

$$3.94 \times 10^2 \left(\frac{D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{0.786} + 0.174 [H^+]^{1.8} \left(\frac{10^5 \cdot D_d}{u_t \cdot d_p}\right)^{2.5}$$

となる。すなわち、U(V)のジェット過程の総括物質移動速度は、液滴上昇過程の物質移動速度よりも約12倍大きい。

このような物質移動速度の大きい領域においては、液滴外側の物質移動抵抗は、内側物質移動抵抗と較べ、成分間の差が大きくなると予想される。U(V)とPu(III)につき、各境膜の物質移動抵抗を算出し、Table 4-8に示した。

Table 4-8 Mass-transfer resistance in back-extraction. (Jetting drop).

	$K_{od, jet}$	$1/k_d$	m_{ij}/k_c
U(V)	1.65×10^{-2}	8	53
Pu(III)	1.2×10^{-1}	8	0.1

予想通り、分散相側（液滴内側）の物質移動抵抗は全く同じであるが、連続相側（液滴外側）の境膜物質移動抵抗が、U(V)とPu(III)について著しい差が認められ、Pu(III)の連続相物質移動抵抗が極めて小さいことがわかる。このことが原因となって、Pu(III)の総括物質移動係数($K_{od, jet}$)が、U(V)よりも大きくなったものと考えられる。

なお、抽出速度と逆抽出速度の比較については次の通りである。

Table 4-4の条件に基づき、抽出におけるU(V)総括物質移動係数を求めると、次の値が得られる。

$$K_{od, falling} = \frac{\left(\frac{4.17 \times 10^{-6}}{0.2}\right)}{2.8 \times 10^7 \left(\frac{4.17 \times 10^{-6}}{10 \times 0.2}\right)^{1.8} + 1.93 \times 10^{13} \cdot [3]^{-2.54} \left(\frac{4.17 \times 10^{-6}}{10 \times 0.2}\right)^{2.95}} \div 1.2 \times 10^{-2}$$

(この値は、Baumgärtner⁶⁰⁾およびHorner⁶¹⁾の $[H^+]$, 3 mol/lにおける抽出速度定数, $1.15 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-2}$ [cm/sec]の値とほぼ一致しているが、彼らは、液滴速度(u_t)を考慮していないので、実測値に幅があると思われる)

上に得られた物質移動係数と、Table 4-6 に示す逆抽出における $U(V)$ 総括物質移動係数を比較すれば、 $U(V)$ 抽出速度は、逆抽出速度よりも約 10 倍速いと言われている。ただし、逆抽出における H^+ 濃度は、Table 4-5 に示す如く、 $[H^+]_a = 0.5 \text{ mol/l}$ としている。 $[H^+]_a = 3 \text{ mol/l}$ につき比較すれば、 $U(V)$ 抽出速度は、逆抽出速度 ($K_{od, falling} \doteq 2.5 \times 10^{-4}$) よりも約 50 倍速い。この値は、Baumgärtner⁶⁰⁾ の抽出速度定数を外捜して得た値である約 55 倍とほぼ一致している。

4.3 物質移動係数の PULCO への適応

4.3.1 PULCO における物質移動係数

液滴実験により得た総括物質移動係数式の分配係数は、Hanford 分配式⁷⁾ の実験条件への外捜に基づき算出したものである。この分配係数は、一方の相に抽質成分が殆んど存在しない系のものである。

実用抽出条件においては、油、水相の両相に抽出成分がかなりの濃度まで存在している。この場合には、総括物質移動係数式の分配係数として、Hanford 分配式⁷⁾ をそのままの形で使用する必要がある。

そこで、分配係数として、Hanford 分配式がそのまま使用できる総括物質移動係数式を誘導した。結果を一括して、Table 4-9 に示した。

この表の物質移動係数を用いるならば、分配係数として、MIXSET⁷⁾ に組込まれている分配式が、そのまま利用できる利点がある。

なお、Table 4-9 の総括物質移動係数は、分散相基準のものであるが、これを連続相基準総括物質移動係数に換算するには、(4-30)、(4-38) 式を用いればよい。

Table. 4-9 Mass-transfer coefficient for PULCO

Components	Falling drop in extraction $1 / (Sh)_d^*$	Rising drop in back-extraction $1 / (Sh)_d^*$	Jetting drop in back-extraction $1 / K_{od, jet}$
U (VI)	$2.8 \times 10^7 (1/Pe)^{1.8} + \frac{3.55 \times 10^{14}}{m_{ij}} \cdot (1/Pe)^{2.95}$	$3.94 \times 10^2 (1/Pe)^{0.786} + 1.74 \times 10^{-2} \cdot m_{ij} \cdot (10^5/Pe)^{2.5}$	$53 (t_o)^{0.55} + 8.4 \times 10^2 [H^+]_a^{-0.66} \cdot m_{ij} \cdot t_o^{1.22}$
Pu (IV)	$3.75 \times 10^7 (1/Pe)^{1.8} + \frac{1.48 \times 10^{14}}{m_{ij}} \cdot (1/Pe)^{2.88}$	$3.0 \times 10^2 (1/Pe)^{0.782} + 2.3 \times 10^{-2} \cdot m_{ij} \cdot (10^5/Pe)^{1.57}$	$53 (t_o)^{0.55} + 5.6 \times 10^2 [H^+]_a^{-0.66} \cdot m_{ij} \cdot t_o^{1.22}$
Pu (III)	$8.4 \times 10^7 (1/Pe)^{1.8} + \frac{33 \times 10^{14}}{m_{ij}} \cdot (1/Pe)^{2.88}$	$3.0 \times 10^2 (1/Pe)^{0.782} + 2.3 \times 10^{-2} \cdot m_{ij} \cdot (10^5/Pe)^{1.57}$	$53 (t_o)^{0.55} + 5.6 \times 10^2 [H^+]_a^{-0.66} \cdot m_{ij} \cdot t_o^{1.22}$
U (IV)	$7.84 \times 10^7 (1/Pe)^{1.8} + \frac{2.02 \times 10^{13}}{m_{ij}} \cdot (1/Pe)^{2.7}$	$3.94 \times 10^2 (1/Pe)^{0.786} + 5.22 \times 10^{-1} \cdot m_{ij} \cdot (10^5/Pe)^{2.8}$	$53.6 (t_o)^{0.5} + 81.3 [H^+]_a^{-0.20} \cdot m_{ij} \cdot t_o$
HNO ₃	$3.6 \times 10^7 (1/Pe)^{1.8}$ ($K_{dr} = 0.002$, for $Pe \leq 5 \times 10^5$)	$87.4 (1/Pe)^{0.78}$	$5.5 \times 10^{-1} \cdot (t_o)^{-0.55}$

4.3.2 液滴上昇, 下降時間および液滴速度

パルスカラム内の液滴の挙動を高速カメラで観察し、液滴の運動がパルサーの作動状態に応じて、上昇→停止→下降→停止のサイクルを経ていることについては、4章1節で詳しく述べた。

パルスカラムにおいて、物質移動係数 (K_{dr}) が作用する時間は、カラム各段の液滞留時間全域にわたるものでなく、パルスのサイクル内において、液滴が実際に運動する期間のみについてである。また、この間の物質移動係数 (K_d) の大きさは、液滴が運動する期間内の液滴運動速度 (u_t) によって決まる。したがって、物質移動係数を PULCO に適用するには、カラム内の液滴の運動期間、およびその速度を明らかにする必要がある。

パルサー作動時間を実測した結果によれば、Fig. 4-1 に示したパルスサイクル内の各過程 (I, II, III, IV) における所要時間は、1 サイクルに要する時間のほぼ 1/4 に等しい。しかし、液滴の運動期間は、高速カメラにより観察すると、サイクル内各過程と必ずしも 1:1 で対応していない。例えば、パルスカラム逆抽出操作における液滴の上昇は、本来、パルス上向き時間 (パルスの 1/4 サイクル時間) の間に、パルス振幅に相当する距離だけ、パルサーにより強制移動するのであるが、この液滴には浮力、重力、摩擦力が常に働いているので、液滴は、加速度を有し、パルス振幅に相当する長さだけで運動を停止するのではなく、液滴は、強制移動期の速度を初速度とし、パルスが停止期間に入ってもさらに上昇し続けている。

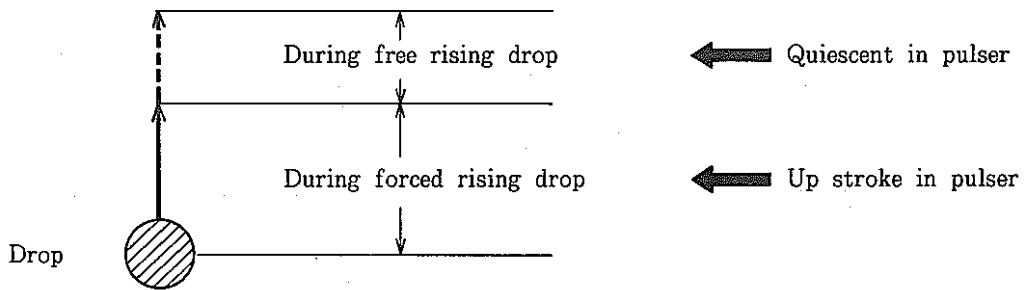


Fig. 4-20 Motion of drop.

この状況を概念図として、Fig. 4-20 に示した。また、パルスカラム抽出操作における液滴下降過程についても、液滴の運動を観察すると、逆抽出操作と同様の現象が認められ、下降する液滴は、パルス振幅に相当する長さを強制移動した後、この間に与えられた強制移動速度を初速度とし、パルス停止期間に入っても液滴は更に下降し続ける。

パルサーによる強制移動期以後の液滴の運動速度、運動時間、運動距離を以下のように推定し、実測値と比較した。

(抽出)

パルスカラムの抽出操作において、液滴に作用する力を Fig. 4-21 に示した。

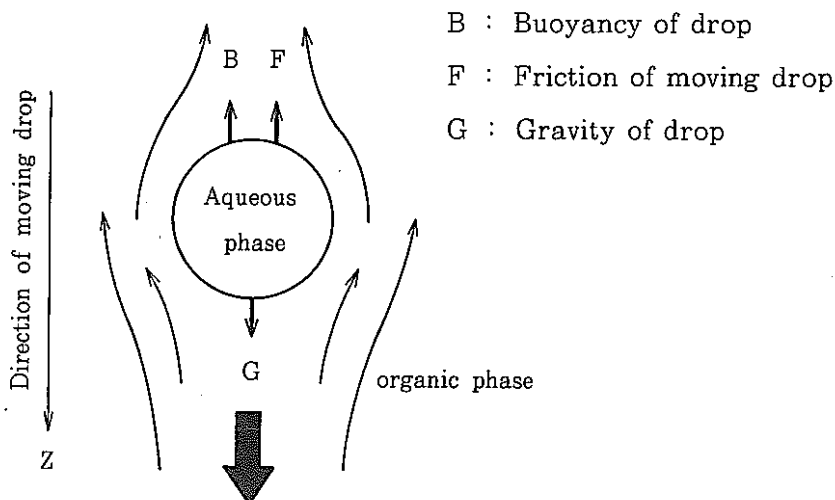


Fig. 4 - 21 Drop motion in extraction. (Falling drop).

今、液滴径を d_p とし、分散相（水相）および連続相（油相）の比重を ρ_d 、 ρ_c 、液滴の摩擦抵抗係数（drag coefficient）を f_c 、液滴移動距離を Z とすれば、パルスカラム抽出操作における液滴についての運動方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \rho_d \cdot \frac{d^2 Z}{dt^2} = \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \rho_d \cdot g - \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \rho_c \cdot g - \frac{1}{2} \cdot f_c \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_p^2 \cdot \left(\frac{dZ}{dt}\right)^2 \cdot \rho_c \quad (4-79)$$

上式の右辺第3項は、連続相中を運動する液滴が受ける摩擦抵抗である。（4-79）式を整理し、次式が得られる。

$$\frac{d^2 Z}{dt^2} + \frac{3}{4} \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot \left(\frac{dZ}{dt}\right)^2 - g \cdot \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right) = 0 \quad (4-80)$$

（4-80）式において、 $\frac{dZ}{dt} = \xi$ とおくと、次式が得られる。

$$\frac{d\xi}{dt} + \frac{3}{4} \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot \left\{ \xi^2 - \frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right) \right\} = 0 \quad (4-81)$$

（4-81）式を解き、一般解として次式が得られる。

$$\ln \left\{ \frac{\xi - \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}}{\xi + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}} \right\} = -2 \cdot \sqrt{\frac{3}{4} \cdot g \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)} \cdot t + \text{const.} \quad (4-82)$$

今、下降する液滴が、パルスによる強制下降期を終了した点を、 $t = 0$ とすれば、（4-82）式の初期条件として次式が得られる。

$$t = 0, \quad \left(\frac{dZ}{dt}\right)_{t=0} = \xi_0 \quad (4-83)$$

ただし、 ξ_0 は次式で与えられる。

$$\xi_0 = \frac{A'}{\left(\frac{60}{f^*}\right) \times \frac{1}{4}} + \alpha = \frac{(Af^*)}{15} + \alpha \quad (4-84)$$

A' : パルス振幅 [cm/cycle]

f^* : パルス振動数 [cycle/min]

α : 自由下降期の平均速度 [cm/sec]

(4-84) 式を (4-82) 式に代入すれば、次式が得られる。

$$\frac{dZ}{dt} = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)} \cdot \frac{\left[1 + \frac{\left\{ \frac{Af^*}{15} + \alpha - \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)} \right\}}{\left\{ \frac{Af^*}{15} + \alpha + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)} \right\}} \cdot \exp \left\{ -2 \sqrt{\frac{3}{4} \cdot g \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)} \cdot t \right\} \right]}{\left[1 - \frac{\left\{ \frac{Af^*}{15} + \alpha - \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)} \right\}}{\left\{ \frac{Af^*}{15} + \alpha + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)} \right\}} \cdot \exp \left\{ -2 \sqrt{\frac{3}{4} \cdot g \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)} \cdot t \right\} \right]} \quad (4-85)$$

(4-85) 式において、 f_c は Re 数の関数であり、 $f_c = f(\text{Re})$ として与えられるのであるが、パルスカラム抽出操作の代表的条件につき Re 数を算出すると、次の通りである。

$$d_p \doteq 0.1 \quad [\text{cm}]$$

$$\rho_c = 0.825 \quad [\text{g/cm}^3] \quad (30\% \text{ TBP-n-Dodecane})$$

$$\mu_c = 1.7 \quad [\text{CP}]$$

$$u_t = 5 \quad [\text{cm/sec}]$$

$$\begin{aligned} (\text{Re})_{d, \text{extract}} &= \frac{d_p \cdot u_t \cdot \rho_c}{\mu_c} \\ &= \frac{(0.1)(5)(0.825)}{(0.017)} \\ &\doteq 24 \end{aligned}$$

(4-86)

この Re 数についての f_c は、 $f_c \doteq 1^{83)}$ として与えられる。これらの値ならびに、次の諸数値を代入すれば (4-85) 式の右辺大括弧内の exponential の項 (ϵ) は $\epsilon < 4 \times 10^{-4}$ となる。

$t > 0.1$ [sec], (パルスカラム抽出操作における液滴下降時間の高速カメラによる
実測値)

$A' = 3$ [cm/sec], $f^* = 30$ cycle/min (パルス条件の代表的値)

$\alpha = 5$ [cm/sec], (自由下降期の平均速度)

この ε 値を (4-85) 式に代入し、初期条件として、 $t=0$ 、 $(Z)_{t=0} = A'$ (pulse amplitude) を採ることにより、(4-80) 式の解として、次式が得られる。

$$Z = [\text{pulse amplitude}] + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)} \cdot t \quad (4-87)$$

(4-87) 式における時間 (t) は、下降する液滴が強制移動期を終了した点を $t=0$ としている。したがって、強制移動期後に、液滴が下降し続ける時間の最大時間は、パルス停止期の時間に相当し、液滴が下降する最大距離 (Z_{\max}) は、パルス停止時間である $t = \left(\frac{60}{f^*}\right) \cdot \frac{1}{4} = 15/f^*$ を (4-87) 式に代入し、次式で与えられる。

$$Z_{\max} = [\text{pulse amplitude}] + \frac{15}{f^*} \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)} \quad (4-88)$$

(4-88) 式を用いて、 $A' = 3$ [cm]、 $f^* = 20 \sim 40$ [cycle/min] につき、パルスカラム抽出操作の液滴下降距離を推算し、実測値と比較した。結果を Fig. 4-22 に示した。推算値と実測値は極めて良く一致している。したがって、抽出操作の液滴下降距離は、(4-88) 式から算出でき、また、液滴下降速度は、(4-87) 式の微分値から算出できると考えられる。

また、パルスカラム抽出操作において、上向きパルスにより液滴が上昇する過程の運動方程式は、(4-80) 式と同様にして次式で与えられる。

$$\frac{d^2Z}{dt^2} + \frac{3}{4} \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot \left(\frac{dZ}{dt}\right)^2 + g \cdot \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right) = 0 \quad (4-89)$$

ただし、 Z 方向は上向きに採った。

(4-89) 式において、 Z の如何に関わらず、 $\frac{d^2Z}{dt^2} < 0$ が成立する。すなわち、上向きパルスに伴う液滴の上昇に際しては、液滴の加速度は常に負であり、液滴には常に下向きに力が作用し、上向きパルスの強制移動距離であるパルス振幅の長さまで液滴が上昇できないことを意味している。

抽出操作において、上向きパルスにより液滴がどの程度の距離まで上昇するかにつき、以下の通りしらべた。

(4-89) 式において、 $dZ/dt = \xi$ とおいて得た微分方程式を積分し、次式が得られる。

$$\tan^{-1} \left\{ \frac{\xi}{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot g \cdot \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)} \right\} = -\sqrt{\frac{3}{4} \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot g \cdot \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)} \cdot t + \text{const.} \quad (4-90)$$

(4-90) 式の初期条件として、

$$t = 0, \left(\frac{dZ}{dt}\right)_{t=0} = \xi_0 \quad (4-91)$$

ただし、 $\xi_0 = (A' f^*)/15$

を採り、整理すると次式が得られる。

$$\frac{dZ}{dt} = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \frac{\rho_d}{\rho_c} \cdot g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)} \cdot \tan \left[\tan^{-1} \left\{ \frac{\xi_0}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \frac{\rho_d}{\rho_c} \cdot g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)}} \right\} - \sqrt{\frac{3}{4} \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)} \cdot t \right] \quad (4-92)$$

上向きパルスにより、液滴は、 $t = 0$ 以後の間、強制移動速度、 $\left(\frac{dz}{dt}\right)_{\text{pulse}} = A'f^*/15$ が賦与される。これを考慮した(4-92)式を積分し、 $t = 0, z = 0$ の初期条件を代入すると次式が得られる。

$$Z = \frac{4}{3} \frac{d_p}{f_c} \frac{\rho_d}{\rho_c} \ln \left| \frac{\cos \left[\tan^{-1} \left\{ \frac{\xi_0}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot g \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}} \right\} - \sqrt{\frac{3}{4} \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)} \cdot t \right]}{\cos \left[\tan^{-1} \left\{ \frac{\xi_0}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot g \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}} \right\}} \right]} \right| + (A'f^*/15) \cdot t, \quad (4-93)$$

(4-92)式に、強制移動速度を考慮した式から、抽出操作において上昇する液滴が見掛上、上昇を停止するに至る所要時間は、次式で与えられる。

$$t_{\left(\frac{dz}{dt}\right)=0} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{4} \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)}} \cdot \left[\tan^{-1} \left\{ \frac{\xi_0}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot g \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}} \right\} - \tan^{-1} \left\{ \frac{A'f^*}{15 \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot g \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}} \right\} \right] \quad (4-94)$$

(4-94)式に、 $\xi_0 = A'f^*/15$ を代入し、整理すると、次式が得られる。

$$t_{\left(\frac{dz}{dt}\right)=0} = \frac{2 \tan^{-1} \left\{ \frac{A'f^*}{15 \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot g \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}} \right\}}{\sqrt{\frac{3}{4} \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)}} \quad (4-95)$$

(4-95)式を(4-93)式に代入すれば、上向きパルスにより、上昇する液滴の上昇距離(Z_{max})が次式で与えられる。

$$Z_{\text{max, rising}} = \frac{2 \cdot \left(\frac{A'f^*}{15}\right)}{\sqrt{\frac{3}{4} \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_d}\right)}} \cdot \tan^{-1} \left\{ \frac{A'f^*}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot g \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}} \right\} \quad (4-96)$$

(4-96)式を用いて、パルスカラム抽出操作の代表的条件につき、液滴上昇距離を推算すると、次の通りである。

$$\begin{aligned}
 f_c &\doteq 1 \\
 d_p &= 0.1 \quad [\text{cm}] \\
 \rho_c &= 0.825 \quad [\text{g/cm}^3] \quad (30\% \text{ TBP-n-Dodecane}) \\
 \rho_d &= 1 \quad [\quad \text{ " } \quad] \\
 A &= 3 \quad [\text{cm}] \\
 Z_{\text{max, rising}} &= \frac{2 \times \frac{3}{15} \cdot f^*}{\sqrt{\frac{3}{4} \cdot \frac{(1)}{(0.1)} \cdot \frac{(0.825)}{(1)} \cdot 980 \left(1 - \frac{0.825}{1}\right)}} \cdot \tan^{-1} \left\{ \frac{3 \times f^*}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{(0.1)}{(1)} \cdot 980 \cdot \left(\frac{1}{0.825} - 1\right)}} \right\} \\
 &= (0.0123) f^* \cdot \tan^{-1} \left\{ \frac{f^*}{26.3} \right\}
 \end{aligned}$$

(4-97)

(4-97)式に、 $f^* = 10 \sim 60$ [cycle/min] を代入し、次表が得られる。

Table 4-10 Effect of pulse frequency on the $Z_{\text{max, rising}}$.

f^* [cycle/min]	$Z_{\text{max, rising}}$ [cm] in Extraction.
10	0.04
20	0.16
30	0.31
40	0.49
50	0.67
60	0.85

高速カメラで観察した結果によれば、パルス振動数 (f^*)、 $f^* = 20 \sim 50$ における液滴上昇距離は、約 5 ~ 10 mm である。したがって、推算値と実測値は非常に良く一致している。

Table 4-10 に示される如く、パルスカラムの実用的条件である $f^* = 20 \sim 40$ の範囲における液滴上昇距離は、液滴下降距離 (約 7 cm) と較べて非常に小さい。そこで、本報においては、抽出操作における液滴上昇時の物質移動量は、省略することとした。

Table 4-11 Drop velocity and working time in aqueous dispersed drop.

	Drop velocity [cm/sec]	Working time in 1 cycle. [sec]
(1) Forced falling drop,	$A(f^*)/15 + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}$	$15/f^*$
(2) Free falling drop,	$\sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}$	$15/f^*$

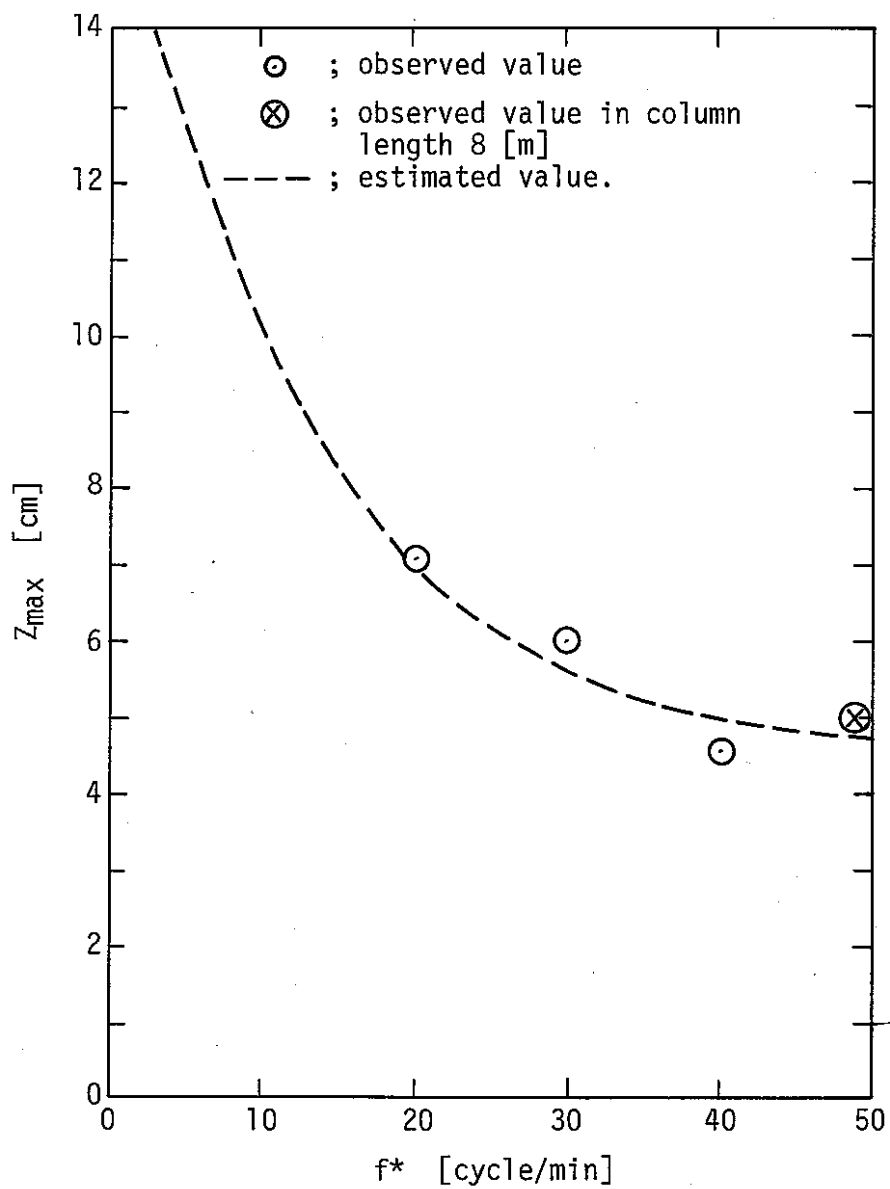


Fig. 4-22 Moving distance of falling drop in organic phase continuous operation.

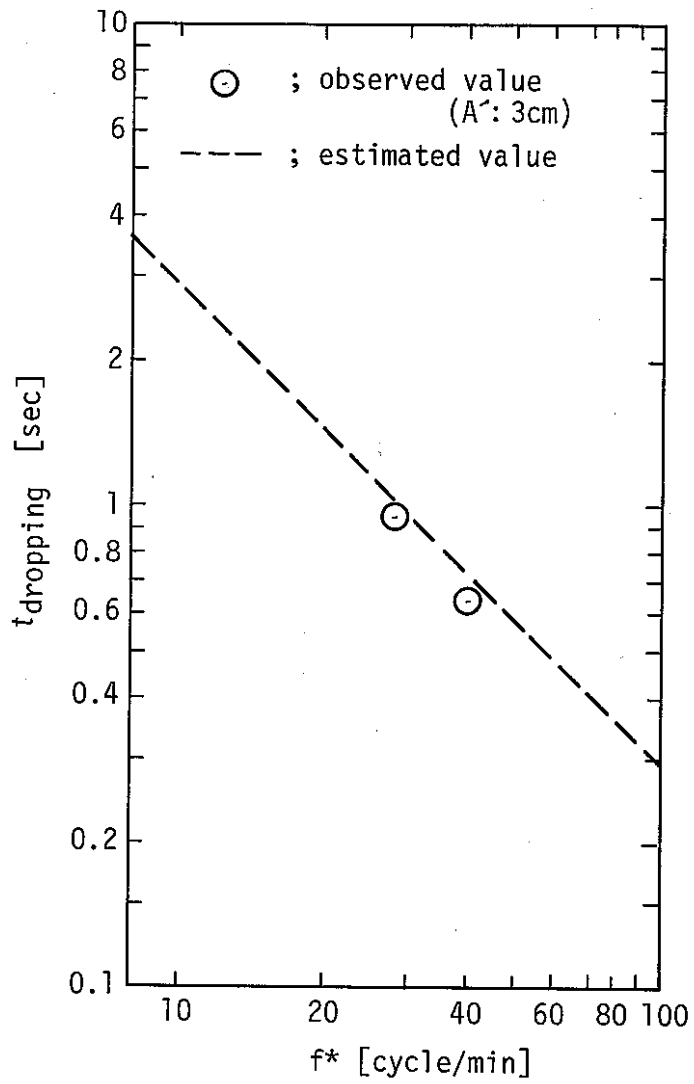


Fig. 4-23 Effect of pulse frequency on the falling time of aqueous drop in organic phase continuous operation.

Table 4-11 において、 f^* を含む項は、 $A' \cdot \left(\frac{60}{f^*}\right) \cdot \frac{1}{4} = Af^*/15$ 、 $(60/f^*) \cdot \frac{1}{4} = 15/f^*$ から算出した。Table 4-11 を用いれば、液滴実験で得た K_{df} を、パルスカラムに適用する式は、次の様に表わすことができる。

$$\{K_{df}\}_{\text{pulse}} = \frac{1}{4} \cdot \Phi \left(Af^*/15 + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}, d_p, H^+, D_d \right) + \frac{1}{4} \cdot \Phi \left(\sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1\right)}, d_p, [H^+], D_d \right) \quad (4-98)$$

ただし、 $K_{df} = \Phi (u_t, d_p, [H^+], D_d)$

A' : パルスカラム振幅 [cm/cycle]

f^* : パルスカラム振動数 [cycle/min]

$1/4$: $(15/f^*) / (60/f^*)$ であって、1 cycle 中で占める作用時間の割合

なお、Table 4-11 の式を用いて、パルスカラム抽出操作における液滴下降時間を推算し、高速カメラによる実測値と比較した。結果を Fig. 4-23 に示した。推算値と実測値は良く一致している。したがって、Table 4-11 の作用時間は妥当と考えられる。

(逆抽出操作)

パルスカラムの逆抽出操作において、液滴に作用する力を Fig. 4-24 に示した。

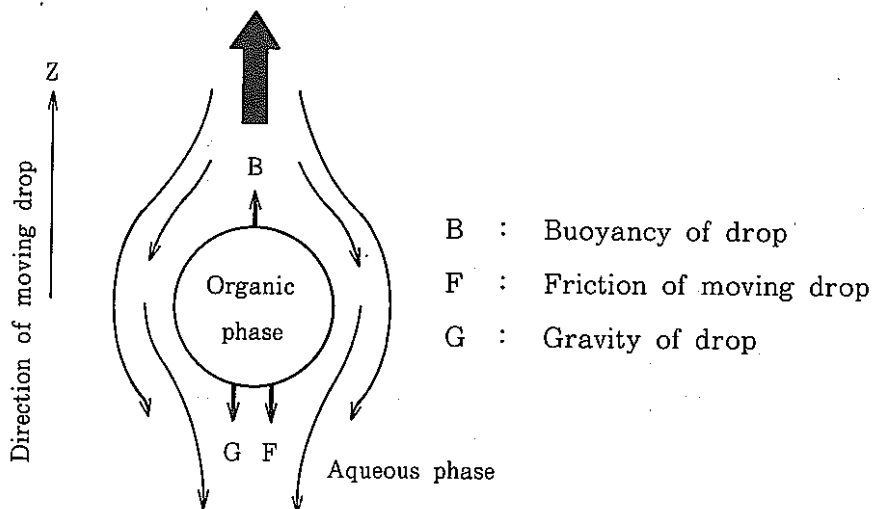


Fig. 4-24 Drop motion in back-extraction. (Rising drop).

パルスカラム逆抽出操作における液滴の運動方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \rho_d \cdot \frac{d^2 Z}{dt^2} = \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \rho_c \cdot g - \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \rho_d \cdot g - \frac{1}{2} \cdot f_c \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_p^2 \cdot \left(\frac{dZ}{dt}\right)^2 \cdot \rho_c \quad (4-99)$$

(4-99) 式を整理し、次式が得られる。

$$\frac{d^2Z}{dt^2} + \frac{3}{4} \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot \left(\frac{dZ}{dt}\right)^2 - g \left(\frac{\rho_c}{\rho_d} - 1\right) = 0 \quad (4-100)$$

(4-100)式において、 $\frac{dZ}{dt} = \xi$ とおき、初期条件、 $t=0$ 、 $\xi = \xi_0$ を代入すると、次式が得られる。

$$\frac{dZ}{dt} = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)} \cdot \frac{\left[\frac{\xi_0 - \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)}}{\xi_0 + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)}} \exp\left\{-2 \sqrt{\frac{3}{4} \cdot g \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \left(\frac{\rho_c}{\rho_d} - 1\right)} \cdot t\right\} \right]}{\left[\frac{\xi_0 - \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)}}{\xi_0 + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)}} \exp\left\{-2 \sqrt{\frac{3}{4} \cdot g \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \left(\frac{\rho_c}{\rho_d} - 1\right)} \cdot t\right\} \right]} \quad (4-101)$$

(4-101)式の ξ_0 は、(4-84)式と同じである。パルスカラム逆抽出操作の代表的数値を、(4-101)式の右辺の分母および分子の第2項に代入し、この項の概略値を知ることにより、(4-101)式の分数項は省略できることが分った。

この式を、初期条件、 $t=0$ 、 $z = [\text{pulse amplitude}]$ の基に積分し、次式が得られる。

$$Z = [\text{pulse amplitude}] + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)} \cdot t \quad (4-102)$$

(4-102)式の時間(t)は、強制移動期を終了した点を基点としているので、最大時間は $(15/f)$ であり、液滴上昇最大距離は次式で与えられる。

$$Z_{\max, \text{rising}} = [\text{pulse amplitude}] + (15/f^*) \cdot \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)} \quad (4-103)$$

実用的パルスカラム条件である、 $A' = 20 \sim 30 \text{ m/m}$ 、 $f^* = 20 \sim 30$ の条件につき、 $Z_{\max, \text{rising}}$ を求めると、 $Z_{\max, \text{rising}} > 5 [\text{cm}]$ となり、段間隔を越えることになる。ところが、逆抽出操作における液滴の挙動を、高速カメラで観察した結果によれば、目皿板下の液滴が、抽出操作におけるように素通りすることはない。そこで、本法においては、 $Z_{\max, \text{rising}}$ は、段間隔(A)以下とした。

したがって、パルスカラム逆抽出操作における液滴上昇過程の液滴速度とその作用時間は、次のように与えられる。

Table 4-12 Drop velocity and working time in organic dispersed drop.

	Drop velocity [cm/sec]	Working time in 1 cycle. [sec]
(1) Forced rising drop,	$(A'f^*)/15 + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)}$	$15/f^*$
(2) Free rising drop,	$\sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)}$	$\frac{(AZ - A')}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)}}$

Table 4-12の式を用いて、パルスカラム逆抽出操作における液滴上昇時間を推算し、高速カメラによる実測値 (A' , 3 cm) と比較した。結果を Fig. 4-25 に示した。推算値と実測値は良く一致している。したがって、単滴試験の K_{dr} を、パルスカラムに適用するに際し、Table 4-12の作用時間を、そのまま用いることができると考えられる。

なお、Table 4-12の式中にある f_c は、Re数の関数である。逆抽出操作の場合、Re数は、パルスカラム代表的条件につき次式のように与えられる。

$$(Re)_p = \frac{d_p \cdot u_t \cdot \rho_c}{\mu_c} = \frac{(0.1)(5)(1)}{(0.01)} \doteq 50$$

したがって、抽出操作におけるRe数の約2倍である。 f_c は、Re数の狭い範囲においてlinearであるとするならば、抽出操作において $f_c \doteq 1$ であるから逆抽出操作の場合、 $f_c \doteq 0.5$ としよ。上表の式を用いた作用時間の推算に当っては、 $f_c \doteq 0.5$ を用いた。

また、パルスカラム逆抽出操作において、下向きパルスにより下降する液滴の下降距離 (Z_{max}) は、(4-96)式と同様にして次のように与えられる。

$$Z_{\max, \text{dropping}} = \frac{2 \cdot \left(\frac{A'f^*}{15}\right)}{\sqrt{\frac{3}{4} \cdot \frac{f_c}{d_p} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \cdot g \left(\frac{\rho_c}{\rho_d} - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)}} \cdot \tan^{-1} \left\{ \frac{A'f^*}{15 \cdot \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot g \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c}\right)}} \right\} \quad (4-104)$$

上式を用いて、パルスカラム逆抽出操作の代表的条件につき、液滴下降距離を推算すると、次の通りである。

- $f_c \doteq 0.5$
- $d_p \doteq 0.1$ [cm]
- $\rho_c = 1$ [g/cm³]
- $\rho_d = 0.825$ [g/cm³] (30% TBP-n-Dodecane)
- $A' = 3$ [cm/cycle]

$$Z_{\max, \text{dropping}} = \frac{2 \times \frac{3}{15} \cdot f^*}{\sqrt{\frac{3}{4} \cdot \frac{(0.5)}{(0.1)} \cdot \frac{(1)}{(0.825)} \cdot 980 \left(\frac{1}{0.825} - 1 \right)}} \cdot \tan^{-1} \left\{ \frac{3 \times f^*}{15 \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{(0.1)}{(0.5)} \cdot 980 \left(1 - \frac{0.825}{1} \right)}} \right\}$$

$$= 0.013 f^* \cdot \tan^{-1} \{0.0296 f^*\}$$

(4-105)

(4-105) 式に $f^* = 10 \sim 60$ を代入し、次表が得られる。

Table 4-13 Effect of pulse frequency on the $Z_{\max, \text{dropping}}$

f^* [cycle/min]	$Z_{\max, \text{dropping}}$ [cm]
10	0.04
20	0.14
30	0.28
40	0.45
50	0.63
60	0.82

高速カメラで観測した結果によると、実用的パルス振動数 20 ~ 40 付近における液滴下降距離は、約 5 ~ 10 m/m であり、上表の推算値とほぼ一致している。しかし、液滴上昇距離は、段間隔 50 m/m に達しているから、下降距離は殆んど無視できると考えられる。そこで、本報においては、抽出操作におけると同様に、逆抽出操作における液滴下降時の物質移動量を省略することとした。

以上により、液滴実験で得た K_{dr} をパルスカラム逆抽出操作に適用する式は、次のように表わすことができる。

$$\{K_{dr}\}_{\text{pulse}} = \frac{1}{4} \cdot \Phi \cdot \left(A f^* / 15 + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c} \right)}, d_p, [H^+], D_j \right) + \frac{(\Delta Z - A') \cdot (60 / f^*)}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c} \right)}} \cdot \Phi \left(\sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_c} \right)}, d_p, [H^+], D_j \right)$$

ただし、 $K_{dr} = \Phi (u_t, d_p, [H^+], D_j)$

- A' : パルスカラム振幅 [cm/cycle]
 - f^* : パルスカラム振動数 [cycle/min]
 - Δz : パルスカラム段間隔 [cm]
 - 1/4 : 1 cycle 中に占める作用時間の割合
 - f_c : 液滴の摩擦抵抗 [無次元]
- (逆抽出の場合、 $f_c \doteq 0.5$)

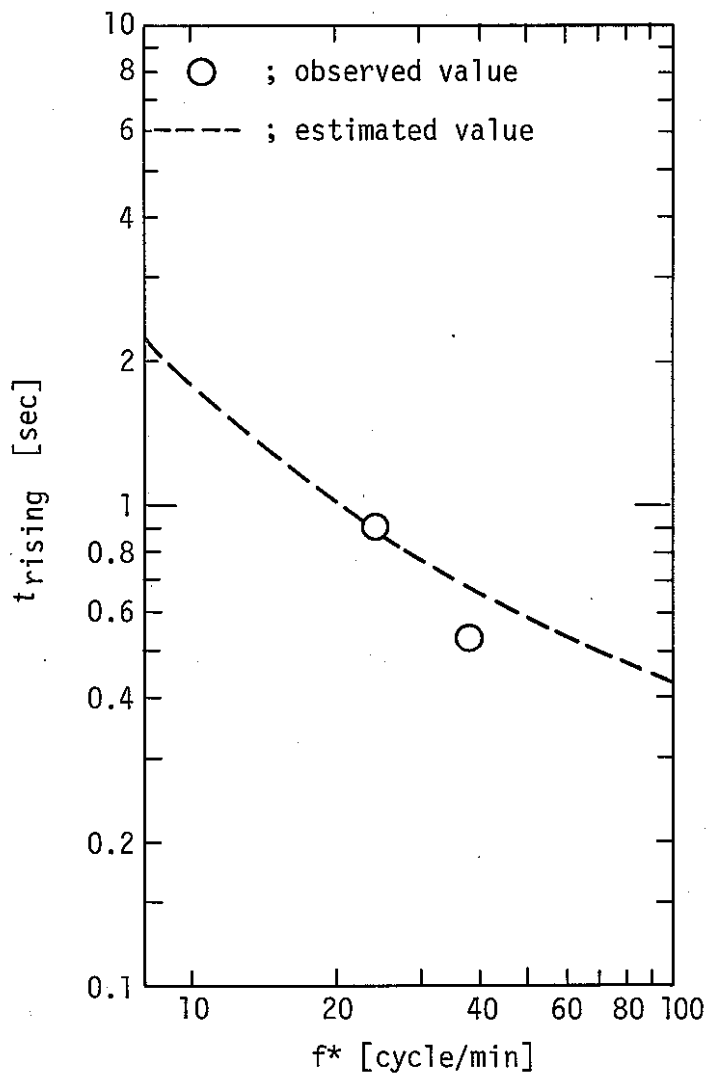


Fig. 4-25 Effect of pulse frequency on the rising time of organic drop in aqueous phase continuous operation.

(ジェット過程)

逆抽出操作のパルスカラム内で起こるジェット部を、高速カメラで観察した結果、液滴実験と同じジェット過程が存在することが分った。

パルスカラムにおけるジェットの長さ L_{jet}^s の実測値は、液滴実験の(4-73)式(Fig. 4-12)と良く一致している。したがって、液滴実験の L_{jet}^s を表わす(4-14)式をそのまま適用できると考えられる。

なお、パルスカラムにおけるノズル部線速度 (u_N) は、次式で表わすことができる。

$$u_{N, pulse} = \frac{(\text{パルス振幅})}{(\text{液滴強制上昇時間})} \times \frac{1}{(\text{開口率})}$$

$$= \frac{A' \cdot f^*}{15 \cdot \varepsilon} \quad (4-107)$$

ただし, A' : パルス振幅 [cm/cycle]

f^* : パルス振動数 [cycle/min]

ε : 開口率

また, $K_{d, jet}$ は, K_{dr} , K_{df} と同様に各段液滞留時間の全てについて働いていない。したがって、補正が必要である。パルスの過程が、上昇→停止→下降→停止のようなサイクルを経るものとすれば、1 cycle のパルス時間に対するジェット過程所要時間の比率 (r_j^*) は、次式で表わすことができる。

$$r_j^* = \left(\frac{L_{jet}^s}{u_N} \right) / \left(\frac{60}{f^*} \right) = 2.0 \times 10^{-2} \cdot f^* \cdot u_N^{-1.23} \quad (4-108)$$

したがって、パルスカラム基本式への $K_{d, jet}$ の適用に当って、 r_j^* の補正が必要となる。

また, $K_{d, jet}$ を実測するに当っての単位容積当りの表面積については、ジェット部が円柱状であるので, $a_{d, jet} = 4/d_N$, (4-20)式を用いた。したがって、この部分の補正も必要である。

この補正項 (r_j^{**}) は、次式で表わされる。

$$K_{d, jet} \times r_j^{**} = K_{d, jet} \times \frac{\left(\frac{4}{d_N} \right)}{\left(\frac{6}{d_p} \right)} = K_{d, jet} \cdot \frac{4}{6} \cdot \frac{d_p}{d_N} \quad (4-109)$$

$$r_j^{**} = \frac{4}{6} \cdot \frac{d_p}{d_N}$$

(4-108), (4-109)式から、パルスカラムに適用されるジェット部の総括物質移動係数 ($K_{d, jet}$) は、次式のように表わすことができる。

$$\{K_{d, jet}\}_{pulse} = K_{d, jet} \cdot r_j^* \cdot r_j^{**} = (1.3 \times 10^{-2}) \cdot \frac{f^* \cdot d_p \cdot u_N^{-1.23}}{d_N} \cdot K_{d, jet} \quad (4-110)$$

4.3.3 活性化エネルギーおよびカラム内温度分布

(活性化エネルギー)

Purex プロセスにおいては、逆抽出効率を高めるために、通常、抽出器内の温度を上げる。この場合には、物質移動速度は、当然速くなることが予想される。そこで、物質移動速度の温度効果をしらべた。既往文献に記載されている活性化エネルギー (E) を列挙すると、次の通りである。

(i) Ph. Bergeonneau, C. Jaonen, M. Germaiu (ISEC. 77)

○ 30% TBP による抽出	:	E_{exp} (Kcal/mol)
○ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		5.4
○ $\text{U}(\text{NO}_3)_4$		7.4
○ $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$		8.4

(ii) D. Horner, J. Mailen et al (Ind. Eng. chem, Fundam. 19 103 (1980))

○ 0.5 ~ 30% TBP による抽出	:	E (Kcal/mol)
○ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		
A → O (抽出)		3.2
O → A (逆抽)		6.9

Bergeonneauによると、 $E < 5 \sim 7$ Kcal/molであれば拡散律速であり、 $E > 10$ Kcal/molならば、界面の化学反応が律速となる。

本報においては、U, Pu, H^+ のいずれもが拡散律速と思われるので、全ての成分につき、次の値を採用した。

$$E = 6.0 \text{ Kcal/mol}$$

上記の活性化エネルギー (E) を用いるならば、任意の温度 (t °C) における j 成分の総括物質移動係数 ($K_{d,j(t^\circ\text{C})}$) は、常温 ($t_0 = 25$ °C) における総括物質移動係数 ($K_{d,j}$) を基準とし、次式で与えられる。

$$K_{d,j(t^\circ\text{C})} = K_{d,j} \cdot \exp\left\{-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{273+t} - \frac{1}{273+t_0}\right)\right\} \quad (4-111)$$

なお、本報においては、物質移動係数に対し、温度が考慮されるのは、逆抽出工程のみとした。(カラム内温度分布)

逆抽出操作において、strip 液を昇温して塔内に供給する場合の塔内温度分布は、exponential で表わされることとなるが、近似的には、直線的分布を示すとしても大きな誤りはない。そこで、塔内温度分布を直線で近似することとした。

塔底および塔頂から供給される油相の量および温度を O (ℓ/h), T_{in}^o , および A (ℓ/h), T_{in}^a , 塔から出る液の温度を T_{out}^o (塔頂), T_{out}^a (塔底) とし、塔内の任意の断面における油相

と水相の温度差はないものとすれば、任意の塔高 (z) における温度 $T_{(z)}$ は、次式で与えられる。

$$T_{(z)} = (T_{out}^o - T_{out}^a) \cdot (Z/L) + T_{out}^a \quad (4-112)$$

また、油相、水相の比熱を C_p^o , C_p^a とし、塔内の熱収支をとれば、次式が得られる。

$$A \cdot 10^3 \cdot \rho_a \cdot C_p^a (T_{in}^a - T_{out}^a) = O \cdot 10^3 \cdot \rho_o \cdot C_p^o (T_{out}^o - T_{in}^o) \quad (4-113)$$

上式において、 $(A/O)(\rho_a/\rho_o)(C_p^a/C_p^o) = \beta$ とおくと、次式が得られる。

$$\beta \cdot (T_{in}^a - T_{out}^a) = (T_{out}^o - T_{in}^o) \quad (4-114)$$

TBP, n-Dodecane, および 30% TBP-n-Dodecane 溶媒の比熱, 比重は次の通りである。

(ORNL-tr-4344 参照)

$$\rho_c : 0.814 \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (30\% \text{ TBP-溶媒})$$

$$\rho_a : 1 \text{ ["]} \quad (\text{水相})$$

$$C_p^{\text{TBP}} : 0.41 \text{ [cal/g, }^\circ\text{C]} \quad (\text{TBP 比熱})$$

$$C_p^{\text{Dod}} : 0.50 \text{ ["]} \quad (\text{n-Dodecane 比熱, Perry Handbook による})$$

$$C_p^a : 1 \text{ ["]} \quad (\text{水相, 比熱})$$

上記の値から、30% TBP-溶媒の比熱は、 $C_{p,av} \doteq 0.48$ [cal/g, $^\circ\text{C}$] となる。

また、(4-112) 式の T_{out}^o , T_{out}^a は、次のようにして求めることができる。今、パルスカラムを N 段 (理論段) に分割すれば、 i 段についての熱収支から、次式が得られる。

$$\beta (T_{i+1}^a - T_i^a) = (T_i^o - T_{i-1}^o) \quad (4-115)$$

$$T_i^a \equiv T_i^o$$

上式から次式が得られる。

$$\beta^{N-2} \cdot (T_N^o - T_{N-1}^o) = T_2^o - T_1^o = T_2^a - T_{out}^a \quad (4-116)$$

また、 N 段および 1 段における熱収支から、次式が得られる。

$$T_{N-1}^o = T_{out}^o + (T_{in}^a - T_{out}^o) \cdot \beta \quad (4-117)$$

$$T_2^a = \frac{1}{\beta} (T_{out}^a - T_{in}^a) + T_{out}^a \quad (4-118)$$

上の二式を (4-116) 式に代入して次式が得られる。

$$\beta^N \cdot (T_{in}^a - T_{out}^o) = T_{out}^a - T_{in}^o \quad (4-119)$$

(4-115), (4-119) 式から、 T_{out}^o , T_{out}^a が次のように与えられる。

$$T_{out}^o = \frac{\beta^{N+1} - \beta}{\beta^{N+1} - 1} \cdot T_{in}^a + \frac{\beta - 1}{\beta^{N+1} - 1} \cdot T_{in}^o \quad (4-120)$$

$$T_{out}^a = \frac{\beta^{N+1} - \beta^N}{\beta^{N+1} - 1} \cdot T_{in}^a + \frac{\beta^N - 1}{\beta^{N+1} - 1} \cdot T_{in}^o \quad (4-121)$$

(4-120), (4-121) 式を, (4-112) 式に代入すれば, 任意の塔高における塔内温度を求めることができる。しかし, 実装置においては, 放熱がある。放熱によって損失する熱量が, 供給される熱量の約 8% とするならば, これを考慮し, 次式が得られる。

$$T_{(z)} = 0.92 \cdot \left\{ (T_{\text{out}}^{\circ} - T_{\text{out}}^{\text{a}}) \cdot \frac{Z}{L} + T_{\text{out}}^{\text{a}} \right\} \quad (4-122)$$

(4-122) 式に基づき, パルスカラム内における温度分布を推算し, 実測値と比較した結果, ほぼ一致することが分った。

本報においては, (4-122) 式を, カラム任意の高さの温度を表わす式とした。

4.3.4 カラム内油相, 水相の比重分布

カラム内の任意の個所における物質移動係数を求めるには, カラム内の比重分布を知る必要がある。そこで, カラム内比重分布を推定する方法につきしらべた。

ウラン, プルトニウムを含む溶液の比重は, 各成分の分子容が与えられると, 次の様に算出することができる。

$$\rho_{\text{a}} = \rho^{*} + \sum_j (M_j - V_{\text{aj}}) \cdot x_j \cdot 10^{-3} \quad (4-123)$$

$$\rho_{\text{o}} = \rho^{**} + \sum_j (M_j - V_{\text{oj}}) \cdot y_j \cdot 10^{-3} \quad (4-124)$$

ただし, ρ_{a} , ρ_{o} : 水相, 油相の比重 [g/cm³]

ρ^{*} , ρ^{**} : 水, TBP-n-Dodecane 液の比重 [g/cm³]

M_j : j 成分の分子量

V_{aj} , V_{oj} : j 成分の水相, 油相における分子容

x_j , y_j : j 成分の水相, 油相における濃度 [mol/l]

しかしながら, H⁺, U(VI) の水相における分子容が下記する文献 *1 に記載されている以外は, 全て不明である。そこで, 各成分の各相における分子容は, 文献 *2 に記載される U, Pu の水相における次の比重式, 及び油, 水相における分子容比率から推算することとした。

(文献 *2 の比重式)

$$\rho_{25}^{\text{a}} = 1.0012 + 0.3177 U_{\text{o}} + 0.03096 H_{\text{o}}$$

$$\rho_{25}^{\text{a}} = 1.0012 + 0.22 Pu_{\text{o}} + 0.03096 H_{\text{o}}$$

ただし, U_{o} : $UO_2(NO_3)_2$ [mol/l]

Pu_{o} : $Pu(NO_3)_4$ [mol/l]

H_{o} : HNO_3 [mol/l]

*2 : Purex Technical Manual, Chemical Development Subsection Separations Technology Section Engineering Department, HW 31000 (1955)

*1 : 権田 浩三: PNCT 852-77-08 (1977)

推算して得た分子容を基に、(4-123)式および(4-124)式は、次のように表わされる。

$$\rho_a = 1.000 + 0.318x_{u+6} + 0.219x_{u+4} + 0.220x_{pu+4} + 0.158x_{pu+3} + 0.031x_{H^+} \quad (4-125)$$

$$\rho_o = 0.824 + 0.308y_{u+6} + 0.192y_{u+4} + 0.193y_{pu+4} + 0.131y_{pu+3} + 0.017y_{H^+} \quad (4-126)$$

ただし、 x_j, y_j : j 成分の濃度〔mol/ℓ〕

* : F. Leloy : ORNL - tr - 4344 に記載される値

(比重推算式の前提条件)

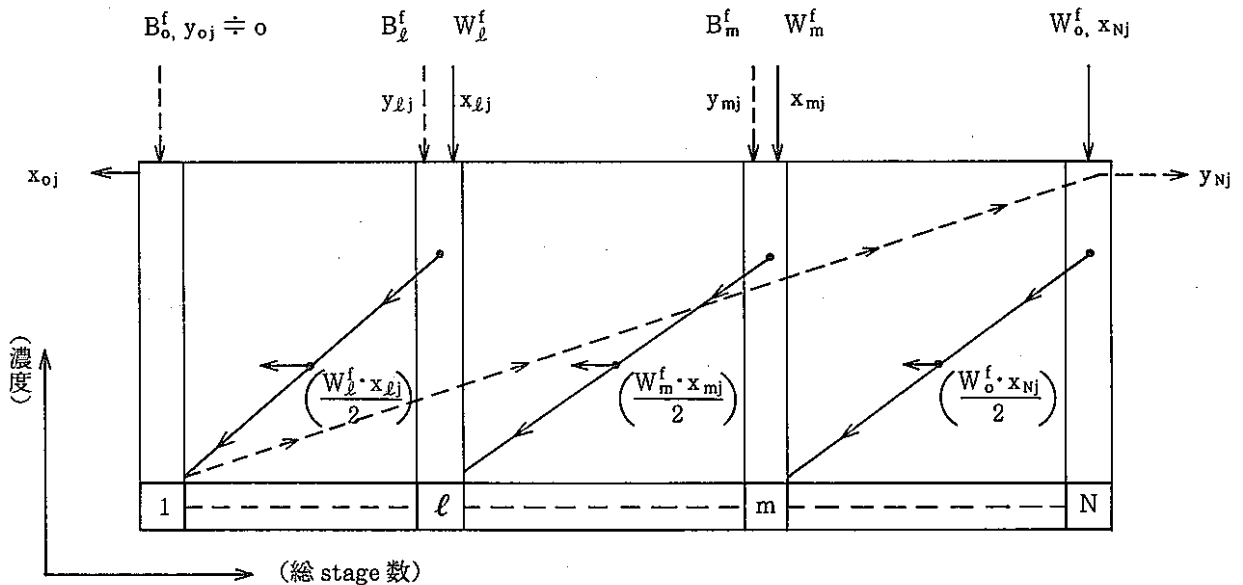
カラム内の比重は、本来、カラム内の濃度分布に応じて算出されるべきであるが、厳密に算出すると、余り複雑となるので、次のような仮定からなる前提条件を基に、給液段毎に仕切られる Section 毎に比重を推算することとした。

[前提条件]

- H^+ は水相のみに存在する。
- 各段に供給される各成分は、各相の流れの方向に、直線的に減少し、次の供給段までの間に、供給される成分量の 1/2 が維持されるものとする。
- また、供給された成分の減少量は、水相または油相に逆抽出または抽出されるものとする。
- 推算に必要な数値は全てインプット条件から与えられるものとする。

(抽出操作における比重推算式)

供給段毎に仕切られた各 Section の各成分組成を次に示す。(算出は先きの前提条件に基づく)。



成分	1 → ℓ	ℓ → m	m → N
H _a ⁺	$\frac{W_0^f \cdot x_{N,H^+} + W_m^f \cdot x_{m,H^+} + W_\ell^f \cdot x_{\ell,H^+}}{W_0^f + W_m^f + W_\ell^f}$	$\frac{W_0^f \cdot x_{N,H^+} + W_m^f \cdot x_{m,H^+}}{W_0^f + W_m^f}$	x _{N,H⁺}
x _j (j≠H ⁺)	$\frac{1}{2} \cdot \frac{W_\ell^f \cdot x_{\ell j}}{W_0^f + W_m^f + W_\ell^f}$	$\frac{1}{2} \cdot \frac{W_m^f \cdot x_{mj}}{W_0^f + W_m^f}$	$\frac{1}{2} \cdot \frac{W_0^f \cdot x_{Nj}}{W_0^f}$
y _j (j≠H ⁺)	$\frac{\frac{1}{2} \cdot W_\ell^f \cdot x_{\ell j}}{B_0^f}$	$\frac{\frac{1}{2} \cdot W_m^f \cdot x_{mj} + W_\ell^f \cdot x_{\ell j}}{B_0^f + B_\ell^f}$	$\frac{\frac{1}{2} W_0^f \cdot x_{Nj} + W_m^f \cdot x_{mj} + W_0^f \cdot x_{\ell j}}{B_0^f + B_\ell^f + B_m^f}$

上表から各 section の ρ_a, ρ₀ は次の様に表わし得る。

$$\rho_a^{0-\ell} = \sum_j (H_a^{0-\ell}; x_j^{0-\ell}), \quad \rho_a^{\ell-m} = \sum_j (H_a^{\ell-m}; x_j^{\ell-m}), \quad \rho_a^{m-N} = \sum_j (H_a^{m-N}; x_j^{m-N})$$

$$\rho_0^{0-\ell} = \sum_j (H_0^{0-\ell}; y_j^{0-\ell}), \quad \rho_0^{\ell-m} = \sum_j (H_0^{\ell-m}; y_j^{\ell-m}), \quad \rho_0^{m-N} = \sum_j (H_0^{m-N}; y_j^{m-N})$$

ただし, ρ_a = ∑_j (H_a, x_j), ρ₀ = ∑_j (H₀, y_j) とする。

カラムの各セクションに ける ρ 推算式を具体的に列挙すると次の通りである。

(逆抽出)

$$\rho_a^{1-\ell} = 1,000 + \frac{\frac{1}{2} \cdot W_0^f}{W_0^f + W_m^f + W_\ell^f} \cdot \{0.318x_{\ell,u+6} + 0.219x_{\ell,u+4} + 0.220x_{\ell,pu+4} + 0.518x_{\ell,pu+3}\}$$

$$+ 0.031 \cdot \frac{W_0^f \cdot x_{N,H^+} + W_m^f \cdot x_{m,H^+} + W_\ell^f \cdot x_{\ell,H^+}}{W_\ell^f + W_m^f + W_\ell^f}$$

$$\rho_a^{\ell-m} = 1,000 + \frac{\frac{1}{2} \cdot W_m^f}{W_0^f + W_m^f} \cdot \{0.318x_{m,u+6} + 0.219x_{m,u+4} + 0.220x_{m,pu+4} + 0.518x_{m,pu+3}\}$$

$$+ 0.031 \cdot \frac{W_0^f \cdot x_{N,H^+} + W_m^f \cdot x_{m,H^+}}{W_0^f + W_m^f}$$

$$\rho_a^{m-N} = 1,000 + \frac{1}{2} \{0.318x_{N,u+6} + 0.219x_{N,u+4} + 0.220x_{N,pu+4} + 0.518x_{N,pu+3}\} + 0.031x_{N,H^+}$$

$$\rho_0^{1-\ell} = 0.824 + \frac{\frac{1}{2} \cdot W_\ell^f}{B_0^f} \cdot \{0.308x_{\ell,u+6} + 0.192x_{\ell,u+4} + 0.193x_{\ell,pu+4} + 0.131x_{\ell,pu+3}\}$$

$$\rho_0^{\ell-m} = 0.824 + \frac{1}{B_0^f + B_\ell^f} \left\{ \frac{1}{2} W_m^f \cdot (0.308x_{m,u+6} + 0.192x_{m,u+3} + 0.193x_{m,pu+4} + 0.131x_{m,pu+3}) \right.$$

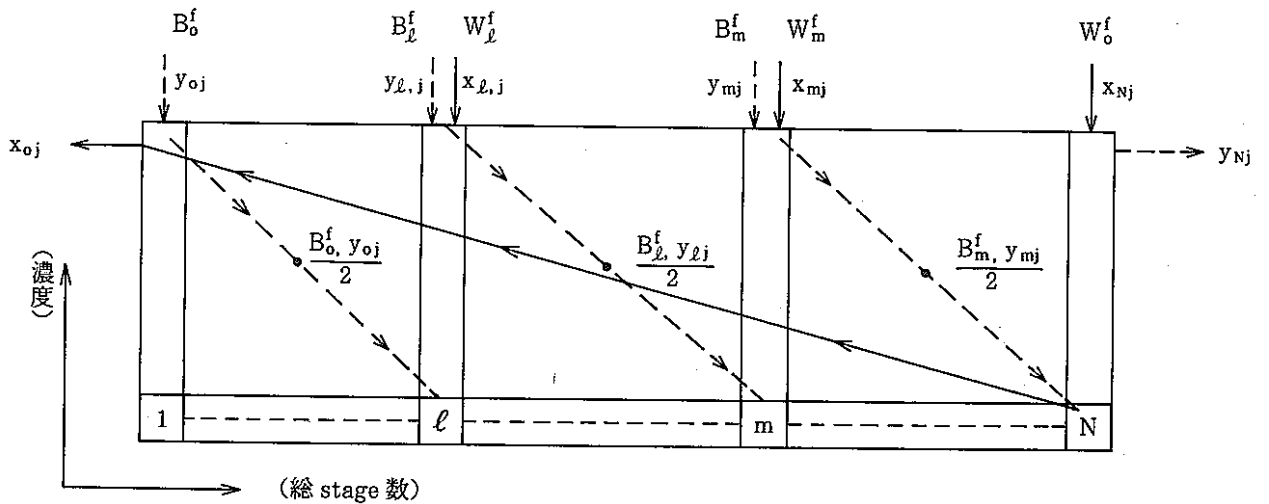
$$\left. + W_\ell^f \cdot (0.308x_{\ell,u+6} + 0.192x_{\ell,u+4} + 0.193x_{\ell,pu+4} + 0.131x_{\ell,pu+3}) \right\}$$

$$\rho_0^{m-N} = 0.824 + \frac{1}{B_0^f + B_\ell^f + B_m^f} \left\{ \frac{1}{2} W_0^f \cdot (0.308x_{N,u+6} + 0.192x_{N,u+4} + 0.193x_{N,pu+4} + 0.131_{N,pu+3}) \right. \\ \left. + W_m^f \cdot (0.308x_{m,u+6} + 0.192x_{m,u+4} + 0.193x_{m,pu+4} + 0.131_{m,pu+3}) \right. \\ \left. + W_\ell^f \cdot (0.308x_{\ell,u+6} + 0.192x_{\ell,u+4} + 0.193x_{\ell,pu+4} + 0.131_{\ell,pu+3}) \right\}$$

ただし、 ρ_0 の算出に当って、溶媒相 H^+ の比重への寄与は無視した。

(逆抽出操作における比重推算式)

抽出操作におけると同様に、供給段毎に仕切られた各 section の各成分濃度を次に示す。



成分	1 → l	l → m	m → N
H_a^+	$\frac{W_0^f \cdot x_{N,H^+} + W_m^f \cdot x_{m,H^+} + W_\ell^f \cdot x_{\ell,H^+}}{W_m^f + W_m^f + W_\ell^f}$	$\frac{W_0^f \cdot x_{N,H^+} + W_m^f \cdot x_{m,H^+}}{W_m^f + W_m^f}$	x_{N,H^+}
x_j ($j \neq H^+$)	$\frac{\frac{1}{2} \cdot B_0^f \cdot y_{0j} + B_\ell^f \cdot y_{lj} + B_m^f \cdot y_{mj}}{W_0^f + W_m^f + W_\ell^f}$	$\frac{\frac{1}{2} \cdot B_\ell^f \cdot y_{lj} + B_m^f \cdot y_{mj}}{W_0^f + W_m^f}$	$\frac{\frac{1}{2} \cdot B_m^f \cdot y_{mj}}{W_0^f}$
y_j ($j \neq H^+$)	$\frac{1}{2} \cdot \frac{B_0^f \cdot y_{0j}}{B_0^f}$	$\frac{1}{2} \cdot \frac{B_\ell^f \cdot y_{lj}}{B_0^f + B_\ell^f}$	$\frac{1}{2} \cdot \frac{B_m^f \cdot y_{mj}}{B_0^f + B_\ell^f + B_m^f}$

上表から、各 section の ρ_a 、 ρ_0 は次の様に表わすことができる。

$$\rho_a^{1-l} = \sum_j (x_{H^+}^{1-l}, x_j^{1-l}), \rho_a^{\ell-m} = \sum_j (x_{H^+}^{\ell-m}, x_j^{\ell-m}), \rho_a^{m-N} = \sum_j (x_{H^+}^{m-N}, x_j^{m-N})$$

$$\rho_0^{1-l} = \sum_j (y_H^{1-l}, y_j^{1-l}), \rho_0^{\ell-m} = \sum_j (y_H^{\ell-m}, y_j^{\ell-m}), \rho_0^{m-N} = \sum_j (y_H^{m-N}, y_j^{m-N})$$

$$\text{ただし、} \rho_a = \sum_j (x_H, y_j), \rho_0 = \sum_j (y_H, y_j)$$

カラムの各セクションにおける逆抽出 ρ 推算式を具体的に列挙すると、次の通りである。

(逆抽出)

$$\rho_a^{1-l} = 1,000 + \frac{6}{W_0^f + W_m^f + W_l^f} \left\{ \frac{1}{2} \cdot B_0^f (0.318y_{0,u+6} + 0.219y_{0,u+4} + 0.220y_{0,pu+4} + 0.518y_{0,pu+3}) \right. \\ \left. + B_l^f \cdot (0.318y_{l,u+6} + 0.219y_{l,u+4} + 0.220y_{l,pu+4} + 0.518y_{l,pu+3}) \right. \\ \left. + B_m^f \cdot (0.318y_{m,u+6} + 0.219y_{m,u+4} + 0.220y_{m,pu+4} + 0.518y_{l,pu+3}) \right\} \\ + 0.031 \cdot \frac{W_0^f \cdot x_{N,H^+} + W_m^f \cdot x_{m,H^+} + W_l^f \cdot x_{l,H^+}}{W_0^f + W_m^f + W_l^f}$$

$$\rho_a^{l-m} = 1,000 + \frac{1}{W_0^f + W_m^f} \left\{ \frac{1}{2} B_l^f \cdot (0.318y_{l,u+6} + 0.219y_{l,u+4} + 0.220y_{l,pu+4} + 0.518y_{l,pu+3}) \right. \\ \left. + B_m^f \cdot (0.318y_{m,u+6} + 0.219y_{m,u+4} + 0.220y_{m,pu+4} + 0.518y_{m,pu+3}) \right\} \\ + 0.031 \cdot \frac{W_0^f \cdot x_{N,H^+} + W_m^f \cdot x_{m,H^+}}{W_0^f + W_m^f}$$

$$\rho_a^{m-N} = 1,000 + \frac{\frac{1}{2} B_m^f}{W_0^f} \cdot \{0.318y_{m,u+6} + 0.219y_{m,u+4} + 0.220y_{m,pu+4} + 0.518y_{m,pu+3}\} + 0.031x_{N,H^+}$$

$$\rho_0^{1-l} = 0.824 + \frac{1}{2} \{0.308y_{0,u+6} + 0.192y_{0,u+4} + 0.193y_{0,pu+4} + 0.131y_{0,pu+3}\}$$

$$\rho_0^{l-m} = 0.824 + \frac{\frac{1}{2} B_l^f}{B_0^f + B_l^f} \cdot \{0.308y_{l,u+6} + 0.192y_{l,u+4} + 0.193y_{l,pu+4} + 0.131y_{l,pu+3}\}$$

$$\rho_0^{m-N} = 0.824 + \frac{\frac{1}{2} \cdot B_m^f}{B_0^f + B_l^f + B_m^f} \{0.308y_{m,u+6} + 0.192y_{m,u+4} + 0.193y_{m,pu+4} + 0.131y_{m,pu+3}\}$$

ただし、 ρ_0 の算出に当っては、溶媒相 H^+ の比重への寄与は無視した。

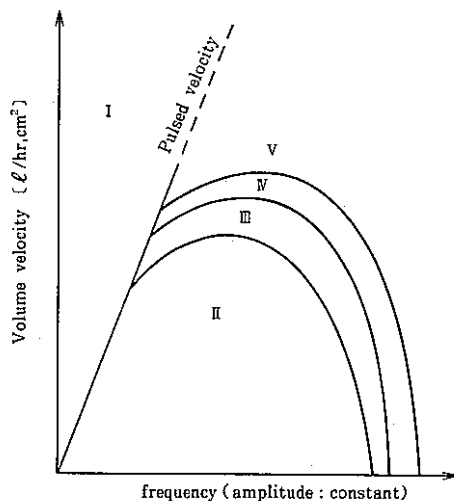
5. パルスカラム特性値の実測

パルスカラム内の液滴流動状態は、液流速、パルス振幅、パルス振動数によって変化する。Sege & Woodfield²³⁾ は、パルスカラム内の分散相挙動を基に、パルスカラム操作性を次の四つの型に分類した。

- (1) ミキサ・セトラ型操作 (Mixer-settler type operation)
- (2) エマルジョン型操作 (Emulsion type operation)
- (3) 不安定操作 (Unstable operation)
- (4) 溢注操作 (Flooding operation)

(1)のミキサ・セトラ型操作は、液流速が小さく、振動数(ただし、振幅は一定とする)の小さい領域で起こり、パルサーの停止期に目皿板間において軽相と重相がはっきりと分離することによって特徴づけられるものである。Segeによると、この型の分散条件では、パルスカラムの操作性は、非常に安定であるが、抽出効率は、次のエマルジョン型と較べ、相対的に悪い。(2)のエマルジョン型操作は、(1)よりも高い液流速、振動数の領域で起こり、液滴は粒径が小さく、かなり均一に分散していることによって特徴づけられる。また、パルスサイクルの過程を通じて、相の分散状態の変化は、殆んどないとされている。Segeによれば、この操作においては、接触界面積が大きく、抽出効率が最もよい。(3)の不安定操作は、液流速、振動数が(2)よりも大きい領域で起こる。この操作は、液滴が小さい滴と粗い滴の混合物からなり、液滴合一による不規則な大きい分散相の形成、および局所的な分散相、連続相の逆転によって特徴づけられる。(4)の溢注操作は、液流速および振動数が(3)の操作よりも更に大きくなった時に起こり、分散相は完全なエマルジョンの状態連続相出口から流出する。

Sege & Woodfield²³⁾ は、上記の分散相流動状態とパルス条件の関係を、概念図として Fig. 5-1 のように図示した。



- I : Complete flooding due to insufficient pulse.
- II : Mixer-Settler type operation.
- III : Emulsion type operation.
- IV : Unstable operation.
- V : Complete flooding due to emulsification.

Fig. 5-1 Four types of pulse column Operation.

Fig. 5-1において、流速および振動数の変化を伴う分散相挙動の変化は、徐々に進み、領域間の移行は急激には起こらない。領域間には遷移状態が存在し、この遷移領域の幅、ならびに各領域の範囲は、抽出条件によって大きく相異なるものと考えられる。

SUS目皿板を使用し、液滴分散状態を観測した結果によると、30%-TBP-n-Dodecane (溶媒)を分散相、HNO₃水溶液を連続相とする操作においては、エマルジョン型は得難い。これは、4-1に述べたように、油相の表面張力が、水相に較べて小さく、目皿板下面で凝集し易いためと考えられる。したがって、溶媒を分散相とする操作では、エマルジョン領域が殆んどないまま、不安定領域に入るものと考えられる。

また、テフロン目皿板を使用し、溶媒を連続相、水相を分散相とする場合につき観測した結果によれば、水相の表面張力が大きいので、目皿板上での液滴合一が進み難く、エマルジョン操作型を形成し易いことが分った。

本法においては、水相を分散相とする抽出操作は、Segeのエマルジョン型に相当し、溶媒を分散相とする逆抽出操作においては、Segeのミキサ・セトラ型からエマルジョン型に至る遷移状態にあると考えられる。

なお、Fig. 5-1において、(I)領域は、パルス印加不足に基づく完全な溢注領域を示し、直線はパルスの容積速度 (pulsed volume velocity) を表わしている。

Segeによると、容積速度は次式で定義される。

$$\text{Pulsed volume velocity} = 0.12 A' f^* \{ \ell / \text{hr} \cdot \text{cm}^2 \} \quad (5-1)$$

ただし、 A' : パルス振幅 [cm/cycle]

f^* : パルス振動数 [cycle/min]

また、Segeはパスカラム操作性に影響を及ぼす主たる因子として、パルス条件、液流量、目皿板形状、カラム径等につき詳しくしらべ、50^φパスカラム試験結果を基に、目皿板形状としては、次の "standard cartridge" が抽出効率、抽出能力ともに最適であることを報告している。

"standard cartridge" :

plate spacing : 50 m/m

hole diameter : 3^φ

free area : 23%

本報告においては、Segeと同じ50^φパスカラムを使用し、目皿板形状として "standard cartridge" を採用し、分散相ホールドアップ、乱流拡散係数、液滴径、Flooding等のパスカラム特性値を実測した。

5.1 分散相、連続相のホールドアップ

パスカラム内における分散相の量 (Holdup) は、分散相滞留時間、油-水相界面を通しての物質移動速度、ならびにカラム内流体の逆混合の程度に大きい影響を及ぼす重要なパラメータ

である。

Yen-Wu Miano⁸⁴⁾ は、既往文献を基にし、パルスカラムの分散相ホールドアップが次の様な特性を有していることを指摘している。

- (1)、ホールドアップは、カラム形状、パルス振幅、パルス振動数、液流速、目皿板の表面性状、流体の物理的性質、等の関数である。
- (2)、ホールドアップは、連続相流量による影響が殆んどない。
- (3)、目皿板段数が 23 段以上を有するパルスカラムの場合、ホールドアップはカラム全体にわたって均一である。
- (4)、ホールドアップは、分散相流量が増すと大きくなる。

Burkhart⁶⁾ は、核燃料再処理における抽出カラムの分散相ホールドアップの推算に対し、既往文献のホールドアップ推算式を用いるとき、疑わしい結果が得られると指摘し、次の 3 つの基本的理由を挙げている。

- (1)、既往文献における殆んどデータは、小規模カラム (カラム径 50 ϕ 以下) の実験に基づいている。
- (2)、既往文献における抽出系の液体は、核燃料再処理で用いられる抽出系一液体と、物理的性質が異っている。
- (3)、既往文献において、ホールドアップを表わす相関式に、同じデータを適用するとき、相互に全く違った結果が出てくる。

また、Burkhart は、核燃料再処理に用いられるパルスカラム分散相ホールドアップの相関式を誘導するに当たり、最も効果的な方法は、パルス振幅、パルス振動数、分散相液流速を基に、基本的な相関式を作成し、この式を物理的性質の変化に対応できるように修正することであると述べている。

本法においては、Table 5-1 に示す既往文献の代表的なホールドアップ相関式から、パルスカラムのホールドアップが、パルス振幅 (A')、とパルス振動数 (f) の積である $A' \times f$ 、ならびに、分散相液流速 (F_d) の関数で表わされると考え、先ず、基本的な相関式を誘導し、この式に、カラム径 (D_T)、目皿板段間隔 (ΔZ)、開口率 (ϵ)、および目皿板孔径 (d_N) の効果を付加する方法を採った。また、ホールドアップの測定に当っては、パルスカラムの連続相供給を止め、分散相を所定流量で供給し、カラム内連続相の増加を測定する直接的測定法を採った。

(逆抽出)

SUS 製目皿板を使用し、液流速 (F_d)、カラム径 (D_T) を一定にして、ホールドアップ (φ_d) と ($A' f$) の関係式を求め、この関係式と F_d 、 D_T をパラメータとする図から、Fig. 5-2 に示すホールドアップ相関図と相関式を得た。次いで、既往文献 (Burkhart, Yen-Wu Miano, Hafez) を参考にして、目皿板段間隔 (ΔZ)、孔径 (d_N)、開口率 (ϵ) の影響を考慮した相関式を得た。結果を次式に示した。

$$\varphi_d = 5.55 \times 10^{-1} \cdot (F_d)^{0.865} \cdot (D_T)^{-0.84} \cdot (\Delta Z)^{-1.2} \cdot (\epsilon)^{-2.4} \cdot (d_N)^{0.89} \cdot \exp\left\{0.88 \left(\ln \frac{A^1 f}{1.3}\right)^2\right\} \quad (5-2)$$

ただし, F_d : 分散相線速度 [cm / sec]

D_T : パルスカラム塔径 [cm]

A^1 : パルス振幅 [cm / cycle]

f : パルス振動数 [cycle / sec]

ΔZ : 目皿板段間隔 [cm]

d_N : 目皿板孔径 [cm]

ϵ : 目皿板開口率 [-]

Burkhart⁶⁾, Yen-Wu Miano⁸⁴⁾ は, パルスカラム操作性がミキサ・セトラ型領域にあるとき, ホールドアップは $A^1 \times f$ (パルス印加) が増すと減少し, ミキサ・セトラ型領域とエマルジョン領域の遷移状態においてホールドアップが最小となる。パルス印加が更に増すと, 液滴径は小さくなり, 液滴上昇時間が遅くなる結果, ホールドアップは急激に増加すると述べている。

Fig. 5-2 の結果は, Burkhart, Yen-Wu-Miano のホールドアップと $A^1 \times f$ の相関性を良く支持している。同図の結果からすれば, 本報の逆抽出における $A^1 \times f = 1 \sim 2$ [cm / sec] 付近は, ミキサ・セトラ型領域とエマルジョン領域の遷移状態にあると考えられ, 液滴流動状態の観測結果と良く一致している。

なお, Fig. 5-2 には, $100^\phi \times 10m$ パルスカラムのデータ (PNC において, 本報とは別に実施された実験データである。以下に述べる 100^ϕ パルスカラムのデータも同様である) を併記した。(抽出)

逆抽出操作と同様に実測した結果を Fig. 5-3 に示した。なお, 同図には SUS 製目皿板およびテフロン製目皿板についてのカラム径 50^ϕ , 100^ϕ の実測値を点綴した。

Fig. 5-3 から得たホールドアップの相関式を次式に示した。

(テフロン):

$$\varphi_d = 2.95 \times 10^{-2} \cdot (F_d)^{1.03} \cdot (D_T)^{1.02} \cdot (\Delta Z)^{-1.2} \cdot (\epsilon)^{-2.4} \cdot (d_N)^{0.89} \cdot \exp\left\{0.70 \left(\ln \frac{A^1 f}{1.2}\right)^2\right\} \quad (5-3)$$

(SUS-304):

$$\varphi_d = 1.77 \times 10^{-2} \cdot (F_d)^{1.03} \cdot (D_T)^{1.02} \cdot (\Delta Z)^{-1.2} \cdot (\epsilon)^{-2.4} \cdot (d_N)^{0.89} \cdot \exp\left\{0.70 \left(\ln \frac{A^1 f}{1.2}\right)^2\right\} \quad (5-4)$$

ホールドアップと Af の関係は, 逆抽出におけると同じ傾向を示し, 本法における実験結果がエマルジョン領域にあることを示しており, 液滴流動状態の観測結果と良く一致している。

Table 5-1 Holdup in dispersion phase.

No.	Correlation	Experimental condition	Literature
1	$\varphi = \frac{\mu_d}{28.2} \{ E + (1.25 \times 10^{-5} + 2.42 \times 10^{-7} u_d)(Af - G) \}$ <p>u_d : org. phase, u : ft/h E : 0.03(n-hexane), 0.05(MIBK) G : 64(n-hexane), 38(MIBK)</p>	<p>H₂O-hexane, H₂O-MIBK system 50^φ column, plate spacing : 5.6cm u_{org} : 0~2070 cm/h u_{Aq} : 0~1910 cm/h A = 2.54 cm, f = 0~200 l/min Af : 0~508 cm/min φ profile : flat in stage > 23</p>	<p>L. Richard : I & EC, process, D&D <u>8</u>, 392 (1969)</p>
2	$\varphi = K \cdot \left\{ \frac{(Af)^{0.27}}{R \cdot \ell} \right\} \cdot (u_d)^{0.89} \cdot (d)^{-0.824}$ <p>$R = \epsilon^2 / (1 - \epsilon)(1 - \epsilon^2)$ ϵ : free area ℓ : plate spacing [cm] $K = 3.66(\text{H}_2\text{O-Toluene})$ d : hole dia. (cm) u_d : velocity (cm/s)</p>	<p>76^φ column, H₂O-Toluene-system plate spacing 5, 10 cm, free area $\begin{cases} 22.6\% \\ 36\% \end{cases}$ $u_d = 0.03 \sim 0.25$ cm/s $u_c = 0.08 \sim 0.27$ cm/s $Af = 0.83 \sim 3.0$ cm/s φ : independent of u_c</p>	<p>J. C. Mishra : Chem, Age of India <u>20</u>, 845 (1969)</p>
3	<p>(No correlation) Holdup : minimum in the transient of mixer-settler type to emulsion type</p>	<p>50^φ column, 43 stages plate spacing; 5cm, free area : 23% H₂O-Hexane, Benzene, MIBK system $u_d = 0 \sim 60$ cm/h $u_c = 0 \sim 1560$ cm/h</p>	<p>G. A. Sehmel : I & EC, process, D&D <u>2</u>, 381 (1963)</p>
4	$\varphi_d = 0.66 \psi^{0.64} \cdot u_d^{\frac{2}{3}}$ $\psi = \frac{Af}{(\beta_c \cdot h)^{\frac{1}{2}}} \cdot \left(\frac{\mu_d^2}{\sigma \cdot \Delta \rho} \right)^{\frac{1}{4}} < 0.21$ $\beta_c = m^2 / (1 - m)(1 - m^2)$ $\varphi_d = 6.32 \psi^{2.4} \cdot u_d^{\frac{2}{3}}, \psi > 0.21$	<p>54^φ column, H₂O-MIBK system $u_d = 0.043$ cm/s $\beta_c = 4.6 \times 10^{-2}$ plate spacing (h) : 3~7 cm free area (m) : 0.19 d_p : 0.1~0.02 cm</p>	<p>Miyauchi, T : A. I. Ch, E. J. <u>11</u>, 395 (1965)</p>
5	<p>(Transient holdup behavior)</p>	<p>H₂O-MIBK (dispersion) system 50^φ column, 22 stage plate spacing 56 m/m free area : 23 %</p>	<p>R. Herbert : I & EC, process, D&D <u>9</u>, 272 (1970)</p>
6	$\varphi_d = 0.074 \left(\frac{2Af}{\epsilon^{\frac{2}{3}}} \right)^{0.61} \cdot (u_d)^{1.5}, 6 \leq \frac{2Af}{\epsilon^{\frac{2}{3}}} \leq 13$ <p>(dispersion type)</p> $\varphi_d = 3.5 \times 10^{-5} \left(\frac{2Af}{\epsilon^{\frac{2}{3}}} \right)^{3.6} \cdot (u_d)^{1.5}, \frac{2Af}{\epsilon^{\frac{2}{3}}} > 13$ <p>(emulsion type)</p> $\varphi_d = 0.15(2Af)^{-1.57} \cdot (u_d)^{1.5}, 2Af \leq 0.75$ <p>(mixer-settler type)</p>	<p>50^φ, 85^φ × 2m, column H₂O-Cl₂CH·CH₂Cl system A : 0~0.8 cm, f : 0~4 c/sec $u_c = 0.31 \sim 0.48$ cm/s free area (ϵ) = 0.044~0.192</p>	<p>M. M. Hafez : Int. Solv. Extract. Conf., <u>2</u>, 1671 (1974)</p>
7	$\frac{(1 - \varphi_d)^3 \cdot g \cdot (\rho_d - \rho_c)}{\rho_c \cdot u_s^2} = \frac{150}{Re} \varphi_d + 1.75$ $u_s = \left(\frac{1 - \varphi_d}{\varphi_d} \right) u_d + u_c$ $Re_c = \frac{u_s \cdot d_p \cdot \rho_c}{\mu_c}, d = K \cdot \frac{\sigma^{0.6}}{\psi^{0.4} \cdot \rho^{0.2}}$	<p>50^φ column, no mass transfer H₂O-Kerosene $u_d = 0.48 \sim 0.89$ cm/s $u_c = 0 \sim 0.76$ cm/s $Af = 0 \sim 8$ cm/s (φ : rapidly increasing for $Af > 4$, const. for $Af < 2$)</p>	<p>M. H. I. Baird : Chem. Eng. Sci, <u>28</u>, 947 (1973)</p>
8	$\varphi_d = \frac{\mu_d}{28.2} \left\{ 0.05 + (1.25 \times 10^{-5} + 2.42 \times 10^{-3} u_0)(Af - 38)^2 \right\}$ <p>u_a, u_0 : ft/h Af : in/min</p>		<p>H. D. Bauermann : KFK-PDV-112 (1977)</p>

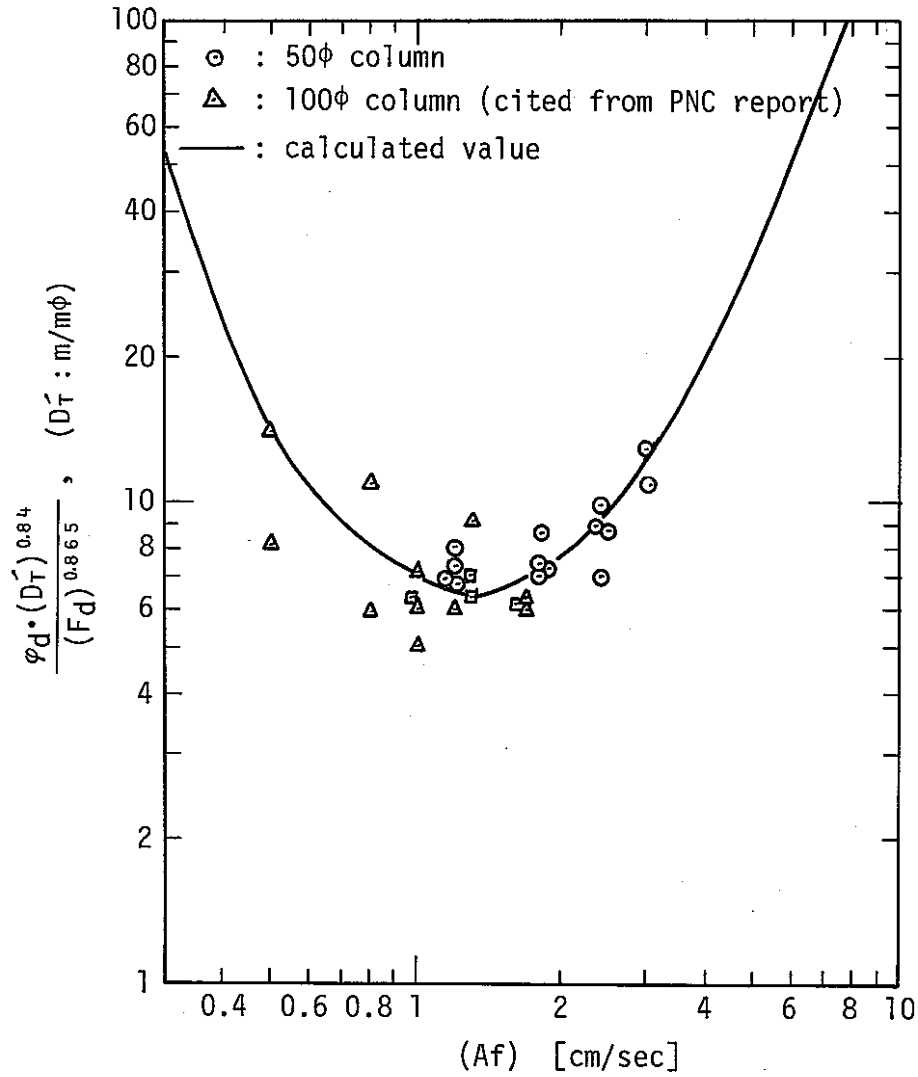


Fig. 5-2 Holdup correlation in back-extracting operation.

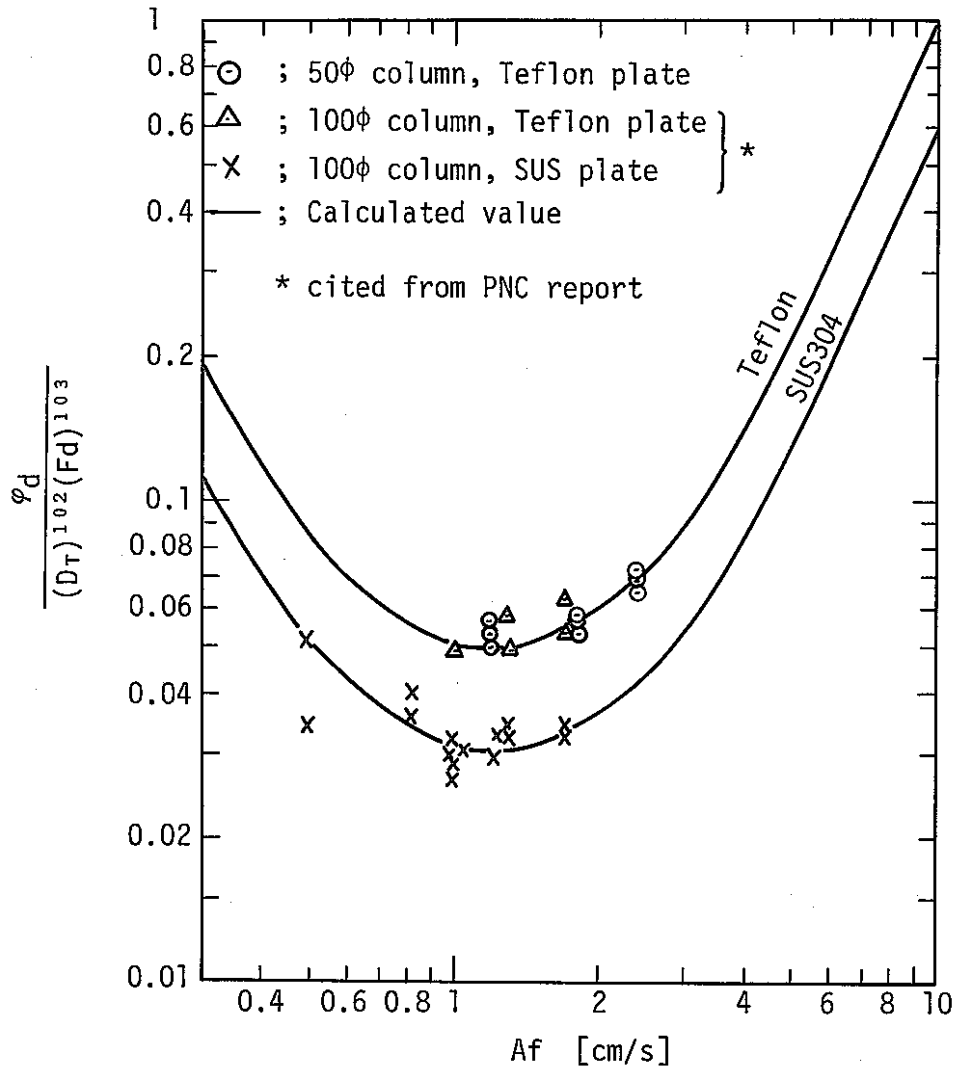


Fig. 5-3 Holdup correlation in extracting operation.

5.2 分散相の代表液滴径

パルスカラムにおける液滴径 (d_p) は、各抽質成分の物質移動速度に直接関与する重要なパラメータである。パルスカラムの液滴径を表わす相関式の代表例を Table 5-2 に示した。

Kolmogoroff⁷⁸⁾ は、液滴径を推定する理論式として次式を提出した。

$$d_p = K_1 \cdot \frac{\sigma^{0.6}}{\psi^{0.4} \cdot \rho_c^{0.2}} \quad (5-5)$$

ただし、 ψ : energy dissipation per unit volume.

σ : 界面張力

ρ_c : 連続相の密度

(5-5) 式における ψ は、Jealous & Johnson⁷⁸⁾ によれば、パルスカラムの場合に次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{2\pi^2}{3} \left\{ \frac{1-\epsilon^2}{2K_2 \cdot (\Delta Z) \cdot \epsilon^2} \right\} \cdot \rho_d \cdot (A^1 f)^3 \\ &\equiv K_3 \cdot \frac{\rho_d}{(\Delta Z)} \cdot \frac{1-\epsilon^2}{\epsilon^2} \cdot (A^1 f)^3 \end{aligned} \quad (5-6)$$

(5-6) 式を (5-5) 式に代入すると、次式が得られる。

$$d_p = K_4 \cdot \frac{\sigma^{0.6}}{\rho_c^{0.2}} \cdot \left(\frac{\epsilon^2}{1-\epsilon^2} \right)^{0.4} \left(\frac{\Delta Z}{\rho_d} \right)^{0.4} \cdot (A^1 f)^{-1.2} \quad (5-7)$$

パルスカラム目皿板形状として、“Standard cartridge” に近い形状を採り、抽出系の対象を Purex プロセスに限定すれば、(5-7) 式の近似式として次式が得られる。

$$d_p = K_5 \cdot (\Delta Z)^{0.4} \cdot (A^1 f)^{-1.2} \quad (5-8)$$

上式によれば、パルスカラム内の液滴径 (d_p) は、($A^1 f$) の 1.2 乗に反比例している。しかし、Table 5-2 に示す文献の各著者による ($A^1 f$) に関する次数は、次の通り、かなり大きい幅が認められる。

Miyauchi	$d_p \propto (A^1 f)^{-1.2}$
Hafez	$d_p \propto (A^1 f)^{-0.34}$
Khemangkorn	$d_p \propto (A^1 f)^{-3.3} \sim (A^1 f)^{-4.8}$

また、Table 5-2 において、Khemangkorn の式を除くと、いずれの相関式にも分散相液速度の影響が考慮されていない。

本報においては、液滴径の相関式を作成するに当り、先ず、目皿板段間隔 (ΔZ)、および開口率 (ϵ) を一定とし、 d_p の ($A^1 f$) による次数を求め、次いで (4-69) 式および Table 5-2 を参考にして、目皿板孔径 (d_w)、段間隔 (ΔZ)、の効果を検討した。

また、パルスカラム各段の液滴径の実測値は、滴径分布を有しているため、滴径平均値として算出した。平均滴径の算出式は、一般に次式⁸⁵⁾ が知られている。

$$d_{32} = \frac{\int_0^{\infty} N(d_*) \cdot d_*^3 \cdot dd_*}{\int_0^{\infty} N(d_*) \cdot d_*^2 \cdot dd_*} \quad (5-9)$$

ただし, d_{32} : Sauter-diameter
 d_* : 滴径分布を生ずる滴径
 $N(d_*)$: 滴径分布関数

(5-9)式は、広く利用されている滴径算出式である。しかし、滴径分布に幅があり、最小液滴と最大液滴の間にかかなりの差があるとき、(5-9)式による d_{32} の推算では、分母分子共に、最大液滴の影響する度合が大きくなり、本来、物質移動速度への寄与が大きいと期待されている小液滴径の影響が評価されなくなる恐れがある。

そこで、本報においては、平均液滴径の算出に際し、液滴径の小さい液滴が十分に評価されるように、次式による算出方法を採用した。

$$d_p = \frac{\sum_i Z_i \cdot d_i}{\sum_i Z_i} \quad (5-10)$$

ただし, Z_i : 滴数
 d_i : 液滴径

(5-10)式の方法により算出した液滴径(d_p)と(A^1f)の関係を、逆抽出につき Fig. 5-4 に示し、抽出につき Fig. 5-5 に示した。同図には、液滴径を測定した個所の目皿段数(最下段を1段とする)ならびに分散相液流速をパラメータとして点綴した。Fig. 5-4の結果によると、分散相液流速(F_d)の影響は、 F_d が比較的大きいときに顕著である。また、目皿板段数4~16段の液滴径は段数による差が殆んどないことが分った。

Fig. 5-4, 5-5の結果を基に、本法における液滴径推算式は、次式で与えられる。

$$\text{(抽出)} \quad d_p = (0.093 + 25.7 F_d^{3.33}) \cdot (d_N)^{0.7} \cdot (AZ)^{0.4} \cdot (A^1f)^{-0.313} \quad (5-11)$$

$$\text{(逆抽出)} \quad d_p = (0.147 + 25.7 F_d^{3.33}) \cdot (d_N)^{0.7} \cdot (AZ)^{0.4} \cdot (A^1f)^{-0.313} \quad (5-12)$$

なお、分散相液流速(F_d)が比較的大きい場合の液滴径は、Table 5-2の Hafez 式による推算値と極めて良く一致した。

Table 5-2 Drop diameter (d_p).

No	Correlation	Experimental condition	Literature
1	$d_p = \left(\frac{\mu_c}{g \cdot \rho_c}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\rho_c}{\Delta\rho}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{\bar{V}_0^3(1-\epsilon)^2 \rho_c}{g \cdot \mu_c}\right)^{1/3}$ $\bar{V}_0 = 0.6 \left(\frac{r}{\mu_c}\right) \cdot \left(\frac{\psi \mu_c^5 \cdot g_c}{\rho_c r^4}\right)^{-0.24} \cdot \left(\frac{d_0 \rho_c \cdot r}{\mu_c^2}\right)^{0.9}$ $\cdot \left(\frac{\mu_c \cdot g}{\Delta\rho \cdot r^3}\right)^{1.01} \cdot \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c}\right)^{1.8} \cdot \left(\frac{\mu_c}{\mu_c}\right)^{0.3}$ $\psi = \frac{\pi^2 \cdot N(1-\epsilon)^2}{2g_c \cdot \epsilon^2 (0.6)^2 \cdot L} \quad N; \text{ number of stage}$ $L; \text{ column length}$	stage : 18~69, 76 ^ϕ column hole size 0.3 cm, free area : 13~62 ^ϕ H ₂ O-Toluene, Butanol-AcOH, EtOH-AcOH, MIK system $\Delta\rho = 0.1\sim 0.3$ $f = 120\sim 130$ l/min, $A = 0.6\sim 1.2$ cm \bar{V}_0 : characteristic velocity (drop : high speed photograph)	J. D. Thornton : Trans. Inst. Chem. Eng., <u>35</u> , 316 (1957)
2	$d_p = 0.081 \left(\frac{Af}{h^3}\right)^{-1.2}, \quad Af/h^3 > 1.2$ <p style="text-align: center;">h : plate spacing</p>	54 ^ϕ column, hole dia; 0.3 cm plate spacing : 3~7 cm free area : 0.19, $F_d = 0.043$ cm/s $F_c = 0.27$ cm/s	Miyauchi : A. I. Ch. E. J., <u>11</u> , 395 (1965)
3	$d_p = 0.28 H^{0.11} \left(\frac{2Af}{\epsilon^3}\right)^{-0.34}, \quad 2Af/\epsilon^3 < 9.0$ $d_p = 0.29 \left(\frac{r}{\rho_c}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{2Af}{\epsilon^3}\right)^{-0.5}, \quad 2Af/\epsilon^3 \geq 9.0$ <p style="text-align: center;">H : column height, ϵ : free area</p>	500~850 ^ϕ × 2 m, column. H ₂ O-Trichloroethylene system (d_p : 0.1~0.2 cm) $A = 0\sim 8$ m/m, $f = 0\sim 240$ c/min	M. M. Hafez : Int. Solv. Extract. Conf., <u>2</u> , 1671 (1974)
4	$d_p = K \cdot \left(\frac{\sigma^{0.6}}{\psi^{0.4} \rho^{0.2}}\right), \quad \psi; \text{ energy dissipation}$ <p style="text-align: center;">$K = 0.22$ (stirred tank) $K = 0.18$ (pulsed column) *</p>	$K = 0.36$ (reciprocating plate column)	M. H. I. Baird : Chem. Eng. Sci, <u>34</u> , 1362 (1979) * V. Khemangkorn : Proc. Int. Solv. Extract Conf, <u>1977</u> , 296
5	$d_p = 6\phi/s, \quad \phi; \text{ hold up in dispersion phase}$ <p style="text-align: center;">S : surface area [cm²/cm³]</p> $\begin{cases} S = 1.38 \times 10^{-2} (Af^{1.24})^{2.91} \cdot F_{org}^{0.75}, & Af^{1.24} \geq 5.5 \\ S = 0.775 (Af^{1.24})^{2.66} \cdot F_{org}^{1.083}, & Af^{1.24} \leq 5.5 \\ S = 0.457 \times 10^{-2} (Af^{1.24})^{4.45} \cdot F_{org}^3, & Af^{1.24} \geq 5.2 \\ S = 0.528 (Af^{1.24})^{2.28} \cdot F_{org}, & Af^{1.24} \leq 5.2 \end{cases}$ <p style="text-align: center;">F_{org} : Org. velocity [cm/sec].</p>	50 ^ϕ × 1 m, column free area : 18.8%, plate spacing, 50m/m H ₂ O-I ₂ -CCl ₄ system A : 1~4 cm f : 60~180 (l/min) d_p : 0.5~1 m/m	V. Khemangkorn : Chem. Eng. Sci, <u>33</u> , 501 (1978)
6	$d_p = 0.357 \cdot \frac{\sigma^{0.6}}{\rho_c^{0.2} (\psi_1 + \psi_2)^{0.4}}, \quad \ell; \text{ plate spacing}$ <p style="text-align: center;">ϕ ; free area</p> $\psi_1 = \frac{2\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{1-\phi^2}{2(0.7)^2 \cdot \ell \cdot \phi^2}\right) \cdot \rho_d \cdot (Af)^3,$ <p style="text-align: center;">ϵ ; hold up in</p> $\psi_2 = g \cdot d\rho \left(u_d + \frac{\epsilon}{1-\epsilon} u_c\right), \quad \text{dispersion phase}$	50 ^ϕ × 2 m, column (no mass transfer) H ₂ O-Kerosene or MIBK system $u_1 = 0.42\sim 0.725$ cm/s $u_d = 0.28\sim 0.69$ " $Af = 0\sim 420$ cm/mjn, d_p : 0.15~0.25 cm	M. H. I. Baird : Chem. Eng. Sci, <u>28</u> , 947 (1973)
7	$d_p = (0.369)^{1/3} \cdot (D/f)^{2/3} \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho_c \cdot u^2}\right)^{1/3}, \quad D; \text{ column dia.}$ <p style="text-align: center;">u ; rate(cm/s)</p> $f = 0.076(Re)^{-0.25}, \quad Re = Du\rho/\mu$	H ₂ O-Acetone, system u : 1~3 m/sec $d_{max} = 0.1\sim 2$ m/m	J. Kubie : Chem. Eng. Sci, <u>32</u> , 195 (1977)
8	$d_p = \frac{\sum Z_j \cdot d_j^3}{\sum Z_j \cdot d_j^2}; \quad \text{Sauter-Durchmesser}$ <p style="text-align: center;">Z ; number of drops d ; drop diameter</p> $d_{max} = c_1 \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho_c}\right)^{1/3} \cdot e^{-2/3}$ $e = c_2 \cdot \frac{A^3 \cdot f^2}{h}, \quad h; \text{ plate spacing}$		W. Pfeifer, H. Schmidt : KFK-2560 (1978)

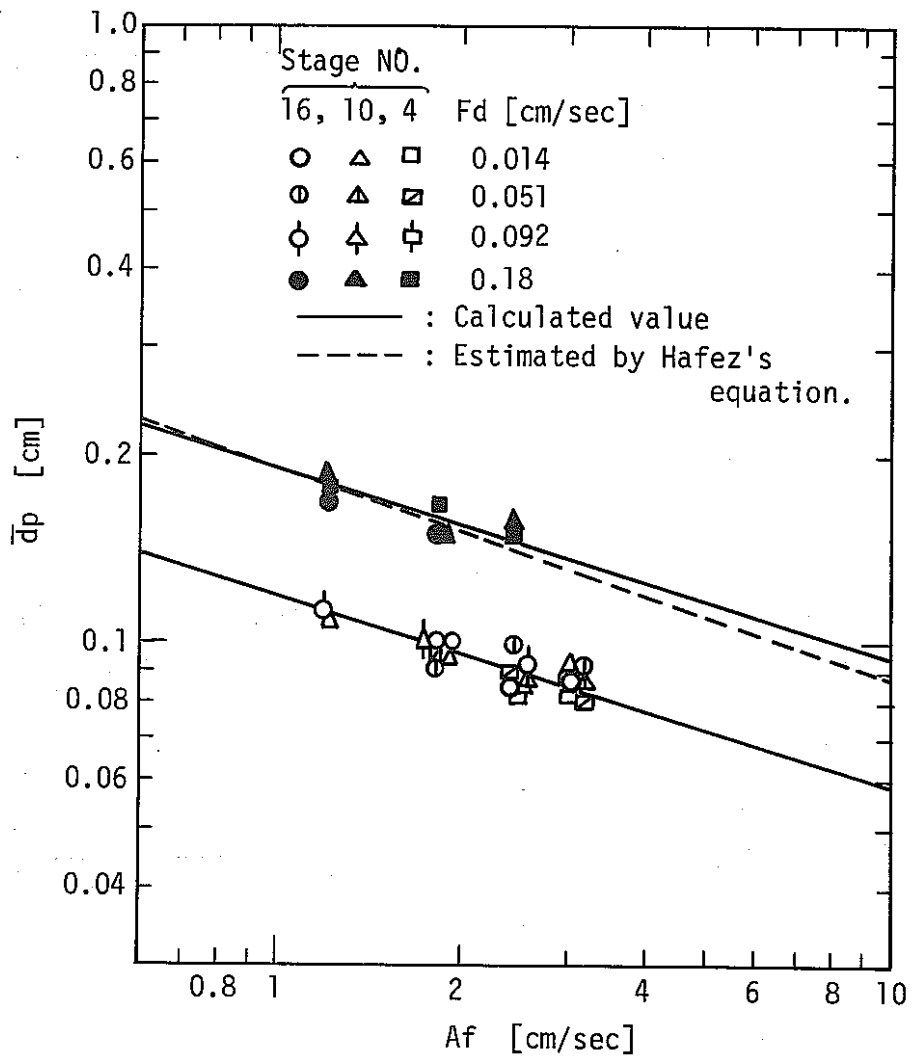


Fig. 5-4 Drop diameter in back-extraction.

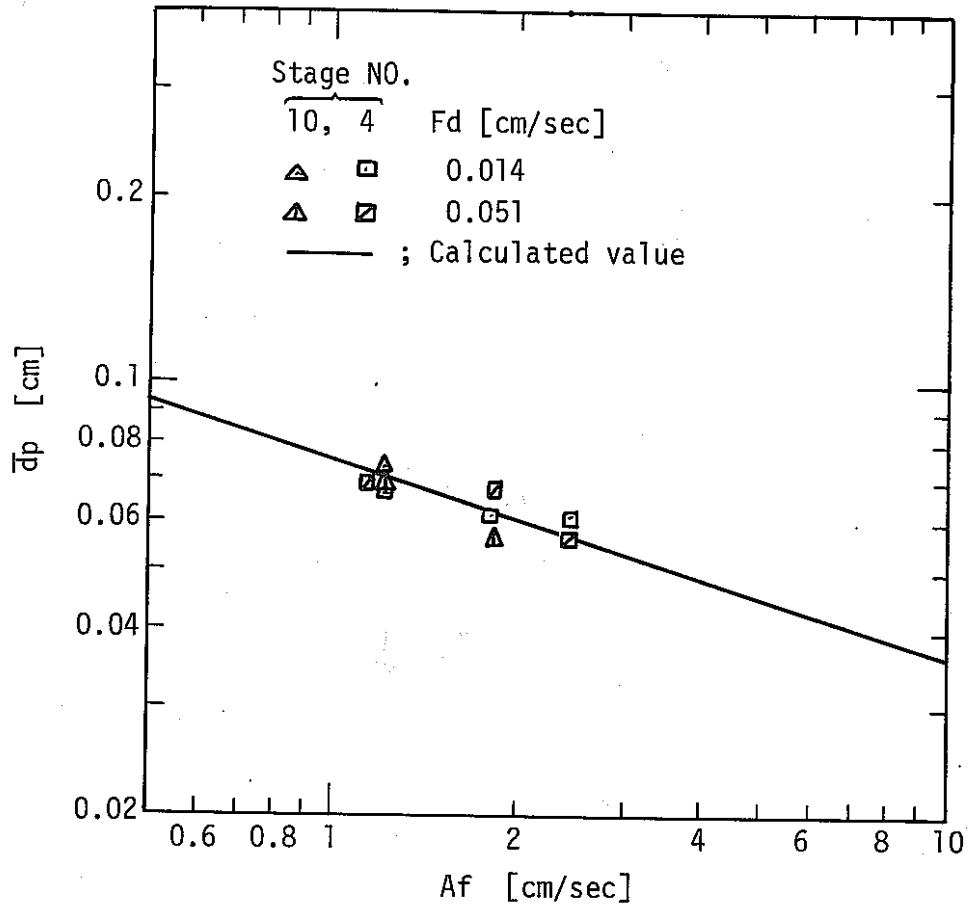


Fig. 5-5 Drop diameter in extraction.

5.3 分散相, 連続相の乱流拡散係数

パルスカラム内で生ずる逆混合流れが, 抽出効率に及ぼす影響は, 第2章で詳述したように, かなり大きい。したがって, パルスカラム抽出設計計算に際し, 乱流拡散係数 (E_c , E_d) は, それが小さい値でない限り, 重要なパラメータであるといえる。

乱流拡散係数の測定法は, 流通式反応装置内における流体の軸方向混合の度合いを測定する方法として, これまでに, 次の3つの方法⁸³⁾が知られている。

- (1) インパルス応答法
- (2) 周波数応答法
- (3) 残余濃度曲線法 (ステップ応答法)

(1)の方法は, 定常運転中に塔入口から, トレーサー液を一定時間流通し, それに伴う出口濃度変化をしらべ, 出口濃度のピーク位置から, 乱流拡散係数 (E_c , E_d) を求める方法である。(2)の方法は, 入口におけるトレーサー液の供給を周期的に変化させ, それに伴う出口濃度の振幅, および位相のずれを測定し, E_c , E_d を求める方法である。また, (3)の方法は, 一定濃度 (C_0) のトレーサー流体を塔入口から送入し, 定常状態になった後, トレーサー流体の送入を停止し, その後の出口におけるトレーサー流体の濃度 C の時間的変化を測定することによって E_c , E_d を求める方法である。

本報においては, 連続相の乱流拡散係数 (E_c) の測定に対し, (1)のインパルス応答法を採り, 分散相の乱流拡散係数 (E_d) の測定に対し, (3)のステップ応答法を採った。

(連続相の乱流拡散係数 (E_c))

パルスカラムにトレーサーを供給したとき, カラム内において化学反応ならびに物質移動が起こらないとすれば, トレーサーに関する拡散方程式は, 分散モデル基本式 (2-25) 式を基に次式で与えられる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = E_c \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - F_c \cdot \frac{\partial c}{\partial Z} \quad (5-13)$$

- ただし, C : トレーサー濃度
 t : 時間
 Z : 軸方向の距離
 E_c : 乱流拡散係数
 F_c : 連続相線速度

上式を無次元化し, 次式が得られる。

$$\frac{\partial \xi}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe^*} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial \eta} - \frac{\partial \xi}{\partial \eta} \quad (5-14)$$

- ただし, $\xi = c/c_0$, $\eta = z/L$, $\theta = t/(L/F_c)$, $Pe^* = F_c \cdot L/E_c$
 C_0 : 供給液中のトレーサー濃度

L : パルスカラム塔長

Pe* : 塔長基準の Peclet 数

(5-14) 式の初期および境界条件は、インパルス応答に対し次式で与えられる。

$$\theta < 0, \quad 0 \leq \eta \leq 1; \quad \xi = 0$$

$$\theta = 0, \quad ; \quad \xi = \delta(\eta)$$

$$\theta > 0, \quad \eta = 0; \quad \frac{1}{Pe^*} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = [\xi]_{\eta=0}$$

$$\theta > 0, \quad \eta = 1; \quad \frac{\partial \xi}{\partial \eta} = 0$$

ただし, $\delta(\eta)$; Dirac の δ 関数

したがって, (5-14) 式の解である排出頻度関数 ($E(\theta)$) は, 次式⁸⁶⁾ で与えられる。

$$E(\theta) = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \cdot \nu_n}{(Pe^*/2)^2 + Pe^* + \nu_n^2} \cdot \exp \left\{ \frac{Pe^*}{2} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\nu_n}{Pe^*} \right) \theta \right\} \quad (5-15)$$

$$\nu_n; \cot \nu = \frac{1}{2} \left(\frac{2\nu}{Pe^*} - \frac{Pe^*}{2\nu} \right) \text{ の } n \text{ 番目の正根}$$

(5-15) 式を微分し, $\frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta} = 0$ とおくことにより次式が得られる。

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \cdot \nu_n}{(Pe^*/2)^2 + Pe^* + \nu_n^2} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{\nu_n}{Pe^*} \right) \cdot \exp \left\{ \frac{Pe^*}{2} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\nu_n}{Pe^*} \right) \theta \right\} = 0 \quad (5-16)$$

(5-16) 式は, $E(\theta)|_{\max}$ を与えるときの θ_{\max} と Pe^* の関係を表わす式である。この関係を Fig. 5-6 に示した。本法によれば, 実験から得た $E(\theta)$ のピークを与える θ_{\max} を読みとれば, この θ_{\max} と実験条件の Fc とから, Fig. 5-6 を用いてこの実験条件における連続相の乱流拡散係数 (E_c) を求めることができる。

なお, 本報においては, E_c の測定に当って, 水相を連続相とする逆抽出操作に対しては, トレーサーとして硫酸銅 (青色, 吸収波長 790 m μ) を使用し, 溶媒を連続相とする抽出操作に対しては, 赤インク (吸収波長 495 m μ) を用いた。実験によって得られた θ_{\max} は 0.6 ~ 0.9 の範囲にあり Fig. 5-6 は十分に使用に耐えた。 $\theta_{\max} > 0.9$ すなわち $Pe^* > 10$ の領域については, $E(\theta)$ として, Houston の近似式⁸⁷⁾ を用いることができ, $Pe^* > \theta_{\max}$ の関係式は, 一層容易に求めることができる。

上記の方法により実測して得た E_c の整理に当っては, 文献の相関式を参考にした。既往文献の代表例を以下に示す。

(1) Mar & Babb.³¹⁾ ;

$$E_c = K \cdot \frac{(AZ)^{0.68} \cdot (A)^{0.07} \cdot (f)^{0.36} \cdot (F_d)^{0.3} \cdot (d_N)^{0.3} \cdot (r)^{0.42}}{(Fc)^{0.45} \cdot t_n^{0.05}} \quad (5-17)$$

ただし, r : 界面張力

t_N : ノズル厚み

(2) Kagan⁸⁸⁾ ;

$$E_c = \frac{1.2 \times 10^5 (A^{1.2})(f)^{1.35}}{F_c^{1.4}} \quad (5-18)$$

(3) Miyauchi⁸⁹⁾ ;

$$E_c = \left(\frac{A \cdot f \cdot \Delta Z \cdot \varphi_c}{\beta} \right) \cdot \left(1 + \frac{F_c}{2Af\varphi_c} \right) \quad (5-19)$$

$$\text{ただし, } \beta = \frac{0.57(D_T^2 \cdot \Delta Z)^{\frac{1}{3}}}{d_N \cdot \epsilon}$$

(4) Kagan⁹⁰⁾ ;

$$E_c = 0.49(\Delta Z)^{0.76} \cdot (Af + F_c) \quad (5-20)$$

上式において、(1)、(2)は、単一相についての実験値 (E_c) に基づく E_c 相関式である。(3)は、逆混合モデルにおける軸方向混合係数の対応性から誘導された E_c 相関式である。また、(4)は、実験値を基に誘導された式である。Kagan⁹⁰⁾ は、目皿板段間隔が一定の条件でパルスが作動している時の E_c は、連続相の有効速度である ($Af + F_c$) [cm/sec] に対し直線的に変化することを見出し、(5-20)式を誘導した。

一方、Miyauchi⁸⁹⁾ の式を変形すると、次式が得られる。

$$E_c = \frac{(\Delta Z)}{\beta} \cdot (Af\varphi_c + 0.5F_c) \quad (5-21)$$

したがって、Miyauchi式は、本質的にはKagan式と一致する。KaganおよびMiyauchiの式から次式が誘導される⁸⁴⁾。

$$E_c = 1.3078 \left(\frac{\Delta Z}{D_T} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{d_N}{\epsilon} \right) \cdot \left(Af\varphi_c + \frac{F_c}{2} \right) \quad (5-22)$$

本報においては、この式を参考にし、本実験から得た E_c を整理した。実験結果を Fig. 5-7 に示し、実験データを基に誘導した相関式を、次式に示した。

(逆抽出-水相連続相)

$$E_c = 0.55 \left(\frac{\Delta Z}{D_T} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{d_N}{\epsilon} \right) \cdot \left(A^1 f \varphi_c + \frac{F_c}{2} \right), [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (5-23)$$

(抽出-溶媒連続相)

$$E_c = 0.25 \left(\frac{\Delta Z}{D_T} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{d_N}{\epsilon} \right) \cdot \left(A^1 f \varphi_c + \frac{F_c}{2} \right), [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (5-24)$$

ただし, ΔZ : 段間隔 [cm]

D_T : カラム径 [cm]

d_N : 孔径 [cm]

- ϵ : 開口率 [-]
 φ_c : 連続相のホールドアップ [-]
 F_c : 連続相の線速度 [cm/sec]
 A^1 : パルス振幅 [cm/cycle]
 f : パルス振動数 [cycle/sec]

Fig. 5-7には、30% TBP-n-Dodecane 溶媒を連続相（抽出操作）とする E_c 、および水相を連続相（逆抽出操作）とする E_c を点綴した。また、Yen-Wu Miano⁸⁴⁾ の次の条件における実験値 (E_c / φ_c) を併記した。

Yen-Wu Miano に記載されるデータの測定条件⁸⁴⁾

- カラム径 : 50^φ
- 目皿板段間隔 : 5 [cm]
- 目皿板孔径 : 0.3 [cm]
- 目皿板開口率 : 0.23
- 分散相 : Hexane, Benzene, MIBK
- 連続相 : H₂O

30% TBP 溶媒 - HNO₃ 水系の水相または溶媒を連続相とする、連続相乱流拡散係数 (E_c) は、計算値とほぼ一致しており、(5-23)、(5-24) 式は妥当であると判断される。

Yen-Wu Miano のデータ⁸⁴⁾ は、若干バラツキがある。しかし、同じ油性の溶媒を分散相とする本実験データの周辺に集合しており、溶液の物理的性質の差を考慮すれば、Yen-Wu Mian のデータは、本実験結果とほぼ一致していると考えられる。

(分散相の乱流拡散係数 (E_d))

ステップ応答法におけるトレーサー出口濃度（残余濃度関数）は、通常、 $F(\theta)$ 曲線と呼ばれ、無次元時間 $\theta (= t / (L / F_d))$ と $1/Pe^*$ の関数として、 $E(\theta)$ と全く同様に理論的に与えられる。

Lebenspiel⁹¹⁾ の $F(\theta)$ 曲線から、 $\theta = 0.9$ における $F(\theta)$ と $1/Pe^*$ の関係を読み取り、これを別に相関図として表わし、実験により得た残余濃度関数の $\theta = 0.9$ における $F(\theta)$ から、この $F(\theta)$ に対応する Pe^* を、相関図より求めた。そして、 Pe^* と実験条件の F_d から、分散相乱流拡散係数 (E_d) を決定した。なお、本報の実験においては、トレーサーをある時間から供給するのではなく、ある時間から供給を停止する、という方法を使った。通常のステップ応答法と逆である。したがって、 θ に対し与えられる残余濃度曲線は、Lebenspiel の $I(\theta)$ 関数に相当する。そこで、 Pe^* の読み取りに際しては、 $F(\theta) + I(\theta) = 1$ の関係を用いて $F(\theta)$ を算出した。

以上の方法により実測した E_d の整理に当たっては、Yen-Wu Miano の E_d 相関式⁸⁴⁾（連続相乱流拡散係数 (E_c) の相関式と同じ式で係数のみ異なる）を参考にした。

本実験で得られた相関図を Fig. 5-8 に示し、 F_d 相関式を次式に示した。

(逆抽出-溶媒分散相)

$$E_d = 0.60 \cdot \left(\frac{dZ}{D_T} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{d_N}{\varepsilon} \right) \cdot \left(A' f \varphi_d + \frac{F_d}{2} \right), [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (5-25)$$

(抽出-水相分散相)

$$E_d = 0.35 \cdot \left(\frac{dZ}{D_T} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{d_N}{\varepsilon} \right) \cdot \left(A' f \cdot \varphi_d + \frac{F_d}{2} \right), [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (5-26)$$

Fig. 5-8 の相関図によると、分散相乱流拡散係数 (E_d) は、 E_c と同様に Yen-Wu Miano の相関式⁸⁴⁾ と較べ、かなり低い。これは、分散相の物理的性質の差によると考えられる。

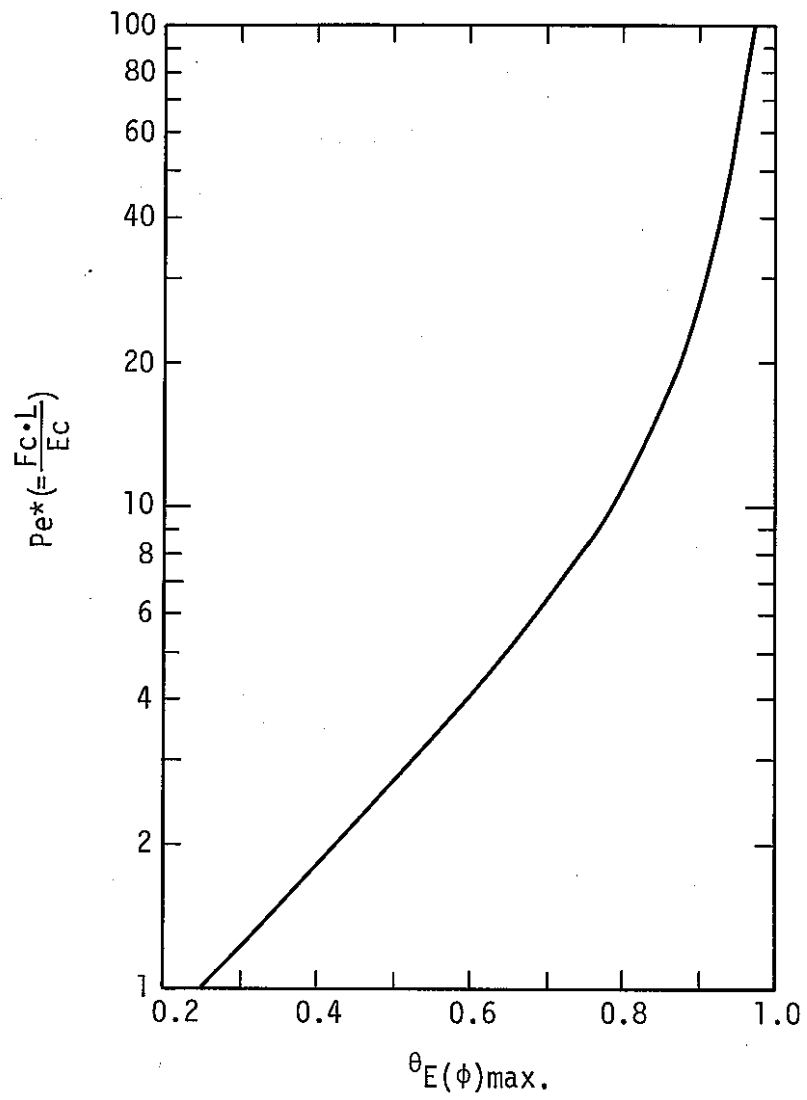


Fig. 5-6 Correlation of Pe^* and $\theta_{E(\phi)max.}$

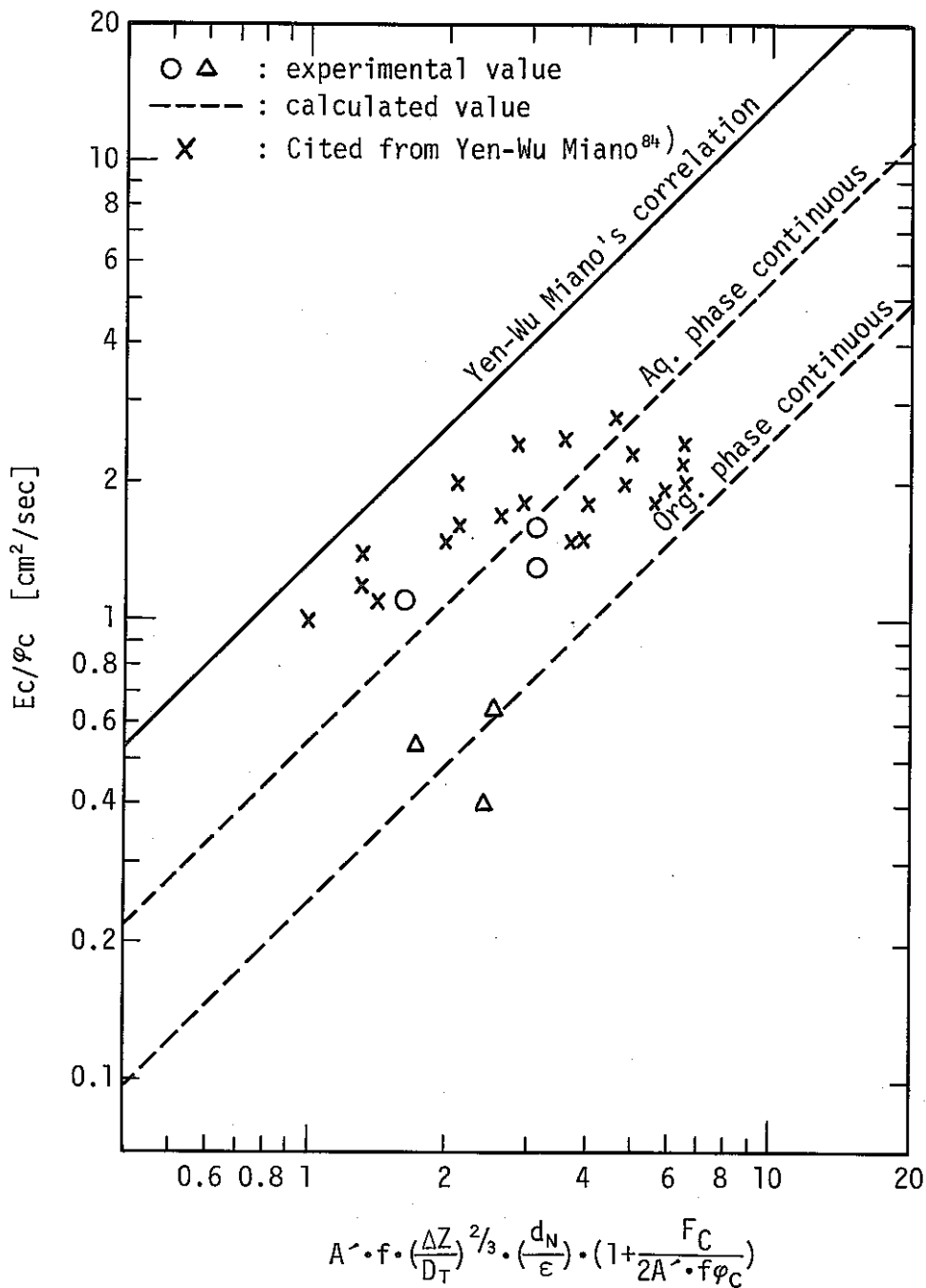


Fig. 5-7 Longitudinal diffusion coefficient for continuous phase.

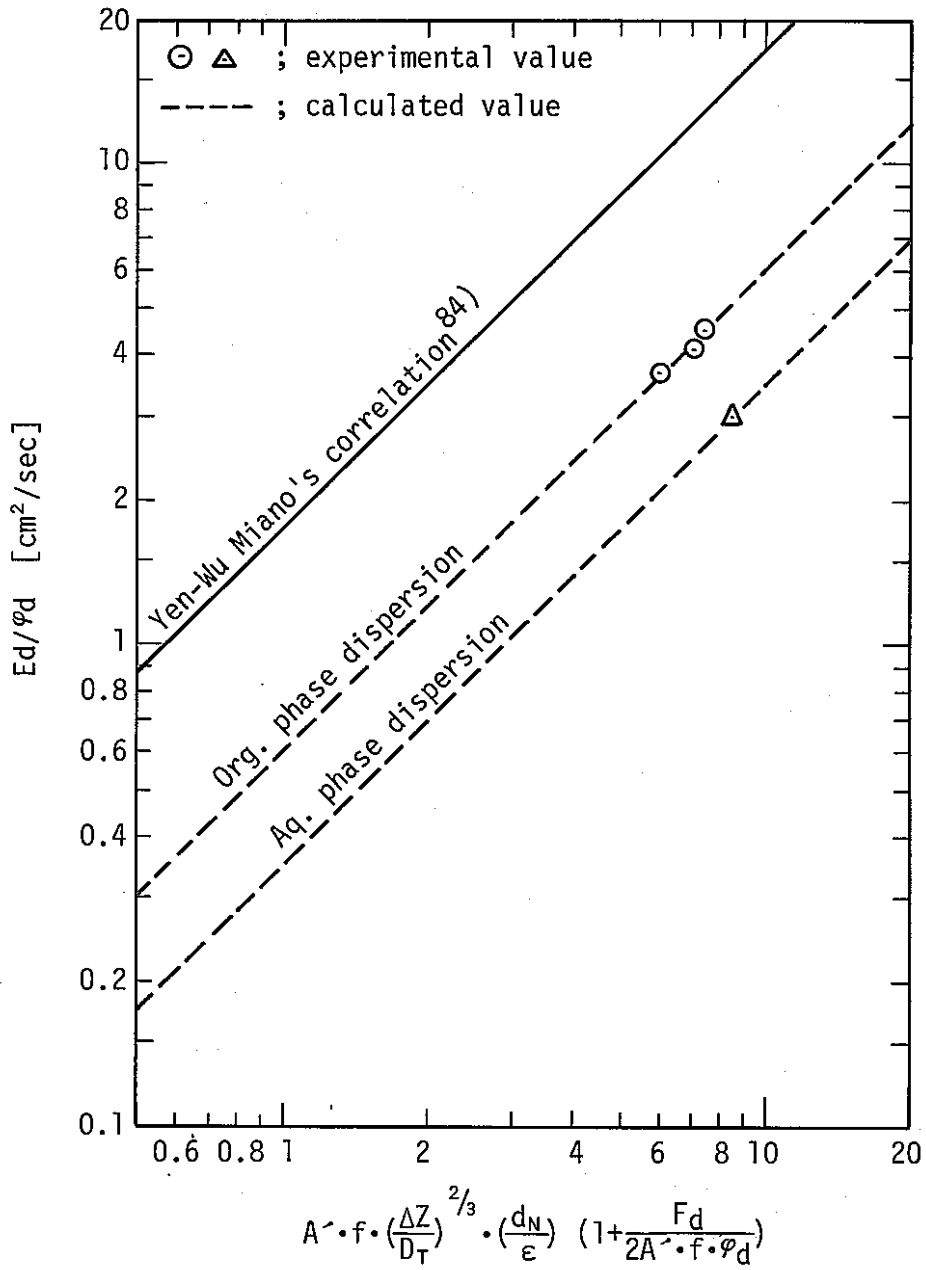


Fig. 5-8 Longitudinal diffusion coefficient for dispersion phase.

5.4 溢注点(フラディングポイント)

油水相の2液相が向流しているパルスカラム塔内において、連続相が静止している時の実際の分散相平均線速度(\bar{V})は次式で与えられる。

$$\bar{V} = F_d / \varphi_d \quad (5-27)$$

F_d : 分散相流量 (ℓ/h) を断面積で除した値, [cm/sec]

(Superficial velocity of dispersion phase)

φ_d : 分散相ホールドアップ

連続相が流れている場合、分散相の連続相に対する相対平均線速度(\bar{V}_r)は次式で与えられる。

$$\bar{V}_r = \frac{F_d}{\varphi_d} + \frac{F_c}{1-\varphi_d} \quad (5-28)$$

今、分散相の液滴が十分に小さく真球であると仮定すれば、この液滴の連続相平均流れに対する相対速度(\bar{V}_r , 終端速度⁸⁴⁾)は、液滴の浮力が分散相の密度と混合相の密度の差に比例することを仮定した Stokes 則の修正式を用いて次の様に表現される。

$$\bar{V}_r = g \cdot d_p^2 (\rho_m - \rho_d) \cdot \phi(1-\varphi_d) / 18\mu_c \quad (5-29)$$

ただし, g : 重力

d_p : 液滴径

ρ_m : 混合相比重

ρ_d : 分散相比重

μ_c : 連続相粘度

$\phi(1-\varphi_d)$: φ_d の関数

(5-29) 式の ρ_m は, $\rho_m = \varphi_d \cdot \rho_d + (1-\varphi_d) \cdot \rho_c$ で表わされ, これを(5-29)式に代入すると次式が得られる。

$$\bar{V}_r = g \cdot d_p^2 \cdot (\rho_d - \rho_c) \cdot (1-\varphi_d) \cdot \phi(1-\varphi_d) / 18\mu_c = \bar{V}_0 \cdot (1-\varphi_d) \cdot \phi(1-\varphi_d) \quad (5-30)$$

ここで, \bar{V}_0 は, Stokes 則で表わされる液滴の終端速度に相当する。

(5-29) 式を(5-28)式に代入し, 次式が得られる。

$$\frac{F_d}{\varphi_d} + \frac{F_c}{1-\varphi_d} = \bar{V}_0 \cdot (1-\varphi_d) \cdot \phi(1-\varphi_d). \quad (5-31)$$

$\phi(1-\varphi_d)$ は, ホールドアップの関数であるが, Gayler⁹²⁾ の実験によると, $\phi(1-\varphi_d)$ は流速に関係ない定数であり, $F_c=0, F_d \rightarrow 0, \varphi_d \rightarrow 0$ の条件において $\phi(1-\varphi_d)=1$ である。この条件においては, V_0 は次の様に表わされる。

$$\bar{V}_0 = \lim_{\substack{F_d \rightarrow 0 \\ \varphi_d \rightarrow 0}} \left(\frac{F_d}{\varphi_d} \right) \quad (5-32)$$

この \bar{V}_0 は, Thornton ら⁹³⁾ により, " 特性速度 (characteristic velocity) " と呼ばれている。結局, (5-32) 式は, 次式となる。

$$\frac{F_d}{\varphi_d} + \frac{F_c}{1-\varphi_d} = \bar{V}_0 \cdot (1-\varphi_d) \quad (5-33)$$

(5-33) 式は塔内の両相線速度と分散相ホールドアップの関係を表わす式であり, この式から両相のいずれか, または両方が増すと φ_d が大きくなることがわかる。

Thornton ら⁹⁴⁾ によると, 溢沓点 (Flooding point) においては, 次式が成立する。

$$\frac{\partial F_d}{\partial \varphi_d} = 0 \quad (5-34)$$

$$\frac{\partial F_c}{\partial \varphi_d} = 0 \quad (5-35)$$

(5-31) 式を偏微分し, (5-34), (5-35) 式の条件を採ることにより Flooding Point における両相の線速度 (F_d^* , F_c^*) として次式が得られる。

$$F_d^* = 2 \cdot \bar{V}_0 \cdot \varphi_d^{*2} \cdot (1-\varphi_d^*) \quad (5-36)$$

$$F_c^* = \bar{V}_0 \cdot (1-\varphi_d^*)^2 \cdot (1-2\varphi_d^*) \quad (5-37)$$

ただし, φ_d^* : Flooding point における分散相のホールドアップ

また, (5-36), (5-37) 式から, 次式が容易に得られる。

$$\varphi_d^* = \frac{2}{3 + \sqrt{1 + 8 \cdot \left(\frac{F_c}{F_d}\right)}} \quad (5-38)$$

ただし, 抽出操作においては, $F_c/F_d = O/A$

逆抽出操作においては, $F_c/F_d = A/O$

また, O, A は, 油相, 水相の流量 (ℓ/h) を表わす。

(5-36), (5-37) 式において, \bar{V}_0 が何らかの方法で求めれば, O/A (比) を指定することにより, Flooding point における $F_c^* + F_d^*$, すなわち, O+A (ℓ/h) を求めることができる。

Whatley⁹⁵⁾ によると, \bar{V}_0 は (5-33) 式を変形し, $\left(F_d + \frac{\varphi_d}{1-\varphi_d} \cdot F_c\right)$ と $\varphi_d (1-\varphi_d)$ の関係を $\varphi_d < \varphi_d^*$ の領域において点綴し, ここに得られる直線の勾配として \bar{V}_0 を求めることができる。しかし, この方法によると, 抽出, 逆抽出の両操作において, ホールドアップに影響を及ぼすパラメータを広範囲に変えて実験し, 多数のデータの収集をはかる必要があつて, 實際上, 難しい。また, 上の実験データの点綴に当って, 直線が得られるとの保証がない。

塔内各相のホールドアップを表わす式が既知の場合には, 次の様にして, \bar{V}_0 を求めることが可能である。

V_0 の定義式 (5-32) に 5 章 1 節で述べたホールドアップ式を代入すると、次式が得られる。
(逆抽出操作)

$$\text{SUS-304 ; } \bar{V}_0 = \lim_{\substack{\varphi_d \rightarrow 0 \\ F_d \rightarrow 0}} \left(\frac{F_d}{\varphi_d} \right) = \frac{(D_T)^{0.84} \cdot (\Delta Z)^{1.2} \cdot (\varepsilon)^{2.4}}{0.555 (d_N)^{0.89} \cdot \exp\left\{0.88 \left(\ln \frac{A^1 f}{1.3}\right)^2\right\}} \quad (5-39)$$

(抽出操作)

$$\text{テフロン ; } \bar{V}_0 = \lim_{\substack{\varphi_d \rightarrow 0 \\ F_d \rightarrow 0}} \left(\frac{F_d}{\varphi_d} \right) = \frac{(\Delta Z)^{1.2} \cdot (\varepsilon)^{2.4}}{0.0295 (D_T)^{1.02} \cdot (d_N)^{0.89} \cdot \exp\left\{0.70 \left(\ln \frac{A^1 f}{1.2}\right)^2\right\}} \quad (5-40)$$

$$\text{SUS-304 ; } \bar{V}_0 = \lim_{\substack{\varphi_d \rightarrow 0 \\ F_d \rightarrow 0}} \left(\frac{F_d}{\varphi_d} \right) = \frac{(\Delta Z)^{1.2} \cdot (\varepsilon)^{2.4}}{0.0177 (D_T)^{1.02} \cdot (d_N)^{0.89} \cdot \exp\left\{0.70 \left(\ln \frac{A^1 f}{1.2}\right)^2\right\}} \quad (5-41)$$

上式から \bar{V}_0 を求め、これを (5-36), (5-37) に代入し、Flooding point における $F_c^* + F_d^*$ または、 $O+A$ [ℓ/h] を推算することができる。

10 cm ϕ \times 10 m のパルスカラム (SUS 目皿板) につき、Flooding point における $[O+A]$, (ℓ/h) の実験値 (PNC レポートから引用) を Fig. 5-9 に点綴し、推算値と比較した。実験値と推算値は非常に良く一致している。したがって、抽出条件として、カラム塔径、パルサー振幅、振動数、および O/A が与えられると、この抽出条件における Flooding points が精度良く推算できる。

なお、逆抽出操作における \bar{V}_0 の推算に当って、(5-39) 式の \bar{V}_0 を使用すると、Flooding point の推算値は、実験値からかなり偏倚していることが分った。抽出操作の場合、液滴の合がないので (5-30) 式において $\phi(1-\varphi_d)=1$ が成立し、(5-33) 式がよく適合する。しかし、逆抽出操作の場合、目皿板下面で液滴の合がかなりあり、隣接液滴の影響を表わす $\phi(1-\varphi_d)$ につき、 $\phi(1-\varphi_d)=1$ が成立しない。

Flooding point の推算値と実験値の比較から、逆抽出操作の場合、 $\phi(1-\varphi_d)=2$ とすれば、推算値は実験値と良く一致することが分った。そこで、逆抽出操作における Flooding point の推定に当っては、 $\bar{V}_0 = \frac{1}{2} [\bar{V}_0]_{\text{calcd}}$ を用いた。また、Fig. 5-9 における Pulsed volume velocity は、Sege²³⁾ の定義にしたがって示した。

以上をまとめると、抽出、逆抽出操作において、Flooding points における $[O+A]$ flooding (F^{**}) は次のように与えられる。

(抽出操作)

$$\begin{aligned} \text{テフロン} : F^{**} = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{(D_T)^{0.98} \cdot (\Delta Z)^{1.2} \cdot (\epsilon)^{2.4}}{(d_N)^{0.89} \cdot \exp\left\{0.7 \left(\ln \frac{A'f}{1.3}\right)^2\right\}} \\ \cdot \{67.8 \varphi_d^{*2} (1 - \varphi_d^*) + 33.9 (1 - \varphi_d^*)^2 (1 - 2\varphi_d^*)\} \quad (5-42) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SUS-304} : F^{**} = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{(D_T)^{0.98} \cdot (\Delta Z)^{1.2} \cdot (\epsilon)^{2.4}}{(d_N)^{0.89} \cdot \exp\left\{0.70 \left(\ln \frac{A'f}{1.2}\right)^2\right\}} \\ \cdot \{113. \varphi_d^{*2} (1 - \varphi_d^*) + 56.5 (1 - \varphi_d^*)^2 (1 - 2\varphi_d^*)\} \quad (5-43) \end{aligned}$$

(逆抽出操作)

$$\begin{aligned} F^{**} = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{(D_T)^{2.84} \cdot (\Delta Z)^{1.2} \cdot (\epsilon)^{2.4}}{(d_N)^{0.89} \cdot \exp\left\{0.88 \left(\ln \frac{A'f}{1.3}\right)^2\right\}} \\ \cdot \{1.8 \varphi_d^{*2} (1 - \varphi_d^*) + 0.9 (1 - \varphi_d^*)^2 (1 - 2\varphi_d^*)\} \quad (5-44) \end{aligned}$$

$$\text{ただし, } \varphi_d^* = \begin{cases} 2 / \{3 + \sqrt{1 + 8(O/A)}\} & (\text{抽出}) \\ 2 / \{3 + \sqrt{1 + 8(A/O)}\} & (\text{逆抽出}) \end{cases}$$

本報において、抽出条件として、 A' 、 f 、 O/A 、 D_T (塔径) が与えられると、抽出操作可能な $O+A$ は、 $[O+A] < [O+A]_{\text{flooding}}$ として求めることができる。また、抽出可能な O または A は、 $[O+A]_{\text{flooding}}$ および O/A から求めることができる。

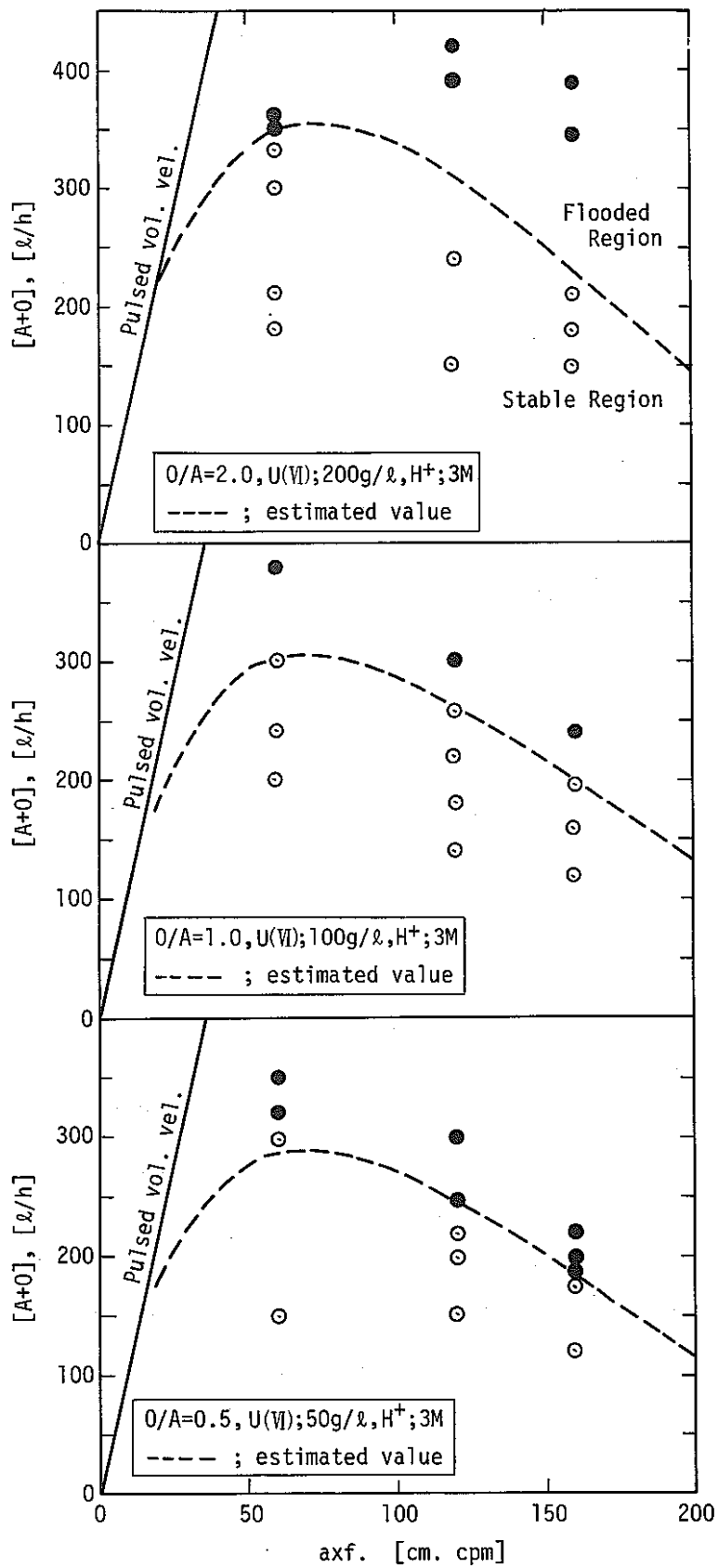


Fig. 5-9 Comparison of experimental and estimated value for flooding points in extraction.

6. 酸化還元反応と電解還元反応

Purex プロセスにおいてウランとプルトニウム分離は、基本的にはプルトニウムを還元し、Pu(IV)とすることによって達成される。プルトニウムの還元法としては、これまでに、いくつかの方法⁵⁰⁾が知られているが、実際的な方法⁵⁰⁾は、次の三つの方法である。

- (1) ヒドロキシルアミン還元法
- (2) ウラナス還元法
- (3) 電解還元法

本報においては、還元法として上の三つの還元法を考慮した。これらの還元法において、主反応および副反応の種類は全部で8種類あり、一つの還元反応の主反応に随伴して起こる反応は、4種類以上からなる。各反応の反応式と反応速度式を Table 6-1 に示した。

ただし、同表に記述した反応速度は、次の文献に記載される反応速度式をそのまま用いた。

○酸化還元反応速度式 (Table 6-1, No. 1~No. 6 反応)

権田浩三, 岡紘一郎, 福田章二 : "Purex プロセス計算コード Revised MIXSET",
PNCT 841-79-26 (1979)

○電解還元反応速度式 (Table 6-1, No. 7~No. 8 反応)

権田浩三, 松田照夫 : "電解還元の Purex プロセスへの応用", PNCT 841-80-
65 (1980)

6.1 酸化還元反応

酸化還元系の化学反応において、Pu(IV)の還元剤であるHAN(NH₂OH, ヒドロキシルアミンモニウム)は、油相に不溶性であるので、還元反応は水相においてのみ進行し、U(IV)は、油-水相に溶解するので両相において還元反応が進行する。これら還元反応は、いずれの還元剤の場合も均一相内で起こっている。反応の起こる場が、液滴内部または連続相側本体である場合は、通常の均一相化学反応と同様に取扱うことができ問題ない。しかし油水相界面で酸化反応が起こる場合には、かなり複雑になるものと考えられる。そこで、油-水相の界面において、酸化還元系の化学反応が、速度論的にどの程度の影響を及ぼしているかを明らかにするため、酸化還元反応速度と物質移動速度の比較を、Pu(IV)につき行った。結果は以下の通りである。

逆抽出におけるPu(IV)の物質移動速度は、4-2で詳述した如く、ジェット過程の物質移動速度が最も大きい。その速度定数は Table 4-2 より、次式で表わされる。

$$K_{od, jet} = \frac{1}{53t_0^{0.55} + 1.57 \times 10^3 [H^+]^{0.97} \cdot t_0^{1.22}} \quad (6-1)$$

また、ジェット過程における物質移動速度($R_{M,T}$)は、(4-5)式により次式で表わされる。

Table 6-1. Reaction rate of chemical and electrolytic reduction.

No	Reaction	Reaction rate (mol/l.h)		Reaction accompanied by reduction	
		Aqueous phase	Organic phase	HAN	U(W) Electrolysis
1	$2\text{Pu}^{4+} + 2\text{NH}_3\text{OH}^+ \rightarrow 2\text{Pu}^{3+} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	$-\frac{d[\text{Pu}(\text{W})]}{dt} = 390 \cdot \frac{[\text{Pu}(\text{W})]^2 [\text{NH}_3\text{OH}^+]^2}{[\text{Pu}(\text{III})] \cdot [\text{H}^+] \cdot (1 + 4.3 \times x_{\text{NO}_2})^2}$ $x_{\text{NO}_2} = [\text{H}^+] + 2[\text{U}(\text{W})] + 4[\text{Pu}(\text{W})] + 3[\text{Pu}(\text{III})] + 4[\text{U}(\text{W})] + [\text{NH}_3\text{OH}^+] + [\text{N}_2\text{H}_5^+]$	No reaction	○	
2	$\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$-\frac{d[\text{NH}_3\text{OH}^+]}{dt} = 1.92 \times 10^4 [\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3\text{OH}^+] \cdot [\text{HNO}_2]$	No reaction	○	
3	$\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HN}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$-\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = 2.22 \times 10^6 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+] \cdot [\text{HNO}_2]$	No reaction	○	○
4	$2\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow 2\text{Pu}^{3+} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$[\text{HNO}_2] < 10^{-4}, -\frac{d[\text{Pu}(\text{III})]}{dt} = 0.306 \cdot [\text{Pu}(\text{III})] \cdot [\text{H}^+]^{1.5}$ $10^{-4} < [\text{HNO}_2] < 2.3 \times 10^{-2}, -\frac{d[\text{Pu}(\text{III})]}{dt} = 60 \times 10^{-10.3 \log([\text{H}^+] - 0.54)} \cdot [\text{Pu}(\text{III})] [\text{HNO}_2]^{[0.44 - 0.75 \log([\text{H}^+])]}$ $[\text{HNO}_2] > 2.3 \times 10^{-2}, -\frac{d[\text{Pu}(\text{III})]}{dt} = 3.3 \cdot [\text{Pu}(\text{III})]$	$-\frac{d[\text{Pu}(\text{III})]}{dt} = 9.0 [\text{Pu}(\text{III})] \cdot [\text{HNO}_2] \cdot [\text{H}^+]^{1.5}$	○	○
5	$2\text{Pu}^{4+} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Pu}^{3+} + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+$	$-\frac{d[\text{Pu}(\text{W})]}{dt} = 9000 \cdot \frac{[\text{Pu}(\text{W})] \cdot [\text{U}(\text{W})]}{[\text{H}^+]^2}$	$-\frac{d[\text{Pu}(\text{W})]}{dt} = 390 \cdot \frac{[\text{Pu}(\text{W})] \cdot [\text{U}(\text{W})]}{[\text{H}^+]^2}$	○	○
6	$\text{U}^{4+} + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{HNO}_2 + \text{H}^+$	$[\text{H}^+] < 0.8, -\frac{d[\text{U}(\text{W})]}{dt} = 1.5 [\text{U}(\text{W})] \cdot [\text{H}^+]^{2.7} \cdot [\text{HNO}_2]^{0.38}$ $[\text{H}^+] \geq 0.8, -\frac{d[\text{U}(\text{W})]}{dt} = 0.78 [\text{U}(\text{W})] \cdot [\text{HNO}_2]^{0.39}$	$[\text{H}^+] < 0.34, -\frac{d[\text{U}(\text{W})]}{dt} = 0.96 [\text{U}(\text{W})] \cdot [\text{HNO}_2]^{0.49}$ $[\text{H}^+] > 0.34, -\frac{d[\text{U}(\text{W})]}{dt} = 2.4 [\text{U}(\text{W})] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{HNO}_2]^{0.49}$	○	○
7	$\text{UO}_2^{2+} + \alpha \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq \alpha \leq 2$)	$\frac{d[\text{U}(\text{W})]}{dt} = k_u \cdot \left[\frac{O_k}{F_q \cdot \ell} \right] \cdot [\text{Id}]^{n \cdot \phi_1} \cdot [\text{U}(\text{W})]$ $4.5 \leq \text{Id} \leq 20, n = 0.448, k_u = 0.75 [1/\text{hr}]$ $\text{Id} \leq 4.5, n = 0.865, k = 0.1512 [1/\text{hr}]$	No reaction		○
8	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	$\frac{d[\text{Pu}(\text{III})]}{dt} = 0.114 \left[\frac{O_k}{F_q \cdot \ell} \right] \cdot [\text{Id}]^{0.39} \cdot \phi_1 \cdot [\text{Pu}(\text{W})]$	No reaction.		○

$$R_{M,T} = K_{od,jet} \cdot a_{d,jet} \cdot \Delta x_{jet} \quad (6-2)$$

ただし, $a_{d,jet} = 4/d_N$ は(4-20)式に相当する。

Δx_{jet} : 濃度推進力

今, パルスカラムの代表的抽出条件として, 次の条件を選ぶならば, 物質移動速度 ($R_{M,T}$) は次のような値として得られる。

(パルスカラム抽出条件)

$$\begin{aligned} L_{jet}^s &= 0.6 \text{ [cm]} \\ u_N &= 200 \text{ [cm/sec]} \\ t_o &= 0.03 \text{ [sec]} \\ [H^+]_a &= 0.5 \text{ mol/l} \\ [Pu(IV)]_o &= 10 \text{ g/l} \end{aligned}$$

$$K_{od,jet} = \frac{1}{53(0.03)^{0.55} + 1570(0.5)^{0.97} (0.03)^{1.22}} = 0.053 \text{ [cm/sec]}$$

$$R_{M,T} = (0.053) \cdot \frac{4}{0.3} \times 10 = 7.0 \text{ [g/l, sec]} \quad (6-3)$$

一方, Table 6-1 に記載される Pu (IV) の HAN による還元速度式を変形すれば, 次式が得られる。

$$R_{c,R} = (25.9) \cdot \frac{[NH_2OH]^2}{[H^+]^4 \cdot (1 + 4.3x_{NO_3})^2} \cdot (1/\eta - 1)^2 \quad (6-4)$$

ただし, $R_{c,R}$: Ru (IV) の HAN による還元速度

$$\eta : \text{Pu (IV) の還元率}, \eta = \frac{[Pu(IV)]_0 - [Pu(IV)]}{[Pu(IV)]_0}$$

(6-4)式に, 分配工程における HAN ストリップ液組成の代表的値¹⁾ ($[HAN] : 8.9 \text{ g/l}$, $[N_2H_4] : 6.9 \text{ g/l}$, $[H^+] : 0.15 \text{ mol/l}$) を代入し, $R_{c,R}$ を算出すると, Pu (IV) の各還元率に対応して次の値が得られる。

η	$R_{c,R}$ [g/l, sec]
0.1	21870
0.2	4320
0.4	607
0.5	270

抽出器内における Pu (IV) の還元は, ミキサ・セトラ, パルスカラムのいずれにおいても, 抽出全体としてみるならば高い還元率が達成されている。しかし, 抽出器 1 段についてみるならば 1 段内の還元率は, かなり小さいと考えられる。今, 仮りに, 抽出器 1 段で 20% の還元率が得られるとすれば, $R_{c,R}/R_{M,T} \cong 620$ となり, 化学反応速度は物質移動速度よりも, 約 600 倍早い

ことがわかる。この速度比は、当然、界面以外においても成立するから、全ての反応場で物質移動速度が律速になると考えられる。U(IV)還元も全く同様である。

したがって、油-水相界面の近傍において酸化還元反応速度が物質移動速度に及ぼす影響は、考慮する必要がない。酸化還元反応は、常に、液滴内部および連続相内本体で起こると考えてよい。

以上に述べたところから、Pu(IV)が還元されてPu(III)となり、水相に至る過程は、概念図として、次のように図示される。

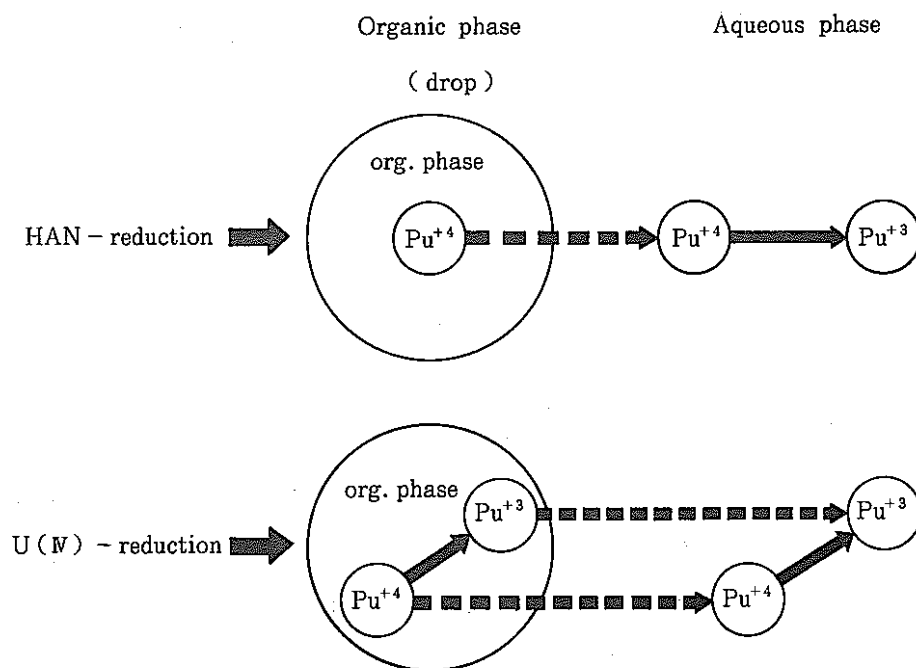


Fig. 6-1 Chemical reaction and mass-transfer for Pu(IV) reduction.

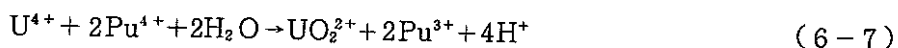
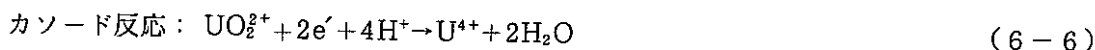
————— : Chemical reaction
 ■ ■ ■ : Mass-transfer

Fig. 6-1 に示すように、HAN 還元の場合、油相中の Pu(IV)は、物質移動により水相に移行し、これが水相中の HAN により還元されて Pu(III)となると考えられる。また、U(IV) 還元の場合は、油相中の Pu(IV)の一部が油相に存在する U(IV)によって還元されて Pu(III)となり、この Pu(III)は油相に不溶性であるので、物質移動により直ちに逆抽出される。また、油相中の Pu(IV)の一部は、物質移動により水相に逆抽出され、ここで水相の U(IV)によって還元され、Pu(III)となると考えられる。

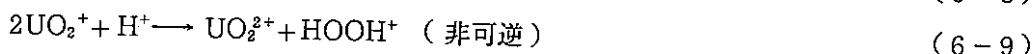
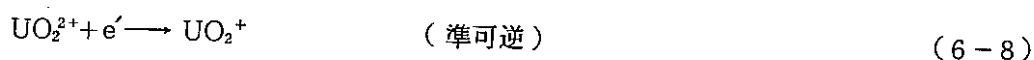
本報においては、酸化還元系化学反応は、全て、油相または水相において起こるとした。

6.2 電解還元反応

A. F. Cermak⁹⁶⁾によると、ピューレックスプロセスにおける電解還元反応は、“in situ”にU⁴⁺を生成し、このU⁴⁺がプルトニウムを順次還元して非抽出性のプルトニウムとする。この著者によると、電解還元反応の基本式は、次式で示される。

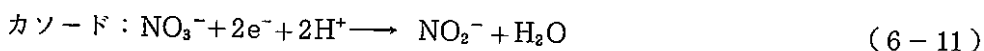


カソード部で起こる(6-6)式のU⁴⁺生成反応はやゝ複雑である。Finlayson⁹⁷⁾は、(6-6)式の反応は、次のように進行しているとした。



すなわち、電極表面上において、UO₂²⁺は先ず(6-8)式にしたがってUO₂⁺を生ずる。このUO₂⁺は5価のウラニウムイオンであって、不安定であり、(6-9)式に示されるような不均化反応を起こし、最終的には、UO₂²⁺とU⁴⁺になる。

ウラン、プルトニウム以外の成分が、電解還元の際に示す挙動は、F. Baumgartner⁹⁸⁾によると、次式で示される。



ヒドラジンはアノードにおいて一部酸化分解し、窒素ガスを発生する。また、硝酸はカソードにおいて一部還元され、亜硝酸を生成する。亜硝酸は、U⁴⁺またはPu³⁺の酸化に対し自触媒的に作用するから、通常はヒドラジンを少量添加する。こうすることによって、U⁴⁺およびPu³⁺の原子価を安定化し、同時にカソードにおける硝酸の還元を抑制する。

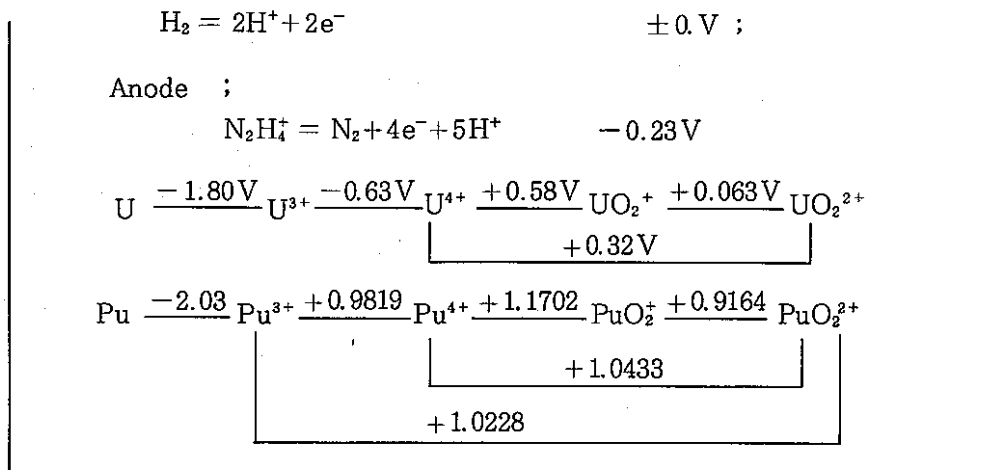
電解還元における上記各反応についての標準酸化還元電位⁹⁸⁾を、Table 6-2に示した。ウラン、プルトニウムの標準酸化還元電位(E⁰)を比較すると、E_U⁰ = +0.32V、E_{Pu}⁰ = 0.98Vである。カソードにおける還元反応は、正の電位のものが優先されるから、もし、電解還元を定電位法で操作するならば、プルトニウムが先きに還元され、次いでウランが還元されることになる。

しかしながら、通常の電解操作においては、電流密度を極力高くし、かつ反応を流通系で行うために、定電位法を採らない。したがって、実際の電解還元反応においては、UO₂²⁺の電解還元反応とPu⁴⁺の電解還元反応は並行して進んでいる⁹⁸⁾。

勿論、電解還元反応が進行する場所は水相であって、油相における反応は殆んど無視できる⁹⁹⁾。

Table 6-2 Redox potentials of U, Pu ions and Others⁹⁸⁾

Cathode :		
	$\text{Pu}^{3+} = \text{Pu}^{4+} + \text{e}^-$	+ 0.92 V (SHE)
	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+$	+ 0.33 V
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$	+ 0.94 V



(電解還元速度式)

電解還元反応が進行する過程は、次の三つの過程に分けることができる⁵⁰⁾。

- 過程(A) : 被反応物質が溶液内部から電極表面まで運ばれる。
- 過程(B) : 電極表面上において被反応物質が電極との間で電子のやりとりをする。
- 過程(C) : 電極表面上の生成物が電極内部へ運び去られる。

過程(A), (C)が物質移動 (Mass transfer) の過程, 過程(B)が電子授受 (electron transfer or charge transfer) の過程である。これらの各過程を UO_2^{2+} の電解還元反応に適用すると, Fig. 6-2 のように図示できると考えられる。

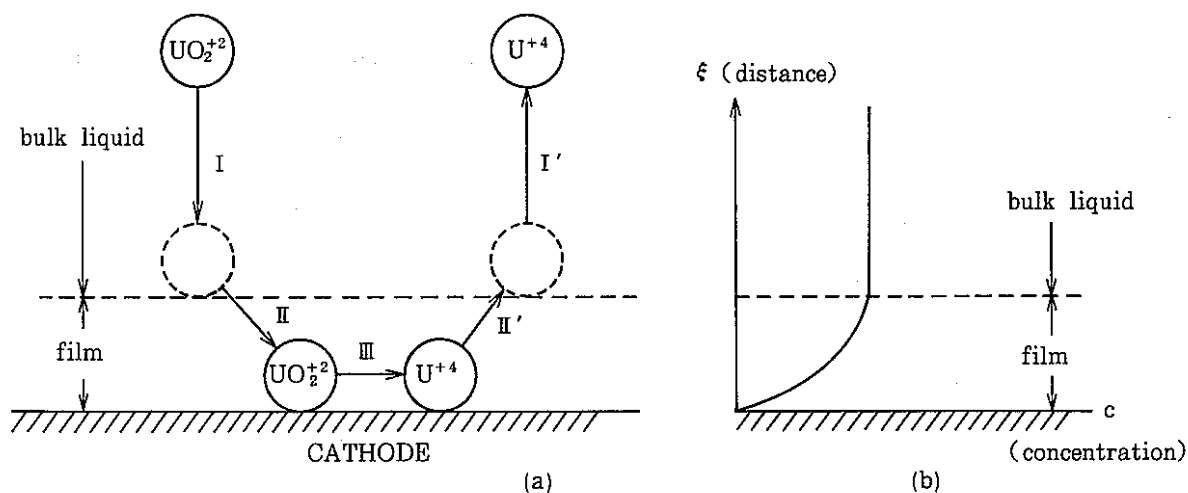


Fig. 6-2 Scheme of UO_2^{2+} electro-reduction

溶液中の UO_2^{2+} ion は、電極表面近傍に存在する境膜を通して電極表面に達し、ここで、 UO_2^{2+} は U^{4+} に還元され、 U^{4+} は境膜を通して溶液中に拡散して行く。図中の I, I', II, II' の各過程は物質移動の過程であり、III の過程が電子授受の過程である。このような各過程を経て進行する電解還元反応の律速段階は、各過程の速度比によって決まる。もし、物質移動の速度が、電子授受の速度と較べ遅いならば、物質移動過程 (拡散過程) が律速段階となり、物質移動速度が早いならば、電極表面の電子授受反応が律速段階となる。

一般に、無機電解反応では、電子授受反応速度が早く、拡散過程が律速段階であるといわれており⁵⁰⁾、 UO_2^{2+} 電解還元においても拡散過程が律速段階になっていることが H. Schmieder 等⁹⁹⁾ 及び M. Krumpelt¹⁰⁰⁾ によって指摘されている。したがって、本報告においても、電解還元反応は電極近傍における拡散過程が律速段階になるものとし、電解速度が被還元物質濃度の 1 次に比例するとし、KFK レポート⁹⁹⁾ のデータを基に、電解還元速度式を導いた。

なお、既往文献⁵⁰⁾、によると、拡散相における拡散過程が律速段階にある場合の物質移動速度 (j) は、拡散、対流、泳動からなり、次式で表わされる。

$$j = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right) + v \cdot c - \frac{DzF}{RT} \cdot C \cdot \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) \quad (6-12)$$

- ただし、 D : イオンの拡散定数
 F : ファラデー定数
 y : 電極面からの法線距離
 v : 電解液の y 方向の速度成分
 z : イオンの電荷数
 R : 気体定数
 T : 絶対温度
 ψ : 電位

本報告の場合、電極反応に与らない電解質 (硝酸) が多量に加えられているので、電解還元と与かる成分の泳動は殆んど無視でき、(6-12) 式の泳動の項は消去できる。また、電極面での流れが静止していると考え、 $v=0$ となる。したがって、次式が得られる。

$$j \propto D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (6-13)$$

拡散相の厚さを、 δ とすれば、

$$j \propto \frac{D}{\delta} (C_{\infty} - C_0) \quad (6-14)$$

- ただし、 δ : 拡散相の厚さ
 D : 拡散定数
 C_{∞}, C_0 : 電解液本体及び電極面での濃度

を得、 D/δ は物質移動についての速度定数に相当するものである。また、 δ は攪拌状態によって定まる量である。

本報告の反応速度式においては、 D/δ (攪拌及び拡散による効果) は、濃度項以外の係数の中に包含されるものとした。本報の電解還元速度式を、Table 6-1 に示した。

Table 6-1 の Na. 7 および Na. 8 の速度式における記号は、次の様な内容を指すものである。

$O_k/F_q \cdot \ell$: カソード電極特性値 (O_k : 電極表面積, $F_q \cdot \ell$: 電極特性容積)

- Id : カソード電極電流密度 [mA/cm²]
 k_n' , η : Idによって決まる定数
 φ_i : カラム特性値

$$\phi_i = \frac{(F_q \cdot \ell) \cdot \left(\frac{N_{cath}}{N_{th}} \right)}{(V_i) \cdot \left(\frac{F_{Ai}}{F_{Ai} + F_{Di}} \right)}$$

- N_{cath} : カソード段数
 N_{th} : カラム段数
 V_i : i 段の容積 [ℓ]
 F_{Ai}, F_{Di} : i 段に入力する水相または油相流量 [ℓ/h]

(各種還元速度の比較)

ヒドロキシルアンモニウム (HAN) 濃度をパラメータとし, H⁺ 濃度, [H⁺] = 0.5 mol/ℓ, 1.0 mol/ℓ の両ケースにつき, 電解によるウラン, プルトニウムの還元速度, および U (V) によるプルトニウムの還元速度を計算した結果, 各還元法の還元速度の大きさは, Table 6-3 のような序列で表わし得ることが分った。

Table 6-3 Relative reaction rates in various reduction.

For the range of [Pu (W)] > 4 (g/ℓ)			
r_{HAN}	$>$	$r_{U(W)}$	$>$
$r_{U(W)}$	$>$	$r_{elec.}^{U(W) \rightarrow U(W)}$	\gg
$r_{elec.}^{Pu(W)}$			
*	(900)	(12)	(3)
For the range of [Pu (W)] < 2 (g/ℓ)			
r_{HAN}	\doteq	$r_{U(W)}$	$>$
$r_{U(W)}$	$>$	$r_{elec.}^{U(W) \rightarrow U(W)}$	\gg
$r_{elec.}^{Pu(W)}$			
**	(3)	(5)	(1)

* ; in case of [Pu (W)] = 6 g/ℓ

** ; in case of [Pu (W)] = 2 g/ℓ

反応系において, Pu (W) 濃度が高く, H⁺ 濃度が低い場合には, HAN による Pu (W) の還元速度の相対値は著しく大きい。U (W) による Pu (W) の還元速度もまた速度式から明らかな様に, H⁺ 濃度の低い領域で還元速度は大きくなる。しかし, HAN による還元速度までには至らない。

これに対して, 電解還元速度は遅く, U (W) による還元速度の数分の 1 と思われる。特に, Pu (W) 単独の電解還元速度はかなり遅い。

(パルスカラムの電解還元効率)

既往文献に記載される代表的な電解パルスカラムの構造図を Fig. 6-3 に示した。同図は、KFK において最近開発されたパルスカラムである⁹⁸⁾。カラム内の目皿板をカソードとし、カラム中心に円柱状のアノードを設置している。

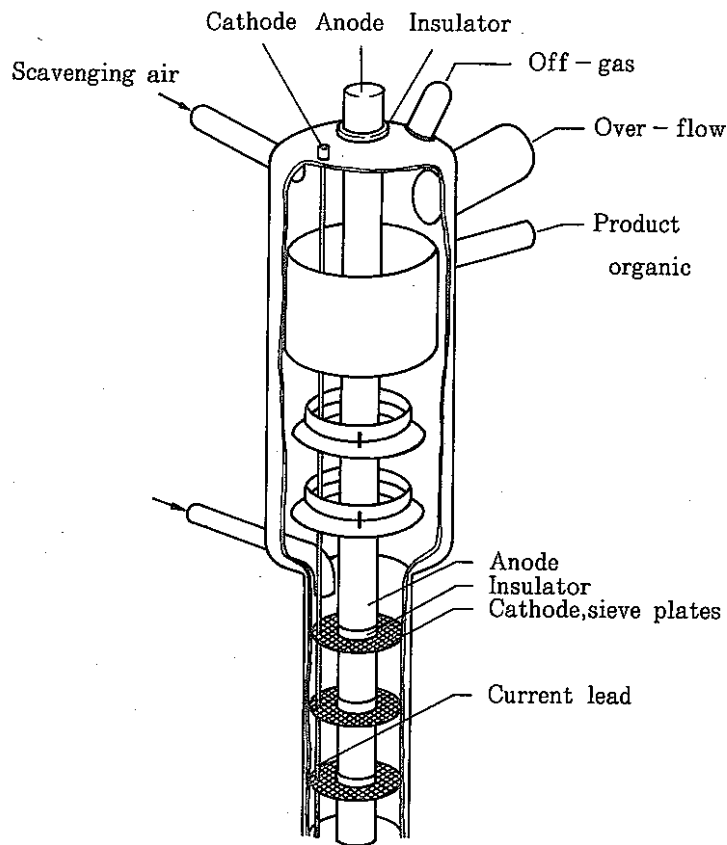


Fig. 6-3 Electrolytic pulse column

このような電解パルスカラムにおいて、電解還元反応に大きな影響を及ぼす電極表面上の電流密度分布は、次に示すラプラスのポテンシャル方程式、および電流密度に関するオーム法則式から求めることができる⁵⁰⁾。

$$\text{div} \cdot \text{grad } \phi = 0$$

ただし、 ϕ ；電位、直角座標の場合は

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \tag{6-15}$$

$$Id = -\kappa \cdot \text{grad } \phi \tag{6-16}$$

ただし、

$$[Id]_x = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

$$[Id]_y = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial y}$$

$$[Id]_z = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial z}$$

k : 比導伝率

(6-15), (6-16) 式を適当な境界条件の下で解けばよいのであるが, 電解パルスカラムにおけるように, 電極が複雑な配置をしている場合には, 方程式を解く上で適切な近似が必要である。

概念的には, 電極表面上の電流密度差が電気二重層における電位降下および流体内部オーム降下に起因するものと仮定することにより電流密度分布の傾向を知ることができる。目皿板をカソードとする電極表面上の電流密度分布の傾向を Fig. 6-4 に示した。

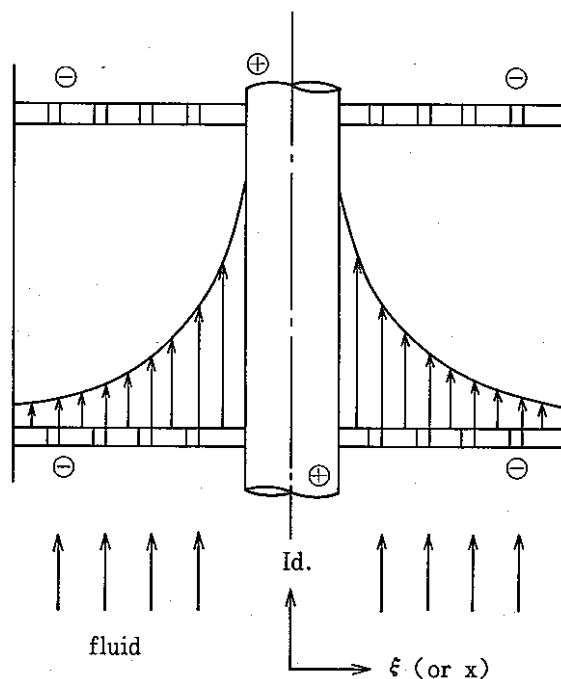


Fig. 6-4 Distribution of current density on cathode.

カソード表面上の電流密度分布が, 上のように塔の半径方向の距離 (ξ) の関数として与えられる時, 塔の中心であるアノード近くの目皿板穴を通過する被還元物質は, 外壁近くの目皿板穴を通過する被還元物質よりも早い速度で還元されることになる。塔内の流体が完全混合系であるミキサーセトラの場合には, 電流密度分布に基づく還元速度の差は, 流体内部において平均化され, 結果的には還元効率に殆んど影響を及ぼさないから問題ない。

しかしながら, パルスカラムにおける塔内流体の流れは, 完全混合型と押し出し流れ型の中間にあり, 還元効率への影響が予想される。

塔内流体の流れが、極端な例として、押し出し流れ (Piston flow type) の場合に、目皿板上の電流密度分布が、電解還元効率にどのような影響を及ぼすかについて以下に考察した。

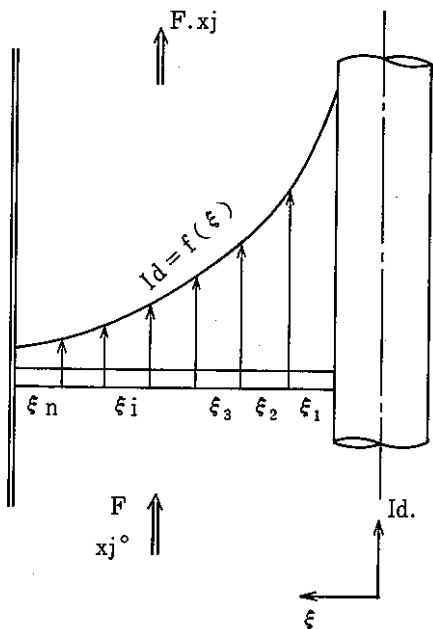


Fig. 6-5 Model of one-stage in pulsed column

今、Fig.6-4のように、目皿板を半径方向に n 分割し、目皿板下からパルスにより目皿板穴に入る j 成分の濃度を x_j (ξ に対し独立とする) とすると、i-区分における j 成分の還元速度 (r_j) は、次式で与えられる。

$$r_j = k_j \cdot \left(\frac{O_k}{F_q \cdot \ell} \right) \cdot \{f(\xi_i)\}^\alpha \cdot x_j \quad (6-17)$$

ただし、 $0 < \alpha < 1$

また、流体流れが押し出し流れ型である場合、還元反応速度は (6-17) 式に示される如く被還元物質の濃度に関し 1 次であるから、各区分の出口濃度は次式で与えられる。

$$x_j = x_j^0 \cdot \exp \left\{ -k_j \cdot \left(\frac{O_k}{F_q \cdot \ell} \right) \cdot \{f(\xi_i)\}^\alpha \cdot \theta \right\} \quad (6-18)$$

ただし、 x_j^0 : 初濃度

θ : 滞留時間 (各区分において等しい)

したがって、 Q' (電流密度分布を考慮した j 成分の還元量, g/h), Q^0 (平均電流密度 $[Id]_{av}$ から算出した j 成分の総括的反應の還元量, g/h) は次式で与えられる。

$$Q' = F \cdot x_j^0 \cdot \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n \exp \left\{ -k_j \cdot \left(\frac{O_k}{F_q \cdot \ell} \right) \cdot \{f(\xi_i)\}^\alpha \cdot \theta \right\}}{n} - 1 \right\} \quad (6-19)$$

$$Q^0 = F \cdot x_j^0 \cdot \left\{ \exp \left[-k_j \cdot \left(\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right) \cdot \left(\frac{\sum_i \{f(\xi_i)\}}{n} \right)^\alpha \cdot \theta \right] - 1 \right\} \quad (6-20)$$

ただし、 $\dot{Q} = F \cdot \sum_i x_{ij} / n - Fx_j^0$; $Q^0 = Fx_j - Fx_j^0$

(6-19), (6-20) 式の exponential の項を 1 次まで展開し、 Q^1/Q^0 の比率を求めると次式が得られる。

$$\dot{Q}/Q^0 = \left(\frac{n^\alpha}{n} \right) \cdot \frac{\sum_i \cdot \{f(\xi_i)\}^\alpha}{\{\sum_i f(\xi_i)\}^\alpha} \quad (6-21)$$

(6-21) 式において、次式を定義する。

$$f(\xi_i) \equiv f(\xi_i) + \epsilon \quad (6-22)$$

(6-22) 式を、(6-21) 式に代入して次式が得られる。

$$\frac{\dot{Q}}{Q^0} \leq \left(\frac{n^\alpha}{n} \right) \cdot \frac{n \cdot \{f(\xi_i) + \epsilon\}^\alpha}{\{n \cdot f(\xi_i)\}^\alpha} = 1 + \frac{\epsilon}{f(\xi_i)}^\alpha \quad (6-23)$$

パルスカラムにおいては、電流密度分布は大きいと予想されるので、 $\epsilon / f(\xi) > 1$ と考えられる。したがって、(6-23) 式は、パルスカラムにおいて電極表面の電流密度分布を考慮した電解還元量が平均電流密度から算出した総括的反應の電解還元量よりも大きいことを意味している。ただし、(6-23) 式の誘導に当っては、目皿板の各区分の j 成分の初濃度が一定であるとした。また、 Q^1 および Q^0 をテイラー展開の 1 次で近似した。

本報においては、抽出計算に当っての電極表面の電流密度は平均電流密度とした。したがって、実際の装置における還元量は、計算値よりも若干大きくなることが予想される。

7. PULCO 計算コードの検証

PULCO 基本モデル式の(3-1), (3-2)式に, 各成分の物質移動係数およびパルスカラム特性値を組み込んだプログラムに基づいて抽出計算を行い, パルスカラム抽出試験結果と比較した。

抽出試験に用いたパルスカラム(メタアクリル製)は, Richard¹⁰¹⁾, Sehmel¹⁰²⁾, Miyauchi¹⁰³⁾, Herbert¹⁰⁴⁾, Hafez¹⁰⁵⁾, Baird⁷⁸⁾等がパルスカラム特性値を測定するために使用したカラムと同じ径を有する50 ϕ ×2m(塔長)のカラムである。このカラムをグローブボックス内に設置し, 試験は未照射のウラン, プルトニウム混合系につき実施した。抽出装置のカラム諸元, 目皿板形状, およびパルス条件をTable 7-1に示した。

なお, パルス発生装置として reciprocating pump を使用し, 給液ポンプは全てダイヤフラム式を用いた。

Table 7-1 Column geometry and pulse condition

(1) column	
inside diameter	: 5.0 [cm]
column length	: 200.0 [cm]
(2) Sieve plate	
No. of plates	: 36 [-]
plate spacing	: 5 [cm]
plate hole diameter	: 0.3 [cm]
free area of plate	: 23 [%]
plate thickness	: 0.2 [cm]
(3) pulse condition	
pulse amplitude	: 1.8 [cm/cycle]
pulse frequency	: 40 [cycle/min]

試験時間は, いずれも60~80分間であり, 夫々の実験において, 運転開始後の経過時間毎に出口液組成を分析し, 定常に達していることを確認した。

また, 試験の対象とした工程は, 第1サイクル(共除染工程)のExt. I (抽出), Ext. II (逆抽出), および第2サイクル(分配工程)のExt. IV (分配)である。

7.1 抽出および逆抽出過程

7.1.1 抽出過程

Purex プロセス第1サイクル(共除染工程)のExt. I (抽出)において, 水相を分散相(液滴), 油相を連続相とし, 水相供給液濃度(I).U, 200 g/l, (II).U, 97 g/l, Pu, 8.3

g/l, (Ⅲ). U. 1.9 g/l, Pu. 0.3 g/l の 3 種につき試験した。各試験結果と PULCO 計算結果との比較を, Fig. 7-1, 7-2, 7-3 に示した。同図において, 太線が PULCO 計算値である。

Fig. 7-1 は, 高濃度ウラン水溶液を供給し, 出口油相のウラン濃度が飽和状態近くに達している試験 (Ext. I - (I)) である。同図の実験値と計算値は, 塔底近くにおける油相ウラン濃度の僅かな差を除けば, 良く一致している。また, ラフィネートのウラン濃度もほぼ一致している。

Fig. 7-2 は, 既存の再処理プラントの溶媒抽出工程において, 供給段近辺の濃度に近いと予想される濃度領域の試験 (Ext. I - (II)) である。塔内油相濃度プロファイルは, 実験値が若干ばらついているが, U (VI), Pu (IV) および H⁺ とともに計算値とほぼ一致している。ラフィネートの U (VI), Pu (IV) 濃度は, 実験値と計算値が極めて良く一致している。

Fig. 7-3 は, 既存の再処理プラントの溶媒抽出工程における塔底近くの濃度領域に相当する試験 (Ext. I - (III)) である。塔内油相濃度プロファイルにおいて, カラム 5 段目以下の油相ウラン濃度が一定であるのは, 分析限界が 10 mg/l であることによるもので, 実際には, これより小さいものと推定される。ウラン濃度プロファイルは計算値と極めて良く一致している。プルトニウム濃度プロファイルは, カラム 5 段以下において, 計算値が実験値よりも若干高い。しかし, ラフィネート Pu (IV) 濃度は, 実験値と良く一致しており, 設計上の支障はない。

なお, いずれの試験においても, パルスカラム目皿板は, 抽出過程を理想系に近い状態で行うために, テフロン製目皿板を使用した。また, 試験中に観察された液滴 (水相) の挙動は, 4-1 で述べた液滴流動挙動と全く同じであり, 目皿板上の液滴合一是殆んど起っていないことが確認された。

7.1.2 分相タンクにおける抽出効果

試験結果によると, ラフィネートのウランおよびプルトニウム濃度は, いずれの実験においても, カラム 1 段における油相のウラン, プルトニウム濃度よりも低い。例えば, Fig. 7-2 の Ext. I - (II) の抽出試験結果 (供給液ウラン濃度, 97 g/l) によると, パルスカラム 1 段目における油相ウラン濃度は 0.3 g/l であるに対して, 水相出口 (分相タンク) のウラン濃度は 0.03 g/l である。

パルスカラム内の物質移動は, 抽出操作の場合には, 水相から油相の方向に起こる。したがって, 水相ウラン濃度は油相における平衡濃度よりも常に高くなる筈である。ところが, Ext. I (抽出) の実験結果によると, 塔底部において水相ウラン濃度は油相よりも低い。これは, 下部分相タンクにおいて, かなり大きい物質移動が起っていることを示すものと考えられる。ウランにつき, カラム内と下部分相タンクにおける物質移動速度を比較すると次の通りである。

Ext. I (抽出) の条件において, カラム内の液滴速度, 界面積, ホールドアップは, PULCO コードにより計算すれば下記の値 (実測値とほぼ同じ) が得られる。

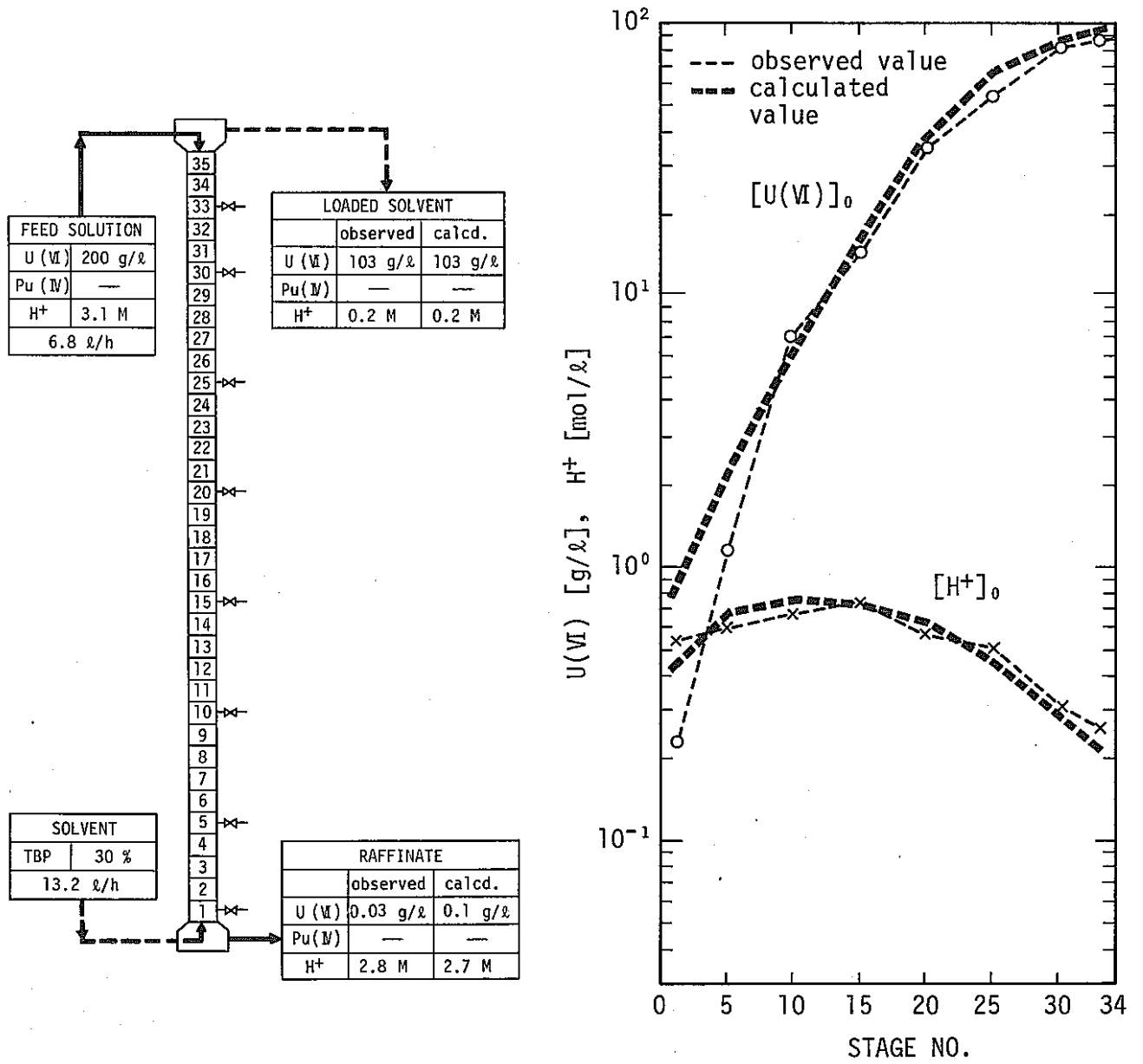


Fig. 7-1 Comparison of observed and calculated values in Ext. I-(I).

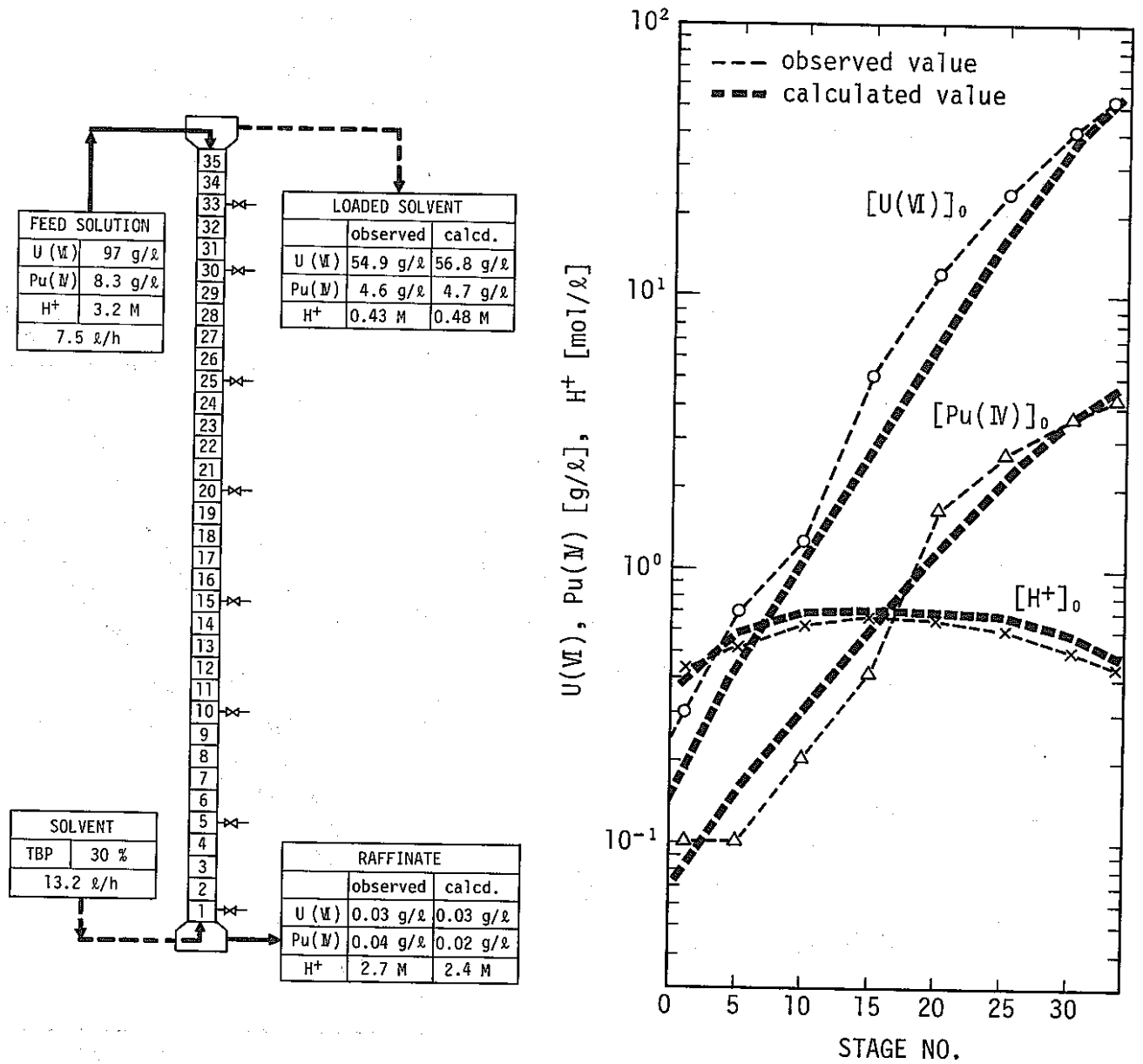


Fig. 7-2 Comparison of observed and calculated values in Ext. I-(II).

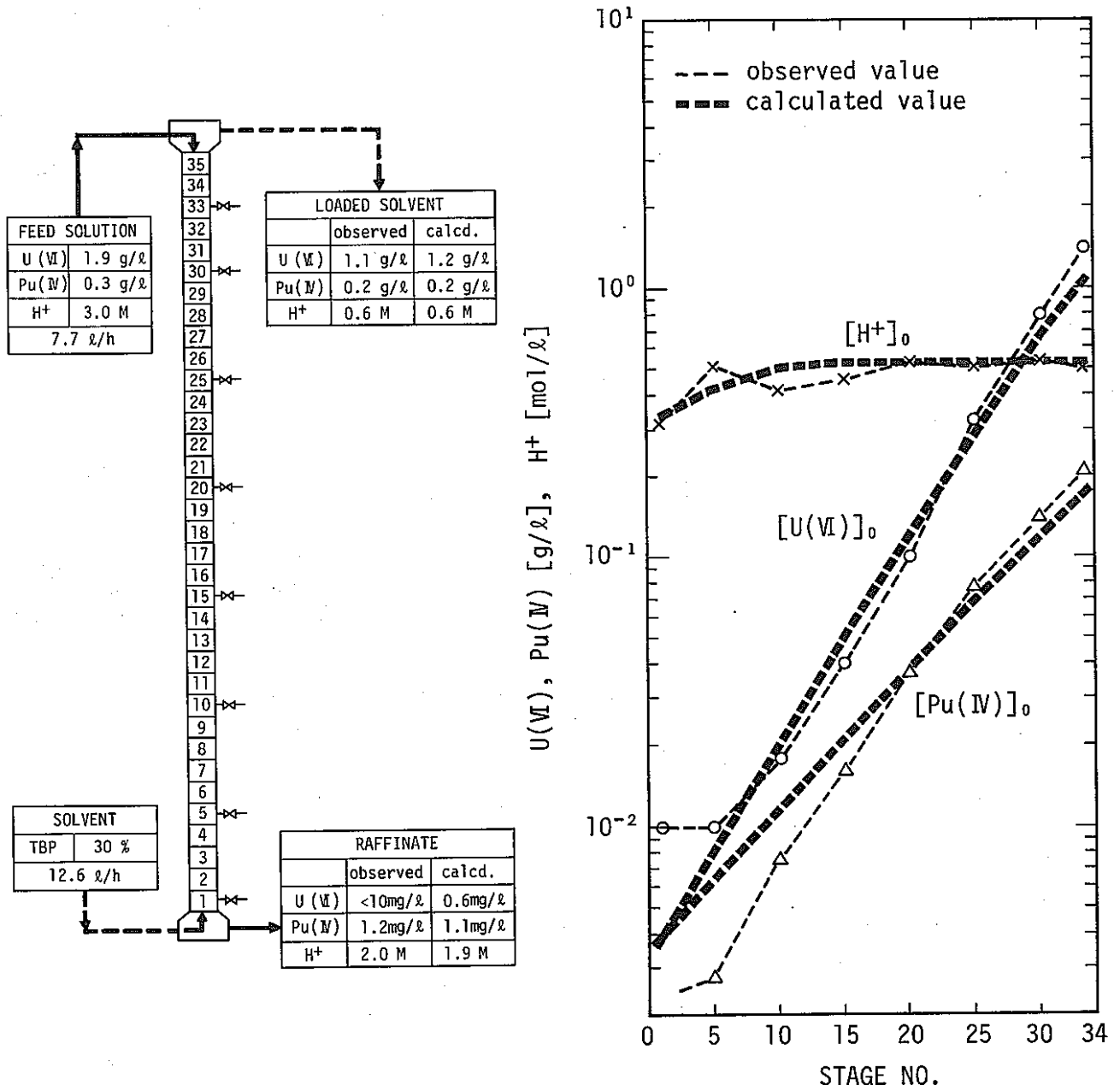


Fig. 7-3 Comparison of observed and calculated values in Ext. I-(III).

(コラム内)

- パルス振幅 (A) : 1.7 [cm/cycle]
- パルス振動数 (f*) : 40 [cycle/min]
- 液滴径 (d_p) : 0.0846 [cm]
- 界面積 (a) : 70.9 [cm²/cm³]
- ホールドアップ (φ_d) : 0.0257 [-]
- 液滴強制落下速度 (u_{ff}) : 10.8 [cm/sec]
- 液滴自由落下速度 (u_f) : 6.2 [cm/sec]

コラム内におけるウラン物質移動係数 (K_u) は、Table 4-9 から、次のように与えられる。

$$(Pe)_{\text{forced falling}} = \frac{u_t \cdot d_p}{D_d} = \frac{(10.8)(0.0846)}{(4.17 \times 10^{-6})} = 2.2 \times 10^5, (Pe)_{\text{free falling}} = \frac{(6.2)(0.0846)}{(4.17 \times 10^{-6})} = 1.2 \times 10^5$$

$$(K_u)_{\text{forced falling}} = \frac{\left(\frac{D_d}{d_p}\right)}{2.8 \times 10^7 (1/Pe)^{1.8} + \frac{3.55 \times 10^{14}}{m_{ij}} (1/Pe)^{2.95}} \doteq \frac{\left(\frac{4.17 \times 10^{-6}}{0.0846}\right)}{2.8 \times 10^7 (1/2.2 \times 10^5)^{1.8}} \doteq 7.3 \times 10^{-3} [\text{cm/sec}]$$

$$(K_u)_{\text{free falling}} = \frac{\left(\frac{4.17 \times 10^{-6}}{0.0846}\right)}{2.8 \times 10^7 (1/1.2 \times 10^5)^{1.8}} = 2.5 \times 10^{-3} [\text{cm/sec}]$$

$$K_u = (K_u)_{\text{forced falling}} + (K_u)_{\text{free falling}} = 9.8 \times 10^{-3} [\text{cm/sec}]$$

(7-1)

一方、下部分相タンクにおいては、Fig. 7-4 に示す如く、パルサー導管 (17φ) からの液の出入が、かなり激しく界面を攪乱する。この場合の液滴の物性値は、次のように与えられる。

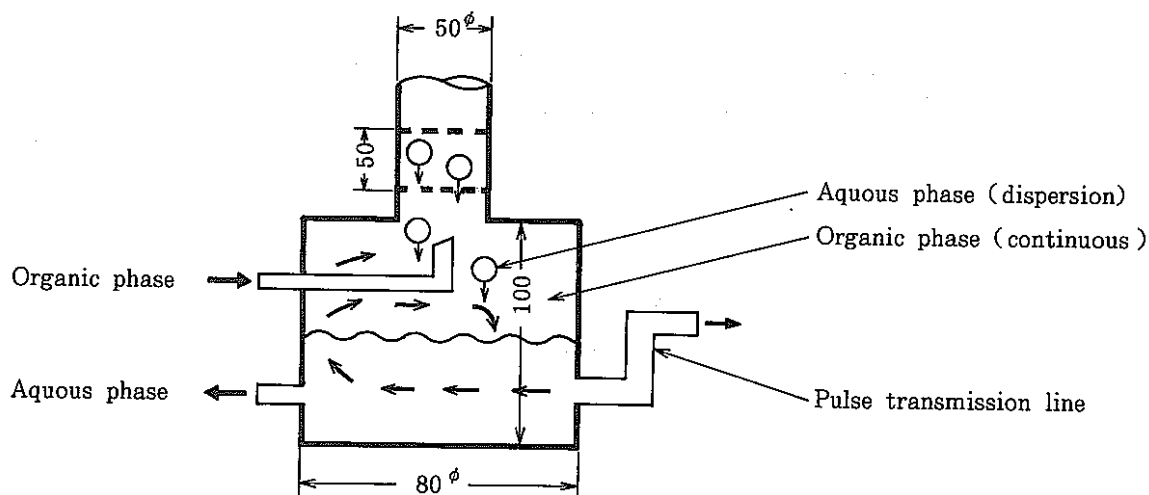


Fig. 7-4 Bottom decanter

(下部分相タンク)

○下部分相タンクの液滴速度 (u_d)

$$u_d = \frac{1.7[\text{cm}] \times \left(\frac{50^\phi}{20^\phi}\right)^2}{\frac{60}{40}[\text{sec/cycle}] \times \frac{1}{4}[\text{cycle}]} \doteq 28[\text{cm/sec}] \quad (7-2)$$

○下部分相タンクの界面積 (A)

$$A = 0.0257 \times \frac{550}{2}[\text{cm}^3] \times 70.9[\text{cm}^2/\text{cm}^3] \doteq 500[\text{cm}^2] \quad (7-3)$$

ただし、分相タンク容積の1/2が油相とした。

○パルス条件、 d_p は、カラム内と同じとする。

下部分相タンクにおけるウラン物質移動係数 (K_u) は、Table 4-9 から、次のように与えられる。

$$Pe = \frac{u_t \cdot d_p}{D} = \frac{(28)(0.0846)}{(4.17 \times 10^{-6})} = 5.7 \times 10^5 \quad (7-4)$$

$$K_u \doteq \frac{49.3 \times 10^{-6}}{2.8 \times 10^7 (1/Pe)^{1.8}} = 40.4 \times 10^{-3} [\text{cm/sec}]$$

(7-1), (7-4) 式の値から、下部分相タンクとカラム内の物質移動速度比は、

$$\frac{[K_u]_{\text{decanter}}}{[K_u]_{\text{column}}} \doteq 4.1 \quad (7-5)$$

したがって、下部分相タンクにおけるウラン物質移動係数 (K_u) は、カラム内におけるよりも約4倍大きい。

また、物質移動量 (N) の比は、次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \frac{N|_{\text{decanter}}}{N|_{\text{column}}} &= \frac{\int_{\text{decanter}} K_u \cdot a \cdot \phi \cdot V \cdot (x - x^*) dx}{\int_{\text{column}} K_u \cdot a \cdot \phi \cdot V \cdot (x - x^*) dx} \\ &= \frac{[K_u \cdot V]_{\text{decanter}}}{[K_u \cdot V]_{\text{column}}} \\ &= \frac{40.4 \times 10^{-3} \times 550/2 [\text{cm}^3]}{9.8 \times 10^{-3} \times 98 [\text{cm}^3]} \\ &\doteq 11.5 \end{aligned} \quad (7-6)$$

ただし、 ϕ : ホールドアップ分率

$$x \gg y/m_{ij} = x^*, \quad m_{ij} > 100$$

したがって、下部分相タンクの物質移動量は、カラム内におけるよりも約11倍大きい。上記のように、Ext. I (抽出) の実験において、下部分相タンクの物質移動係数 (K) および物質移動量 (N) は、カラム内と較べて著しく大きいことが分った。

下部分相タンクにおける物質移動速度がカラム内と較べて大きい場合、分相タンク内の濃度プロファイルは、概念図として Fig. 7-5 のように示される。

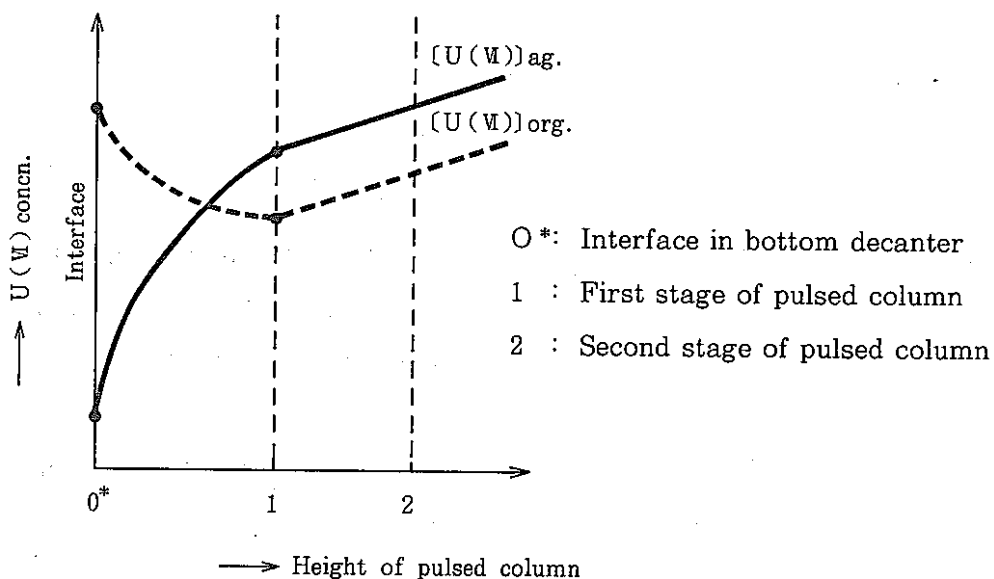


Fig. 7-5 Concentration profiles in bottom decanter.

カラム内の濃度プロファイルにおいては、水相ウラン濃度が油相よりも高いが、下部分相タンク内の界面近傍においては、物質移動速度が極めて大きいため濃度プロファイルは逆転し、水相ウラン濃度が油相よりも小さくなると考えられる。また、カラム1段目の油相ウラン濃度は、分相タンク内の物質移動が大きくなればなるほど、水相ウランが油相に抽出される量が大きくなる結果、より高くなるものと考えられる。

本報の PULCO 計算コードにおいては、下部分相タンクにおける物質移動の重要性に鑑み、分相タンクを独立した抽出器として取扱い、下部分相タンクにおける界面積 (A)、および液滴平均流速 (u_d) を入力指定することとした。したがって、本実験においては全て同一の分相タンクを使用し、パルス条件も一定としているので、(7-2)、(7-3) 式に示すように、 $a_d = 500$ [cm²], $u_d = 28$ [cm/sec] を使用した。

なお、実用プラントにおいて Ext. I (抽出) に入る使用済燃料の不溶解残渣 (約 0.3 g/l) を Pd 微粒子 (< 0.1 μ : 70%) で模擬し、U(V) 抽出試験を実施した結果、下部分相タンクの油水相界面において Pd 微粒子が集合し、エマルジョン状の相を形成していることが認められた。界面に集合した Pd 微粒子は油水相の界面を小さくし、U(V) 抽出効率は、Pd 微粒子を含まない場合と較べて数%低いことが分った。カラム内を落下する液滴 (Pd 微粒子を含む U(V) 水溶液) と連続相 (TBP 溶媒) の界面においては、Pd 微粒子の集合は全く観察されず、

Pd 微粒子のない場合と同じ挙動を示した。

7.1.3 各パラメータが抽出速度に及ぼす影響

物質移動速度式を構成する各パラメータが変動したとき、物質移動速度がどの程度の影響を受けるかにつきしらべた結果は次の通りである。

抽出操作における物質移動量 (N , g/sec) は, (4-7)式より, 次式で表わすことができる。

$$N = \int K \cdot a \cdot (x - x^*) \cdot \phi V dx \quad (7-7)$$

ただし, ϕ : 分散相ホールドアップ

V : 容積

抽出操作においては, 水相 H^+ 濃度が高く, 分配係数 m_{ij} が大きい故に, $x \gg y/m_{ij} = x^*$ となり, 分配係数 (m_{ij}) が濃度推進力に及ぼす影響は小さい。したがって, (7-7)式において, 物質移動 (N) に影響を及ぼす因子は, 物質移動係数 (K), 界面積 (a) およびホールドアップ (ϕ) であると考えてよい。

抽出の場合の物質移動係数 (K) をウランについて考えると, Table 4-9 から, m_{ij} が大なるとき, K_u は近似的に次式で与えられる。

$$K_u \doteq \frac{(D/d_p)}{2.8 \times 10^7 (1/Pe)^{1.8}} = \frac{1}{2.8 \times 10^7} \cdot \frac{u^{1.8} \cdot d_p^{0.8}}{D^{0.8}} \quad (7-8)$$

ただし, ウラン以外の成分については, (7-8)式の定数が若干変わるのみである。したがって, (7-8)式はウラン以外の成分についても適応する。

(7-8)式の d_p が物質移動量 (N) に及ぼす影響は, N を $K \cdot a$ (容量係数) で以って代表させて考えるならば, $a = 6/d_p$ であるから, $K \cdot a \propto d_p^{0.8} \cdot a = 6/d_p^{0.2}$ で表わされ, d_p の変動による影響が極めて小さい。したがって, (7-8)式の K に対し, 実質的に影響を及ぼす因子は, 液滴速度 (u) のみであると考えることができる。

今, (7-8)式の液滴速度 (u) を +10%変化させたとき, K がどの程度の影響を受けるかにつき (7-7)式から概算すると,

$$K/K^0 = (u/u^0)^{1.8} = (1.10)^{1.8} \doteq 1.18 \quad (7-9)$$

となる。すなわち, 液滴速度 (u) が +10%変化すると, K は 18%変化し, K は液滴速度 (u) の変動に対し, 約 2 倍の影響を受けることとなる。

しかしながら, 実際には, 液滴速度 (u) が 10%変化することは次の理由により考え難い。抽出操作において, 強制下降期の液滴速度 (u_{ff}) は, Table 4-11 より次式で与えられる。

$$u_{ff} = \frac{Af^*}{15} + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} - 1 \right)} \quad (7-10)$$

(7-10)式において、液滴速度(u)に影響を及ぼすパラメータは、液滴径(d_p)と分散相および連続相の密度比(ρ_d/ρ_c)である。今、仮りに液滴径(d_p)が50%変化し、 $d_p = 0.1 \rightarrow 0.15$ となったときの液滴速度(u)の変化率を概算すると、

$$\frac{u_{ff}}{u_{ff}^0} = \frac{\frac{(1.7)(40)}{15} + \sqrt{\frac{4}{3} \times 980 \times \frac{0.15}{1} (1.368-1)}}{\frac{(1.7)(40)}{15} + \sqrt{\frac{4}{3} \times 980 \times \frac{0.1}{1} (1.368-1)}} \doteq 1.13 \quad (7-11)$$

ただし、 u_{ff}^0 : 液滴径を変化させる前の液滴速度

となり、液滴速度(u)は13%変化する。ところが、抽出操作において、液滴径は(5-11)式より次式で与えられ、

$$d_p = f(F_d, d_N, \Delta Z, A, f) \quad (7-12)$$

F_d , d_N , ΔZ , A , f は、液流量、目皿板形状、パルス印加条件の関数であり、これらは入力定数としてインプットされるので誤差は小さく、液滴径(d_p)に対して50%の変化を生ぜしめることは實際上、難しい。また、分散相および連続相の密度比が、 $(\rho_d/\rho_c)_{\max} = 1.5$ となった場合の液滴速度(u)の変化率を概算すると、

$$\frac{u_{ff}}{u_{ff}^0} = \frac{\frac{(1.7)(40)}{15} + \sqrt{\frac{4}{3} \times 980 \times \frac{0.1}{1} (1.5-1)}}{\frac{(1.7)(40)}{15} + \sqrt{\frac{4}{3} \times 980 \times \frac{0.1}{1} (1.368-1)}} \doteq 1.10 \quad (7-13)$$

となり、液滴速度(u)は10%変動することとなる。しかし、密度比 $(\rho_d/\rho_c)_{\max} \doteq 1.5$ は、Purexプロセスにおいて採り得る密度比の最大値であって、實際上、あり得ない。

結局、液滴速度(u)が10%変化することは、実験条件(A , f , 目皿板形状)を変更しない限り、起り得ないことと考えられる。

次に、(7-7)式において物質移動量(N)に影響を及ぼす因子であるホールドアップ(φ)は、 N に対し1次の影響力を有し、ホールドアップが倍になれば物質移動速度も倍になる。しかし、ホールドアップは、 d_p と同様に次式で与えられ、基本的にはカラム諸元、目皿板形状、パルス条件、

$$\varphi_d = f(F_d, D_T, \Delta Z, \epsilon, d_N, A, f) \quad (7-14)$$

によって決まるもので、各定数の誤差は小さいと思われる。したがって、ホールドアップの変化によって物質移動量が大幅に変動することは考え難い。

以上を要するに、物質移動速度に対し、影響を及ぼす因子は、実質的には液滴速度(u)であると考えられる。液滴速度(u)が10%変化すれば、物質移動速度は20%の影響を受けるのであるが、これは液滴径(d_p)が50%変化した場合($d_p = 0.1 \rightarrow 0.15$)、または $(\rho_d/\rho_c)_{\max} = 1.5$ (Ext. I-(I)においては、カラム内の密度比は、 $(\rho_d/\rho_c)_{\max} = 1.418$, $(\rho_d/\rho_c)_{\max}$

= 1.368) の場合に相当し、實際上、このような液滴径の変化および密度差の変化は、考え難い。したがって、各パラメータが仮りに大幅に変動したとしても、物質移動速度の変動幅が20%を越えることは起り難いと考えられる。

7.1.4 運転初期の抽出特性

Ext. I - (II) の抽出条件につき、運転初期の過渡期におけるラフィネート中ウラン濃度の経時変化ならびに PULCO コード計算結果を Fig. 7-6(1) に示した。

PULCO コードの過渡計算において、計算の初期条件は下記のように設定している。

- (1) 分散相、連続相のホールドアップは定常値を使用する。
- (2) 分相タンク、カラム内の初期濃度は全て零とする。
- (3) 各成分物質移動係数は定常値を使用する。

上記の第(1)項、第(2)項は、過渡計算に当って問題ないと考えられるが、第(3)項は、本報の抽出試験の状況とかなり相異している。本報の Ext. I - (II) の抽出条件による抽出においては、運転時間 (t)、 $t = 0$ の時点から、液組成： $[H^+]_a = 3\text{mol}/\ell$ 、 $[U(V)]_a = 100\text{g}/\ell$ 、 $[Pu(N)]_a = 8.8\text{g}/\ell$ を有する水相液滴が、 H^+ を含まない油相 (fresh solvent) の中を降下して行き、この間に液滴中の各成分が漸次、油相に抽出される。この過程における各成分の物質移動係数は、Table 4-3 より次式で表わされる。

$$K_{u(v)} = \frac{(D_d/d_p)}{2.8 \times 10^7 (1/Pe)^{1.8} + 1.93 \times 10^{13} \cdot [H^+]^{-2.54} (1/Pe)^{2.95}} = \frac{4.93 \times 10^{-5}}{6.7 \times 10^{-3} + \frac{3.36 \times 10^{-3}}{[H^+]^{2.54}}}$$

$$K_{Pu(v)} = \frac{(D_d/d_p)}{3.75 \times 10^7 (1/Pe)^{1.8} + 2.7 \times 10^{13} [H^+]^{-2.6} (1/Pe)^{2.88}} = \frac{4.93 \times 10^{-5}}{9 \times 10^{-3} + \frac{11.1 \times 10^{-3}}{[H^+]^{2.6}}}$$

$$K_{H^+} = 2.0 \times 10^{-3} \quad (7-16)$$

$$\text{ただし、} Pe = \frac{d_p \cdot u_t}{D_d} = \frac{(0.0846)(10.8)}{4.17 \times 10^{-6}} = 2.2 \times 10^5 \quad (7-17)$$

(7-14)、(7-15) 式の K につき、 $[H^+]$ をパラメータとし、Fig. 7-6(2) に示した。

運転初期においては、 H^+ 物質移動係数は、 H^+ 濃度に関係ないので、 H^+ は一定の割合で油相に素早く抽出されることになる。一方、 $U(V)$ 、 $Pu(N)$ の物質移動係数 (K) は、 $[H^+]$ の関数であり、 $U(V)$ 、 $Pu(N)$ の抽出は、液滴内の H^+ 濃度が減少するにつれて小さくなる。特に、液滴中の H^+ 濃度が極端に低いと予想される運転直後の塔下部においては、 $U(V)$ 、 $Pu(N)$ は全く抽出されないと考えられる。

今、塔頂の液滴 ($[H^+]_a = 3 \text{ mol}/\ell$) が塔底に達したときの液滴内 H^+ 濃度を概算すると、次の通りである。まず、液滴が塔頂から塔底に至る所要時間 (t_f^*) は次のように計算される。

$$t_f^* = \frac{34[\text{段}] \times 98[\text{cm}^3/\text{段}] \times 0.0257}{\frac{7.0[\ell/\text{h}] \times 10^3}{3600} \cdot [\text{cm}^3/\text{sec}]} = 44.6 [\text{sec}] \quad (7-18)$$

この所要時間 (t_f^*) は、抽出運転の開始直後にカラム内を落下する液滴について、実測してえた t_f^* (observed) = 43 [sec] と良く一致している。(7-17) 式の t_f^* の値を用いて、塔底に達した液滴内の H^+ 濃度 (x_{out, H^+}) を、(4-21) 式より概算すると、

$$\begin{aligned} x_{\text{out}, H^+} &= x_{\text{in}, H^+} \cdot \exp\{-K_H \cdot A \cdot t_f^*\} \\ &= 3.0 \cdot \exp\left\{-0.002 [\text{cm}/\text{sec}] \times \frac{6}{0.0846 [\text{cm}]} \times 44.6 [\text{sec}]\right\} \\ &\doteq 0.005 [\text{mol}/\ell] \end{aligned} \quad (7-19)$$

すなわち、運転初期において、塔頂の液滴 ($[H^+] = 3.0 \text{ mol}/\ell$) は、塔底に達すると $[H^+] = 0.005 \text{ mol}/\ell$ となり、液滴内 H^+ 濃度は極端に小さくなる。勿論、この濃度は時間が経つにつれて大きくなる。また、ラフィネートのウラン濃度は、液滴内 H^+ 濃度が低い程、高い。

$[H^+]_a = 0.1 (\text{mol}/\ell)$ において、塔底に達する液滴内のウラン濃度は、次のように概算される。

$$\begin{aligned} x_{\text{out}, \text{U(VI)}} &= 100 \cdot \exp\left\{-3.8 \times 10^{-5} \times \frac{6}{0.0846} \times 44.6\right\} \\ &\doteq 89 [\text{g}/\ell] \end{aligned} \quad (7-20)$$

すなわち、液滴内の H^+ 濃度が $0.1 \text{ mol}/\ell$ 以下となると、 $U(V)$ 、 $Pu(N)$ は殆んど抽出されない。

結局、抽出操作の場合、水相供給液は分散相(液滴)として連続相(油相)の中を下降するのであるが、運転初期においては油相中に H^+ が全くないので、水相液滴内の H^+ は一方的に油相に抽出され、液滴内 H^+ は減少する。液滴内の H^+ が $[H^+] < 0.1 \text{ mol}/\ell$ に達すると、液滴内の $U(V)$ 、 $Pu(N)$ は殆んど抽出されないまま、塔底に達し、この $U(V)$ 、 $Pu(N)$ はそのまま、ラフィネート中に leak することとなる。その後、運転時間が経つにつれて、油相の H^+ 濃度は徐々に高くなり、この H^+ 濃度の上昇と共に、 $U(V)$ 、 $Pu(N)$ が抽出速度を増し、終には定常に達すると考えられる。

このように運転が定常に達するまでの過渡期における $U(V)$ 、 $Pu(N)$ 物質移動係数は、液滴内の H^+ が低濃度から高濃度へ時間と共に変化する結果、時間の関数となり、次式で与えられることになる。

$$K_{\text{u or pu}}(t) = f(\text{Pe}, [H^+], t) \quad (7-21)$$

ただし、 $K(t)$: 過渡期における $U(V)$ or $Pu(N)$ の物質移動係数

Fig. 7-6(1)の計算値は、過渡期の K が(7-20)式で表わされる $K(t)$ であると考え、 K を時間の関数として与え、計算したものである。(7-20)式の K を与えれば、計算値と実験値は良く一致する。

本報においては、 K は定常値として設定している。したがって、 H^+ 濃度の経時変化を考慮した(7-20)式の形の式に整理する必要がある。また、過渡期のカラム内においては、乱流拡散係数、ホールドアップ、液滴速度、密度比等の変化が考えられるので、これらパラメータの過渡期における相互関連性を解明する必要がある。これは今後の課題と考える*。

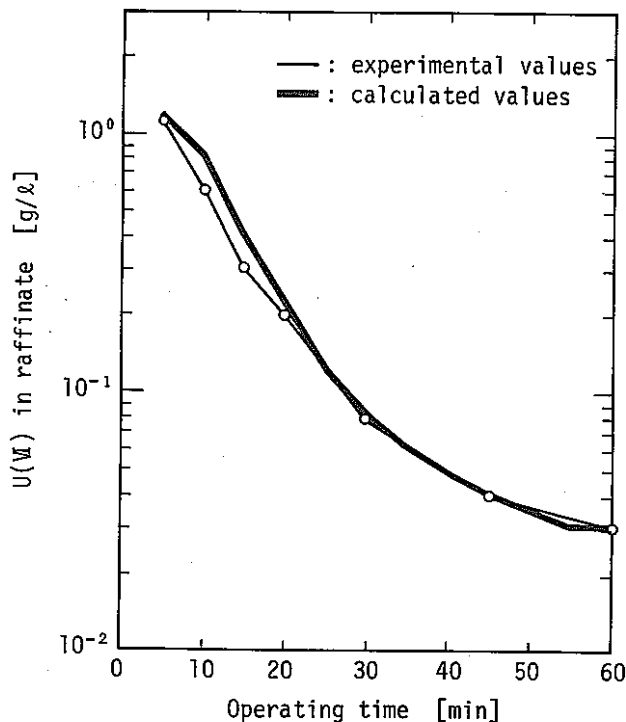


Fig. 7-6(1) Comparison of experimental and calculated values for transient in Ext. I-(II).

*注) 本報作成後に試験した結果によれば、過渡計算における上記の問題は、カラムに供給される溶媒が H^+ を全く含まない新しい溶媒の場合に起こることが分った。 H^+ を含む溶媒、例えばプロセス内の循環溶媒を使用すれば、上記問題は起こらないことが明らかとなった。本報の K を使用した過渡計算結果と実験結果の比較を Fig. 7-7 に示した。計算値と実験値はよく一致している。 H^+ を含む溶媒をカラムに供給すれば、定常に達する時間は極めて短い。また、 $U(V)$ 、 $Pu(IV)$ の leak も起こらない。

したがって実用パルスカラムにおいては、 H^+ を含む溶媒の使用が好ましい。

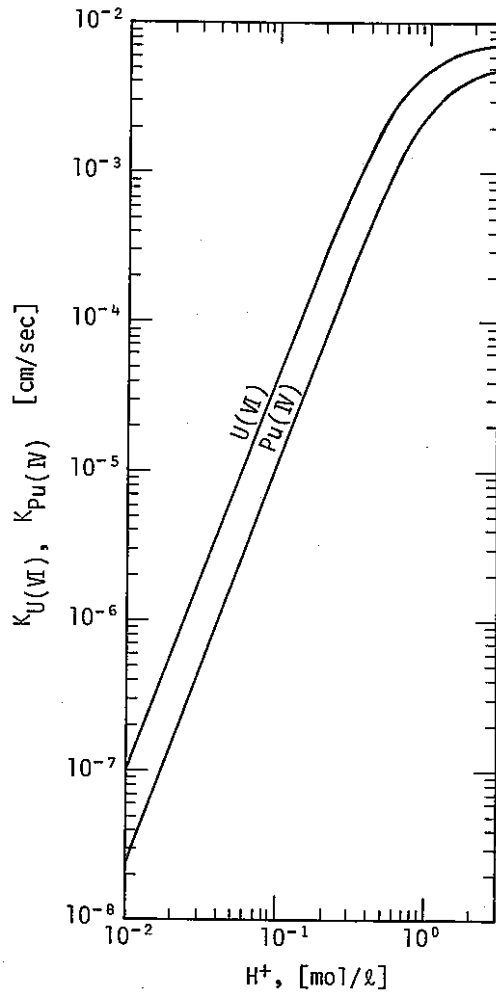


Fig. 7-6(2) Effect of H^+ concentration on mass-transfer coefficient.

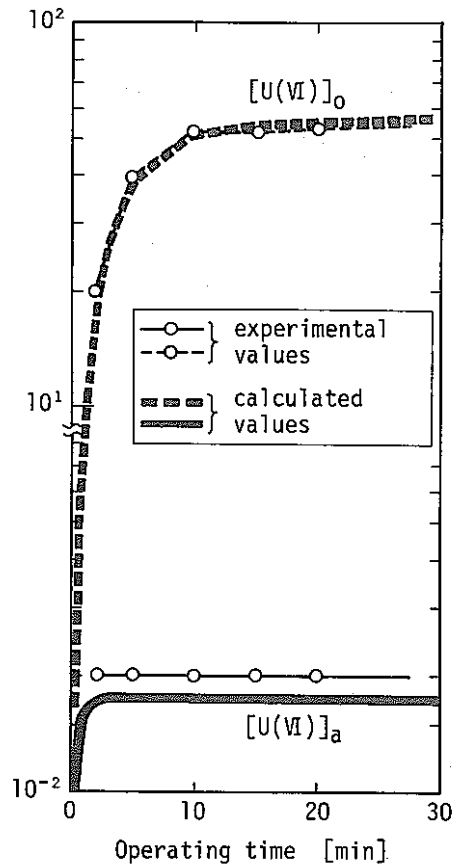


Fig. 7-7 Comparison of experimental and calculated values for transient in Ext. I.

7.1.5 逆抽出過程

Purex プロセス第1サイクル(共除染工程)の Ext. II (逆抽出)において、油相を分散相(液滴)、水相を連続相とし、油相供給液濃度：(I). U(VI) 98 g/l, (II). U(VI) 62 g/l, Pu(IV) 4.9 g/l, (III). U(VI) 28 g/l, Pu(IV) 1.2 g/l, (IV). U(VI) 10 g/l, Pu(IV) 0.2 g/l の4種類につき試験した。各試験結果と PULCO 計算結果との比較を Fig. 7-8 に示した。

Fig. 7-8 (I) は、油相のウラン濃度が飽和状態に近いウラン高負荷溶媒を供給液とした試験である。Ochsenfeld³⁾によれば、溶媒へのウラン負荷を "high load" とすれば、油相-水相の界面において、Zr と HDBP による界面生成物の発生が緩和される。この理由は、ウラン高負荷が Zr および HDBP の分配係数を小とするためである。

抽出条件の選定に当り、供給液をウラン高負荷溶媒としたとき、PULCO における U(VI) 物質移動係数の実験式は、ウラン濃度が [U(VI)] ≤ 57 g/l の範囲についての実験に基づくものであるから、ウラン高負荷溶媒への外捜に際し、物質移動速度の偏倚が懸念される。しかし、実験結果によれば、Fig. 7-8 (I) に示す如く、ウラン高負荷においても PULCO 計算値と実験値は極めて良く一致することが分った。PULCO の物質移動係数は、ウラン高負荷溶媒に対しても十分に適応性あると考えられる。

Fig. 7-8 (II) は、既存の再処理プラントの溶媒抽出工程において、供給段付近の U(VI), Pu(IV) 濃度に近いと予想される濃度領域の試験である。U(VI), Pu(IV) 濃度プロファイルにおいて、計算値と実験値は極めて良く一致している。水相 H⁺ 濃度が塔底近くにおいて若干高いのは、油相供給液中の H⁺ 濃度がやや高いためである。

Fig. 7-8 (III) は、Ext. II - (II) 試験の出口溶媒を油相供給液として使用した試験である。また、Fig. 7-8 (IV) は、Ext. II - (III) 試験の出口溶媒を供給液とした試験である。いずれも、計算値と実験値は良く一致している。Fig. 7-8 (IV) の Pu(IV) 濃度プロファイルにおいて、計算値は実験値よりもやや高いが、カラム出口の水相および油相の U(VI), Pu(IV) 濃度は、極めて良く一致し、設計計算に対しては全く支障ないと考えられる。

なお、逆抽出操作において、液滴上昇過程とジェット過程につき物質移動速度を比較すると、次の通りである

(Ext. I - (II) 条件)

$$d_N = 0.3 [\text{cm}]$$

$$AZ = 5 [\text{cm}]$$

$$Af = 1.7 \times 40 / 60 = 1.13 [\text{cm/sec}]$$

$$F_d = \frac{11.2 \times 10^3}{3600} \times \frac{6}{\frac{\pi}{4}(5)^2} = 0.159 [\text{cm/sec}]$$

$$d_p = (0.147 + 25.7 F_d^{3.33}) \cdot (d_N)^{0.7} \cdot (AZ)^{0.4} \cdot (Af)^{-0.313} = 0.16 \text{ [cm]}$$

$$u_{N, \text{pulse}} = \frac{A \cdot f^*}{15} = 19.7 \text{ [cm/sec]}$$

$$t_0 = L_{\text{jet}}^s / u_N = 1.18 (u_N)^{-1.23} = 0.03 \text{ [sec]}$$

$$u_f = \frac{Af^*}{15} + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} \cdot (1 - \rho_d / \rho_c)} = \frac{1.7 \times 40}{15} + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot 980 \cdot \frac{0.16}{0.5} (1 - 0.825)}$$

$$\div 13.1 \text{ [cm/sec]}$$

$$Pe = \frac{d_p \cdot u_f}{D_d} = \frac{0.16 \times 13.1}{4.17 \times 10^{-5}} = 5.0 \times 10^5$$

$$\begin{aligned} \frac{K_{od, \text{jet}}}{K_{od, r}} &= \frac{\frac{1}{53(t_0)^{0.55} + 8.4 \times 10^2 [H^+]_a^{-0.66} \cdot m_{ij} \cdot t_0^{1.2}}} {(D_d/d_p)} \\ &= \frac{1}{3.94 \times 10^2 (1/Pe)^{0.786} + 1.74 \times 10^{-2} \cdot m_{ij} \cdot (10^5/Pe)^{2.5}} \\ &= \frac{\frac{1}{7.70 + 11.65 [H^+]_a^{-0.66} \cdot m_{ij}}}{\frac{2.6 \times 10^{-5}}{0.013 + 0.03 \times 10^{-2} \cdot m_{ij}}} \end{aligned}$$

(7-22)

$[H^+] = 0.2 \text{ mol/l}$, $m_{ij} = 1$ につき, (7-21) 式の値を求めると,

$$\frac{K_{od, \text{jet}}}{K_{od, r}} \div 12$$

すなわち, ジェット過程の物質移動速度は, 液滴上昇過程と較べ, 約 12 倍大きい。しかし, ジェット過程の接触時間が短いので, ジェット過程の物質移動が全過程の総括物質移動を支配するとは限らない。

なお, Fig. 7-8 の実験条件において, ストリップ H^+ 濃度を, $[H^+] = 0.2 \text{ mol/l}$, $[H^+] = 0.1 \text{ mol/l}$ とした。この理由は, カラム内水相における $Pu(N)$ 重合を回避したためである。 $Pu(N)$ 重合¹⁾ は, $[H^+]_a = 0.1$ のとき, $[Pu(N)] \geq 0.7 \text{ g/l}$ の領域において容易に起こる。

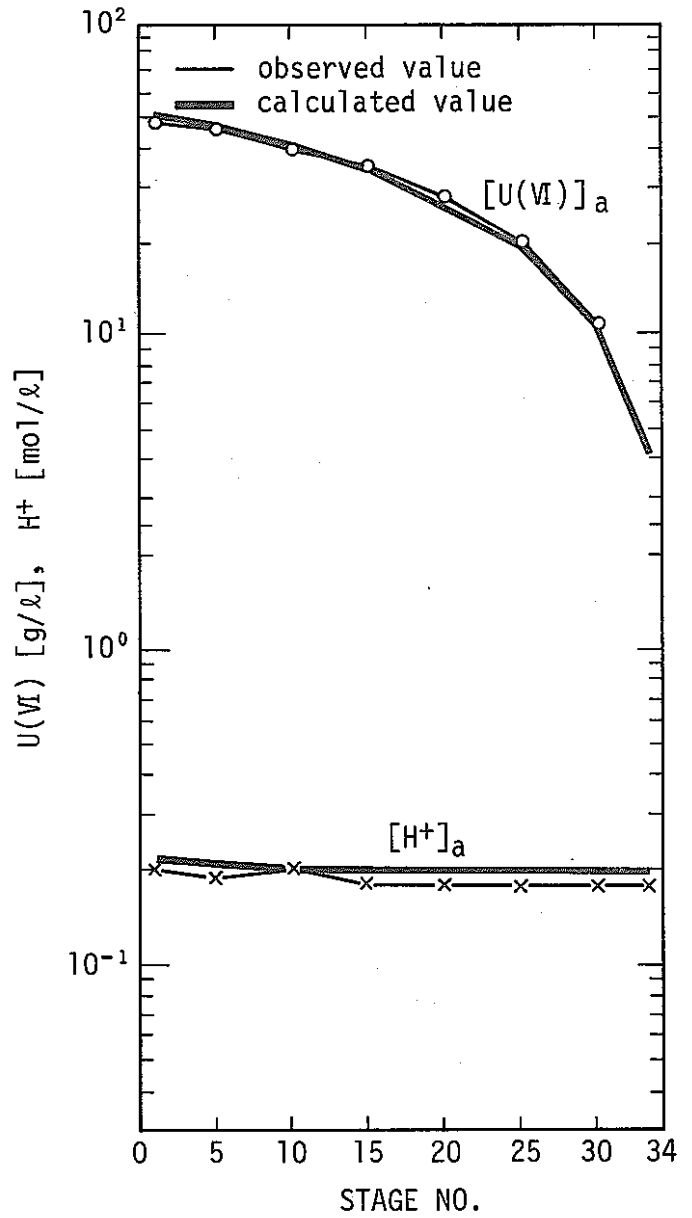
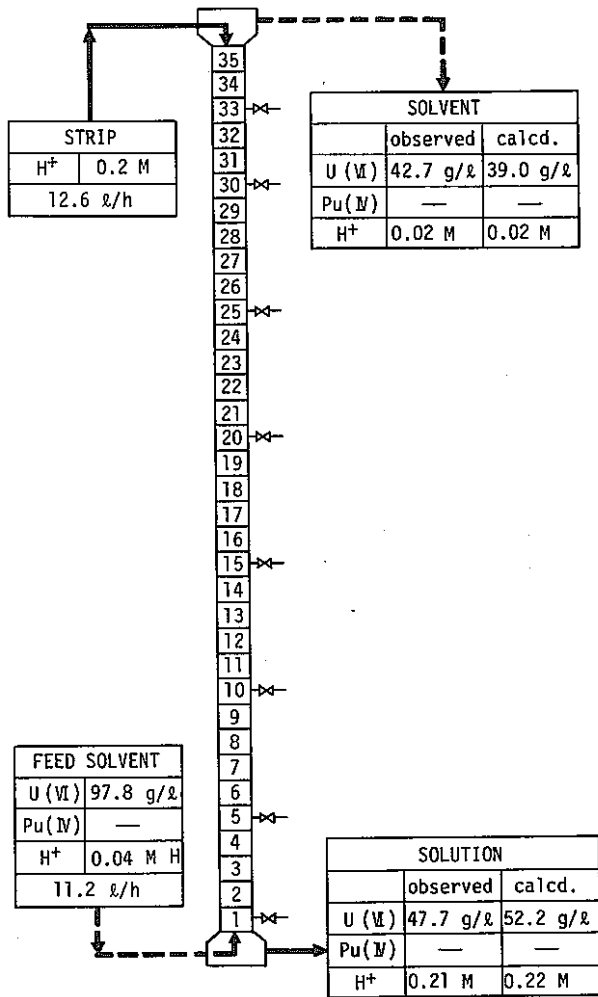


Fig. 7-8(1) Comparison of observed and calculated values in Ext. II-(I).

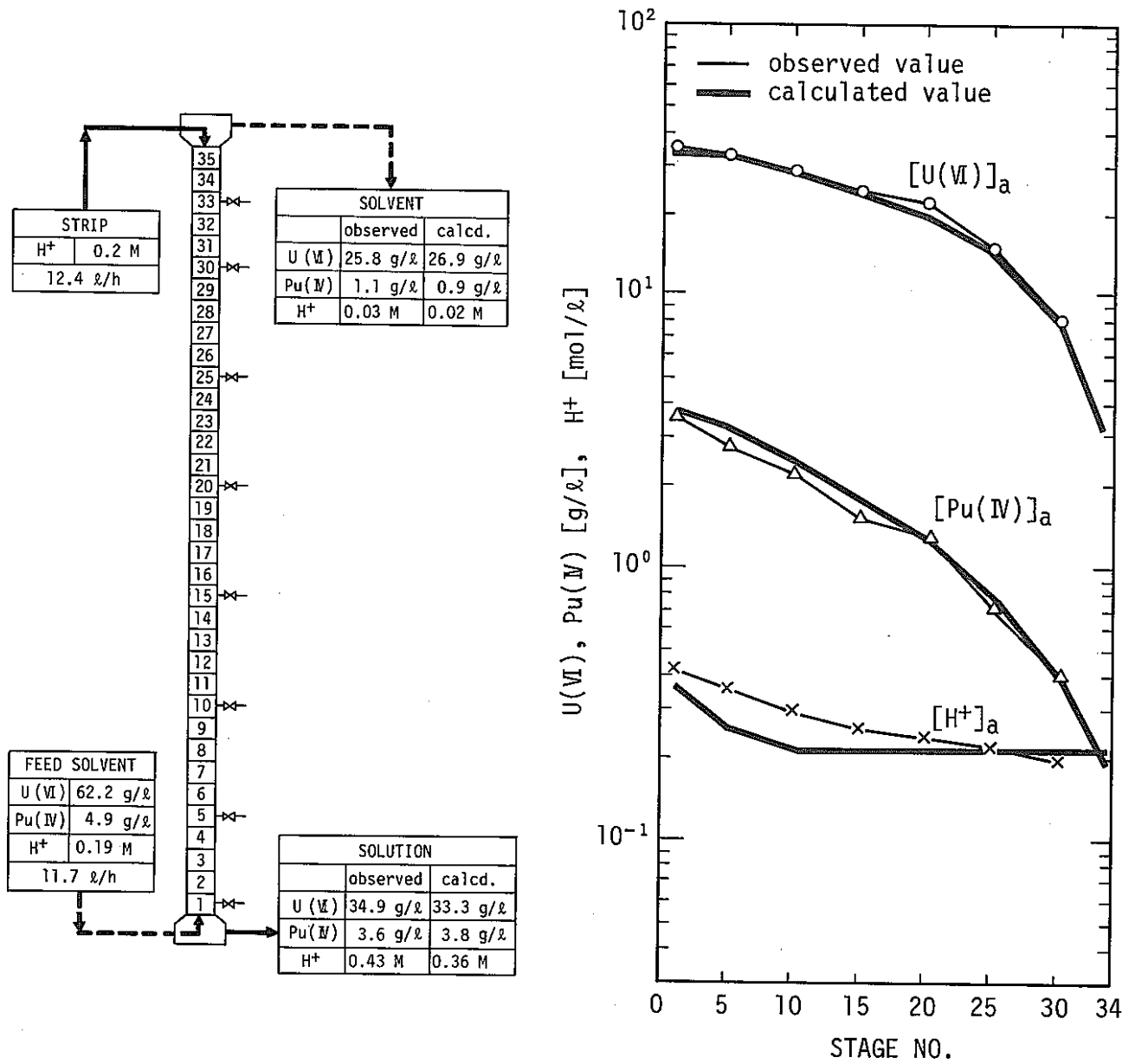


Fig. 7-8(2) Comparison of observed and calculated values in Ext. II-(II).

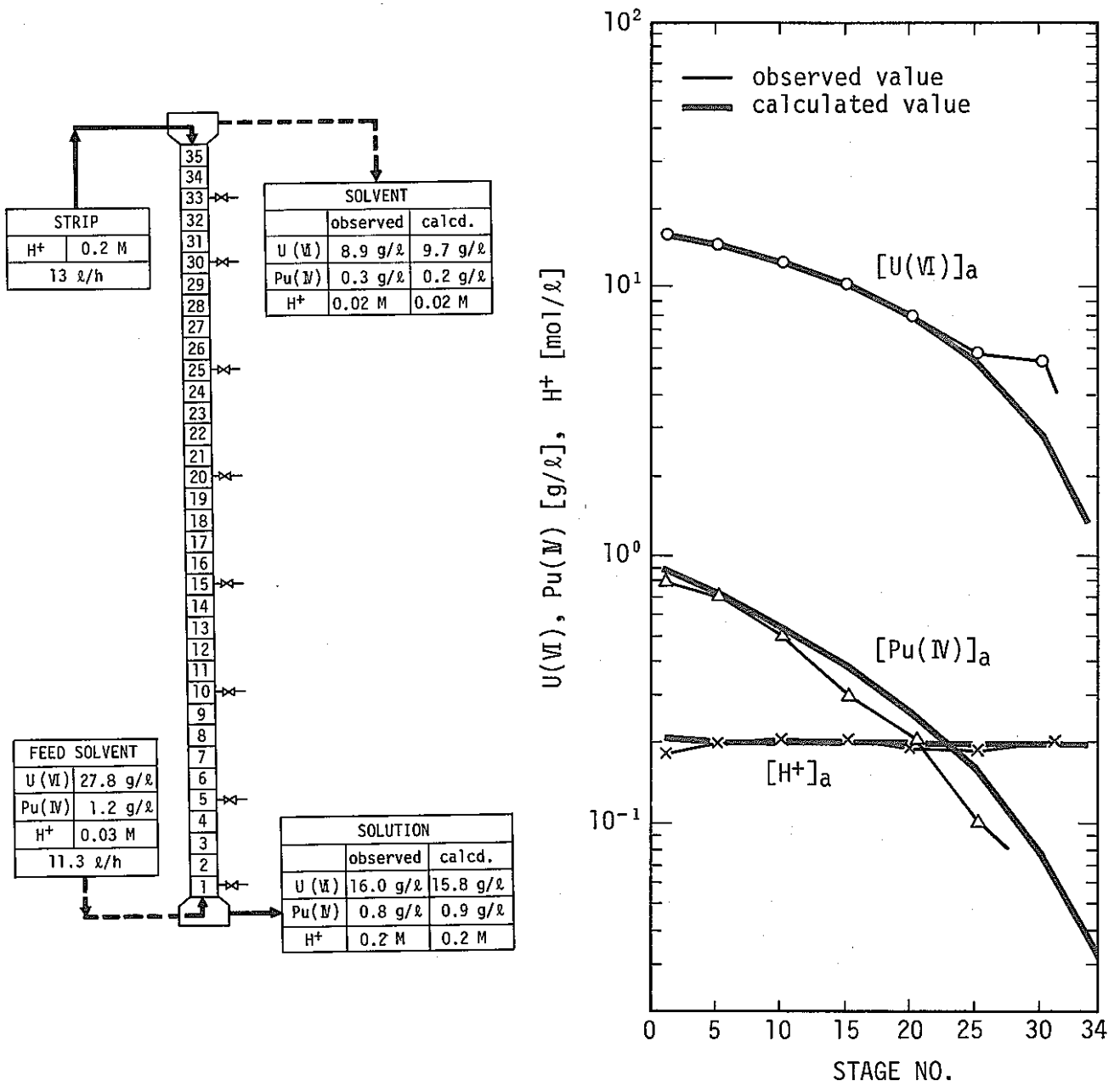


Fig. 7-8(3) Comparison of observed and calculated values in Ext. II-(III).

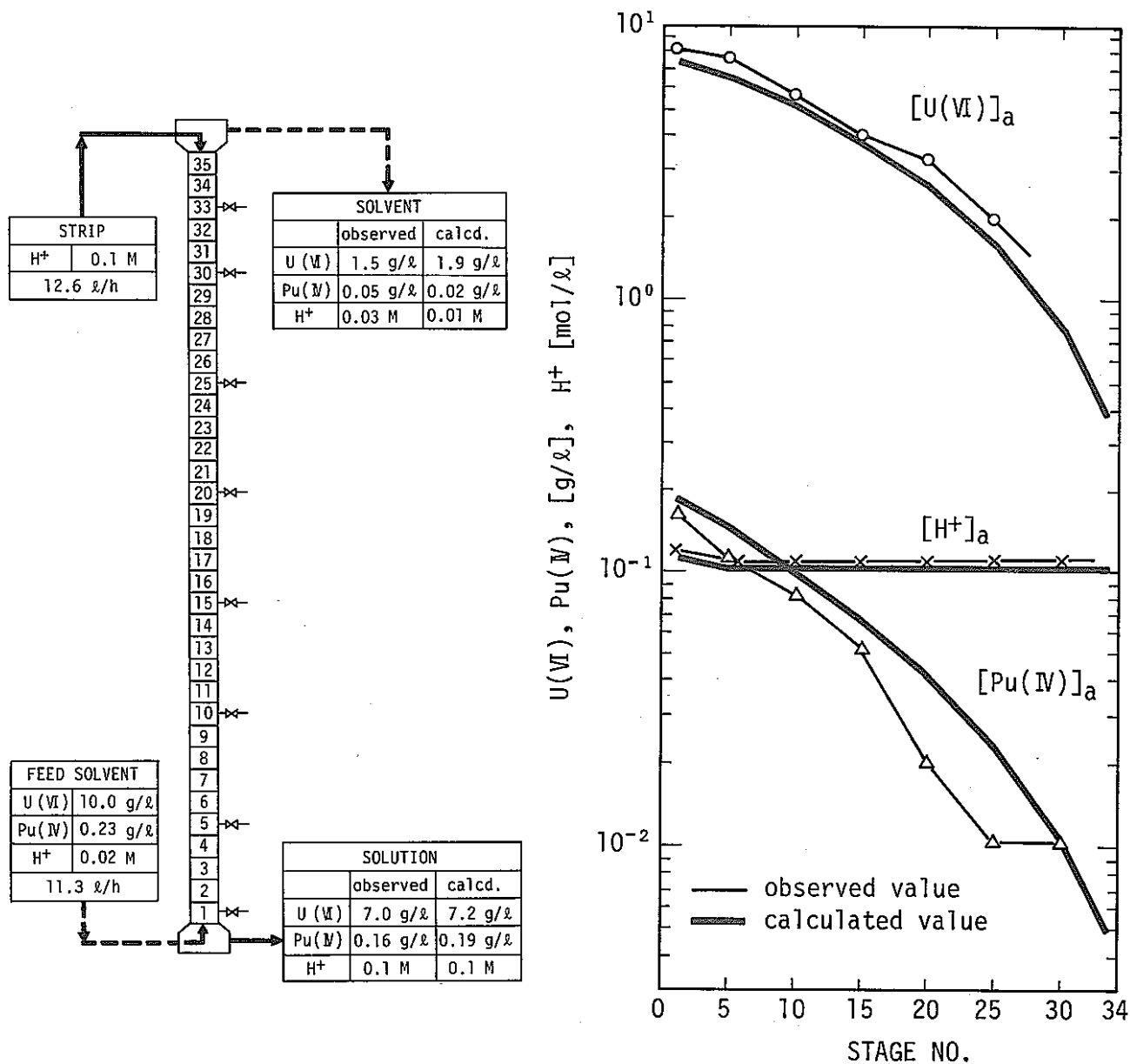


Fig. 7-8(4) Comparison of observed and calculated values in Ext. II-(IV).

7.2 分配過程

7.2.1 HAN 還元法

Purex プロセス第 2 サイクル (分配工程) の Ext. IV (分配) において, Pu (IV) の還元剤として HAN (Hydroxylamine) を使用し, 油相供給液を分散相 (液滴), 水相 (HAN, N_2H_4 を含む) を連続相とし, 油相供給液組成: (I). U (VI) 59 g/l, Pu (IV) 5.8 g/l, (II). U (VI) 47 g/l, Pu (IV) 1.4 g/l, (III). U (VI) 38 g/l, Pu (IV) 0.2 g/l の 3 種につき試験した。各試験結果と PULCO 計算結果との比較を Fig. 7-9 に示した。

Fig. 7-9 (I) は, 既存の再処理プラトンの溶媒抽出工程において供給段近くの濃度を与えると予想される濃度領域についての分配工程の試験 (Ext. IV - (I)) である。出口水相および油相, ならびにパルスカラム内濃度プロファイルは, 計算結果とよく一致している。Fig. 7-9

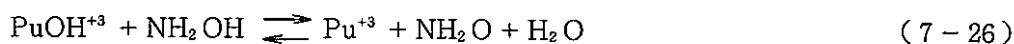
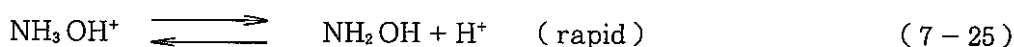
(II) は, Ext. IV - (I) の出口油相を供給液とし, Fig. 7-9 (III) は, Ext. IV - (II) の出口油相を供給液として使用した。いずれも試験結果は PULCO 計算結果とよく一致している。ただし, Fig. 7-9 (III) において, プルトニウム濃度プロファイルのプルトニウム分析は, α -counting 法を採用したのでプルトニウム同位体組成の補正を行った上で実験値を点綴した。

Fig. 7-9 (III) の実験において, HDBP 生成量を推算¹⁾すると, $97 \text{ mg/l} (0.06 \text{ g/wh} \times 0.0733 \times \frac{5.8 \text{ g/l}}{31.5 \text{ g/l}} (\text{Pu}) \times 5 (\text{days}) \times 24 (\text{hr}))$ となる。HDBP 生成と同時に "Do-bads" (稀釈剤の放射線劣化物と TBP 放射線劣化物とから生成する化合物) がかなり生成しているものと考えられ, これら劣化物に基づく Pu (IV) leak 量は, 約 110 mg/l と推定される¹⁾。しかるに, 本実験における油相出口の Pu (IV) 濃度は 50 mg/l であり, "Do-bads" に基づく leak とは考え難い。Ext. IV (分配) においては, 高濃度の U (VI) が存在し, これが "screen 効果"¹⁾により, Do-bads および HDBP に基づく Pu (IV) leak を抑制しているものと考えられる¹⁾。

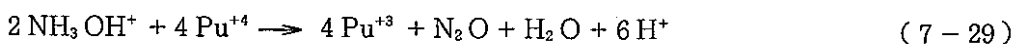
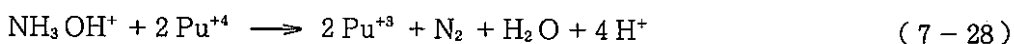
なお, 本実験における HAN および N_2H_4 の使用量¹⁾は, $\text{HAN/Pu (IV)} = 3.5$ (モル比), $N_2H_4/\text{HAN} = 0.8$ (モル比) とした。試験に当っては, 本実験条件において HAN の分解に伴いかなりの量のガス発生が予想され, このガスがカラム内液滴の流動状態に及ぼす影響が懸念された。ガス発生量の理論量は, Table 6-1 によれば, $5.8 \text{ g/l} (\text{Pu}) \times 12.3/239 \times 22.4 (\text{l}) \times \frac{1}{2} = 3.4 \text{ l/hr}$ すなわち, パルスカラム ($50 \phi \times 2 \text{ m}$) 内に 1 分間に 57 ml の窒素ガスまたは N_2O ガスが発生することとなる。

しかしながら, 本実験中に観察したところによると, 試験初期には, 理論量に近いガス発生がみられたが, 試験時間の経過と共にガス発生量は減少し, 約 10 分以後はガス発生が殆んど認められなかった。

Richardson & Swanson¹⁴⁾によれば, Pu (IV) の HAN による還元機構は, 次式で示される。

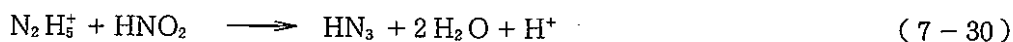


また、Richardson¹⁴⁾ は overall の反応として次の2式が起こり、特に HAN が過剰に存在するときは窒素ガス発生反応が優先するとした。



Pu(W) の HAN による還元反応が、上記のいずれの式にしたがうとしても、窒素ガスまたは N₂O ガスが発生することとなるが、本報の実験結果によれば、ガスの発生は殆んどない。したがって、本法の実験結果は、Richardson の overall 反応式では説明できない。

Perrott¹⁰⁶⁾ は、HNO₂ が N₂H₄ と急速に反応し、ヒドラゾ酸 (HN₃, hydrazoic acid) が生成することを指摘し、ヒトラゾ酸生成速度式として次式を与えた。



$$\frac{d[\text{HN}_3]}{dt} = 3.7 \times 10^4 [\text{HNO}_2] \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+] \cdot [\text{H}^+] \quad (7-31)$$

Schlea¹⁰⁷⁾ は、このヒドラゾ酸が TBP によく抽出されることを報告している。本報の実験においては、(7-25) 式で生成する NH₂O (オキシルアミン、ヒドロキシルアミンの酸化過程における中間体) が水相に過剰に存在する N₂H₄ と急速に反応してヒドラゾ酸 (HN₃) を生じ、この HN₃ は油相に抽出される結果、見掛上、ガス発生が観察されなかったものと説明される。(なお、HN₃ の pKa = 4.72 は HNO₂ の pKa = 3.15 より大きいので、油相中で金属との塩をつくることは考え難い)。

また、本試験の初期においてガスがかなり発生した理由は、初期においては水相中に HNO₂ が殆んど存在しないので、HN₃ 生成速度が著しく遅く、HN₃ 生成よりも、むしろ、(7-26) 式に基づく NH₂O 分解反応が優先し、窒素ガスが発生したものと考えられる。

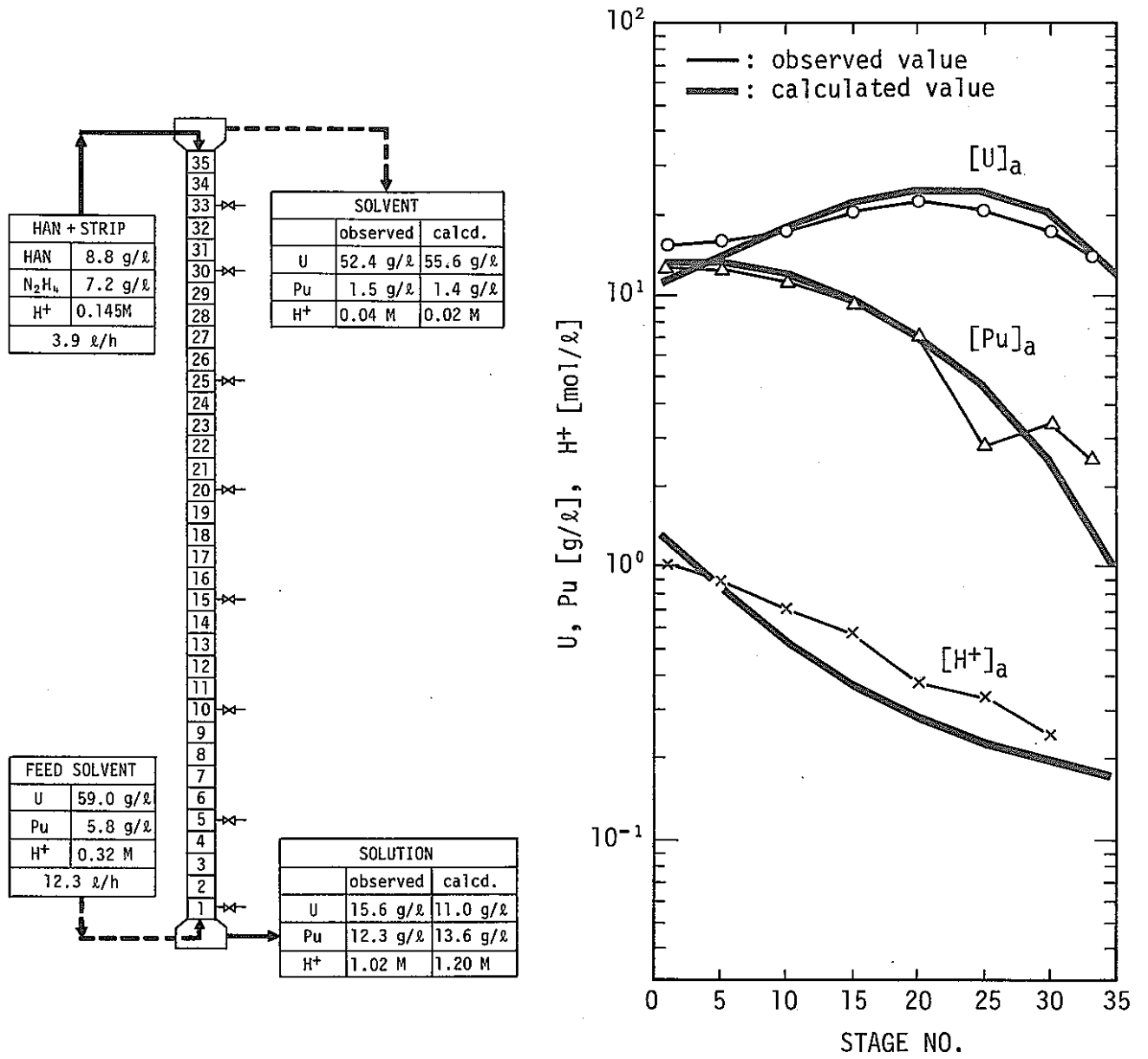


Fig. 7-9(1) Comparison of observed and calculated values in Ext. W-(I).

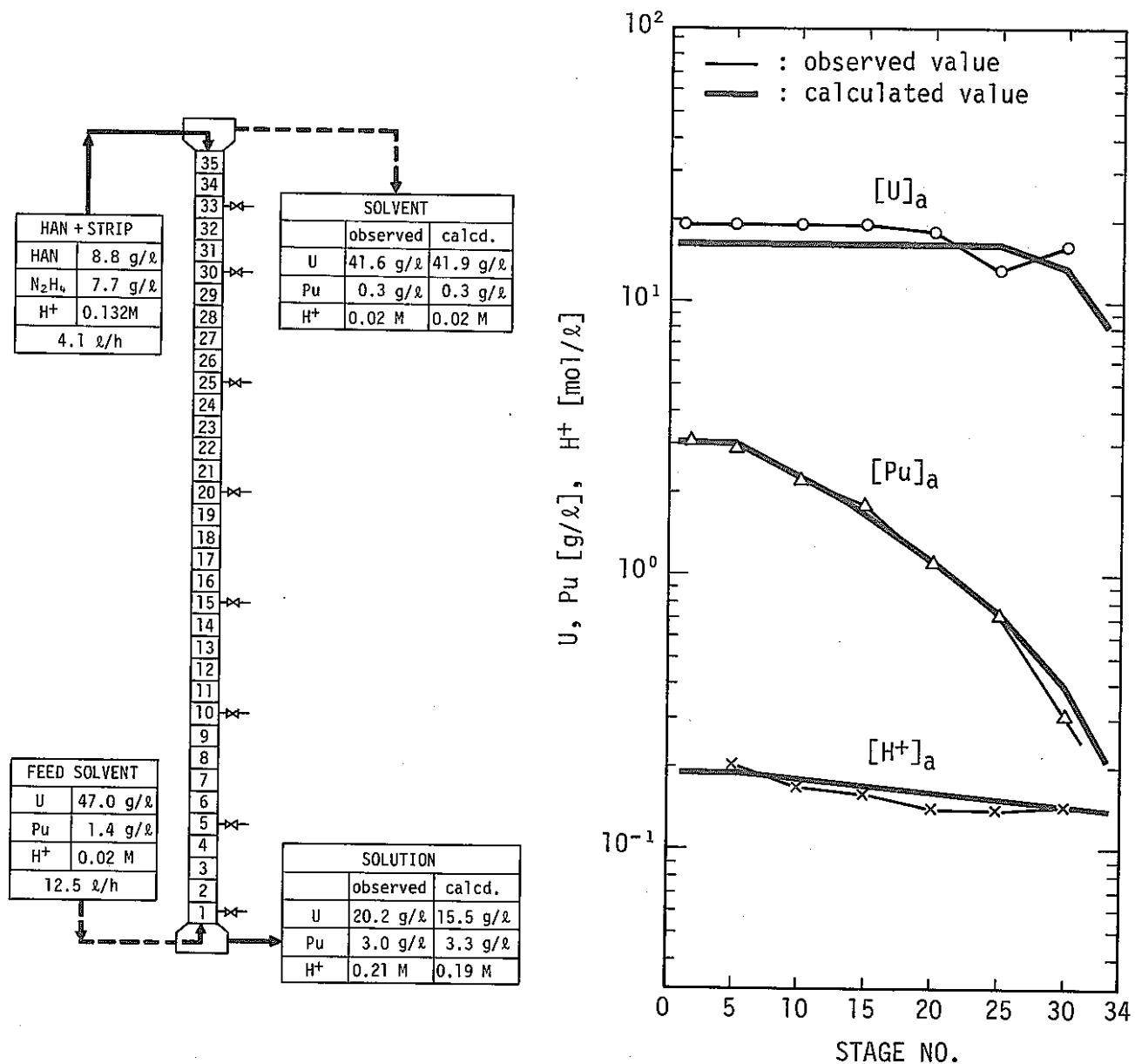


Fig. 7-9(2) Comparison of observed and calculated values in Ext. IV-(II).

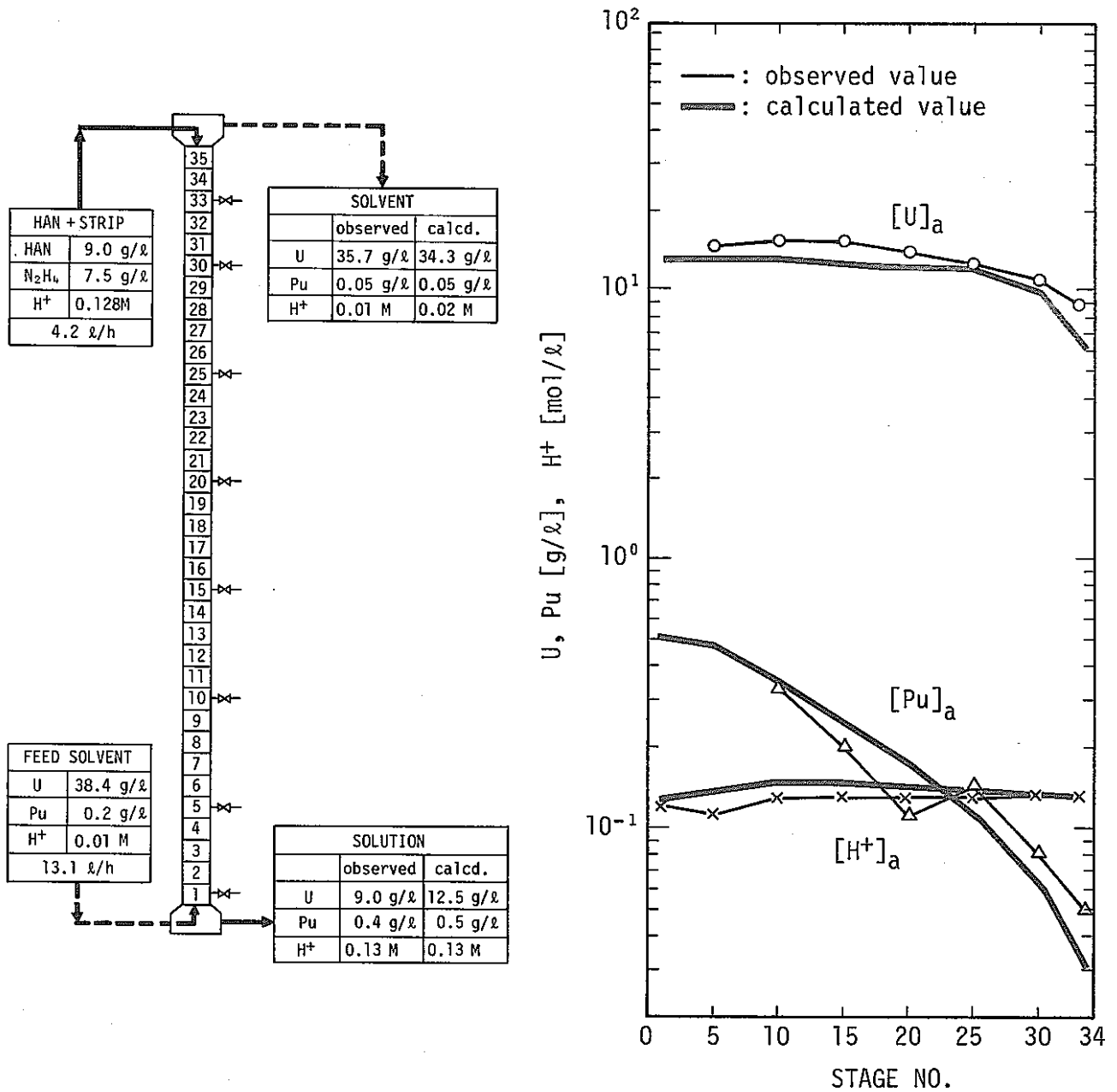


Fig. 7-9(3) Comparison of observed and calculated values in Ext. IV-(III).

7.2.2 電解還元法

本報においては、パルスカラムによる電解還元試験は実施していない。そこで、既往文献の実施例につき、PULCO 計算コードの検証を行うこととした。

文献の実施例は、KFK レポート⁹⁹⁾にいくつかあるが、パルスカラム操作条件を詳細に記載した実施例は見当たらない。装置形状、および抽出操作条件につき簡単に記載した実施例がKFK レポートと同著者の "Radio chimica Acta. 25 (1978)"⁹⁸⁾にあり、この文献の実施例につき、計算上必要な装置諸元を一部推定により補足し、PULCO 計算結果と比較することとした。

(抽出操作条件)

(1) 装置形状

Fig. 6-3 参照

(2) カラム

カラム高さ (H) : 8 [m]

カラム径 (D_T) : 10 [cm]

(3) 目皿板 (KFK-2082⁹⁹⁾ から推定)

目皿板段間隔 (ΔZ) : 5 [cm]

目皿板孔径 (d_N) : 0.35 [cm]

目皿板開口率 (ϵ) : 0.25 [-]

(4) カソード

材質 Ti (目皿板がカソードとして作用する)

カソード段間隔 (ΔZ^*) : 50 [cm]

カソード段数 (N_{cath})⁵⁰⁾ : 16 [stages] (= N_{st})

平均電流密度 (I_d)⁵⁰⁾ : 13 [mA/cm²]

電極表面積 (O_K)⁵⁰⁾ : 1154 [cm²]

電極特性値 ($O_K/F_q \cdot \ell$)⁵⁰⁾ : 1.6 [-]

ただし, $F_q \cdot \ell$: 電極特性容積

(5) アノード : Pt コーティング (母材: 棒状タンタル, カラム中心部に, 軸方向に設置)

(6) パルス条件

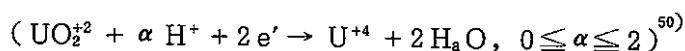
パルス振幅 : 1.5 [cm/cycle]

パルス振動数 : 30 [cycle/min]

カラム温度 : 50 °C

(7) 供給液組成 : Fig. 7-10

(8) H^+ 生成率 (α) : $\alpha = 1$



上記の抽出条件につき、PULCOコードにより計算した結果と文献データ（KFK データ）との比較を Fig. 7-10 に示した。計算結果は、KFK データとかなり良く一致しているが、部分的に若干の差が認められる。

Fig. 7-10 の濃度プロファイルにおいて、塔頂付近の U(N) 濃度文献値は、計算値より若干大きい。カソードは、図示されている如く、カラム上部に設置されているので、この部分で U(N) の還元が起こるのであるが、KFK データによればカラム高さ 7~8m の個所で還元反応が一度に進行し、カラム高さ 6m 以下のカソード部における還元が、殆んど起こっていないように思われる。

原報によれば、カソードは目皿板を兼ねており、各カソード目皿板に賦与される電気量は、同一である。したがって、カソード目皿板各段において、ほぼ同量の U(N) が生成しているはずである。カラム高さ 3~7m の部分において、KFK データの U(N) 濃度プロファイルが flat の状態にあるのは理解に苦しむ。むしろ、塔頂部から下向に向って、U(N) 濃度が徐々に高くなっている計算結果の方が、カラム内の還元反応の状況を良く表わしているように思われる。

Fig. 7-10 の濃度プロファイルにおいて、塔底部の水相 U(N) 濃度は、塔頂部のカソード段で生成した U(N) が塔底の方向に押し出される結果、カラム高さ 3m 付近の U(N) 濃度と同じ程度になる筈である。しかし、濃度プロファイルは塔底近くにおいて水相 U(N) 濃度がはっきりと低下していることを示している。これは、塔底部において水相の H⁺ 濃度が若干高くなるために、U(N) の分配係数が大きくなり、U(N) が油相に移行したことによると考えられる。U(N) 分配係数の上昇が水相 U(N) 濃度に及ぼす影響量は、次のように推定することができる。

今、塔底部において、H⁺ 濃度がカラム高さ 2m の位置における H⁺ 濃度と同じ H⁺ 0.25 mol/l から、H⁺ 0.75 mol/l へと変化したとすれば、H⁺ 濃度変化前後の水相 U(N) 濃度比率 (R*) は、H⁺ 濃度上昇に基づく分配係数 (m) の上昇分を Δm とし、次式のように与えられる。

$$\begin{aligned}
 R^* &= \frac{X_{II, u(N)}}{X_{I, u(N)}} = \frac{x_1 - K \cdot a \cdot \left(x_1 - \frac{y_1}{m + \Delta m} \right) \cdot \varphi V \cdot \Delta t}{x_1 - K \cdot a \cdot \left(x_1 - \frac{y_1}{m} \right) \cdot \varphi V \cdot \Delta t} \\
 &= \frac{m}{m + \Delta m} \cdot \frac{\{ m(x_1 - K \cdot a \cdot \varphi_a V \cdot \Delta t \cdot x_1) + y_1 \cdot K \cdot a \cdot \varphi_a V \cdot \Delta t \}}{\{ m(x_1 - K \cdot a \cdot \varphi_a V \cdot \Delta t \cdot x_1) + y_1 \cdot K \cdot a \cdot \varphi_a V \cdot \Delta t \}} \\
 &= \frac{m}{m + \Delta m}
 \end{aligned}
 \tag{7-32}$$

ただし、X_I, X_{II} : H⁺ 濃度の変化前後の水相 U(N) 濃度

K : 物質移動係数

- a : 界面積
 φ_a : 水相ホールドアップ
 V : カラム 1 段容積
 Δt : カラム 1 段における水相滞留時間

すなわち、 $U(N)$ 分配係数が $4m$ だけ上昇したとき、水相 $U(N)$ 濃度比率は、 H^+ 濃度変化前後の分配係数に逆比例する。

また、 $U(N)$ 分配係数 (m) は次式で与えられる⁷⁾。

$$m_{u(N)} = T_f^2 \cdot \exp\{-3.336 + 1.9331(x_H + 4x_{u(N)} + 2x_{u(V)})\} \quad (7-33)$$

ただし、 T_f : 溶媒中の free TBP 濃度

(7-31), (7-32) 式に、次の数値を代入すると、次式をうる。

$$(I) : x_H = 0.25 \text{ [mol/}\ell\text{]}, x_{u(V)} = 0.067 \text{ [mol/}\ell\text{]}, x_{u(N)} = 0.176 \text{ [mol/}\ell\text{]}$$

$$(II) : x_H = 0.75 \text{ [mol/}\ell\text{]}, x_{u(N)} = 0.067 \text{ [mol/}\ell\text{]}, x_{u(V)} = 0.176 \text{ [mol/}\ell\text{]}$$

$$R^* = \frac{x_{u, u(N)}}{x_{i, u(N)}} = \frac{\exp(-3,336 + 1,933 \times 1.08)}{\exp(-3,336 + 1,933 \times 1.58)} = 0.38 \quad (7-34)$$

したがって、塔底の水相 $U(N)$ 濃度は、塔底における H^+ 濃度の上昇に伴い、本来あるべき濃度、 $[U(N)]_a = 40 \text{ g/}\ell$ (I) から、 $[U(N)]_a = 40 \times 0.38 = 15.2 \text{ g/}\ell$ (II) まで低下したと考えられる。(II) の推算濃度は、KFK データと極めて良く一致している。

なお、PULCO 計算においては、塔底部の分配係数がカラム高さ $2m$ の位置における分配係数と殆んど同じとして計算されているので、 H^+ 濃度上昇に基づく分配係数上昇分を考慮した。

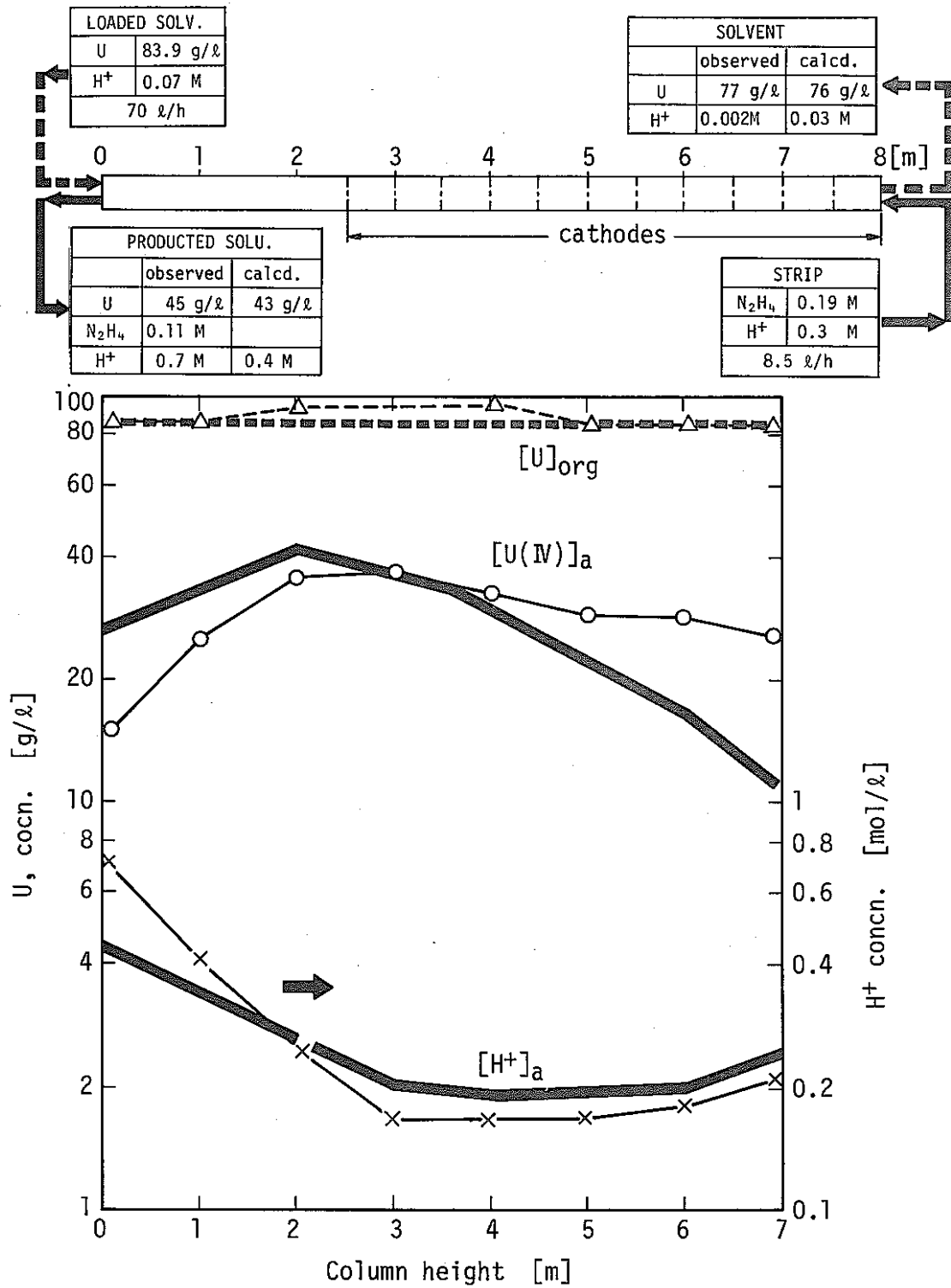


Fig. 7-10 Comparison of KFK data and calculated value by PULCO in electro-reduction.

7.3 PULCO の適用条件および濃度範囲

本報の検証試験で使用した目皿板形状は、Sege & Woodfield²³⁾の "standard cartridge" である。この目皿板は実用的な条件を含む広い範囲にわたって、抽出効率、抽出能力ともに最適であることが報告されている²³⁾。したがって、PULCO コードのパルスカラム目皿板への適用性に対し、目皿板形状は殆んど問題ないと考えられる。

目皿板の材質については、Fig. 7-11 に示す如く、材質選定の基本条件が、"目皿板が分散相にぬれないこと" であるから、本報においては、水相を分散相とする抽出操作に対し、分散相にぬれないテフロンを使用し、油相を分散相とする逆抽出操作に対しては、分散相がぬれないSUS材を使用した。検証試験中に観察した結果によれば、上のいずれの目皿板材質の場合も、カラム内液滴の発生、流動状況は、理想的な状態を呈していると考えられる。したがって、PULCO コードは、抽出操作に対しテフロン材、逆抽出操作に対し SUS 材を目皿板とする理想系の液滴分散状態に対し、精度よく適用するものと考えられる。

しかしながら、抽出操作においてテフロン目皿板を実用化する場合、目皿板の放射線損傷が問題となる。テフロンは放射線に対する抵抗が比較的強いとされても、Purex プロセス第1抽出器における寿命⁴⁸⁾は、高々8～12ヶ月といわれ、抽出条件によっては更に短くなる可能性もあり、長期使用に耐えないと考えられる。実用的には、抽出操作における目皿板は、テフロン製でなくSUS製が好ましい。しかるに、抽出操作に対するSUS製目皿板は、Segeの基本条件²³⁾に反する。

Richardson⁴⁸⁾は、Hanford Purex Plantの第1抽出器において、油相を連続相とする適切な目皿板がないので、水相を連続とし運転した結果、数ヶ月後、塔頂の界面に泥状の不溶解残渣が集合し、これが出口油相に混入し、DFが著しく低下したと報告している。

その後、同Plantにおいては、油相を連続とする目皿板として、次のSUS製ノズル型目皿板を開発した。

○ Hanford Purex Plant の SUS 製ノズル型目皿板

段間隔	: 5	[cm]
ホール径	: 0.47	[cm]
開口率	: 0.23	[-]
ノズル長	: 1	[m/m]

Witte⁴⁹⁾は、Eurochemic (Mol/Belgium) の第1抽出器 (油相連続相) における目皿板は、Eurochemic Testing Section の研究成果に基づき、次の形状を有するSUS製ノズル型目皿板が選定されたことを報告している。

○ Eurochemic Pulse Column の SUS 製ノズル型目皿板

段間隔	: 5	[cm]
ホール径	: 0.35	[cm]
開口率	: 0.23	[-]

ノズル長 : 2.5 [m/m]

また, Benedict¹⁰⁸⁾ は, 最近, General Atomic Co のパルスカラム試験において, square hole plate (目皿板ノズル部が花びら型に開いている) が, ノズル型目皿板と同じ抽出効率を与えることを報告している。

Geier¹⁰⁹⁾ によると, ノズル型目皿板では, ノズル先端においてパルスの力によって液滴が離れ, 分散し, テフロン目皿板に近い抽出効率を与えるが, シーブ型目皿板 (通常目皿板) では, 油相を連続相とした場合, 不安定領域が広くなり, 抽出効率がパルス振動数に極めて敏感なることを指摘している。

既往文献の多くは, 抽出操作の目皿板として, SUS 製ノズル型目皿板を推奨していると思われるが, この目皿板は構造が複雑であり, ノズル部付根部分における固体の付着, ガスの滞留等による抽出効率の低下, あるいは, 目皿板洗浄の難しさ, 消費動力の増大等が問題になると考えられる。

そこで, 本報においては, 最も簡単な SUS 製シーブ型目皿板が実用化されるものとし, シーブ型目皿板の“ぬれ性”が液滴の分散状態にどのような影響を及ぼすかにつき, 目皿板の“ぬれ”状態を次の三つに分けてしらべた。

(1) 抽出操作 (水相分散, SUS 目皿板 : 水相でぬれている場合)

本試験は, プラントが長期間停止し, この間にパルスカラムを水漬けしたことにより, SUS 目皿板が水相でぬれた場合に相当する。

(目皿板の履歴) : 逆抽出試験後, $2^N - \text{HNO}_3$ 水溶液に 29 日間浸漬。この間にパルス作動 (5 Hrs)

(抽出操作条件) : A' 1.8 cm/cycle, f 40 cycle/min

水相供給液 : 8 ~ 13 ℓ/h, 油相供給液 : 8 ~ 13 ℓ/h, (O/A = 1.6 ~ 1.6)

上記条件の試験中に観察した液滴 (水相) の分散状態を Fig. 7-12 に示した。同図の(a)は, 下向きパルスが作用したとき, 水相が目皿板下面で見掛上, 粘稠性を呈し, その先端で大きな液滴 (水相, large globules) が発生している状況を示している。液滴は, 目皿板孔径に全く関係なく発生し, 液滴径は著しく不均一である。(b)は, 上向きパルスが作用したとき, 目皿板上で小液滴 ($1 \sim 2 \phi$ および 0.1ϕ 以下) が僅かに発生する状況を示している。この小液滴のためにパルス作動を開始し, 30 分経過後, 油相は白濁し始め, 40 分経過後, 油は乳白色となった。この乳白色はかなり安定で, 2 時間放置しても透明にならない。また, 抽出試験を 3 時間継続後も SUS 目皿板表面は, ほゞ完全に水でぬれていることが分った。

本試験結果により, 抽出操作において SUS 目皿板表面が水でぬれると, 液滴 (水相) の発生, 液滴の分散状態は著しく悪くなり, SUS 目皿板表面が油相でぬれている場合と較べ, 抽出効率が低下することが考えられる。

(2) 抽出操作(水相分散, SUS目皿板:油相でぬれている場合)

(目皿板の履歴): 完全に水相でぬれている SUS 目皿板を, 30% TBP の新溶媒(水を含まない)に 4 日間浸漬し, この間パルスを 6 時間作動した。浸漬後, SUS 目皿板はほぼ完全に油相でぬれていることを確認した。Leroy⁵⁹⁾によると, 新溶媒は 8 g/ℓ の水相を溶解する能力がある。

(抽出操作条件): A'1.8 cm/cycle, f 40 cycle/min

水相供給液: 8 ℓ/h, 油相供給液: 13 ℓ/h, O/A = 1.6

60 分間試験)

試験中に観察した代表的液滴の分散状況を Fig. 7-13 に示した。同図の(a)は, SUS目皿板の下面がほぼ完全に油相でぬれていることを示し, 目皿板からの液滴はかなり整然と噴出している状況を示している。目皿板上面は, 局部的に僅かに水でぬれているが, 下面はほぼ完全に油相でぬれているので, 液滴の噴出状況はテフロン目皿板に近い。(b)は, 目皿板上面が局部的に僅かに水でぬれているが, 目皿板上の液滴の大半はテフロン目皿板上におけると同様に合一することなしに転がっており, これが上部に吹上げられる状況を示している。

本試験結果により, SUS 目皿板表面に付着する水の油への置換に, 水を含まぬ新溶媒(30%-TBP-n-Dodecane)を使用すれば, 目皿板表面はほぼ完全に油相でぬれ, テフロン目皿板に近い液滴分散状態が得られることが明らかとなった。プロセスの循環溶媒は水を含むので新溶媒の代替として使うことはできない。

(3) 逆抽出操作(油相分散, SUS目皿板:油から水へぬれ替えた場合)

本試験は, プラント運転中にパルサー作動が突然停止して, パルスカラム内油-水相が分離し, カラム上部の目皿板が長期にわたって油相に浸漬した結果, 目皿板表面が油相にぬれている状態に相当する。

(目皿板の履歴): 油でほぼ完全にぬれている SUS 目皿板を, 0.2N - HNO₃ 水に 25 日間浸漬し, この間に 4 時間パルスを作動した。浸漬後の目皿板上面および下面は, 未だ局部的に油でぬれている。Leroy⁵⁹⁾によると, 30%-TBP-n-Dodecane の水相への溶解度は 0.3 g/ℓ であって, 水相の油相への溶解度と較べかなり小さい。

(逆抽出操作条件): A'1.8 cm/cycle/min, f 40 cycle/min

水相供給液: H⁺, 0.2 mol/ℓ, 13 ℓ/h, 油相供給液: 12 ℓ/h

試験中に観察した液滴の分散状況を Fig. 7-14 に示した。同図の(a), (b)は, 目皿板表面が局部的に僅かに油でぬれており, 液滴発生の際に, 細かい粒子が余滴としてやゝ発生し易い状況を示している。液滴の発生は, 見掛上, 良好であるが, 滴径分布がやゝ大きい。

本試験結果により, SUS 目皿板に付着する油を水と置換するに当って, SUS 目皿板を水相に長時間浸漬する方法は, 水相への溶媒の溶解度(0.3 g/ℓ)が小さいので, 自から限界があ

るものと考えられる。

上の三つの試験(1), (2), (3)において, (1)の SUS 目皿板ぬれ状態による抽出操作では, 液滴の分散状態から判断して抽出効率は明らかに悪い。また, エマルジョン形成により出口油相へカラム内水相が混入し, FP の DF が明らかに低下する。したがって, (1)は抽出操作性不良の条件と考えられる。(2), (3)の目皿板ぬれ状態における抽出または逆抽出は, 正常に近い抽出成績を与えると思われる。そこで, (2), (3)の目皿板ぬれ状態につきウラン液を用いた抽出および逆抽出試験を実施し, 理想的なぬれ状態の目皿板による試験結果との比較を行った。

その結果, (2)の目皿板によるウラン抽出試験結果は, テフロン目皿板と殆んど同じ抽出効率を与えることが分った。また, (3)の目皿板によるウラン逆抽出試験結果は, 目皿板が完全に水でぬれている検証試験結果と較べ, 逆抽出効率が約 25 %低下することが分った。

以上の試験結果を要約すると, 抽出操作において, 水でぬれた目皿板は, 新溶媒に 3~4 日間浸漬することにより, ほゞ完全に油でぬれ替えることができ, 油でぬれた SUS 目皿板は, テフロン目皿板と殆んど同じ抽出効率を与えることが明らかとなった。したがって, 油でぬれ替えた SUS 目皿板による抽出操作に対し, PULCO コードは十分に精度よく適用できるものと考えられる。また, 逆抽出操作において, 油でぬれた目皿板は, 水相に長時間浸漬しても完全に水でぬれ替えることは難しく, 逆抽出効率は若干低下することが明らかとなった。したがって, 一度油でぬれ替えた目皿板による逆抽出操作に対し, PULCO コード計算値と実験値とは, 若干の差を生ずるものと考えられる。

なお, PULCO コードが適用される濃度範囲は, 次の通りである。

○水相 (HNO₃ 水溶液)

ウラン : 200 g/l ~ < 10 mg/l*

プルトニウム : 12 g/l ~ 0.1 mg/l*

○油相 (30 % TBP-n-Dodecane)

ウラン : 98 g/l ~ < 10 mg/l*

プルトニウム : 5.8 g/l ~ 0.1 mg/l*

ただし, *印は分析限界であり, ウランについては, 実際には, 0.6 mg/l と思われる。

プルトニウム高濃度領域における適用性が明らかでないが, ウランが 30 % TBP 溶媒プロセスの最高濃度まで適用性あることから判断すると, プルトニウムに対しても同溶媒に対し許容される最大濃度まで適用性あると考えられる。

また, Ext. I (抽出), Ext. II (逆抽出), Ext. IV (分配) において, ウラン, プルトニウム濃度の低い供給液につき, ウラン, プルトニウム濃度 (U/Pu) : 260 mg/l / 30 mg/l (Ext. I), 80 mg/l / 0.4 mg/l (Ext. II), 3.5 g/l / 0.8 mg/l (Ext. IV) の条件で抽出試験を行った結果, いずれの条件においても, カラム内濃度プロファイルは, ウラン, プルトニ

ウムが, $U : 10 \text{ mg}/\ell$, $Pu : 0.1 \text{ mg}/\ell$ の低い濃度に至るまでテーリングを起こさないことが確認された。したがって, プルトニウム の低濃度領域は, $0.1 \text{ mg}/\ell$ の濃度まで適用性あると考えられる。

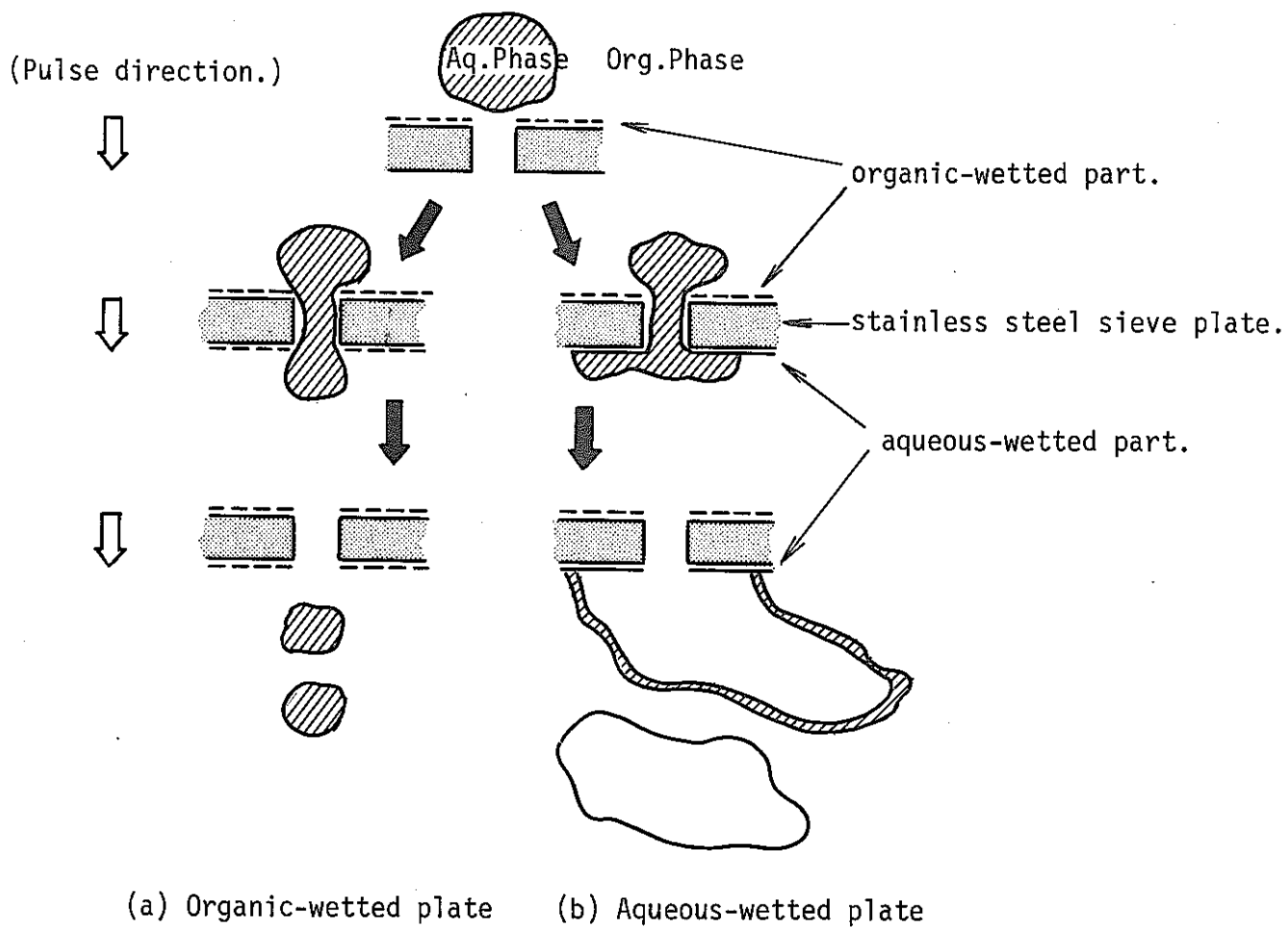


Fig. 7-11 Mechanism of drop formation in pulsed column.

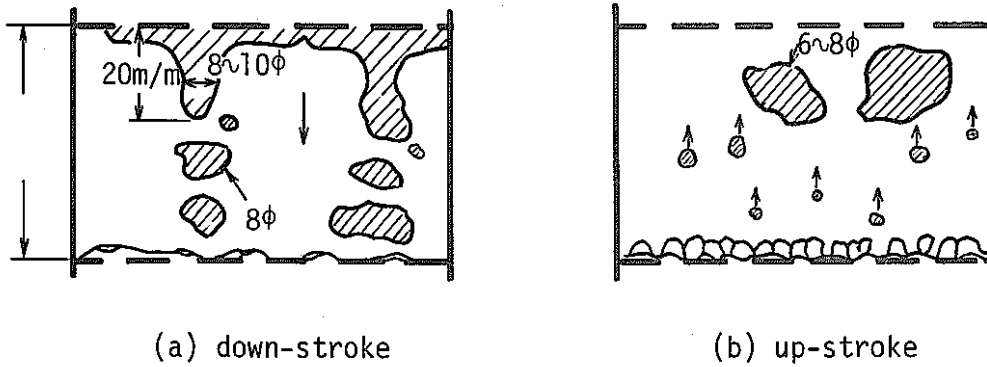


Fig. 7-12 Dispersion behavior in extracting operation by aqueous-wetted plate.

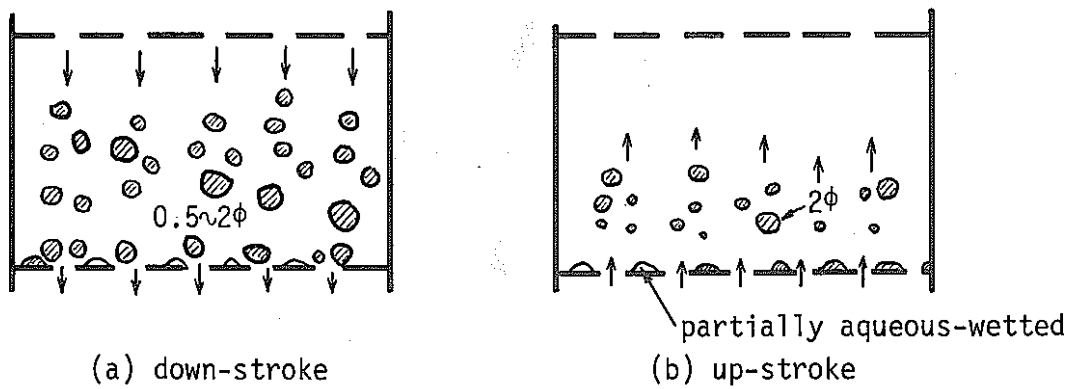


Fig. 7-13 Dispersion behavior in extracting operation by organic-wetted plate.

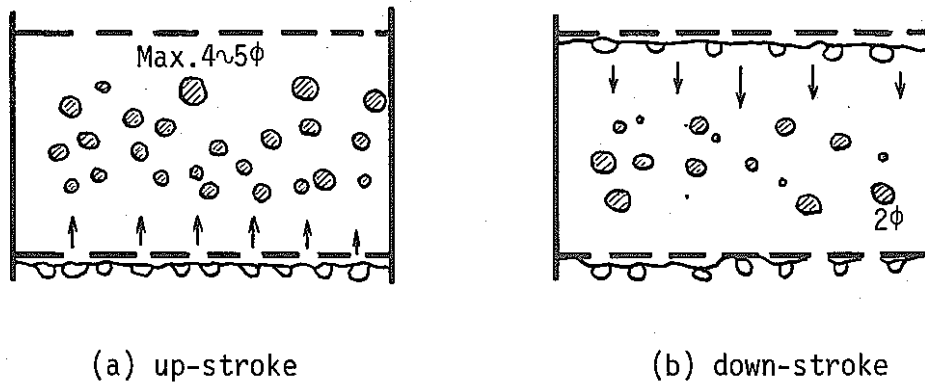


Fig. 7-14 Dispersion behavior in back-extracting operation by aqueous-wetted plate.

8. パルスカラムとミキサ・セトラの対応性評価

パルスカラム抽出器を設計するに際し、通常の抽質成分を対象とするパルスカラム抽出器においては、任意規模の試験の実施が可能であり、設計に必要なデータの取得も容易である。また、実規模に近い試験による設計値の確認も可能であって、スケールアップ上の問題は殆んどない。しかしながら、プルトニウム等の核燃料物質を取扱う Purex プロセスのパルスカラム抽出器においては、実用プラント規模に近い試験は、設備上の制約があって困難である。

このような場合、比較的容易に試験できるミキサ・セトラ抽出器ならびに小規模パルスカラム抽出器の試験結果を基に、十分精度高くパルスカラム抽出器を設計しなければならない。第7章で述べた小規模パルスカラム試験結果の PULCO コードによる検証結果は、計算値と実験データが極めて良く一致し、PULCOコードの妥当性が確認された。したがって、PULCO コードによる設計計算は可能と考えられるが、スケールアップに当っては、PULCO コードによる計算のみでなく、実績の多いミキサ・セトラとパルスカラムとの対応性を十分に評価しておく必要がある。

しかしながら、パルスカラム抽出器とミキサ・セトラ抽出器においては、抽出器内の流体の流動状態および抽質成分の抽出挙動が全く相異し、対応性の究明は容易でない。ミキサ・セトラ抽出器の場合、抽出器内各段の油水相に含まれる各成分濃度は、各段において平衡に達している。また、各段においては完全混合状態が維持されている。これに対しパルスカラム抽出器の場合は、抽出塔各段の油水相の各成分は平衡に達しておらず、各段の液は平衡到達前に、隣接する段に流入している。すなわち、各段における各成分の抽出速度が、両抽出器において大きく相異している。この状況を概念図として、Fig. 8-1 に示した。

このように抽出器内の流体の混合状態および抽質成分速度が全く異なるパルスカラム抽出器とミキサ・セトラ抽出器に対し、両抽出器の対応関係を評価する方法は、基本的にはミキサ・セトラの任意の段における抽出量と等価の抽出量を与えるパルスカラム長さ、換言すれば、ミキサ・セトラ1段の抽出率と同じ抽出率を与えるパルスカラム長さを評価する方法であると考えられる。この方法を概念図として Fig. 8-2 に示した。

Fig. 8-2 において、次式が成立する。

$$x_j(z_{i+n})_{\text{Pulse C.}} - x_j(z_i)_{\text{Pulse C.}} = x_{(i+1)}_{\text{Mixer S.}} - x_{(i)}_{\text{Mixer S.}} \quad (8-1)$$

パルスカラム抽出器とミキサ・セトラ抽出器の対応性 (E_{MP}) は、同一抽出率を与えるパルスカラムの塔高を $[Z]$ 、目皿板段数を $[n]$ 、ミキサ・セトラ段数を $[N]$ とすれば、次式で表わされることとなる。

$$E_{MP(1)} = \frac{[Z]_{\text{Pulse C.}}}{[N]_{\text{Mixer S.}}} = \frac{(z_{i+n}) - (z_i)}{(i+1) - (i)} \quad (8-2)$$

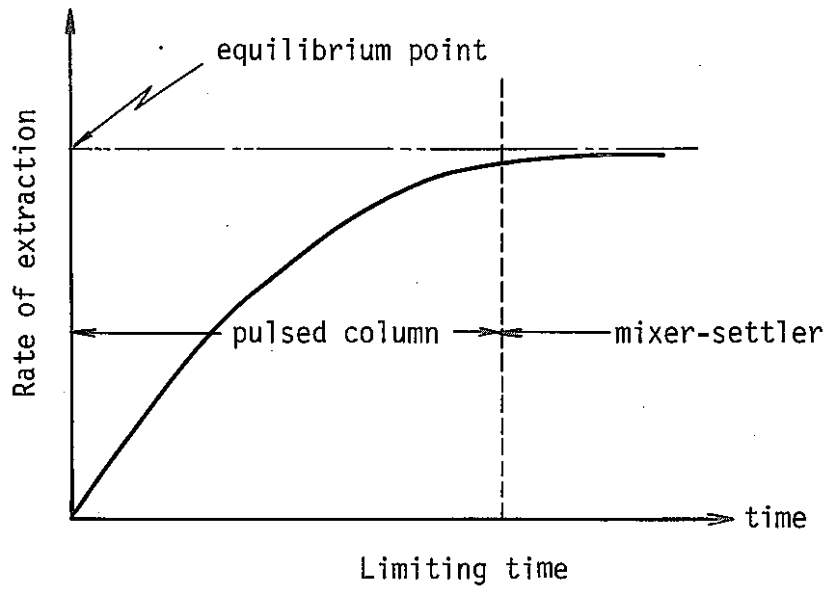


Fig. 8-1 Comparison of mixer-settler and pulsed column.

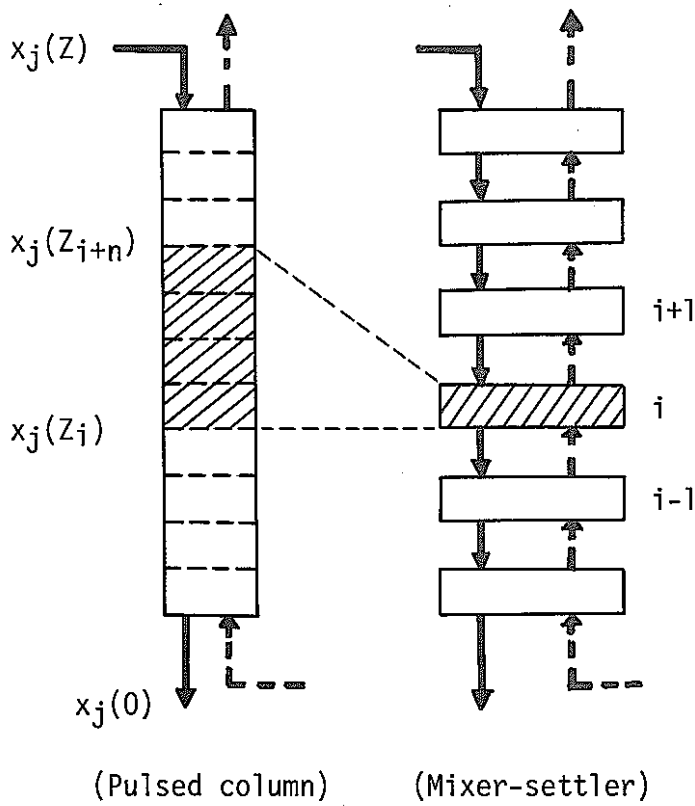


Fig. 8-2 Pulsed column stages equivalent to mixer-settler.

$$E_{MP(2)} = \frac{[n]_{\text{Pulse C.}}}{[N]_{\text{Mixer S.}}} = \frac{\frac{1}{(\Delta Z)} \{(z_{i+n}) - (z_i)\}}{(i+1) - (i)} \quad (8-3)$$

ただし, (ΔZ) : 目皿板段間隔

したがって, (8-1)式から $\{(z_{i+n}) - (z_i)\}$ を求め, これを (8-2)式または (8-3)式に代入することにより; 対応性 (E_{MP}) が明らかとなる。具体的には, 次の2つの方法により対応性が評価できる。

(パルスカラムとミキサ・セトラの対応性評価法)

(1) 直接的対応性評価法

(2) 間接的対応性評価法 (PULCO データに基づく推定法)

(1)は, パルスカラム試験の結果として得たパルスカラム濃度プロファイルとミキサ・セトラ濃度プロファイルを比較し, $E_{MP(1)}$ または $E_{MP(2)}$ を直接的に求める方法である。この方法によって得られた対応性は, 広い範囲の抽出条件につき適用されるとは限らないが, 試験結果を得た抽出条件に近い条件に対しては, 精度よく適用できるものと考えられる。

なお, ミキサ・セトラの濃度プロファイルおよび段数は, 供給液組成, 流量比, 入口, 出口濃度が指定されると, MIXSET コードにより精度よく求めることができる。また, 特定の抽出条件, 例えば, 分配係数が抽出器内の到る所で一定である場合には, 手計算により, ミキサ・セトラ段数を求めることもできる。

(2)の方法は, パルスカラムの総括物質移動係数, 油水相の界面積, および抽出条件から算出される $[HTU]_{ox}$ (j 成分, 水相基準の Height of transfer unit) および $[NTU]_{ox}$ (j 成分, 水相基準の Number of transfer unit) からパルスカラム塔高 (Z) を算出し, この塔高 (Z) と同一抽出率を与えるミキサ・セトラ段数 (MIXSET コードにより計算できる) から, $E_{MP(1)}$ または $E_{MP(2)}$ を推定する方法である。

本報においては, 以上の2つの方法によりパルスカラムとミキサ・セトラの対応性を評価した。なお, (2)の方法につき詳述すると以下の通りである。

既往文献¹¹⁰⁾によれば, パルスカラム抽出性能 ($[HTU]$, $[NTU]$, Z) は, 次式で定義される。

$$Z_j = [HTU]_{ox,j} \cdot [NTU]_{ox,j} \quad (8-4)$$

$$[HTU]_{ox,j} = \frac{u_x}{K_{ox,j} \cdot a} \quad (8-5)$$

$$[NTU]_{ox,j} = \frac{Z_j}{[HTU]_{ox,j}} = \frac{K_{ox,j} \cdot a \cdot Z_j}{u_x} \quad (8-6)$$

$$[NTU]_{ox,j,p} = \int_{\text{Bottom}}^{\text{top}} \frac{dx}{x_j - x_j^*} \quad (8-7)$$

ただし, $K_{ox,j}$: j 成分の水相基準総括物質移動係数

u_x : 水相の線速度

a : 油水相の界面積

x_j : 水相における j 成分濃度

x_j^* : 油相における j 成分濃度と平衡な水相の j 成分濃度

$[\text{NTU}]_{ox,i,p}$: カラム内の流体の流れが押し出し流れ (plug flow) に基づく, j 成分, 水相基準の $[\text{NTU}]$.

また, パルスカラム内の定常状態における拡散方程式は, (2-26), (2-27) 式から次式で与えられる。

ただし, 酸化還元系化学反応は, 伴わないものとした。

$$E_x \cdot \frac{d^2 x_j(z)}{dz^2} + u_x \cdot \frac{dx_j(z)}{dz} - K_{od,j} \cdot a \cdot \{x_j(z) - x_j^*(z)\} = 0 \quad (8-8)$$

$$E_y \cdot \frac{d^2 y_j(z)}{dz^2} - u_y \cdot \frac{dy_j(z)}{dz} + K_{od,j} \cdot a \cdot \{x_j(z) - x_j^*(z)\} = 0 \quad (8-9)$$

パルスカラム抽出効率は, 従来, カラム内流体の流れが押し出し流れとする HTU-NTU 概念で表われ, j 成分の液々平衡曲線とカラム入口, 出口の j 成分濃度から算出される $[\text{NTU}]_{ox,p}$, 小型実験で得られたカラム内 j 成分濃度プロファイルを基に算出される $[\text{HTU}]_{ox}$, および (8-4) 式を使って塔高 (Z) が求められた。しかしながら, パルスカラムにおいては, 上向きパルスと下向きパルスの相互作用, ならびにパルスにより発生した強制対流等により, 塔内の液の流れに逆混合 (backmixing) が生じ, これが抽出性能に影響を及ぼしている。したがって, 抽出効率の算出に当って, plug flow に基づく $[\text{NTU}]_{ox,p}$ でなく, 軸方向の逆混合が考慮されている $[\text{NTU}]_{ox}$ を用いる必要がある。

パルスカラム内の液流れの逆混合が $[\text{NTU}]_{ox}$ に及ぼす影響につき, Miyauchi & Vermeulen³³⁾ は, 次の前提条件を基に (8-8), (8-9) 式を解き,

(1) 操作条件が一定であって, 液流速, 分散相ホールドアップ, 乱流拡散係数等は定数とする。

(2) カラム内の分配係数は定数とする。

$E_x = E_y = 0$ の場合および $K_{od} = 0$ の場合の両極端において得られる解から, $[\text{NTU}]_{ox}$ が次式の形で与えられるものとして定義した。

$$\frac{1}{[\text{NTU}]_{ox,p}} = \frac{1}{[\text{NTU}]_{ox}} + \frac{1}{[\text{NTU}]_{ox,D}} \quad (8-10)$$

(8-10) 式の $[\text{NTU}]_{ox,D}$ は, (8-8), (8-9) 式において $E_x = E_y = 0$ として得られる $[\text{NTU}]_{ox,p}$ の式に, 補正係数 (f_x, f_y) を付加し, 次式の形で定義している。

$$[\text{NTU}]_{\text{ox},D} = \frac{\ell n \lambda}{1-\lambda} + \frac{\lambda}{f_y \cdot \text{Pe}_y^*} + \frac{1}{f_x \cdot \text{Pe}_x^*} \quad (8-11)$$

ただし, λ : $m \cdot O/A$

また, Sleicher⁶⁾ は, カラム内逆混合の $[\text{NTU}]_{\text{ox}}$ への影響を表わす式として, 次式を提出した。

$$\frac{[\text{NTU}]_{\text{ox},D}}{[\text{NTU}]_{\text{ox}}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{NTU}]_{\text{ox},\theta}}{\text{Pe}_x^* \cdot \text{Pe}_y^*}} \quad (8-12)$$

$$\begin{aligned} \theta = & a \text{Pe}_x^* + b \text{Pe}_y^* + c (\text{Pe}_x^* \cdot \text{Pe}_y^*)^{0.5} - d (\text{Pe}_x^* \cdot \text{Pe}_y^*)^{0.5} \\ & + e (\text{Pe}_x^* - \text{Pe}_y^*) \exp(-f([\text{NTU}]_{\text{ox}})) \end{aligned}$$

ただし, a, b, c, d : 定数

f : λ の関数として表わされる定数

(8-10), (8-12) 式からカラム内逆混合の影響を含む $[\text{NTU}]_{\text{ox}}$ が計算できるのであるが, その算出は簡単でない。いずれの場合も, try and error 法によって計算しなければならない難点がある。

本報においては, カラム内軸方向逆混合が $[\text{NTU}]_{\text{ox}}$ に及ぼす影響につき, パルスカラム基本モデル式を基に解析し, $[\text{NTU}]_{\text{ox}}$, $[\text{NTU}]_{\text{ox},D}$, $[\text{NTU}]_{\text{ox},P}$ の相互関連性を表わす新規の関係式を誘導した。また, パルスカラム塔高 (Z) および $E_{\text{MP}(1)}$, $E_{\text{MP}(2)}$ が, 既往文献よりもより簡単に得られる式を誘導した。

(抽出過程)

パルスカラム抽出過程において軸方向の混合の影響を含む $[\text{NTU}]_{\text{ox}}$ は, 次のようにして求めることができる。

(8-8) 式の両辺に, $\left(\frac{Z}{u_x}\right) \cdot \left(\frac{1}{\{x_j(z) - x_j^*(z)\}}\right)$ を乗じ, $z/Z = \zeta$ とおくと, 次式が得られる。

$$\frac{1}{\text{Pe}_x^*} \cdot \frac{1}{\{x_j(\zeta) - x_j^*(\zeta)\}} \cdot \frac{d^2 x_j(\zeta)}{d\zeta^2} + \frac{1}{\{x_j(\zeta) - x_j^*(\zeta)\}} \cdot \frac{dx_j(\zeta)}{d\zeta} = \frac{K_{\text{od},j} \cdot a \cdot Z}{u_x} \quad (8-13)$$

抽出過程においては, 水相が分散相であるから, $K_{\text{od},j} \equiv K_{\text{ox},j}$ となる。(8-13) 式に(8-6) 式を代入し, 両辺をカラムの Bottom から Top まで積分すると次式が得られる。

$$\int_0^1 \frac{1}{\text{Pe}_x^*} \cdot \frac{d^2 x_j(\zeta)}{\{x_j(\zeta) - x_j^*(\zeta)\}} \cdot d\zeta + \int_0^1 \frac{dx_j(\zeta)}{\{x_j(\zeta) - x_j^*(\zeta)\}} \cdot d\zeta = [\text{NTU}]_{\text{ox},j} \quad (8-14)$$

(8-14) の第1項は, Miyauchi & Vermeulen³³⁾ の $[\text{NTU}]_{\text{ox},D}$ に相当すると考えられ, (8-14) 式は次式のように表わすことができる。

$$[\text{NTU}]_{\text{ox},j,D} + [\text{NTU}]_{\text{ox},j,P} = [\text{NTU}]_{\text{ox},j} \quad (8-15)$$

(8-14) 式において, 左辺第1項と第2項の比は, 次式のように表わすことができる。

$$\frac{[NTU]_{ox,j,P}}{[NTU]_{ox,j,D}} = \frac{\int_0^1 \frac{dx_j(\zeta)}{d\zeta} \cdot d\zeta}{\frac{1}{Pe_x^*} \int_0^1 \frac{d^2x_j(\zeta)}{d\zeta^2} \cdot d\zeta} \quad (8-16)$$

(8-16)式において $x_j(\zeta)$ が $\zeta (=z/Z)$ の関数として与えられるならば(8-16)式の比を求めることができる。抽出過程における(8-8)式の解は、第7章の Fig. 7-1~7-3に示される如く、semi log 紙上でほぼ直線に近い。そこで、解は次の形で与えられるものと仮定する。

$$x_j(\zeta) = \sum_{k=1}^4 A_k \cdot e^{\lambda_k \cdot \zeta} \doteq A_1 (e^{\lambda_1 \zeta} + e^{\lambda_2 \zeta}) \quad (8-17)$$

(8-8)式の境界条件は、(2-40)~(2-43)式により、次式で与えられる。

$$\zeta = 0, \quad \left\{ \frac{\partial x_j(\zeta)}{d\zeta} \right\}_{\zeta=0} = 0 \quad (8-18)$$

$$\zeta = 1, \quad E_x \left\{ \frac{\partial x_j(\zeta)}{\partial \zeta} \right\}_{\zeta=1-0} + u_x \{x_j(\zeta)_{\zeta=1-0} - x_{j,in}\} = 0 \quad (8-19)$$

$$\zeta = 1, \quad x_j(\zeta) = x_{j,T} \quad (8-20)$$

(8-17)式に上記の境界条件を代入し、次式が得られる。

$$\lambda_2 = -\lambda_1$$

$$\frac{\lambda_1 (e^{\lambda_1} - e^{-\lambda_1})}{Pe_x^* \cdot (e^{\lambda_1} + e^{-\lambda_1})} = \frac{x_{j,in} - x_{j,T}}{x_{j,T}} = x_{j,in} / x_{j,T} - 1 \quad (8-21)$$

したがって、(8-17)式は次式で与えられる。

$$x_j(\zeta) = A_1 (e^{\lambda_1 \zeta} + e^{-\lambda_1 \zeta}) \quad (8-22)$$

ただし、 λ_1 は(8-21)式を満足し、 A_1 は、 $x_j(0) = x_{j,B}$ より $A_1 = \frac{1}{2} x_{j,B}$ として与えられる。

(8-21)式において、右辺は1に近い。したがって、 $0 < \lambda_1 \ll 1$ と考えられる。(8-16)式に(8-17)、(8-21)式を代入し、 $\lambda_1 \ll 1$ を考慮すれば、次式を得ることができる。

$$\frac{[NTU]_{ox,j,P}}{[NTU]_{ox,j,D}} = Pe_x^* \frac{\int_0^1 \frac{dx_j(\zeta)}{d\zeta} \cdot d\zeta}{\int_0^1 \frac{d^2x(\zeta)}{d\zeta^2} \cdot d\zeta} \quad (8-23)$$

$$\begin{aligned}
 & \cong Pe_x^* \int_0^1 \frac{A_1 \lambda_1 (e^{\lambda_1 \zeta} - e^{-\lambda_1 \zeta})}{\left(1 - \frac{1}{\lambda_j}\right) \cdot A_1 (e^{\lambda_1 \zeta} + e^{-\lambda_1 \zeta}) + \frac{1}{\lambda_j} \cdot x_{jB}} \cdot d\zeta \\
 & \cong Pe_x^* \int_0^1 \frac{A_1 \lambda_1^2 (e^{\lambda_1 \zeta} + e^{-\lambda_1 \zeta})}{\left(1 - \frac{1}{\lambda_j}\right) A_1 (e^{\lambda_1 \zeta} + e^{-\lambda_1 \zeta}) + \frac{1}{\lambda_j} \cdot x_{jB}} \cdot d\zeta \\
 & \cong Pe_x^* \int_0^1 \frac{\frac{1}{2} x_{jB} \cdot \lambda_1 (1 + \lambda_1 \zeta - 1 + \lambda_1 \zeta)}{\left(1 - \frac{1}{\lambda_j}\right) \cdot \frac{1}{2} x_{jB} \cdot (1 + \lambda_1 \zeta + 1 - \lambda_1 \zeta) + \frac{1}{\lambda_j} \cdot x_{jB}} \cdot d\zeta \quad (8-23) \\
 & \cong Pe_x^* \int_0^1 \frac{\frac{1}{2} \cdot x_{jB} \cdot \lambda_1^2 (1 + \lambda_1 \zeta + 1 - \lambda_1 \zeta)}{\left(1 - \frac{1}{\lambda_j}\right) \cdot \frac{1}{2} x_{jB} \cdot (1 + \lambda_1 \zeta + 1 - \lambda_1 \zeta) + \frac{1}{\lambda_j} \cdot x_{jB}} \cdot d\zeta \\
 & = \frac{1}{2} \cdot Pe_x^*
 \end{aligned}$$

(8-23) 式の関係式を用いて, [NTU]_{ox,j} は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 [NTU]_{ox,j} &= [NTU]_{ox,j,P} + [NTU]_{ox,j,D} \\
 &= \left(1 + \frac{2}{Pe_x^*}\right) \cdot [NTU]_{ox,j,P} \quad (8-24)
 \end{aligned}$$

(8-24) 式は, Miyauchi & Vermeulen³³⁾ が引用している J. S. Moon (Lawrence Radiation Laboratory) の実験式に類似し, $Pe_x^* \rightarrow \infty$ ($E_x \rightarrow 0$) のとき, $[NTU]_{ox,j} = [NTU]_{ox,P}$ が成立する。この $[NTU]_{ox,j,P}$ は流体の流れが Piston flow に基づく [NTU] であり, 次のように求められる。

(8-14) 式から次式が得られる。

$$[NTU]_{ox,j,P} = \int_0^1 \frac{dx_j(\zeta)}{\{x_j(\zeta) - x_j^*(\zeta)\}} d\zeta = \int_{x_{j,B}}^{x_{j,T}} \frac{dx}{\{x_j(\zeta) - x_j^*(\zeta)\}} \quad (8-25)$$

Fig. 8-3 において, カラムの任意断面につき物質収支を採ると, 次式が得られる。

$$\begin{aligned}
 y_j(\zeta) - y_{j,in} &= m_j / \lambda_j \{x_j(\zeta) - x_{j,B}\} \\
 y_j(\zeta) &= m_j \cdot x_j^*(\zeta) \quad (8-26)
 \end{aligned}$$

ただし,

$$\lambda_j = m_j \cdot O/A$$

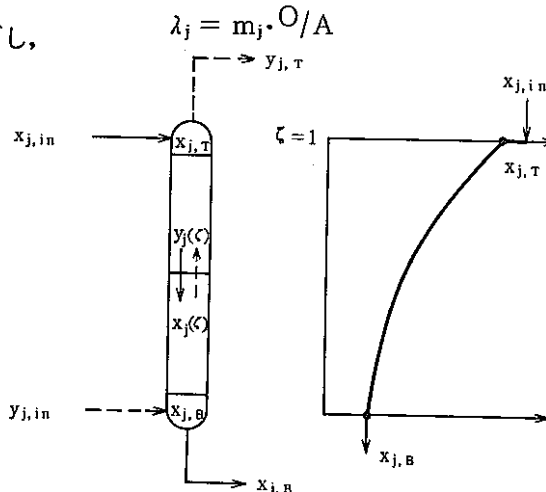


Fig. 8-3 Concentration profiles for extraction operation in pulsed column.

(8-26)式から次式が得られる。

$$\begin{aligned} x_j(\zeta) - x_j^*(\zeta) &= x_j(\zeta) - \frac{1}{m_j} \cdot y_j(\zeta) \\ &= \left(1 - \frac{1}{\lambda_j}\right) \cdot x_j(\zeta) + \frac{1}{\lambda_j} \cdot x_{j,B} \end{aligned} \quad (8-27)$$

ただし, $y_{j,in} = 0$ (抽出過程) とした。

この式を(8-25)式に代入し, 積分すれば次式が得られる。

$$\begin{aligned} [\text{NTU}]_{\text{ox},j,P} &= \int_{x_{j,B}}^{x_{j,T}} \frac{dx}{\{x_j(\zeta) - x_j^*(\zeta)\}} \\ &= \int_{x_{j,B}}^{x_{j,T}} \frac{dx}{\left\{\left(1 - \frac{1}{\lambda_j}\right)x_j(\zeta) + \frac{1}{\lambda_j} \cdot x_{j,B}\right\}} \\ &= \frac{\lambda_j}{\lambda_j - 1} \cdot \ell_n \left\{ \frac{\lambda_j - 1}{\lambda_j} \cdot \left(\frac{x_{j,T}}{x_{j,B}}\right) + \frac{1}{\lambda_j} \right\} \end{aligned} \quad (8-28)$$

(8-28)式において, $x_{j,T}/x_{j,B} \doteq x_{j,in}/x_{j,out}$ が成立する。したがって, 次式が得られる。

$$[\text{NTU}]_{\text{ox},j,P} = \frac{\lambda_j}{\lambda_j - 1} \cdot \ell_n \left\{ \frac{\lambda_j - 1}{\lambda_j} \cdot \left(\frac{x_{j,in}}{x_{j,out}}\right) + \frac{1}{\lambda_j} \right\} \quad (8-29)$$

(8-29)式により, $\lambda_j (= m_j \cdot O/A)$ および j 成分入口濃度が既知ならば, 出口濃度を指定することにより $[\text{NTU}]_{\text{ox},j,P}$ を容易に求めることができる。(8-29)式を(8-24)式に代入し, 得られた $[\text{NTU}]_{\text{ox},j}$ を(8-6)式に代入すれば, パルスカラム長さ $[Z_j]$ を得ることができる。

$$[\text{NTU}]_{\text{ox},j} = \left(1 + \frac{2}{\text{Pe}_x^*}\right) \cdot \left(\frac{\lambda_j}{\lambda_j - 1}\right) \cdot \ell_n \left\{ \left(\frac{\lambda_j - 1}{\lambda_j}\right) \cdot \left(\frac{x_{j,in}}{x_{j,out}}\right) + \frac{1}{\lambda_j} \right\} \quad (8-30)$$

$$[Z_j] = \left(\frac{u_x}{K_{\text{od},j,a}}\right) \cdot \left(1 + \frac{2}{\text{Pe}_x^*}\right) \cdot \left(\frac{\lambda_j}{\lambda_j - 1}\right) \cdot \ell_n \left\{ \left(\frac{\lambda_j - 1}{\lambda_j}\right) \cdot \left(\frac{x_{j,in}}{x_{j,out}}\right) + \frac{1}{\lambda_j} \right\} \quad (8-31)$$

(8-31)式において, パルスカラム抽出条件が与えられると, 分散相(水相)基準総括物質移動係数 ($K_{\text{od},j}$), 油水相界面積 (a), カラム塔長基準ペクレー数 (Pe_x^*), $\lambda_j (= m_j \cdot O/A)$ が一義的に決まる。したがって, このときは, パルスカラム出口濃度のみを指定すればカラム塔高を求めることができる。

なお, (8-31)式は, カラム内の乱流拡散係数 (E_x) が大なるとき, Pe_x^* は小となり, 所要のカラム塔長 (Z_j) がより長くなることを示し, 結果的には抽出効率が低下することを示している。

次に, 抽出過程において, パルスカラムと同じ抽出率 ($= 1 - x_{j,out}/x_{j,in}$) を与えるミキサ・セトラ段数は, 以下のように求めることができる。

今、ミキサ・セトラがN段からなるとすれば、i段目および1段目における物質収支は、次式で与えられる。

$$x_{j,i+1} - x_{j,i} = \lambda_j / m_j (y_{j,i} - y_{j,i+1}) \quad (8-32)$$

$$y_{j,i} / x_{j,i} = m_j$$

$$x_{j,2} - x_{j,1} = \lambda_j / m_j (m_j \cdot x_{j,1} - y_{j,in}) \quad (8-33)$$

(8-32), (8-33)式から、次式が得られる。

$$x_{j,i+1} - x_{j,out} = \frac{1 - \lambda_j^i}{1 - \lambda_j} \cdot (x_{j,2} - x_{j,out}) \quad (8-34)$$

$$x_{j,N+1} - x_{j,out} = \frac{\lambda_j \cdot (1 - \lambda_j^{N-1})}{1 - \lambda_j} \cdot (x_{j,out} - y_{j,in} / m_j) \quad (8-35)$$

(8-35)式において、 $y_{j,in} \equiv 0$ (抽出過程)とおき、Nにつき整理すると次式が得られる。

$$[N_j] = \frac{\ell_n \left[\left(\frac{x_{j,in}}{x_{j,out}} \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{\lambda_j} \right) + \frac{1}{\lambda_j} \right]}{\ell_n \lambda_j} \quad (8-36)$$

抽出条件が与られた場合、出口濃度を指定すれば、(8-36)式によりミキサ・セトラの所要段数を求めることができる。

したがって、抽出過程におけるパルスカラムとミキサ・セトラの対応性 (E_{MP}) は、(8-31)式および(8-36)式を用い、同一抽出率を与えるパルスカラム塔高 (Z_j) とミキサ・セトラ段数 (N_j) の比として次式で表わされることとなる。

$$E_{MP(1)} = \frac{[Z_j]_{\text{Pulse C.}}}{[N_j]_{\text{Mixer S.}}} = \frac{\left(\frac{u_x}{K_{od,j,a}} \right) \cdot \left(1 + \frac{2}{P\epsilon_x^*} \right) \cdot \left(\frac{\lambda_j}{\lambda_j - 1} \right) \cdot \ell_n \left\{ \left(\frac{\lambda_j - 1}{\lambda_j} \right) \cdot \left(\frac{x_{j,in}}{x_{j,out}} \right) + \frac{1}{\lambda_j} \right\}}{\ell_n \left[\left(\frac{x_{j,in}}{x_{j,out}} \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{\lambda_j} \right) + \frac{1}{\lambda_j} \right]} \quad (8-37)$$

$$= \left(\frac{u_x}{K_{od,j,a}} \right) \cdot \left(1 + \frac{2}{P\epsilon_x^*} \right) \cdot \frac{\lambda_j}{\lambda_j - 1} \cdot \ell_n \lambda_j$$

上式の $E_{MP(1)}$ は、ミキサ・セトラ抽出器1段に相当するパルスカラム長さを表わしている。ミキサ・セトラ1段に相当するパルスカラム段数(目皿板数)は、パルスカラム段間隔を Δz とし、(8-37)式と同様に次式で表わすことができる。

$$E_{MP(2)} = \frac{[n_j]_{\text{Pulse C.}}}{[N_j]_{\text{Mixer S.}}} = \left(\frac{1}{\Delta z} \right) \cdot \left(\frac{u_x}{K_{od,j,a}} \right) \cdot \left(1 + \frac{2}{P\epsilon_x^*} \right) \cdot \frac{\lambda_j}{\lambda_j - 1} \cdot \ell_n \lambda_j \quad (8-38)$$

パルスカラムにおいて、パルスカラム抽出条件が与えられれば、(8-37), (8-38)式より、パルスカラム抽出器とミキサ・セトラ抽出器の対応関係を求めることができる。

(逆抽出過程)

パルスカラムの逆抽出過程における〔NTU〕_{oy,j}は、抽出過程における〔NTU〕_{ox,j}と同様に
して次のように求めることができる。

(8-9)式において、物質移動の方向が油相(分散相)から水相(連続相)の方向にあるとし、
総括物質移動係数を油相基準で表現すると、次式が得られる。

$$E_y \cdot \frac{d^2 y_j(z)}{dz^2} - u_y \cdot \frac{dy_j(z)}{dz} - K_{oy,j} \cdot a \{y_j(z) - y_j^*(z)\} = 0 \quad (8-39)$$

(8-39)式の両辺に $\left(\frac{Z}{u_y}\right) \cdot \frac{1}{\{y_j(z) - y_j^*(z)\}}$ を乗じ、 $z/Z = \zeta$ とおき、両辺をカラムの
BottomからTopまで積分すると、次式が得られる。

$$\int_0^1 \frac{1}{Pe_y^*} \cdot \frac{d^2 y_j(\zeta)}{d\zeta^2} \cdot d\zeta - \int_0^1 \frac{dy_j(\zeta)}{\{y_j(\zeta) - y_j^*(\zeta)\}} d\zeta = [NTU]_{oy,j} \quad (8-40)$$

$$\text{ただし, } [NTU]_{oy,j} = \frac{K_{oy,j} \cdot a \cdot Z}{u_y}$$

(8-40)式は、また(8-15)式と同様に次式で表わされる。

$$[NTU]_{oy,j,D} + [NTU]_{oy,j,P} = [NTU]_{oy,j} \quad (8-41)$$

(8-40)式の左辺第1項と第2項の比は、次式で与えられる。

$$\frac{[NTU]_{oy,j,P}}{[NTU]_{oy,j,D}} = - \frac{\int_0^1 \frac{dy_j(\zeta)}{d\zeta} \cdot \frac{d\zeta}{\{y_j(\zeta) - y_j^*(\zeta)\}}}{\int_0^1 \frac{1}{Pe_y^*} \cdot \frac{d^2 y_j(\zeta)}{d\zeta^2} \cdot d\zeta} \quad (8-42)$$

(8-42)式の $y_j(\zeta)$ は、第7章 Fig. 7-8に示した逆抽出過程における濃度プロファイルを参
考にし、次式で近似できるものと仮定する。

$$y_j(\zeta) = \sum_{k=1}^4 B_k \cdot \zeta^k \cdot e^{\lambda^* \zeta} \doteq B_1 (B_2 \zeta + e^{-\lambda^* \zeta}) \quad (8-43)$$

ただし、 B_1, B_2, λ^* : 定数

(8-39)式の境界条件は、(2-40)~(2-43)式より次式で与えられる。

$$\zeta = 0, \quad E_y \cdot \left\{ \frac{\partial y_j(\zeta)}{\partial \zeta} \right\}_{\zeta=+0} - u_y \cdot \{y_j(\zeta)_{\zeta=+0} - y_{j,in}\} = 0 \quad (8-44)$$

$$\zeta = 1, \quad \left\{ \frac{\partial y_j(\zeta)}{\partial \zeta} \right\}_{\zeta=1-0} = 0 \quad (8-45)$$

$$\zeta = 1, \quad y_j(\zeta) = y_{j,T} \quad (8-46)$$

(8-43)式に上記の境界条件を代入すると、次式が得られる。

$$B_2 = \lambda^* e^{-\lambda^*} \tag{8-47}$$

$$B_1 e^{-\lambda^*} (\lambda^* + 1) = y_{j,\tau} \tag{8-48}$$

$$\frac{\lambda^* e^{\lambda^*}}{Pe_y^*} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda^*}}{\lambda^* + 1} = \frac{y_{j,in} - y_{j,B}}{y_{j,\tau}} \tag{8-49}$$

したがって、(8-43)式は、次式のように表わすことができる。

$$y_j(\zeta) = B_1 (\lambda^* e^{-\lambda^*} \cdot \zeta + e^{-\lambda^* \zeta}) \tag{8-50}$$

(8-49)式において、 $(y_{j,in} - y_{j,B}) \rightarrow 0$ を与えるには、 $\lambda^* \ll 1$ であることを要する。また、 λ^* は(8-49)式を満足し、 B_1 は(8-49)式から得られる λ^* を(8-48)式に代入して与えられるもので、近似的には、 $B_1 \doteq y_{j,\tau}$ として得られる。(8-50)式を(8-42)式に代入し、 $\lambda^* \ll 1$ を考慮すると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{[NTU]_{oy,j,P}}{[NTU]_{oy,j,D}} &= -Pe_y^* \cdot \frac{\int_0^1 \frac{dy_j(\zeta)}{d\zeta} \cdot d\zeta}{\int_0^1 \frac{d^2 y_j(\zeta)}{d\zeta^2} \cdot d\zeta} \\ &\doteq -Pe_y^* \cdot \frac{\int_0^1 \frac{B_1 \cdot \lambda^* (e^{-\lambda^*} - e^{-\lambda^* \zeta})}{(1-\lambda_j) \cdot B_1 (\lambda^* e^{-\lambda^*} \zeta + e^{-\lambda^* \zeta}) + \lambda_j \cdot y_{j,\tau}} \cdot d\zeta}{\int_0^1 \frac{B_1 \cdot \lambda^{*2} \cdot e^{-\lambda^* \zeta}}{(1-\lambda_j) \cdot B_1 (\lambda^* e^{-\lambda^*} \zeta + e^{-\lambda^* \zeta}) + \lambda_j \cdot y_{j,\tau}} \cdot d\zeta} \tag{8-51} \\ &\doteq -Pe_y^* \cdot \frac{\int_0^1 \frac{B_1 \cdot \lambda^* (1 - \lambda^* - 1 + \lambda^* \cdot \zeta)}{(1-\lambda_j) \cdot B_1 \{\lambda^* \cdot \zeta \cdot (1 - \lambda^*) + 1 - \lambda^* \cdot \zeta\} + \lambda_j \cdot B_1} \cdot d\zeta}{\int_0^1 \frac{B_1 \cdot \lambda^{*2} (1 - \lambda^* \cdot \zeta)}{(1-\lambda_j) \cdot B_1 \{\lambda^* \cdot \zeta \cdot (1 - \lambda^*) + 1 - \lambda^* \cdot \zeta\} + \lambda_j \cdot B_1} \cdot d\zeta} \\ &= -Pe_y^* \cdot \frac{\int_0^1 \frac{\lambda^{*2} (\zeta - 1)}{(1-\lambda_j)(1 - \lambda^{*2} \cdot \zeta) + \lambda_j} \cdot d\zeta}{\int_0^1 \frac{\lambda^{*2} (1 - \lambda^* \zeta)}{(1-\lambda_j)(1 - \lambda^{*2} \cdot \zeta) + \lambda_j} \cdot d\zeta} \\ &\doteq \frac{1}{2} \cdot Pe_y^* \end{aligned}$$

(8-51)式を(8-41)式に代入すると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} [NTU]_{oy,j} &= [NTU]_{oy,j,D} + [NTU]_{py,j,P} \\ &= \left(1 + \frac{2}{Pe_y^*}\right) \cdot [NTU]_{oy,j,P} \tag{8-52} \end{aligned}$$

$[NTU]_{oy,j,P}$ は、 $[NTU]_{ox,j,P}$ と同様に、次式で表わされる。

$$[NTU]_{oyj} = - \int_0^1 \frac{dy_j(\zeta)}{\{y_j(\zeta) - y_j^*(\zeta)\}} d\zeta = - \int_{y_{j,B}}^{y_{j,T}} \frac{dy}{\{y_j(\zeta) - y_j^*(\zeta)\}} \quad (8-53)$$

一方, Fig. 8-4 においてカラムの任意断面より下部につき物質収支を採ると次式が得られる。

$$\frac{\lambda_j}{m_j} \{y_{j,in} - y_j(\zeta)\} = x_{j,B} - x_j(\zeta) \quad (8-54)$$

$$\frac{\lambda_j}{m_j} \{y_{j,in} - y_{j,T}\} = x_{j,B} - x_{j,in} \quad (8-55)$$

$$y_j^*(\zeta) = m_j \cdot x_j(\zeta), \quad \lambda_j = m_j \cdot O/A \quad (8-56)$$

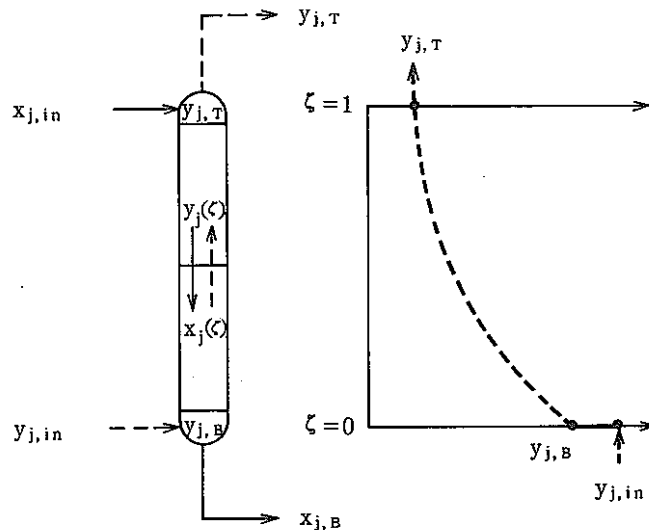


Fig. 8-4 Concentration profile for back-extraction operation in pulsed column.

(8-54) ~ (8-56) 式より, 次式が得られる。

$$y_j(\zeta) - y_j^*(\zeta) = (1 - \lambda_j)y_j(\zeta) + \lambda_j \cdot y_{j,T} - m_j x_{j,in} \quad (8-57)$$

(8-57) 式を (8-53) 式に代入すると, 次式が得られる。

$$\begin{aligned} [NTU]_{oyj,p} &= - \int_{y_{j,B}}^{y_{j,T}} \frac{dy}{\{y_j(\zeta) - y_j^*(\zeta)\}} \\ &= - \int_{y_{j,B}}^{y_{j,T}} \frac{dy}{(1 - \lambda_j)y_j(\zeta) + \lambda_j y_{j,T} - m_j x_{j,in}} \\ &= \frac{1}{1 - \lambda_j} \ln \left\{ (1 - \lambda_j) \left(\frac{y_{j,in}}{y_{j,out}} \right) + \lambda_j \right\} \end{aligned} \quad (8-58)$$

ただし, (8-58) 式を導くに当って, $x_{j,in} = 0$, $y_{j,B} \doteq y_{j,in}$, $y_{j,T} = y_{j,out}$ (逆抽出過程の初期条件) とした。(8-58) 式を (8-52) 式に代入し, 得られた $[NTU]_{oy,j}$ を (8-6)

式に代入すれば、パルスカラム長さ $[Z_j]$ が得られる。

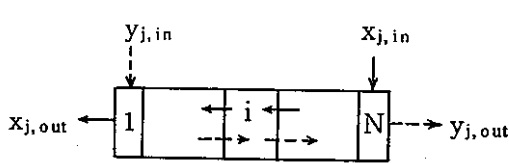
$$[NTU]_{oyj} = \left(1 + \frac{2}{Pe_y^*}\right) \cdot \left(\frac{1}{1-\lambda_j}\right) \cdot \ln\left\{(1-\lambda_j)\left(\frac{y_{j,in}}{y_{j,out}}\right) + \lambda_j\right\} \quad (8-59)$$

$$\begin{aligned} [Z_j] &= [NTU]_{oy,j} \cdot [HTU]_{oy,j} \\ &= \left(\frac{u_y}{K_{od,j} \cdot a}\right) \cdot \left(1 + \frac{2}{Pe_y^*}\right) \cdot \left(\frac{1}{1-\lambda_j}\right) \cdot \ln\left\{(1-\lambda_j)\left(\frac{y_{j,in}}{y_{j,out}}\right) + \lambda_j\right\} \end{aligned} \quad (8-60)$$

抽出過程の(8-31)式と同様に、パルスカラム出口濃度を指定すれば、(8-60)式を用いて、パルスカラム塔高 (Z_j) を求めることができる。

次に、逆抽出過程において、パルスカラムと同じ抽出率を与えるミキサ・セトラ段数 $[N_j]$ は、以下のように求めることができる。

今、ミキサ・セトラが N_j 段からなるとし、 i 段および1段目における物質収支を採ると、次式が得られる。



$$\frac{\lambda_j}{m_j}(y_{j,i-1} - y_{ji}) + (x_{j,i+1} - x_{j,i}) = 0 \quad (8-61)$$

$$y_{ji}/x_{j,i} = m_j \quad (8-62)$$

$$y_{ji} = \lambda_j(y_{j,in} - y_{j,N}) \quad (8-63)$$

(8-61)式から次式が得られる。

$$y_{jN} - y_{j,in} = \frac{1 - \lambda_j^N}{1 - \lambda_j}(y_{j,i} - y_{j,in}) \quad (8-64)$$

(8-64)式に(8-63)式を代入すると、次式が得られる。

$$\frac{y_{j,in}}{y_{j,out}} = \frac{1 - \lambda_j^{N+1}}{(1 - \lambda_j) \cdot \lambda_j^N} \quad (8-65)$$

(8-65)式より、パルスカラムと同じ抽出率を与えるミキサ・セトラ段数 (N_j) が求まる。

$$[N_j] = \frac{1}{\ln(1/\lambda_j)} \cdot \ln\left\{(1-\lambda_j)\left(\frac{y_{j,in}}{y_{j,out}}\right) + \lambda_j\right\} \quad (8-66)$$

したがって、逆抽出操作におけるパルスカラム抽出器とミキサ・セトラ抽出器の対応関係 $(E_{MP(1)})$ は、(8-60)式および(8-66)式を用いて、次式のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} E_{MP(1)} &= \frac{[Z_j]_{\text{Pulse c.}}}{[N_j]_{\text{Mixer s.}}} = \frac{\left(\frac{u_y}{K_{od,j} \cdot a}\right) \cdot \left(1 + \frac{2}{Pe_y^*}\right) \cdot \left(\frac{1}{1-\lambda_j}\right) \cdot \ln\left\{(1-\lambda_j)\left(\frac{y_{j,in}}{y_{j,out}}\right) + \lambda_j\right\}}{\frac{1}{\ln(1/\lambda_j)} \cdot \ln\left\{(1-\lambda_j)\left(\frac{y_{j,in}}{y_{j,out}}\right) + \lambda_j\right\}} \\ &= \left(\frac{u_y}{K_{od,j} \cdot a}\right) \cdot \left(1 + \frac{2}{Pe_y^*}\right) \cdot \left(\frac{1}{1-\lambda_j}\right) \cdot \ln(1/\lambda_j) \end{aligned} \quad (8-67)$$

上式の $E_{MP(1)}$ は、逆抽出操作において、ミキサ・セトラ抽出器1段に相当するパルスカラム長

さを表わす式である。ミキサ・セトラ 1 段に相当するパルスカラム段数(目皿板数)は、目皿板段間隔を Δz とし、次式で表わすことができる。

$$E_{MP(2)} = \frac{[N_j]_{\text{pulse c.}}}{[N_j]_{\text{Mixer s.}}} = \left(\frac{1}{\Delta z}\right) \cdot \left(\frac{u_y}{K_{od,j}, a}\right) \cdot \left(1 + \frac{2}{Pe_y^*}\right) \cdot \frac{\lambda_j}{1-\lambda_j} \cdot \ell_n \lambda_j \quad (8-68)$$

逆抽出操作の抽出条件が与えられれば、PULCO データを基にし、(8-67) 式および(8-68) 式より、パルスカラムとミキサ・セトラの対応関係を推定することができる。

なお、抽出過程の対応関係を求める(8-38)、(8-39) 式および逆抽出過程の対応関係を求める(8-67)、(8-68) 式の適用範囲は、これらの関係式を誘導するに当って使用した前提条件から明らかな如く、カラム内の液流速、分散相ホールドアップ、乱流拡散係数および分配係数が定数である範囲に限られる。パルスカラム内において、分配係数が軸方向に大きな分布を有する場合、例えば、高濃度ウラン、プルトニウム液の抽出操作等においては、パルスカラム所要高さの推定に当って上記の簡単な式は使用できない。

この場合には、PULCO コードによる計算が必要である。

8.1 抽出過程

第7章で述べたパルスカラム検証試験と同じ抽出条件のミキサ・セトラ濃度プロフィール¹⁾を基にし、パルスカラムとミキサ・セトラの対応性を直接的方法により評価した。

Ext. I (抽出)におけるパルスカラム試験結果を、ミキサ・セトラ抽出器の濃度プロフィール上に点綴し、Fig. 8-5, Fig. 8-6に示した。

ミキサ・セトラにおいては、抽出器各段において分配平衡が成立し、濃度プロフィールは各段の分配平衡値に基づき示されている。これに対して、パルスカラムにおいては、カラム内各段および塔頂は分配平衡に達していない。したがって、パルスカラム濃度プロフィールを、ミキサ・セトラ濃度プロフィールに対応させるには、パルスカラム入口濃度を分配平衡濃度に換算する必要がある。パルスカラム出口濃度は、ミキサ・セトラと同様に抽出器最終段の液がそのまま排出されるので、対応上、問題ない。Fig. 8-5に点綴したパルスカラム入口濃度は、分配平衡濃度に換算した値である。

Fig. 8-5より、ウラン成分につき、パルスカラムとミキサ・セトラの対応性を評価し、結果をTable 8-1に示した。ただし、Table 8-1において、 x_{34}^* , y_{34}^* はパルスカラム目皿板34段目の水相、油相における分配平衡濃度(仮想的濃度)であって、実際のパルスカラム内濃度ではない。また、ミキサ・セトラ1段に相当するパルスカラム目皿板段数を求めるに当たっては、水相ウラン濃度は、塔底部において分相タンクの影響が大きいと考えられるので、油相ウラン濃度を採用した。

Table 8-1より、ミキサ・セトラ1段に相当するパルスカラム塔高は、ウラン濃度によってかなり大きい影響を受けていることがわかる。カラム入口ウラン濃度、 $x_{in}=2$ [g/ℓ]において、 $E_{MP(1)}=0.75$ [m]であるのに対し、 $x_{in}=200$ [g/ℓ]において $E_{MP(1)}=0.50$ [m]である。すなわち、ウラン濃度が高い程、パルスカラム所要塔高は小さく、パルスカラム抽出効率が高い。

この理由は、次のように説明される。Ext. I (抽出)の抽出条件において、 $\lambda_j (=m_j \cdot O/A) \geq 2.3$, ($m_j \geq 1.2$, $O: 13.2$ ℓ/h, $A: 6.8$ ℓ/h)である。(8-37)式において、 $E_{MP(1)} \rightarrow f(\lambda_j) = \frac{\lambda_j}{\lambda_j - 1} \ln \lambda_j$ とおくと $f'(\lambda_j) > 0$, $\in \lambda_j > 2.3$ であり、更に $f'(2.3) > 0$ である。すなわち、 O/A : 一定であるから、 $f(\lambda_j)$ は、分配係数 (m_j) の大なる程大きい。しかるに、Ext. Iの条件である H^+ , 3Mにおいて、ウラン濃度が高い程、分配係数は小さい。したがって、 $E_{MP(1)}$ は小となり、ウラン濃度が高い程、ミキサ・セトラ1段に相当するパルスカラム塔高は小さくなる。したがって、抽出効率は高くなると考えられる。

プルトニウム成分につき、パルスカラムとミキサ・セトラの対応性を評価した結果をTable 8-2に示した。ウラン成分と同様に、ミキサ・セトラ1段に相当するパルスカラム塔高は、プルトニウム濃度が高い程小となり、抽出効率が高くなることが示される。

Ext. Iにおいては、Fig 7.1 ~ 7.3に示されるように、抽質成分のカラム内濃度勾配が大きく、

分配係数を支配する水相イオン強度がかなり大きい分布を有していると考えられる。このような場合には、カラム内において分配係数が大幅に変化しているため、対応関係の評価に対し、(8-37)、(8-38)式は適用し難い。しかし、供給液抽出成分の濃度が小となると、カラム内水相イオン強度の分布は小さいと考えられ、分配係数はカラム内においてほぼ一定とみなすことができる。この場合には、(8-38)式は適用可能である。そこで、供給液のウラン、プルトニウム濃度が低い Ext. I-(III) の条件におけるプルトニウム成分につき、(8-37)、(8-38)式を用いてパルスカラムとミキサ・セトラの対応関係を推定した。結果は、以下の通りである。

Ext. I (抽出) の抽出条件は、計算コード検証の下部分相タンクの個所に記載した値を用い、この値を基に対応関係の評価に必要なパラメータの数値を算出した。

(Ext. I-(III) 条件)

$$(Pe)_{\text{forced falling}} = 2.2 \times 10^5 \quad [-]$$

$$(Pe)_{\text{free falling}} = 1.2 \times 10^5 \quad [-]$$

$$(K_{Pu})_{\text{forced falling}} = 5.4 \times 10^{-3} \quad [\text{cm/sec}]$$

$$(K_{Pu})_{\text{free falling}} = 1.9 \times 10^{-3} \quad [\text{cm/sec}]$$

$$(K_{Pu})_{\text{forced + free}} = 7.3 \times 10^{-3} \quad [\text{cm/sec}]$$

$$[K_{Pu}]_{\text{pulsed column}} = 1.8 \times 10^{-3} \quad [\text{cm/sec}]$$

$$\lambda_j = (3.0) \left(\frac{12.6}{7.7} \right) = 4.9 \quad [-]$$

$$a = \frac{6}{0.0846} \times 0.0257 = 1.8 \quad [\text{cm}^2/\text{cm}^3]$$

$$\Delta z = 5 \quad [\text{cm}]$$

$$Pe^* \gg 1 \quad [-]$$

$$u_x = \frac{7.7 \times 10^3}{\frac{\pi}{4} (5)^2 \times 3600} = 0.11 \quad [\text{cm/sec}]$$

以上の数値を(8-38)式に代入すれば、ミキサ・セトラ1段に相当するパルスカラム段数($E_{MP(2)}$)が推定できる。

$$E_{MP(2)} = (1/5) \left(\frac{0.11}{1.8 \times 10^{-3} \times 1.8} \right) \cdot \frac{4.9}{4.9-1} \ell_n 4.9 \doteq 13.6$$

[Pulse C. stages / Mixer S. stage]

上記の値は、Ext. I-(III) のプルトニウム成分につき実測値に基づいて直接評価した $E_{MP(2)}=14$ (Table 8-2) と良く一致している。したがって、対応性評価式である(8-37)、(8-38)式は妥当であることが確認された。カラム内分配係数がほぼ一定の場合には、同式を用いて十分に精度よくパルスカラムとミキサ・セトラの対応性が推定できるものと考えられる。

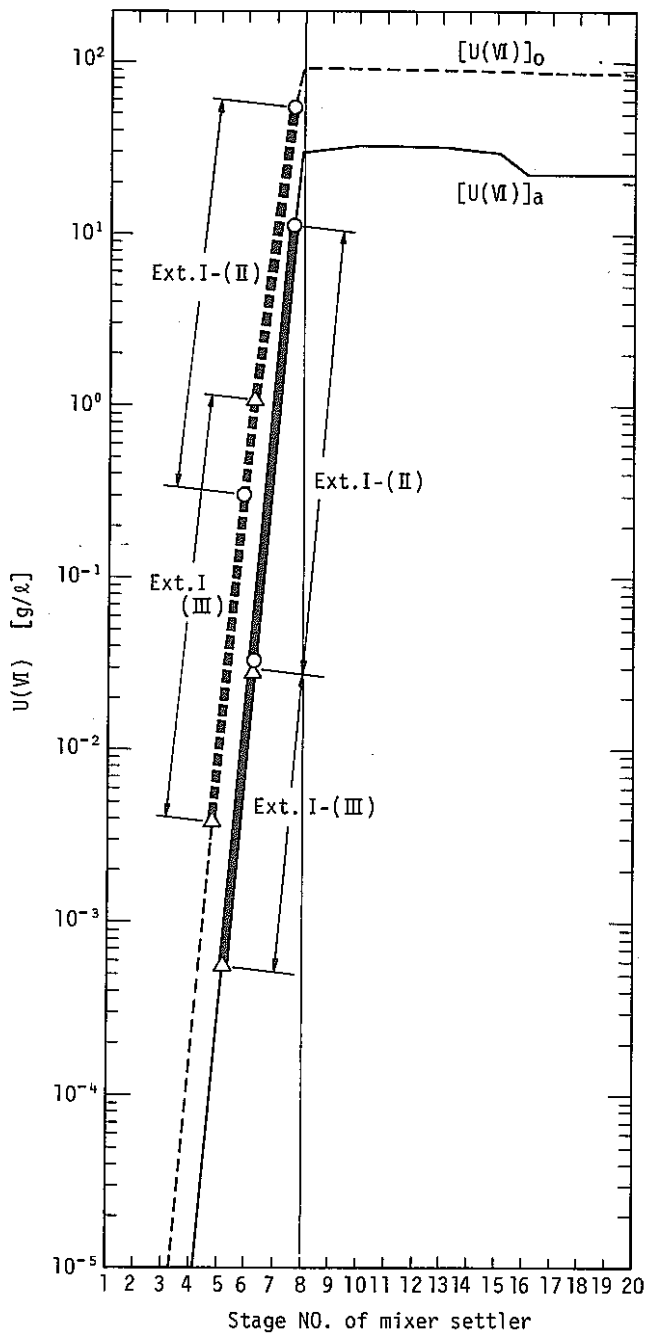


Fig. 8-5 Comparison of pulsed column and mixer settler in Ext. I ($U(VI)$).

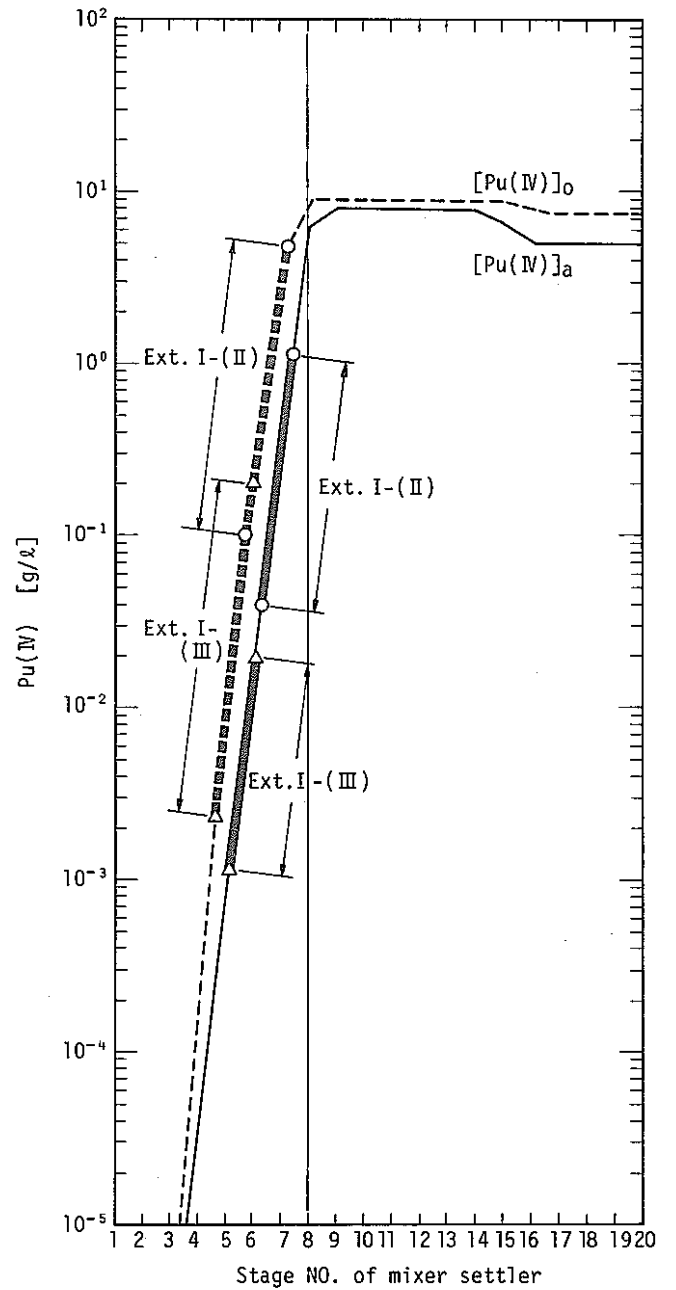


Fig. 8-6 Comparison of pulsed column and mixer settler in Ext. I (Pu).

Table. 8-1 Pulsed column stages equivalent to mixer-settler. (U(W))

Ext. No	U(W) concn. in column top (g/l)				U(W) concn. in column bottom (g/l)		$E_{MP(1)}$	$E_{MP(2)}$
	x_{in}	x_{34}^*	y_{34}^*	y_{out}	x_{out}	y_1	$\frac{\text{[Height] pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$	$\frac{\text{[n] pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$
Ext. I-(I)	200	30	90	103	0.03	0.25	$\frac{\text{[m]}}{0.50}$	$\frac{\text{[stages]}}{10}$
Ext. I-(II)	97	11	56	55	0.03	0.3	0.60 "	12 "
Ext. I-(III)	1.9	0.03	1.3	1.1	0.0006	0.04	0.75 "	15 "

Table. 8-2 Pulsed column stages equivalent to mixer-settler. (Pu(W))

Ext. No	Pu(W) concn. in column top. (g/l)				Pu(W) concn. in column bottom (g/l)		$E_{MP(1)}$	$E_{MP(2)}$
	x_{in}	x_{34}^*	y_{34}^*	y_{out}	x_{out}	y_1	$\frac{\text{[Height] pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$	$\frac{\text{[n] pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$
Ext. I-(II)	8.3 (U:97g/l)	1.0	5.4	4.6	0.04	0.1	$\frac{\text{[m]}}{0.65}$	$\frac{\text{[stages]}}{13}$
Ext. I-(III)	0.3 (U:1.9g/l)	0.02	0.25	0.2	0.0012	0.0025	0.71 "	14 "

8.2 逆抽出過程

抽出過程と同様に、ミキサ・セトラ濃度プロファイル¹⁾を基にし、パルスカラムとミキサ・セトラの対応性を直接的方法により評価した。

Ext. II (逆抽出)におけるパルスカラム検証試験結果を、ミキサ・セトラ抽出器の濃度プロフィール上に点綴し、Fig. 8-7に示した。同図に点綴したパルスカラム入口濃度は抽出過程と同様に、分配平衡濃度に換算した値である。同図より、ウラン、プルトニウム成分につきパルスカラムとミキサ・セトラの対応性を評価した結果をTable 8-3に示した。

ミキサ・セトラ1段に相当するウラン成分基準のパルスカラム塔高は、ウラン濃度 $x_{in} = 10 \sim 100$ [g/ℓ] の範囲において、 $E_{MP(1)} = 0.9 \sim 1.0$ [m] を与え、ウラン濃度による影響は、現われていない。また、プルトニウム成分についても、プルトニウム濃度、 $x_{in} = 0.23 \sim 4.9$ [g/ℓ] の範囲において、 $E_{MP(1)} = 1.2$ [m] を与え、プルトニウム濃度の影響は現われていない。

逆抽出過程においてミキサ・セトラ1段に相当する塔高 ($E_{MP(1)}$) が、ウランまたはプルトニウム濃度の影響を殆んど受けない理由は、次のように説明される。

(8-67)式において、Ext. II (I)~(IV) の各抽出条件に伴って変化するパラメータは、総括物質移動係数 ($K_{od,j}$)、 $\lambda_j (= m_j O/A, m_j$: 分配係数) である。しかるに、ウラン分配係数 (m_j) は H^+ 濃度が $0.1 \sim 0.2$ mol/ℓ の範囲において、ウラン濃度に関係なくほぼ一定値を示し、 $m_j = 0.5 \sim 1.0 \in [U(W)]_a = 10 \sim 100$ [g/ℓ] である。また、プルトニウム分配係数もまた、ウラン濃度に関係なくほぼ一定値を示し、 $m_j \doteq 0.4, \in [U(W)]_a = 10 \sim 62$ [g/ℓ] である。したがって、 λ_j のウラン、プルトニウム濃度による影響は殆んどないと見做してよい。総括物質移動係数 ($K_{od,j}$) は、Table 4-9 に示される如く、Pe 数と分配係数 (m_j) の関数として与えられる。この Pe 数は、Ext. II - (I)~(IV) の逆抽出条件が共通しているので一定であるとみてよい。

したがって、(8-67)式において、 $K_{od,j}$ 、 λ_j は、Ext. II - (I)~(IV) の逆抽出条件内ではほぼ一定値を示し、ミキサ・セトラ1段当りのパルスカラム塔高 ($E_{MP(1)}$) は、ウラン、プルトニウム成分ともに、同一の値を与えたものと考えられる。

次に、Ext. II の逆抽出条件ならびに PULCO コードを基に、ミキサ・セトラ1段に相当するパルスカラム塔高 ($E_{MP(1)}$) を推定した。Ext. II - (IV) のケースにつき推定することとし、推定に必要な各パラメータの値は次の通りである。

[(Ext. II - (IV) における $E_{MP(1)}$ の推定 (U(W) 成分)]

$$A = 1.8 \quad [\text{cm}]$$

$$f^* = 40 \quad [\text{cycle/min}]$$

$$\epsilon = 0.23 \quad [-]$$

$$\Delta Z = 5 \quad [\text{cm}]$$

$$u_y = \frac{11.3 \times 10^3}{3600} \cdot \frac{1}{\frac{\pi}{4}(5)^2} = 0.16 \text{ [cm/sec]}$$

$$[H^+]_a = 0.1 \text{ [wd}/\ell]$$

$$m_j \doteq 0.5$$

$$u_N = \frac{Af^*}{15\epsilon} = \left(\frac{1.8 \times 40}{15 \times 0.23} \right) = 20.87 \text{ [cm/sec]}$$

$$t_0 = L^{\text{jet}}/u_N = 1.18(u_N)^{-1.23} = 0.028 \text{ [sec]}$$

$$d_N = 0.3 \text{ [cm]}$$

$$\begin{aligned} d_p &= (0.147 + 25.7 F_d^{3.33})(d_N)^{0.7} (Az)^{0.4} \cdot (Af)^{-0.313} \\ &= \{0.147 + 25.7 \times (0.16)^{3.33}\} \cdot (0.3)^{0.7} \cdot (5)^{0.4} (1.8 \times 40/60)^{-0.313} \\ &= 0.157 \text{ [cm]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{od, jet}} &= \frac{1}{53(t_0)^{0.55} + 8.4 \times 10^2 [H^+]_a^{-0.66} \cdot m_j \cdot t_0^{1.22}} \\ &= \frac{1}{53(0.028)^{0.55} + 840(0.1)^{-0.66} \cdot (0.5) \cdot (0.028)^{1.22}} \\ &= 0.030 \text{ [cm/sec]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \{K_{\text{od, jet}}\}_{\text{pulse c.}} &= (1.3 \times 10^{-2}) \cdot \frac{f^* \cdot d_p \cdot u_N^{-1.23}}{d_N} \cdot K_{\text{od, jet}} \\ &= (1.3 \times 10^{-2}) \cdot \frac{(40)(0.157)(0.0238)}{0.3} \cdot (0.018) \\ &= 1.9 \times 10^{-4} \text{ [cm/sec]} \end{aligned}$$

$$\lambda_j = m_j \cdot O/A = (0.5) \cdot (11.3/12.6) = 0.45$$

$$\begin{aligned} \varphi_d &= 0.555 (F_d)^{0.865} \cdot (D_T)^{-0.84} \cdot (Az)^{-1.2} \cdot (\epsilon)^{-2.4} \cdot (d_N)^{0.86} \exp \left\{ 0.88 \left(\ln \frac{Af}{1.3} \right)^2 \right\} \\ &= 0.555 (0.16)^{0.865} (5)^{-0.84} \cdot (5)^{-1.2} \cdot (0.23)^{-2.4} \cdot (0.3)^{0.86} \exp \left\{ 0.88 \left(\ln \frac{0.944}{1.3} \right)^2 \right\} \\ &= 0.05 \end{aligned}$$

$$a = \frac{6}{d_p} \cdot \varphi_d = \frac{6}{0.157} \cdot (0.05) = 1.9$$

$$\begin{aligned} E_d &= 0.6 \left(\frac{Az}{D_T} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{d_N}{\epsilon} \right) \cdot \left(Af \cdot \varphi_d + \frac{F_d}{2} \right) \\ &= 0.60 \left(\frac{5}{5} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{0.3}{0.23} \right) \cdot \left(0.944 \times 0.056 + \frac{0.16}{2} \right) \\ &= 0.10 \text{ [cm}^2/\text{sec]} \end{aligned}$$

$$Pe_y^* = u_y \cdot Z/E_d = (0.16)Z/0.10 = 1.6Z, Z > 100, Pe_y^* > 160$$

$$\Phi = K_{od, rising} = \frac{(D/d_p)}{3.94 \times 10^2 \left(\frac{D}{u_t \cdot d_p} \right)^{0.786} + 1.74 \times 10^{-2} \cdot m_{ij} \left(10^5 \frac{D}{u_t \cdot d_p} \right)^{2.5}}$$

$$D = 4.17 \times 10^{-6} \text{ [cm/sec]}$$

$$\sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} (1 - \rho_d / \rho_c)} = \sqrt{\left(\frac{4}{3} \right) (980) \cdot \frac{(0.157)}{(0.5)} \left(1 - \frac{0.825}{1} \right)} = 8.5 \text{ [cm/sec]}$$

$$\frac{Af^*}{15} + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} (1 - \rho_d / \rho_c)} = 4.8 + 8.5 = 13.3 \text{ [cm/sec]}$$

$$\begin{aligned} \{K_{odr}\}_{pulse c.} &= \frac{1}{4} \Phi \left(\frac{Af^*}{15} + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} (1 - \rho_d / \rho_c)}, d_p, m_{ij}, D \right) \\ &\quad + \frac{(Az - A') \cdot (60/f^*)}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} (1 - \rho_d / \rho_c)}} \cdot \Phi \left(\sqrt{\frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_p}{f_c} (1 - \rho_d / \rho_c)}, d_p, m_{ij}, D \right) \\ &= \frac{1}{4} \Phi (u_t = 13.3, d_p, m_{ij}, D) + \frac{(5-1.8)(60/40)}{8.5} \cdot \Phi (u_t = 8.5, d_p, m_{ij}, D) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{4} \left\{ \frac{\left(\frac{4.17 \times 10^{-6}}{0.157} \right)}{3.94 \times 10^2 \left(\frac{4.17 \times 10^{-6}}{13.3 \times 0.157} \right)^{0.786} + 1.74 \times 10^{-2} \times (0.5) \cdot \left(\frac{10^5 \times 4.17 \times 10^{-6}}{13.3 \times 0.157} \right)^{2.5}} \right\} \\ &\quad + 0.56 \left\{ \frac{\left(\frac{4.17 \times 10^{-6}}{0.157} \right)}{3.94 \times 10^2 \left(\frac{4.17 \times 10^{-6}}{8.5 \times 0.157} \right)^{0.786} + 1.74 \times 10^{-2} \times (0.5) \cdot \left(\frac{10^5 \times 4.17 \times 10^{-6}}{8.5 \times 0.157} \right)^{2.5}} \right\} \\ &= 5.0 \times 10^{-4} + 7.8 \times 10^{-4} \\ &= 1.28 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{od} &= \{K_{od, jet}\}_{pulse c.} + \{K_{od, r}\}_{pulse c} \\ &= 1.9 \times 10^{-4} + 1.28 \times 10^{-3} \\ &= 1.4 \times 10^{-3} \text{ [cm/sec]} \end{aligned}$$

以上の数値を(8-67)式に代入すると、ミキサ・セトラ1段に相当するパルスカラム塔高 ($E_{MP(1)}$) が次のように推定される。

$$E_{MP(1)} = \frac{0.16}{1.4 \times 10^{-3} \times 1.9} \times \frac{\ell_n 1/0.45}{1-0.45} \doteq 0.9 \text{ [m]}$$

この値は、Ext. II-(V)のウラン成分につき実測値に基づいて直接評価した $E_{MP(1)} = 1.0$ [m] と良く一致している。したがって、対応性評価式である(8-67)、(8-68)式は妥当であることが確認された。同式を用いて、パルスカラムとミキサ・セトラの対応性が精度よく推定できる

ものと考えられる。

逆抽出過程の Ext. II につき評価したミキサ・セトラ 1 段当りのパルスカラム塔高 ($E_{MP(1)} = 1.0$ [m]) は、抽出過程の Ext. I につき評価した $E_{MP(1)} = 0.5 \sim 0.75$ [m] と較べ、かなり大きい。したがって、逆抽出効率がかなり悪い。

検証試験における Ext. II (逆抽出) は、常温 ($t = 20^\circ\text{C}$) で実施し、Table 8-3 の結果もまた、常温における対応結果である。しかしながら、通常の Purex プロセスにおいては、逆抽出過程において分配係数をより小さくし、逆抽出効率を上げるために、昇温下で実施される。例えば、動燃再処理の抽出工程¹⁾においては逆抽出過程の抽出器内温度は $t = 45^\circ\text{C}$ が使用されている。

逆抽出器内温度を上昇した場合、分配係数が小となる上、物質移動係数が大となり、逆抽出効率は向上する。

今、抽出器内温度が、 $t = 20^\circ\text{C}$ から $t = 45^\circ\text{C}$ へ昇温したときの分配係数の変化を算出すると、次の通りである。

Watson & Rainey¹⁵⁾ により、分配係数の温度変化は次式で与えられる。

$$m_u = m_u^* (4F^{-0.17} - 3) \exp \left\{ 2500 \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{298} \right) \right\} \quad (8-69)$$

$$m_{Pu} = m_{Pu}^* (4F^{-0.17} - 3) \exp \left\{ -200 \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{298} \right) \right\} \quad (8-70)$$

ただし、 F : TBP 容積分率
 τ_0 : 平衡温度 ($^\circ\text{K}$)
 m_{Pu}^* : 25°C における平衡定数

(8-69), (8-70) 式より、次式が得られる。

$$\frac{m_{u, t=45^\circ\text{C}}}{m_{u, t=20^\circ\text{C}}} = \exp \left\{ 2500 \left(\frac{1}{273+45} - \frac{1}{273+20} \right) \right\} = 0.5 \quad (8-71)$$

$$\frac{m_{Pu, t=45^\circ\text{C}}}{m_{Pu, t=20^\circ\text{C}}} = \exp \left\{ -200 \left(\frac{1}{273+45} - \frac{1}{273+20} \right) \right\} = 1.0 \quad (8-72)$$

すなわち、 $t = 20^\circ\text{C}$ から $t = 45^\circ\text{C}$ への昇温に対し、U (VI) の分配係数は約 1/2 となる。Pu (IV) の分配係数は変化なく、昇温効果は全くない。

物質移動係数の温度効果は、(4-111) 式より次式で与えられる。

$$K_{od, j} = \text{const} \cdot e^{-E/RT} \quad (8-73)$$

ただし、 E : 物質移動の活性化エネルギー (6 Kcal/mol)
 R : 気体定数 (2 cal/deg. mol)
 T : 絶対温度

(8-73) 式より、

$$\frac{K_{od,j,t=45^{\circ}\text{C}}}{K_{od,j,t=20^{\circ}\text{C}}} = \exp \left\{ -\frac{6000}{2} \left(\frac{1}{273+45} - \frac{1}{273+20} \right) \right\} \doteq 2.2 \quad (8-74)$$

すなわち、 $t = 20^{\circ}\text{C}$ から $t = 45^{\circ}\text{C}$ への昇温に対し、任意成分の物質移動係数は、約2.2倍向上する。

上記の分配係数 (m_j) および総括物質移動係数 ($K_{od,j}$) の温度効果を (8-67) 式に代入し、 $U(V)$ 、 $Pu(W)$ につきミキサ・セトラ1段当りのパルスカラム塔高 ($E_{MP(1)}$) の温度効果を求めると、次の通りである。

$U(V) :$

m_j (分配係数)	$\frac{[E_{MP(1)}]_{t=45^{\circ}\text{C}}}{[E_{MP(1)}]_{t=20^{\circ}\text{C}}}$
0.1	0.56
0.5	0.61
1.0	0.63
1.5	0.64

$Pu(W) :$

$$[m_j]_{t=45^{\circ}\text{C}} = [m_j]_{t=20^{\circ}\text{C}}$$

$$\frac{[E_{MP(1)}]_{t=45^{\circ}\text{C}}}{[E_{MP(1)}]_{t=20^{\circ}\text{C}}} \doteq 0.45$$

ただし、(8-67) 式の λ_j 算出に当っては、既往文献¹⁾を参考にし、 $O/A = 0.9$ (Ext. II) とした。上記の値より、Ext. II (逆抽出) において、ウラン成分につき、 $t = 45^{\circ}\text{C}$ におけるミキサ・セトラ1段当りのパルスカラム塔高 ($E_{MP(1)}$) は、 $m_j \doteq 0.5$ であるから $[E_{MP(1)}]_{t=20^{\circ}\text{C}}$ の約0.6倍となる。同様に、プルトニウム成分につき、 $t = 45^{\circ}\text{C}$ のパルスカラム塔高 ($E_{MP(1)}$) は、 $[E_{MP(1)}]_{t=20^{\circ}\text{C}}$ の0.45倍となる。したがって、Table 8-3に示したパルスカラムとミキサ・セトラの対応関係は、抽出器温度を $t = 45^{\circ}\text{C}$ とした場合、次のようになる。

	$U(V)$		$Pu(W)$	
	$E_{MP(1)}$	$E_{MP(2)}$	$E_{MP(1)}$	$E_{MP(2)}$
	$\frac{[\text{Height}] \text{ pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$	$\frac{[n] \text{ pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$	$\frac{[\text{Height}] \text{ pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$	$\frac{[n] \text{ pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$
Ext. II -(I)~(IV) at 45°C	[m] 0.6	[stage] 12	[m] 0.5	[stage] 11

上記の $t = 45^{\circ}\text{C}$ の Ext. II (逆抽出) における対応性評価結果は、Table 8-1, 8-2に示した抽出過程の対応結果にほぼ等しい。したがって、Ext. II (逆抽出) において、パルスカラム内温度

を45℃とすれば、Ext. I (抽出)におけるとほゞ同じ抽出効率が得られるものと考えられる。

なお、分配過程につき、抽出、逆抽出過程と同様に、Ext. IV (分配)-(I), (II), (III)の検証試験結果(HAN還元法)をミキサ・セントラ抽出器の濃度プロフィル上に点綴し、プルトニウム成分につきパルスカラムとミキサ・セントラの対応性を評価した。結果を Fig. 8-8 および Table 8-4 に示した。分配過程においては、パルスカラム目皿板各段において、Pu (IV), Pu (III)の物質移動と HAN による Pu (IV)の還元反応が同時に併起している。したがって、この場合には、物質移動速度のみに基づく(8-67), (8-68)式は適用できない。パルスカラム所要高さは、PULCOコードによる計算が必要である。なお、Table 8-4において、Pu (IV)濃度の小なる領域で $E_{MP(1)}$ が大きい理由は、Pu (IV)還元速度が Table 6-1 に示す如く、Pu (IV)濃度の平方に比例し、Pu (IV)濃度の低い領域で、HANによる還元速度が著しく遅くなることによると考えられる。

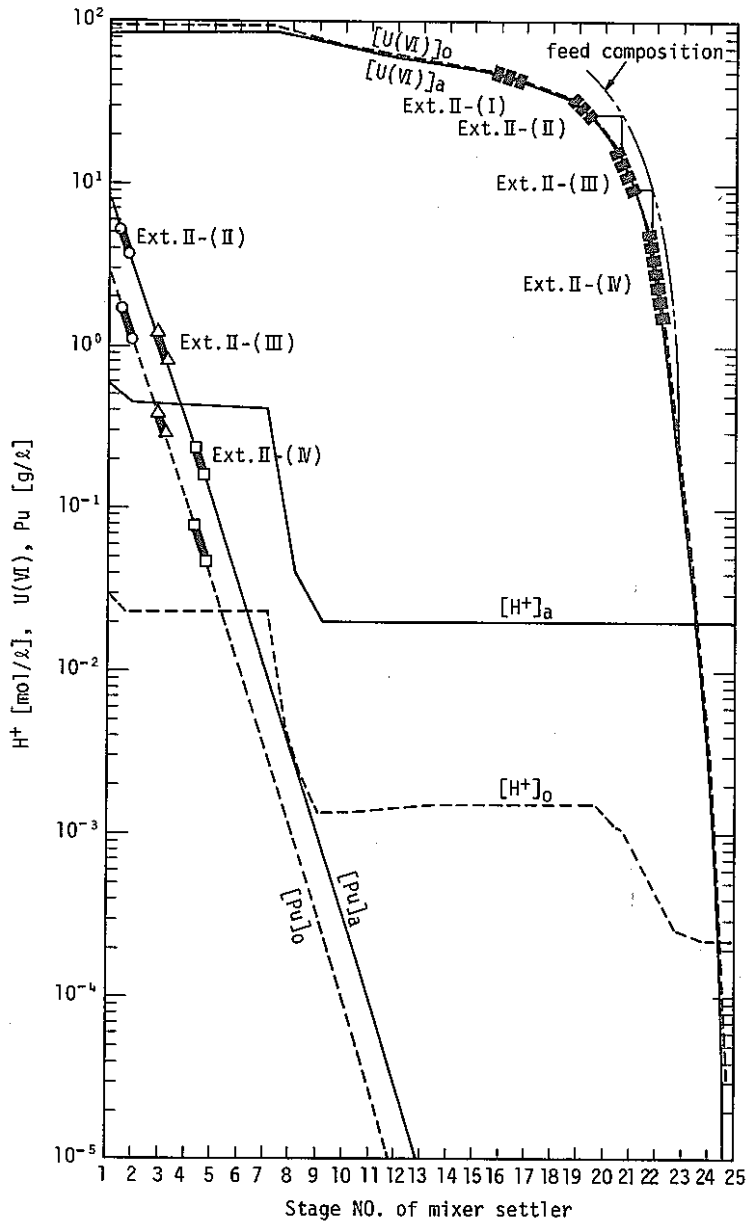


Fig. 8-7 Comparison of pulsed column and mixer settler in Ext. II.

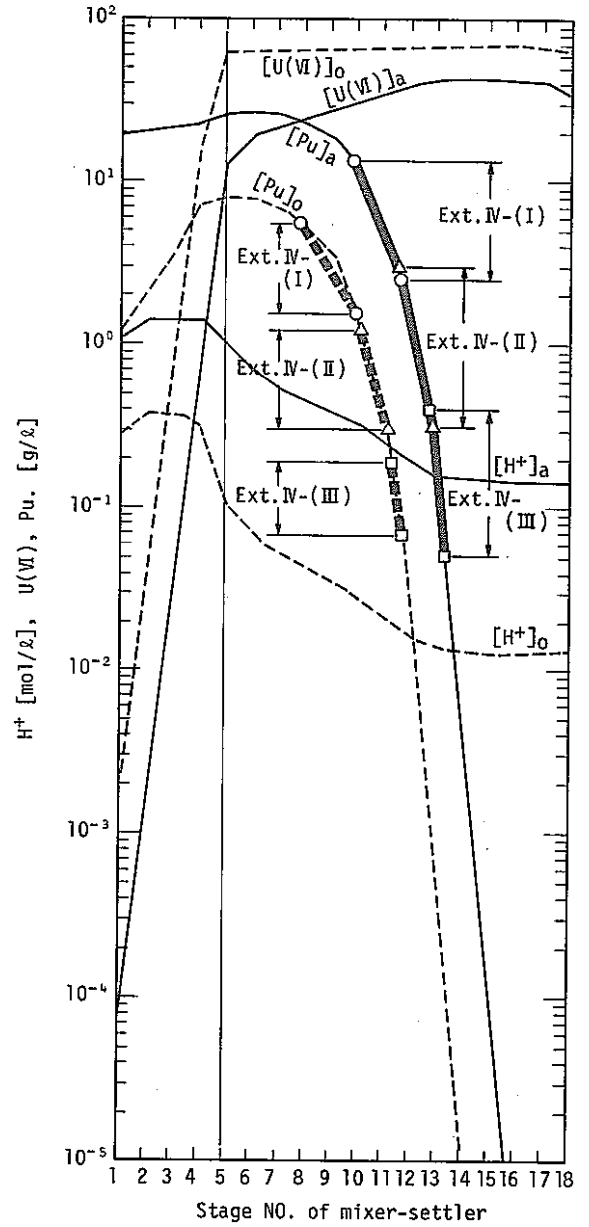


Fig. 8-8 Comparison of pulsed column and mixer settler in Ext. IV.

Table 8-3 Pulsed column stages equivalent to mixer-settler. (Ext. II)

Ext. No.	Feed solvent		Strip	U (V)		Pu (V)	
	U (V)	Pu (V)		$E_{MP(1)}$	$E_{MP(2)}$	$E_{MP(1)}$	$E_{MP(2)}$
	(g/l)	(g/l)	H ⁺ (mol/l)	$\frac{\text{[Height] pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$	$\frac{\text{[n] pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$	$\frac{\text{[Height] pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$	$\frac{\text{[n] pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$
Ext. II-(I)	100	-	0.2	$\frac{\text{[m]}}{0.94}$	$\frac{\text{[stages]}}{19}$	$\frac{\text{[m]}}{-}$	$\frac{\text{[stages]}}{-}$
Ext. II-(II)	62	4.9	0.2	$\frac{\text{[m]}}{0.94}$	$\frac{\text{[stages]}}{19}$	$\frac{\text{[m]}}{1.2}$	$\frac{\text{[stages]}}{24}$
Ext. II-(III)	28	1.2	0.2	$\frac{\text{[m]}}{1.0}$	$\frac{\text{[stages]}}{20}$	$\frac{\text{[m]}}{1.2}$	$\frac{\text{[stages]}}{24}$
Ext. II-(IV)	10	0.23	0.1	$\frac{\text{[m]}}{1.0}$	$\frac{\text{[stages]}}{20}$	$\frac{\text{[m]}}{1.2}$	$\frac{\text{[stages]}}{24}$

Table 8-4 Pulsed column stages equivalent to mixer-settler. (Ext. IV)

	Range of Pu-concn. in aqueous phase.	$E_{MP(1)}$	$E_{MP(2)}$
		$\frac{\text{[Height] pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$	$\frac{\text{[n] pulse C.}}{\text{Mixer S. 1-stage}}$
Ext. IV-(I)	$15 \sim 2.5 \frac{\text{[g/l]}}{\text{[g/l]}}$	$\frac{\text{[m]}}{0.5}$	$\frac{\text{[stages]}}{10}$
" -(II)	$3 \sim 0.3 \text{ "}$	$\frac{\text{[m]}}{0.6}$	$\frac{\text{[stages]}}{12}$
" -(III)	$0.5 \sim 0.05 \text{ "}$	$\frac{\text{[m]}}{0.9}$	$\frac{\text{[stages]}}{18}$

9. 結 論

Purex プロセスにおけるパルスカラム抽出器は、ミキサセトラ抽出器と較べて抽出器容積が小さく、液々接触時間が短い。したがって、溶媒の放射線損傷、臨界管理上の問題が回避できる著しい利点がある。

このパルスカラムをシミュレートしようとした計算コードは、これまでもいくつか提案され、SEPHIS-MOD 4, Revised MIXSET, Candy, Burkhart, PUBG 等の計算モデルが知られている。これらの計算モデルは、いずれもミキサ・セトラ型抽出器と同じ計算モデルに基づき、パルスカラム総段数を抽出理論段で分割し、各理論段における液混合状態をミキサ・セトラ型攪拌槽と同じ完全混合系とみなしている。

しかしながら、パルスカラムの液混合状態は、ミキサ・セトラ型の完全混合系と異なり、軸方向の混合を伴った不完全混合系である。また、パルスカラムにおける物質移動は、ミキサ・セトラが物質移動平衡に達した状態にあるに対して、非平衡の状態にある。この意味において、Burkhart のモデルは、逆混合の影響を考慮した点で意義がある。しかし、このモデルは、HTU から算出された不完全な総括物質移動係数を用いる点において難点がある。

パルスカラム抽出器の物質移動は、基本的には液滴と連続相流体間で起こる。すなわち、液滴の界面を通して物質移動が起こる。したがって、物質移動係数は、目皿板上で発生する液滴の生成過程、液滴の上昇または下降過程、液滴の合一または消滅過程等の諸過程における物理的な状態に対応して実験的に求められねばならない。

本報告においては、パルスカラム抽出器の計算コードを作成するに当たり、抽出器内の液滴の挙動、液々界面近傍の物質移動および酸化還元反応等が実際のカラム内現象に則して正しく反映された基本モデル式を設定した。次いで、 $U(V)$, $U(W)$, $Pu(W)$, $Pu(III)$, H^+ につき、抽出、逆抽出操作における液滴の生成、上昇ならびに下降の各過程の総括物質移動係数を実測し、これら総括値は、各境膜物質移動係数からなる式に整理した。また、パルスカラム抽出器内の液滴挙動を高速カメラにより観測し、液滴の接触過程を詳細に把握すると共に、カラム内乱流拡散係数、ホールドアップ、代表液滴径等のパルスカラム諸特性値を実測した。

そして、ここに得た各実験式を基本モデル式に組み込み、パルスカラム内の諸現象が正しくシミュレート計算できるプログラム (PULCO 計算コード) を作成した。このプログラムによる計算結果は、 $50^\phi \times 2\text{ m}$ (40 段) のパルスカラムをグローブボックス内に設置し、未照射のウラン、プルトニウム混合系につき実施した試験結果により検証した。

その結果、PULCO 計算値と実験値は、よく一致することが明らかになり、PULCO 計算コードが妥当であることが確認された。

PULCO 計算コードの作成、およびパルスカラム試験結果による PULCO コードの検証を通じて

知り得た事項を要約し、列記すると以下の通りである。

- (1) パルスカラム基本モデルは、カラム内逆混合流れの表現方法に基づき、混合モデル、逆混合モデル、および分散モデルの三つに分類することができた。混合モデルは、カラム内の諸現象が単純化され過ぎ、カラム内逆混合流れが全く無視されているので、精度よいシミュレーション計算を期待することは難しい。逆混合モデルは、カラムの正方向の流れに割り当てる逆混合率が仮想的値であり、物理的意味において現実性に欠けるところがある。これに対して分散モデルは、カラム内流体流れに対して軸方向拡散係数を有し、その物理的意味が明確であって、カラム内で起こる液滴現象を最も忠実に表現していると考えられる。したがって、PULCO 計算コードにおいては、抽出計算モデルとして分散モデルを採用した。
- (2) PULCO 基本モデルは、パルスカラムを液供給段ごとに区分(各区分を "Section" と名づける)することにより、カラム軸方向の長さおよび時間をパラメータとする次の基本モデル式で以って表現できた。

$$\left[\begin{array}{c} \text{カラム各段における油相または水相の} \\ \text{各成分の時間変化} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{カラム各段の油相または水相の} \\ \text{分散項} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{カラム各段の油相または水相の} \\ \text{対流項} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{カラム各段の油相または水相の} \\ \text{各成分の物質移動項} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{カラム各段の油相または水油における} \\ \text{化学反応項} \end{array} \right]$$

また、上式を解く上で実測されるべき基本的量は、(i)液滴の各接触過程における各成分の総括物質移動係数、(ii)代表液滴径、(iii)液滴速度、(iv)分散相ホールドアップ、(v)乱流拡散係数であることが分った。

- (3) 50^φ パルスカラム内の液滴挙動を高速カメラにより観察し、単一液滴実験で測定すべき液滴接触過程につきしらべた結果、カラム内液滴の運動は、上昇→停止→下降→停止のサイクルを経ていることが明らかになった。そして、抽出操作においては、液滴接触過程は液滴の下降(または上昇)過程のみからなり、逆抽出においては、液滴合一過程、液滴ジェット過程、および液滴上昇(または下降)過程からなることが分った。ただし、液滴合一過程の物質移動量は殆んど無視できた。
- (4) 総括物質移動係数の測定は、液滴の下降または上昇過程に対しては比較的容易である。しかし、ジェット過程に対してはやゝ複雑である。目皿板から液がジェット状に噴出する過程は、目視観察ならびに既往文献によれば、液柱状部分と液滴自由上昇部分の二つに分けられるが、これを 16 m/m 高速カメラにより、より詳しく観察した結果、(i)液柱状に噴出する部分、(ii)液滴が強制上

昇する部分、(iii)液滴が自由上昇する部分、の三つの過程に区分できることが分った。

ジェット過程の物質移動係数の測定に当っては、上の三つの過程の物質移動速度を実測した。

- (5) 総括物質移動係数を整理するに当り、既往文献を調査した結果、Purex プロセスにおける液々界面の物質移動過程は、活性化エネルギー 6 kcal/mol を有し、拡散律速として取扱えることが明らかとなった。したがって、界面近傍の物質移動に対し、分子拡散に基づく Lewis の境膜説が適用でき、また物質移動が非定常となるジェット過程に対しては、Higbie の浸透説が適用できることが分った。
- (6) 分散相境膜物質移動係数 (k_d) に相当する Sh 数は、Handlos-Baron の模型を基に、Pe 数の関数として評価できることを理論的に明らかにした。また、連続相境膜物質移動係数 (k_c) に相当する Sh 数もまた、高 Pe 数に対し、境界相理論を基に、Pe 数の関数として評価できることを明らかにした。
- (7) 総括物質移動係数は、各成分 (U (VI), U (IV), Pu (IV), Pu (III), HNO₃) ごとに、30^φ × 400 (L) の円筒状ガラス槽を用いて実測した。

単滴実験の液滴径は、Kolmogoroff の理論式と Kubie の dissipation energy 式から誘導される $d_p/d_N = f(u_N/d_N)$ の関数式が実験値によく適合することが分った。ジェット過程のジェット部長さは、ノズル部における液滴速度の関数として表わすことができ、この関数式はパルスカラムにおけるジェット部長さの実測値をもよく満足することが明らかとなった。任意条件におけるジェット部長さの推定が可能である。

各成分の総括物質移動係数は、成分濃度に依らずほぼ一定値を与え、物質移動速度は各成分に関し 1 次であることが明らかとなった。したがって、基本モデル式 (3,1), (3,2) における物質移動項の設定は、妥当であることが確認された。また、総括物質移動係数は、境膜物質移動係数を用いて整理でき、Pe 数の関数として表わすことができた。U (VI) に関する McKay のデータは、本報の総括物質移動係数に基づく Sh 数とよく一致した。また、ジェット過程の境膜物質移動係数は、Higbie 類似式で表わされることが明らかとなった。

- (8) 物質移動係数を推算する方法を提示した。境膜物質移動係数において、Pe 数にかかる定数が溶液の性状によって決まるとすれば、任意成分の境膜物質移動係数は、同じ溶液系につき、既知の境膜物質移動係数式を用い、推定できることが分った。例えば、U (VI) の物質移動係数を基に、Pu (IV), Pu (III), U (IV) 成分の物質移動係数式を推算した結果、推算式と実験式は、よく一致することが分った。

任意成分、例えば FP 等につき、分子拡散係数と分配係数が与えられれば、この FP の境膜ならびに総括物質移動係数の推算が可能である。

- (9) 総括物質移動係数 (K_d) の大きさを各成分につき比較し、次の値を得た。

	U (Ⅵ)	Pu (Ⅳ)	U (Ⅴ)	Pu (Ⅲ)
(i) 抽出操作(液滴下降過程) :	2.5	2.2	1.0	0.05
(ii) 逆抽出操作(液滴上昇過程) :	1.2	1.1	1.0	1.3
(iii) 逆抽出操作(ジェット過程) :	0.3	0.8	1.0	2.0

(ただし, U (Ⅴ) 基準)

抽出, 逆抽出における U (Ⅵ), Pu (Ⅳ), U (Ⅴ) の各成分の K_d 値は, Bergeonneau の実験結果(遠心抽出器)とよく一致することが分った。抽出において, U (Ⅴ), Pu (Ⅲ) の K_d 値が小さい理由は, 連続相側境膜物質移動係数 ($1/m_{ij} \cdot k_c$) に対する分配係数の寄与率が, U (Ⅵ), Pu (Ⅳ) よりも U (Ⅴ) が, また U (Ⅴ) よりも Pu (Ⅲ) の方が大きい(分配係数が小さい)ことによって良く説明できた。また, 逆抽出において, 各成分につき K_d が同程度の値を示した理由は, 分散側抵抗 ($1/k_d$) が物質移動速度の律速段階となり, 連続相境膜物質移動係数 (m_{ij}/k_c) への分配係数の寄与が殆んど無視できることによって説明できた。また, ジェット過程においては, 総括物質移動係数は, 液滴上昇過程におけるよりも約 10 倍以上大きく, この様に物質移動速度の大きい領域においては, 液滴外側の物質移動抵抗 (m_{ij}/k_d) が K_d を支配し, 分配係数の小さい成分は (m_{ij}/k_c) が小となる結果, K_d が大きくなるとして説明できることが分った。

なお, 抽出速度と逆抽出速度を U (Ⅵ) 成分につき比較した結果, 抽出速度は, $[H^+] = 3\text{mol}/\ell$ において, 逆抽出速度よりも約 50 倍速いことが分った。この値は, Baumgärtner の実験結果とよく一致した。

- (10) パルスカラムにおいて物質移動係数が作用する時間は, パルスのサイクル内で液滴が実際に運動している期間のみについてである。パルスカラム内の液滴の運動を高速カメラにより観察した結果, 上昇または下降する液滴は, パルスによる強制上昇(または下降)期と自由上昇(または下降)期からなることが明らかとなった。

カラム内の液滴の運動速度を, 液滴に関する運動方程式を基に推算し, 高速カメラによる実測値と比較した。その結果, 推算値と実測値はよく一致することが明らかとなった。カラム内液滴の任意条件における運動速度を, 精度よく推算することが可能であることが分った。

- (11) 分散相ホールドアップを実測した。50 $^\circ$ パルスカラムにつき分散相供給速度を変えて実測し, 既往文献を参考にして, $A \times f$ (パルス印加) を主たるパラメータとする相関式を得た。ホールドアップは, パルスカラム操作性がミキサ・セトラ型領域にあるとき, パルス印加が増すと減少し, ミキサセトラ型領域とエマルジョン領域の遷移状態において最小となる。パルス印加が更に増すと, 液滴径は小となり, 液滴上昇(または下降)時間が遅くなる結果, ホールドアップは急激に増加することが明らかとなった。この結果は, Burkhardt, Yen-Wu-Mian のホールドアップと $A \times f$ の相関図の傾向とよく一致した。
- (12) 代表液滴径を高速カメラにより実測した。既往文献のパルスカラム内液滴径実験式において, ($A \times f$) の次数は各著者によって異っている。Kolmogoroff の液滴径理論式と Jealous & Johnson

の dissipation energy 式とから誘導される液滴径 (d_p) は, $(A \times f)$ の 1.2 乗に反比例する。

しかし, 実測値は抽出, 逆抽出操作ともに, $(A \times f)$ の 0.3 乗に反比例することを示し, Hafez の実験式とよく一致することが分った。

- (13) 乱流拡散係数が比較的簡単に評価できる方法を提示した。この評価方法は, インパルス応答法においては排出頻度関数 ($E(\theta)$) の最大値を与える滞留時間 (θ_{max}) を基にし, Pe^* を求める方法である。また, ステップ応答法においては, $F(\theta)$ 曲線と θ の相関図から $1/Pe^*$ を求める方法である。

本法により, 連続相につきインパルス応答法, 分散相につきステップ応答法により得られたデータを基にし, 分散相, 連続相の乱流拡散係数を決定した。得られた乱流拡散係数は, $\left(Af\varphi_d + \frac{F_d}{2}\right)$ または $\left(Af\varphi_c + \frac{F_c}{2}\right)$ を主パラメータとする相関式として整理することができた。

- (14) Flooding point が精度よく推定できる方法を提示した。抽出操作においては, 抽出条件であるカラム塔径, パルス振幅, 振動数および O/A を基に推定した値が, 実測値とよく一致することが明らかとなった。逆抽出操作においては, 目皿板下面で液滴の合-があり, Gayler の $\phi(1-\varphi_d) = 1$ は成立しない。 $\phi(1-\varphi_d) = 2$ とすれば, 推算値と実測値がよく一致することが分った。
- (15) PULCO コードでは, $Pu(IV)$ の還元方法として (i) ヒドロキシルアルミン (HAN) 還元法, (ii) ウラナス還元法, (iii) 電解還元法, の三つの方法を考慮し, 前二者については, 既往文献に記載される反応速度式を採用した。
- (16) $Pu(IV)$ の HAN 還元速度と $Pu(IV)$ の物質移動速度を比較した結果, HAN 還元速度は物質移動速度よりも約 600 倍早いことが分った。したがって, 油相・水相界面の近傍において, 酸化還元反応速度が物質移動速度に及ぼす影響は, 全く考慮する必要がなく, 酸化還元反応は, 常に液滴内部または連続相内本体において起こると考えてよいことが分った。
- (17) KFK レポートのデータを基に, $Pu(IV)$ 電解還元速度式を誘導した。電解還元速度と HAN, $U(IV)$ 還元速度を比較した結果, 還元速度は次の順に小さいことが明らかとなった。

$$\Gamma_{HAN} > \Gamma_{U(IV)} > \Gamma_{elect, U(IV) \rightarrow U(III)} \gg \Gamma_{elect, Pu(IV) \rightarrow Pu(III)}$$

また, パルスカラムにおける電解効率につき考察した結果, カラム内電極 (目皿板) の電流密度分布を考慮した電解還元量は, 平均電流密度を基に算出した電解還元量よりも大きいことが分った。

- (18) $50 \phi \times 2m$ (塔長) のパルスカラムを抽出器とする Purex プロセス第 1 サイクル (共除染工程) の Ext. I (抽出), Ext. II (逆抽出) および第 2 サイクル (分配工程) の Ext. IV (分配) につき試験を実施し, PULCO コードの検証を行った。各試験におけるウラン, プルトニウムのカラム内濃度は, いずれも PULCO 計算値と良く一致することが明らかとなり, PULCO 計算コードが妥当であることが確認された。

PULCO コードの適用条件および濃度範囲は, 次の通りである。

(適用条件), 目皿板: SUS材 (逆抽出操作), テフロン材 (抽出操作)

(濃度範囲), ウラン: $200\text{g}/\ell \sim 10\text{mg}/\ell$ 以下, プルトニウム: $12\text{g}/\ell \sim 0.1\text{mg}/\ell$

抽出操作において SUS 目皿板を使用する場合には, 水を含まない新しい油相を用いて予め目皿板表面を油相で濡らす必要がある。

- 19) パルスカラム下部分相タンク (抽出操作) において, かなり大きい物質移動が起こっていることが分った。抽出器の設計, 最適条件の選定に当っては, 下部分相タンクに留意する必要がある。
- 20) 抽出速度を規定する各パラメータの変動が, 物質移動速度に及ぼす影響につきしらべた。その結果, 物質移動係数 (K), 界面積 (a), 液滴径 (d_p), ホールドアップ (φ) が, 仮りに変動したとしても物質移動速度の変動幅が 20% を越えることは起こり難いことが分った。
- 21) 運転初期の過渡期 (スタートアップ) におけるラフィネート濃度 (抽出操作) の経時変化につきしらべた。その結果, カラムに供給される油相 (溶媒) が H^+ を全く含まない場合には, 運転初期 (約 20 分以内) において抽質成分がかなり leak することが明らかとなった。 H^+ を飽和した油相の供給が好ましい。
- 22) パルスカラムとミキサ・セトラの対応性を評価した。Ext. I (抽出過程) において, ミキサ・セトラ 1 段に相当するパルスカラム塔高 ($E_{\text{MP}(1)}$) は, 供給液濃度 (X_{in}) によって異なり, 濃度が高い程, $E_{\text{MP}(1)}$ は小さい。例えば, ウラン成分につき, $E_{\text{MP}(1)}: 0.5\text{m}$ ($X_{\text{in}}, 200\text{g}/\ell$), 0.75m ($X_{\text{in}}, 2\text{g}/\ell$) を得た。
- また, プルトニウム成分につき, $E_{\text{MP}(1)}: 0.65 \sim 0.71\text{m}$ を得た。この理由は, ウラン濃度が高くなると分配係数が小となり, したがって抽出速度の推進力 $\left(X_{ij} - \frac{y_{ij}}{m_{ij}}\right)$ が小となることによって説明できた。Ext. II (逆抽出) においては, ミキサ・セトラ 1 段に相当するウラン成分基準のパルスカラム塔高 ($E_{\text{MP}(1)}$) は, 入口濃度, $10 \sim 100$ [g/ℓ] の範囲において $E_{\text{MP}(1)}: 0.9 \sim 1.0$ [m] を与え, ウラン濃度による影響は認められなかった。同様に, プルトニウム成分につき, 入口濃度, $0.2 \sim 15$ [g/ℓ] の範囲において, $E_{\text{MP}(1)}: 1.2$ [m] を与えた。 $E_{\text{MP}(1)}$ に対して成分濃度が影響を及ぼさない理由は, ウラン, プルトニウムの分配係数が殆んど一定値を示すためであるとして説明できた。また, Ext. II (逆抽出) の抽出器温度を 45°C まで昇温すれば, ウラン, プルトニウムに対し, $E_{\text{MP}(1)}: 0.5 \sim 0.6$ [m] を与え, Ext. I (抽出) とほぼ同じ抽出効率が得られることが分った。
- Ext. IV (分配過程, HAN 還元) においては, Pu (IV) 濃度 > 0.5 [g/ℓ] の範囲で, $E_{\text{MP}(1)} = 0.5 \sim 0.6$ [m] を与えた。また, Pu (IV) 濃度が小となると, HAN による還元速度が著しく遅くなって抽出効率が低下し, $E_{\text{MP}(1)} \cong 0.9$ [m] に達することが分った。
- 23) パルスカラムとミキサ・セトラの対応関係を表わす理論式を提示した。本式により, 抽出および逆抽出過程におけるパルスカラムとミキサ・セトラの対応性を推定した結果, 推定値は, 実測に基づく対応性評価値と良く一致することが明らかとなった。理論式による対応性評価が可能である。ただし, 理論式の適用範囲は, パルスカラム内の分配係数がほぼ定数に近い範囲に限られ

る。カラム内において分配係数が軸方向に分布を有する場合には、PULCOコードによる計算が必要である。

24 なお、PULCOの計算機能の範囲につき列記すると、次の通りである。

(i) PULCOはパルスカラム抽出器を用いたPurex溶媒抽出工程の定常状態及び過渡状態の計算が行えるコードである。

(ii) 抽出成分としては、最大8個まで扱うことが可能である。

(例、 H^+ 、 UO_2^{2+} 、 Pu^{+5} 、 Pu^{+3} 、 U^{+4} 、 HNO_2 、 $N_2H_5^+$ 、 NO_3^-)

(iii) 塔全長を200段(メッシュ)まで分割できる。

(目皿板400段のパルスカラムについては、目皿板2段を1メッシュとすれば計算可能)

(iv) 塔中段への供給段は8個まで設定できる。

(塔中段への供給液は、OrgまたはAqについて、任意組成の液が選べる)

(v) 化学反応として、Pu(IV)のU(IV)またはHANによる還元反応を取扱うことができる。

(また、Pu(III)またはU(IV)の HNO_2 による再酸化、U(IV)の空気酸化、 N_2H_4 またはHANの HNO_2 による分解反応も取扱うことができる。)

(vi) 電解還元反応として、カソード段数及び各段の電流密度を指定することにより、Pu(IV)、U(VI)の電解還元反応を取り扱うことができる。

(vii) 各成分の物質移動係数を指定することができる。したがってU、Pu以外の金属成分の分子拡散係数及び分配係数が与えられるならば、この成分の総括物質移動係数がわかり、この成分の抽出計算が可能である。(例えば、FPについて)

(viii) パルスカラム操作条件であるFlooding pointsが予測できる。

(ix) パルスカラム目皿板はSUS、テフロンいずれのケースについても計算できる。

(x) 上下分相タンクにおける物質移動が考慮されている。

(xi) パルスカラム装置定数の異った系につき計算可能である。

(カラム径、高さ、目皿板；段間隔、口径、開口率、材質(テフロン、SUS)、パルス条件)

したがって、パルスカラム抽出条件を変えて、パルスカラム最適条件及びその結果を計算することができる。

10. 記号の説明

- a = Interfacial area, $\{ \text{cm}^2/\text{cm}^3 \}$.
 A = Volumetric flow rate of aqueous phase, $\{ \text{cm}^3/\text{sec} \}$.
 A' = Pulse amplitude, $\{ \text{cm}/\text{cycle} \}$.
 B = Flow rate of organic phase, $\{ \ell/\text{hr} \}$.
 c = Concentration of solute, $\{ \text{g}/\ell \}$.
 γ = Interfacial tension, $\{ \text{dyne}/\text{cm} \}$.
 D = Molecular diffusion coefficient, $\{ \text{cm}^2/\text{sec} \}$.
 D_T = Column internal diameter, $\{ \text{cm} \}$.
 d_N = Plate hole diameter, $\{ \text{cm} \}$.
 d_p = Drop diameter, $\{ \text{cm} \}$.
 e = Backmixing coefficient, $\{ - \}$.
 E_x, E_y = Dispersion coefficient in aqueous or organic phase, $\{ \text{cm}^2/\text{sec} \}$.
 $E_{MP(1)}$ = Pulsed column height equivalent to one stage in mixer-settler.
 $E_{MP(2)}$ = Number of pulsed column stage equivalent to one stage in mixer-settler.
 E_o = Eötvös number, $(d_N^2 \cdot \Delta \rho \cdot g / \sigma)$, dimensionless.
 ε = Pulsed column plate free area fraction.
 F = Superficial velocity, $\{ \text{cm}/\text{sec} \}$.
 $F_g \cdot \ell$ = Characteristic volume of electrode, $\{ \text{cm}^3 \}$.
 f = Pulse frequency, $\{ \text{cycle}/\text{sec} \}$.
 f^* = Pulse frequency, $\{ \text{cycle}/\text{min} \}$.
 f_c = Friction factor in continuous phase, dimensionless.
 f_a, f_o = Complementary factor in aqueous or organic phase.
 f_k = Complementary factor for time.
 g = Acceleration due to gravity, $\{ \text{cm}/\text{sec}^2 \}$.
 ζ = Fractional length, dimensionless.
 H = Column height, $\{ \text{cm} \}$.
 $\{ \text{HTU} \}$ = Height of transfer unit, $\{ \text{cm} \}$.
 h = Pulsed column plate spacing, $\{ \text{cm} \}$.
 I_d = Current density on electrodes, $\{ \text{Amp}/\text{cm}^2 \}$.
 k = Mass transfer coefficient, $\{ \text{cm}/\text{sec} \}$.
 K = Specific conductance, $\{ 1/\Omega \}$.

- K = Overall mass-transfer coefficient, [cm/sec]
 k_u^1, k_{pu}^1 = Electrolytic reduction rate constant for uranium or plutonium.
 L = Axial length, [cm]
 L_{jet}^s = Length of liquid jet, [cm]
 L_{jet}^l = Length of jet formation during jet and forced rising, [cm]
 λ = Extraction factor, $\lambda = m \cdot O/A$
 m = Distribution coefficient.
 M = Molecular weight.
 μ = Viscosity, [g/cm, sec]
 n = Stage number.
 N = Last stage number.
 N_s = Last section number in pulsed column.
 N_{cath} = Number of cathode stage.
 N_{th} = Number of theoretical stage.
 NTU = Number of transfer unit.
 $(NTU)_{oxj}$ = Number of overall transfer units for j-th component in aqueous phase.
 $(NTU)_{oxj,p}$ = $(NTU)_{oxj}$ based on plug flow.
 $(NTU)_{oxj,D}$ = $(NTU)_{oxj}$ based on longitudinal dispersion.
 ΔN_{we} = Modified Weber number, cited as Equation (7) by literature (57)
 O = Volumetric flow rate of organic phase, [cm³/sec]
 O_K = Surface area on electrodes, [cm²]
 $O_K/F_g \cdot \ell$ = Characteristic volume of cathode.
 Pe = Péclet number based on drop diameter, dimensionless.
 Pe^* = Péclet number based on column height, dimensionless.
 ρ = Density, [g/cm³]
 ρ^*, ρ^{**} = Density of water or 30% -TBP-n-dodecane solvent.
 r = Radial distance, [cm]
 r^*, r^{**} = Correction factor by Equation (4-108), (4-109)
 Re = Reynolds number, $d_p \cdot u \cdot \rho / \mu$, dimensionless.
 s = Cross section area of column, [cm²]
 Sh = Sherwood number, kd_p/D , dimensionless.
 Sh^* = Sherwood number based on overall coefficient, dimensionless.
 Sc = Schmidt number, $\mu/D \cdot \rho$, dimensionless.
 σ = Interfacial tension, [g/sec², cm]

- t = Time, [sec]
 t_f^0 = Time of rising drop, [sec]
 t_f^0 = Time of drop formation, [sec]
 t_0 = Time of jetting drop as estimated from Equation (4 - 14) [sec]
 t_1 = Time of forced rising drop as estimated from Equation (4 - 13), [sec]
 t_2 = Time of free rising drop as estimated from Equation (4 - 12) [sec]
 t_n = Pulsed column plate thickness, [cm]
 T = Temperature.
 T_f = Free TBP concentration in organic phase.
 τ = Residence time, [sec]
 u = Superficial velocity, [cm/sec]
 u_t = Drop velocity during rising (or falling), [cm/sec]
 u_n = Drop velocity in plate hole, [cm/sec]
 u_θ = Tangential velocity, [cm/sec]
 u_r = Radial velocity, [cm/sec]
 u_{ff} = Drop velocity during forced falling, [cm/sec]
 v = Volume in mesh or column stage, [cm³/sec]
 \bar{V}_0 = Characteristic velocity, [cm/sec]
 \bar{V}_r = Velocity of the dispersed phase relative to the continuous phase, [cm/sec]
 V_∞ = Relative velocity between sphere and continuous phase fluid, [cm/sec]
 V' = Molar volume, [cm³]
 W = Flow rate of aqueous phase, [ℓ /h]
 x = Aqueous phase concentration, [g/ ℓ] or [mol/ ℓ]
 y = Organic phase concentration, [g/ ℓ] or [mol/ ℓ]
 φ = Holdup fraction, [-]
 φ^* = Holdup fraction at flooding point.
 φ_i = Characteristic value in electrolysis,
$$\varphi_i = \frac{(F_q \cdot \ell) \cdot \left(\frac{N_{cath}}{N_{th}} \right)}{(V_i) \cdot \left(\frac{F_{Ai}}{F_{Ai} + F_{oi}} \right)}$$

 ψ = Dissipation energy per unit volume.
 z = Column length or distance, [cm]
 Δz = Pulse column plate spacing, [cm]
 Z = Pulsed column height, [m]

(Subscript or Superscript)

a	= Aqueous phase.
B	= Bottom in pulsed column.
c	= Continuous phase.
d	= Dispersion phase.
e	= Equilibrium.
E	= Extractant.
f	= Falling drop.
ff	= Forced falling.
F	= Feed.
ζ	= Section number in pulsed column.
i	= Stage index.
in	= Inlet.
j	= Component index.
jet	= Jetting drop.
o	= Organic phase.
out	= Outlet.
ox	= Overall coefficient for aqueous phase.
oy	= Overall coefficient for organic phase.
od	= Overall coefficient based on dispersion phase.
oc	= Overall coefficient based on continuous phase.
r	= Rising drop.
R	= Raffinate.
s	= Solvent. (organic phase)
tr	= Transfer.
T	= Top in pulsed column.
x	= Aqueous phase.
y	= Organic phase.
*	= At equilibrium.
+	= At interface.

11. 参 考 文 献

- 1) 権田浩三, 岡紘一郎, 松田照夫, 星野忠也 ; ZN841-80-68 (1980)
- 2) H. Rouyer, J. Lebouhellec, E. Henry and P. Michell ; International Solv. Ext. Conf., p 2339 (1974)
- 3) W. Ochsenfeld, F. Baumgärtner, U. Bander, H. J. Bleyl, D. Ertel and G. Koch ; KFK-2558 (1977)
- 4) G. Koch ; Kerntechnik, 20, Jahrgang No 8/9, 363 (1978)
- 5) A. D. Mitchell ; ORNL/TM-6565 (1979)
- 6) L. Burkhart ; UCRL-15101 (1979)
- 7) 権田浩三, 岡紘一郎, 福田章二 ; PNCT841-79-26 (1979)
- 8) J. V. Candy and R. A. Emmert ; UCID-18128 (1979)
- 9) S. M. Yih and L. Burkhart ; TANSO, 30, 328 (1978)
- 10) A. L. Beyerlein, J. F. Geldard, H. F. Chung and J. E. Bennett ; Trans. Am. Nucl. Soc., 33, 702 (1979)
- 11) A. L. Beyerlein, T. F. Geldard, H. F. Chung and J. E. Bennett ; Trans. Am. Nucl. Soc., 33, Suppl. 1, 56 (1979)
- 12) D. D. Cobb and C. A. Ostenak ; Trans, Am. Nucl. Soc., 33, 712 (1979)
- 13) W. S. Groenier ; ORNL-4746 (1972)
- 14) G. L. Richardson and J. L. Swauson ; HEDL-TME 75-31 (1975)
- 15) S. B. Watson and R. H. Rainey ; ORNL-TM 5123 (1975)
- 16) J. T. Lowe ; I & EC Process design and development 7, No 3, 363 (1968)
- 17) W. S. Groenier, A. D. Mitchell and R. T. Jubin ; Proceedings of fast reactor fuel reprocessing (Dounreay), p 195 (1980)
- 18) 権田浩三 ; PNCT 841-77-60 (1977)
- 19) E. B. McCutcheon ; IS-T-677 (1975)
- 20) E. B. McCutcheon, L. E. Burkhart and R. E. Felt ; ISA-AC-716 (1975)
- 21) 江口 ; 化学工学, 26, No 8, 947 (1962)
- 22) J. C. Mecklenburgh ; Trans. Instn. Chem. Engrs., 52, 180 (1974)
- 23) G. Sege and F. W. Woodfield ; Chem. Eng. Progress., 50, No 8, 396 (1954)
- 24) N. P. Wilburn ; I & EC Fundamentals., 3, No 3, 189 (1964)
- 25) 小川, 伊藤 ; 化学工学, 38, No 11, 815 (1974)
- 26) P. V. Danckwerts ; Chem. Eng. Sci., 8, 93 (1958)

- 27) N. Zwietering ; Chem. Eng. Sci., 11, 1 (1959)
- 28) C. Y. Wen and L. T. Fan ; " Models for Flow Systems and Chemical Reactors " (1975)
- 29) H. Kramers and K. R. Westerterp ; " Elements of Chemical Reactor Design AND Operation " (1963)
- 30) L. D. Smoot and A. L. Babb ; I & EC Fundamentals, 1, 93 (1962)
- 31) B. W. Mar and A. L. Babb ; Ind. Eng. Chem., 51, 1011 (1959)
- 32) J. C. Biery and D. R. Boylan ; I & EC Fund., 2, 45 (1963)
- 33) T. Miyauchi, and T. Vermeulen ; I & EC Fund., 2, 113 (1963)
- 34) G. Damköhler ; " Der Chemie Ingenieur ", 3, part 1, 366 (1937)
- 35) N. P. Wilburn ; I & EC Fund., 3, 189 (1964)
- 36) C. R. McDonald and W. L. Wilkinson ; Proc. Intl. Solvent Extn. Conf., 1, 2608 (1974)
- 37) H. Rouyer, J. Lebouhellec, E. Henry and P. Michel ; Proc. Intl. Solvent Extn. Conf., 3, 2339 (1974)
- 38) L. Steiner and S. Hartland ; Proc. Intl. Solvent Extn. Conf., 1, 2289 (1974)
- 39) G. Petrich and G. Wronna ; KFK-2575 (1978)
- 40) W. K. Lewis and W. G. Whitman ; Ind. Eng. Chem., 16, 1215 (1924)
- 41) C. Hanson ; " Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction " (1975)
- 42) T. K. Sherwood and F. I. Jenny ; Ind. Engng. Chem., 27, 265 (1935)
- 43) C. A. Sleicher ; A. I. Ch. E. J., 5, 145 (1959)
- 44) T. Miyauchi and T. Vermeulen ; Ind. Eng. Chem. Funds., 2, 304 (1963)
- 45) S. Hartland and J. C. Mecklenburgh ; Chem. Eng. Sci., 21, 1209 (1966)
- 46) E. T. van der Laan ; Chem. Eng. Sci., 7, 187 (1957)
- 47) 江口, 永田 ; 化学工学., 22, 218 (1958)
- 48) G. L. Richardson and A. M. Platt ; Progress in Nuclear Energy, Ser. VI, 4, p 279 (1961)
- 49) R. de Witte ; Atompraxis 12 Heft 1. p 42 (1966)
- 50) 権田浩三, 松田照夫 ; PNCT841-80-65 (1980)
- 51) 山本寛著 "原子力化学工学" (昭和52年)
- 52) A. H. P. Shelland and Y. F. Hnang ; A. I. Ch. E. Journal., 25, No 1, 80 (1979)
- 53) 化学工学便覧(次訂四版, 昭和53年)
- 54) 藤縄, 丸山, 中池 ; 化学工学., 21, 194 (1957)
- 55) E. Sada, A. Yasunishi, S. Katoh and M. Nishioka ; Canadian J. of Chem. Eng., 56, 669, (1978)

- 56) R. M. Christiansen and A. N. Hixson ; *Ind. Eng. Chem.* , 49, No 6, 1017 (1957)
- 57) A. H. P. Skelland and S. S. Minhas ; *A. I. Ch. E. J.* , 17, 1316 (1971)
- 58) K. P. Lindland and S. G. Terjesen ; *Chem. Eng. Sci.* 5, 1 (1956)
- 59) F. Leroy ; ORNL-tr-4344 (1967)
- 60) F. Baumgärtner and L. Finsterwalder ; *J. Physical Chemistry* 74, No 1, 108 (1970)
- 61) D. Horner, J. Mailen, S. Thiel, T. Scott and R. Yates ; *Ind, Eng. Chem.. Fundam.* , 19, 103 (1980)
- 62) D. Horner and J. Mailen, ; *Trans Am, Nucl. Soc.* No 27, 484 (1977)
- 63) H. A. C. Mckay ; A. E. R. E. C/R. 1199 (1957)
- 64) W. Nits and A. Schoor ; *Atomenergie-Kerntechnik*, 35, 95 (1980)
- 65) 中塩, 亀井, 坂井 ; *化学工学*, 33, No 8, 780 (1969)
- 66) K. Schiigerl and A. L. Dimian ; *Chem. Eng. Sci.* , 35, 963 (1980)
- 67) R. Higbie ; *Trans. Am, Inst. Chem. Engr.* 31, 365 (1935)
- 68) H. L. Toor ; *A. I. Ch, E, Journal*, 4, 97 (1958)
- 69) P. V. Danckwerts ; *Ind. Eng. Chem.* 43, 1460 (1951)
- 70) Ph. Bergeonneau, C. Jaonen, M. Germain and A. Bathellicr ; *Int. Solv. Extract. Conf.*, p 612 (1977)
- 71) M. F. Pushlenkov, N. N. Shchepetilnikov, G. I. Kuznetsov, F. D. Kasimov, A. L. Yasnovitskaya and G. N. Yakovlev ; *Int. Solv. Extract. Conf.* , I, p 493 (1974)
- 72) 江口, 原田 ; *化学工学*, 35, 86 (1971)
- 73) A. E. Handlos and T. Baron ; *A. I. Ch. E. Journal*, 3, 127 (1957)
- 74) J. F. Haper ; *J. Fluid Mech.* , 58, 538 (1973)
- 75) L. E. Johns and R. B. Beckmann ; *A. I. Ch. E. Journal* 12, 10 (1966)
- 76) 只木 ; *化学工学*, 37, 827 (1973)
- 77) M. Perrut and R. Loutaty ; *Chem. Eng. J.* 3, 286 (1972)
- 78) M. M. I. Baird and S. J. Lane ; *Chem. Eng. Sci.* , 28, 947 (1973)
- 79) J. Kubie and G. C. Gardner ; *Chem. Eng. Sci.* , 32, 195 (1977)
- 80) A. H. P. Skelland and Y. F. Huang ; *A. I. Ch. E. Journal*, 23, 701 (1977)
- 81) R. M. Wellek and T. Gürkan ; *A. I. Ch. E. Journal* 22, 484 (1976)
- 82) R. N. Griffith ; *Chem. Eng. Sci.* , 12, 198 (1960)
- 83) 白井 ; "流動床" (1958)
- 84) Yen-Wu Miano ; IS-T-858 (1979)
- 85) B. J. Azzopardi ; *Int. J. Heat Mass Transfer.* , 22, 1245 (1979)
- 86) 矢木, 宮内 ; *化学工学.* , 17, 382 (1953)

- 87) R. H. Houston ; US-AEC-UCRL. (1958)
- 88) S. Z. Kagan, etal. ; International Chem. Eng. , 5(4), 656 (1965)
- 89) T. Miyauchi and H. Oya ; Am. Ind. Chem, Eng. , 11(3), 395 (1965)
- 90) S. Z. Kagan, B. A. Veisbein, etal. ; International Chem. Eng. 13(2), 217 (1973)
- 91) O. Lebenspiel ; " Chemical Reaction Engineering " (1962)
- 92) R. Gayler, N. W. Roberts and H. R. C. Pratt ; Trans. Inst. Chem. Eng. , 31, 57 (1953)
- 93) D. H. Logsdail and J. D. Thornton ; Trans. Inst. Chem. Engng. , 35, 316 (1957)
- 94) J. D. Thornton ; British Chem. Eng. , May 247,(1958)
- 95) M. E. Whatley ; ORNL-TM-581, (1963)
- 96) A. F. Cermak, J. H. Gray, E. W. Murbach, J. C. Neace and R. G. Spaunburgh ; CONF-780304, V-11 (1978)
- 97) M. B. Finlayson and J. A. S. Mowat ; Electrochemical Technology. 3, 148 (1965)
- 98) F. Baumgärtner and H. Schmider ; Radiochimica Acta 25, 191 (1978)
- 99) H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, and H. Hausberger ; KFK-2082(1974)
- 100) M. Krumpelt ; ANL-7946 (1972)
- 101) L. Richard ; I & EC Process D & D, 8, 392 (1969)
- 102) G. A. Sehmel ; I & EC Process D & D, 2, 381 (1963)
- 103) T. Miyauchi ; A. I. Ch. E. J. , 11, 395 (1965)
- 104) R. Herbert ; I & EC Process, D & D, 9, 272 (1970)
- 105) M. M. Hafez ; Int. Solv. Extract. Conf. 2, 1671 (1974)
- 106) J. R. Perrott, G. Stedman and N. Uysal ; J. Chem. Soc. , Dalton Trans. , 1976, 2058
- 107) C. S. Schla, M. R. Caverly, H. E. Henry and W. J. Jenkin ; USAEC Report DP-808, April, (1969)
- 108) G. E. Benedict ; UC-78 (1977)
- 109) R. G. Geier ; CONF-15-P 515 (1958)
- 110) W. Pfeifer and H. Schmidt ; KFK-2560 (1978)

付録1. 数 値 解 法

- 1.1 パルスカラムのモデル化
- 1.2 基本式の差分化
 - (1) カラム内の有限濃度点の定義
 - (2) 基本式の有限差分化
 - (3) 時間微分項の差分化
 - (4) 分散項と対流項の差分化
 - (5) 物質移動項の差分化
 - (6) 反応項の差分化
- 1.3 境界条件
 - (1) カラム上下端の境界条件
 - (2) 供給段における物質収支式
- 1.4 過渡連立方程式の構成
- 1.5 定常連立方程式の構成
- 1.6 上下分相タンク内の物質収支式

1.1 パルスカラムのモデル化

PULCO コードによってシミュレートされるパルスカラムの構造は、本文 3.1 および 7.12 で述べたように、目皿板によって区切られた段からなるカラム部分とその両端に位置する分相タンクから構成されるものとする。

供給液入力によって区切られた段の集りを Section と名づけ、この Section においては、液流速、ホールドアップ、乱流拡散係数、油水相界面積等は一定とする。各 Section 毎に、高さ (H ZT), mesh 分割数 (NDV) を指定する。有限差分式で使用する mesh 幅 ΔZ (DZT) は、次式により計算できる。

$$DZT = HZT/NDV \tag{A-1}$$

カラムの物質収支式には、本文 (3-1), (3-2) 式を適用し、上下分相タンクには、本文 7.1.2 で述べたように独立した抽出器として取扱う常微分方程式を適用する。段は、目皿板によって区分される物理的な空間であるに対し、(A-1) 式で表わされる mesh は、差分化のためのコントロールボリュームを形成し、両者の幅は必ずしも一致する必要はない。

パルスカラムに入力される供給液流量 (AFD, OFD) とカラム内流量 (AFL, OFL) の関係を、Fig. A-1 に示すように定義する。

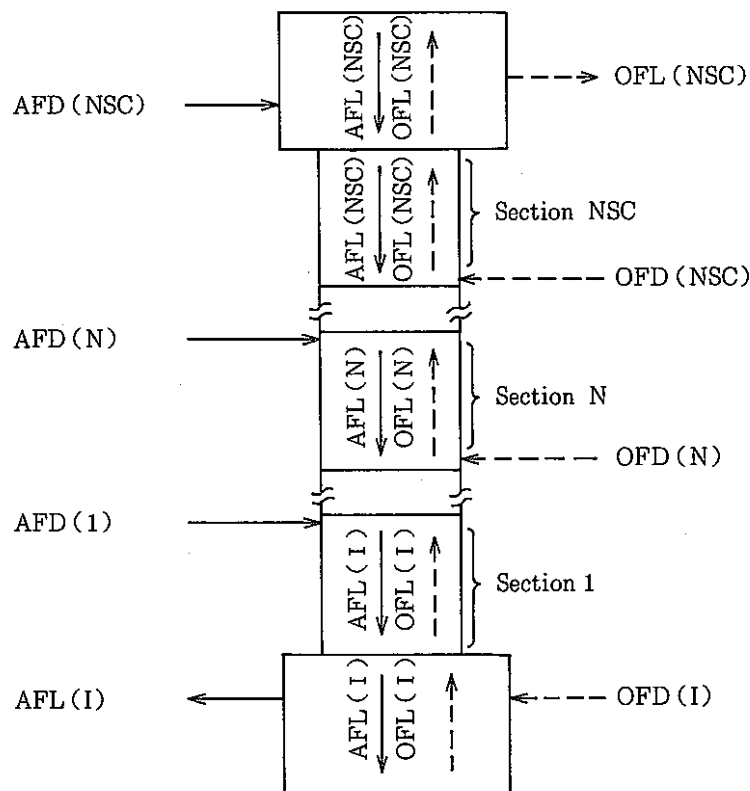


Fig. A-1 PULCO 流量モデル

供給液流量は中性基準とする。カラム内流量は、本文 3.1 に述べたように、次式で計算できる。

$$\begin{aligned} \text{AFL}(N) &= \sum_{K=1}^N \text{AFD}(\text{NSC}-K+1) \\ \text{OFL}(N) &= \sum_{K=1}^N \text{OFD}(K) \end{aligned} \tag{A-2}$$

1.2 基本式の差分化

(1) カラム内の有限濃度点の定義

本文の抽出モデル基本式を有限差分法で解くに当り、パルスカラム内の空間を有限メッシュ点に分割し、濃度変数を Fig. A-2 のように表わす。

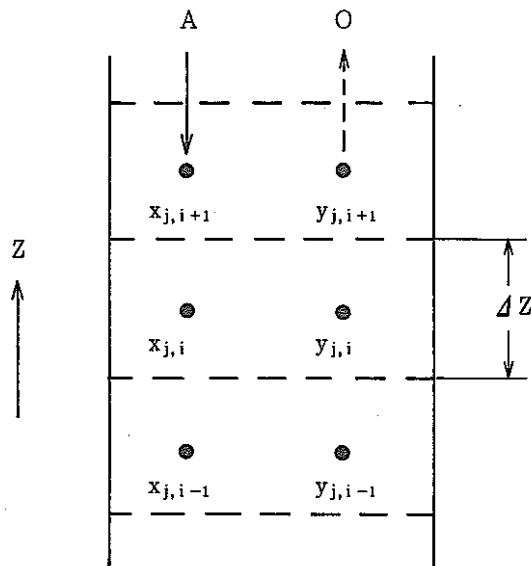


Fig. A-2 パルスカラム内の離散濃度点

x , y は mesh の中点の値を代表する。Fig. A-2 において、時間ステップのインデックス k を省略したが、時間もまた有限なステップに分割され、濃度変数は、 $x_{j,i,k}$, $y_{j,i,k}$ のように表わされる。

カラムの断面積を S (cm^2) とおくと、mesh の体積 v (cm^3) は、

$$v = S \times \Delta Z \tag{A-3}$$

で与えられ、各相体積は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} v_a &= v \times \varphi_a \\ v_o &= v \times \varphi_o \end{aligned} \tag{A-4}$$

ただし、 $\varphi_a + \varphi_o = 1$

また、 v_a , v_o を用いて、各相につき仮想的な断面積 S_a , S_o を定義する。

$$S_a = v_a / \Delta Z$$

$$S_o = v_o / \Delta Z$$

$x_{j,i,k}$, $y_{j,i,k}$ を空間 mesh i , 時間ステップ $t_{k-1} \sim t_k = t_{k-1} + \Delta t$ 間を代表する濃度とすると、次式が得られる。

$$\int_i \varphi_a \cdot x_j(z,t) dz = v_a \cdot X_{j,i,k}$$

$$\int_i \varphi_o \cdot y_j(z,t) dz = v_o \cdot Y_{j,i,k}$$
(A-6)

PULCO コードにおいては、本文(2-26), (2-27)式の偏微分方程式を(A-6)式のように積分し、差分方程式に変換する。

(2) 基本式の有限差分化

本文の抽出モデル基本式は、次式で与えられ、四つの項に区分される。

$$(\text{物質の時間変化}) = (\text{分散項}) + (\text{対流項}) + (\text{物質移動項}) + (\text{反応項})$$

上式において、分散項と対流項に対しては、Explicit 差分を適用し、物質移動項と反応項に対しては、Implicit 差分を適用する。

(3) 時間微分項の差分化

時間変化 $t_k \rightarrow t_{k+1} (= t_k + \Delta t)$ における mesh i の濃度変化は、

$$X_{j,i,k+1} = X_{j,i,k} + \Delta X_{j,i,k}$$

$$Y_{j,i,k+1} = Y_{j,i,k} + \Delta Y_{j,i,k}$$
(A-7)

であるとし、(A-6)式と同様に積分すると、次式の差分化式が得られる。

$$\varphi_a \cdot \frac{\partial x_j(z)}{\partial t} \longrightarrow v_a \cdot \frac{\Delta X_{j,i,k}}{\Delta t}$$

$$\varphi_o \cdot \frac{\partial y_j(z)}{\partial t} \longrightarrow v_o \cdot \frac{\Delta Y_{j,i,k}}{\Delta t}$$
(A-8)

(4) 分散項と対流項の差分化

分散項と対流項は、水相につき次式で表わされる。油相についても同様である。

$$E_x \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} + u_x \cdot \frac{\partial X}{\partial Z}$$
(A-9)

(A-9)式を mesh i につき積分すると次式が得られる。

$$S_a \cdot E_x \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_{i+\frac{1}{2}} - S_a \cdot E_x \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_{i-\frac{1}{2}} + u_x \cdot S_a \cdot X_{i+\frac{1}{2}} - u_x \cdot S_a \cdot X_{i-\frac{1}{2}}$$
(A-10)

PULCO コードにおいては、カラム内の線速度 u_x (cm/sec), 仮想的断面積 S_a (cm²) は、一定としている。(A-10)式を完全な Explicit 差分によって離散化すると、次式が得られる。

$$\frac{S_a \cdot E_x}{\Delta Z} \cdot (X_{j,i+1,k} - X_{j,i,k}) - \frac{S_a \cdot E_x}{\Delta Z} (X_{j,i,k} - X_{j,i-1,k})$$

$$+ u_x \cdot S_a (X_{j,i+\frac{1}{2},k} - X_{j,i-\frac{1}{2},k})$$
(A-11)

(A-11)式において、 $x_{j,i+\frac{1}{2},k}$ 、 $x_{j,i-\frac{1}{2},k}$ は、補間因子 (f) を使って、次式で表わされる。

$$\begin{aligned} x_{j,i+\frac{1}{2},k} &= (1-f_a) \cdot x_{j,i+1,k} + f_a \cdot x_{j,i,k} \\ x_{j,i-\frac{1}{2},k} &= (1-f_a) \cdot x_{j,i,k} + f_a \cdot x_{j,i-1,k} \end{aligned} \quad (A-12)$$

f_a は対流項差分のための補完因子であり、 $f_a = 0$ なら完全な上流差分、 $f_a = 0.5$ ならば中心差分となる。 f_a は、入力パラメータである。

以上をまとめると、水相につき、次式が得られる。

$$\begin{aligned} E_x \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + u_x \cdot \frac{\partial x}{\partial y} &\longrightarrow \frac{S_a \cdot E_x}{\Delta z} \cdot (x_{j,i+1,k} - 2x_{j,i,k} + x_{j,i-1,k}) \\ &+ u_x \cdot S_a \cdot [(1-f_a) \cdot x_{j,i+1,k} - (1-2f_a) \cdot x_{j,i,k} - f_a \cdot x_{j,i-1,k}] \end{aligned} \quad (A-13)$$

油相についても同様に、 f_o を用いて、次の差分化式が得られる。

$$\begin{aligned} E_y \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + u_y \cdot \frac{\partial y}{\partial z} &\longrightarrow \frac{S_o \cdot E_y}{\Delta z} (y_{j,i+1,k} - 2y_{j,i,k} + y_{j,i-1,k}) \\ &+ u_y \cdot S_o \cdot [(1-f_o)y_{j,i-1,k} - (1-2f_o)y_{j,i,k} - f_o \cdot y_{j,i+1,k}] \end{aligned} \quad (A-14)$$

$$\begin{aligned} \text{ただし、} \quad y_{j,i+\frac{1}{2},k} &= (1-f_o) \cdot y_{j,i,k} + f_o \cdot y_{j,i+1,k} \\ y_{j,i-\frac{1}{2},k} &= (1-f_o) \cdot y_{j,i-1,k} + f_o \cdot y_{j,i,k} \end{aligned} \quad (A-15)$$

補助因子 f_a 、 f_o は次式で与えられる。

$$0 \leq f_a \leq 0.5$$

$$0 \leq f_o \leq 0.5$$

(5) 物質移動項の差分化

物質移動項 $K_{j,a}(x_j - x_j^*)$ に含まれる総括物質移動係数 K_j と分配係数 m_j は、抽出成分濃度の非線型関数で表わされ、積分は解析的に行うことができない。そこで、積分は仮想的な平均濃度 $\bar{x}_{j,i,k}$ 、 $\bar{y}_{j,i,k}$ を用いて以下のように簡略化する。

$$\int_{V_c} K_j \cdot a \cdot [x_j(z,t) - x_j^*(z,t)] dz \rightarrow \text{FMT}_j(\bar{x}_{i,k}, \bar{y}_{i,k}) \quad (A-17)$$

$$\text{ただし、} \quad \bar{x}_{i,k} = (\bar{x}_{1ik}, \bar{x}_{2ik}, \dots)^T$$

$$\bar{y}_{i,k} = (\bar{y}_{1ik}, \bar{y}_{2ik}, \dots)^T$$

$$\text{FMT}_j(\bar{x}_{ik}, \bar{y}_{ik}) = K_j(\bar{x}_{ik}, \bar{y}_{ik}) \cdot V_a [\bar{x}_{jik} - \bar{y}_{jik} / m_j(\bar{x}_{ik}, \bar{y}_{ik})] \quad (A-18)$$

(A-17)、(A-18)式は、水相基準の物質移動項について表わしたが、油相基準についても同様であり、 FMT_j として表わされる。

仮想的な平均濃度 $\bar{x}_{j,i,k}$ 、 $\bar{y}_{j,i,k}$ は、時間、空間、に対する補完因子をそれぞれ、 f_k 、 f_w 、 f_B とすれば、次式のように表わされる。

$$\bar{x}_{jik} = \tilde{x}_{j,i,k} + f_k \cdot \Delta x_{j,i,k} \quad (A-19)$$

$$\bar{y}_{jik} = \tilde{y}_{j,i,k} + f_k \cdot \Delta y_{j,i,k}$$

$$\tilde{x}_{jik} = (1-f_w) \cdot x_{j,i,k} + f_w \cdot x_{j,i+1,k} \quad (A-20)$$

$$\tilde{y}_{jik} = (1-f_B) \cdot y_{j,i,k} + f_B \cdot y_{j,i-1,k}$$

(A-20)式において、水相、油相ともに上流側の濃度を考慮した。また、 f_k は時間変化に関する因子であるから、定常計算の場合には意味がない。(A-18)式は未知量 $\Delta x_{j,i,k}$ と $\Delta y_{j,i,k}$ の非線型関数となる。そこで、1次のTaylor展開により線型化する。

$$FMT_j(\bar{x}_{ik}, \bar{y}_{ik}) \doteq FMT_j(\tilde{x}_{ik}, \tilde{y}_{ik}) + \sum_m [PMX_{jm} \cdot \Delta x_{mik} + PMY_{jm} \cdot \Delta y_{mik}] \cdot f_k \quad (A-21)$$

ただし、

$$PMX_{jm} = \frac{\partial FMT_j(\tilde{x}_{ik}, \tilde{y}_{ik})}{\partial x_{mik}} \quad (A-22)$$

$$PMY_{jm} = \frac{\partial FMT_j(\tilde{x}_{ik}, \tilde{y}_{ik})}{\partial y_{mik}}$$

物質移動項 FMT_j の偏微分値 PMX_{jm} と PMY_{jm} は数値微分により計算できる。

(6) 反応項の差分化

抽出モデル基本式の $R_{ar,j}$, $R_{or,j}$ は、酸化還元反応または電解還元反応によって単位体積当りに生成(または消滅)する成分 j の生成速度 (mol/sec, cm³) を表わしている。この反応速度は、成分濃度の非線型関数である。また、その関数型は反応の種類によって異なる。そこで、積分については仮想的な平均濃度 $\bar{x}_{j,i,k}$, $\bar{y}_{j,i,k}$ を用いて以下のように簡略化する。

$$\sum_r \int_{v_0} \varphi_a \cdot R_{ar,j}(z,t) dz \longrightarrow FRA_j(\bar{x}_{ik}) \quad (A-23)$$

$$\sum_r \int_{v_0} \varphi_o \cdot R_{or,j}(z,t) dz \longrightarrow FRO_j(\bar{y}_{ik})$$

ただし、 $\bar{x}_{ik} = (\bar{x}_{1ik}, \bar{x}_{2ik}, \dots)^T$

$$\bar{y}_{ik} = (\bar{y}_{1ik}, \bar{y}_{2ik}, \dots)^T \quad (A-24)$$

仮想的な平均濃度 $\bar{x}_{j,i,k}$ と $\bar{y}_{j,i,k}$ は、時間と空間に対する補完因子をそれぞれ、 f_R と f_w , f_B とし、次のように表わされる。

$$\bar{x}_{jik} = \tilde{x}_{jik} + f_R \cdot \Delta x_{jik} \quad (A-25)$$

$$\bar{y}_{jik} = \tilde{y}_{jik} + f_R \cdot \Delta y_{jik}$$

$$\tilde{x}_{jik} = (1-f_w) x_{jik} + f_w \cdot x_{j,i+1,k} \quad (A-26)$$

$$\tilde{y}_{jik} = (1-f_B) \cdot y_{jik} + f_B \cdot y_{j,i-1,k}$$

f_R は時間変化に関する因子であるから、定常計算の場合には、意味がない、(A-23)式は、未知量 $\Delta x_{j,i,k}$ と $\Delta y_{j,i,k}$ の非線型関数となる。そこで、1次のTaylor展開によって線型化する。

$$FRA_j(\bar{x}_{ik}) = FRA_j(\tilde{x}_{ik}) + \sum_l DRA_{j\ell} \cdot \Delta x_{\ell ik} \cdot f_k \quad (A-27)$$

$$FRO_j(\bar{y}_{ik}) = FRO_j(\tilde{y}_{ik}) + \sum_l DRO_{j\ell} \cdot \Delta y_{\ell ik} \cdot f_k$$

ただし,

$$DRA_{j\ell} = \frac{\partial FRA_j(\tilde{x}_{ik})}{\partial y_{\ell ik}} \quad (A-28)$$

反応速度の関数 FRA_j , DRA_j 等は反応毎にサブルーチン形式で与えられるものとする。
補完因子 f_w , f_B は (A-18) 式と同様である。

1.3 境界条件

(1) カラム上下端の境界条件

カラムの下端 ($Z=0$) と上端 ($Z=H$) における境界条件は、本文 2, 3 における (2-39) ~ (2-43) 式で表わされる。

これらの式で Index を省略すると次式が得られる。

$$E_x \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{z=H} + u_x(x_{z=H} - x_{in}) = 0, \quad E_y \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{z=0} + u_y(y_{z=0} - y_{in}) = 0$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad (A-29)$$

カラムの上端, 下端における mesh 点を Fig. A-3 に示す。

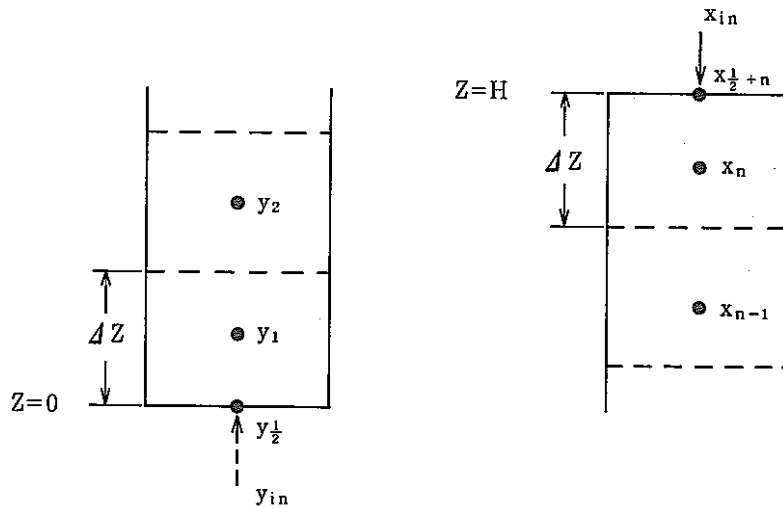


Fig.A-3 $Z=0, Z=H$ における濃度点

Fig. A-3 に示される変数には、index j と k は省略している。境界において問題となるのは、対流項、分散項の差分化である。mesh, 1 と n について積分を行うと、(A-10) 式より、水相、油相の供給口において、次項が得られる。

$$S_a \cdot E_x \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{n+\frac{1}{2}} - S_a \cdot E_x \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{n-\frac{1}{2}} + u_x \cdot S_a \cdot x_{n+\frac{1}{2}} - u_x \cdot S_a \cdot x_{n-\frac{1}{2}}$$

$$S_o \cdot E_y \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{\frac{3}{2}} - S_o \cdot E_y \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{\frac{1}{2}} + u_y \cdot S_o \cdot y_{\frac{3}{2}} - u_y \cdot S_o \cdot y_{\frac{1}{2}} \quad (A-31)$$

上項で $i = \frac{3}{2}$, $n - \frac{1}{2}$ における値は (A-13), (A-14) 式に示したと同様に差分化できるが, $i = \frac{1}{2}$, $i = n + \frac{1}{2}$ の値は未定である。(A-29) 式は, 次のようにおくことができる。

$$u_x \cdot x_{in} = E_x \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{n+\frac{1}{2}} + u_x \cdot x_{n+\frac{1}{2}} \tag{A-32}$$

$$u_y \cdot y_{in} = E_y \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{\frac{1}{2}} + u_y \cdot y_{\frac{1}{2}}$$

したがって, (A-31) 式は次項で表わされる。

$$u_x \cdot S_a \cdot x_{in} - S_a \cdot E_x \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{n-\frac{1}{2}} - u_x \cdot S_a \cdot x_{n-\frac{1}{2}} \tag{A-33}$$

$$u_y \cdot S_o \cdot x_{in} - S_o \cdot E_y \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{\frac{3}{2}} - u_y \cdot S_o \cdot y_{\frac{3}{2}}$$

また, 同様に油相, 水相の出口 (流出口) においては, 次項が得られる。

$$S_a \cdot E_x \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{\frac{3}{2}} - S_a \cdot E_x \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{\frac{1}{2}} + u_x \cdot S_a \cdot x_{\frac{3}{2}} - u_x \cdot S_a \cdot x_{\frac{1}{2}} \tag{A-33}'$$

$$S_o \cdot E_y \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{n+\frac{1}{2}} - S_o \cdot E_y \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{n-\frac{1}{2}} + u_y \cdot S_o \cdot y_{n+\frac{1}{2}} - u_y \cdot S_o \cdot y_{n-\frac{1}{2}}$$

(A-30) 式の境界条件より, 次式が与えられる。

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{n+\frac{1}{2}} = 0, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{\frac{1}{2}} = 0 \tag{A-34}$$

$$x_{\frac{1}{2}} \doteq x_1, \quad y_{n+\frac{1}{2}} \doteq y_n \tag{A-35}$$

したがって, 対流の流出項については, 補完因子 f_a, f_o を使用することなしに, 完全な上流差分式を適用し, (A-33) 式より次式が得られる。

$$u_x \cdot S_a (x_{\frac{3}{2}} - x_1) = S_a \cdot E_x \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{\frac{3}{2}}, \quad u_y \cdot S_o (y_{n-\frac{1}{2}} - y_n) = S_o \cdot E_y \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{n-\frac{1}{2}} \tag{A-36}$$

$x_{\frac{3}{2}}, \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{\frac{3}{2}}$ 等は, (A-13), (A-14) 式と同様に差分化できる。

(2) 供給段における物質における物質収支式

パルスカラムの多段供給の場合につき, 本文 Fig. 3-2 を基に, Fig. A-4 のように定義する。

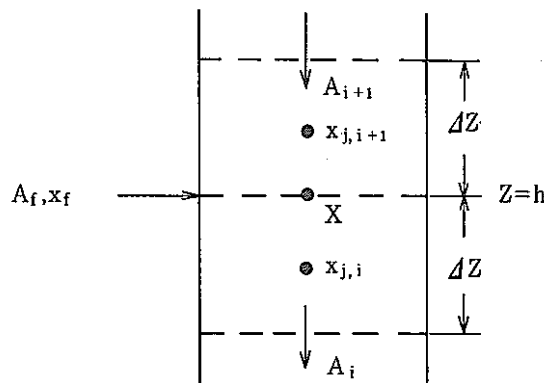


Fig. A-4 供給段における濃度, 流量モデル

供給液は、Fig. A-4に示されるように段*i*と、段*i+1*の間に入力されるものとし、流量は、本文(3-16)式と同様に、次式で与えられる。

$$A_i = A_{i+1} + A_f \quad (\text{A-37})$$

Fig. A-4のZ=hにおける濃度Xは、常に定常状態にあるものとし、供給段面Z=hにおいて、本文(3-10)、(3-11)式より、次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{z=h, (i+\frac{1}{2})} = 0, \quad \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{z=h, i+\frac{1}{2}} = 0 \quad (\text{A-38})$$

物質収支は、本文(3-18)式より、次式で与えられる。

$$A_i x = A_{i+1} \cdot x_{i+1} + A_f \cdot x_f \quad (\text{A-39})$$

Fig. A-4の*i*段において、抽出モデル基本式の分散項と対流項の積分は、次式で表わされる。

$$E_x \cdot \left(\frac{\partial^2 x}{\partial z^2}\right) + u_x \frac{\partial x}{\partial z} \rightarrow -\frac{S_a \cdot E_x}{\Delta z} (x_{ji} - x_{j, i-1}) + u_x \cdot S_a \cdot [X - (1-f_a)x_{ji} - f_a \cdot x_{j, i-1}] \quad (\text{A-40})$$

油相濃度についても同様に次式で表わされる。

$$O_{j, i+1} \cdot Y = O_{j, i} \cdot y_{ji} + O_{j, f} \cdot y_{j, f} \\ E_y \left(\frac{\partial^2 y}{\partial z^2}\right) - u_y \frac{\partial y}{\partial z} \rightarrow \frac{S_o \cdot E_y}{\Delta z} (y_{j, i+2} - y_{j, i+1}) + u_y \cdot S_o [Y - (1-f_o)y_{ji} - f_o y_{j, i-1}] \quad (\text{A-41})$$

1.4 過渡連立方程式の構成

抽出基本モデル式の差分化を、 $t_k \rightarrow t_{k+1} (= t_k + \Delta t)$ のタイムステップにつき行った。ここで、時間 t_k における濃度 $x_{j, i, k}$ 、 $y_{j, i, k}$ ($j=1 \sim \text{TCP}$, $i=1 \sim \text{NST}$)を既知とし、タイムステップ Δt 間の濃度増分を、 $\Delta x_{j, i, k}$ 、 $\Delta y_{j, i, k}$ とおくと、段*i* (meshに相当)における差分式は次式で与えられる。

$$\frac{v_a}{\Delta t} \cdot \Delta x_{j, i, k} = \frac{S_a \cdot E_x}{\Delta z} \cdot (x_{j, i+1, k} - 2x_{j, i, k} + x_{j, i-1, k}) + u_x \cdot S_a (x_{j, i+1, k} - x_{j, i, k}) \\ + \text{FMT}_j + \sum_m [\text{PMX}_{jm} \cdot \Delta x_{mik} + \text{PMY}_{jm} \cdot \Delta y_{mik}] \cdot f_k \quad (\text{A-43}) \\ + \text{FRA}_j + \sum_\ell \text{DRA}_{j\ell} \cdot \Delta x_{\ell ik} \cdot f_R$$

$$\frac{v_o}{\Delta t} \cdot \Delta y_{j, i, k} = \frac{S_o \cdot E_y}{\Delta z} (y_{j, i+1, k} - 2y_{j, i, k} + y_{j, i-1, k}) + u_y \cdot S_o (y_{j, i+1, k} - y_{j, i, k}) \\ - \text{FMT}_j + \sum_m [\text{PMX}_{jm} \cdot \Delta x_{mik} + \text{PMY}_{jm} \cdot \Delta y_{mik}] \cdot f_k \quad (\text{A-44}) \\ + \text{FRO}_j + \sum_\ell \text{DRO}_{j\ell} \cdot \Delta y_{\ell ik} \cdot f_R$$

ただし, $j = 1 \sim \text{TCP}, i = 1 \sim \text{NST}$

したがって, (A-43), (A-44) 式は $\Delta x_{jik}, \Delta y_{jik}$ ($j = 1 \sim \text{TCP}$) に関する線型連立方程式となる。分散項, 対流項は Explicit 差分としたので, 連立方程式は段 i 毎にそれぞれ独立した $2 \times \text{JCP}$ 元の方程式として得られる。すなわち, 濃度ベクトル \mathbf{C}_i を

$$\mathbf{C}_i = (\Delta x_{1ik} \dots \dots \dots, \Delta x_{\text{JCP}, i, k}, \Delta y_{1, i, k} \dots \dots \dots, \Delta y_{\text{JCP}, i, k})^T \quad (\text{A-45})$$

とおき, $\Delta x, \Delta y$ にかかる係数を行列 A_i , 定数項をベクトル \mathbf{b}_i で表わすと, (A-43), (A-44) 式は, 次式として与えられる。

$$A_i \cdot \mathbf{C}_i = \mathbf{b}_i \quad (i = 1 \sim \text{NST}) \quad (\text{A-46})$$

PULCO コードにおいては成分数 (JCP) は 8 個以内である。したがって, (A-46) 式は高々, 16 元の連立方程式となり, この連立方程式は Gauss の消去法 (SIMEQ routine) によって解くことができる。

段 i と段 $i+1$ の間に供給液 A_f, O_f が存在する場合, $x_{N, j, k}, y_{o, j, k}$ を供給段濃度とすると, (A-39), (A-41) 式より次式が得られ,

$$x_{N, j, k} = \frac{A_{i+1} \cdot x_{j, i+1, k} + A_f \cdot x_f}{A_i}, \quad y_{o, j, k} = \frac{O_{i-1} \cdot y_{j, i-1, k} + O_f \cdot y_f}{O_i} \quad (\text{A-47})$$

ただし, $j = 1 - \text{JCP}$

成分毎に独立した物質収支式が成立する。また, (A-43), (A-44) 式において, 時間に関する補間因子 f_k と f_r が零ならば完全な Explicit 差分式となる。したがって, 増分値 $\Delta x_{j, i, k}, \Delta y_{j, i, k}$ ($j = 1 - \text{JCP}$) は連立することなしに解くことができる。 f_k, f_r は入力パラメータであるから, タイムステップ Δt が十分に小さく, 物質移動速度と反応速度が極端に大きくない場合は, 計算時間節約のため, f_k, f_r とともに零となる。カラムの境界濃度は, 上下分相タンクの濃度となり, これらはタンクにおける方程式によって与えられる。

1.5 定常連立方程式の構成

定常状態の抽出モデル基本式は, 本文 (2-26), (2-27) 式の時間微分項を零として表わされる。他の項は全く同じである。したがって, 有限差分化も時間インデックス k を省略すれば同様に展開できる。時間に関する補完因子 f_k と f_r は考えなくてよい。1-2 より定常状態における差分方程式は以下のように表わされる。(ただし, mesh i につき書き下す)

$$\begin{aligned} a_u \cdot x_{j, i+1} - a_p \cdot x_{j, i} + a_d \cdot x_{j, i-1} + \text{FMT}_j(\tilde{\mathbf{x}}_i \cdot \tilde{\mathbf{y}}_i) - \text{FRA}_j(\tilde{\mathbf{x}}_i) &= 0 \\ b_u \cdot y_{j, i+1} - b_p \cdot y_{j, i} + b_d \cdot y_{j, i-1} - \text{FMT}_j(\tilde{\mathbf{x}}_i \cdot \tilde{\mathbf{y}}_i) - \text{FRO}_j(\tilde{\mathbf{y}}_i) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A-48})$$

$$\begin{aligned} \text{ただし, } a_u &= \text{AFL}, & b_u &= 0 \\ a_p &= \text{ZXT}, & b_p &= \text{ZYB} & i &= \text{NST} \\ a_d &= \text{ZXB}, & b_d &= \text{ZYB} \end{aligned} \quad (\text{A-49})$$

$$\begin{aligned} a_u &= ZXT, & b_u &= ZYT \\ a_p &= ZXM, & b_p &= ZYM \\ a_D &= ZXB, & b_D &= ZYB \end{aligned} \quad 1 < i < NST \quad (A-50)$$

$$\begin{aligned} a_u &= ZXT, & b_u &= ZYT \\ a_p &= ZXT, & b_p &= ZYB \\ a_D &= D & b_D &= OFL \end{aligned} \quad i = 1 \quad (A-51)$$

$$\begin{aligned} ZXT &= S_a \cdot E_x / \Delta Z + (1 - f_a) \cdot AFL \\ ZXM &= 2 \cdot S_a E_x / \Delta Z + (1 - 2f_a) AFL \\ ZXB &= S_a \cdot E_x / \Delta Z - f_a \cdot AFL \end{aligned} \quad (A-52)$$

$$\begin{aligned} ZYT &= S_D E_y / \Delta Z - f_o \cdot OFL \\ ZYM &= 2S_o E_y / \Delta Z + (1 - 2f_o) OFL \\ ZYB &= S_o E_y / \Delta Z + (1 - f_o) OFL \end{aligned} \quad (A-53)$$

(A-48) ~ (A-54) 式は各 mesh 毎に, また各成分毎に成立する。すなわち, $j = 1 \sim JCP$, $i = 1 \sim NTS$ について成立する。(A-48) 式の関数 FMT, FRA, $FR\bar{O}$ に使用されている平均濃度 \tilde{x}_i , \tilde{y}_i は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \tilde{x}_{j,i} &= (1 - f_w) \cdot x_{j,i} + f_w \cdot x_{j,i+1} \\ \tilde{y}_{j,i} &= (1 - f_B) \cdot y_{j,i} + f_B \cdot y_{j,i-1} \end{aligned} \quad (A-54)$$

したがって, (A-48) 式は, $NST \times JCP \times 2$ 元の非線型連立方程式を構成することとなる。また, NST (mesh 数) ≤ 200 , JCP (成分数) ≤ 8 がプログラムされているから最大 3200 元の方程式を解くことになる。そこで, 解法としては, mesh 内の物質収支をとりながら, 逐次反復をくり返す方法を採用した。(A-48) 式において, mesh i 以外の成分濃度を 1 回の反復における値とすると, mesh 毎に独立した非線型連立方程式となる。これらの連立方程式の元数は最大で $2 \times JCP$ (≤ 16) であるから, Newton 法の反復計算により解を求めることができる。

i 段の濃度ベクトル C を, 次式のように定義すると,

$$C = (x_{1i}, x_{2i}, \dots, y_{1i}, y_{2i}, \dots)^T \quad (A-55)$$

(A-48) 式は次式で示されるベクトル形式で表わすことができる。

$$f_i(C) = 0, \text{ for } j = 1 \sim NC (= 2 \times JCP) \quad (A-56)$$

(A-56) 式に含まれる非線型関数 FMT, FRA, $FR\bar{O}$ はサブルーチン形式で与えられる。各関数については種類があるので, 関数 f_j の形式を陽に表現することはできない。ただし, 関数 f_j の偏微分値 $f_{j,m}$ は, 関数値とともに与えられる。Newton 法の反復過程 ($P \rightarrow P+1$) における補正ベクトルを ΔC とおくと, 次式の線型連立方程式が得られる。

$$C^{P+1} \leftarrow C^P + \Delta C$$

$$\sum_{m=1}^{NC} \dot{f}_{jm} \cdot \Delta C_m = -f_j(C^P), \text{ for } j = 1-NC \quad (A-57)$$

この方程式は、(A-46)式と同様に、Gaussの消去法(SIMEQ routine)によって解くことができる。偏導関数値 $f_{j,m}$ に含まれる関数 FMT, FRA, $\overline{FR0}$ の微分値は、過渡計算の時に使用したものと全く同じである。

1.6 上下分相タンク内の物質収支式

カラム上下端に位置する分相タンク内の物質収支式は、1点近似による集中定数化法により常微分方程式とした。下部分相タンクにつき例示すると、物質収支式は、Fig. A-5に示すようにモデル化される。(上部分相タンクも同様である。)

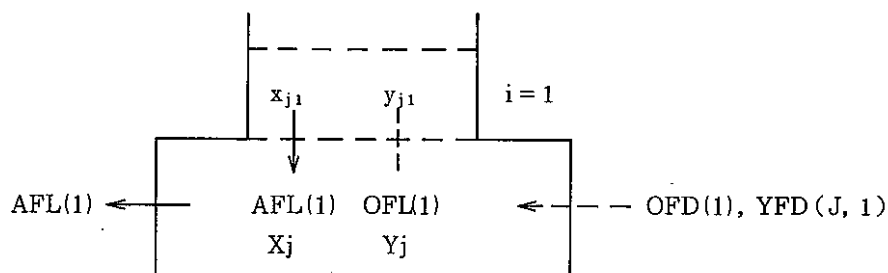


Fig. A-5 下部分相タンクの物質収支

$$V_a \cdot dX_j / dt = AFL(1) \cdot (x_{j1} - X_j) - K_j a \cdot (X_j - X_j^*) + FRA_j(X)$$

$$V_o \cdot dY_j / dt = OFL(1) \cdot [YFD_{(j,1)} - Y_j] + K_j \cdot a_{tr} (X_j - X_j^*) + FRO_j(Y) \quad (A-58)$$

- ただし, V_a : 水相容積
- V_o : 油相容積
- K_j : 成分 j の総括物質移動係数
- a_{tr} : 界面積

本文, 7.1.2 で述べたように, V, K, a は入力により指定することとした。(A-58)に含まれる物質移動項, 反応項はカラム内の方程式の項目と同じである。したがって, カラム内方程式と同様に, 差分化すれば形式的には全く同一の差分方程式が誘導でき, 差分方程式の係数が異なるだけである。定常状態の方程式についても同様である。プログラムの計算手順としては, mesh の数が上下に1個ずつ増したことになり, 同じ解法ルーチンが使用できる。

(A-58)式において計算される分相タンク内濃度 X_j, Y_j は, 境界条件式において使用されている X_{in}, Y_{in} の境界濃度となる。

付録2. 計算コード

- 2.1 サブルーチンの機能と流れ
- 2.2 計算コードの構成
 - 2.2.1 成分, 成分濃度について
 - 2.2.2 物質移動係数について
- 2.3 分配係数の設定
- 2.4 PULCO コードの制限事項

2.1 サブルーチンの機能と流れ

PULCO コードに含まれるサブルーチンの名称とその機能の概略を Table A-1 に示し、プログラムの概略フローを Fig. A-6 に示した。

Table A-1 サブルーチンの名称と機能

名 称	機 能
PULCO	メインプログラム
INPUT	入力ルーチン
FREAD	INPUT によりコールされる Free format 入力ルーチン
CHACT	A-type 入力されたデータを数値に変換する。
ENCOD	文字列の入れ換えを行う。
MASKA	論理関数, マスキングを行う。
MASKO	論理関数, マスキングを行う。
DATST	内部定数のセット
INPRT	入力データのプリント
UNITS	入力データの単位換算を行う。(例えば, $\ell/\text{hr} \rightarrow \ell/\text{s}$)
COEFF	入力データよりパルスカラム運転の基本定数を計算する。各種のサブルーチンをコールする。
HOLDUP	ホールドアップの計算
DPDIA	液滴径の計算
DISPC	乱流拡散係数の計算
FCRHO	各相の密度計算
VTJET	逆抽 Jet 過程における液滴速度と時間の計算
VTFCD	強制上昇(下降)期における液滴速度の計算
VTFRE	自由上昇(下降)期における液滴速度の計算
PRCOF	COEFF ルーチンにて計算された定数のプリント
FLDPT	計算条件の Flooding point の check
TEMPC	カラム内温度分布と補正係数の計算
DENFC	中性基準濃度のための密度の計算
EQUIL	分散係数計算の制御ルーチン, EQLO 1 等をコールする。
EQL 01	H, U(V), Pu(N), Pu(III), U(M), HNO ₂ の分配係数計算ルーチン, Hanford データが基本となっている。
EQL 03	分配係数計算のための予備ルーチン
EQL 04	分配係数計算のための予備ルーチン
EQL 05	分配係数計算のための予備ルーチン
VSPLN	スプライン補間ルーチン, D _{HNO₂} の計算に使用される。
REACT	化学反応の制御ルーチン, FRA, FRO 等を計算する。RCT 01 ~ RCT 10 をコールする。
RCT 01	Pu - HAN 反応計算
RCT 02	HAN - HNO ₂ 反応計算
RCT 03	HYD - HNO ₂ 反応計算
RCT 04	Pu - HNO ₂ 反応計算
RCT 05	Pu(M) - U(M) 反応計算
RCT 06	U(M) - HNO ₂ 反応計算
RCT 07	U(V) 電解反応計算
RCT 08	Pu(M) 電解反応計算

名 称	機 能
RCT 09	化学反応計算の予備ルーチン
RCT 10	化学反応計算の予備ルーチン
MTCKK	総括物質移動係数計算の制御ルーチン
ÖAMTC	Sherwood 数型式で表わされる物質移動係数の計算, Default の係数はここで計算される。
MTC 03	物質移動係数計算の予備ルーチン
FÖRCE	差分方程式の物質移動項 FMT とその微分値 PMT の計算 PMT は数値微分による, MTC-KK が call される。
SHRWD	Pe 数, Re 数, Sc 数より境膜物質移動係数を計算する。
SHRJT	逆抽 Jet 部における物質移動係数の計算
FKALL	境膜物質移動係数より総括物質移動係数の計算
STDYC	定常計算の制御ルーチン, 実質的な物質収支計算は SYSEC にて実行される。
SYSEC	1 mesh 内の物質収支反復計算の実行 (Newton 法)
AJRCT	化学反応が存在する場合の初期濃度計算
SMTRX	定常計算の 1 mesh 内連立差分式の係数設定
SIMEQ	線型連立方程式の Solver (Gauss 法)
CÖNVG	定常計算の収束判定ルーチン
SRSLT	定常計算の結果のプリント
EDNTU	NTU 計算とそのプリント
EDRCT	反応バランスの計算とそのプリント
PRCÖN	濃度分布のプリント
MÖLUT	中性基準濃度から通常モル濃度への変換
TLÖÖP	過渡計算のタイムステップ制御, プリントコントロール
TSTEP	タイムステップ幅のチェック
TRNSC	過渡差分方程式計算の制御
TRSEC	1 mesh 内の差分方程式を解き, 濃度増分値を計算する。
TMTRX	過渡差分方程式の係数設定
TMSBL	過渡計算中の物質収支表の計算
TRSLT	過渡計算の結果のプリント
SPLÖT	定常計算, 濃度分布の Calcomp プロッタの作成
NAMIX	SPLÖT の補助ルーチン
XNÖRM	SPLÖT の補助ルーチン
YNÖRM	SPLÖT の補助ルーチン
PLÖTG	SPLÖT の補助ルーチン
XAXIS	SPLÖT の補助ルーチン
YAXIS	SPLÖT の補助ルーチン
CÖMET	SPLÖT の補助ルーチン
BIKDT	Block Data, COMMÖN 変数の初期値設定

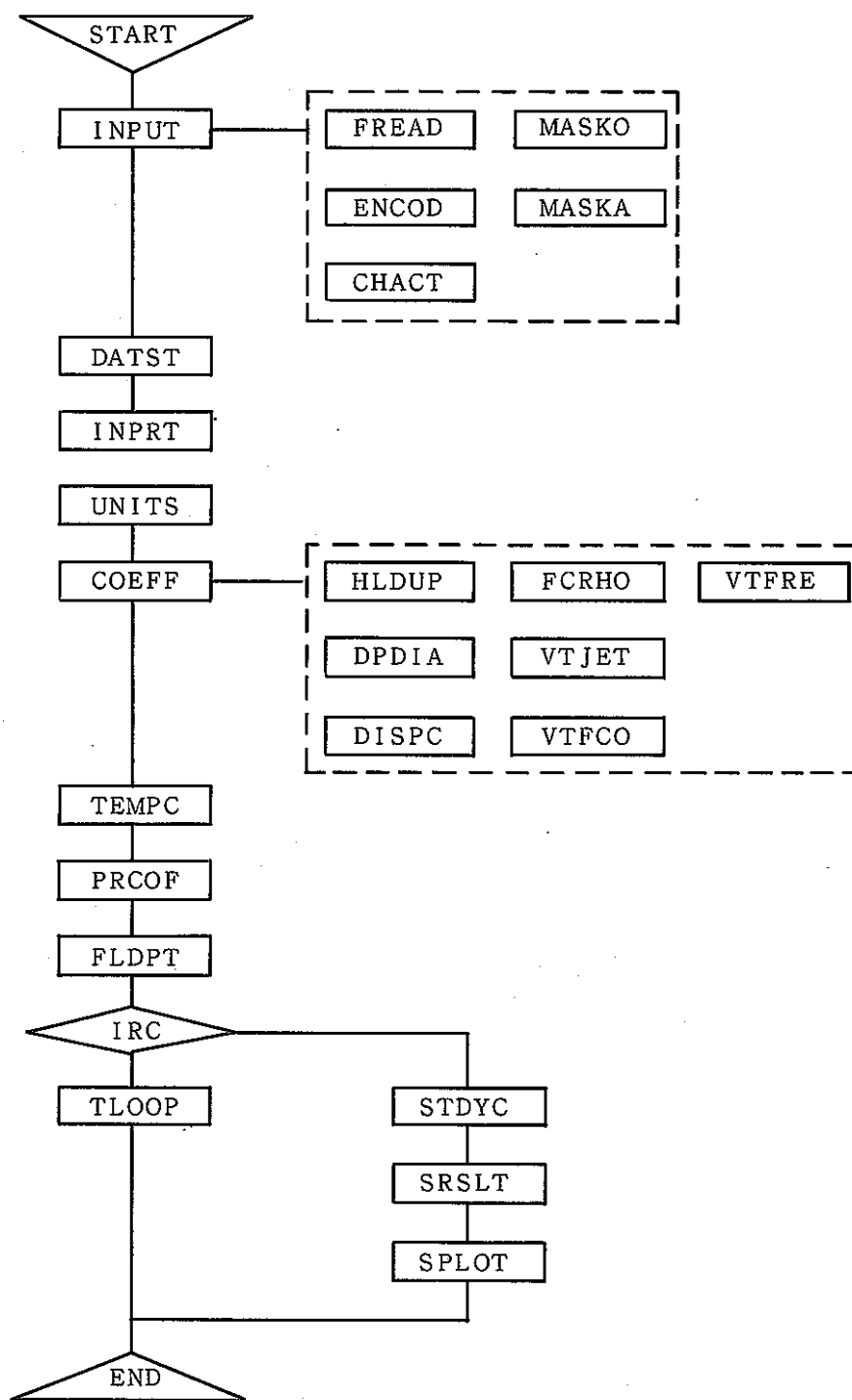


Fig A-6 Mainプログラムの概略フロー

2.2 計算コードの構成

2.2.1 成分, 成分濃度について

PULCO コードにおいて, 取扱える成分数(JCP)は最大8までとする。Default 値として用意されている成分は, Table A-2 の通りである。

Table A-2 成分番号と名称

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
化学記号	H ⁺	UO ₂ ²⁺	Pu ⁺⁴	Pu ⁺³	U ⁺⁴	NH ₃ OH ⁺	N ₂ H ₅ ⁺	HNO ₂
FORTTRAN SYMBOL	HNO ₃	U(W)	Pu(IV)	Pu(III)	U(W)	HAN	HYD	HNO ₂
入力単位	mol/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	mol/l
変換係数	1.0	4,202×10 ⁻³	4,184×10 ⁻³	4,184×10 ⁻³	4,202×10 ⁻³	3,030×10 ⁻²	3,125×10 ⁻²	1.0

水相中の全硝酸根濃度 $[\text{NO}_3^-]_a$ は, 次式で計算される。

$$[\text{NO}_3^-]_a = [\text{H}^+]_a + 2 \times [\text{UO}_2^{2+}]_a + 4 \times [\text{Pu}^{+4}]_a + 3 \times [\text{Pu}^{+3}]_a + [\text{NH}_3\text{OH}^+]_a + [\text{N}_2\text{H}_5^+]_a$$

上表の成分番号と成分の関係は, 分配係数計算ルーチン EQL 01, 化学反応計算ルーチン RCT 01 ~ RCT 08 においては重要な意味があり, これらのルーチンに使用する限り, 順番を替えることはできない。上表に示されている成分を考慮する場合, または成分番号の位置関係を変更する場合には, PULCO コードに用意されている Default 値の分配係数, 化学反応ルーチンは使用できない。この場合は, EQL 03, RCT 09, RCT 10 を使用する。

PULCO コードにおいて, 油相供給液はすでに水で飽和しているとする。したがって, 油相に水相が溶け込み, 水相が減少することはない。油相の TBP 濃度は, その容積分率を F とすると, 次式で与えられる。

$$[\text{TBP}]_o = 3,651 \times F = 1,0953 \text{ [mol/l]}, \text{ (30\% TBP)} \quad (\text{A-60})$$

Default 値は 30% TBP としている。

成分濃度の単位 (計算機内部の計算単位であって, 入力とは異なる) として, 次の二つのオプションを用意している。

- (i) 中性基準単位 (ISF = 0)
- (ii) 通常濃度単位 (ISF = 1)

Default の分配係数 EQL 01 (Modified Richardson's data, Hamford¹⁾) は, (i) の中性基準 (solute free unit) について定義されているので, EQL 01 ルーチンを使用する場合は, 中性基準で計算を実行しなければならない。この場合には, ホールドアップ, 相容積も中性基準に対応したものが必要となる。(ii) の通常濃度による計算は, 成分濃度が小さく, カラム内密度変化が小の場合のみ適用される。一般の Purex プロセスにおいては, 通常濃度を適用しても, それほど大きい誤差はないと考えられる。

2.2.2 物質移動係数について

PULCO においては、物質移動の方向は、次の四つの形式で定義されている。

$$\begin{aligned}
 &K_a \times a \times (x - x^*), \text{ 水相分散相} \rightarrow \text{油相連続相}, K \times Y = 1 \\
 &K_a \times a \times (y - y^*), \text{ 油相分散相} \rightarrow \text{水相連続相}, K \times Y = 2 \\
 &K_c \times a \times (x - x^*), \text{ 水相連続相} \rightarrow \text{油相分散相}, K \times Y = -1 \\
 &K_c \times a \times (y - y^*), \text{ 油相連続相} \rightarrow \text{水相分散相}, K \times Y = -2
 \end{aligned}
 \tag{A-61}$$

これらは、各 Section 毎に指定できる。総括物質移動係数 K と界面積 a の指定に対しては、いくつかのオプションが用意されている。総括物質移動係数 K は、Subroutine MTCKK において、次のようなフローにより設定される。

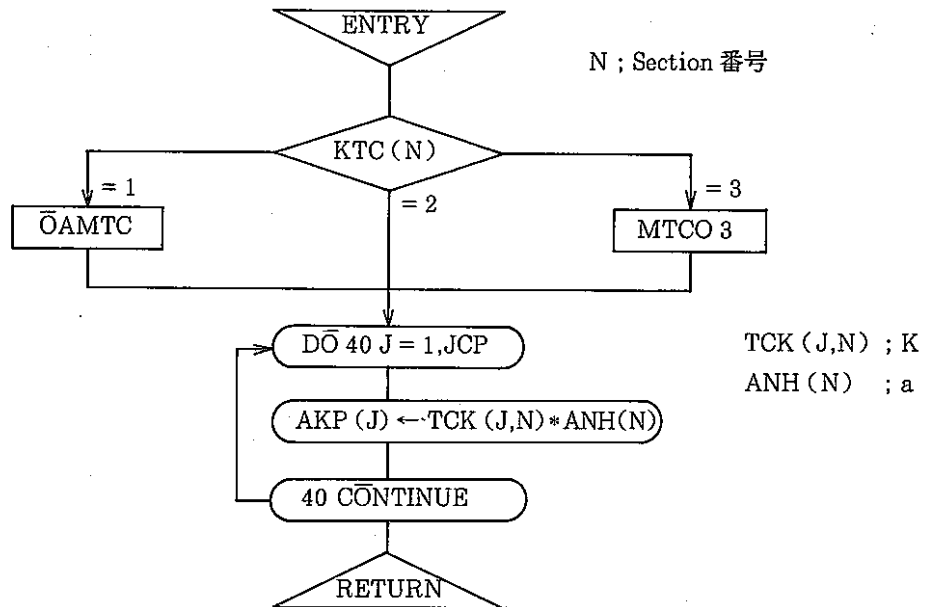


Fig. A-7 Subroutine MTCKK フロー

Fig. A-7 において Section 毎の入力パラメータ $KTC(N)$ によって、どの計算方式がとられるかが決定される。

$KTC(N) = 1$: 総括物質移動係数 (TCK) は、Subroutine OAMTC において、Sherwood 数により計算される。分配係数が濃度依存なので、 TCK は濃度と共に変化する。

$KTC(N) = 2$: $TCK(J,N)$ を入力で直接指定する場合のみのオプション。

$KTC(N) = 3$: Subroutine MTC 03 により任意の TCK を計算する。

Sherwood による表現は、本文第 4 章に詳しく述べてあり、本文の Table 4-9 に示された係数は、Default 値として組み込まれている。物質移動係数については特に指定がない限り、本文 Table 4-9 の値が計算に使用される。ただし、成分の並びは、 $H-U(V) - Pu(W) - Pu(III) - U(IV)$ の順として固定されている。

PULCO コードにおいては一般性を持たせるために、Table 4-9 以外の係数をも入力可能としている。この場合、境膜物質移動係数 (k) は、次のように表わされる。

$$Sh = \alpha \cdot (Re)^\beta \cdot (Sc)^\gamma + C$$

ただし, $Sh = k \cdot d_p / D$

$$Re = d_p \cdot u_t / \nu \tag{A-62}$$

$$Sc = \nu / D$$

α, β, γ, C : 入力定数

また、ジェット過程 (逆抽出) においては、次式のように表わされる。

$$k_{jet} = \alpha \cdot t_o^\beta \cdot [H^+]_a^\gamma \tag{A-63}$$

上式において、液滴径 d_p (DPI), 液滴速度 u_t (UTI, UFI), 分子拡散係数 D (DAC, DOC), 動粘度 ν (VMU) および入力定数, $\alpha \beta \gamma$, を指定することができる。

また、界面積 a (ANH) は、次のように計算される。

$$\begin{aligned} a &= v_a \times 6 / d_p, \quad |KXY| = 1 \\ &= v_o \times 6 / d_p, \quad |KXY| = 2 \end{aligned} \tag{A-64}$$

単位体積当りの界面積 ACI [cm^2/cm^3] を入力するときには、 a は次式となる。

$$a = ACI \times v_a, \quad a = ACI \times v_o$$

ただし、上下分相タンクについて a を直接入力する。

2.3 分配係数の設定

分配係数 m_{ij} は Subroutine EQUIL において、次のようなフローで設定されている。

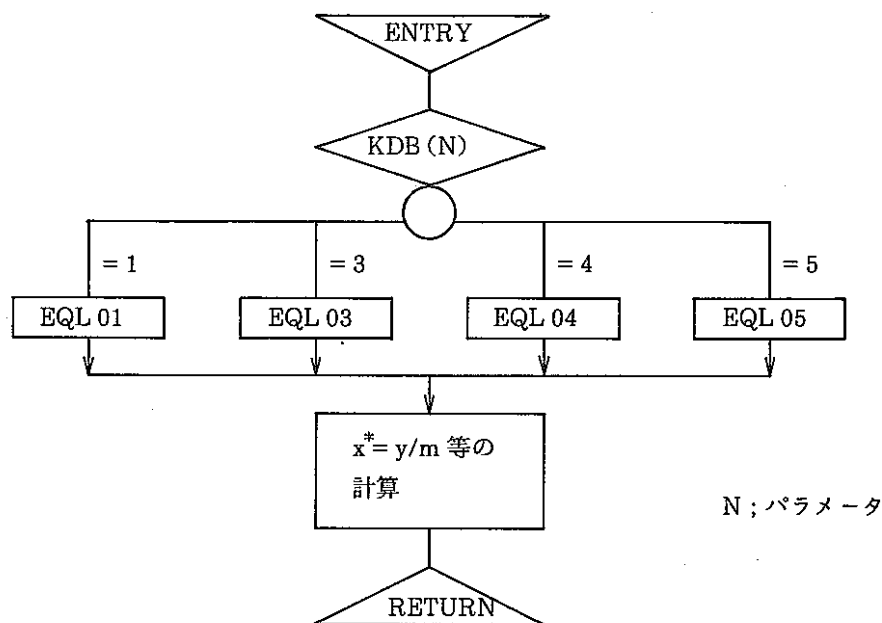


Fig. A-8 Subroutine MTCKK のフロー

Subroutine EQL 01 には、Hanford の分配データが組込まれている。Subroutine EQL 03, EQL 04, EQL 05 は予備の Dummy routine であり、他の分配データシステムを組込む場合のために用意されている。

2.4 PULCO コードの制限事項

PULCO コードの入力制限は次の通りである。

JCP \leq 8	(成分数)
NST \leq 198	(総メッシュ数)
NSC \leq 8	Section 数
LNO \leq 5	化学反応数
MPR \leq 100	プリントステップ
MPL \leq 10	濃度分布プロット回数
MPN \leq 6	1 枚の図中の濃度分布線の数

他にも、プログラム作成上から種々の制約があるが、その殆んどは、上記の Dimension に基づいている。

PULCO コードは、Pulsed column を抽出器とする Solvent extraction process の定常、非定常 (過渡) 濃度変化をシミュレートするためのコードである。Purex 法の H-U-Pu 系に関する限り物性データは入力する必要はない。運転データと計算制御データのみで計算可能である。

付録3. 入力データ仕様

3. 入力データ仕様

PULCO コードの入力カードは Key-word 方式による free format 入力とする。

(カードの構成)

入力カードは, Keyword, Data と Separator の 3 つから成っている。

Keyword : 入力カードの種類を表わすもので, 各カードの最初にパンチされていなければならない。

Data : 入力データ。Separator によって区切られる。数字とホリレス定数の 2 種類ある。

数 字 : 整数と実数 (10.0, 1.0 E+1, 1.0+1, 1+1 等)

ホリレス : nH○○……○, ($n \leq 8$)

Separator : Keyword と Data 及び Data と Data の区切り。

ブランク, カンマ (,), カッコ ((), \$ のいずれでもよい (ただし, \$ は特別な意味をもつ)

これらの Separator が 2 つ以上あっても機能は同じである。

カラム 1 ~ 80 までが Keyword, Data, Separator の領域である。

特殊 Character について,

Asterisk * : このカラム以降がコメントであることを示す。

Keyword の代りに * を使うとこのカードが Title カードとなる。

Title カードが 2 枚以上の場合, 最初のイメージのみがプリントされる。

So Uar \$: Separator であると同時に, Data が次のカードに続くことを意味する。

Repetition R : Data において 1.0 R 4 とパンチすると, 1.0 が 4 個という意味になる。同じ Data が続く時には, この R を使うと便利である。

Keyword は, 最初の 4 文字のみが意味をもっているので, Table A-3 に示した全ての String を記述する必要はない。

Table A-3 入力カード一覧表

番号	Keyword	内 容	Status	Default values
1	COLUMN	パルスカラムの直径, 振幅, 振動数等	○	
2	SECTION	カラムの高さ, 分割数	○	
3	COMPONENT	抽出成分の指定	○	
4	NAME	成分の名前		○
5	TBP	TBP の容積分率		○
6	FEED	供給液流量	○	
7	EQUIL	分配係数の選択	○	
8	TRANSFER	物質移動の指定	○	
9	DISPERSION	乱流拡散係数		△
10	REACTION	反応の指定		
11	ELECT	電解反応データ		
12	CONTROL	計算制御データ	○	
13	TIME	タイムステップ, 終了時間	×	
14	TOLERANCE	許容誤差		○
15	FRACTION	差分化における補間因子		○
16	PRINT	プリント時間	×	
17	EDIT	エディット出力		
18	PLOT	プロットの指定		
19	INITIAL	初期濃度分布	○	
20	SHERWOOD	Sherwood 数による物質移動係数		○
21	DIFFUSION	拡散係数		○
22	VISCOSITY	動粘度		○
23	DRÖPLET	液滴径		△
24	VELOCITY	液滴速度		△
25	*	タイトル	○	
26	BEGIN	計算実行開始を示す	○	
27	ENDED	入力データの終り	○	
28	TEMPERATURE	逆抽工程のカラム内温度分布		
29	HEAT	流体の比熱		
30	ACTIVATION	活性化エネルギー		○
31	BOTTOM	下部分相タンクデータ	○	
32	TOP	上部分相タンクデータ		

〔注〕 Status の項目について,

○ : 必ず入力しなければならないカード

× : 過渡計算の時のみ入力するカード

その他: オptionalであり, 入力されれば, その値が使用されるか, または, 指定された計算が実行される, 入力されず, Default values が存在なときは, Default values が使用される。

Default values の項目について、

- : Default values が用意されており、入力カードで変更されない限り、この値が使用される。
- △ : プログラム内に、これら値を計算するサブルーチンがある。他の入力データにより計算される。
- その他 : 全て零である。

1

<u>COLUMN</u>	NSC, DIA, AMP, FRQ, FSA, DNL, SPZ
	NSC = カラム内の Section 数 (≤ 8)
	DIA = カラム直径 (cm)
	AMP = パルスの振幅 (cm/cycle)
	FRQ = パルスの振動数 (cycle/min)
	FSA = 目皿板の開口率
	DNL = 目皿板の穴径 (cm)
	SPZ = 目皿板間隔 (cm)

2

<u>SECTION</u>	N, HZT (N), NDV (N), KHL (N) [, PHA (N), PHO (N)]
	N = Section 番号 ($1 \leq N \leq NSC$)
	HZT = 高さ (cm)
	NDV = 分割数 ($\sum_{N=1}^{NSC} NDV(N) \leq 198$)
	KHL : ホールドアップ計算のための目皿板オプション
	= 0 SUS 304
	= 1 テフロン
	= 2 入力
	PHA = 水相ホールドアップ率, KHL = 2 の場合使用される。
	PHO = 油相ホールドアップ率

3

<u>COMPONENT</u>	JCP, JID [, JSQ (J), J = 1, JCP]
	JCP = 成分数
	JID : 成分を指定するインデックス
	= 0 組込まれている成分の順序を変更せず使用する。
	= 1 組込まれている成分の順序を替えて使用する。
	= 2 入力する。この場合、分配係数, 物質移動定数, 反応速度定

は指定する。

JSQ = JSD = 1 のとき成分の並びを指定する。

組込まれている成分は、以下の通りである。

- 1 = HNO₃
- 2 = UO₂ (NO₃)₂
- 3 = Pu(NO₃)₄
- 4 = Pu(NO₃)₃
- 5 = U (NO₃)₄
- 6 = HAN
- 7 = HYD
- 8 = HNO₂

4

NAME

{ CNM (J), CNV (J), J = 1, JCP }

CNM = 成分の名前, 8文字以内の Alpha numeric character (ex, UO₂)
 または, nH○○○……○ (n ≤ 8) の形式

CNV = 成分濃度の変換係数。計算は全て [mol/ℓ] で行われる。

5

TBP

{ TBP }

TBP = TBP の容積分率 (default 値 0.3)

6

FEED

N, FDS (IFW, N), { FDS (J, N), J = 1, JSP }

N = Section N に流入する供給液を示し, N > 0 なら, 水相 N < 0 なら油相流を表わす。

FDS (IFW, N) = 容積流量 (ℓ/hr)

FDS (J, N) = 成分濃度 (mol/ℓ or g/ℓ)

7

EQUIL

N, KDB (U)

N = Section N の分配係数ルーチンの選択を示す。

- KDB = 1 Subroutine EQL 01 (Hanford 分配値)
- 2 Subroutine EQL 02 (Hanford 分配値)
- 3 Subroutine EQL 03 (Dummy)
- 4 Subroutine EQL 04 (Dummy)
- 5 Subroutine EQL 05 (Dummy)

8

TRANSFER

N, KXY (N), KTC (N) [, ACI (N), {J, XYK (J, N), ……}]

N = Section 番号

KXY : 物質移動の方向を示すインデックス

= 1 水相分散相 → 油相連続相

= -1 水相分散相 ← 油相連続相

= 2 水相連続相 → 油相分散相

= -2 水相連続相 ← 油相分散相

ACI = 分散相単位容積当りの界面積 (cm^2/cm^3)

J = 総括物質移動係数を指定する成分番号

XYK = 総括物質移動係数 (cm/sec)

9

DISPERSION

{TEX (N), N = 1, NSC}, {TEY (N), N = 1, NSC}

TEX = 水相の乱流拡散係数 (cm^2/sec)TEY = 油相の乱流拡散係数 (cm^2/sec)

10

REACTION

N, {LRC (L, N), ……}

N = 反応を指定する Section 番号

LRC = 反応番号のリスト, 最大5個まで。

反応番号は1～10までであり, それぞれ Subroutine RCT ℓ に
対応している。反応の内容は本文 Table 6-1 の通りである。

Table 6-1 の反応番号に LRC は対応する。

11

ELECTR

{ELC, FQL, OFQ, ALP, BTA, {EID (I), I = 1, NST}}

ELC = カソード段数 (目皿板段数とは異なる)

FQL = 電極容積 (cm^3)

OFQ = カソード電極特性値 (無次元)

ALP = 電解反応によってウラン1モルが還元される時, 消費される酸
のモル数

BTA = ヒドラジンの電解速度定数

EID = 電極電流密度 (mA/cm^2), 各段ごとに入力する。

12

<u>CONTROL</u>	ICL, INC, IFL, ISF, IRC, ISL
ICL	: 計算オプション = 0 過渡計算 = 1 定常計算 (1 → NST の方向へ反復計算を行う) = 2 定常計算 (NST → 1 の方向へ反復計算を行う)
INC	: 初期濃度オプション = 0 全て零 = 1 前回の最終計算結果を初期濃度とする。 = 2 INITIAL カードにより入力する。 = 3 供給液濃度より推定する。
IFL	: Dummy
ISF	= 0 Solute free unit による単位系計算 = 1 Dilute solution として扱う。溶質濃度による容積変化は考慮しない。
IRC	= >0 ならば、定常計算にて AJRCT ルーチンによる濃度調整を行う。
ISL	= >0 ならば、定常計算にて SPLIT ルーチンによる反復計算等を ISL 回実施する。ゼロならば、通常の Newton 法による。

13

<u>TIME</u>	CPU, TFN, TAU
CPU	= CPU time limit
TFN	= 過渡計算における計算終了時間 (sec)
TAU	= 計算タイムステップ (sec)

14

<u>TOLERANCE</u>	[J, EPS (J), ……]
EPS(1)	= 定常計算の反復数の上限
EPS(2)	= 定常計算の濃度許容相対誤差
EPS(3)	= 定常計算の収束判定最小濃度 (mol/l)
EPS(4)	= 1 段内反復計算の上限
EPS(5)	= 1 段内反復計算の相対誤差
EPS(6)	= 1 段内反復計算の収束判定最小濃度 (mol/l)
EPS(7)	= 物質移動量の偏微分値を数値的に計算する際の濃度に対する相対的なきざみ幅

FRACTION

〔FUA, FUA, FW, FB, FK, FR〕

FK = 過渡計算において物質的移動項算出に使用される補間因子, タイムステップ k 内の平均濃度 \bar{x}_k は,

$$\bar{x}_k = \tilde{x}_k + FK * \Delta x_k$$

と計算され, この \bar{x}_k により物質移動項が推定される。通常は, FK = 0 でよい。(\bar{y}_k も同様)

FR = 過渡計算において, 反応項算出に使用される補間因子, タイムステップ k 内の平均濃度 \bar{x}_k は,

$$\bar{x}_k = \tilde{x}_k + FR * \Delta x_k$$

と計算され, この \bar{x}_k によって反応項が推定される。反応がない場合は, 必ず FR = 0 とし, 反応がある場合は, $0 < FR < 1$ の値を入力すること。(\bar{y}_k も同様)

FW, FB = 過渡および定常計算において, 物質移動項と反応項を推定するための仮想平均濃度に上流側の効果を表わす因子であり,

$$\tilde{x}_{ik} = (1 - FW) \cdot x_{ik} + FW \cdot x_{i+1,k}$$

$$\tilde{y}_{ik} = (1 - FB) \cdot y_{ik} + FB \cdot y_{i-1,k}$$

となる。 \bar{x}_{ik} , \bar{y}_{ik} の使用法は, FK, FR の項を参照のこと。分散相流に対し, $0 < FW < 1.0$ または, $0 < FB < 1.0$ とし, 連続相流については, 常に FW = 0, または, FB = 0 とすることが望ましい。

FUA, FUA = 対流項の差分に使用される補完因子, mesh i の対流項は,

$$(u_x \cdot x)_{i+\frac{1}{2}} - (u_x \cdot x)_{i-\frac{1}{2}} = u_x \cdot S_a [(1 - FUA)x_{i+1} + FUA \cdot x_i] - u_x \cdot S_a [(1 - FUA)x_i + FUA \cdot x_{i-1}]$$

$$(u_y \cdot y)_{i-\frac{1}{2}} - (u_y \cdot y)_{i+\frac{1}{2}} = u_y \cdot S_o [(1 - FUA)y_{i-1} + FUA \cdot y_i] - u_y \cdot S_o [(1 - FUA)y_i + FUA \cdot y_{i+1}]$$

と差分化される。

FUA = 0 ならば, 完全な上流差分, FUA = 0.5 ならば, 中心差分となるので,

$$0 \leq FUA \leq 0.5, \quad 0 \leq FUA \leq 0.5$$

の範囲が好ましい。一般には, 分散相流に対し, FUA, FUA = 0, 連続相流に対し, FUA, FUA = 0.5 とする。

16

PRINT [PRT (I), N, MDA (I), ……]

PRT = プリントする時間を示す。

N = PRT (I - 1) < t < PRT (I) の間隔内のプリント回数, プリントの時間間隔は等分割となる。

MDA = プリント内容を示すインデックス

17

EDIT [MDA (1), MDA (2), ……]

MDA : 定常計算におけるエディット出力制御インデックス

= 1 NTU 表

= 2 反応バランス表

= 3 分配係数表

= 4 総括物質移動係数表

EDIT カードが省略されると, 濃度分布のみがプリントされる。

18

PLÖT [MPL, (MPN (L), (MPC (L, J), J = 1, MPN (L))), ……]

MPL = 定常計算結果の段 vs 濃度プロファイル図枚数

MPN = 図 1 枚中の成分プロット数

MPL = プロットする成分番号, 正なら水相濃度, 負ならば油相濃度を示す。

19

INITIAL [J, (X (J, I), I = 1, NST + 2)] or [-|J|, (Y (J, I), I = 1, NST + 2)]

J = 初期濃度を入力する成分番号, J > 0 ならば水相, J < 0 ならば油相濃度を示す。

X, Y = 初期濃度, I = NST + 1 は下部分相タンク内濃度, I = NST + 2 は, 上部分相タンク内濃度を示す。

20

SHERWOOD [J, K, AAK (J, K), BBK (J, K), GGK (J, K), CCK (J, K), SRK (J, K)]

J = 物質移動係数を Sherwood 数で入力する成分番号

$$Sh = AAK * R_e^{BBK} * S_c^{GGK} + CCK \quad , \quad \text{if } k \leq 4$$

$$Sh = AAK * t_0^{BBK} * [H^+]^{GGK} \quad , \quad \text{if } k \geq 5$$

- K : 物質移動の過程を示すインデックス
- = 1 k_{ad} 水相分散相側の境膜物移動係数
 - = 2 k_{ac} 水相連続相側の境膜物移動係数
 - = 3 k_{od} 油相分散相側の境膜物移動係数
 - = 4 k_{oc} 油相連続相側の境膜物移動係数
 - = 5 k_{dj} ジェット過程の分散相側の境膜物質移動係数
 - = 6 k_{ej} ジェット過程の連続相側の境膜物質移動係数
- AAK = Sherwood 数を表わす式の係数
 BBK = Sherwood 数を表わす式の係数
 GGK = Sherwood 数を表わす式の係数
 CCK = Sherwood 数を表わす式の係数

21

- DIFFUSION [1, DAC (J), J = 1, JCP] or [- 1, D \bar{O} C (J), J = 1, JCP]
- DAC = 水相中の各成分の分子拡散係数 (cm^2/sec)
 DOC = 油相中の各成分の分子拡散係数 (cm^2/sec)

22

- VISCOSITY [VMU (1), VMU (2)]
- VMU (1) = 水相の動粘度 (cm^2/sec)
 VMU (2) = 油相の動粘度 (cm^2/sec)

23

- DRÖPLET [DPI (N), N = 1, NSC]
- DPI = 各 Section 内における分散相液滴径 (cm)

24

- VELOCITY [1, UJI, TJI, DJI] or [2, UTI, TUI] or [3, UFI, TFI]
- UJI = ジェット過程における液柱速度 (cm/sec)
 TJI = ジェット過程における液柱時間 (sec)
 DJI = ジェット過程における液柱径 (cm)
 UTI = 分散相液滴の強制上昇または下降速度 (cm/sec)
 TUI = 分散相液滴の 1 回のサイクル内にて強制移動する時間 (sec)
 UFI = 分散相液滴の自由上昇または下降速度 (cm/sec)
 TFI = 分散相液滴の 1 回のサイクル内にて自由移動する時間 (sec)

25

*

〔任意の 64 個の文字列〕

入力カードの先端が * で始まるカードはタイトルとなり、出力リストの頭にプリントされる。タイトルカードが複数枚存在する時は最後のカードがタイトルとしてプリントされる。

26

BEGIN

1 ケースの入力データの終りを示し、計算を実行させる。このカードを入力しないと計算は行われない。

27

ENDED

全ての入力データの終りを示すカード。省略は可能であり、EOF カードでも良い。

28

TEMPERATURE [TAI, TOI [, TAO, TOO]]

TAI = 逆抽工程における Strip 液入口温度 (°C)

TOI = 逆抽工程における Loaded solvent 液入口温度 (°C)

TAO = 逆抽工程における Strip 液出口温度 (°C)

TOO = 逆抽工程における Loaded solvent 液入口温度 (°C)

* 注) TAO と TOO が省略された場合は、プログラム内部で計算される。

29

HEAT

[CPA, CPO, HEF]

CPA = 水相の比熱 (cal/°C, ℓ)

CPO = 油相の比熱 (cal/°C, ℓ)

HEF = 2 相間の熱伝達効率 (0 < HEF < 1.0)

* 注) TEMP カードにて TAO, TOO が省略された場合、CPA, CPO, HEF を用いて TAO, TOO が計算される。

30

ACTIVATION

[1, EAD (J), J = 1, JCP] or [2, EAK (J), J = 1, JCP]

EAD = 分配平衡定数の活性化エネルギー (kcal/mol) をガス定数 (R = 1,986 cal/mol, °K) で割った値

EAK = 総括物質移動係数の活性化エネルギーをガス定数で割った値。

* 注) EAD, EAK は逆抽出工程における温度効果を表わす。

31

BÖTTÖM

VLA, VLO, ACI, UTF [, J, XYK (J), ……]

VLA = 下部分相タンクの水相容積 (cm³)VLO = 下部分相タンクの油相容積 (cm³)ACI = 下部分相タンクの物質移動界面積 (cm²)

UTF = 下部分相タンク内の液滴速度 (cm/sec)

J = 総括物質移動係数を指定する成分番号

XYK = 総括物質移動係数 (cm/sec), XYK が指定された成分については UTF は適用されない。

32

TÖP

VLA, VLO, ACI, UTF [, J, XYK (J), ……]

VLA = 上部分相タンクの水相容積 (cm³)VLO = 上部分相タンクの油相容積 (cm³)ACI = 上部分相タンクの界面積 (cm²)

UTF = 上部分相タンク内の液滴速度 (cm/sec)

J = 総括物質移動係数を指定する成分番号

XYK = 総括物質移動係数 (cm/sec)

付録4. プログラムリスト

000045	CALL SPLOT	00000760
000046	GOTO 30	00000770
	C	00000780
	CCC TRANSIENT CALCULATION	00000790
	C	00000800
000047	20 CONTINUE	00000810
000048	CALL TLOOP	00000820
	C	00000830
	CCC RESET CONDITIONS FOR CONTINUOUS RUN	00000840
	C	00000850
000049	30 CONTINUE	00000860
000050	CALL HEADR	00000870
000051	GOTO 10	00000880
	CCC	00000890
000052	END	00000900

```

000001      SUBROUTINE INPUT                                00000910
C                                                    00000920
CCC      INPUT ROUTINE OF PULCO CODE                    00000930
C                                                    00000940
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00000950
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)    ,NSI(10)    00000960
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00000970
1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ      00000980
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10)    ,HLA(10)    ,HLO(10)    ,CSA(10)    00000990
1,CSO(10) ,HLP(10) ,VLA(10)    ,VLO(10)    00001000
000006      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)     ,IFW      ,ITM      00001010
000007      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)    ,CUT(10)    ,CNV(10)    00001020
000008      COMMON/FED1/NFS      ,IFD(10)    ,LFD(10)    00001030
000009      COMMON/FED2/FDS(10,10) 00001040
000010      COMMON/CEF1/KDB(10)    ,KHL(10)    ,KEE      ,KDP      00001050
000011      COMMON/CEF2/TDB(8,10) ,PHA(10)    ,PHO(10)    ,TEX(10)    ,TEY(10)    00001060
1,DPI(10) ,UJI      ,TJI      ,DJI      ,UTI      ,TUI      00001070
2,UFI      ,TFI      00001080
000012      COMMON/RCT1/LRN(10)    ,LRC(5,10) ,LNO      ,LID(10)    ,LPH(10)    00001090
000013      COMMON/RCT2/CRC(5,10) 00001100
000014      COMMON/ELEC/ELC      ,FQL      ,OFQ      ,ALP      ,BTA      00001110
1,EID(200) ,URK(200) ,PUK(200) 00001120
000015      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00001130
1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUO      00001140
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10) 00001150
000016      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00001160
1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00001170
000017      COMMON/PRN1/MPR      ,MDA(100) 00001180
000018      COMMON/PRN2/PRT(100) 00001190
000019      COMMON/LINE/LIN      ,MPG      00001200
000020      COMMON/TITL/TIT(10) 00001210
000021      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00001220
1,YP (8,200) 00001230
000022      COMMON/PULS/UFC(10)    ,UFD(10)    ,UDX(10)    ,UDY(10)    ,DPL(10)    00001240
1,EX (10) ,EY (10) ,RIC(10)    ,RHC(10)    ,RHD(10)    ,UTD(10)    00001250
2,UTF(10) ,TUD      ,TUF(10)    ,UNJ      ,DPJ      ,TJO      00001260
000023      COMMON/MTC1/KTC(10)    ,KTJ(8,10) ,KXY(10)    ,KTR      ,KCL(10)    00001270
000024      COMMON/MTC2/XYK(8,10) ,ACN(10)    ,ACI(10)    00001280
000025      COMMON/SHWD/AAK(8,6) ,BBK(8,6) ,GGK(8,6) ,CCK(8,4) ,DAC(8) 00001290
1,DOC(8) ,VMU(2) ,SRK(8,4) 00001300
000026      COMMON/TRNS/AKP(8)     ,FMT(8) ,PMT(8,16) ,TCK(8,10) ,ANH(10) 00001310
000027      COMMON/TEMP/TAI      ,TOI      ,TAO      ,TDO      ,CPA      00001320
1,CPO      ,HEF      ,EAD(8) ,EAK(8) ,RTD(8,200),RTK(8,200) 00001330
2,TMP(200) 00001340
000028      COMMON/PLT1/MPL      ,MPN(10) ,MPC(6,10) 00001350
C                                                    00001360
000029      COMMON DTV(400) 00001370
000030      DIMENSION KWT(32) 00001380
000031      DATA KWT/4HCOLU,4HSECT,4HCOMP,4HNAME,4HTBP ,4HFEED,4HEQUI,4HTRAN 00001390
1 ,4HDISP,4HREAC,4HELEC,4HCONT,4HTIME,4HTOLE,4HFRAC,4HPRIN 00001400
2 ,4HEDIT,4HPLOT,4HINIT,4HSHER,4HDIFF,4HVIS,4HDROP,4HVELO 00001410
3 ,4HTITL,4HBEGI,4HENDE,4HTEMP,4HHEAT,4HACTI,4HBOTT,4HTOP 00001420
4/ 00001430
000032      6000 FORMAT(/20X,23HPULCO INPUT CARDS IMAGE/20X,80(1H- ) ) 00001440
000033      6010 FORMAT(20X,38H*** ABOVE KEYWORD IS UNRECOGNIZED *** ) 00001450
C ----- 00001460
CCC 000034      WRITE(6,6000) 00001470
000035      KWL=32 00001480
C 000036      10 CONTINUE 00001500
000037      CALL FREAD(KWD,NNO,DTV) 00001510
000038      DO 20 J=1,KWL 00001520
000039      IF(KWD.EQ.KWT(J)) GOTO 30 00001530
000040      20 CONTINUE 00001540
000041      WRITE(6,6010) 00001550
000042      GOTO 10 00001560
000043      30 GOTO ( 40, 50, 80,100,120,130,180,200,230,240,270,300,310,320,340 00001570
1 ,350,390,410,430,460,470,480,490,500,510,520,530,540,550,560 00001580
2 ,570,580),J 00001590
C .....(COLUMN,SECTION) 00001600
000044      40 NSC=DTV(1) 00001610
000045      DIA=DTV(2) 00001620
000046      AMP=DTV(3) 00001630
000047      FRQ=DTV(4) 00001640
000047      00001650

```

```

000048      FSA=DTV(5)
000049      DNL=DTV(6)
000050      SPZ=DTV(7)
000051      GOTO 10
000052      50 N=DTV(1)
000053          N1=N
000054          N2=N
000055          IF(N.GT.0)
000056              N1=1
000057              N2=NSC
000058      60 DO 70 N=N1,N2
000059          HZT(N)=DTV(2)
000060          NDV(N)=DTV(3)
000061          KHL(N)=DTV(4)
000062          IF(KHL(N).NE.2)
000063              PHA(N)=DTV(5)
000064              PHO(N)=DTV(6)
000065      70 CONTINUE
000066      GOTO 10
C
000067      80 JCP=DTV(1)
000068          JID=DTV(2)
000069          IFW=JCP+1
000070          ITM=JCP+2
000071          IF(JID.EQ.0)
000072              DO 90 J=1,JCP
000073      90 JSQ(J)=DTV(2+J)
000074          GOTO 10
000075      100 DO 110 J=1,JCP
000076          I=(J-1)*2+1
000077          CNM(J)=DTV(I)
000078      110 CNV(J)=DTV(I+1)
000079          GOTO 10
000080      120 TBP=DTV(1)
000081          GOTO 10
C
000082      130 N=DTV(1)
000083          IF(NFS.GT.0)
000084      140 NFS=NFS+1
000085          I=NFS
000086          GOTO 170
000087      150 DO 160 I=1,NFS
000088          IF(N.EQ.IFD(I))
000089      160 CONTINUE
000090          GOTO 140
000091      170 IFD(I)=N
000092          FDS(IFW,I)=DTV(2)
000093          CALL MEMOV(DTV(3),FDS(I,I),JCP)
000094          LFD(I)=0
000095          GOTO 10
C
000096      180 N=DTV(1)
000097          KDB(N)=DTV(2)
000098          M=0
000099          IF(NNO-2.GT.1) M=1
000100          L=3-M
000101          DO 190 J=1,JCP
000102          L=L+M
000103      190 TDB(J,N)=DTV(L)
000104          GOTO 10
000105      200 N=DTV(1)
000106          N1=N
000107          N2=N
000108          IF(N.GT.0)
000109              N1=1
000110              N2=NSC
000111      210 DO 220 N=N1,N2
000112          KXY(N)=DTV(2)
000113          KTC(N)=DTV(3)
000114          ACI(N)=DTV(4)
000115          IF(NNO.LE.4)
000116              M=(NNO-4)/2
000117              DO 214 L=1,M
000118              J=DTV(3+2*L)
000119              XYK(J,N)=DTV(4+2*L)
000120      214 KTJ(J,N)=2

```

```

00001660
00001670
00001680
00001690
00001700
00001710
00001720
00001730
00001740
00001750
00001760
00001770
00001780
00001790
00001800
00001810
00001820
00001830
00001840
00001850
00001860
00001870
00001880
00001890
00001900
00001910
00001920
00001930
00001940
00001950
00001960
00001970
00001980
00001990
00002000
00002010
00002020
00002030
00002040
00002050
00002060
00002070
00002080
00002090
00002100
00002110
00002120
00002130
00002140
00002150
00002160
00002170
00002180
00002190
00002200
00002210
00002220
00002230
00002240
00002250
00002260
00002270
00002280
00002290
00002300
00002310
00002320
00002330
00002340
00002350
00002360
00002370
00002380
00002390
00002400
00002410

```

```

000121      220 CONTINUE                                00002420
000122          GOTO 10                                00002430
000123      230 CALL MEMOV(DTV,TEX,NSC)                00002440
000124          CALL MEMOV(DTV(NSC+1),TEY,NSC)         00002450
000125          KEE=1                                  00002460
000126          GOTO 10                                00002470
C          .....(REACTION)                          00002480
000127      240 N=DTV(1)                                00002490
000128          J=NNO-1                                00002500
000129          N1=N                                   00002510
000130          N2=N                                   00002520
000131          IF(N.GT.0)                                GOTO 250    00002530
000132          N1=1                                    00002540
000133          N2=NSC                                  00002550
000134      250 DO 260 N=N1,N2                          00002560
000135          LRN(N)=J                                00002570
000136          DO 260 I=1,J                            00002580
000137      260 LRC(I,N)=DTV(I+1)                      00002590
000138          GOTO 10                                00002600
000139      270 ELC=DTV(1)                              00002610
000140          FQL=DTV(2)                              00002620
000141          OFQ=DTV(3)                              00002630
000142          ALP=DTV(4)                              00002640
000143          BTA=DTV(5)                              00002650
000144          CALL MEMOV(DTV(6),EID,NNO-5)          00002660
000145          GOTO 10                                00002670
C          .....(CONTROL VARIABLES)                  00002680
000146      300 ICL=DTV(1)                              00002690
000147          INC=DTV(2)                              00002700
000148          IFL=DTV(3)                              00002710
000149          ISF=DTV(4)                              00002720
000150          IRC=DTV(5)                              00002730
000151          ISL=DTV(6)                              00002740
000152          GOTO 10                                00002750
000153      310 CPU=DTV(1)                              00002760
000154          TFN=DTV(2)                              00002770
000155          TAU=DTV(3)                              00002780
000156          GOTO 10                                00002790
000157      320 N=NNO/2                                  00002800
000158          DO 330 I=1,N                            00002810
000159          J=(I-1)*2+1                             00002820
000160          M=DTV(J)                                 00002830
000161      330 EPS(M)=DTV(J+1)                        00002840
000162          GOTO 10                                00002850
000163      340 FUA=DTV(1)                              00002860
000164          FUD=DTV(2)                              00002870
000165          FW =DTV(3)                              00002880
000166          FB =DTV(4)                              00002890
000167          FK =DTV(5)                              00002900
000168          FR =DTV(6)                              00002910
000169          FW1=1.-FW                               00002920
000170          FB1=1.-FB                               00002930
000171          FKW=FK*FW1                              00002940
000172          FKB=FK*FB1                              00002950
000173          FRW=FR*FW1                              00002960
000174          FRB=FR*FB1                              00002970
000175          GOTO 10                                00002980
C          .....(PRINT AND PLOT)                    00002990
000176      350 IF(NNO.GT.1)                                GOTO 360    00003000
000177          MPR=1                                    00003010
000178          MDA(1)=DTV(1)                            00003020
000179          GOTO 10                                  00003030
000180      360 N=NNO/3                                    00003040
000181          MPR=0                                    00003050
000182          T1=0.                                    00003060
000183          DO 380 I=1,N                              00003070
000184          J=(I-1)*3                                 00003080
000185          T2=DTV(J+1)                               00003090
000186          M=DTV(J+2)                               00003100
000187          K=DTV(J+3)                               00003110
000188          DT=(T2-T1)/M                             00003120
000189          DO 370 L=1,M                             00003130
000190          MPR=MPR+1                                00003140
000191          T1=T1+DT                                 00003150
000192          PRT(MPR)=T1                             00003160
000193      370 MDA(MPR)=K                              00003170

```

```

000194      380 T1=T2                                00003180
000195          GOTO 10                            00003190
000196      390 CONTINUE                          00003200
000197          MPR=NNO                            00003210
000198          DO 400 I=1,NNO                    00003220
000199      400 MDA(I)=DTV(I)                      00003230
000200          GOTO 10                            00003240
000201      410 MPL=DTV(1)                        00003250
000202          II=1                              00003260
000203          DO 420 J=1,MPL                    00003270
000204          II=II+1                            00003280
000205          MPN(J)=DTV(II)                    00003290
000206          MPE=MPN(J)                       00003300
000207          DO 415 I=1,MPE                   00003310
000208          II=II+1                          00003320
000209          MPC(I,J)=DTV(II)                 00003330
000210      415 CONTINUE                          00003340
000211      420 CONTINUE                          00003350
000212          GOTO 10                            00003360
C          .....(INITIAL CONC.)                00003370
000213      430 J=DTV(1)                          00003380
000214          N=NNO-1                            00003390
000215          DO 450 I=1,N                      00003400
000216          IF(J.GT.0)                        GOTO 440    00003410
000217          M=-J                               00003420
000218          Y(M,I)=DTV(I+1)                  00003430
000219          GOTO 450                          00003440
000220      440 X(J,I)=DTV(I+1)                  00003450
000221      450 CONTINUE                          00003460
000222          GOTO 10                            00003470
C          .....(MASS TRANSFER COEFF. IN SHERWOOD FORM) 00003480
000223      460 J=DTV(1)                          00003490
000224          K=DTV(2)                          00003500
000225          AAK(J,K)=DTV(3)                  00003510
000226          BBK(J,K)=DTV(4)                  00003520
000227          GJK(J,K)=DTV(5)                  00003530
000228          IF(K.GT.4)                        GOTO 10    00003540
000229          CCK(J,K)=DTV(6)                  00003550
000230          SRK(J,K)=DTV(7)                  00003560
000231          GOTO 10                            00003570
000232      470 M=DTV(1)                          00003580
000233          IF(M.LT.0) CALL MEMOV(DTV(2),DOC,JCP) 00003590
000234          IF(M.GT.0) CALL MEMOV(DTV(2),DAC,JCP) 00003600
000235          GOTO 10                            00003610
000236      480 VMU(1)=DTV(1)                     00003620
000237          VMU(2)=DTV(2)                     00003630
000238          GOTO 10                            00003640
000239      490 CALL MEMOV(DTV,DPI,NSC)            00003650
000240          KDP=1                              00003660
000241          GOTO 10                            00003670
000242      500 K=DTV(1)                          00003680
000243          IF(K-2) 502,504,506              00003690
000244      502 UJI=DTV(2)                        00003700
000245          TJI=DTV(3)                       00003710
000246          DJI=DTV(4)                       00003720
000247          GOTO 10                            00003730
000248      504 UTI=DTV(2)                        00003740
000249          TUI=DTV(3)                       00003750
000250          GOTO 10                            00003760
000251      506 UFI=DTV(2)                        00003770
000252          TFI=DTV(3)                       00003780
000253          GOTO 10                            00003790
C          .....(TITLE,BEGIN,ENDED)            00003800
000254      510 CALL MEMOV(DTV,TIT,8)              00003810
000255          GOTO 10                            00003820
000256      520 RETURN                            00003830
000257      530 STOP                              00003840
C          .....(TEMPERATURE EFFECT)            00003850
000258      540 TAI=DTV(1)                       00003860
000259          TOI=DTV(2)                       00003870
000260          TAO=DTV(3)                       00003880
000261          TOO=DTV(4)                       00003890
000262          GOTO 10                            00003900
000263      550 CPA=DTV(1)                       00003910
000264          CPO=DTV(2)                       00003920

```


000265	HEF=DTV(3)		00003930
000266	GOTO 10		00003940
000267	560 IF(DTV(1).EQ.1.DO) CALL MEMOV(DTV(2),EAD,NNO-1)		00003950
000268	IF(DTV(1).EQ.2.DO) CALL MEMOV(DTV(2),EAK,NNO-1)		00003960
000269	GOTO 10		00003970
000270	570 N=NSC+1		00003980
000271	GOTO 590		00003990
000272	580 N=NSC+2		00004000
000273	590 VLA(N)=DTV(1)		00004010
000274	VLO(N)=DTV(2)		00004020
000275	ACI(N)=DTV(3)		00004030
000276	UTF(N)=DTV(4)		00004040
000277	UTD(N)=0.001		00004050
000278	IF(NNO.LE.4)	GOTO 10	00004060
000279	M=(NNO-4)/2		00004070
000280	DO 594 L=1,M		00004080
000281	J=DTV(3+2*L)		00004090
000282	XYK(J,N)=DTV(4+2*L)		00004100
000283	594 KTJ(J,N)=2		00004110
000284	GOTO 10		00004120
000285	CCC		00004130
000286	END		00004140

```

000001      SUBROUTINE FREAD(KWD,NNO,DTV)                                00004150
      C                                                                 00004160
      CCC      FREAD READS INPUT DATA LIST WRITTEN IN FREE FORMAT . 00004170
      C                                                                 00004180
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                00004190
000003      DIMENSION DTV(400)                                       00004200
000004      DIMENSION NCH(80),NAL(2)                                  00004210
000005      EQUIVALENCE (NAL(1),VAL)                                00004220
000006      DATA IBL,8LK/4H      ,8H                               00004230
000007      DATA KTL/4HTITL/                                        00004240
      C                                                                 00004250
000008      1000 FORMAT(80A1)                                         00004260
000009      2000 FORMAT(20X,80A1)                                     00004270
      C -----
      C                                                                 00004280
000010      NNO=0                                                    00004290
000011      KWD=IBL                                                  00004300
000012      KCT=0                                                    00004310
000013      KHK=0                                                    00004320
000014      DO 10 I=1,400                                           00004330
000015      10 DTV(I)=0.000                                         00004340
      CCC
000016      20 READ(5,1000,END=500) NCH                             00004350
000017      WRITE(6,2000) NCH                                       00004360
000018      NCL=0                                                    00004370
000019      NCO=0                                                    00004380
000020      30 VAL=0.000                                           00004390
000021      INM=0                                                    00004400
000022      IEX=0                                                    00004410
000023      IES=0                                                    00004420
000024      ISN=0                                                    00004430
000025      IPT=1                                                    00004440
000026      KAL=0                                                    00004450
000027      JRP=0                                                    00004460
000028      JCH=0                                                    00004470
      C                                                                 00004480
000029      40 NCL=NCL+1                                             00004490
000030      IF(NCL.GT.80)                                           00004500
000031      N=NCH(NCL)                                               00004510
000032      CALL CHACT(N,IC,M)                                       00004520
000033      GOTO (60,120,150,220,230,250,270,50),IC                00004530
000034      50 CONTINUE                                             00004540
      CCC
      CCC      .....(ALPHABET)                                     00004550
000035      60 IF(KHK.GT.0)                                           00004560
000036      CALL CHACT(NCH(NCL+1),MC,MO)                             00004570
000037      IF(MC.EQ.3) KHK=1                                         00004580
000038      IF(KCT.GE.4)                                           00004590
000039      KCT=KCT+1                                               00004600
000040      CALL ENCOD(KWD,KCT,N)                                     00004610
000041      GOTO 40                                                  00004620
000042      70 IF(INM.EQ.1.AND.M.EQ.1)                               00004630
000043      IF(INM.EQ.1.AND.M.EQ.2)                               00004640
000044      IF(INM.EQ.1.AND.M.EQ.3)                               00004650
000045      KAL=KAL+1                                               00004660
000046      IF(KAL.EQ.1) NAL(1)=IBL                                00004670
000047      IF(KAL.EQ.5) NAL(2)=IBL                                00004680
000048      J=(KAL-1)/4+1                                           00004690
000049      K=KAL-(J-1)*4                                           00004700
000050      CALL ENCOD(NAL(J),K,N)                                   00004710
000051      GOTO 40                                                  00004720
000052      80 IES=1                                               00004730
000053      GOTO 40                                                  00004740
000054      90 KN=VAL                                               00004750
000055      DO 100 KAL=1,KN                                         00004760
000056      IF(KAL.EQ.1) NAL(1)=IBL                                00004770
000057      IF(KAL.EQ.5) NAL(2)=IBL                                00004780
000058      J=(KAL-1)/4+1                                           00004790
000059      K=KAL-(J-1)*4                                           00004800
000060      NCL=NCL+1                                               00004810
000061      100 CALL ENCOD(NAL(J),K,NCH(NCL))                       00004820
000062      GOTO 40                                                  00004830
000063      110 JRP=0                                               00004840
000064      JCH=1                                                   00004850
000065      GOTO 40                                                  00004860

```

```

C
CCC .....(NUMERIC)
000066 120 IF(JCH.GT.0)          GOTO 140
000067      IF(IES.NE.0)        GOTO 130
000068      INM=1
000069      VAL=VAL*1.0D1+M
000070      IF(IPT.GE.1)          GOTO 40
000071      IPT=IPT-1
000072      GOTO 40
000073 130 IEX=IEX*10+M
000074      GOTO 40
000075 140 JRP=JRP*10+M
000076      GOTO 40

C
CCC .....(SEPARATOR)
000077 150 IF(M.EQ.1) NCO=1
000078      IF(INM.LE.0.AND.KAL.EQ.0) GOTO 40
000079      IF(KAL.NE.0)          GOTO 210
000080 160 IF(IPT.GE.0)
000081      VAL=VAL*0.100
000082      IPT=IPT+1
000083      GOTO 160
000084 170 IF(ISN.LT.0) VAL=-VAL
000085      IF(IEX.LE.0)          GOTO 210
000086      IF(IES) 180,210,190
000087 180 E=1.0D0/1.0D1**IEX
000088      GOTO 200
000089 190 E=1.0D1**IEX
000090 200 VAL=VAL*E
000091 210 NNO=NNO+1
000092      JRP=JRP-1
000093      DTV(NNO)=VAL
000094      IF(JRP.GT.0)        GOTO 210
000095      GOTO 30

C
CCC .....(.,+,-,*)
000096 220 IPT=0
000097      GOTO 40
000098 230 IF(INM.GT.0)          GOTO 240
000099      ISN=1
000100      GOTO 40
000101 240 IES=1
000102      GOTO 40
000103 250 IF(INM.GT.0)          GOTO 260
000104      ISN=-1
000105      GOTO 40
000106 260 IES=-1
000107      GOTO 40

C
CCC .....(TITLE CARD)
000108 270 IF(KHK.GT.0)          GOTO 300
000109      KWD=KTL
000110      N=NCL
000111      DO 290 I=1,8
000112      VAL=BLK
000113      DO 280 J=1,2
000114      DO 280 L=1,4
000115      N=N+1
000116 280 CALL ENCOD(NAL(J),L,NCH(N))
000117      NNO=NNO+1
000118      DTV(NNO)=VAL
000119 290 CONTINUE
000120 300 IF(NCO.GT.0)          GOTO 20

CCC
000121      RETURN
000122 500 STOP
000123      END

```

```

000001      SUBROUTINE CHACT(N,IC,M)                                00005570
      C                                                                00005580
      CCC                                                            00005590
000002      DIMENSION NA(45)                                       00005600
000003      DATA NA/1H0,1H1,1H2,1H3,1H4,1H5,1H6,1H7,1H8,1H9     00005610
      1      ,1HA,1HB,1HC,1HD,1HE,1HF,1HG,1HH,1HI,1HJ           00005620
      2      ,1HK,1HL,1HM,1HN,1HO,1HP,1HQ,1HR,1HS,1HT           00005630
      3      ,1HU,1HV,1HW,1HX,1HY,1HZ,1H ,1H ,1H(,1H)           00005640
      4      ,1H#,1H.,1H+,1H-,1H*/                                00005650
      CCC                                                            00005660
      C                                                                00005670
000004      DO 10 I=1,45                                           00005680
000005      IF(N.EQ.NA(I))                                         GOTO 20                    00005690
000006      10 CONTINUE                                           00005700
000007      IC=8                                                    00005710
000008      GOTO 60                                                00005720
      C                                                                00005730
000009      20 IF(I.GT.10)                                         GOTO 30                    00005740
000010      IC=2                                                    00005750
000011      M=I-1                                                  00005760
000012      GOTO 60                                                00005770
000013      30 IF(I.GT.36)                                         GOTO 40                    00005780
000014      IC=1                                                    00005790
000015      M=0                                                    00005800
000016      IF(I.EQ.15) M=1                                         00005810
000017      IF(I.EQ.18) M=2                                         00005820
000018      IF(I.EQ.28) M=3                                         00005830
000019      GOTO 60                                                00005840
000020      40 IF(I.GT.41)                                         GOTO 50                    00005850
000021      IC=3                                                    00005860
000022      M=0                                                    00005870
000023      IF(I.EQ.41) M=1                                         00005880
000024      GOTO 60                                                00005890
000025      50 M=0                                                  00005900
000026      IC=I-38                                                00005910
      CCC                                                            00005920
000027      60 RETURN                                              00005930
000028      END                                                    00005940

```

```

000001      SUBROUTINE ENCOD(KWD,KCT,N)                                00005950
      C                                                                00005960
      CCC      ENCOD STORES ONE CHARACTER IN WORD:N INTO KCT,TH BYTE POSITION 00005970
      C      OF WORD:KWD                                             00005980
      C                                                                00005990
000002      DIMENSION MOR(3),MAD(3)                                    00006000
000003      DATA MOR/ZFF00FFFF,ZFFFF00FF,ZFFFFFF00/                00006010
000004      DATA MAD/Z00800000,Z00008000,Z00000080/                00006020
000005      DATA MAS/Z7F000000/                                       00006030
      CCC                                                                00006040
      C                                                                00006050
000006      IF(KCT.GT.1)                                           GOTO 10      00006060
000007      KWD=N                                                    00006070
000008      GOTO 20                                                  00006080
      C                                                                00006090
000009      10 I=KCT-1                                              00006100
000010      IS=256**I                                              00006110
000011      NS=MASKA(N,MAS)/IS                                       00006120
000012      IF(N.LT.0) NS=NS+MAD(I)                                   00006130
000013      KWD=MASKA(KWD,MOR(I))                                     00006140
000014      KWD=MASKO(KWD,NS)                                         00006150
      C                                                                00006160
000015      20 RETURN                                               00006170
000016      END                                                       00006180

```

000001	LOGICAL FUNCTION MASKA(N,M)	00006190
000002	LOGICAL N,M	00006200
000003	MASKA=N.AND.M	00006210
000004	RETURN	00006220
000005	END	00006230

000001	LOGICAL FUNCTION MASKO(N,M)	00006240
000002	LOGICAL N,M	00006250
000003	MASKO=N.OR.M	00006260
000004	RETURN	00006270
000005	END	00006280

```

000001      SUBROUTINE DATST                                00006290
C                                                    00006300
CCC          DATST SETS THE DEFALT VALUES OF INTERNAL CONSTANT NOT SPECIFIED 00006310
CCC          IN BLKDT                                     00006320
C                                                    00006330
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00006340
000003      COMMON/CLM1/NSC ,NST ,NDV(10) ,NSI(10)      00006350
000004      COMMON/CLM2/DIA ,AMP ,FRQ ,FSA ,DNL         00006360
1,CSP ,HHT ,AFC ,SPZ                                  00006370
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10) ,HLA(10) ,HLO(10) ,CSA(10) 00006380
1,CSO(10) ,HLP(10) ,VLA(10) ,VLO(10)                 00006390
000006      COMMON/CMP1/JCP ,JID ,JSQ(8) ,IFW ,ITM     00006400
000007      COMMON/CMP2/TBP ,CTB ,CNM(10) ,CUT(10) ,CNV(10) 00006410
000008      COMMON/CEF1/KDB(10) ,KHL(10) ,KEE ,KDP     00006420
000009      COMMON/CEF2/TDB(8,10) ,PHA(10) ,PHO(10) ,TEX(10) ,TEY(10) 00006430
1,DPI(10) ,UJI ,TJI ,DJI ,UTI ,TUI                 00006440
2,UFI ,TFI                                           00006450
000010      COMMON/RCT1/LRN(10) ,LRC(5,10) ,LND ,LID(10) ,LPH(10) 00006460
000011      COMMON/RCT2/CRC(5,10)                       00006470
000012      COMMON/CTR1/TFN ,CPU ,TAU ,FK ,FR          00006480
1,FW ,FB ,FW1 ,FB1 ,FUA ,FUO                       00006490
2,FKW ,FKB ,FRW ,FRB ,EPS(10)                     00006500
000013      COMMON/CTR2/ICL ,INC ,IFL ,ISF ,IRC       00006510
1,ISL ,IEQ ,ITC                                     00006520
000014      COMMON/CONC/X (8,200) ,Y (8,200) ,XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00006530
1,YP (8,200)                                        00006540
000015      COMMON/MTC1/KTC(10) ,KTJ(8,10) ,KXY(10) ,KTR ,KCL(10) 00006550
000016      COMMON/MTC2/XYK(8,10) ,ACN(10) ,ACI(10)    00006560
000017      DIMENSION CCM(10) ,CCU(10) ,CCV(8)         00006570
000018      DATA CCM/8HHNO3 ,8HU(VI) ,8HPU(IV) ,8HPU(III) ,8HU(IV) 00006580
1 ,8HHAN ,8HHYD ,8HHNO2 ,8HFLOWRATE ,8HTIME /      00006590
000019      DATA CCV/1.DO ,4.202D-3 ,4.184D-3 ,4.184D-3 ,4.202D-3 00006600
1 ,3.030D-2 ,3.125D-2 ,1.0D0 /                    00006610
000020      DATA CCU/8H(M) ,8H(G/L) ,8H(G/L) ,8H(G/L) ,8H(G/L) 00006620
1 ,8H(G/L) ,8H(G/L) ,8H(M) ,8H(L/HR) ,8H(SEC) /    00006630
C-----
C                                                    00006640
000021      CSP=0.785398*DIA**2                        00006650
000022      AFC=AMP*FRQ/60.                            00006660
000023      NST=0                                       00006670
000024      DO 10 N=1,NSC                               00006680
000025      NST=NST+NDV(N)                             00006690
000026      10 NSI(N)=NST-NDV(N)+1                     00006700
C                                                    00006710
000027      IF(JID.GT.1)                                00006720
C                                                    00006730
000028      DO 20 J=1,JCP                                00006740
000029      I=JSQ(J)                                     00006750
000030      CNM(J)=CCM(I)                               00006760
000031      CNV(J)=CCV(I)                               00006770
000032      20 CUT(J)=CCU(I)                           00006780
000033      30 CONTINUE                                00006790
000034      CNM(IFW)=CCM(9)                             00006800
000035      CNM(ITM)=CCM(10)                           00006810
000036      CUT(IFW)=CCU(9)                             00006820
000037      CUT(ITM)=CCU(10)                           00006830
000038      CNV(IFW)=1.0/3600.                          00006840
C                                                    00006850
000039      HHT=0.                                       00006860
000040      DO 40 N=1,NSC                               00006870
000041      HHT=HHT+HZT(N)                             00006880
000042      DZT(N)=HZT(N)/NDV(N)                       00006890
000043      40 HLP(N)=DZT(N)*CSP                       00006900
000044      IF(SPZ.EQ.0.DO) SPZ=DZT(1)                 00006910
C                                                    00006920
000045      IF(INC-1) 42,44,50                         00006930
000046      42 CALL MEMST(0.DO,X,6560)                 00006940
000047      GOTO 50                                     00006950
000048      44 DO 46 J=1,JCP                             00006960
000049      X(J,NST+1)=XN(J,1)                         00006970
000050      Y(J,NST+1)=YO(J,1)                         00006980
000051      X(J,NST+2)=XN(J,NSC+1)                   00006990
000052      46 Y(J,NST+2)=YO(J,NSC+1)                 00007000
000053      50 CONTINUE                                00007010
C                                                    00007020
000054      CALL DENST(DUMMY)                          00007030

```



```

000055      CALL EQLST
C
000056      LNO=0
000057      DO 100 N=1,NSC
000058      LR=LRN(N)
000059      IF(LR.EQ.0)          GOTO 100
000060      IF(LNO.GT.0)        GOTO 70
000061      LNO=LR
000062      DO 60 L=1,LR
000063      60 LID(L)=LRC(L,N)
000064      GOTO 100
000065      70 DO 90 L=1,LR
000066      J=LRC(L,N)
000067      DO 80 I=1,LNO
000068      IF(J.EQ.LID(I))      GOTO 90
000069      80 CONTINUE
000070      LNO=LNO+1
000071      LID(LNO)=J
000072      90 CONTINUE
000073      100 CONTINUE
000074      120 CONTINUE

C
CCC      SET UP INDICES OF TOP AND BOTTOM TANK
C
000075      DO 130 M=1,2
000076      N=NSC+M
000077      K=1
000078      NDV(N)=1
000079      NSI(N)=NST+M
000080      IF(M.EQ.2) K=NSC
000081      KDB(N)=KDB(K)
000082      KXY(N)=KXY(K)
000083      KTC(N)=KTC(K)
000084      LRN(N)=LRN(K)
000085      L=LRN(K)
000086      DO 130 J=1,L
000087      LRC(J,N)=LRC(J,K)
000088      130 CONTINUE
CCC
000089      RETURN
000090      END

```

```

00007040
00007050
00007060
00007070
00007080
00007090
00007100
00007110
00007120
00007130
00007140
00007150
00007160
00007170
00007180
00007190
00007200
00007210
00007220
00007230
00007240
00007250
00007260
00007270
00007280
00007290
00007300
00007310
00007320
00007330
00007340
00007350
00007360
00007370
00007380
00007390
00007400
00007410
00007420
00007430
00007440

```

```

000001      SUBROUTINE INPRT                                00007450
C                                                    00007460
CCC          INPRT PRINTS INPUT DATA LIST              00007470
C                                                    00007480
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                   00007490
000003      COMMON/CLM1/NSC          ,NST          ,NDV(10)  ,NSI(10)      00007500
000004      COMMON/CLM2/DIA          ,AMP          ,FRQ          ,FSA          ,DNL      00007510
1,CSP          ,HHT          ,AFC          ,SPZ      00007520
000005      COMMON/CLM3/HZT(10)     ,DZT(10)     ,HLA(10)     ,HLO(10)     ,CSA(10)  00007530
1,CSD(10)     ,HLP(10)     ,VLA(10)     ,VLO(10)      00007540
000006      COMMON/CMP1/JCP          ,JID          ,JSQ(8)     ,IFW          ,ITM      00007550
000007      COMMON/CMP2/TBP          ,CTB          ,CNM(10)    ,CUT(10)     ,CNV(10)  00007560
000008      COMMON/FED1/NFS          ,IFD(10)     ,LFD(10)      00007570
000009      COMMON/FED2/FDS(10,10)  00007580
000010      COMMON/CEF1/KDB(10)     ,KHL(10)     ,KEE          ,KDP      00007590
000011      COMMON/CEF2/TDB(8,10)   ,PHA(10)    ,PHO(10)     ,TEX(10)     ,TEY(10)  00007600
1,DPI(10)     ,UJI          ,TJI          ,DJI          ,UTI          ,TUI      00007610
2,UFI          ,TFI      00007620
000012      COMMON/RCT1/LRN(10)     ,LRC(5,10)    ,LNO          ,LID(10)    ,LPH(10)  00007630
000013      COMMON/RCT2/CRC(5,10)   00007640
000014      COMMON/ELEC/ELC          ,FQL          ,OFQ          ,ALP          ,BTA      00007650
1,EID(200)    ,URK(200)    ,PUK(200)      00007660
000015      COMMON/CTR1/TFN          ,CPU          ,TAU          ,FK          ,FR      00007670
1,FW          ,FB          ,FW1         ,FB1         ,FUA          ,FUD      00007680
2,FKW         ,FKB         ,FRW         ,FRB         ,EPS(10)   00007690
000016      COMMON/CTR2/ICL          ,INC          ,IFL          ,ISF          ,IRC      00007700
1,ISL         ,IEQ         ,ITC      00007710
000017      COMMON/PRN1/MPR          ,MDA(100)      00007720
000018      COMMON/PRN2/PRT(100)    00007730
000019      COMMON/PULS/UFC(10)     ,UFD(10)     ,UDX(10)     ,UDY(10)     ,DPL(10)  00007740
1,EX(10)     ,EY(10)     ,RIC(10)     ,RHC(10)     ,RHD(10)     ,UTD(10)  00007750
2,UTF(10)    ,TUD          ,TUF(10)    ,UNJ          ,DPJ          ,TJO      00007760
COMMON/MTC1/KTC(10)     ,KTJ(8,10)    ,KXY(10)     ,KTR          ,KCL(10)  00007770
000021      COMMON/MTC2/XYK(8,10)   ,ACN(10)    ,ACI(10)      00007780
000022      COMMON/SHWD/AAK(8,6)    ,BBK(8,6)   ,GGK(8,6)    ,CCK(8,4)    ,DAC(8)    00007790
1,DOC(8)     ,VMU(2)     ,SRK(8,4)    00007800
000023      COMMON/TRNS/AKP(8)      ,FMT(8)     ,PMT(8,16)   ,TCK(8,10)   ,ANH(10)   00007810
C-----
000024      6000 FORMAT(22HO      PULCO      INPUT DATA/5X,17(1H*)) 00007830
000025      6010 FORMAT(27HO      PULSE COLUMN STRUCTURE/5X,22(1H-)) 00007840
000026      6020 FORMAT(10X,5HNSC =,I7,T31,18HNUMBER OF SECTIONS      00007850
1 /10X,5HNST =,I7,T31,16HNUMBER OF STAGES      00007860
2 /10X,5HHZT =,1PE11.4,T31,27HTOTAL HEIGHT OF COLUMN (CM)      00007870
3 /10X,5HDIA =,1PE11.4,T31,23HDIAMETER OF COLUMN (CM)      00007880
4 /10X,5HCSP =,1PE11.4,T31,34HX-SECTIONAL AREA OF COLUMN (CM**2) )00007890
000027      6030 FORMAT(10X,5HAMP =,1PE11.4,T31,20HPULSE AMPLITUDE (CM) 00007900
1/10X,5HFRQ =,1PE11.4,T31,27HPULSE FREQUENCY (CYCLE/MIN)      00007910
2/10X,5HDNL =,1PE11.4,T31,28HDIAMETER OF PERFORATION (CM)      00007920
3/10X,5HFSA =,1PE11.4,T31,45HFRACTIONAL FREE AREA FOR THE PERFORATE00007930
4D PLATE ) 00007940
000028      6031 FORMAT(10X,5HSPZ =,1PE12.4,T31,20HSTAGE SPACING (CM) ) 00007950
000029      6032 FORMAT(10X,5HUJI =,1PE11.4,T31,30HVELOCITY OF JET-DROPLET (CM/S) 00007960
1/10X,5HTJI =,1PE11.4,T31,32HTIME OF JET-DROPLET IN CYCLE (S) ) 00007970
2/10X,5HDJI =,1PE11.4,T31,28HDIAMETER OF JET-DROPLET (CM) ) 00007980
000030      6034 FORMAT(10X,5HUFJ =,1PE11.4,T31,31HVELOCITY OF FREE-DROPLET (CM/S) 00007990
1/10X,5HTFI =,1PE11.4,T31,33HTIME OF FREE-DROPLET IN CYCLE (S) ) 00008000
000031      6036 FORMAT(10X,5HUTI =,1PE11.4,T31,33HVELOCITY OF FORCED-DROPLET (CM/S)00008010
1)/10X,5HTUI =,1PE11.4,T31,35HTIME OF FORCED-DROPLET IN CYCLE (S) )00008020
000032      6040 FORMAT(1HO,7X,46HSECTION NDV EQUILIBRIUM FEED STREAM HEIGHT, 00008030
1T61,3HDZT,T73,30HFRACTIONAL HOLD-UP DPI(INPUT) ) 00008040
000033      6042 FORMAT(T13,3HNO.,T23,30HROUTINE USED AQU. ORG. (CM),T61,4H(CM) 00008050
1,T80,17HPHA PHO (CM) ) 00008060
000034      6050 FORMAT(8X,7(1H-),7H --- ,12(1H-),3(2X,10(1H-)),2X,18(1H-),2X 00008070
1,10(1H-)) 00008080
000035      6060 FORMAT(10X,2I5,5X,4HEQLQ,I1,3X,2(3X,I3),1X,1P2E12.4,A8 00008090
1,2(1X,OPF5.4),1PE12.4) 00008100
000036      6090 FORMAT(24HO      COMPONENT SPECIFIED/5X,19(1H-)) 00008110
000037      6100 FORMAT(10X,5HJCP =,I3,8H, JID =,I3,8H, TBP =,2PF5.1,6H VOL., ) 00008120
000038      6110 FORMAT(1HO,11X,14HNO. JSQ NAME,T33,4HUNIT,T43,10HCONVERSION ) 00008130
000039      6120 FORMAT(10X,2I5,2(2X,A8),1PE12.4) 00008140
000040      6130 FORMAT(4HO      FEED STREAMS (NORMAL MOLARITY UNIT)/5X,12(1H-)) 00008150
000041      6140 FORMAT(10X,10H NO. IFD,9(2X,A8,2X)) 00008160
000042      6150 FORMAT(20X,9(2X,A8,2X)) 00008170
000043      6160 FORMAT(10X,2I5,1P9E12.4) 00008180
000044      6170 FORMAT(23HO      REACTION SPECIFIED/5X,18(1H-)) 00008190

```

```

000045 6180 FORMAT(8X,34HSECTION LRM LIST OF REACTION NO.) 00008200
000046 6190 FORMAT(10X,7I5) 00008210
000047 6200 FORMAT(1H0,9X,44HREACTION LPH CHEMICAL FORMULA OF REACTIONS ) 00008220
000048 6210 FORMAT(9X,2I7,2X,8A8) 00008230
000049 6220 FORMAT(22H0 CONTROL VARIABLES/5X,17(1H-)) 00008240
000050 6230 FORMAT(10X,5HICL =,I7,T31,54HCALCULATIONAL OPTION:0/1/2=TRANSIENT/00008250
1STEADY-1/STEADY-2 00008260
2/10X,5HINC =,I7,T31,48HINITIAL CONDITION:0/1/2/3=CLEAR/SAVE/INPUT/00008270
3GUESS 00008280
4/10X,5HIFL =,I7,T31,43HDUMMY (RESERVED FOR MODIFICATION IN FUTURE)00008290
5/10X,5HISF =,I7,T31,43HCDCNC.UNIT:0/1=SOLUTE FREE/DILUTE-SOLUTION 00008300
6/10X,5HIRC =,I7,T31,43HADJUST CONC. IN SYSEC IF IRC NON-ZERO 00008310
7/10X,5HISL =,I7,T31,43HPERFORM 'SPLIT' CALC. IF IT.LE.ISL IN SYSEC00008320
8) 00008330
000051 6240 FORMAT(10X,5HCPU =,1PE11.4,T31,20HCPU TIME LIMIT (SEC) 00008340
1/10X,5HTFN =,1PE11.4,T31,38HSIMULATION TIME(SEC) IN TRANSIENT CALCO0008350
2/10X,5HTAU =,1PE11.4,T31,38HTIME STEP SIZE (SEC) IN TRANSIENT CALCO0008360
3/10X,5HFK =,1PE11.4,T31,38HINTERPOLATION FACTOR FOR MASS-TRANSFER00008370
4/10X,5HFR =,1PE11.4,T31,38HINTERPOLATION FACTOR FOR REACTION 00008380
5) 00008390
000052 6542 FORMAT(10X,5HFUA =,1PE11.4/10X,5HFUD =,E11.4/10X,5HFW =,E11.4 00008400
1/10X,5HFB =,E11.4 ) 00008410
000053 6250 FORMAT(10X,5HEPS =,1P10E10.2 ) 00008420
000054 6260 FORMAT(25H0 DATA OF ELECTROLYSIS/5X,20(1H-)) 00008430
000055 6270 FORMAT(7X,5HELC =,1PE12.4 00008440
1 /7X,5HFQL =,E12.4,8H (CM**3) 00008450
2 /7X,5HDFQ =,E12.4 00008460
3 /7X,5HALP =,E12.4 00008470
4 /7X,5HBTA =,E12.4 ) 00008480
000056 6280 FORMAT(7X,25HEID(I),I=1,NST (MA/CM**2)/(10X,1P10E12.4)) 00008490
000057 6290 FORMAT(7X,25HURK(I),I=1,NST (1/SEC) /(10X,1P10E12.4)) 00008500
000058 6300 FORMAT(7X,25HPUK(I),I=1,NST (1/SEC) /(10X,1P10E12.4)) 00008510
000059 6310 FORMAT(10X,5HMPR =,I3,8H MDA =,10I3) 00008520
000060 6320 FORMAT(10X,5HMPR =,I3,34H NO. OF PRINT STEP, TIME FOLLOWS,/ 00008530
1,10X,5HPRT =,10F10.1/(15X,10F10.1)) 00008540
000061 6330 FORMAT(39H0 OVERALL MASS TRANSFER COEFFICIENTS/5X,34(1H-)) 00008550
000062 6340 FORMAT(7X,46HSEC KXY KTC ACI(CM2/CM3) (XYK(J,N),J=1,JCP) ) 00008560
000063 6350 FORMAT(5X,3I5,1P9E12.4) 00008570
000064 6351 FORMAT(20H0 SEPARATION TANK/5X,15(1H-)) 00008580
000065 6352 FORMAT(T16,3HTVA,T28,3HTVD,T40,3HATR,T52,3HUTV / 00008590
1,T16,7H(CM**3),T28,7H(CM**3),T40,7H(CM**2),T52,6H(CM/S) ) 00008600
000066 6353 FORMAT(7X,6HBOTTOM,1P8E12.4) 00008610
000067 6354 FORMAT(7X,6HTOP ,1P8E12.4) 00008620
000068 6400 FORMAT(47H0 SHERWOOD NUMBER (SH) = A*RE**B*SC**G + C 00008630
1/5X,15(1H*) ) 00008640
000069 6410 FORMAT(/10X,A8/10X,8(1H-),T21,3HAAK,T33,3HBBK,T45,3HGGK,T57,3HCC 00008650
1,T69,3HSRK ) 00008660
000070 6420 FORMAT(10X,A8,1P5E12.4) 00008670
000071 6430 FORMAT(/39H0 DIFFUSION COEFFICIENTS (CM**2/SEC)/5X,22(1H-)) 00008680
000072 6440 FORMAT(12X,8(2X,A8,2X)) 00008690
000073 6450 FORMAT(8X,4HDAC:,1P8E12.4) 00008700
000074 6460 FORMAT(8X,4HDOC:,1P8E12.4) 00008710
000075 DIMENSION HHH(3),DCK(6) 00008720
000076 DATA HHH/8H SUS304,8H TEFLON,8H INPUT / 00008730
000077 DATA DCK/8H(SH)AD :,8H(SH)AC :,8H(SH)OD :,8H(SH)OC :,8H(K)ACJ : 00008740
1 ,8H(K)ODJ :/ 00008750
-----00008760
C 00008770
000078 CALL HEADR 00008780
000079 WRITE(6,6000) 00008790
000080 LIN=LIN-3 00008800
000081 WRITE(6,6010) 00008810
000082 WRITE(6,6020) NSC,NST,HHT,DIA,CSP 00008820
000083 WRITE(6,6030) AMP,FRQ,DNL,FSA 00008830
000084 WRITE(6,6031) SPZ 00008840
000085 IF(UJI.NE.O.DO) WRITE(6,6032) UJI,TJI,DJI 00008850
000086 IF(UFI.NE.O.DO) WRITE(6,6034) UFI,TFI 00008860
000087 IF(UTI.NE.O.DO) WRITE(6,6036) UTI,TUI 00008870
000088 WRITE(6,6040) 00008880
000089 WRITE(6,6042) 00008890
000090 WRITE(6,6050) 00008900
000091 DO 20 K=1,NSC 00008910
000092 N=NSC-K+1 00008920
000093 IA=0 00008930
000094 ID=0 00008940

```

```

000095      DO 10 M=1,NFS
000096      IF(IFD(M).EQ.N) IA=M
000097      IF(IFD(M).EQ.-N) IO=M
000098      10 CONTINUE
000099      L=KHL(N)+1
000100      20 WRITE(6,6060) N,NDV(N),KDB(N),IA,IO,HZT(N),DZT(N),HHH(L),PHA(N)
000101      1      ,PHO(N),DPI(N)
000101      LIN=LIN-16-NSC
C
000102      50 WRITE(6,6090)
000103      WRITE(6,6100) JCP,JID,TBP
000104      WRITE(6,6110)
000105      DO 60 J=1,JCP
000106      60 WRITE(6,6120) J,JSQ(J),CNM(J),CUT(J),CNV(J)
000107      LIN=LIN-6-JCP
C
000108      70 WRITE(6,6130)
000109      WRITE(6,6140) CNM(IFW),(CNM(J),J=1,JCP)
000110      WRITE(6,6150) CUT(IFW),(CUT(J),J=1,JCP)
000111      LIN=LIN-5
000112      DO 80 M=1,NFS
000113      WRITE(6,6160) M,IFD(M),FDS(IFW,M),(FDS(J,M),J=1,JCP)
000114      LIN=LIN-1
000115      80 CONTINUE
C
000116      90 CONTINUE
000117      IF(LNO.LE.0)          GOTO 120
000118      IEL=0
000119      WRITE(6,6170)
000120      WRITE(6,6180)
000121      DO 100 K=1,NSC
000122      N=NSC-K+1
000123      L=LRN(N)
000124      IF(L.EQ.0)          GOTO 100
000125      WRITE(6,6190) N,L,(LRC(J,N),J=1,L)
000126      100 CONTINUE
000127      LIN=LIN-4-NSC
000128      WRITE(6,6200)
000129      DO 110 J=1,LND
000130      L=LID(J)
000131      WRITE(6,6210) L,LPH(L),(CRC(N,L),N=1,5)
000132      IF(L.EQ.7.OR.L.EQ.8) IEL=IEL+1
000133      110 CONTINUE
000134      LIN=LIN-2-LND
000135      IF(IEI.EQ.0)          GOTO 120
000136      WRITE(6,6260)
000137      WRITE(6,6270) ELC,FQL,OFQ,ALP,BTA
000138      WRITE(6,6280) (EID(I),I=1,NST)
000139      LINE=LINE-11-(NST+1)/10*2
C
000140      120 CONTINUE
000141      WRITE(6,6220)
000142      WRITE(6,6230) ICL,INC,IFL,ISF,IRC,ISL
000143      WRITE(6,6240) CPU,TFN,TAU,FK,FR
000144      WRITE(6,6542) FUA,FUD,FW,FB
000145      WRITE(6,6250) EPS
000146      IF(ICL.GT.0.AND.MPR.GT.0) WRITE(6,6310) MPR,(MDA(M),M=1,MPR)
000147      IF(ICL.EQ.0) WRITE(6,6320) MPR,(PRT(M),M=1,MPR)
C
000148      WRITE(6,6330)
000149      WRITE(6,6340)
000150      N=NSC+2
000151      I=1000000
000152      WRITE(6,6350) I,KXY(N),KTC(N),ACI(N),(XYK(J,N),J=1,JCP)
000153      DO 130 K=1,NSC
000154      N=NSC-K+1
000155      130 WRITE(6,6350) N,KXY(N),KTC(N),ACI(N),(XYK(J,N),J=1,JCP)
000156      N=NSC+1
000157      WRITE(6,6350) I,KXY(N),KTC(N),ACI(N),(XYK(J,N),J=1,JCP)
C
000158      WRITE(6,6351)
000159      WRITE(6,6352)
000160      WRITE(6,6353) VLA(N),VLD(N),ACI(N),UTF(N)
000161      N=NSC+2
000162      WRITE(6,6354) VLA(N),VLD(N),ACI(N),UTF(N)

```

```

CCC
000163 CALL HEADR 00009700
000164 WRITE(6,6400) 00009710
000165 DO 160 J=1,JCP 00009720
000166 WRITE(6,6410) CNM(J) 00009730
000167 DO 140 L=1,4 00009750
000168 140 WRITE(6,6420) DCK(L),AAK(J,L),BBK(J,L),GGK(J,L),CCK(J,L),SRK(J,L) 00009760
000169 DO 150 L=5,6 00009770
000170 150 WRITE(6,6420) DCK(L),AAK(J,L),BBK(J,L),GGK(J,L) 00009780
000171 160 CONTINUE 00009790
000172 WRITE(6,6430) 00009800
000173 WRITE(6,6440) (CNM(J),J=1,JCP) 00009810
000174 WRITE(6,6450) (DAC(J),J=1,JCP) 00009820
000175 WRITE(6,6460) (DOC(J),J=1,JCP) 00009830
CCC 00009840
000176 RETURN 00009850
000177 END 00009860

```

```

000001      SUBROUTINE UNIT                                00009870
C                                                    00009880
CCC      UNIT CONVERTS UNIT OF INPUT FEED TO PULCO-INTERNAL UNIT . 00009890
C                                                    00009900
C                                                    00009910
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00009920
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)    ,NSI(10)    00009930
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00009940
1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ                    00009950
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10)    ,HLA(10)    ,HLD(10)    ,CSA(10)  00009960
1,CSO(10)  ,HLP(10)    ,VLA(10)    ,VLO(10)    00009970
000006      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)     ,IFW      ,ITM      00009980
000007      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)    ,CUT(10)    ,CNV(10)  00009990
000008      COMMON/FED1/NFS      ,IFD(10)    ,LFD(10)    00010000
000009      COMMON/FED2/FDS(10,10)  00010010
000010      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00010020
1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUO      00010030
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)    00010040
000011      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00010050
1,ISL      ,IEQ      ,ITC                    00010060
000012      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00010070
1,YP (8,200) 00010080
C ----- 00010090
C                                                    00010100
CCC      CONVERT FEED STREAMS INTO SOLUTE-FREE UNIT      00010110
000013      DO 60 M=1,NFS                                00010120
000014      IF(LFD(M).GT.0)                               GOTO 60      00010130
000015      DO 10 J=1,IFW                                00010140
000016      10 FDS(J,M)=FDS(J,M)*CNV(J)                  00010150
000017      IF(ISF.NE.0)                                  GOTO 50      00010160
000018      IF(IFD(M).LT.0)                               GOTO 20      00010170
000019      DM=DENMA(FDS(1,M))                            00010180
000020      GOTO 30                                       00010190
000021      20 DM=DENMO(FDS(1,M))                          00010200
000022      30 FDS(IFW,M)=FDS(IFW,M)*DM                    00010210
000023      DO 40 J=1,JCP                                  00010220
000024      40 FDS(J,M)=FDS(J,M)/DM                       00010230
000025      50 LFD(M)=1                                    00010240
000026      60 CONTINUE                                   00010250
C      NOW, UNITS OF FEED STREAMS ARE                    00010260
C      SOLUTE-FREE SOLVENT/SEC. (FLOW RATE)              00010270
C      MOLE/SOLUTE-FREE SOLVENT (CONCENTRATION)         00010280
C                                                    00010290
CCC      CONVERT INITIAL CONC. TO SOLUTE-FREE UNIT      00010300
000027      IF(INC.NE.2)                                  GOTO 100     00010310
000028      M=NST+2                                        00010320
000029      DO 90 I=1,M                                    00010330
000030      DO 70 J=1,JCP                                  00010340
000031      X(J,I)=X(J,I)*CNV(J)                          00010350
000032      70 Y(J,I)=Y(J,I)*CNV(J)                      00010360
000033      IF(ISF.NE.0)                                  GOTO 90      00010370
000034      DA=DENMA(X(1,I))                              00010380
000035      DO=DENMO(Y(1,I))                              00010390
000036      DO 80 J=1,JCP                                  00010400
000037      X(J,I)=X(J,I)/DA                              00010410
000038      80 Y(J,I)=Y(J,I)/DO                          00010420
000039      90 CONTINUE                                   00010430
000040      100 CONTINUE                                  00010440
C      RETURN                                             00010450
000041      RETURN                                        00010460
000042      END                                          00010470

```

```

000001      SUBROUTINE COEFF                                00010480
C                                                    00010490
CCC      COEFF CALCULATES MISCELLANEOUS CONSTANTS AND COEFFICIENTS WHICH 00010500
CCC      DEPEND ON OPERATIONAL CONDITIONS .                00010510
C                                                    00010520
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00010530
000003      COMMON/CLM1/NSC      /NST      /NDV(10)      /NSI(10)      00010540
000004      COMMON/CLM2/DIA      /AMP      /FRQ      /FSA      /DNL      00010550
1,CSP      /HHT      /AFC      /SPZ      00010560
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) /DZT(10) /HLA(10) /HLO(10) /CSA(10) 00010570
1,CSO(10) /HLP(10) /VLA(10) /VLO(10) 00010580
000006      COMMON/CMP1/JCP      /JID      /JSQ(8)      /IFW      /ITM      00010590
000007      COMMON/CMP2/TBP      /CTB      /CNM(10)      /CUT(10)      /CNV(10) 00010600
000008      COMMON/FED1/NFS      /IFD(10) /LFD(10) 00010610
000009      COMMON/FED2/FDS(10,10) 00010620
000010      COMMON/CEF1/KDB(10) /KHL(10) /KEE      /KDP      00010630
000011      COMMON/CEF2/TDB(8,10) /PHA(10) /PHO(10) /TEX(10) /TEY(10) 00010640
1,DPI(10) /UJI      /TJI      /DJI      /UTI      /TUI      00010650
2,UFI      /TFI 00010660
000012      COMMON/RCT1/LRN(10) /LRC(5,10) /LNO      /LID(10) /LPH(10) 00010670
000013      COMMON/RCT2/CRC(5,10) 00010680
000014      COMMON/CTR1/TFN      /CPU      /TAU      /FK      /FR      00010690
1,FW      /FB      /FW1      /FB1      /FUA      /FUD      00010700
2,FKW      /FKB      /FRW      /FRB      /EPS(10) 00010710
000015      COMMON/CTR2/ICL      /INC      /IFL      /ISF      /IRC      00010720
1,ISL      /IEQ      /ITC 00010730
000016      COMMON/CDNC/X (8,200) /Y (8,200) /XN (8,10) /YO (8,10) /XP (8,200) 00010740
1,YP (8,200) 00010750
000017      COMMON/FLOW/AFL(10) /OFL(10) /AFD(10) /DFD(10) /XFD(8,10) 00010760
1,YFD(8,10) 00010770
000018      COMMON/SECT/ZXT(10) /ZYT(10) /ZXM(10) /ZYM(10) /ZXB(10) 00010780
1,ZYB(10) 00010790
000019      COMMON/PULS/UFNC(10) /UFD(10) /UDX(10) /UDY(10) /DPL(10) 00010800
1,EX (10) /EY (10) /RIC(10) /RHC(10) /RHD(10) /UTD(10) 00010810
2,UTF(10) /TUD      /TUF(10) /UNJ      /DPJ      /TJO 00010820
000020      COMMON/MTC1/KTC(10) /KTJ(8,10) /KXY(10) /KTR      /KCL(10) 00010830
000021      COMMON/MTC2/XYK(8,10) /ACN(10) /ACI(10) 00010840
000022      COMMON/TRNS/AKP(8) /FMT(8) /PMT(8,16) /TCK(8,10) /ANH(10) 00010850
000023      DATA ZER/O.0D0/                                00010860
C-----
C                                                    00010870
CCC      SET FEED FLOW TERMS                                00010880
C                                                    00010890
000024      DO 30 M=1,NFS                                    00010900
000025      N=IFD(M)                                        00010910
000026      IF(N) 10,30,20                                  00010920
000027      10 N=-N                                          00010930
000028      OFD(N)=FDS(IFW,M)                                00010940
000029      CALL MEMOV(FDS(1,M),YFD(1,N),JCP)              00010950
000030      GOTO 30                                           00010960
000031      20 AFD(N)=FDS(IFW,M)                              00010970
000032      CALL MEMOV(FDS(1,M),XFD(1,N),JCP)              00010980
000033      30 CONTINUE                                       00010990
C                                                    00011000
CCC      CALCULATE VOLUME FLOW RATE                        00011010
C                                                    00011020
000034      A=ZER                                            00011030
000035      O=ZER                                            00011040
000036      DO 40 N=1,NSC                                    00011050
000037      K=NSC-N+1                                        00011060
000038      A=A+AFD(K)                                        00011070
000039      O=O+OFD(N)                                        00011080
000040      AFL(K)=A                                          00011090
000041      40 DFL(N)=O                                       00011100
C                                                    00011110
CCC      CALCULATE SUPERFICIAL VELOCITY                   00011120
C                                                    00011130
000042      KTR=IABS(KXY(1))-1                                00011140
000043      DO 70 N=1,NSC                                    00011150
000044      IF(KTR) 70,60,50                                  00011160
000045      50 UFC(N)=AFL(N)/CSP*1000.                      00011170
000046      UFD(N)=OFL(N)/CSP*1000.                      00011180
000047      GOTO 70                                           00011190
000048      60 UFC(N)=OFL(N)/CSP*1000.                    00011200
000049      UFD(N)=AFL(N)/CSP*1000.                    00011210
                                                    00011220

```

```

000050      70 CONTINUE                                00011230
      C                                               00011240
      CCC      CALCULATE FRACTIONAL PHASE HOLD UP    00011250
      C                                               00011260
000051      DO 110 N=1,NSC                            00011270
000052      IF(KHL(N).LE.1)                            GOTO 80      00011280
000053      HLA(N)=PHA(N)                              00011290
000054      HLO(N)=PHO(N)                              00011300
000055      GOTO 110                                   00011310
000056      80 IF(KTR) 110,100,90                      00011320
000057      90 HLO(N)=HLPBE(UFD(N),DIA,SPZ,FSA,DNL,AFC) 00011330
000058      HLA(N)=1.-HLO(N)                          00011340
000059      GOTO 110                                   00011350
000060      100 IF(KHL(N).EQ.0) HLA(N)=HLPSS(UFD(N),DIA,SPZ,FSA,DNL,AFC) 00011360
000061      IF(KHL(N).EQ.1) HLA(N)=HLPTF(UFD(N),DIA,SPZ,FSA,DNL,AFC) 00011370
000062      HLO(N)=1.-HLA(N)                          00011380
000063      110 CONTINUE                                00011390
      C                                               00011400
      CCC      CALCULATE PHASE VOLUME AND PHASE X-SECTION 00011410
      C                                               00011420
000064      DO 120 N=1,NSC                            00011430
000065      VLA(N)=HLP(N)*HLA(N)*1.0E-3              00011440
000066      VLO(N)=HLP(N)*HLO(N)*1.0E-3              00011450
000067      CSA(N)=VLA(N)/DZT(N)                      00011460
000068      CSO(N)=VLO(N)/DZT(N)                      00011470
000069      120 CONTINUE                                00011480
      C                                               00011490
      CCC      CALCULATE DIAMETER OF DROPLET IN DISPERSION PHASE 00011500
      C                                               00011510
000070      DO 150 N=1,NSC                            00011520
000071      IF(KDP.EQ.0)                            GOTO 125    00011530
000072      DPL(N)=DPI(N)                              00011540
000073      GOTO 145                                   00011550
000074      125 IF(KTR) 150,140,130                  00011560
000075      130 DPL(N)=DPORG(UFD(N),DNL,SPZ,AFC)      00011570
000076      GOTO 145                                   00011580
000077      140 DPL(N)=DPAQU(UFD(N),DNL,SPZ,AFC)      00011590
000078      145 ACN(N)=ACI(N)                          00011600
000079      IF(ACN(N).EQ.0.DO) ACN(N)=6./DPL(N)      00011610
000080      150 CONTINUE                                00011620
      C                                               00011630
      CCC      CALCULATE DISPERSION COEFFICIENT        00011640
      C                                               00011650
000081      DO 190 N=1,NSC                            00011660
000082      IF(KEE.EQ.0)                            GOTO 160    00011670
000083      EX(N)=TEX(N)                              00011680
000084      EY(N)=TEY(N)                              00011690
000085      GOTO 190                                   00011700
000086      160 IF(KTR) 190,170,180                  00011710
000087      170 EX(N)=EXDSP(SPZ,DIA,DNL,FSA,AFC,HLA(N),UFD(N)) 00011720
000088      EY(N)=EYCDN(SPZ,DIA,DNL,FSA,AFC,HLO(N),UFC(N)) 00011730
000089      GOTO 190                                   00011740
000090      180 EX(N)=EXCON(SPZ,DIA,DNL,FSA,AFC,HLA(N),UFC(N)) 00011750
000091      EY(N)=EYDSP(SPZ,DIA,DNL,FSA,AFC,HLO(N),UFD(N)) 00011760
000092      190 CONTINUE                                00011770
      C                                               00011780
      CCC      CALCULATE SECTION CONCENTRATION        00011790
      C                                               00011800
000093      DO 202 J=1,JCP                            00011810
000094      M=JSQ(J)                                   00011820
000095      IF(M.NE.1.AND.M.NE.6.AND.M.NE.7) GOTO 202 00011830
000096      A=ZER                                       00011840
000097      DO 200 K=1,NSC                             00011850
000098      N=NSC-K+1                                   00011860
000099      A=A+AFD(N)*XFD(J,N)                       00011870
000100      200 XN(J,N)=A/AFL(N)                       00011880
000101      202 CONTINUE                                00011890
000102      IF(KTR) 220,204,210                      00011900
000103      204 DO 208 J=2,JCP                        00011910
000104      M=JSQ(J)                                   00011920
000105      IF(M.EQ.6.OR.M.EQ.7) GOTO 208            00011930
000106      A=ZER                                       00011940
000107      DO 206 N=1,NSC                             00011950
000108      O=AFD(N)*XFD(J,N)                         00011960
000109      XN(J,N)=0.5*O/AFL(N)                     00011970
000110      YO(J,N)=(A+0.5*O)/OFL(N)                 00011980

```



```

000111      206 A=A+0
000112      208 CONTINUE
000113      GOTO 220
000114      210 DO 214 J=2,JCP
000115          M=JSQ(J)
000116          IF(M.EQ.6.DR.M.EQ.7)          GOTO 214
000117          O=ZER
000118          DO 212 K=1,NSC
000119              N=NSC-K+1
000120              A=OFL(N)*YFD(J,N)
000121              YO(J,N)=0.5*A/OFL(N)
000122              XN(J,N)=(O+0.5*A)/AFL(N)
000123      212 O=O+A
000124      214 CONTINUE
C
CCC      CALCULATE FRICTION COEFF. AND DENSITY
C
000125      220 DO 250 N=1,NSC
000126          DUM=FCRHO(JSQ,JCP)
000127          IF(KTR) 250,240,230
000128      230 RHD(N)=RHORG(YO(1,N))
000129          RHC(N)=RHAQU(XN(1,N))
000130          RIC(N)=0.5
000131          GOTO 250
000132      240 RHD(N)=RHAQU(XN(1,N))
000133          RHC(N)=RHORG(YO(1,N))
000134          RIC(N)=1.0
000135      250 CONTINUE
C
CCC      CALCULATE THE VELOCITY OF DROPLET
C
C      .....(JET PART IN BACK-EXTRACTION)
000136      DPJ=DJI
000137      UNJ=UJI
000138      TJO=TJI
000139      IF(DPJ.EQ.ZER) CALL VTJET(AFC,FSA,DNL,UNJ,DPJ,TJO)
C      .....(FORCED RISING OR DESCENT)
000140      UDD=UTI
000141      TUD=TUI
000142      IF(TUD.EQ.ZER) CALL VTFCD(AFC,FRQ,UDD,TUD)
C      .....(FREE RISING OR DESCENT)
000143      G=980.
000144      DO 280 N=1,NSC
000145          IF(UFI.EQ.ZER)          GOTO 255
000146          UTF(N)=UFI
000147          TUF(N)=TFI
000148          GOTO 280
000149      255 IF(KTR) 280,270,260
000150      260 CALL VRFRE(DPL(N),RIC(N),RHC(N),RHD(N),SPZ,UTF(N),TUF(N))
000151          GOTO 280
000152      270 CALL VDFRE(DPL(N),RIC(N),RHC(N),RHD(N),FRQ,UTF(N),TUF(N))
000153      280 UTD(N)=UTF(N)+UDD
C
CCC      SET INITIAL CONCENTRATIONS IF INC = 3
C
000154          IF(INC.NE.3)          GOTO 305
000155          DO 300 N=1,NSC
000156              I1=NSI(N)
000157              I2=I1+NDV(N)-1
000158              DO 290 I=I1,I2
000159                  DO 290 J=1,JCP
000160                      X(J,I)=XN(J,N)
000161      290 Y(J,I)=YO(J,N)
000162      300 CONTINUE
000163          N=NSC+1
000164          DO 302 J=1,JCP
000165              XN(J,N)=XN(J,NSC)
000166      302 YO(J,N)=YO(J,NSC)
000167          GOTO 308
000168      305 CONTINUE
000169          N=NSC+1
000170          DO 306 J=1,JCP
000171              XN(J,1)=X(J,NST+1)
000172              YO(J,1)=Y(J,NST+1)
000173              XN(J,N)=X(J,NST+2)

```

```

000174      306 YO(J,N)=Y(J,NST+2)
000175      308 CONTINUE
C
CCC      SET-UP INITIAL MASS TRANSFER COEFFICIENTS
C
000176      CALL MEMST(O.DO,AKP,140)
000177      DO 310 N=1,NSC
000178          UDX(N)=AFL(N)/CSA(N)
000179          UDY(N)=OFL(N)/CSO(N)
000180          P=VLA(N)
000181          IF(KTR.GT.0) P=VLO(N)
000182          P=P*ACN(N)
000183          ANH(N)=P
000184      310 CONTINUE
000185          DO 314 M=1,2
000186              N=NSC+M
000187              K=1
000188              IF(M.EQ.2) K=NSC
000189              DPL(N)=DPL(K)
000190              P=VLA(N)
000191              IF(KTR.GT.0) P=VLO(N)
000192              ACN(N)=ACI(N)/P
000193              VLA(N)=VLA(N)*UTD(N)
000194              VLD(N)=VLD(N)*UTD(N)
000195              UTD(N)=1.0
000196              ANH(N)=ACI(N)*1.E-3
000197              TUF(N)=60./FRQ
000198              UTD(N)=ZER
000199      314 CONTINUE
000200      CALL MTCST(XN,YO)
C
CCC      CALCULATE COEFFICIENTS OF DIFFERENCE EQUATION
C
000201      FA1=1.-FUA
000202      FA2=FA1-FUA
000203      FO1=1.-FUO
000204      FO2=FO1-FUO
000205      DO 320 N=1,NSC
000206          SEX=CSA(N)*EX(N)/DZT(N)
000207          SEY=CSO(N)*EY(N)/DZT(N)
000208          ZXT(N)=SEX+FA1*AFL(N)
000209          ZXN(N)=2.*SEX+FA2*AFL(N)
000210          ZXB(N)=SEX-FUA*AFL(N)
000211          ZYT(N)=SEY-FUO*OFL(N)
000212          ZYM(N)=2.*SEY+FO2*OFL(N)
000213      320 ZYB(N)=SEY+FO1*OFL(N)
C
000214          IF(LNO.EQ.0) GOTO 340
000215          DO 330 L=1,LNO
000216              IF(LID(L).EQ.7) CALL RO7ST
000217              IF(LID(L).EQ.8) CALL ROBST
000218      330 CONTINUE
000219      340 CONTINUE
CCC
000220      RETURN
000221      END
00012740
00012750
00012760
00012770
00012780
00012790
00012800
00012810
00012820
00012830
00012840
00012850
00012860
00012870
00012880
00012890
00012900
00012910
00012920
00012930
00012940
00012950
00012960
00012970
00012980
00012990
00013000
00013010
00013020
00013030
00013040
00013050
00013060
00013070
00013080
00013090
00013100
00013110
00013120
00013130
00013140
00013150
00013160
00013170
00013180
00013190
00013200
00013210
00013220
00013230
00013240
00013250
00013260
00013270
00013280
00013290

```

```

000001      SUBROUTINE TEMPC                                00013300
C                                                    00013310
CCC          TEMPC CALCULATES THE TEMPERATURE DISTRIBUTION OF COLUMN IN THE 00013320
C           CASE OF BACK-EXTRACTION PROCESS .          00013330
C                                                    00013340
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00013350
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)      ,NSI(10)      00013360
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00013370
000005      1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ      00013380
COMMON/CLM3/HZT(10)      ,DZT(10)      ,HLA(10)      ,HLO(10)      ,CSA(10) 00013390
000006      1,CSO(10)      ,HLP(10)      ,VLA(10)      ,VLD(10)      00013400
COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)      ,IFW      ,ITM      00013410
000007      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)      ,CUT(10)      ,CNV(10) 00013420
000008      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00013430
000009      1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUD      00013440
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)      00013450
COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00013460
000010      1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00013470
COMMON/FLOW/AFL(10)      ,OFL(10)      ,AFD(10)      ,OFD(10)      ,XFD(8,10) 00013480
000011      1,YFD(8,10)      00013490
COMMON/TEMP/TAI      ,TOI      ,TAO      ,TOO      ,CPA      00013500
000012      1,CPD      ,HEF      ,EAD(8)      ,EAK(8)      ,RTD(8,200),RTK(8,200) 00013510
2,TMP(200)      00013520
000012      DIMENSION DBC(8)      ,AKP(8)      ,TOP(2)      00013530
000013      DATA TOP/BHINPUT      ,BHCOMPUTED/      00013540
C-----00013550
000014      6000 FORMAT(39H0      TEMPERATURE DISTRIBUTION OF COLUMN/5X,34(1H* ) 00013560
000015      6010 FORMAT(9X,41H(ONLY APPLIED TO BACK-EXTRACTION PROCESS) ) 00013570
000016      6020 FORMAT(/8X,56HINLET,OUTLET TEMPERATURES AND HEAT CAPACITIES OF STR00013580
1EAMS)      00013590
000017      6030 FORMAT(10X,5HTAI =,1PE11.4,4X,30HINLET TEMP. OF STRIP (DEG.C) 00013600
1      /10X,5HTOI =,1PE11.4,4X,30HINLET TEMP. OF SOLVENT (DEG.C) ) 00013610
000018      6040 FORMAT(      00013620
110X,5HTAO =,1PE11.4,4X,25HOUTLET TEMP. OF STRIP (,A8,7H,DEG.C) /00013630
210X,5HTOD =,1PE11.4,4X,25HOUTLET TEMP. OF SOLVENT (,A8,7H,DEG.C) )00013640
000019      6050 FORMAT(10X,5HCPA =,1PE11.4,4X,34HHEAT CAPACITY OF STRIP (CAL/L.00013650
1)/10X,5HCPD =,1PE11.4,4X,34HHEAT CAPACITY OF SOLVENT (CAL/L.C) 00013660
2/10X,5HHEF =,1PE11.4,4X,35HHEAT TRANSFER EFFICIENCY (FRACTION) ) 00013670
000020      6060 FORMAT(/8X,30HACTIVATION ENERGY ( EA/R : K ) ) 00013680
000021      6070 FORMAT(T18,8(A8,4X) ) 00013690
000022      6080 FORMAT(10X,5HEAD =,1P8E12.4) 00013700
000023      6090 FORMAT(10X,5HEAK =,1P8E12.4) 00013710
000024      6100 FORMAT(/8X,34HTEMPERATURE AND CORRECTION FACTORS/10X,5HSTAGE,T21 00013720
1,3HTMP,T33,3HRTD,T45,3HRTD,T57,3HRTD,T69,3HRTK) 00013730
000025      6110 FORMAT(T15,1HI,T21,7H(DEG.C),T33,3(A8,4X),T69,9H(FOR ALL) / 00013740
1,10X,5H-----,5X,5(10H-----,2X) ) 00013750
000026      6120 FORMAT(10X,15,3X,1P8E12.4)      00013760
C-----00013770
C
000027      ITC=0      00013780
000028      CALL MEMST(1.DO,RTD,3200)      00013790
000029      IF(TAI.EQ.0.DO) RETURN      00013800
C
CCC          CALCULATE OUTLET TEMPERATURE      00013810
C                                                    00013820
000030      ITC=1      00013830
000031      C=TOP(1)      00013840
000032      IF(TAO.GT.0.DO)      GOTO 10      00013850
000033      B=AFL(1)*CPA/(OFL(1)*CPO)      00013860
000034      BN=B**NST      00013870
000035      BN1=BN*B      00013880
000036      TOO=((BN1-B)*TAI+(B-1.)*TOI)/(BN1-1.)      00013890
000037      TAO=((BN1-BN)*TAI+(BN-1.)*TOI)/(BN1-1.)      00013900
000038      C=TOP(2)      00013910
C
CCC          CALCULATE STAGE TEMP. BY LINEAR INTERPOLATION      00013920
C                                                    00013930
000039      10 DZ=DZT(1)/HZT(1)      00013940
000040      Z=-DZ*0.5      00013950
000041      DT=TOO-TAO      00013960
000042      DO 20 I=1,NST      00013970
000043      Z=Z+DZ      00013980
000044      20 TMP(I)=(Z*DT+TAO)*HEF      00013990
C
CCC          CALCULATE CORRECTION TERMS      00014000

```

```

C
000045      DO 40 I=1, NST
000046      RT=3.3539-1000./(TMP(I)+273.16)
000047      DO 30 J=1, JCP
000048      RTD(J,I)=DEXP(EAD(J)*RT)
000049      30 RTK(J,I)=DEXP(EAK(J)*RT)
000050      40 CONTINUE
C
CCC        PRINT TEMPERATURE DATA
C
000051      CALL HEADR
000052      WRITE(6,6000)
000053      WRITE(6,6010)
000054      WRITE(6,6020)
000055      WRITE(6,6030) TAI,TDI
000056      WRITE(6,6040) TAD,C,TDO,C
000057      WRITE(6,6050) CPA,CPO,HEF
000058      WRITE(6,6060)
000059      WRITE(6,6070) (CNM(J),J=1,JCP)
000060      WRITE(6,6080) (EAD(J),J=1,JCP)
000061      WRITE(6,6090) (EAK(J),J=1,JCP)
000062      WRITE(6,6100)
000063      WRITE(6,6110) CNM(1),CNM(2),CNM(3)
000064      IS=1+NST/41
000065      NS=NST-1
000066      DO 50 I=1,NS,IS
000067      50 WRITE(6,6120) I,TMP(I),(RTD(J,I),J=1,3),RTK(1,I)
000068      I=NST
000069      WRITE(6,6120) I,TMP(I),(RTD(J,I),J=1,3),RTK(1,I)
CCC
000070      RETURN
C
-----
C
000071      ENTRY CRDBC(N,II,DBC)
C
000072      DO 60 J=1,JCP
000073      60 DBC(J)=DBC(J)*RTD(J,II)
000074      RETURN
CCC
000075      ENTRY CRMTC(N,II,AKP)
C
000076      DO 70 J=1,JCP
000077      70 AKP(J)=AKP(J)*RTK(J,II)
CCC
000078      RETURN
000079      END

```

```

00014050
00014060
00014070
00014080
00014090
00014100
00014110
00014120
00014130
00014140
00014150
00014160
00014170
00014180
00014190
00014200
00014210
00014220
00014230
00014240
00014250
00014260
00014270
00014280
00014290
00014300
00014310
00014320
00014330
00014340
00014350
00014360
00014370
00014380
00014390
00014400
00014410
00014420
00014430
00014440
00014450
00014460
00014470
00014480
00014490
00014500

```

```

000001      FUNCTION HLDUP(DUMMY)                                00014510
      C                                                         00014520
      CCC      THIS FUNCTION PROVIDES FRACTIONAL HOLD-UP OF DISPERSED PHASE . 00014530
      C                                                         00014540
      C      HLPBE : HOLD-UP IN BACK-EXTRACTION                00014550
      C      HLPTF : HOLD-UP IN EXTRACTION WITH TEFLON PLATE  00014560
      C      HLPSS : HOLD-UP IN EXTRACTION WITH SUS304 PLATE . 00014570
      CCC      00014580
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                          00014590
000003      HLDUP=0.DO                                          00014600
000004      RETURN                                             00014610
      CCC      00014620
000005      ENTRY HLPBE(U,D,Z,E, DN, AF)                       00014630
000006      HLPBE=0.94*U**0.865/D**0.84*DEXP(0.88*(DLOG(AF/1.3))**2) 00014640
000007      HLPBE=HLPBE*DN**0.89/(Z**1.2*E**2.4)*0.5919      00014650
000008      RETURN                                             00014660
      CCC      00014670
000009      ENTRY HLPTF(U,D,Z,E, DN, AF)                       00014680
000010      HLPTF=0.05*U**1.03*D**1.02*DEXP(0.70*(DLOG(AF/1.2))**2) 00014690
000011      HLPTF=HLPTF*DN**0.89/(Z**1.2*E**2.4)*0.5919      00014700
000012      RETURN                                             00014710
      CCC      00014720
000013      ENTRY HLPSS(U,D,Z,E, DN, AF)                       00014730
000014      HLPSS=0.03*U**1.03*D**1.02*DEXP(0.70*(DLOG(AF/1.2))**2) 00014740
000015      HLPSS=HLPSS*DN**0.89/(Z**1.2*E**2.4)*0.5919      00014750
000016      RETURN                                             00014760
      C                                                         00014770
000017      END                                               00014780

```

000001	FUNCTION DPDIA(DUMMY)	00014790
	C	00014800
	CCC THIS FUNCTION CALCULATES DIAMETER OF DROPLET .	00014810
	C	00014820
	C DPAQU : DIAMETER(CM) OF AQUEOUS PHASE	00014830
	C DPORG : DIAMETER(CM) OF ORGANIC PHASE	00014840
	CCC	00014850
000002	IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)	00014860
000003	DPDIA=0.D0	00014870
000004	RETURN	00014880
	CCC	00014890
000005	ENTRY DPAQU(FD, DN, Z, AF)	00014900
000006	DPAQU=(0.093+25.7*FD**3.33)*DN**0.7*Z**0.4/AF**0.313	00014910
000007	RETURN	00014920
	CCC	00014930
000008	ENTRY DPORG(FD, DN, Z, AF)	00014940
000009	DPORG=(0.147+25.7*FD**3.33)*DN**0.7*Z**0.4/AF**0.313	00014950
000010	RETURN	00014960
	C	00014970
000011	END	00014980

```

000001      FUNCTION DISPC(DUMMY)                                00014990
      C                                                         00015000
      CCC      THIS FUNCTION CALCULATES DISPERSION COEFFICIENT . 00015010
      C                                                         00015020
      C      EXCON : COEFF. OF CONTINUOUS AQUEOUS PHASE         00015030
      C      EXDSP : COEFF. OF DISPERSED AQUEOUS PHASE         00015040
      C      EYCON : COEFF. OF CONTINUOUS ORGANIC PHASE        00015050
      C      EYDSP : COEFF. OF DISPERSED ORGANIC PHASE         00015060
      CCC                                             00015070
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                          00015080
000003      DISPC=0.DO                                         00015090
000004      RETURN                                             00015100
      CCC                                             00015110
000005      ENTRY EXCON(Z,D, DN,E,AF,HA,FC)                    00015120
000006      EXCON=0.55*(Z/D)**0.66667*DN/E*(AF*HA+FC*0.5)    00015130
000007      RETURN                                             00015140
      CCC                                             00015150
000008      ENTRY EXDSP(Z,D, DN,E,AF,HA,FD)                    00015160
000009      EXDSP=0.35*(Z/D)**0.6667*DN/E*(AF*HA+FD*0.5)    00015170
000010      RETURN                                             00015180
      CCC                                             00015190
000011      ENTRY EYCON(Z,D, DN,E,AF,HO,FC)                    00015200
000012      EYCON=0.25*(Z/D)**0.6667*DN/E*(AF*HO+FC*0.5)    00015210
000013      RETURN                                             00015220
      CCC                                             00015230
000014      ENTRY EYDSP(Z,D, DN,E,AF,HO,FD)                    00015240
000015      EYDSP=0.60*(Z/D)**0.66667*DN/E*(AF*HO+FD*0.5)  00015250
000016      RETURN                                             00015260
      C                                                         00015270
000017      END                                               00015280

```

```

000001      FUNCTION FCRHO(JSQ,JCP)                                00015290
      C                                                         00015300
      CCC      THIS FUNCTION CALCULATES DENSITY OF PHASE      00015310
      C                                                         00015320
      C      RHAQU : DENSITY(G/CM3) OF AQUEOUS PHASE          00015330
      C      RHORG : DENSITY(G/CM3) OF ORGANIC PHASE          00015340
      CCC                                                         00015350
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                          00015360
000003      DIMENSION JSQ(8),X(8),Y(8)                        00015370
000004      DIMENSION RHA(8),RHO(8)                          00015380
000005      DATA RHA/0.031D0,0.318D0,0.220D0,0.158D0,0.219D0,3*0.D0/ 00015390
      1      ,RHO/0.D0      ,0.308D0,0.193D0,0.131D0,0.192D0,3*0.D0/ 00015400
      CCC                                                         00015410
000006      FCRHO=0.D0                                         00015420
000007      RETURN                                             00015430
      CCC                                                         00015440
000008      ENTRY RHAQU(X)                                     00015450
000009      A=1.D0                                             00015460
000010      DO 10 J=1,JCP                                     00015470
000011      M=JSQ(J)                                          00015480
000012      10 A=A+X(J)*RHA(M)                                00015490
000013      RHAQU=A                                           00015500
000014      RETURN                                           00015510
      CCC                                                         00015520
000015      ENTRY RHORG(Y)                                     00015530
000016      O=0.824                                           00015540
000017      DO 20 J=1,JCP                                     00015550
000018      M=JSQ(J)                                          00015560
000019      20 O=O+Y(J)*RHO(M)                                00015570
000020      RHORG=O                                           00015580
000021      RETURN                                           00015590
      C                                                         00015600
000022      END                                               00015610

```



```
000001      SUBROUTINE VTJET(AF,E,DN,UNJ,DPJ,TJO)                                00015620
      C                                                                                   00015630
      CCC      VTJET CALCULATES VELOCITY AND PERIOD OF JET-PART IN BACK-EXT.        00015640
      C                                                                                   00015650
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                             00015660
      CCC                                                                                   00015670
000003      UNJ=AF*4./E                                                             00015680
000004      DPJ=0.5*UNJ**0.3*DN**0.7                                             00015690
000005      TJO=1.18/UNJ**1.23                                                    00015700
      C                                                                                   00015710
000006      RETURN                                                                    00015720
000007      END                                                                      00015730
```

```
000001      SUBROUTINE VTFCD(AF,F,UTD,TUD)                                00015740
      C                                                                 00015750
      CCC      VTFCD CALCULATES VELOCITY AND PERIOD OF FORCED RISING OR DESCEN-00015760
      C      DING DROPLET .
      C                                                                 00015770
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                    00015780
      C                                                                 00015790
000003      UTD=AF*4.                                                    00015800
000004      TUD=15./F                                                    00015810
      C                                                                 00015820
000005      RETURN                                                       00015830
000006      END                                                           00015840
                                                                 00015850
```

```

000001      SUBROUTINE VRFRE(DP,FC,RC,RD,Z,UTF,TUF)          00015860
      C                                                    00015870
      CCC      VRFRE CALCULATES VELOCITY AND PERIOD OF FREE RISING DROPLET . 00015880
      C                                                    00015890
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00015900
000003      DATA G/980.DO/                                00015910
      C                                                    00015920
000004      UTF=DSQRT(4./3.*G*DP/FC*(1.-RD/RC))          00015930
000005      TUF=(Z-3.)/UTF                                00015940
000006      RETURN                                          00015950
      CCC                                                    00015960
000007      ENTRY VDFRE(DP,FC,RC,RD,F,UTF,TUF)          00015970
      C                                                    00015980
      CCC      VDFRE CALCULATES VELOCITY AND PERIOD OF FREE DESCENDING DROPLET, 00015990
      C                                                    00016000
000008      UTF=DSQRT(4./3.*G*DP/FC*(RD/RC-1.))        00016010
000009      TUF=15./F                                     00016020
      C                                                    00016030
000010      RETURN                                          00016040
000011      END                                            00016050

```

```

000001      SUBROUTINE PRCDF                                00016060
      C                                                    00016070
      CCC      PRCDF PRINTS THE RESULTS OF PRELIMINARY CACCULATION (CDEFF) . 00016080
      C                                                    00016090
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00016100
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)    ,NSI(10)    00016110
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00016120
      1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ      00016130
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10)    ,HLA(10)    ,HLO(10)    ,CSA(10)  00016140
      1,CSO(10) ,HLP(10)    ,VLA(10)    ,VLO(10)    00016150
000006      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)     ,IFW      ,ITM      00016160
000007      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)    ,CUT(10)    ,CNV(10)  00016170
000008      COMMON/FED1/NFS      ,IFD(10)    ,LFD(10)    00016180
000009      COMMON/FED2/FDS(10,10) 00016190
000010      COMMON/CEF1/KDB(10)    ,KHL(10)    ,KEE      ,KDP      00016200
000011      COMMON/CEF2/TDB(8,10) ,PHA(10)    ,PHO(10)    ,TEX(10)    ,TEY(10)  00016210
      1,DPI(10) ,UJI      ,TJI      ,DJI      ,UTI      ,TUI      00016220
      2,UFI      ,TFI      00016230
000012      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00016240
      1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUO      00016250
      2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)   00016260
000013      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00016270
      1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00016280
000014      COMMON/FLOW/AFL(10)    ,DFL(10)    ,AFD(10)    ,DFD(10)    ,XFD(8,10) 00016290
      1,YFD(8,10) 00016300
000015      COMMON/SECT/ZXT(10)    ,ZYT(10)    ,ZXM(10)    ,ZYM(10)    ,ZXB(10)  00016310
      1,ZYB(10) 00016320
000016      COMMON/PULS/UFC(10)    ,UFD(10)    ,UDX(10)    ,UDY(10)    ,DPL(10)  00016330
      1,EX(10) ,EY(10)    ,RIC(10)    ,RHC(10)    ,RHD(10)    ,UTD(10)  00016340
      2,UTF(10) ,TUD      ,TUF(10)    ,UNJ      ,DPJ      ,TJO      00016350
000017      COMMON/MTC1/KTC(10)    ,KTJ(8,10)   ,KXY(10)    ,KTR      ,KCL(10)  00016360
000018      COMMON/MTC2/XYK(8,10) ,ACN(10)    ,ACI(10)    00016370
000019      COMMON/TRNS/AKP(8)     ,FMT(8)     ,PMT(8,16)  ,TCK(8,10) ,ANH(10)  00016380
      C-----00016390
000020      6000 FORMAT(40H0      RESULTS OF PRELIMINARY CALCULATIONS/5X,35(1H*)) 00016400
000021      6010 FORMAT(52H0      FEED STREAMS (SOLUTE-FREE UNIT) IN EACH SECTION/ 00016410
      1,5X,12(1H-)) 00016420
000022      6020 FORMAT(8X,7HSECTION,5X,9(2X,A8,2X)) 00016430
000023      6030 FORMAT(T13,3HNO.,T23,7H(L/SEC),T35,8(A8,4X) ) 00016440
000024      6040 FORMAT(8X,A7,T23,9(A8,A2,2X)) 00016450
000025      6050 FORMAT(10X,15,5H AQU,1P9E12.4) 00016460
000026      6060 FORMAT(15X,5H DRG,1P9E12.4) 00016470
000027      6070 FORMAT(36H0      MISCELLANEOUS SECTION-WISE DATA/5X,31(1H-)) 00016480
000028      6072 FORMAT(8X,12HSECTION AFL,T30,3HDFL,T42,3HDFC,T54,3HDFD,T66,3HHLA 00016490
      1,T78,3HHL0,T90,3HVLA,T102,3HVLO) 00016500
000029      6074 FORMAT(T13,10HNO. (L/S),T30,5H(L/S),T42,6H(CM/S),T54,6H(CM/S) 00016510
      1,T90,3H(L),T102,3H(L)) 00016520
000030      6076 FORMAT(/8X,12HSECTION CSA,T30,3HCS0,T42,3HUDX,T54,3HUDY,T66,3HDPL 00016530
      1,T78,2HEX,T90,2HEY,T102,3HACN) 00016540
000031      6078 FORMAT(T13,11HNO. (L/CM),T30,6H(L/CM),T42,6H(CM/S),T54,6H(CM/S) 00016550
      1,T66,4H(CM),T78,7H(CM2/S),T90,7H(CM2/S),T102,9H(CM2/CM3)) 00016560
000032      6080 FORMAT(/8X,12HSECTION UTD,T30,3HUTF,T42,3HTUD,T54,3HTUF,T66,3HRIC 00016570
      1,T78,3HRHC,T90,3HRHD) 00016580
000033      6082 FORMAT(T13,11HNO. (CM/S),T30,6H(CM/S),T42,3H(S),T54,3H(S) 00016590
      1,T78,7H(G/CM3),T90,7H(G/CM3)) 00016600
000034      6084 FORMAT(/T18,3HUNJ,T30,3HDPJ,T42,3HTJO) 00016610
000035      6086 FORMAT(T18,6H(CM/S),T30,4H(CM),T42,3H(S)) 00016620
000036      6088 FORMAT(T18,8(A8,A2,2X)) 00016630

```

```

D00037 6090 FORMAT(T16,1P8E12.4) 00016640
000038 6100 FORMAT(8X,A7,2X,8(A8,A2,2X)) 00016650
000039 6110 FORMAT(10X,I5,1P8E12.4) 00016660
000040 6120 FORMAT(23H0 BASIC COEFFICIENTS/5X,18(1H-)) 00016670
000041 6130 FORMAT(8X,12HSECTION ZXT,T30,3HZYT,T42,3HZXM,T54,3HZYM,T66,3HZXB 00016680
1,T78,3HZYB) 00016690
000042 6140 FORMAT(1H0,9X,47HMASS-TRANSFER COEFFICIENTS AT INITIAL CONDITION) 00016700
000043 6142 FORMAT( T18,14HAKP(J,N):(L/S)) 00016710
000044 6144 FORMAT(/T18,15HTCK(J,N):(CM/S)) 00016720
000045 DATA BL8,BL2/8H-----,2H--/,BML/3H(M)/ 00016730
C ----- 00016740
C 00016750
D00046 CALL HEADR 00016760
000047 WRITE(6,6000) 00016770
000048 WRITE(6,6010) 00016780
000049 WRITE(6,6020) CNM(IFW),(CNM(J),J=1,JCP) 00016790
000050 WRITE(6,6030) (BML,J=1,JCP) 00016800
000051 WRITE(6,6040) BL8,(BL8,BL2,J=1,IFW) 00016810
000052 DO 10 K=1,NSC 00016820
000053 N=NSC-K+1 00016830
000054 WRITE(6,6050) N,AFL(N),(XFD(J,N),J=1,JCP) 00016840
000055 10 WRITE(6,6060) OFD(N),(YFD(J,N),J=1,JCP) 00016850
000056 LIN=LIN-9-NSC*2 00016860
C 00016870
000057 WRITE(6,6070) 00016880
000058 WRITE(6,6072) 00016890
000059 WRITE(6,6074) 00016900
000060 WRITE(6,6100) BL8,(BL8,BL2,J=1,8) 00016910
000061 DO 12 K=1,NSC 00016920
000062 N=NSC-K+1 00016930
000063 12 WRITE(6,6110) N,AFL(N),OFL(N),UFC(N),UFD(N),HLA(N),HLD(N) 00016940
1 ,VLA(N),VLO(N) 00016950
000064 WRITE(6,6076) 00016960
000065 WRITE(6,6078) 00016970
000066 WRITE(6,6100) BL8,(BL8,BL2,J=1,8) 00016980
000067 DO 14 K=1,NSC 00016990
000068 N=NSC-K+1 00017000
000069 14 WRITE(6,6110) N,CSA(N),CSD(N),UDX(N),UDY(N),DPL(N),EX(N),EY(N) 00017010
1 ,ACN(N) 00017020
000070 WRITE(6,6080) 00017030
000071 WRITE(6,6082) 00017040
000072 WRITE(6,6100) BL8,(BL8,BL2,J=1,7) 00017050
000073 DO 16 K=1,NSC 00017060
000074 N=NSC-K+1 00017070
000075 16 WRITE(6,6110) N,UTD(N),UTF(N),TUD,TUF(N),RIC(N),RHC(N),RHD(N) 00017080
000076 WRITE(6,6084) 00017090
000077 WRITE(6,6086) 00017100
000078 WRITE(6,6088) (BL8,BL2,J=1,3) 00017110
000079 WRITE(6,6090) UNJ,DPJ,TJO 00017120
C 00017130
D00080 WRITE(6,6120) 00017140
D00081 WRITE(6,6130) 00017150
000082 DO 30 N=1,NSC 00017160
D00083 30 WRITE(6,6110) N,ZXT(N),ZYT(N),ZXM(N),ZYM(N),ZXB(N),ZYB(N) 00017170
000084 WRITE(6,6140) 00017180
000085 WRITE(6,6144) 00017190
000086 DO 50 K=1,NSC 00017200
000087 N=NSC-K+1 00017210
D00088 50 WRITE(6,6110) N,(TCK(J,N),J=1,JCP) 00017220
CCC 00017230
D00089 RETURN 00017240
D00090 END 00017250

```

```

000001      SUBROUTINE FLDPT                                00017260
C                                                    00017270
CCC          FLDPT CHECKS IF GIVEN FLOW RATES EXCEED THE FLOODING POINT . 00017280
C                                                    00017290
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00017300
000003      COMMON/CLM1/NSC          ,NST          ,NDV(10)   ,NSI(10)   00017310
000004      COMMON/CLM2/DIA          ,AMP          ,FRQ          ,FSA          ,DNL 00017320
1,CSP          ,HHT          ,AFC          ,SPZ 00017330
000005      COMMON/CLM3/HZT(10)     ,DZT(10)   ,HLA(10)   ,HLO(10)   ,CSA(10) 00017340
1,CSO(10)     ,HLP(10)   ,VLA(10)   ,VLO(10) 00017350
000006      COMMON/CEF1/KDB(10)     ,KHL(10)   ,KEE          ,KDP 00017360
000007      COMMON/CEF2/TDB(8,10)   ,PHA(10)   ,PHO(10)   ,TEX(10)   ,TEY(10) 00017370
1,DPI(10)     ,UJI          ,TJI          ,DJI          ,UTI          ,TUI 00017380
2,UFI          ,TFI 00017390
000008      COMMON/FLOW/AFL(10)     ,OFL(10)   ,AFD(10)   ,OFD(10)   ,XFD(8,10) 00017400
1,YFD(8,10) 00017410
000009      COMMON/PULS/UFC(10)     ,UFD(10)   ,UDX(10)   ,UDY(10)   ,DPL(10) 00017420
1,EX (10)     ,EY (10)   ,RIC(10)   ,RHC(10)   ,RHD(10)   ,UTD(10) 00017430
2,UTF(10)     ,TUD          ,TUF(10)   ,UNJ          ,DPJ          ,TJO 00017440
000010      COMMON/MTC1/KTC(10)     ,KTJ(8,10) ,KXY(10)   ,KTR          ,KCL(10) 00017450
000011      COMMON/MTC2/XYK(8,10)   ,ACN(10)   ,ACI(10) 00017460
000012      DIMENSION PLATE(2) 00017470
000013      INTEGER FLD 00017480
000014      DATA PLATE/8H TEFLON ,8H SUS304 / 00017490
C-----00017500
000015      6000 FORMAT(25H0      FLOODING POINT CHECK / 5X,20(1H* ) 00017510
000016      6010 FORMAT(10X,15HEXTRACTION WITH,8,5HPLATE/) 00017520
000017      6020 FORMAT(10X,15HBACK-EXTRACTION/) 00017530
000018      6030 FORMAT(7X,3HSEC,T13,3HAFL,T25,3HOFL,T37,3HUFC,T49,3HUFU,T61,3HPD* 00017540
1,T73,3HUVO,T85,3HFC*,T97,3HFD*,T109,10H(O+A)FLOOD ) 00017550
000019      6040 FORMAT(T13,6H(L/HR),T25,6H(L/HR),T37,6H(CM/S),T49,6H(CM/S),T73 00017560
1,6H(CM/S),T85,6H(CM/S),T97,6H(CM/S),T109,6H(L/HR) ) 00017570
000020      6050 FORMAT(7X,3H---,9(2X,10H-----)) 00017580
000021      6060 FORMAT(I10,1P9E12.4) 00017590
000022      6070 FORMAT(/10X,58H*** GIVEN FLOW RATES (AFL+OFL) EXCEED THE FLOODING 00017600
1 POINT . /T15,17HJOB IS INFEASIBLE ) 00017610
C-----00017620
C
000023      K=IABS(KXY(1))-1 00017630
000024      IF(K.EQ.0) K=K-KHL(1) 00017640
C          IF K = -1  EXTRACTION WITH TEFLON 00017650
C          0  EXTRACTION WITH SUS304 00017660
C          1  BACK-EXTRACTION 00017670
C 00017680
C 00017690
000025      CALL HEADR 00017700
000026      WRITE(6,6000) 00017710
000027      IF(K) 10,10,20 00017720
000028      10 WRITE(6,6010) PLATE(K+2) 00017730
000029      GOTO 30 00017740
000030      20 WRITE(6,6020) 00017750
000031      30 WRITE(6,6030) 00017760
000032      WRITE(6,6040) 00017770
000033      WRITE(6,6050) 00017780
C 00017790
000034      FLD=0 00017800
000035      DO 100 N=1,NSC 00017810
000036      FCD=UFC(N)/UFD(N) 00017820
000037      PDS=2./(3.+DSQRT(1.+8.*FCD)) 00017830
000038      IF(K) 40,40,50 00017840
000039      40 UVO=UFD(N)/HLA(N) 00017850
000040      GOTO 60 00017860
000041      50 UVO=UFD(N)/HLO(N) 00017870
000042      UVO=UVO*0.25 00017880
000043      60 FCS=UVO*(1.-PDS)**2*(1.-2.*PDS) 00017890
000044      FDS=2.*UVO*PDS**2*(1.-PDS) 00017900
000045      A=AFL(N)*3600. 00017910
000046      O=OFL(N)*3600. 00017920
000047      OAC=A+O 00017930
000048      OAF=(FCS+FDS)*CSP*3.6 00017940
000049      IF(OAC.GT.OAF) FLD=FLD+1 00017950
000050      WRITE(6,6060) N,A,O,UFC(N),UFD(N),PDS,UVO,FCS,FDS,OAF 00017960
000051      100 CONTINUE 00017970
000052      IF(FLD.EQ.0) GOTO 110 00017980
000053      WRITE(6,6070) 00017990
CCC 00018000
000054      110 RETURN 00018010
000055      END 00018020

```

```
000001      SUBROUTINE MEMOV(A,B,N)                00018030
000002      REAL*8 A(1),B(1)                        00018040
000003      DO 10 I=1,N                              00018050
000004      10 B(I)=A(I)                              00018060
000005      RETURN                                  00018070
000006      END                                    00018080
```

000001	SUBROUTINE MEMST(A,B,N)	00018090
000002	REAL*8 A,B(1)	00018100
000003	DO 10 I=1,N	00018110
000004	10 B(I)=A	00018120
000005	RETURN	00018130
000006	END	00018140

000001		SUBROUTINE HEADR	00018150
	C		00018160
	CCC	HEADR PRINTS THE JOB TITLE .	00018170
	C		00018180
000002		IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)	00018190
000003		COMMON/LINE/LIN ,MPG	00018200
000004		COMMON/TITL/TIT(10)	00018210
000005	6000	FORMAT(1H1,9X,8A8)	00018220
	C	-----	00018230
000006		WRITE(6,6000) (TIT(I),I=1,8)	00018240
000007		RETURN	00018250
000008		END	00018260

```

000001      FUNCTION DENFC(XX)                                00018270
      C                                                    00018280
      CCC      DENFC PROVIDES THE DENSITY FACTOR FROM MOLARITY TO SOLUTE-FREE 00018290
      CCC      UNIT OR FROM SOLUTE-FREE TO MOLARITY 00018300
      C      COMPONENT SEQUENCE IS PIXED AS FOLLOWS, 00018310
      C      X(1) = HNO3 ,X(2) = U(VI) ,X(3) = PU(IV) ,X(4) = PU(III) 00018320
      C      X(5) = U(IV) ,X(6) = HAN ,X(7) = HYD ,X(8) = HNO2 00018330
      C                                                    00018340
000002      IMPLICIT REAL=8 (A-H,O-Z)                        00018350
000003      DIMENSION X(8),XX(8)                            00018360
000004      COMMON/CMP1/JCP ,/JID ,/JSQ(8) ,/IFW ,/ITM 00018370
000005      CDMMON/CMP2/TBP ,/CTB ,/CNM(10) ,/CUT(10) ,/CNV(10) 00018380
      C ----- 00018390
000006      ENTRY DENST(DUMMY)                                00018400
000007      F =TBP 00018410
000008      T =CTB 00018420
000009      F65=F**1.65 00018430
000010      F69=F**1.69 00018440
000011      UOS=0.5*T/(1.0+0.046*T) 00018450
000012      POS=0.5*T/(1.0+0.090*T) 00018460
000013      TMP=25. 00018470
000014      WLT=3.95-0.0144*TMP 00018480
000015      WST=4.20-0.0150*TMP 00018490
000016      HOS=T*(1.0-0.00609*WLT=F65/(1.0+0.043*T) ) 00018500
000017      DENFC=0.DO 00018510
000018      RETURN 00018520
      CCC 00018530
000019      ENTRY DENMA(XX) 00018540
000020      CALL MEMST(0.DO,X,8) 00018550
000021      DO 10 J=1,JCP 00018560
000022      I=JSQ(J) 00018570
000023      10 X(I)=XX(J) 00018580
000024      DENFC=1.0-0.0724*(X(2)+X(5))-0.13*(X(3)+X(4)) -0.0309*X(1) 00018590
      1 -0.0310*(X(6)+X(7)) 00018600
000025      RETURN 00018610
      CCC 00018620
000026      ENTRY DENSA(XX) 00018630
000027      CALL MEMST(0.DO,X,8) 00018640
000028      DO 20 J=1,JCP 00018650
000029      I=JSQ(J) 00018660
000030      20 X(I)=XX(J) 00018670
000031      DENFC=1.0+0.0724*(X(2)+X(5))+0.13*(X(3)+X(4))+0.0309*X(1) 00018680
      1 +0.0310*(X(6)+X(7)) 00018690
000032      RETURN 00018700
      CCC 00018710
000033      ENTRY DENMO(XX) 00018720
000034      CALL MEMST(0.DO,X,8) 00018730
000035      DO 30 J=1,JCP 00018740
000036      I=JSQ(J) 00018750
000037      30 X(I)=XX(J) 00018760
000038      WCO=WLT*(1.00-(X(2)+X(5))/UOS-(X(3)+X(4))/POS-0.65*X(1)/HOS)*F65 00018770
000039      DENFC=1.0-0.097*(X(2)+X(5))-0.139*(X(3)+X(4))+0.043*X(1) 00018780
      1 -0.0174*(X(6)+X(7)) 00018790
000040      RETURN 00018800
      CCC 00018810
000041      ENTRY DENSO(XX) 00018820
000042      CALL MEMST(0.DO,X,8) 00018830
000043      DO 40 J=1,JCP 00018840
000044      I=JSQ(J) 00018850
000045      40 X(I)=XX(J) 00018860
000046      WCO=WST*(1.0-(2.*(X(2)+X(3)+X(4)+X(5))-0.6*X(1))/T)*F69 00018870
000047      DENFC=1.0+0.097*(X(2)+X(5))+0.139*(X(3)+X(4))+0.043*X(1) 00018880
      1 +0.0174*WCO 00018890
      C 00018900
000048      RETURN 00018910
000049      END 00018920

```

```

000001      SUBROUTINE EQUIL(N,I,X,Y)                                00018930
C                                                    00018940
C      EQUIL GIVES DISTRIBUTION COEFFICIENTS AND EQUILIBRIUM PHASE 00018950
C      CONCENTRATIONS FOR DRIVING FORCE OF MASS TRANSFER.          00018960
C                                                    00018970
CCC     ARRAYS REFERRED.                                          00018980
C      X(8) = AQUEOUS CONC.                                        00018990
C      Y(8) = ORGANIC CONC.                                      00019000
C      KDB(N) = EQUILIBRIUM DATA SET NO.                       00019010
C      KXY(N) = IF POS., AQU.TO ORG. MASS TRANSFER (EXTRACTION) 00019020
C      IF NEG., ORG.TO AQU. MASS TRANSFER (BACK EXTRACTION)    00019030
CCC     ARRAYS DEFFINED                                           00019040
C      EQX = EQUIL. AQU. CONC. CORRESPONDING TO Y                00019050
C      EQY = EQVIL. ORG. CONC. CORRESPONDING TO X                00019060
C                                                    00019070
CCC     REMARKS                                                    00019080
C      EQUILIBRIUM CONSTANTS ARE CONSIDERED AS A FUNCTION OF AQUEOUS 00019090
C      PHASE CONCENTRATIONS                                       00019100
C      -----                                                    00019110
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                               00019120
000003      DIMENSION X(1),Y(1)                                     00019130
000004      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)  ,IFW      ,ITM      00019140
000005      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10) ,CUT(10)  ,CNV(10)  00019150
000006      COMMON/CEF1/KDB(10) ,KHL(10)  ,KEE      ,KDP      00019160
000007      COMMON/CEF2/TDB(8,10) ,PHA(10)  ,PHO(10) ,TEX(10)  ,TEY(10)  00019170
          1,DPI(10)  ,UJI      ,TJI      ,DJI      ,UTI      ,TUI      00019180
          2,UFI      ,TFI      00019190
000008      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00019200
          1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUO      00019210
          2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)  00019220
000009      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00019230
          1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00019240
000010      COMMON/FCEQ/DBC(8)  ,EQX(8)  ,EQY(8)  00019250
000011      COMMON/MTC1/KTC(10) ,KTJ(8,10) ,KXY(10) ,KTR      ,KCL(10)  00019260
000012      COMMON/MTC2/XYK(8,10) ,ACN(10)  ,ACI(10)  00019270
C      -----                                                    00019280
C                                                    00019290
000013      CALL MEMST(0.DO,DBC,32)                                00019300
C                                                    00019310
000014      ITEM=KDB(N)                                           00019320
000015      GOTO (20,30,40,50,60),ITEM                            00019330
000016      20 CALL EQL01(X,Y,KXY(N))                              00019340
000017      GOTO 70                                               00019350
000018      30 IEQ=2                                              00019360
000019      CALL EQL01(X,Y,KXY(N))                              00019370
000020      GOTO 70                                               00019380
000021      40 CALL EQL03(X,Y,KXY(N))                              00019390
000022      GOTO 70                                               00019400
000023      50 CALL EQL04(X,Y,KXY(N))                              00019410
000024      GOTO 70                                               00019420
000025      60 CALL EQL05(X,Y,KXY(N))                              00019430
000026      70 CONTINUE                                           00019440
C                                                    00019450
000027      IF(ITC.GT.0) CALL CRDBC(N,I,DBC)                       00019460
000028      DO 100 J=1,JCP                                         00019470
000029      IF(KXY(N)) 80,100,90                                   00019480
000030      80 EQY(J)=X(J)*DBC(J)                                   00019490
000031      GOTO 100                                              00019500
000032      90 IF(DBC(J).NE.0.DO)                                  00019510
          1EQX(J)=Y(J)/DBC(J)                                       00019520
000033      100 CONTINUE                                           00019530
CCC     RETURN                                                    00019540
000034      RETURN                                                00019550
000035      END                                                    00019560

```

```

000001      SUBROUTINE EQLO1(X,Y,KXY)                                00019570
C                                                    00019580
CCC      EQLO1 CALCULATES MODIFIED RICHARDSON,S EQUILIBRIUM DATA  00019590
C                                                    00019600
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                            00019610
000003      DIMENSION X(8),Y(8)                                    00019620
000004      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)      ,IFW      ,ITM      00019630
000005      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)     ,CUT(10)   ,CNV(10)   00019640
000006      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00019650
1,FW      ,FB      ,FW1     ,FB1     ,FUA     ,FUD     00019660
2,FKW     ,FKB     ,FRW     ,FRB     ,EPS(10)  00019670
000007      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00019680
1,ISL     ,IEQ     ,ITC     00019690
000008      COMMON/FCEQ/DBC(8)   ,EQX(8)   ,EQY(8)   00019700
000009      DIMENSION DXN(8),EK (8)  00019710
000010      DIMENSION SXH(7),SHN(7),DHN(7)  00019720
C      ----- 00019730
C                                                    00019740
000011      XN=0.DO                                               00019750
000012      DO 10 J=1,JCP                                         00019760
000013      M=JSQ(J)                                               00019770
000014      10 XN=XN+X(J)*DXN(M)                                    00019780
000015      IF(XN.LE.0.DO) RETURN                                  00019790
C                                                    00019800
000016      DO 80 J=1,JCP                                         00019810
000017      M=JSQ(J)                                               00019820
000018      GOTO (20,30,40,50,60,80,80,80),M                    00019830
000019      20 E=(0.135*XN**0.82+0.0052*XN**3.44)*CHK            00019840
000020      GOTO 70                                                 00019850
000021      30 E=(3.7*XN**1.57+1.4*XN**3.9+0.011*XN**7.3)*CUK  00019860
000022      GOTO 70                                                 00019870
000023      40 E=(3.7*XN**1.57+1.4*XN**3.9+0.011*XN**7.3)*CUK  00019880
000024      E=E*(CPK+0.0074*XN**2)                                00019890
000025      GOTO 70                                                 00019900
000026      50 E=0.04*XN**1.8+0.000156*F*XN**7                 00019910
000027      GOTO 70                                                 00019920
000028      60 E=DMIN1(6.4D0,1.9336*XN-3.336)                  00019930
000029      E=DEXP(E)                                             00019940
000030      70 EK(J)=E                                             00019950
000031      80 CONTINUE                                           00019960
C                                                    00019970
000032      IF(KXY.GT.0)                                           GOTO 95                    00019980
000033      A=0.DO                                               00019990
000034      DO 90 J=1,JCP                                         00020000
000035      90 A=A+X(J)*EK(J)                                       00020010
000036      B=EK(1)*X(1)+1.DO                                       00020020
000037      TF=(DSQRT(B*B+8.*A*C)-B)/(4.*A)                         00020030
000038      DBC(1)=TF*EK(1)*(TF+1.0)                                00020040
000039      IF(JCP.EQ.1)                                           GOTO 140                  00020050
000040      GOTO 110                                               00020060
000041      95 TF=C                                               00020070
000042      IF(JCP.EQ.1)                                           GOTO 102                  00020080
000043      DO 100 J=2,JCP                                         00020090
000044      IF(JSQ(J).GT.5)                                         GOTO 100                  00020100
000045      TF=TF-2.*Y(J)                                           00020110
000046      100 CONTINUE                                           00020120
000047      102 IF(KXY.EQ.100)                                     GOTO 104                  00020130
000048      A=EK(1)*X(1)                                           00020140
000049      B=1.+A                                                 00020150
000050      TH=(DSQRT(B*B+8.*A*TF)-B)/(4.*A)                     00020160
000051      GOTO 106                                               00020170
000052      104 TH=TF-Y(1)                                          00020180
000053      106 DBC(1)=TH*EK(1)*(TH+1.)                            00020190
000054      TF=TF-Y(1)                                          00020200
C                                                    00020210
000055      110 TF2=TF*TF                                          00020220
000056      DO 130 J=2,JCP                                         00020230
000057      IF(JSQ(J).EQ.8)                                         GOTO 120                  00020240
000058      IF(JSQ(J).EQ.6.OR.JSQ(J).EQ.7)                       GOTO 130                  00020250
000059      DBC(J)=EK(J)*TF2                                         00020260
000060      GOTO 130                                               00020270
000061      120 DBC(J)=VSPLN(SXH,SHN,7,DHN,X(1),0)               00020280
000062      130 CONTINUE                                           00020290
C                                                    00020300
000063      140 CONTINUE                                           00020310

```

```

000064   CCC      RETURN                                00020320
000065   CCC      -----                                00020330
000065   ENTRY  EQLST                                00020340
000066   DATA  DXN/1.DO,2.DO,2.DO,3.DO,4.DO,1.DO,1.DO,0.DO/ 00020350
000067   DATA  SXH/0.1DO,0.5DO,0.6DO,1.0DO,1.5DO,2.0DO,3.2DO/ 00020360
000068   DATA  SHN/1.5DO,15.DO,15.8DO,16.DO,15.8DO,15.DO,6.0DO/ 00020370
000069   DATA  DHN/43.838DO,13.573DO,4.4199DO,-0.9922DO,-0.38505DO 00020380
000069   DATA  DHN/43.838DO,13.573DO,4.4199DO,-0.9922DO,-0.38505DO 00020390
000069   DATA  DHN/43.838DO,13.573DO,4.4199DO,-0.9922DO,-0.38505DO 00020400
000070   C          F=TBP                                00020410
000071   C          C=CTB                                00020420
000072   C          TMP=25.DO                            00020430
000073   C          CUK=4.*F**(-0.17)-3.                00020440
000074   C          CPK=0.2+0.55*F**1.25                00020450
000075   C          CHK=1.0-0.54*DEXP(-15.DO*F)         00020460
000076   C          CALL MEMST(0.DO,EK,8)                00020470
000077   CCC      RETURN                                00020480
000078   END                                00020490
000077   CCC      RETURN                                00020500
000078   END                                00020510

```

```
000001      SUBROUTINE EQL03(X,Y,KXY)  
000002      RETURN  
000003      END
```

```
00020520  
00020530  
00020540
```

```
000001      SUBROUTINE EQL04(X,Y,KXY)
000002      RETURN
000003      END
```

```
00020550
00020560
00020570
```

```
000001      SUBROUTINE EQL05(X,Y,KXY)  
000002      RETURN  
000003      END
```

```
00020580  
00020590  
00020600
```



```

000001      FUNCTION VSPLN(X,Y,N,B,XO,JFX)                                00020610
      C                                                                    00020620
      CCC      VSPLN GETS THE SPLINE FUNCTION VALUE AT THE POINT XO      00020630
      C                                                                    00020640
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                    00020650
000003      DIMENSION X(1),Y(1),B(1)                                    00020660
      CCC                                                                    00020670
000004      10 MIN=1                                                    00020680
000005      MAX=N                                                        00020690
000006      20 IF (MAX-MIN-1) 70,70,30                                  00020700
000007      30 MID=(MAX+MIN)/2                                          00020710
000008      IF (XO-X(MID)) 40,60,50                                     00020720
000009      40 MAX=MID                                                  00020730
000010      GOTO 20                                                      00020740
000011      50 MIN=MID                                                  00020750
000012      GOTO 20                                                      00020760
000013      60 MIN=MID                                                  00020770
000014      MAX=MIN+1                                                   00020780
000015      70 CONTINUE                                                00020790
      C                                                                    00020800
000016      H=X(MAX)-X(MIN)                                             00020810
000017      DY1=Y(MIN)                                                 00020820
000018      DY2=Y(MAX)                                                 00020830
000019      D=(DY2-DY1)/H                                             00020840
000020      T=(XO-X(MIN))/H                                             00020850
000021      TX=1.-T                                                    00020860
      C                                                                    00020870
000022      IF (JFX.EQ.1)                                               GOTO 80      00020880
000023      VSPLN=T*DY2+TX*DY1+H*T*TX*((B(MIN)-D)*TX-(B(MAX)-D)*T)    00020890
000024      RETURN                                                       00020900
000025      80 VSPLN=D+(B(MIN)-D)*TX*(1.-3.*T)+(B(MAX)-D)*(3.*T-2.)*T  00020910
      C                                                                    00020920
000026      RETURN                                                       00020930
000027      END                                                         00020940

```

```

000001      SUBROUTINE REACT(N,II,XX,YY,F1,F2)                                00020950
C                                                    00020960
CCC      REACT CALCULATES REACTION RATE (MOLE/S) AND PARTIAL DERIVATIVES 00020970
C      OF THEM IN EACH STAGE .                                           00020980
C                                                    00020990
C      PARAMETERS                                                         00021000
C      N      = SECTION NUMBER REFERRED                                   00021010
C      XX(8) = AQUEOUS PHASE CONC.                                       00021020
C      YY(8) = ORGANIC PHASE CONC. IN ONE STAGE                          00021030
C                                                    00021040
C      ARRAYS DEFINED                                                    00021050
C      FRA(J)= PRODUCTION RATE OF COMPONENT:J IN AQU.PHASE (MOLE/SEC) 00021060
C      FRO(J)= PRODUCTION RATE OF COMPONENT:J IN ORG.PHASE (MOLE/SEC) 00021070
C      DRA  = PARTIAL DERIVATIVE OF FRA                                   00021080
C      DRO  = PARTIAL DERIVATIVE OF FRO                                   00021090
C                                                    00021100
C      REMARKS                                                            00021110
C      UP TO FIVE INDEPENDENT REACTIONS CAN BE TREATED IN ONE STAGE    00021120
C                                                    00021130
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,D-Z)                                       00021140
000003      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)      ,IFW      ,ITM      00021150
000004      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)     ,CUT(10)     ,CNV(10)     00021160
000005      COMMON/RCT1/LRN(10)  ,LRC(5,10)  ,LNO      ,LID(10)     ,LPH(10)     00021170
000006      COMMON/RCT2/CRC(5,10)  00021180
000007      COMMON/ELEC/ELC      ,FQL      ,OFQ      ,ALP      ,BTA      00021190
000008      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00021200
1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUD      00021210
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)     00021220
000009      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00021230
1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00021240
000010      COMMON/FCRC/FRA(8)    ,FRD(8)    ,DRA(8,8)   ,DRO(8,8)   00021250
000011      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)    ,NSI(10)    00021260
000012      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00021270
1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ      00021280
000013      COMMON/CLM3/H2T(10)  ,DZT(10)  ,HLA(10)  ,HLO(10)  ,CSA(10)  00021290
1,CSO(10) ,HLP(10) ,VLA(10) ,VLO(10)  00021300
000014      DIMENSION XX(1),YY(1)  00021310
000015      DIMENSION X(8),Y(8),FA(8),FO(8),DA(8,8),DO(8,8) 00021320
C      ----- 00021330
C      ----- 00021340
000016      CALL MEMST(0.DO,FRA,144) 00021350
000017      CALL MEMST(0.DO,X,16)    00021360
000018      LN=LRN(N)                00021370
000019      IF(LN.EQ.0) RETURN        00021380
000020      DO 10 J=1,JCP             00021390
000021      I=JSQ(J)                 00021400
000022      X(I)=XX(J)                00021410
000023      10 Y(I)=YY(J)             00021420
C      ----- 00021430
C      IF ISF.EQ.0 AND IRC.EQ.0, CONVERT X,Y TO NORMAL MOLARITY UNIT. 00021440
C      ----- 00021450
000024      IF(ISF.NE.0) GOTO 20      00021460
000025      SA=DENSA(X)                00021470
000026      SD=DENSO(Y)                00021480
000027      DO 15 J=1,JCP             00021490
000028      X(J)=X(J)/SA              00021500
000029      15 Y(J)=Y(J)/SD           00021510
000030      20 CONTINUE                00021520
C      ----- 00021530
000031      LN=LRN(N)                00021540
C      ----- 00021550
CCC      DO 200 L=1,LN                00021560
000032      CALL MEMST(0.DO,FA,16)    00021570
000033      CALL MEMST(0.DO,DA,128)    00021580
000034      ITEM=LRC(L,N)              00021590
000035      GOTO (30,40,50,60,70,80,90,100,110,120),ITEM 00021600
C      ----- 00021610
000036      ----- 00021620
000037      30 CALL RCT01(X,FA,DA)     00021630
000038      GOTO 130                    00021640
000039      40 CALL RCT02(X,FA,DA)     00021650
000040      GOTO 130                    00021660
000041      50 CALL RCT03(X,FA,DA)     00021670
000042      GOTO 130                    00021680
000042      ----- 00021690

```

```

000043      60 CALL RCT04(X,Y,FA,FD,DA,DO)      00021700
000044          GOTO 130                        00021710
000045      70 CALL RCT05(X,Y,FA,FD,DA,DO)      00021720
000046          GOTO 130                        00021730
000047      80 CALL RCT06(X,Y,FA,FD,DA,DO)      00021740
000048          GOTO 130                        00021750
000049      90 CALL RCT07(N,II,X,FA,DA)         00021760
000050          GOTO 130                        00021770
000051     100 CALL RCT08(N,II,X,FA,DA)         00021780
000052          GOTO 130                        00021790
000053     110 CALL RCT09(X,Y,FA,FD,DA,DO)      00021800
000054          GOTO 130                        00021810
000055     120 CALL RCT10(X,Y,FA,FD,DA,DO)      00021820
000056     130 CONTINUE                          00021830
C
000057          IF(LPH(ITEM).LT.0)              GOTO 150    00021840
000058          DO 140 J=1,JCP                    00021850
000059          I=JSQ(J)                          00021860
000060          FRA(J)=FRA(J)+FA(I)*VLA(N)         00021870
000061          DO 140 M=1,JCP                    00021880
000062          K=JSQ(M)                          00021890
000063          DRA(J,M)=DRA(J,M)+DA(I,K)*VLA(N)  00021900
000064     140 CONTINUE                          00021910
000065          IF(LPH(ITEM).GT.0)                GOTO 170    00021920
000066     150 DO 160 J=1,JCP                    00021930
000067          I=JSQ(J)                          00021940
000068          FRD(J)=FRD(J)+FD(I)*VLO(N)        00021950
000069          DO 160 M=1,JCP                    00021960
000070          K=JSQ(M)                          00021970
000071          DRO(J,M)=DRO(J,M)+DO(I,K)*VLO(N) 00021980
000072     160 CONTINUE                          00021990
000073     170 CONTINUE                          00022000
C
000074     200 CONTINUE                          00022010
000075          DO 210 M=1,JCP                    00022020
000076          DO 210 J=1,JCP                    00022030
000077          DRA(J,M)=DRA(J,M)*F1             00022040
000078     210 DRO(J,M)=DRO(J,M)*F2             00022050
CCC
000079          RETURN                          00022060
000080          END                                00022070
                                           00022080
                                           00022090
                                           00022100

```

```

000001      SUBROUTINE RCT01(X,FA,DA)                                00022110
      C                                                    00022120
      CCC      REACTION NO.-1    PU-HAN REACTION TAKES PLACE IN AQUEOUS PHASE. 00022130
      C                                                    00022140
      C      2*PU(IV)+2*HAN = 2*PU(III)+N2+2*H2O+4*H          00022150
      C                                                    00022160
      C                                                    00022170
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                            00022180
000003      DIMENSION X(8),FA(8),DA(8,8),DDP(7)                  00022190
000004      REAL*8 KRC                                             00022200
000005      DATA ALW,CLW/1.D-2,1.D-30/                          00022210
      C-----
      C                                                    00022220
000006      IF(X(3).LE.CLW)                                       GOTO 30          00022230
000007      IF(X(6).LE.CLW)                                       GOTO 30          00022240
000008      IF(X(1).LE.ALW)                                       GOTO 30          00022250
000009      X3=X(3)                                                00022260
000010      X4=X(4)                                                00022270
000011      IF(X4.GT.CLW)                                       GOTO 10          00022280
000012      X3=(X3+X4)*0.5                                         00022290
000013      X4=X3                                                 00022300
000014      10 CONTINUE                                           00022310
      C                                                    00022320
000015      XN=X(1)+2.*X(2)+4.*X3+3.*X4+4.*X(5)+X(6)+X(7)      00022330
000016      TN=1.0+4.3*XN                                          00022340
000017      SN=1./TN                                               00022350
000018      DATA KRC/0.10833D0/                                   00022360
000019      XPW=X3**2*X(6)**2/(X4**2*X(1)**4)                   00022370
000020      DP=KRC*XPW*SN**2                                       00022380
      C                                                    00022390
000021      FA(1)=2.*DP                                             00022400
000022      FA(3)=-DP                                              00022410
000023      FA(4)=DP                                               00022420
000024      FA(6)=-DP                                              00022430
000025      DDP(1)=-DP*(4./X(1)+8.6*SN)                          00022440
000026      DDP(2)=-DP*17.2*SN                                    00022450
000027      DDP(3)= DP*(2./X3-34.4*SN)                            00022460
000028      DDP(4)=-DP*(2./X4+25.8*SN)                           00022470
000029      DDP(5)=-DP*34.4*SN                                    00022480
000030      DDP(6)= DP*(2./X(6)-8.6*SN)                          00022490
000031      DDP(7)=-DP*8.6*SN                                     00022500
000032      DO 20 J=1,7                                           00022510
000033      DA(1,J)=2.*DDP(J)                                       00022520
000034      DA(3,J)=-DDP(J)                                         00022530
000035      DA(4,J)= DDP(J)                                         00022540
000036      20 DA(6,J)=-DDP(J)                                       00022550
      C                                                    00022560
000037      30 RETURN                                             00022570
000038      END                                                  00022580
                                00022590

```

```

000001      SUBROUTINE RCT02(X,FA,DA)                                00022600
      C                                                                00022610
      CCC      REACTION NO.-2      HAN-HNO2 REACTION                00022620
      C                                                                00022630
      C      NH3OH+HNO2 = N2O+2*H2O+H                               00022640
      C                                                                00022650
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                00022660
000003      DIMENSION X(8),FA(8),DA(8,8)                            00022670
000004      DATA ALW,CLW/1.D-2,1.D-30/                              00022680
      C      -----00022690
      C                                                                00022700
000005      IF(X(1).LT.ALW)                                          GOTO 10                00022710
000006      IF(X(6).LT.CLW)                                          GOTO 10                00022720
000007      IF(X(8).LT.CLW)                                          GOTO 10                00022730
000008      DN=5.3333*X(1)*X(8)*X(6)                                00022740
000009      FA(1)= DN                                                 00022750
000010      FA(6)=-DN                                                 00022760
000011      FA(8)=-DN                                                 00022770
000012      D1=5.3333*X(6)*X(8)                                       00022780
000013      D6=5.3333*X(1)*X(8)                                       00022790
000014      D8=5.3333*X(1)*X(6)                                       00022800
000015      DA(1,1)=D1                                                 00022810
000016      DA(1,6)=D6                                                 00022820
000017      DA(1,8)=D8                                                 00022830
000018      DA(6,1)=-D1                                               00022840
000019      DA(6,6)=-D6                                               00022850
000020      DA(6,8)=-D8                                               00022860
000021      DA(8,1)=-D1                                               00022870
000022      DA(8,6)=-D6                                               00022880
000023      DA(8,8)=-D8                                               00022890
      CCC                                                                00022900
000024      10 RETURN                                                00022910
000025      END                                                       00022920

```

```

000001      SUBROUTINE RCTO3(X,FA,DA)                                00022930
      C                                                    00022940
      CCC      REACTION NO.-3    HYD-HNO2 REACTION          00022950
      C                                                    00022960
      C      N2H5+HNO2 = HN3+2*H2O+H                        00022970
      C                                                    00022980
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                          00022990
000003      DIMENSION X(8),FA(8),DA(8,8)                      00023000
000004      DATA ALW,CLW/1.D-2,1.D-30/                        00023010
      C-----
      C                                                    00023020
000005      IF(X(1).LT.ALW)          GOTO 10                    00023030
000006      IF(X(7).LT.CLW)          GOTO 10                    00023040
000007      IF(X(8).LT.CLW)          GOTO 10                    00023050
000008      DN=616.67*X(1)*X(7)*X(8)                          00023060
000009      FA(1)= DN                                              00023070
000010      FA(7)=-DN                                             00023080
000011      FA(8)=-DN                                             00023090
000012      D1=616.67*X(7)*X(8)                                  00023100
000013      D7=616.67*X(1)*X(8)                                  00023110
000014      D8=616.67*X(1)*X(7)                                  00023120
000015      DA(1,1)=D1                                             00023130
000016      DA(1,7)=D7                                             00023140
000017      DA(1,8)=D8                                             00023150
000018      DA(7,1)=-D1                                           00023160
000019      DA(7,7)=-D7                                           00023170
000020      DA(7,8)=-D8                                           00023180
000021      DA(8,1)=-D1                                           00023190
000022      DA(8,7)=-D7                                           00023200
000023      DA(8,8)=-D8                                           00023210
      CCC                                                    00023220
000024      10 RETURN                                             00023230
000025      END                                                  00023240

```

```

000001      SUBROUTINE RCTO4(X,Y,FA,FO,DA,DO)                                00023260
      C                                                                                   00023270
      CCC      REACTION NO.-4  PU-HNO2  RE-OXIDATION REACTION                00023280
      C                                                                                   00023290
      C      PU(III)+3*H+N03 = PU(IV)+HND2+H2O                                00023300
      C                                                                                   00023310
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,D-Z)                                           00023320
000003      DIMENSION X(8),Y(8),FA(8),FO(8),DA(8,8),DO(8,8)                  00023330
000004      DATA ALW,CLW/1.D-2,1.D-30/                                         00023340
      C      -----
      CCC
000005      IF(X(1).LT.ALW)                                                       GOTO 40                    00023360
000006      IF(X(4).LT.CLW)                                                       GOTO 40                    00023370
      C                                                                                   00023380
000007      IF(X(8).GE.1.D-4)                                                     GOTO 10                    00023390
000008      DP=8.5E-5*X(4)*X(1)**1.8                                             00023400
000009      D1=1.53E-4*DP/X(1)                                                    00023410
000010      D4=DP/X(4)                                                            00023420
000011      D8=0.D0                                                                00023430
000012      GOTO 30                                                                00023440
000013      10 IF(X(8).GE.2.3D-2)                                                 GOTO 20                    00023450
000014      XL1=DLOG10(X(1))                                                       00023460
000015      E1=-(1.3*XL1+0.54)                                                    00023470
000016      E2=0.44-0.76*XL1                                                     00023480
000017      EX1=10.**E1                                                            00023490
000018      EX8=X(8)**E2                                                           00023500
000019      DP=0.016667*EX1*X(4)*EX8                                             00023510
000020      D1=-DP*(1.3-0.331*DLOG(X(8)))/X(1)                                  00023520
000021      D4=DP/X(4)                                                            00023530
000022      D8=DP*E2/X(8)                                                         00023540
000023      GOTO 30                                                                00023550
000024      20 DP=9.1667E-4*X(4)                                                  00023560
000025      D1=0.D0                                                                00023570
000026      D4=9.1667D-4                                                          00023580
000027      D8=0.D0                                                                00023590
000028      30 CONTINUE                                                            00023600
000029      DA(1,1)=-1.5*D1                                                        00023610
000030      DA(1,4)=-1.5*D4                                                        00023620
000031      DA(1,8)=-1.5*D8                                                        00023630
000032      DA(3,1)=D1                                                            00023640
000033      DA(3,4)=D4                                                            00023650
000034      DA(3,8)=D8                                                            00023660
000035      DA(4,1)=-D1                                                           00023670
000036      DA(4,4)=-D4                                                           00023680
000037      DA(4,8)=-D8                                                           00023690
000038      DA(8,1)=D1                                                            00023700
000039      DA(8,4)=D4                                                            00023710
000040      DA(8,8)=D8                                                            00023720
000041      FA(1)=-1.5*DP                                                         00023730
000042      FA(3)=DP                                                               00023740
000043      FA(4)=-DP                                                             00023750
000044      FA(8)=DP                                                               00023760
      CCC
000045      40 IF(Y(1).LT.CLW)                                                     GOTO 50                    00023770
000046      IF(Y(4).LT.CLW)                                                     GOTO 50                    00023780
000047      IF(Y(8).LT.CLW)                                                     GOTO 50                    00023790
000048      DP=0.0025*Y(4)*Y(8)*Y(1)**3.1                                       00023800
000049      D1=DP*3.1/Y(1)                                                        00023810
000050      D4=DP/Y(4)                                                            00023820
000051      D8=DP/Y(8)                                                            00023830
000052      FO(1)=-1.5*DP                                                         00023840
000053      FO(3)=DP                                                               00023850
000054      FO(4)=-DP                                                             00023860
000055      FO(8)= DP                                                             00023870
000056      DO(1,1)=-1.5*D1                                                       00023880
000057      DO(1,4)=-1.5*D4                                                       00023890
000058      DO(1,8)=-1.5*D8                                                       00023900
000059      DO(3,1)=D1                                                            00023910
000060      DO(3,4)=D4                                                            00023920
000061      DO(3,8)=D8                                                            00023930
000062      DO(4,1)=-D1                                                           00023940
000063      DO(4,4)=-D4                                                           00023950
000064      DO(4,8)=-D8                                                           00023960
000065      DO(8,1)=D1                                                            00023970
000066      DO(8,4)=D4                                                            00023980

```

000067 DO(8,8)=D8
000068 50 CONTINUE
CCC
000069 RETURN
000070 END

00024010
00024020
00024030
00024040
00024050


```

000001      SUBROUTINE RCT05(X,Y,FA,FD,DA,DO)                                00024060
      C                                                                 00024070
      CCC      REACTION NO.-5      PU(IV)-U(IV)  MAIN PU REDUCTION      00024080
      C                                                                 00024090
      C      2*PU(IV)+U(IV)+2*H2O = 2*PU(III)+U(IV)+4*H                00024100
      C                                                                 00024110
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,D-Z)                                       00024120
000003      DIMENSION X(8),Y(8),FA(8),FD(8),DA(8,8),DO(8,8)              00024130
000004      DIMENSION DD(5)                                                    00024140
000005      DATA AHL,OHL,CLW/1.D-2,1.D-4,1.D-30/                          00024150
      C -----
      CCC                                                                 00024160
000006      IF(X(1).LT.AHL)                                                    00024170
000007      IF(X(3).LT.CLW)                                                    00024180
000008      IF(X(5).LT.CLW)                                                    00024190
000009      DP=2.5*X(3)*X(5)/X(1)**2                                         00024200
000010      DD(1)=-2.0*DP/X(1)                                                00024210
000011      DD(2)=0.D0                                                         00024220
000012      DD(3)=DP/X(3)                                                      00024230
000013      DD(4)=0.D0                                                         00024240
000014      DD(5)=DP/X(5)                                                      00024250
000015      FA(1)=2.*DP                                                         00024260
000016      FA(2)=0.5*DP                                                       00024270
000017      FA(3)=-DP                                                          00024280
000018      FA(4)= DP                                                          00024290
000019      FA(5)=-0.5*DP                                                       00024300
000020      DO 10 J=1,5,2                                                       00024310
000021      DA(1,J)=2.*DD(J)                                                    00024320
000022      DA(2,J)=0.5*DD(J)                                                  00024330
000023      DA(3,J)=-DD(J)                                                     00024340
000024      DA(4,J)=DD(J)                                                      00024350
000025      10 DA(5,J)=-0.5*DD(J)                                              00024360
      CCC                                                                 00024370
000026      20 IF(Y(1).LT.OHL)                                                 00024380
000027      IF(Y(3).LT.CLW)                                                 00024390
000028      IF(Y(5).LT.CLW)                                                 00024400
000029      DP=0.10833*Y(3)*Y(5)/Y(1)**2                                     00024410
000030      DD(1)=-2.*DP/Y(1)                                                 00024420
000031      DD(3)=DP/Y(3)                                                      00024430
000032      DD(5)=DP/Y(5)                                                      00024440
000033      FO(1)=2.*DP                                                         00024450
000034      FO(2)=0.5*DP                                                       00024460
000035      FO(3)=-DP                                                          00024470
000036      FO(4)= DP                                                          00024480
000037      FO(5)=-0.5*DP                                                       00024490
000038      DO 30 J=1,5,2                                                       00024500
000039      DO(1,J)=2.*DD(J)                                                    00024510
000040      DO(2,J)=0.5*DD(J)                                                  00024520
000041      DO(3,J)=-DD(J)                                                     00024530
000042      DO(4,J)= DD(J)                                                     00024540
000043      30 DO(5,J)=-0.5*DD(J)                                              00024550
      CCC                                                                 00024560
000044      40 CONTINUE                                                         00024570
000045      RETURN                                                             00024580
000046      END                                                                00024590
                                         00024600

```

```

000001      SUBROUTINE RCTO6(X,Y,FA,FO,DA,DO)                                00024610
      C                                                                 00024620
      CCC      REACTION NO.-6      U(IV)-DECOMPOSITION WITH HNO2          00024630
      C                                                                 00024640
      C      U(IV)+NO3+H2O = U(VI)+HNO2+H                                00024650
      C                                                                 00024660
      C                                                                 00024670
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                       00024680
000003      DIMENSION X(8),Y(8),FA(8),FO(8),DA(8,8),DO(8,8)              00024690
000004      DIMENSION DD(8)                                                  00024700
000005      DATA DD/8*0.DO/,AHL,OHL,CLW/1.D-2,1.D-3,1.D-30/            00024710
      CCC -----00024720
000006      IF(X(1).LT.AHL)          GOTO 40                                00024730
000007      IF(X(8).LT.CLW)          GOTO 40                                00024740
000008      IF(X(5).LT.CLW)          GOTO 40                                00024750
000009      IF(X(1).GT.0.8DO)        GOTO 10                                00024760
000010      DU=4.1667E-4*X(5)*X(1)**2.7*X(8)**0.38                       00024770
000011      DD(1)=2.7*DU/X(1)                                               00024780
000012      DD(5)=DU/X(5)                                                   00024790
000013      DD(8)=0.38*DU/X(8)                                             00024800
000014      GOTO 20                                                         00024810
000015      10 DU=2.1667E-4*X(5)*X(8)**0.38                                00024820
000016      DD(1)=0.DO                                                      00024830
000017      DD(5)=DU/X(5)                                                   00024840
000018      DD(8)=0.38*DU/X(8)                                             00024850
000019      20 FA(1)=DU                                                      00024860
000020      FA(2)=DU                                                         00024870
000021      FA(5)=-DU                                                        00024880
000022      FA(8)=DU                                                         00024890
000023      DO 30 J=1,8                                                     00024900
000024      DA(1,J)=DD(J)                                                    00024910
000025      DA(2,J)=DD(J)                                                    00024920
000026      DA(5,J)=-DD(J)                                                  00024930
000027      30 DA(8,J)=DD(J)                                                00024940
      CCC -----00024950
000028      40 IF(Y(1).LT.OHL)          GOTO 80                                00024960
000029      IF(Y(8).LT.CLW)          GOTO 80                                00024970
000030      IF(Y(5).LT.CLW)          GOTO 80                                00024980
000031      IF(Y(1).GT.0.34DO)        GOTO 50                                00024990
000032      DU=2.6667E-4*Y(5)*Y(8)**0.49                                  00025000
000033      DD(1)=0.DO                                                      00025010
000034      DD(5)=DU/Y(5)                                                   00025020
000035      DD(8)=0.49*DU/Y(8)                                             00025030
000036      GOTO 60                                                         00025040
000037      50 DU=6.6667E-4*Y(5)*Y(1)**0.63*Y(8)**0.49                   00025050
000038      DD(1)=0.63*DU/Y(1)                                              00025060
000039      DD(5)=DU/Y(5)                                                   00025070
000040      DD(8)=0.49*DU/Y(8)                                             00025080
000041      60 FO(1)=DU                                                      00025090
000042      FO(2)=DU                                                         00025100
000043      FO(5)=-DU                                                        00025110
000044      FO(8)=DU                                                         00025120
000045      DO 70 J=1,8                                                     00025130
000046      DO(1,J)=DD(J)                                                    00025140
000047      DO(2,J)=DD(J)                                                    00025150
000048      DO(5,J)=-DD(J)                                                  00025160
000049      70 DO(8,J)=DD(J)                                                00025170
000050      80 CONTINUE                                                    00025180
      CCC -----00025190
000051      RETURN                                                         00025200
000052      END                                                            00025210

```

```

000001      SUBROUTINE RCT07(N,II,X,FA,DA)                                00025220
C                                                    00025230
CCC      REACTION NO.-7      U(VI) ELECTROLYSIS (REDUCTION)          00025240
C                                                    00025250
C      U(VI)+4*H+2*E = U(IV)+2*H2O                                     00025260
C                                                    00025270
C                                                    00025280
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                  00025290
000003      DIMENSION X(8),FA(8),DA(8,8)                               00025300
000004      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)  ,NSI(10)          00025310
000005      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL          00025320
1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ          00025330
000006      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10) ,HLA(10) ,HLD(10) ,CSA(10)    00025340
1,CSO(10) ,HLP(10) ,VLA(10) ,VLO(10)          00025350
000007      COMMON/ELEC/ELC      ,FQL      ,DFQ      ,ALP      ,BTA          00025360
1,EID(200) ,URK(200) ,PUK(200)                00025370
000008      DATA ALW,CLW/1.D-2,1.D-30/                                00025380
CCC      -----00025390
C                                                    00025400
000009      IF(X(1).LT.ALW)      GOTO 10                                00025410
000010      IF(X(2).LT.CLW)      GOTO 10                                00025420
000011      I=NSI(N)+II-1                                              00025430
000012      DU=URK(I)*X(2)                                             00025440
000013      FA(1)=-ALP*DU                                              00025450
000014      FA(2)=-DU                                                  00025460
000015      FA(5)=DU                                                  00025470
000016      DA(1,2)=-ALP*URK(I)                                       00025480
000017      DA(2,2)=-URK(I)                                           00025490
000018      DA(5,2)=URK(I)                                             00025500
000019      10 CONTINUE                                               00025510
000020      RETURN                                                    00025520
C      -----00025530
000021      ENTRY R07ST                                               00025540
C                                                    00025550
CCC      CALCULATE THE FIRST-ORDER REACTION RATE OF U(IV) ELECTROLYSIS . 00025560
C                                                    00025570
000022      TMP=NST*FQL*DFQ/ELC                                        00025580
000023      DO 30 K=1,NSC                                              00025590
000024      PHI=TMP/(HLP(K)*HLA(K))                                     00025600
000025      I1=NSI(K)                                                  00025610
000026      I2=I1+NDV(K)-1                                             00025620
000027      DO 30 I=I1,I2                                             00025630
000028      URK(I)=0.DO                                               00025640
000029      IF(EID(I).LE.0.DO)      GOTO 30                            00025650
000030      IF(EID(I).GT.4.5DO)      GOTO 20                            00025660
000031      URK(I)=4.2E-5*PHI*EID(I)**0.865                          00025670
000032      GOTO 30                                                    00025680
000033      20 URK(I)=2.0833E-4*PHI*EID(I)**0.448                    00025690
000034      30 CONTINUE                                               00025700
CCC      -----00025710
000035      RETURN                                                    00025720
000036      END                                                        00025730

```

```

000001      SUBROUTINE RCT08(N,II,X,FA,DA)                                00025740
      C                                                                 00025750
      CCC      REACTION NO.-8    PU(IV) ELECTROLYSIS (REDVCTION)      00025760
      C                                                                 00025770
      C      PU(IV)+E = PU(III)                                       00025780
      C                                                                 00025790
      C                                                                 00025800
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                00025810
000003      DIMENSION X(8),FA(8),DA(8,8)                            00025820
000004      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)  ,NSI(10)      00025830
000005      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00025840
      1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ      00025850
000006      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10)  ,HLA(10)  ,HLO(10)  ,CSA(10)  00025860
      1,CSD(10)  ,HLP(10)  ,VLA(10)  ,VLD(10)  00025870
000007      COMMON/ELEC/ELC      ,FQL      ,OFQ      ,ALP      ,BTA      00025880
      1,EID(200) ,URK(200) ,PUK(200)  00025890
      CCC -----00025900
000008      DATA PLW/1.D-30/                                         00025910
      C                                                                 00025920
000009      IF(X(3).LT.PLW)                                           GOTO 10  00025930
000010      I=NSI(N)+II-1                                             00025940
000011      DP=PUK(I)*X(3)                                           00025950
000012      FA(3)=-DP                                               00025960
000013      FA(4)= DP                                               00025970
000014      DA(3,3)=-PUK(I)                                          00025980
000015      DA(4,3)=PUK(I)                                          00025990
000016      10 CONTINUE                                             00026000
000017      RETURN                                                  00026010
      C -----00026020
000018      ENTRY RO8ST
      CCC      CALCULATE THE FIRST-ORDER REACTION RATE OF PU-ELECTROLYSIS  00026030
      C                                                                 00026040
      C                                                                 00026050
000019      TMP=NST*FQL*OFQ/ELC                                       00026060
000020      DO 20 K=1,NSC                                             00026070
000021      PHI=TMP/(HLP(K)*HLA(K))                                    00026080
000022      I1=NSI(K)                                                 00026090
000023      I2=I1+NDV(K)-1                                           00026100
000024      DO 20 I=I1,I2                                           00026110
000025      PUK(I)=0.DO                                             00026120
000026      IF(EID(I).LE.0.DO)                                       GOTO 20  00026130
000027      PUK(I)=3.1667E-5*PHI*EID(I)**0.331                    00026140
000028      20 CONTINUE                                             00026150
      CCC -----00026160
000029      RETURN                                                  00026170
000030      END                                                    00026180

```

```
000001      SUBROUTINE RCT09(X,Y,FA,FD,DA,DD)  
000002      RETURN  
000003      END
```

```
00026190  
00026200  
00026210
```

```
000001      SUBROUTINE RCT10(X,Y,FA,FD,DA,DO)  
000002      RETURN  
000003      END
```

```
00026220  
00026230  
00026240
```

```

000001      SUBROUTINE MTCKK(NN,I,X,Y)                                00026250
C                                                    00026260
CCC      MTCKK PROVIDES MASS TRANSFER COEFFICIENTS ACCORDING TO OPTION . 00026270
C      MTC WILL BE COMPUTED IN FOLLOWING ROUTINES : OAMTC,MTC02,MTC03 00026280
C                                                    00026290
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                00026300
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)  ,NSI(10)  00026310
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL 00026320
      1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ 00026330
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10)  ,HLA(10)  ,HLO(10)  ,CSA(10) 00026340
      1,CSO(10) ,HLP(10)  ,VLA(10)  ,VLO(10)  00026350
000006      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)  ,IFW      ,ITM 00026360
000007      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)  ,CUT(10)  ,CNV(10) 00026370
000008      COMMON/CEF1/KDB(10) ,KHL(10)  ,KEE      ,KDP 00026380
000009      COMMON/CEF2/TDB(8,10) ,PHA(10)  ,PHO(10)  ,TEX(10)  ,TEY(10) 00026390
      1,DPI(10) ,UJI      ,TJI      ,DJI      ,UTI      ,TUI 00026400
      2,UFI      ,TFI 00026410
      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR 00026420
      1,FW      ,FB      ,FB1      ,FUA      ,FUO 00026430
      2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10) 00026440
000010      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC 00026450
      1,ISL      ,IEQ      ,ITC 00026460
000012      COMMON/MTC1/KTC(10) ,KTJ(8,10) ,KXY(10)  ,KTR      ,KCL(10) 00026470
000013      COMMON/MTC2/XYK(8,10) ,ACN(10)  ,ACI(10)  00026480
000014      COMMON/TRNS/AKP(8)  ,FMT(8)  ,PMT(8,16) ,TCK(8,10) ,ANH(10) 00026490
000015      DIMENSION X(8),Y(8),XN(8,1),YO(8,1) 00026500
C----- 00026510
C                                                    00026520
000016      N=NN 00026530
000017      CALL MEMST(0,DO,AKP,JCP) 00026540
000018      K=MAX0(1,KTC(N))-2 00026550
000019      IF(K) 20,30,50 00026560
000020      20 IF(KCL(N).EQ.0) GOTO 30 00026570
000021      CALL OAMTC(N,I,X,Y) 00026580
000022      GOTO 60 00026590
000023      30 DO 40 J=1,JCP 00026600
000024      40 AKP(J)=TCK(J,N)*ANH(N) 00026610
000025      GOTO 60 00026620
000026      50 CALL MTC03 00026630
000027      60 IF(ITC.GT.0) CALL CRMTC(N,I,AKP) 00026640
C----- 00026650
C      RETURN 00026660
C----- 00026670
C                                                    00026680
000029      ENTRY MTCST(XN,YO) 00026690
C----- 00026700
CCC      MTCST SETS UP THE CONTROL DATA OF MTC ROUTINES AND COMPUTS 00026710
C      INITIAL MTC DATA . 00026720
C----- 00026730
000030      M=NSC+2 00026740
000031      DO 150 N=1,M 00026750
000032      K=MAX0(1,KTC(N))-2 00026760
000033      KCL(N)=0 00026770
000034      IF(K) 110,120,140 00026780
000035      110 J=K 00026790
000036      IF(N.GT.NSC) J=(N-1-NSC)*NSC+1 00026800
000037      CALL OAMST(N,XN(1,J),YO(1,J)) 00026810
000038      GOTO 150 00026820
000039      120 KCL(N)=0 00026830
000040      DO 130 J=1,JCP 00026840
000041      TCK(J,N)=XYK(J,N) 00026850
000042      130 KTJ(J,N)=2 00026860
000043      GOTO 150 00026870
000044      140 CALL MST03 00026880
000045      150 CONTINUE 00026890
C----- 00026900
000046      RETURN 00026910
000047      END 00026920

```

```

000001      SUBROUTINE DAMTC(N,I,X,Y)                                00026930
C                                                    00026940
CCC      DAMST PROVIDES OVER ALL MASS TRANSFER COEFFICIENTS OF MAIN COMPO 00026950
CCC      NENT. O.A.M.T.C. 'K(J)' IS DEFINED AS FOLLOWS,          00026960
C                                                    00026970
C      KR(J)=WT1*KR1(J)+WT2*KR2(J)+WTJ*KRJ(J)                   00026980
C      OR      KD(J)=WT1*KD1(J)+WT2*KD2(J)                       00026990
C                                                    00027000
C      WHERE SUBSCRIPT R MEANS 'RISING OF ORGANIC DROPLET'      00027010
C      SUBSCRIPT D MEANS 'DESCENT OF AQUEOUS DROPLET'          00027020
C      KR1,KD1 = MASS TRANSFER IN FORCED RISING OR DESCENT     00027030
C      KR2,KD2 = MASS TRANSFER IN FREE RISING OR DESCENT      00027040
C      KRJ      = MASS TRANSFER IN JET RISING                  00027050
C      WT1,WT2,WTJ = FRACTIONAL EFFICIENT TIME OF EACH PERIOD 00027060
C      ABOVE EQUATIONS ARE APPLIED IN TRANSFER FROM DISPERSED DROPLET 00027070
C      TO CONTINUOUS PHASE. SIMILAR EQUATION IS DEFINED IN TRANSFER 00027080
C      FROM CONTINUOUS PHASE TO DISPERSED DROPLET .           00027090
C                                                    00027100
C      DIRECTION OF TRANSFER IS SPECIFIED BY 'KXY',            00027110
C                                                    00027120
C      IF KXY = 1 : FROM AQU. DISP. DROPLET TO CONT. ORG. PHASE 00027130
C      IF KXY =-2 : FROM ORG. DISP. DROPLET TO CONT. AQU. PHASE 00027140
C      IF KXY = 2 : FROM AQU. CONT. PHASE TO DISP. ORG. DROPLET 00027150
C      IF KXY =-1 : FROM ORG. CONT. PHASE TO DISP. AQU. DROPLET 00027160
C                                                    00027170
C      -----00027180
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                               00027190
000003      DIMENSION X(8),Y(8)                                     00027200
C      -----00027210
000004      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)  ,NSI(10)      00027220
000005      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00027230
1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ      00027240
000006      COMMON/CLM3/HZT(10)  ,DZT(10)  ,HLA(10)  ,HLO(10)  ,CSA(10)  00027250
1,CSO(10)  ,HLP(10)  ,VLA(10)  ,VLO(10)  00027260
000007      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)   ,IFW      ,ITM      00027270
000008      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,GNM(10)  ,CUT(10)  ,CNV(10)  00027280
000009      COMMON/CEF1/KDB(10)  ,KHL(10)  ,KEE      ,KDP      00027290
000010      COMMON/CEF2/TDB(8,10) ,PHA(10)  ,PHO(10)  ,TEX(10)  ,TEY(10)  00027300
1,DPI(10)  ,UJI      ,TJI      ,DJI      ,UTI      ,TUI      00027310
2,UFI      ,TFI      00027320
000011      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00027330
1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUD      00027340
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)  00027350
000012      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00027360
1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00027370
000013      COMMON/FCEQ/DBC(8)   ,EQX(8)   ,EQY(8)   00027380
000014      COMMON/PULS/UFC(10)  ,UFD(10)  ,UDX(10)  ,UDY(10)  ,DPL(10)  00027390
1,EX(10)  ,EY(10)  ,RIC(10)  ,RHC(10)  ,RHD(10)  ,UTD(10)  00027400
2,UTF(10)  ,TUD      ,TUF(10)  ,UNJ      ,DPJ      ,TJO      00027410
000015      COMMON/MTC1/KTC(10)  ,KTJ(8,10) ,KXY(10)  ,KTR      ,KCL(10)  00027420
000016      COMMON/MTC2/XYK(8,10) ,ACN(10)  ,ACI(10)  00027430
000017      COMMON/SHWD/AAK(8,6)  ,BBK(8,6)  ,GGK(8,6)  ,CCK(8,4)  ,DAC(8)   00027440
1,DOC(8)  ,VMU(2)  ,SRK(8,4)  00027450
000018      COMMON/TRNS/AKP(8)   ,FMT(8)   ,PMT(8,16) ,TCK(8,10) ,ANH(10)  00027460
C      -----00027470
000019      DIMENSION AK1(8,10),OK1(8,10),AK2(8,10),OK2(8,10),AKJ(8)  00027480
1,OKJ(8)  ,SRN(8,10),WT2(10) ,WTJ(10)  ,DMK(8)  ,DMJ(8,8)  00027490
2,TK1(8)  ,TK2(8)  ,TKJ(8)  ,DDJ(8,8)  ,DJA(8)  ,DJO(8)  00027500
C      -----00027510
CCC      00027520
C      CALL DBCKR(N,I,X,Y,DMK,DMJ)                                00027530
000020      K=KXY(N)                                               00027540
000021      CALL FKALL(AK1(1,N),OK1(1,N),DMK,SRN(1,N),K,KTJ(1,N),JCP,TK1) 00027550
000022      CALL FKALL(AK2(1,N),OK2(1,N),DMK,SRN(1,N),K,KTJ(1,N),JCP,TK2) 00027560
000023      CALL MEMST(O.DO,TKJ,JCP)                                00027570
000024      IF(KTR.NE.2.OR.N.GT.NSC)      GOTO 200                00027580
000025      CALL SHRJT(AAK(1,5),BBK(1,5),GGK(1,5),TJO,X(1),AKJ,DJA,JCP) 00027590
000026      CALL SHRJT(AAK(1,6),BBK(1,6),GGK(1,6),TJO,X(1),OKJ,DJO,JCP) 00027600
000027      CALL FKALL(AKJ,OKJ,DMK,TKJ,K,KTJ(1,N),JCP,TKJ)        00027610
000028      200 DO 210 J=1,JCP                                     00027620
000029      IF(KTJ(J,N).GT.O)      GOTO 210                        00027630
000030      TCK(J,N)=TK1(J)*WT1+TK2(J)*WT2(N)+TKJ(J)*WTJ(N)      00027640
000031      210 AKP(J)=TCK(J,N)*ANH(N)                               00027650
000032      C      -----00027660
C      230 CONTINUE                                              00027670

```



```

000034      RETURN                                                    00027680
C      -----
C
000035      ENTRY DAMST(N,X,Y)                                         00027700
C
CCC      OAMST CALCULATES MASS-TRANSFER COEFF. OF EACH PHASE USING INPUT 00027720
C      DATA DEFINED IN SHERWOOD,S FORMAT . MTCST IS CALLED FROM COEFF 00027730
C      AFTER VELOCITY AND DIAMETER OF DROPLET ARE COMPUTED .          00027740
C
C      NOTE . AK1,OK1,ETC. HAVE RECIPROCAL OF COEFFICIENT .          00027750
C
C      NOTE . AK1,OK1,ETC. HAVE RECIPROCAL OF COEFFICIENT .          00027760
C
C      NOTE . AK1,OK1,ETC. HAVE RECIPROCAL OF COEFFICIENT .          00027770
C
C      NOTE . AK1,OK1,ETC. HAVE RECIPROCAL OF COEFFICIENT .          00027780
C
C      NOTE . AK1,OK1,ETC. HAVE RECIPROCAL OF COEFFICIENT .          00027790
000036      KTR=IABS(KXY(1))                                           00027800
000037      IF(KTR-1) 30,10,20                                         00027810
000038      10 KA=1                                                       00027820
000039      KO=4                                                           00027830
000040      GOTO 30                                                         00027840
000041      20 KA=2                                                       00027850
000042      KO=3                                                           00027860
000043      30 CONTINUE                                                  00027870
C
CCC      CALCULATE KAD,KOC IN FORCED AND FREE DESCENT DR,             00027880
C      KAC,KOD IN FORCED AND FREE RISING                               00027890
C
C
000044      CALL SHRWD(AAK(1,KA),BBK(1,KA),GGK(1,KA),CCK(1,KA),UTD(N),DPL(N) 00027920
C      1 ,DAC,VMU(1),AK1(1,N),JCP)                                     00027930
000045      CALL SHRWD(AAK(1,KA),BBK(1,KA),GGK(1,KA),CCK(1,KA),UTF(N),DPL(N) 00027940
C      1 ,DAC,VMU(1),AK2(1,N),JCP)                                     00027950
000046      CALL SHRWD(AAK(1,KO),BBK(1,KO),GGK(1,KO),CCK(1,KO),UTD(N),DPL(N) 00027960
C      1 ,DDC,VMU(2),OK1(1,N),JCP)                                    00027970
000047      CALL SHRWD(AAK(1,KO),BBK(1,KO),GGK(1,KO),CCK(1,KO),UTF(N),DPL(N) 00027980
C      1 ,DDC,VMU(2),OK2(1,N),JCP)                                    00027990
C
CCC      CALCULATE KDJ,KCJ IN JET-RISING IF KTR = 2 .                 00028000
C
C
000048      IF(KTR.NE.2) GOTO 40                                         00028010
000049      CALL SHRJT(AAK(1,5),BBK(1,5),GGK(1,5),TJO,X(1),AKJ,DJA,JCP) 00028020
000050      CALL SHRJT(AAK(1,6),BBK(1,6),GGK(1,6),TJO,X(1),OKJ,DJO,JCP) 00028030
000051      40 CONTINUE                                                  00028040
C
CCC      CALCULATE FRACTIONAL EFFICIENT PERIOD OF DROPLET TO ONE CYCLE 00028050
C
C
000052      CYL=60./FRQ                                                  00028060
000053      WT1=TUD/CYL                                                  00028070
000054      WT2(N)=TUF(N)/CYL                                           00028080
000055      WTJ(N)=0.02*FRQ/UNJ**1.23*4./6.*DPL(N)/DNL                00028090
000056      IF(N.GT.NSC) WTJ(N)=0.                                       00028100
C
CCC      ADJUST INTERFACIAL RESISTANCE TERMS                           00028110
C
C
000057      CALL MEMST(O.DO,SRN,80)                                       00028120
C
CCC      RESET KTJ INDEX .                                             00028130
C
C
000058      DO 50 J=1,JCP                                               00028140
000059      IF(KTJ(J,N).LT.2) KTJ(J,N)=0                                00028150
000060      50 CONTINUE                                                  00028160
C
CCC      CALCULATE OVERALL MASS TRANSFER COEFF. AT INITAIL CONCENTARTIONS 00028170
C
C
000061      I=NSI(N)                                                     00028180
000062      CALL EQUIL(N,I,X,Y)                                           00028190
000063      CALL DBCKR(N,I,X,Y,DMK,DMJ)                                    00028200
000064      CALL FKALL(AK1(1,N),OK1(1,N),DMK,SRN(1,N),KXY(N),KTJ(1,N),JCP,TK1) 00028210
000065      CALL FKALL(AK2(1,N),OK2(1,N),DMK,SRN(1,N),KXY(N),KTJ(1,N),JCP,TK2) 00028220
000066      CALL MEMST(O.DO,TKJ,JCP)                                       00028230
000067      IF(KTR.EQ.2) CALL FKALL(AKJ,OKJ,DMK,TKJ,KXY(N),KTJ(1,N),JCP,TKJ) 00028240
000068      DO 80 J=1,JCP                                                  00028250
000069      IF(KTJ(J,N).EQ.2) GOTO 80                                       00028260
000070      TCK(J,N)=TK1(J)*WT1+TK2(J)*WT2(N)+TKJ(J)*WTJ(N)           00028270
000071      80 CONTINUE                                                  00028280
C
CCC      SET UP KTJ INDEX. IF KTJ=0,THEN KALL DEPEND ON DBC           00028290
C      =1,THEN KALL DOES NOT DEPEND ON DBC                             00028300
C      =2,THEN KALL IS SPECIFIED IN INPUT                              00028310
C
C

```

000072	KCL(N)=JCP		00028430
000073	DO 140 J=1,JCP		00028440
000074	IF(KTJ(J,N).EQ.O)	GOTO 100	00028450
000075	TCK(J,N)=XYK(J,N)		00028460
000076	GOTO 130		00028470
000077	100 IF(KXY(N)) 110,130,120		00028480
000078	110 IF(AK1(J,N)+AKJ(J).EQ.O.DO) KTJ(J,N)=1		00028490
000079	GOTO 130		00028500
000080	120 IF(OK1(J,N)+OKJ(J).EQ.O.DO) KTJ(J,N)=1		00028510
000081	130 IF(KTJ(J,N).NE.O) KCL(N)=KCL(N)-1		00028520
000082	140 CONTINUE		00028530
	CCC		00028540
000083	RETURN		00028550
000084	END		00028560

```
000001      SUBROUTINE MTC03
000002      ENTRY      MST03
000003      RETURN
000004      END
```

```
00028570
00028580
00028590
00028600
```

```

000001      SUBROUTINE FORCE(N,I,X,Y,FA,FO)                                00028610
C                                                    00028620
CCC      FORCE GIVES MASS TRANSFER RATES:FMT(MOL/S IN ONE STAGE)        00028630
C      FMT = K*A*(X-EQX) OR                                           00028640
C      K*A*(EQY-Y)                                                    00028650
C      AND PARTIAL DERIVATIVES : PMT BY FINITE DIFFERENCE .          00028660
C                                                    00028670
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                    00028680
000003      DIMENSION X(8),Y(8),D(8),A(8)                                00028690
000004      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)      ,IFW      ,ITM      00028700
000005      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)     ,CUT(10)   ,CNV(10)  00028710
000006      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00028720
1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUO      00028730
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)     00028740
000007      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00028750
1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00028760
000008      COMMON/FCEQ/DBC(8)     ,EQX(8)     ,EQY(8)     00028770
000009      COMMON/MTC1/KTC(10)    ,KTJ(8,10)   ,KXY(10)    ,KTR      ,KCL(10)  00028780
000010      COMMON/MTC2/XYK(8,10) ,ACN(10)     ,ACI(10)     00028790
000011      COMMON/TRNS/AKP(8)     ,FMT(8)     ,PMT(B,16)   ,TCK(8,10) ,ANH(10)  00028800
C      -----                                                    00028810
C                                                    00028820
000012      K=KXY(N)                                                    00028830
000013      CALL EQUIL(N,I,X,Y)                                          00028840
000014      CALL MTCKK(N,I,X,Y)                                          00028850
000015      DO 30 J=1,JCP                                               00028860
000016      IF(K) 10,30,20                                              00028870
000017      10 FMT(J)=AKP(J)*(EQY(J)-Y(J))                               00028880
000018      GOTO 30                                                     00028890
000019      20 FMT(J)=AKP(J)*(X(J)-EQX(J))                               00028900
000020      30 CONTINUE                                                 00028910
C                                                    00028920
CCC      PARTIAL DERIVATIVES BY FINITE DIFFERENCE                       00028930
C                                                    00028940
000021      CALL MEMST(O.DO,PMT,128)                                     00028950
000022      IF(FA+FO.EQ.O.DO) RETURN                                     00028960
000023      F=EPS(9)*K/IABS(K)                                           00028970
000024      CALL MEMOV(AKP,A,JCP)                                         00028980
000025      CALL MEMOV(DBC,D,JCP)                                         00028990
000026      JC=JCP*2                                                     00029000
000027      DO 100 L=1,JC                                               00029010
000028      IF(L-JCP) 40,40,50                                          00029020
000029      40 M=L                                                         00029030
000030      T=X(M)                                                         00029040
000031      IF(T.LE.O.DO)                                               GOTO 100 00029050
000032      TF=-T*F                                                       00029060
000033      X(M)=T+TF                                                     00029070
000034      GOTO 60                                                       00029080
000035      50 M=L-JCP                                                    00029090
000036      T=Y(M)                                                         00029100
000037      IF(T.LE.O.DO)                                               GOTO 100 00029110
000038      TF=T*F                                                         00029120
000039      Y(M)=T+TF                                                     00029130
000040      60 CALL EQUIL(N,I,X,Y)                                         00029140
000041      CALL MTCKK(N,I,X,Y)                                         00029150
000042      DO 90 J=1,JCP                                               00029160
000043      IF(K) 70,90,80                                              00029170
000044      70 R=AKP(J)*(EQY(J)-Y(J))                                     00029180
000045      GOTO 90                                                       00029190
000046      80 R=AKP(J)*(X(J)-EQX(J))                                     00029200
000047      90 PMT(J,L)=(R-FMT(J))/TF                                     00029210
000048      IF(L.LE.JCP) X(M)=T                                         00029220
000049      IF(L.GT.JCP) Y(M)=T                                         00029230
000050      100 CONTINUE                                                 00029240
000051      CALL MEMOV(A,AKP,JCP)                                         00029250
000052      CALL MEMOV(D,DBC,JCP)                                         00029260
000053      DO 120 M=1,JCP                                               00029270
000054      L=JCP+M                                                       00029280
000055      DO 120 J=1,JCP                                               00029290
000056      PMT(J,M)=PMT(J,M)*FA                                         00029300
000057      120 PMT(J,L)=PMT(J,L)*FO                                     00029310
C                                                    00029320
000058      RETURN                                                       00029330
000059      END                                                           00029340

```

```

000001      SUBROUTINE SHRWD(A,B,G,C,UT,DP,D,MU,KT,JCP)      00029350
C                                                    00029360
CCC      SHRWD PROVIDES MASS TRANSFER COEFFICIENT: K , K IS DEFINED BY 00029370
C                                                    00029380
C      (SH) = A*(RE)**B*(SC)**G + C      00029390
C      (SH) = K*DP/D      00029400
C      (RE) = DP*UT/MU      00029410
C      (SC) = MU/D      00029420
C      WHERE UT : VELOCITY OF DROPLET (CM/S)      00029430
C      DP : DIAMETER OF DROPLET (CM)      00029440
C      D : DIFFUSION COEFFICIENT(CM**2/S)      00029450
C      MU : KINEMATIC VISCOSITY (CM**2/S)      00029460
C      (SH) : SHERWOOD NUMBER      00029470
C      (RE) : REYNOLDS NUMBER      00029480
C      (SC) : SCHMIDT NUMBER      00029490
C      A,B,G,C: CONSTANTS SPECIFIED IN INPUT      00029500
C                                                    00029510
C      SHRWD RETURNS THE RECIPROCAL OF K (CM/S)      00029520
C                                                    00029530
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)      00029540
000003      DIMENSION A(8),B(8),G(8),C(8),D(8),KT(8)      00029550
000004      REAL*8 MU,KT,K      00029560
C      -----      00029570
C                                                    00029580
000005      DO 20 J=1,JCP      00029590
000006      K=0.D0      00029600
000007      IF(D(J).EQ.K.OR.MU.EQ.K)      GOTO 10      00029610
000008      RE=DP*UT/MU      00029620
000009      IF(RE.EQ.K)      GOTO 10      00029630
000010      SC=MU/D(J)      00029640
000011      SH=A(J)*RE**B(J)*SC**G(J)+C(J)      00029650
000012      IF(SH.EQ.K)      GOTO 10      00029660
000013      K=DP/(D(J)*SH)      00029670
000014      10 KT(J)=K      00029680
000015      20 CONTINUE      00029690
C                                                    00029700
000016      RETURN      00029710
000017      END      00029720

```

```

000001      SUBROUTINE SHRJT(A,B,G,TO,H,K,DK,JCP)                                00029730
C                                                    00029740
CCC      SHRJT PROVIDES MASS TRANSFER COEFFICIENT:K IN JET-RISING PART , 00029750
C                                                    00029760
C      K = A*TO**B*H**G                                                    00029770
C                                                    00029780
C      WHERE A,B,G: CONSTANTS SPECIFIED IN INPUT                            00029790
C      TO   : TIME OF JET-RISING (SEC)                                       00029800
C      H   : HNO3 CONC. (M/L)                                                 00029810
C                                                    00029820
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                         00029830
000003      DIMENSION A(8),B(8),G(8),DK(8)                                     00029840
000004      REAL*8 K(8)                                                         00029850
C      -----00029860
C                                                    00029870
000005      DO 10 J=1,JCP                                                       00029880
000006      K(J)=0.00                                                           00029890
000007      DK(J)=0.00                                                         00029900
000008      T=A(J)*TO**B(J)*H**G(J)                                          00029910
000009      IF(T.EQ.0.00)                                                       GOTO 10 00029920
00010      K(J)=1./T                                                            00029930
000011      IF(G(J).EQ.0.00)                                                   GOTO 10 00029940
000012      DK(J)=-G(J)*K(J)/H                                                00029950
000013      10 CONTINUE                                                         00029960
C                                                    00029970
000014      RETURN                                                             00029980
000015      END                                                                00029990

```

```

000001      SUBROUTINE DKJET(KT,KA,KO,DA,DO,M,MM,KXY,KTJ,DK,JCP)      00030000
C                                                    00030010
CCC      DKJET CALCULATES THE PARTIAL DERIVATIVES OF M.T.C. IN JET-PART .00030020
C                                                    00030030
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)      00030040
000003      REAL*8 KT(8),KA(8),KO(8),M(8),MM(8,8)      00030050
000004      DIMENSION DA(8),DO(8),KTJ(8),DK(8,8)      00030060
C      -----
C                                                    00030070
000005      CALL MEMST(0.DO,DK,64)      00030080
000006      IF(KXY) 10,50,30      00030090
000007      DO 20 J=1,JCP      00030100
000008      IF(KTJ(J).GT.0.OR.KT(J).EQ.0.DO) GOTO 20      00030110
000009      T=-KT(J)**2      00030120
000010      DO 15 L=1,JCP      00030130
000011      TT=KA(J)*MM(J,L)      00030140
000012      IF(L.EQ.1) TT=TT+DA(J)*M(J)+DO(J)      00030150
000013      15 DK(J,L)=TT*T      00030160
000014      20 CONTINUE      00030170
000015      GOTO 50      00030180
000016      30 DO 40 J=1,JCP      00030190
000017      IF(KTJ(J).GT.0.OR.M(J).EQ.0.DO) GOTO 40      00030200
000018      T=-KT(J)**2      00030210
000019      DO 35 L=1,JCP      00030220
000020      TT=-KO(J)*MM(J,L)/M(J)**2      00030230
000021      IF(L.EQ.1) TT=TT+DA(J)+DO(J)/M(J)      00030240
000022      35 DK(J,L)=TT*T      00030250
000023      40 CONTINUE      00030260
000024      50 CONTINUE      00030270
C                                                    00030280
000025      RETURN      00030290
000026      END      00030300
C                                                    00030310

```

```

000001      SUBROUTINE FKALL(KA,KO,M,KS,KXY,KTJ,JCP,KT)
C
CCC        FKALL CALCULATES OVERALL MASS TRANSFER COEFFICIENT:KT USING
C          FOLLOWING RELATIONS,
C
C          1/KT = 1/KA + 1/(KO*M) + 1/KS      IF KXY.GT.0
C          1/KT = M/KA + 1/KO + 1/KS        IF KXY.LT.0
C
C          WHERE KA : M.T.C. OF AQUEOUS PHASE (CM/S)
C          KO : M.T.C. OF ORGANIC PHASE (CM/S)
C          M : DISTRIBUTION COEFF.
C          KS : INTERFACIAL RESISTANCE (CM/S)
C          NOTE. KA,KO,KS HAVE BEEN TRANSLATED INTO THE RECIPROCAL
C
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
000003      REAL*8 KA(8),KO(8),KS(8),M(8),KT(8)
000004      DIMENSION KTJ(8)
C-----
000005      IF(KXY) 30,50,10
000006      10 DO 20 J=1,JCP
000007          KT(J)=0.00
000008          IF(KTJ(J).GT.0)          GOTO 20
000009          IF(M(J).LE.0.00)        GOTO 20
000010          T=KS(J)+KA(J)
000011          T=T+KO(J)/M(J)
000012          IF(T.NE.0.00) T=1./T
000013          KT(J)=T
000014      20 CONTINUE
000015          GOTO 50
000016      30 DO 40 J=1,JCP
000017          KT(J)=0.00
000018          IF(KTJ(J).GT.0)          GOTO 40
000019          T=KA(J)*M(J)+KO(J)+KS(J)
000020          IF(T.NE.0.00) KT(J)=1./T
000021      40 CONTINUE
000022      50 CONTINUE
000023          RETURN
C-----
000024      ENTRY DKALL(KA,KO,M,KXY,KTJ,JCP,KT)
C
CCC        DKALL COMPUTES THE PARTIAL DERIVATIVES OF KT DEFINED IN FKALL .
C          KT IS DESTROYED IN THE COMPUTATION AND RETURNS THE PART OF DER.
C
000025      IF(KXY) 80,100,60
000026      60 DO 70 J=1,JCP
000027          T=0.00
000028          IF(KTJ(J).GT.0)          GOTO 70
000029          IF(KT(J).EQ.0.00.OR.M(J).EQ.0.00) GOTO 70
000030          T=KO(J)*(KT(J)/M(J))**2
000031      70 KT(J)=T
000032          GOTO 100
000033      80 DO 90 J=1,JCP
000034          T=0.00
000035          IF(KTJ(J).GT.0)          GOTO 90
000036          IF(KT(J).EQ.0.00)        GOTO 90
000037          T=-KA(J)*KT(J)**2
000038      90 KT(J)=T
000039      100 CONTINUE
C
000040      RETURN
000041      END

```



```

000001      SUBROUTINE DBCKR(N,I,X,Y,DMK,DMJ)                00030950
      C                                                00030960
      CCC      DBCKR PROVIDES THE DISTRIBUTION COEFFICIENTS FOR OAMTC ROUTINE, 00030970
      C      DBCKR USES THE SAME VALUES COMPUTED IN EQUIL NORMALLY . 00030980
      C                                                00030990
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00031000
000003      DIMENSION X(8),Y(8),DMK(8),DMJ(8,8)          00031010
000004      COMMON/FCEQ/DBC(8) ,EQX(8) ,EQY(8)           00031020
      C      -----00031030
      C                                                00031040
000005      CALL MEMOV(DBC,DMK,8)                          00031050
000006      CALL MEMOV(DDB,DMJ,64)                         00031060
      C                                                00031070
000007      RETURN                                         00031080
000008      END                                           00031090

```

```

000001      SUBROUTINE STDYC                                00031100
C                                                    00031110
CCC      STDYC PERFORMS THE ITERATIVE SECTION-WISE CALCUCATIONS TO OBTAIN 00031120
C      THE CONCENTRATION PROFILE OF PULSE COLUMN AT STEADY STATE . 00031130
C                                                    00031140
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00031150
C                                                    00031160
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)    ,NSI(10)    00031170
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00031180
      1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ      00031190
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10)    ,HLA(10)    ,HLO(10)    ,CSA(10)  00031200
      1,CSO(10) ,HLP(10)    ,VLA(10)    ,VLO(10)    00031210
000006      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)     ,IFW      ,ITM      00031220
000007      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)    ,CUT(10)    ,CNV(10)  00031230
000008      COMMON/CEF1/KDB(10) ,KHL(10)    ,KEE      ,KDP      00031240
000009      COMMON/CEF2/TDB(8,10) ,PHA(10)    ,PHO(10)    ,TEX(10)    ,TEY(10)  00031250
      1,DPI(10) ,UJI      ,TJI      ,DJI      ,UTI      ,TUI      00031260
      2,UFI      ,TFI      00031270
000010      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00031280
      1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUD      00031290
      2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)   00031300
000011      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00031310
      1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00031320
000012      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00031330
      1,YP (8,200) 00031340
000013      COMMON/FLOW/AFL(10) ,OFL(10)    ,AFD(10)    ,OFD(10)    ,XFD(8,10) 00031350
      1,YFD(8,10) 00031360
000014      COMMON/SECT/ZXT(10) ,ZYT(10)    ,ZXM(10)    ,ZYM(10)    ,ZXB(10) 00031370
      1,ZYB(10) 00031380
000015      COMMON/MTC1/KTC(10) ,KTJ(8,10) ,KXY(10)    ,KTR      ,KCL(10) 00031390
000016      COMMON/MTC2/XYK(8,10) ,ACN(10)    ,ACI(10)    00031400
000017      DIMENSION XIN(8),YIN(8),XOT(8),YOT(8) 00031410
000018      COMMON/ITR2/NOI,NII 00031420
000019      DATA ZER/O.DO/ 00031430
C-----00031440
000020      IT=0 00031450
000021      NII=0 00031460
000022      10 IT=IT+1 00031470
C 00031480
CCC      PERFORM SECTION-WISE CALC. 00031490
C 00031500
000023      DO 150 K=1,NSC 00031510
000024      N=K 00031520
000025      IF(ICL.EQ.2) N=NSC-K+1 00031530
000026      I=NSI(N) 00031540
C 00031550
CCC      CALCUCATE SECTION-BOUNDARY CONC. 00031560
C 00031570
000027      IF(N.GT.1) GOTO 30 00031580
C      .....(BOTTOM SEPARATION TANK) 00031590
000028      DO 20 J=1,JCP 00031600
000029      XOT(J)=ZER 00031610
000030      YIN(J)=YFD(J,1) 00031620
000031      XIN(J)=X(J,1) 00031630
000032      20 YOT(J)=Y(J,1) 00031640
000033      NB=NSC+1 00031650
000034      CALL SYSEC(XN (1,N),YO (1,N),XIN ,YIN ,XOT ,YOT 00031660
      1 ,AFL(N) ,OFL(N) ,ZXB(N) ,ZER ,ZER ,ZYB(N) ,ZER 00031670
      2 ,ZER ,KXY(NB) ,1 ,JCP ,NB ,IT ) 00031680
000035      GOTO 60 00031690
C      .....(INTER-SECTION BOUNDARY) 00031700
000036      30 M=N 00031710
000037      L=I 00031720
000038      40 X2=AFL(M-1) 00031730
000039      Y2=OFL(M) 00031740
000040      DO 50 J=1,JCP 00031750
000041      X1=AFD(M-1)*XFD(J,M-1)+AFL(M)*X(J,L) 00031760
000042      Y1=OFD(M)*YFD(J,M)+OFL(M-1)*Y(J,L-1) 00031770
000043      XN(J,M)=X1/X2 00031780
000044      50 YO(J,M)=Y1/Y2 00031790
000045      IF(M.EQ.N+1) GOTO 80 00031800
C      .....(TOP SEPARATION TANK) 00031810
000046      60 M=N+1 00031820
000047      L=I+NDV(N) 00031830
000048      IF(N.LT.NSC) GOTO 40 00031840
000049      DO 70 J=1,JCP 00031850

```

```

000050      XOT(J)=X(J,NST)                                00031860
000051      YIN(J)=Y(J,NST)                                00031870
000052      XIN(J)=XFD(J,NSC)                              00031880
000053      70 YOT(J)=ZER                                  00031890
000054      NT=NSC+2                                        00031900
000055      CALL SYSEC(XN (1,M),YO (1,M),XIN      ,YIN      ,XOT      ,YOT
1 ,AFL(N) ,DFL(N) ,ZER      ,ZER      ,ZXT(N) ,ZER      ,ZER
2 ,ZYT(N) ,KXY(NT) ,1      ,JCP      ,NT      ,IT      )
000056      80 CONTINUE                                    00031930
C                                                    00031940
CCC          CALCULATE STAGE CONC. INCLUDED SECTION N . 00031950
C                                                    00031960
000057      CALL MEMOV(XN(1,N),XOT,JCP)                    00031970
000058      CALL MEMOV(XN(1,M),XIN,JCP)                    00031980
000059      CALL MEMOV(YO(1,N),YIN,JCP)                    00031990
000060      CALL MEMOV(YO(1,M),YOT,JCP)                    00032000
C                                                    00032010
000061      CALL SYSEC(X (1,I),Y (1,I),XIN      ,YIN      ,XOT      ,YOT
1 ,AFL(N) ,DFL(N) ,ZXT(N) ,ZXM(N) ,ZXB(N) ,ZYT(N) ,ZYM(N)
2 ,Zyb(N) ,KXY(N) ,NDV(N) ,JCP      ,N      ,IT      )
000062      IF(IT.LT.0) GOTO 200                          00032030
000063      150 CONTINUE                                    00032040
C                                                    00032050
C                                                    00032060
C                                                    00032070
C          TEST FOR OVER-ALL CONVERGENCE                  00032080
C                                                    00032090
C                                                    00032100
000064      CALL CONVG(ICV,IT)                              00032110
000065      IF(ICV.NE.0) GOTO 170                          00032120
000066      DO 160 I=1,NST                                  00032130
000067      DO 160 J=1,JCP                                  00032140
000068      XP(J,I)=X(J,I)                                  00032150
000069      YP(J,I)=Y(J,I)                                  00032160
000070      160 CONTINUE                                    00032170
C          ITERATION CONTINUES                             00032180
000071      GOTO 10                                         00032190
CCC          00032200
000072      170 CONTINUE                                    00032210
000073      RETURN                                          00032220
CCC          00032230
000074      200 CONTINUE                                    00032240
000075      STOP                                           00032250
000076      END                                            00032260

```

```

000001      SUBROUTINE SYSEC(X ,Y ,XIN,YIN,XOT,YOT,AFL,OFL,ZXT,ZXM,ZXB,ZYT      00032270
              1              ,ZYM,ZYB,KXY,NS ,JCP,N ,IT )      00032280
C              00032290
CCC          SYSEC SOLVES NONLINEAR SIMULTANEOUS EQUATION OF STAGE CONC. IN      00032300
C              SECTION BY NEWTON-RAPHSON METHOD .      00032310
C              00032320
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)      00032330
000003      DIMENSION X(8,1),Y(8,1),XIN(8),YIN(8),XOT(8),YOT(8)      00032340
000004      DIMENSION CX1(8),CY1(8),CX2(8),CY2(8)      00032350
              1 ,FX(8) ,FY(8) ,CX(8) ,CY(8) ,IS(16),A(256),B(16) ,C(16)      00032360
000005      COMMON/CTR1/TFN ,CPU ,TAU ,FK ,FR      00032370
              1,FW ,FB ,FW1 ,FB1 ,FUA ,FUD      00032380
              2,FKW ,FKB ,FRW ,FRB ,EPS(10)      00032390
000006      COMMON/CTR2/ICL ,INC ,IFL ,ISF ,IRC      00032400
              1,ISL ,IEQ ,ITC      00032410
000007      COMMON/FCEQ/DBC(8) ,EQX(8) ,EQY(8)      00032420
000008      COMMON/FCRC/FRA(8) ,FRO(8) ,DRA(8,8) ,DRO(8,8)      00032430
000009      COMMON/TRNS/AKP(8) ,FMT(8) ,PMT(8,16) ,TCK(8,10) ,ANH(10)      00032440
000010      COMMON/ITR2/NOI,NII      00032450
C      -----      00032460
000011      6000 FORMAT(/42H *** FAILURE TO CONVERGE IN SYSEC, IT=,I3,3H N=,I3      00032470
              1,3H I=,I3,4H IC=,I3,4H EM=,1PE11.4)      00032480
000012      6010 FORMAT(/73H *** COEFFICIENT MATRIX IS SINGULAR IN SYSEC, CALC      00032490
              1ULATION IS ABORTED. )      00032500
000013      6020 FORMAT(5X,4HIT=,I3,3H N=,I3,3H I=,I3,4H IC=,I3,5H JCP=,I2,4H NC=      00032510
              1,I3,4H IS=,16I3)      00032520
000014      6030 FORMAT(5X,5HA =,1P10E12.4/(10X,1P10E12.4))      00032530
000015      6040 FORMAT(5X,5HB =,1P10E12.4/(10X,1P10E12.4))      00032540
000016      6050 FORMAT(5X,5HCX =,1P10E12.4)      00032550
000017      6060 FORMAT(5X,5HCY =,1P10E12.4)      00032560
C      -----      00032570
C              00032580
000018      CLW=EPS(6)      00032590
000019      EMX=EPS(5)      00032600
000020      ICM=EPS(4)      00032610
000021      JAR=0      00032620
000022      IF(IT.EQ.1.AND.IRC.GT.0) JAR=1      00032630
000023      IF(IT.EQ.ISL+1.AND.IRC.GT.0) JAR=1      00032640
C              00032650
CCC          PERFORM STAGE-WISE NEWTON-RAPHSON CALCULATION .      00032660
C              00032670
000024      DO 200 M=1,NS      00032680
000025      I=M      00032690
000026      IF(ICL.EQ.2) I=NS-M+1      00032700
000027      IF(NS.GT.1)      GOTO 20      00032710
000028      CXX=AFL      00032720
000029      CYY=OFL      00032730
000030      DO 10 J=1,JCP      00032740
000031      CX2(J)=AFL*XIN(J)      00032750
000032      10 CY2(J)=OFL*YIN(J)      00032760
000033      GOTO 80      00032770
000034      20 IF(I.GT.1)      GOTO 40      00032780
000035      CXX=ZXT      00032790
000036      CYY=ZYB      00032800
000037      DO 30 J=1,JCP      00032810
000038      CX2(J)=ZXT*X(J,I+1)      00032820
000039      30 CY2(J)=OFL*YIN(J)+ZYT*Y(J,I+1)      00032830
000040      GOTO 80      00032840
000041      40 IF(I.EQ.NS)      GOTO 60      00032850
000042      CXX=ZXM      00032860
000043      CYY=ZYM      00032870
000044      DO 50 J=1,JCP      00032880
000045      CX2(J)=ZXT*X(J,I+1)+ZXB*X(J,I-1)      00032890
000046      50 CY2(J)=ZYT*Y(J,I+1)+ZYB*Y(J,I-1)      00032900
000047      GOTO 80      00032910
000048      60 CXX=ZXT      00032920
000049      CYY=ZYB      00032930
000050      DO 70 J=1,JCP      00032940
000051      CX2(J)=AFL*XIN(J)+ZXB*X(J,I-1)      00032950
000052      70 CY2(J)=ZYT*Y(J,I-1)      00032960
000053      80 CONTINUE      00032970
C              00032980
CCC          BEGIN NEWTON,S ITERATION CALCUL. IN STAGE I .      00032990
C              00033000
000054      IC=0      00033010

```

```

000055      CALL BNDST(CXX,CYY,CX2,CY2,JCP,KXY)                                00033020
000056      DO 90 J=1,JCP                                                    00033030
000057      CX(J)=X(J,I)                                                       00033040
000058      90 CY(J)=Y(J,I)                                                    00033050
000059      IF(IT.LE.ISL)                                                       GOTO 190    00033060
000060      92 IC=IC+1                                                           00033070
C                                                    00033080
C      RESET CONCENTRATION DEPENDENT COEFFICIENTS                          00033090
C                                                    00033100
000061      IF(NS.GT.1)                                                         GOTO 94     00033110
000062      CALL FORCE(N,I,CX,CY,1.DO,1.DO)                                     00033120
000063      CALL REACT(N,I,CX,CY,1.DO,1.DO)                                    00033130
000064      GOTO 101                                                            00033140
000065      94 IF(I.GT.1)                                                         GOTO 96     00033150
000066      DO 95 J=1,JCP                                                       00033160
000067      CX1(J)=FW1*CX(J)+FW*X(J,I+1)                                       00033170
000068      95 CY1(J)=FB1*CY(J)+FB*YIN(J)                                       00033180
000069      GOTO 100                                                            00033190
000070      96 IF(I.EQ.NS)                                                       GOTO 98     00033200
000071      DO 97 J=1,JCP                                                       00033210
000072      CX1(J)=FW1*CX(J)+FW*X(J,I+1)                                       00033220
000073      97 CY1(J)=FB1*CY(J)+FB*Y(J,I-1)                                       00033230
000074      GOTO 100                                                            00033240
000075      98 DO 99 J=1,JCP                                                       00033250
000076      CX1(J)=FW1*CX(J)+FW*XIN(J)                                         00033260
000077      99 CY1(J)=FB1*CY(J)+FB*Y(J,I-1)                                       00033270
000078      100 CALL FORCE(N,I,CX1,CY1,FW1,FB1)                                   00033280
000079      CALL REACT(N,I,CX1,CY1,FW1,FB1)                                   00033290
000080      101 CONTINUE                                                         00033300
000081      DO 106 J=1,JCP                                                       00033310
000082      IF(KXY) 102,106,104                                                 00033320
000083      102 CX1(J)=CXX                                                       00033330
000084      CY1(J)=CYY+AKP(J)                                                    00033340
000085      GOTO 106                                                            00033350
000086      104 CX1(J)=CXX+AKP(J)                                                00033360
000087      CY1(J)=CYY                                                           00033370
000088      106 CONTINUE                                                         00033380
C      ADJUST PHASE CONC. FOR VERY FAST REACTIONS .                        00033390
000089      IF(JAR.GT.0.AND.IC.LT.3)                                           00033400
C      1CALL AJRCT(CX,CY,CX1,CY1,CX2,CY2,N,I,KXY)                            00033410
C      DO 120 J=1,JCP                                                         00033420
000090      DO 120 J=1,JCP                                                       00033430
000091      FX(J)=CXX*CX(J)+FMT(J)-FRA(J)-CX2(J)                                00033440
000092      120 FY(J)=CYY*CY(J)-FMT(J)-FRO(J)-CY2(J)                            00033450
000093      CALL SMTRX(A,B,NC,IS,JCP,FX,FY,CXX,CYY,CX,CY,KXY)                 00033460
C      CCC CALCULATE NEW CONCENTRATIONS AND TEST FOR CONVERGENCE .          00033470
C      CALL SIMEQ(A,B,NC,KS)                                                  00033480
000094      CALL SIMEQ(A,B,NC,KS)                                               00033490
000095      IF(KS.NE.0)                                                         GOTO 300    00033500
000096      EM=0.                                                                00033510
000097      DO 160 K=1,NC                                                       00033520
000098      J=IABS(IS(K))                                                         00033530
000099      IF(IS(K).LT.0)                                                       GOTO 150    00033540
000100      CX(J)=CX(J)+B(K)                                                     00033550
000101      IF(CX(J).GT.CLW) EM=DMAX1(EM,DABS(B(K)/CX(J)))                    00033560
000102      GOTO 160                                                            00033570
000103      150 CY(J)=CY(J)+B(K)                                                  00033580
000104      IF(CY(J).GT.CLW) EM=DMAX1(EM,DABS(B(K)/CY(J)))                    00033590
000105      160 CONTINUE                                                         00033600
C      CALL BOUND(CX,CY)                                                       00033610
000106      CALL BOUND(CX,CY)                                                     00033620
000107      IF(EM.GT.EMX.AND.IC.LT.ICM)                                         GOTO 92     00033630
000108      IF(EM.LE.EMX)                                                         GOTO 170    00033640
000109      WRITE(6,6000) IT,N,I,IC,EM                                          00033650
000110      170 DO 180 J=1,JCP                                                    00033660
000111      X(J,I)=CX(J)                                                          00033670
000112      180 Y(J,I)=CY(J)                                                    00033680
000113      NII=NII+IC                                                            00033690
000114      GOTO 200                                                             00033700
C      CCC PERFORM SIMPLE ITERATION IF IT LESS THAN ISL                      00033710
C      190 CALL SPLIT(CX,CY,CXX,CYY,CX2,CY2,N,I,KXY,IT,IC)                   00033720
000115      190 CALL SPLIT(CX,CY,CXX,CYY,CX2,CY2,N,I,KXY,IT,IC)                 00033730
000116      GOTO 170                                                            00033740
C      190 CALL SPLIT(CX,CY,CXX,CYY,CX2,CY2,N,I,KXY,IT,IC)                   00033750
C      GOTO 170                                                                00033760
C      190 CALL SPLIT(CX,CY,CXX,CYY,CX2,CY2,N,I,KXY,IT,IC)                   00033770

```

000117	200	CONTINUE		00033780
	CCC	END OF STAGE LOOP CALCULATIONS .		00033790
	C			00033800
000118		RETURN		00033810
000119	300	WRITE(6,6010)		00033820
000120		WRITE(6,6020) IT,N,I,IC,JCP,NC,IS		00033830
000121		WRITE(6,6030) A		00033840
000122		WRITE(6,6040) B		00033850
000123		WRITE(6,6050) CX		00033860
000124		WRITE(6,6060) CY		00033870
000125		IT=-IT		00033880
000126		RETURN		00033890
	CCC			00033900
000127		END		00033910

```

000001      SUBROUTINE AJRCT(X ,Y ,CX1,CY1,CX2,CY2,N ,I ,KXY)      00033920
C                                                    00033930
CCC      AJRCT ADJUSTS PHASE CONC . OF VERY FAST REACTIONS INDEPENDENTLY 00033940
C      ,BEFORE MAIN MASS BALANCE CALC. IN SYSEC ROUTINE .      00033950
C                                                    00033960
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)      00033970
000003      DIMENSION X (8),Y (8),CX1(8),CY1(8),CX2(8),CY2(8)      00033980
000004      COMMON/CLM1/NSC ,NST ,NDV(10) ,NSI(10)      00033990
000005      COMMON/CLM2/DIA ,AMP ,FRQ ,FSA ,DNL      00034000
000006      1,CSP ,HHT ,AFC ,SPZ      00034010
      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10) ,HLA(10) ,HLO(10) ,CSA(10)      00034020
      1,CSQ(10) ,HLP(10) ,VLA(10) ,VLO(10)      00034030
000007      COMMON/CMP1/JCP ,JID ,JSQ(8) ,IFW ,ITM      00034040
000008      COMMON/CMP2/TBP ,CTB ,CNM(10) ,CUT(10) ,CNV(10)      00034050
000009      COMMON/CTR1/TFN ,CPU ,TAU ,FK ,FR      00034060
      1,FW ,FB ,FW1 ,FB1 ,FUA ,FUO      00034070
      2,FKW ,FKB ,FRW ,FRB ,EPS(10)      00034080
000010      COMMON/CTR2/ICL ,INC ,IFL ,ISF ,IRC      00034090
      1,ISL ,IEQ ,ITC      00034100
000011      COMMON/FCEQ/DBC(8) ,EQX(8) ,EQY(8)      00034110
000012      COMMON/FCRC/FRA(8) ,FRD(8) ,DRA(8,8) ,DRO(8,8)      00034120
000013      COMMON/TRNS/AKP(8) ,FMT(8) ,PMT(8,16) ,TCK(8,10) ,ANH(10)      00034130
000014      DIMENSION XX(8),YY(8)      00034140
000015      REAL*8 K1,KA4,KO4,K8,M3,M4      00034150
000016      DATA CLW/1.D-20/,NEW/5/      00034160
C      -----      00034170
C                                                    00034180
000017      IEQ=2      00034190
000018      GOTO (10,10,10,200,200,200),IRC      00034200
C                                                    00034210
CCC      PU - HAN REACTION, ONLY PU-BALANCE IS SOLVED .      00034220
C                                                    00034230
000019      10 CALL MEMST(0.DO,XX,16)      00034240
000020      DO 15 J=1,JCP      00034250
000021      M=JSQ(J)      00034260
000022      IF(M.EQ.3) J3=J      00034270
000023      IF(M.EQ.4) J4=J      00034280
000024      XX(M)=X(J)      00034290
000025      15 YY(M)=Y(J)      00034300
000026      X3=XX(3)      00034310
000027      X4=XX(4)      00034320
000028      IF(X3.LT.CLW.OR.XX(6).LT.CLW)      GOTO 300      00034330
000029      CALL EQUIL(N,I,X,Y)      00034340
000030      M3=DBC(J3)      00034350
000031      M4=DBC(J4)      00034360
000032      IF(X4.GT.CLW)      GOTO 20      00034370
000033      X3=X3*0.5      00034380
000034      X4=X3      00034390
000035      XX(3)=X3      00034400
000036      XX(4)=X4      00034410
000037      20 FRA(4)=0.DO      00034420
000038      CALL RCTO1(XX,FRA,DRA)      00034430
000039      K1=FRA(4)*(X4/X3)**2*VLA(N)      00034440
000040      KA4=0.DO      00034450
000041      KO4=0.DO      00034460
000042      IF(IRC.LT.2)      GOTO 30      00034470
000043      DRA(3,4)=0.DO      00034480
000044      DRO(3,4)=0.DO      00034490
000045      CALL RCTO4(XX,YY,FRA,FRQ,DRA,DRO)      00034500
000046      KA4=DRA(3,4)*VLA(N)      00034510
000047      KO4=DRO(3,4)*VLO(N)      00034520
000048      30 K8=0.DO      00034530
000049      IF(IRC.LT.3)      GOTO 40      00034540
000050      DRA(4,3)=0.DO      00034550
000051      CALL RCTO8(N,I,XX,FRA,DRA)      00034560
000052      K8=DRA(4,3)*VLA(N)      00034570
C                                                    00034580
000053      40 IF(KXY) 50,70,60      00034590
000054      50 CX4=CX1(J4)+KA4      00034600
000055      CY4=CY1(J4)+KO4      00034610
000056      TY3=(CY1(J3)-AKP(J3))/CY1(J3)      00034620
000057      TY4=(CY1(J4)-AKP(J4))/CY4      00034630
000058      R4=CX4+AKP(J4)*M4/CY4*(CY4-AKP(J4))      00034640
000059      P4=CX2(J4)+AKP(J4)*CY2(J4)/CY4      00034650
000060      AD=CX1(J4)+AKP(J4)*M4*(KO4/CY4*TY3+TY4)      00034660

```

```

000061      AU=CX1(J3)+AKP(J3)*M3*TY3                      00034670
000062      BU=CX2(J3)+CX2(J4)+(1.0-TY3)*CY2(J3)+(1.0-TY3*K04/CY4-TY4)*CY2(J4) 00034680
000063      GOTO 70                                          00034690
000064      60 CX4=CX1(J4)+KA4                                00034700
000065      CY4=CY1(J4)+K04+AKP(J4)/M4                      00034710
000066      TY3=CY1(J3)+AKP(J3)/M3                          00034720
000067      R4=CX4-AKP(J4)**2/(M4*CY4)                      00034730
000068      P4=CX2(J4)+AKP(J4)*CY2(J4)/(M4*CY4)           00034740
000069      AD=CX1(J4)+AKP(J4)*(CY1(J4)/CY4-1.0)+K04*AKP(J4)*CY1(J3)/(TY3*CY4) 00034750
000070      AU=CX1(J3)+AKP(J3)*(CY1(J3)/TY3-1.0)           00034760
000071      BU=CX2(J3)+CX2(J4)+(1.0-CY1(J3)/TY3)*CY2(J3)  00034770
              1      +(1.0-CY1(J3)/(TY3*CY4)-CY1(J4)/CY4)*CY2(J4) 00034780
000072      70 A=-AU/AD                                       00034790
000073      B= BU/AD                                         00034800
C
000074      M=0                                              00034810
000075      80 M=M+1                                         00034820
000076      X4=A*X3+B                                       00034830
000077      FX3=K1*X3**2+(K8*X3-R4*X4+P4)*X4**2          00034840
000078      DX3=2.*K1*X3+((K8-3.*A*R4)*X4+2.*A*K8*X3+P4)*X4 00034850
000079      E=0.00                                           00034860
000080      IF(DX3.NE.0.00) E=FX3/DX3                       00034870
000081      X3=X3-E                                          00034880
000082      IF(DABS(E).GT.X3*EPS(S).AND.M.LT.NEW)GOTO 80   00034890
000083      X(J3)=X3                                          00034900
000084      X(J4)=A*X3+B                                       00034910
000085      IF(KXY) 90,110,100                               00034920
000086      90 Y(J4)=(AKP(J4)*M4*X4+CY2(J4))/CY4           00034930
000087      Y(J3)=(K04*Y(J4)+AKP(J3)*M3*X3+CY2(J3))/CY1(J3) 00034940
000088      GOTO 110                                         00034950
000089      100 Y(J4)=(AKP(J4)*X4+CY2(J4))/CY4             00034960
000090      Y(J3)=(K04*Y(J4)+AKP(J3)*X3+CY2(J3))/TY3      00034970
000091      110 CONTINUE                                     00034980
000092      GOTO 300                                         00034990
C
000093      200 CONTINUE                                     00035000
CCC
000094      300 IEQ=1                                        00035010
000095      RETURN                                          00035020
000096      END                                             00035030
000096      END                                             00035040
000096      END                                             00035050
000096      END                                             00035060

```



```

000001      SUBROUTINE SPLIT(X ,Y ,CX1,CY1,CX2,CY2,N ,I ,KXY,IT ,IC )      00035070
C                                                    00035080
CCC          SPLIT PERFORMS SIMPLE ITERATIVE CALC. OF STAGE CONC. EQUATION,  00035090
C                                                    00035100
C          GIVES GROSS PROFILE FOR SYSEC ROUTINE .
C                                                    00035110
C          REACTION TERM IS NEGLECTED .
C                                                    00035120
C          -----
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                     00035130
000003      DIMENSION X(8) ,Y(8) ,CX2(8) ,CY2(8)                       00035140
000004      DIMENSION XP (8) ,YP (8)                                     00035150
000005      COMMON/CMP1/JCP ,JID ,JSQ(8) ,IFW ,ITM                     00035160
000006      COMMON/CMP2/TBP ,CTB ,CNM(10) ,CUT(10) ,CNV(10)           00035180
000007      COMMON/CTR1/TFN ,CPU ,TAU ,FK ,FR                           00035190
1,FW ,FB ,FW1 ,FB1 ,FUA ,FUO                                         00035200
2,FKW ,FKB ,FRW ,FRB ,EPS(10)                                         00035210
000008      COMMON/CTR2/ICL ,INC ,IFL ,ISF ,IRC                         00035220
1,ISL ,IEQ ,ITC                                                         00035230
000009      COMMON/FCEQ/DBC(8) ,EQX(8) ,EQY(8)                         00035240
000010      COMMON/TRNS/AKP(8) ,FMT(8) ,PMT(8,16) ,TCK(8,10) ,ANH(10)  00035250
000011      EQUIVALENCE (TOL,EPS(5)),(CLW,EPS(6))                       00035260
000012      REAL*8 M                                                    00035270
000013      6000 FORMAT(/42H *** FAILURE TO CONVERGE IN SPLIT, IT=,I3,3H N=,I3
1,3H I=,I3,4H IC=,I3,4H EM=,1PE11.4)                                  00035280
C          -----
C                                                    00035300
000014      ICM=EPS(4)                                                  00035310
000015      IEQ=2                                                       00035320
000016      10 IC=IC+1                                                  00035330
000017      CALL EQUIL(N,I,X,Y)                                         00035340
000018      CALL MTCKK(N,I,X,Y)                                         00035350
000019      CALL MEMOV(X,XP,JCP)                                         00035360
000020      CALL MEMOV(Y,YP,JCP)                                         00035370
C          -----
C          .....(KXY.LT.O, BACK-EXTRACTION)
000021      IF(KXY) 20,60,40                                             00035380
000022      20 DO 30 J=1,JCP                                             00035390
000023      M=DBC(J)                                                      00035400
000024      DET=(CX1+AKP(J)*M)*(CY1+AKP(J))-M*AKP(J)**2                00035410
000025      DX =CX2(J)*(CY1+AKP(J))+CY2(J)*AKP(J)                       00035420
000026      DY =(CX1+AKP(J)*M)*CY2(J)+M*AKP(J)*CX2(J)                 00035430
000027      IF(DET.EQ.0.DO) GOTO 30                                       00035440
000028      X(J)=DX/DET                                                    00035450
000029      Y(J)=DY/DET                                                    00035460
000030      30 CONTINUE                                                    00035470
000031      GOTO 60                                                         00035480
C          -----
C          .....(KXY.GT.O, EXTRACTION)
000032      40 DO 50 J=1,JCP                                             00035490
000033      M=DBC(J)                                                      00035500
000034      IF(M.LE.0.DO) GOTO 50                                         00035510
000035      DET=(CX1+AKP(J))*(CY1+AKP(J)/M)-AKP(J)**2/M                00035520
000036      DX =CX2(J)*(CY1+AKP(J)/M)+CY2(J)*AKP(J)/M                  00035530
000037      DY =(CX1+AKP(J))*CY2(J)+AKP(J)*CX2(J)                       00035540
000038      IF(DET.EQ.0.DO) GOTO 50                                       00035550
000039      X(J)=DX/DET                                                    00035560
000040      Y(J)=DY/DET                                                    00035570
000041      50 CONTINUE                                                    00035580
000042      60 CONTINUE                                                    00035590
C          -----
C          .....(TEST FOR CONVERGENCE)
000043      EMX=0.DO                                                      00035600
000044      DO 70 J=1,JCP                                                 00035610
000045      EX=0.DO                                                       00035620
000046      IF(X(J).GT.CLW) EX=DABS(X(J)-XP(J))/X(J)                     00035630
000047      EY=0.DO                                                       00035640
000048      IF(Y(J).GT.CLW) EY=DABS(Y(J)-YP(J))/Y(J)                     00035650
000049      EMX=DMAX1(EMX,EX,EY)                                          00035660
000050      70 CONTINUE                                                    00035670
000051      CALL BOUND(X,Y)                                                00035680
000052      IF(EMX.LE.TOL) GOTO 80                                       00035690
000053      IF(IC.LT.ICM) GOTO 10                                         00035700
000054      WRITE(6,6000) IT,N,I,IC,EMX                                  00035710
000055      80 CONTINUE                                                    00035720
000056      IEQ=1                                                         00035730
CCC
000057      RETURN                                                         00035740
000058      END                                                            00035750

```

```

000001      SUBROUTINE BOUND(X,Y)                                00035810
      C                                                         00035820
      CCC      BOUND DETERMINES THE LOWER BOUNDS OF CONC. ASSUMING PHASE EQUIL. 00035830
      CCC      TO PREVENT DIVERGENCE , BOUND IS CALLED FROM STEADY ROUTINE . 00035840
      C                                                         00035850
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                          00035860
000003      DIMENSION  X(8)      ,Y(8)      ,FX(8)      ,FY(8)      ,F(8)      00035870
000004      COMMON/FCEQ/DBC(8)      ,EQX(8)      ,EQY(8)      00035880
      C-----
      C                                                         00035890
000005      DO 50 J=1,JC                                       00035900
000006      IF(X(J).GE.O.DO.AND.Y(J).GE.O.DO) GOTO 50          00035910
000007      D=DBC(J)                                           00035920
000008      XEQ=F(J)/(A+O*D)                                    00035930
000009      YEQ=XEQ*D                                          00035940
000010      X(J)=XEQ                                           00035960
000011      Y(J)=YEQ                                           00035970
000012      50 CONTINUE                                       00035980
      CCC                                                         00035990
000013      RETURN                                           00036000
      CCC-----
      C                                                         00036010
000014      ENTRY BNDST(CXX,CYY,FX,FY,JCP,KXY)                00036020
000015      JC=JCP                                             00036030
000016      K=KXY                                             00036040
000017      A=CXX                                             00036050
000018      O=CYY                                             00036060
000019      DO 60 J=1,JC                                       00036070
000020      60 F(J)=FX(J)+FY(J)                                00036080
      CCC                                                         00036090
000021      RETURN                                           00036100
000022      END                                             00036110
                                                         00036120

```

```

000001      SUBROUTINE SMTRX(A,B,NC,IS,JC,FX,FY,CX,CY,X,Y,KXY)      00036130
      C      00036140
CCC      SMTRX SETS THE DERIVATIVE MATRIX OF NON-LINEAR MASS BALANCE 00036150
      C      EQUATION OF STAGE IN STEADY STATE CALCULATION .      00036160
      C      00036170
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)      00036180
000003      DIMENSION A(1),B(1),FX(1),FY(1),IS(1)      00036190
000004      DIMENSION X(1),Y(1)      00036200
000005      COMMON/FCEQ/DBC(8) ,EQX(8) ,EQY(8)      00036210
000006      COMMON/FCRC/FRA(8) ,FRO(8) ,DRA(8,8) ,DRO(8,8)      00036220
000007      COMMON/TRNS/AKP(8) ,FMT(8) ,PMT(8,16) ,TCK(8,10) ,ANH(10) 00036230
      C      -----00036240
      C      00036250
000008      N=JC*2      00036260
000009      DO 10 J=1,JC      00036270
000010      DO 10 M=1,JC      00036280
000011      L=J+(M-1)*N      00036290
000012      A(L)=PMT(J,M)-DRA(J,M)      00036300
000013      IF(J.EQ.M) A(L)=A(L)+CX      00036310
000014      10 CONTINUE      00036320
000015      JJ=JC+1      00036330
000016      DO 20 J=1,JC      00036340
000017      DO 20 K=JJ,N      00036350
000018      M=K-JC      00036360
000019      L=J+(K-1)*N      00036370
000020      20 A(L)=PMT(J,K)      00036380
000021      DO 30 I=JJ,N      00036390
000022      DO 30 M=1,JC      00036400
000023      J=I-JC      00036410
000024      L=I+(M-1)*N      00036420
000025      A(L)=-PMT(J,M)      00036430
000026      30 CONTINUE      00036440
000027      DO 40 I=JJ,N      00036450
000028      DO 40 K=JJ,N      00036460
000029      J=I-JC      00036470
000030      M=K-JC      00036480
000031      L=I+(K-1)*N      00036490
000032      A(L)=-PMT(J,K)-DRO(J,M)      00036500
000033      IF(J.EQ.M) A(L)=A(L)+CY      00036510
000034      40 CONTINUE      00036520
      CCC      00036530
000035      100 CONTINUE      00036540
000036      DO 110 J=1,JC      00036550
000037      B(J)=-FX(J)      00036560
000038      110 B(J+JC)=-FY(J)      00036570
      C      00036580
CCC      COMPRESS DERIVATIVE MATRIX REMOVING ZERO CONC. SPECIES . 00036590
      C      00036600
000039      NL=0      00036610
000040      NC=N      00036620
000041      DO 160 I=1,NC      00036630
000042      L=I-NL      00036640
000043      J=I      00036650
000044      IF(J.GT.JC) J=I-JC      00036660
000045      IF(B(L).NE.0.DO)      GOTO 150      00036670
000046      IF(AKP(J).GT.0.DO)      GOTO 150      00036680
000047      NN=0      00036690
000048      II=0      00036700
000049      DO 140 J=1,N      00036710
000050      IF(J.EQ.L)      GOTO 140      00036720
000051      DO 130 M=1,N      00036730
000052      IF(M.EQ.L)      GOTO 130      00036740
000053      NN=NN+1      00036750
000054      K=M+(J-1)*N      00036760
000055      A(NN)=A(K)      00036770
000056      130 CONTINUE      00036780
000057      II=II+1      00036790
000058      B(II)=B(J)      00036800
000059      140 CONTINUE      00036810
000060      NL=NL+1      00036820
000061      N=N-1      00036830
000062      GOTO 160      00036840
000063      150 IF(I.LE.JC) IS(L)= J      00036850
000064      IF(I.GT.JC) IS(L)=-J      00036860
000065      160 CONTINUE      00036870

```

000066 NC=N
 CCC RETURN
000067 END
000068

00036880
00036890
00036900
00036910

```

C
C ..... 00036920
C SUBROUTINE SIMEQ 00036930
C 00036940
C PURPOSE 00036950
C OBTAIN SOLUTION OF A SET OF SIMULTANEOUS LINEAR EQUATIONS, 00036960
C AX=B 00036970
C 00036980
C USAGE 00036990
C CALL SIMEQ(A,B,N,KS) 00037000
C 00037010
C DESCRIPTION OF PARAMETERS 00037020
C A - MATRIX OF COEFFICIENTS, STORED COLUMNWISE. THESE ARE 00037030
C DESTROYED IN THE COMPUTATION. THE SIZE OF MATRIX A IS 00037040
C N BY N. 00037050
C B - VECTOR OF ORIGINAL CONSTANTS (LENGTH N). THESE ARE 00037060
C REPLACED BY FINAL SOLUTION VALUES, VECTOR X. 00037070
C N - NUMBER OF EQUATIONS AND VARIABLES, N MUST BE .GT. ONE. 00037080
C KS- OUTPUT DIGIT 00037090
C 0 FOR A NORMAL SOLUTION 00037100
C 1 FOR A SINGULAR SET OF EQUATIONS 00037110
C 00037120
C 00037130
C REMARKS 00037140
C MATRIX A MUST BE GENERAL. 00037150
C IF MATRIX IS SINGULAR, SOLUTION VALUE IS MEANINGLESS. 00037160
C SIMEQ IS DERIVED FROM IBM-SSP. 00037170
C NOTATION OF METHOD IS DELETED. 00037180
C 00037190
C ..... 00037200
C
000001 SUBROUTINE SIMEQ(A,B,N,KS) 00037210
000002 IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z) 00037220
000003 DIMENSION A(1),B(1) 00037230
C 00037240
CCC FORWARD SOLUTION 00037250
C 00037260
000004 TOL=0.00 00037270
000005 KS=0 00037280
000006 JJ=-N 00037290
000007 DO 65 J=1,N 00037300
000008 JY=J+1 00037310
000009 JJ=JJ+N+1 00037320
000010 BIGA=0.00 00037330
000011 IT=JJ-J 00037340
C 00037350
C SEARCH FOR MAXIMUM COEFFICIENT IN COLUMN 00037360
C 00037370
C 00037380
000012 DO 30 I=J,N 00037390
000013 IJ=IT+I 00037400
000014 IF(DABS(BIGA)-DABS(A(IJ))) 20,30,30 00037410
000015 20 BIGA=A(IJ) 00037420
000016 IMAX=I 00037430
000017 30 CONTINUE 00037440
C 00037450
C TEST FOR PIVOT LESS THAN TOLERANCE (SINGULAR MATRIX) 00037460
C 00037470
000018 IF(DABS(BIGA)-TOL) 35,35,40 00037480
000019 35 KS=1 00037490
000020 RETURN 00037500
C 00037510
C INTERCHANGE ROWS IF NECESSARY 00037520
C 00037530
000021 40 I1=J+N*(J-2) 00037540
000022 IT=IMAX-J 00037550
000023 DO 50 K=J,N 00037560
000024 I1=I1+N 00037570
000025 I2=I1+IT 00037580
000026 SAVE=A(I1) 00037590
000027 A(I1)=A(I2) 00037600
000028 A(I2)=SAVE 00037610
C 00037620
C DIVIDE EQUATION BY LEADING COEFFICIENT 00037630
C 00037640
000029 50 A(I1)=A(I1)/BIGA 00037650
000030 SAVE=B(IMAX) 00037660

```

000031	B(IMAX)=B(J)	00037670
000032	B(J)=SAVE/BIGA	00037680
	C	00037690
	C	00037700
	C	00037710
000033	IF(J-N) 55,70,55	00037720
000034	55 IQS=N*(J-1)	00037730
000035	DO 65 IX=JY,N	00037740
000036	IXJ=IQS+IX	00037750
000037	IT=J-IX	00037760
000038	DO 60 JX=JY,N	00037770
000039	IXJX=N*(JX-1)+IX	00037780
000040	JJX=IXJX+IT	00037790
000041	60 A(IXJX)=A(IXJX)-(A(IXJ)*A(JJX))	00037800
000042	65 B(IX)=B(IX)-(B(J)*A(IXJ))	00037810
	C	00037820
	CCC	00037830
	C	00037840
000043	70 NY=N-1	00037850
000044	IT=N*N	00037860
000045	DO 80 J=1,NY	00037870
000046	IA=IT-J	00037880
000047	IB=N-J	00037890
000048	IC=N	00037900
000049	DO 80 K=1,J	00037910
000050	B(IB)=B(IB)-A(IA)*B(IC)	00037920
000051	IA=IA-N	00037930
000052	80 IC=IC-1	00037940
	C	00037950
000053	RETURN	00037960
000054	END	00037970

```

000001      BLOCK DATA
C
CCC      BLKDT INITIALIZES LABELED COMMON AREA .
C
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)      ,NSI(10)
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL
1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10)      ,HLA(10)      ,HLO(10)      ,CSA(10)
1,CSO(10)  ,HLP(10)      ,VLA(10)      ,VLO(10)
000006      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)      ,IFW      ,ITM
000007      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)      ,CUT(10)      ,CNV(10)
000008      COMMON/FED1/NFS      ,IFD(10)      ,LFD(10)
000009      COMMON/FED2/FDS(10,10)
000010      COMMON/CEF1/KDB(10) ,KHL(10)      ,KEE      ,KDP
000011      COMMON/CEF2/TDB(8,10),PHA(10)      ,PHO(10)      ,TEX(10)      ,TEY(10)
1,DPI(10)  ,UJI      ,TJI      ,DJI      ,UTI      ,TUI
2,UFI      ,TFI
000012      COMMON/RCT1/LRN(10) ,LRC(5,10)      ,LNO      ,LID(10)      ,LPH(10)
000013      COMMON/RCT2/CRC(5,10)
000014      COMMON/ELEC/ELC      ,FQL      ,OFQ      ,ALP      ,BTA
1,EID(200) ,URK(200)      ,PUK(200)
000015      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR
1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUO
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)
000016      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC
1,ISL      ,IEQ      ,ITC
000017      COMMON/PRN1/MPR      ,MDA(100)
000018      COMMON/PRN2/PRT(100)
000019      COMMON/LINE/LIN      ,MPG
000020      COMMON/TITL/TIT(10)
000021      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200)
1,YP (8,200)
000022      COMMON/PULS/UFC(10) ,UFD(10)      ,UDX(10)      ,UDY(10)      ,DPL(10)
1,EX (10)  ,EY (10)      ,RIC(10)      ,RHC(10)      ,RHD(10)      ,UTD(10)
2,UTF(10)  ,TUD      ,TUF(10)      ,UNJ      ,DPJ      ,TJO
000023      COMMON/FLAG/LFG(10)
000024      COMMON/MTC1/KTC(10) ,KTJ(8,10)      ,KXY(10)      ,KTR      ,KCL(10)
000025      COMMON/MTC2/XYK(8,10),ACN(10)      ,ACI(10)
000026      COMMON/SHWD/AAK(8,6) ,BBK(8,6)      ,GGK(8,6)      ,CCK(8,4)      ,DAC(8)
1,DOC(8)  ,VMU(2)      ,SRK(8,4)
000027      COMMON/TRNS/AKP(8)  ,FMT(8)      ,PMT(8,16)      ,TCK(8,10)      ,ANH(10)
000028      COMMON/TEMP/TAI      ,TOI      ,TAO      ,TOD      ,CPA
1,CPO      ,HEF      ,EAD(8)      ,EAK(8)      ,RTD(8,200) ,RTK(8,200)
2,TMP(200)
000029      COMMON/PLT1/MPL      ,MPN(10)      ,MPC(6,10)
C
000030      DATA NSC,NST,NDV,NSI/22*0/
000031      DATA JCP,JID,JSQ,IFW,ITM/3,0,1,2,3,4,5,6,7,8,4,5/
000032      DATA TBP,CTB/0.3D0,1.0953D0/
000033      DATA CNM,CUT,CNV/20*1H ,10*1.0D/
000034      DATA NFS,IFD,LFD/21*0/
000035      DATA FDS/100*0.0D0/
000036      DATA KDB,KHL,KEE,KDP/10*1,12*0/
000037      DATA TDB,PHA,PHO,TEX,TEY,DPI,UJI,TJI,DJI,UTI,TUI,UFI,TFI/137*0.0D0/
000038      DATA KTC,KTJ,KXY,KTR,KCL/111*0/
000039      DATA XYK,ACN/90*0.0D0/
000040      DATA UFC,UFD,UDX,UDY,DPL,EX ,EY ,RIC,RHD,RHC,UTD,UTF,TUD,TUF,UNJ
1 ,DPJ,TJO/134*0.0D0/
000041      DATA TFN,CPU,TAU/0.0D0,60.0D0,0.0D0/
000042      DATA FUA,FUO,FW ,FB ,FK ,FR ,FW1,FB1,FKW,FKB,FRW,FRB
1/6*0.0D0,2*1.0D0,4*0.0D0/
000043      DATA EPS/100.0D0,1.0D0-4,1.0D0-3,7*0.0D0/
000044      DATA ICL,INC,IFL,ISF,IRC/0,0,0,1,1/
000045      DATA LRN,LRC,LNO,LID/71*0/
000046      DATA LPH/1,1,1,0,0,0,1,1,0,0/
000047      DATA CRC/8H2*PU(IV),8H+2*HAN=2,8H*PU(III),8H+N2+2*H2,8H0+4*H
1 ,8HAN+HNO2,8H=N20+2*H,8H20+H ,8H ,8H
2 ,8HHD+HNO2,8H=HN3+2*H,8H20+H ,8H ,8H
3 ,8HP(III)+3,8H=H+NO3=P,8H(IV)+HNO,8H2+H20 ,8H
4 ,8H2*P(IV)+,8HV(IV)+2*,8HH20=2*PU,8H(III)+U(,8HVI)+4*H
5 ,8HU(IV)+NO,8H3+H20=U(,8HVI)+HNO2,8H+H ,8H
6 ,8HU(VI)+AL,8HP*H+E=U(,8HIV) ,8H ,8H
7 ,8HPU(IV)+E,8H=PU(III),8H ,8H ,8H
8 ,8H ,8H ,8H ,8H ,8H
9 ,8H ,8H ,8H ,8H ,8H

```

000048	DATA MPR,MDA/101*0/	00038740
000049	DATA PRT/100*0.000/	00038750
000050	DATA LIN,MPG/0,0/	00038760
000051	DATA TIT/10*8H /	00038770
000052	DATA ELC,FQL,OFQ,ALP,BTA/5*0.000/	00038780
000053	DATA EID/200*0.000/	00038790
000054	DATA X ,Y ,XN ,YO ,XP ,YP /6560*0.000/	00038800
000055	DATA URK,PUK/400*0.00/	00038810
000056	DATA LFG/10*0/	00038820
000057	DATA AAK	00038830
	1 /2.78D-08,3.57D-08,2.67D-08,1.19D-08,1.28D-08,3*0.00	00038840
	2 ,0.00 ,1.82D-11,9.94D-07,9.91D-07,8.69D-14,3*0.00	00038850
	3 ,1.15D-02,2.54D-03,3.33D-03,3.33D-03,2.54D-03,3*0.00	00038860
	4 ,0.00 ,2.82D-15,1.38D-15,6.25D-16,1.19D-14,3*0.00	00038870
	5 ,0.00 ,1.19D-03,1.79D-03,1.79D-03,1.23D-02,3*0.00	00038880
	6 ,1.20D-01,1.89D-02,1.89D-02,1.89D-02,1.87D-02,3*0.00/	00038890
000058	DATA BBK	00038900
	1 /1.80D0 ,1.80D0 ,1.80D0 ,1.80D0 ,1.80D0 ,3*0.00	00038910
	2 ,0.00 ,2.50D0 ,1.57D0 ,1.57D0 ,2.80D0 ,3*0.00	00038920
	3 ,7.80D-01,7.86D-01,7.82D-01,7.82D-01,7.86D-01,3*0.00	00038930
	4 ,0.00 ,2.95D0 ,2.88D0 ,2.88D0 ,2.70D0 ,3*0.00	00038940
	5 ,0.00 ,-1.22D0 ,-1.22D0 ,-1.22D0 ,-9.50D-1,3*0.00	00038950
	6 ,-5.50D-1,-5.50D-1,-5.50D-1,-5.50D-1,-5.00D-1,3*0.00/	00038960
000059	DATA GKK	00038970
	1 /1.80D0 ,1.80D0 ,1.80D0 ,1.80D0 ,1.80D0 ,3*0.00	00038980
	2 ,0.00 ,2.50D0 ,1.57D0 ,1.57D0 ,2.80D0 ,3*0.00	00038990
	3 ,7.80D-01,7.86D-01,7.82D-01,7.82D-01,7.86D-01,3*0.00	00039000
	4 ,0.00 ,2.95D0 ,2.88D0 ,2.88D0 ,2.70D0 ,3*0.00	00039010
	5 ,0.00 ,6.60D-01,6.60D-01,6.60D-01,2.00D-01,3*0.00	00039020
	6 ,0.00 ,0.00 ,0.00 ,5*0.00/	00039030
000060	DATA CCK/32*0.00/	00039040
000061	DATA DAC/2.70D-5,4.17D-6,4.17D-6,5.56D-6,4.17D-6,3*0.00/	00039050
000062	DATA DOC/2.70D-5,4.17D-6,1.79D-6,2.40D-6,1.80D-6,3*0.00/	00039060
000063	DATA VMU/1.01D-2,1.00D-2/	00039070
000064	DATA SRK/32*0.00/	00039080
000065	DATA CPA,CPO,HEF/1.D3,3.91D2,1.D0/	00039090
000066	DATA EAD/-0.34D0,-2.50D,0.2D0,0.2D0,4*0.00/	00039100
000067	DATA EAK/8*3.D0/	00039110
000068	DATA MPL,MPN,MPC/71*0/	00039120
CCC	-----	00039130
000069	END	00039140


```

000001      SUBROUTINE CONVG(ICV,IT)                                00039150
C                                                    00039160
CCC          CONVG TESTS FOR OVER-ALL CONVERGENCE OF STEADY STATE . 00039170
C                                                    00039180
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                            00039190
000003      COMMON/CLM1/NSC          ,NST          ,NDV(10)      ,NSI(10)      00039200
000004      COMMON/CLM2/DIA          ,AMP          ,FRQ          ,FSA          ,DNL          00039210
1,CSP          ,HHT          ,AFC          ,SPZ          00039220
000005      COMMON/CLM3/HZT(10)     ,DZT(10)     ,HLA(10)     ,HLO(10)     ,CSA(10)     00039230
1,CSO(10)     ,HLP(10)     ,VLA(10)     ,VLO(10)     00039240
COMMON/CMP1/JCP          ,JID          ,JSQ(8)          ,IFW          ,ITM          00039250
000007      COMMON/CMP2/TBP          ,CTB          ,CNM(10)     ,GUT(10)     ,CNV(10)     00039260
000008      COMMON/CTR1/TFN          ,CPU          ,TAU          ,FK          ,FR          00039270
1,FW          ,FB          ,FW1          ,FB1          ,FUA          ,FUO          00039280
2,FKW          ,FKB          ,FRW          ,FRB          ,EPS(10)     00039290
000009      COMMON/CTR2/ICL          ,INC          ,IFL          ,ISF          ,IRC          00039300
1,ISL          ,IEQ          ,ITC          00039310
000010      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00039320
1,YP (8,200) 00039330
000011      COMMON/FLOW/AFL(10)     ,OFL(10)     ,AFD(10)     ,OFD(10)     ,XFD(8,10) 00039340
1,YFD(8,10) 00039350
000012      COMMON/ITR1/SCP          ,REC          ,CMX          ,REF          ,TFI          00039360
1,TFO          ,REI          ,TIV          00039370
000013      COMMON/ITR2/NOI          ,NII          ,MIJ          00039380
000014      COMMON/MSBL/CFI(8)      ,CFO(8)      ,CIV(8)      ,FFF(24)     00039390
C-----
C                                                    00039400
000015      IF(IT.GT.1)                                GOTO 20          00039410
000016      MAX=EPS(1)                                00039420
000017      TOL=EPS(2)                                00039430
000018      CLW=EPS(3)                                00039440
000019      ICV=0                                       00039450
000020      TFI=0.00                                     00039460
000021      DO 15 J=1,JCP                               00039470
000022      TMP=0.00                                     00039480
000023      DO 10 N=1,NSC                               00039490
000024      10 TMP=TMP+AFD(N)*XFD(J,N)+OFD(N)*YFD(J,N) 00039500
000025      CFI(J)=TMP                                   00039510
000026      15 TFI=TFI+TMP                               00039520
000027      GOTO 100                                    00039530
CCC                                                    00039540
000028      20 REC=0.00                                  00039550
000029      DO 40 I=1,NST                               00039560
000030      DO 40 J=1,JCP                               00039570
000031      E=0.00                                       00039580
000032      IF(X(J,I).GT.CLW) E=DABS(X(J,I)-XP(J,I))/X(J,I) 00039590
000033      F=0.00                                       00039600
000034      IF(Y(J,I).GT.CLW) F=DABS(Y(J,I)-YP(J,I))/Y(J,I) 00039610
000035      E=DMAX1(E,F)                                   00039620
000036      IF(E.LT.REC)                                GOTO 40          00039630
000037      REC=E                                       00039640
000038      IF(E.EQ.F)                                GOTO 30          00039650
000039      CMX=X(J,I)                                   00039660
000040      MIJ=100*I+J*10                               00039670
000041      GOTO 40                                       00039680
000042      30 CMX=Y(J,I)                                   00039690
000043      MIJ=100*I+10*J+1                             00039700
000044      40 CONTINUE                                  00039710
C                                                    00039720
000045      TFO=0.00                                     00039730
000046      DO 50 J=1,JCP                               00039740
000047      CFO(J)=AFL(1)*XN(J,1)+OFL(NSC)*YO(J,NSC+1) 00039750
000048      50 TFO=TFO+CFO(J)                             00039760
000049      REF=DABS(TFO-TFI)/TFI .                     00039770
C                                                    00039780
000050      V=0.00                                       00039790
000051      DO 80 J=1,JCP                               00039800
000052      TMP=0.00                                     00039810
000053      DO 70 N=1,NSC                               00039820
000054      I1=NSI(N)                                    00039830
000055      I2=I1+NDV(N)-1                              00039840
000056      DO 60 I=I1,I2                              00039850
000057      60 TMP=TMP+X(J,I)*VLA(N)+Y(J,I)*VLO(N)     00039860
000058      70 CONTINUE                                  00039870
000059      V=V+TMP                                       00039880
                                                    00039890

```

000060	80	CIV(J)=TMP	00039900
000061		IF(V.GT.O.DO) REI=DABS(V-TIV)/V	00039910
000062		TIV=V	00039920
	CCC		00039930
000063		NOI=IT	00039940
000064		ICV=0	00039950
000065		IF(IT.GE.MAX) ICV=-1	00039960
000066		IF(REC.LE.TOL) ICV=1	00039970
	C		00039980
000067	100	RETURN	00039990
000068		END	00040000

```

000001      SUBROUTINE SRSLT                                00040010
C                                                    00040020
CCC          SRSLT PRINTS RESULTS OF STEADY STATE CALCULATION . 00040030
C                                                    00040040
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00040050
000003      COMMON/CLM1/NSC          ,NST          ,NDV(10)   ,NSI(10)   00040060
000004      COMMON/CLM2/DIA          ,AMP          ,FRQ          ,FSA          ,DNL          00040070
000005      1,CSP          ,HHT          ,AFC          ,SPZ          00040080
COMMON/CLM3/HZT(10)          ,DZT(10)   ,HLA(10)   ,HLO(10)   ,CSA(10)   00040090
000006      1,CSO(10)          ,HLP(10)   ,VLA(10)   ,VLO(10)   00040100
COMMON/CMP1/JCP          ,JID          ,JSQ(8)          ,IFW          ,ITM          00040110
000007      COMMON/CMP2/TBP          ,CTB          ,CNM(10)   ,CUT(10)   ,CNV(10)   00040120
000008      COMMON/CTR1/TFN          ,CPU          ,TAU          ,FK          ,FR          00040130
000009      1,FW          ,FB          ,FW1          ,FB1          ,FUA          ,FUO          00040140
2,FKW          ,FKB          ,FRW          ,FRB          ,EPS(10)   00040150
COMMON/CTR2/ICL          ,INC          ,IFL          ,ISF          ,IRC          00040160
000010      1,ISL          ,IEQ          ,ITC          00040170
COMMON/PRN1/MPR          ,MDA(100)   00040180
000011      COMMON/PRN2/PRT(100)  00040190
000012      COMMON/ITR1/SCP          ,REC          ,CMX          ,REF          ,TFI          00040200
000013      1,TFO          ,REI          ,TIV          00040210
COMMON/ITR2/NOI          ,NII          ,MIJ          00040220
000014      COMMON/MSBL/CFI(8)    ,CFO(8)   ,CIV(8)   ,FFF(24)  00040230
000015      DATA TOTAL/SHTOTAL/  00040240
C-----00040250
000016      6000 FORMAT(41H0      RESULTS OF STEADY STATE CALCULATIONS/5X,36(1H*)) 00040260
000017      6010 FORMAT(35H      INFORMATION ON ITERATIVE CALC./5X,30(1H-)) 00040270
000018      6020 FORMAT(T21,3HCPU,T33,3HNOI,T45,3HNII,T57,3HREC,T69,3HMIJ,T81,3HREI 00040280
1) 00040290
000019      6030 FORMAT(T19,1PE12.4,I5,I12,T55,E12.4,I5,T79,E12.4) 00040300
000020      6040 FORMAT(1H0,T21,9(A8,4X)) 00040310
000021      6050 FORMAT(8X,10HFEED-IN ,1P9E12.4) 00040320
000022      6060 FORMAT(8X,10HFLOW-OUT ,1P9E12.4) 00040330
000023      6070 FORMAT(8X,10HINVENTORY ,1P9E12.4) 00040340
C-----00040350
C                                                    00040360
000024      CALL HEADR 00040370
000025      WRITE(6,6000) 00040380
000026      WRITE(6,6010) 00040390
000027      WRITE(6,6020) 00040400
000028      WRITE(6,6030) SCP,NOI,NII,REC,MIJ,REI 00040410
000029      WRITE(6,6040) (CNM(J),J=1,JCP),TOTAL 00040420
000030      WRITE(6,6050) (CFI(J),J=1,JCP),TFI 00040430
000031      WRITE(6,6060) (CFO(J),J=1,JCP),TFO 00040440
000032      WRITE(6,6070) (CIV(J),J=1,JCP),TIV 00040450
000033      CALL PRCON(1) 00040460
000034      IF(MPR.EQ.0) GOTO 200 00040470
000035      DO 100 M=1,MPR 00040480
000036      CALL HEADR 00040490
000037      MM=MDA(M) 00040500
000038      GOTO (10,20,30,30),MM 00040510
000039      10 CALL EDNTU 00040520
000040      GOTO 100 00040530
000041      20 CALL EDRCT 00040540
000042      GOTO 100 00040550
000043      30 CALL PRCON(MM) 00040560
000044      100 CONTINUE 00040570
CCC 00040580
000045      200 CONTINUE 00040590
000046      RETURN 00040600
000047      ENO 00040610

```

```

000001      SUBROUTINE EDNTU                                00040620
C                                                    00040630
CCC      EDNTU COMPUTES AND PRINTS THE TRANSFER UNIT OF PULSE COLUMN 00040640
C      AT STAEYD STATE .                                00040650
C                                                    00040660
C                                                    00040670
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00040680
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)      ,NSI(10)      00040690
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00040700
1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ      00040710
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10) ,HLA(10)      ,HLO(10)      ,CSA(10) 00040720
1,CSO(10) ,HLP(10) ,VLA(10) ,VLO(10)      00040730
000006      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)      ,IFW      ,ITM      00040740
000007      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)     ,CUT(10)     ,CNV(10)     00040750
000008      COMMON/CEF1/KDB(10) ,KHL(10) ,KEE      ,KDP      00040760
000009      COMMON/CEF2/TDB(8,10),PHA(10) ,PHO(10)     ,TEX(10)     ,TEY(10)     00040770
1,DPI(10) ,UJI      ,TJI      ,DJI      ,UTI      ,TUI      00040780
2,UFI      ,TFI      00040790
000010      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00040800
1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUD      00040810
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)     00040820
000011      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00040830
1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00040840
000012      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00040850
1,YP (8,200) 00040860
000013      COMMON/FLOW/AFL(10) ,OFL(10) ,AFD(10) ,OFD(10) ,XFD(8,10) 00040870
1,YFD(8,10) 00040880
000014      COMMON/SECT/ZXT(10) ,ZYT(10) ,ZXM(10) ,ZYM(10) ,ZXB(10) 00040890
1,ZYB(10) 00040900
000015      COMMON/FCEQ/DBC(8) ,EQX(8) ,EQY(8) 00040910
000016      COMMON/PULS/UFC(10) ,UFD(10) ,UDX(10) ,UDY(10) ,DPL(10) 00040920
1,EX (10) ,EY (10) ,RIC(10) ,RHC(10) ,RHD(10) ,UTD(10) 00040930
2,UTF(10) ,TUD      ,TUF(10) ,UNJ      ,DPJ      ,TJO      00040940
000017      COMMON/MTC1/KTC(10) ,KTJ(8,10) ,KXY(10) ,KTR      ,KCL(10) 00040950
000018      COMMON/MTC2/XYK(8,10),ACN(10) ,ACI(10) 00040960
000019      DIMENSION XD (201) ,YD (201) 00040970
000020      EQUIVALENCE (XD(1),YD(1)) 00040980
C-----00040990
000021      6000 FORMAT(27H0 EDITS OF TRANSFER UNIT/5X,22(1H-)) 00041000
000022      6010 FORMAT(8X,19HSECTION KXY COMP.,T33,7H(NTU).T,T45,7H(NTU).M,T57
1,7H(NTU).D,T69,7H(HTU).T,T81,6H(NETS),T93,6H(HETS),T105,7H(AVR.M))00041020
000023      6020 FORMAT(8X,22H-----,7(12H -----)) 00041030
000024      6030 FORMAT(10X,2I5,2X,A8,1P7E12.4) 00041040
000025      6040 FORMAT(22X,A8,1P7E12.4) 00041050
000026      6050 FORMAT(1H ) 00041060
C-----00041070
C
000027      WRITE(6,6000) 00041080
000028      WRITE(6,6010) 00041090
000029      WRITE(6,6020) 00041100
CC 000030      DO 350 N=1,NSC 00041120
000031      NS=NDV(N) 00041130
000032      NN=NS+1 00041140
000033      I1=NSI(N) 00041150
000034      I2=I1+NS-1 00041160
000035      DZ=DZT(N) 00041170
C 00041180
000036      DO 320 J=1,JCP 00041190
C 00041200
CCC      CALCULATEDERIVATIVE OF CONC. : XD OR YD . 00041220
C 00041230
000037      IF(KXY(N).LT.0) GOTO 50 00041240
C      .....(RESPECT TO AQUEOUS PHASE) 00041250
000038      XNT=XN(J,N) 00041260
000039      IF(EX(N).EQ.0.DO.OR.N.LT.NSC) GOTO 10 00041270
000040      XNT=(2.*X(J,I2)/DZ+UDX(N)*XN(J,N)/EX(N))/(2./DZ+UDX(N)/EX(N)) 00041280
000041      10 XD(NN)=2.*(XNT-X(J,I2))/DZ 00041290
000042      DO 20 M=2,NS 00041300
000043      I=M+I1-1 00041310
000044      20 XD(M)=(X(J,I)-X(J,I-1))/DZ 00041320
000045      XD(1)=XD(2)*0.5 00041330
000046      GOTO 100 00041340
C      .....(RESPECT TO ORGANIC PHASE) 00041350
000047      50 YOB=YO(J,N) 00041360

```

```

000048      IF(EY(N).EQ.0.DO.OR.N.GT.1)          GOTO 60          00041370
000049      YO8=(2.*Y(J,I1)/DZ+UDY(N)*YO(J,N)/EY(N))/(2./DZ+UDY(N)/EY(N)) 00041380
000050      60 YD(1)=2.*(YO8-Y(J,I1))/DZ          00041390
000051      DO 70 M=2,NS                          00041400
000052      I=M+I1-1                              00041410
000053      70 YD(M)=(Y(J,I-1)-Y(J,I))/DZ        00041420
000054      YD(NN)=YD(NS)*0.5                    00041430
000055      100 CONTINUE                          00041440
C
CCC      CALCULATE THE NUMBER OF TRANSFER UNIT . 00041450
C
000056      TUM=0.DO                              00041480
000057      TUD=0.DO                              00041490
000058      AVM=0.DO                              00041500
000059      IF(KXY(N).LT.0)                      GOTO 120          00041510
000060      DO 110 M=1,NS                         00041520
000061      I=M+I1-1                              00041530
000062      CALL EQUIL(N,I,X(1,I),Y(1,I))        00041540
000063      AVM=AVM+DBC(J)                        00041550
000064      DX=X(J,I)-EQX(J)                     00041560
000065      TUM=TUM+(XD(M+1)+XD(M))*DZ*0.5/DX    00041570
000066      110 TUD=TUD+(XD(M+1)-XD(M))/DX        00041580
000067      TUD=TUD*EX(N)/UDX(N)                 00041590
000068      GOTO 140                              00041600
000069      120 DO 130 M=1,NS                    00041610
000070      I=M+I1-1                              00041620
000071      CALL EQUIL(N,I,X(1,I),Y(1,I))        00041630
000072      AVM=AVM+DBC(J)                        00041640
000073      DY=EQY(J)-Y(J,I)                    00041650
000074      TUM=TUM-(YD(M+1)+YD(M))*DZ*0.5/DY    00041660
000075      130 TUD=TUD+(YD(M+1)-YD(M))/DY        00041670
000076      TUD=TUD*EY(N)/UDY(N)                 00041680
000077      140 TUT=TUM+TUD                      00041690
000078      HUT=H2T(N)/TUT                       00041700
C
CCC      CALCULATE THE NUMBER OF EQUIVALENT THEORETICAL STAGES . 00041710
C
000079      TET=TUT                              00041730
000080      HET=HUT                              00041740
000081      AVM=AVM/NS                          00041750
000082      DCM=AVM*OFL(N)/AFL(N)               00041760
000083      IF(DCM.EQ.1.DO)                      GOTO 160          00041770
000084      CDM=1./DCM                           00041790
000085      X1M=XN(J,N)-YO(J,N)/AVM              00041800
000086      X2M=X(J,I1)-YO(J,N)/AVM             00041810
000087      ARG=X1M/X2M*(1.-CDM)+CDM             00041820
000088      IF(ARG.GT.0.DO)                      GOTO 150          00041830
000089      X1M=Y(J,I2)-XN(J,N)*AVM              00041840
000090      X2M=YO(J,N)-XN(J,N)*AVM             00041850
000091      CDM=DCM                              00041860
000092      DCM=1./CDM                           00041870
000093      ARG=X1M/X2M*(1.-CDM)+CDM             00041880
000094      IF(ARG.LE.0.DO)                      GOTO 160          00041890
000095      150 TET=DLOG10(ARG)/DLOG10(DCM)      00041900
000096      HET=H2T(N)/TET                      00041910
000097      160 CONTINUE                          00041920
CCC
000098      IF(J.GT.1)                          GOTO 310          00041940
000099      WRITE(6,6030) N,KXY(N),CNM(J),TUT,TUM,TUD,HUT,TET,HET,AVM 00041950
000100      GOTO 320                              00041960
000101      310 WRITE(6,6040) CNM(J),TUT,TUM,TUD,HUT,TET,HET,AVM 00041970
000102      320 CONTINUE                          00041980
000103      WRITE(6,6050)                        00041990
000104      350 CONTINUE                          00042000
CCC
C
000105      RETURN                                00042020
000106      END                                  00042030
                                           00042040

```

```

000001      SUBROUTINE EDRCT                                00042050
C
CCC      EDRCT PRINTS REACTION BALANCE .                  00042060
C
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                      00042080
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)      ,NSI(10)      00042090
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00042100
1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ      00042110
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10) ,HLA(10) ,HLO(10) ,CSA(10) 00042120
1,CSQ(10) ,HLP(10) ,VLA(10) ,VLO(10)      00042130
000006      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)      ,IFW      ,ITM      00042140
000007      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)      ,CUT(10)      ,CNV(10) 00042150
000008      COMMON/FED1/NFS      ,IFD(10)      ,LFD(10)      00042160
000009      COMMON/FED2/FDS(10,10)                        00042170
000010      COMMON/RCT1/LRN(10)      ,LRC(5,10)      ,LNO      ,LID(10)      ,LPH(10) 00042180
000011      COMMON/RCT2/CRC(5,10)                        00042190
000012      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00042200
1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUO      00042210
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)      00042220
000013      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00042230
1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00042240
000014      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00042250
1,YP (8,200)      00042260
000015      COMMON/FLOW/AFL(10) ,OFL(10) ,AFD(10) ,OFD(10) ,XFD(8,10) 00042270
1,YFD(8,10)      00042280
000016      COMMON/SECT/ZXT(10) ,ZYT(10) ,ZXM(10) ,ZYM(10) ,ZXB(10) 00042290
1,ZYB(10)      00042300
000017      COMMON/FCRC/FRA(8) ,FRO(8) ,DRA(8,8) ,DRO(8,8)      00042310
000018      DIMENSION FIN(8) ,FOT(8) ,RCT(8) ,SUM(8) ,CX (8)      00042320
1      ,CY (8)      00042330
000019      DATA BL1,BL2/8H-----,4H-- /                00042340
C
6000      FORMAT(41H0      EDITS OF REACTION BALANCE IN SECTION,13/SX,39(1H-)) 00042350
000020      6020      FORMAT(20X,8(A8,A4))                  00042360
000021      6010      FORMAT(20X,8(A8,4X))                  00042370
000022      6030      FORMAT(6X,12HTOTAL INPUT ,1P8E12.4) 00042380
000023      6040      FORMAT(6X,12HTOTAL OUTPUT,1P8E12.4) 00042390
000024      6050      FORMAT(6X,7HGAIN BY)                  00042400
000025      6060      FORMAT(7X,9HREACTION-,12,1P8E12.4) 00042410
000026      6070      FORMAT(7X,5HTOTAL,6X,1P8E12.4)      00042420
000027      -----00042430
CCC
C
000028      DO 300 N=1,NSC                                  00042440
000029      IB=NSI(N)                                        00042450
000030      IT=IB+NDV(N)-1                                  00042460
C
C      TOTAL INPUT AND OUTPUT RATES                        00042470
C
000031      DO 10 J=1,JCP                                    00042480
000032      FIN(J)=AFD(N)*XFD(J,N)+OFD(N)*YFD(J,N)         00042490
000033      10      FOT(J)=AFL(N)*XN(J,N)+OFL(N)*YO(J,N+1) 00042500
000034      IF(NSC.EQ.1)      GOTO 50                      00042510
000035      IF(N.EQ.NSC)      GOTO 30                      00042520
000036      DO 20 J=1,JCP                                    00042530
000037      DFX=ZXT(N)*(XN(J,N+1)-X(J,IT))                 00042540
000038      DFY=ZYT(N)*(YO(J,N+1)-Y(J,IT))                 00042550
000039      DXI=DMAX1(DFX,0.DO)                              00042560
000040      DYI=DMAX1(DFY,0.DO)                              00042570
000041      FOT(J)=FOT(J)+DXI+DYI-DFX-DFY                 00042580
000042      20      FIN(J)=FIN(J)+DXI+DYI                   00042590
000043      30      IF(N.EQ.1)      GOTO 50                 00042600
000044      DO 40 J=1,JCP                                    00042610
000045      DFX=ZXB(N)*(XN(J,N)-X(J,IB))                   00042620
000046      DFY=ZYB(N)*(YO(J,N)-Y(J,IB))                   00042630
000047      DXI=DMAX1(DFX,0.DO)                              00042640
000048      DYI=DMAX1(DFY,0.DO)                              00042650
000049      FIN(J)=FIN(J)+DXI+DYI                           00042660
000050      40      FOT(J)=FOT(J)+DXI+DYI-DFX-DFY         00042670
000051      50      CALL MOLUT(FIN)                          00042680
000052      CALL MOLUT(FOT)                                  00042690
C
000053      WRITE(6,6000) N                                  00042700
000054      WRITE(6,6010) (CNM(J),J=1,JCP)                 00042710
000055      WRITE(6,6020) (BL1,BL2,J=1,JCP)                 00042720
000056      WRITE(6,6030) (FIN(J),J=1,JCP)                 00042730
000057      WRITE(6,6040) (FOT(J),J=1,JCP)                 00042740

```

```

000058      WRITE(6,6050)
C
C      PRODUCTION RATES OF REACTION
C
000059      IT1=IT+1
000060      IT2=IT+2
000061      CALL MEMST(0.DO,SUM,JCP)
000062      LN=LRN(N)
000063      DO 260 L=1,LN
000064      ITEM=LRC(L,N)
000065      CALL MEMST(0.DO,FRA,16)
000066      CALL MEMST(0.DO,RCT,JCP)
000067      CALL MEMST(0.DO,CX,16)
000068      DO 240 I=IB,IT2
000069      MN=N
000070      IF(N.GT.1.AND.I.EQ.IT2)          GOTO 240
000071      IF(N.LT.NSC.AND.I.EQ.IT1)      GOTO 240
000072      IF(I.NE.IT1)                    GOTO 70
000073      NN=NSC+1
000074      DO 60 J=1,JCP
000075      M=JSQ(J)
000076      CX(M)=XN(J,1)
000077      60 CY(M)=Y0(J,1)
000078      GOTO 165
000079      70 IF(I.NE.IT2)                    GOTO 90
000080      NN=NSC+2
000081      DO 80 J=1,JCP
000082      M=JSQ(J)
000083      CX(M)=XN(J,NSC+1)
000084      80 CY(M)=Y0(J,NSC+1)
000085      GOTO 165
000086      90 CONTINUE
000087      DO 160 J=1,JCP
000088      M=JSQ(J)
000089      CX(M)=X(J,I)
000090      160 CY(M)=Y(J,I)
000091      165 CONTINUE
000092      IF(ISF.NE.0)                      GOTO 170
000093      CALL MOLUA(CX)
000094      CALL MOLUO(CY)
000095      170 GOTO (201,202,203,204,205,206,207,208,209,210),ITEM
C
000096      201 CALL RCT01(CX,FRA,DRA)
000097      GOTO 220
000098      202 CALL RCT02(CX,FRA,DRA)
000099      GOTO 220
000100      203 CALL RCT03(CX,FRA,DRA)
000101      GOTO 220
000102      204 CALL RCT04(CX,CY,FRA,FRO,DRA,DRO)
000103      GOTO 220
000104      205 CALL RCT05(CX,CY,FRA,FRO,DRA,DRO)
000105      GOTO 220
000106      206 CALL RCT06(CX,CY,FRA,FRO,DRA,DRO)
000107      GOTO 220
000108      207 CALL RCT07(N,I,CX,FRA,DRA)
000109      GOTO 220
000110      208 CALL RCT08(N,I,CX,FRA,DRA)
000111      GOTO 220
000112      209 CALL RCT09(CX,CY,FRA,FRO,DRA,DRO)
000113      GOTO 220
000114      210 CALL RCT10(CX,CY,FRA,FRO,DRA,DRO)
000115      220 DO 230 J=1,JCP
000116      M=JSQ(J)
000117      230 RCT(J)=RCT(J)+FRA(M)*VLA(NN)+FRO(M)*VLO(NN)
000118      240 CONTINUE
000119      CALL MOLUT(RCT)
000120      DO 250 J=1,JCP
000121      250 SUM(J)=SUM(J)+RCT(J)
000122      WRITE(6,6060) ITEM,(RCT(J),J=1,JCP)
000123      260 CONTINUE
000124      WRITE(6,6070) (SUM(J),J=1,JCP)
CCC
000125      300 CONTINUE
CCC
C
000126      RETURN
000127      END

```

```

000001      SUBROUTINE PRCON(MOPT)                                00043580
      C
      CCC      PRCON PRINTS PHASE CONCENTRATION PROFILES OF PULSE COLUMN . 00043590
      C
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                            00043600
000003      COMMON/CLM1/NSC ,NST ,NDV(10) ,NSI(10)              00043610
000004      COMMON/CLM2/DIA ,AMP ,FRQ ,FSA ,DNL                00043620
1,CSP ,HHT ,AFC ,SPZ
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10) ,HLA(10) ,HLO(10) ,CSA(10) 00043630
1,CSO(10) ,HLP(10) ,VLA(10) ,VLO(10)
000006      COMMON/CMP1/JCP ,JID ,JSQ(8) ,IFW ,ITM              00043640
000007      COMMON/CMP2/TBP ,CTB ,CNM(10) ,CUT(10) ,CNV(10)    00043650
000008      COMMON/CTR1/TFN ,CPU ,TAU ,FK ,FR                  00043660
1,FW ,FB ,FW1 ,FB1 ,FUA ,FUO
2,FKW ,FKB ,FRW ,FRB ,EPS(10)
000009      COMMON/CTR2/ICL ,INC ,IFL ,ISF ,IRC                00043670
1,ISL ,IEQ ,ITC
000010      COMMON/PRN1/MPR ,MDA(100)                            00043680
000011      COMMON/PRN2/PRT(100)                                00043690
000012      COMMON/LINE/LIN ,MPG                                00043700
000013      COMMON/TITL/TIT(10)                                  00043710
000014      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00043720
1,YP (8,200)
000015      COMMON/FCEQ/DBC(8) ,EQX(8) ,EQY(8)                  00043730
000016      COMMON/TRNS/AKP(8) ,FMT(8) ,PMT(8,16) ,TCK(8,10) ,ANH(10) 00043740
000017      DIMENSION CX(8),CY(8),PHS(2)                        00043750
000018      DIMENSION FM1( 6),FM2( 4),FM3( 5),FM4( 4)          00043760
000019      DIMENSION MF1(12),MF2( 8),MF3(10),MF4( 8),JPT(3)    00043770
000020      EQUIVALENCE (FM1(1),MF1(1)),(FM2(1),MF2(1)),(FM3(1),MF3(1)) 00043780
1 ,FM4(1),MF4(1))
      C
000021      6000 FORMAT(41H0 PHASE CONCENTRATIONS IN PULSE COLUMN/5X,36(1H-)) 00043790
000022      6010 FORMAT(1H0,4X,A8,36HPHASE CONCENTRATIONS IN PULSE COLUMN/ 00043800
1,5X,44(1H-))
000023      6020 FORMAT(T23,13SHAQUEOUS PHASE,T74,13HORGANIC PHASE) 00043810
000024      6030 FORMAT(9X,13HN I IS ,8(A8,4X))                00043820
000025      6040 FORMAT(T23,8(A8,4X))                            00043830
000026      6050 FORMAT(7X,3(A3,2X),8(A8,A4))                  00043840
000027      6060 FORMAT(I10,2I5,1P8E12.4)                      00043850
000028      6070 FORMAT(30H0 DISTRIBUTION COEFFICIENTS/5X,25(1H-)) 00043860
000029      6080 FORMAT(40H0 OVER ALL MASS TRANSFER COEFFICIENTS/5X,35(1H-)) 00043870
      C
000030      DATA FM1/8H(9X,13HN,8H I ,8HIS ,4(A,8H8,4X),T7,8H4,4(A8,4 00043880
1 ,8HX)) /
000031      DATA FM2/8H(T23,4(A,8H8,4X),T7,8H4,4(A8,4,8HX)) / 00043890
000032      DATA FM3/8H(7X,3(A3,8H,2X),4(A,8H8,A4),T7,8H4,4(A8,A,8H4)) / 00043900
000033      DATA FM4/8H(I10,2I5,8H,1P4E12.,8H4,T72,4E,8H12.4) / 00043910
000034      DATA JPT/1H1,1H2,1H3/,JFM/0/                        00043920
000035      DATA BL1,8L2/8H-----,4H-- /                       00043930
000036      DATA CX,CY/16*0.DO/                                  00043940
000037      DATA PHS/8HAQUEOUS ,8HORGANIC /                      00043950
      C
      C
      CCC      ADJUST VARIABLE FORMATS                            00043960
000038      IF(MOPT.GT.2) GOTO 120                               00043970
000039      IF(JCP.GE.4.OR.JFM.GT.0) GOTO 10                     00043980
000040      J=JPT(JCP)                                            00043990
000041      CALL ENCOD(MF1(9),3,J)                                00044000
000042      CALL ENCOD(MF1(6),2,J)                                00044010
000043      CALL ENCOD(MF2(2),2,J)                                00044020
000044      CALL ENCOD(MF2(5),3,J)                                00044030
000045      DATA II/1000000/                                     00044040
000046      CALL ENCOD(MF3(4),2,J)                                00044050
000047      CALL ENCOD(MF3(7),3,J)                                00044060
000048      CALL ENCOD(MF4(3),4,J)                                00044070
000049      CALL ENCOD(MF4(6),3,J)                                00044080
000050      JFM=1                                                  00044090
000051      10 CONTINUE                                          00044100
      C
      CCC      FORMAT FOR JCP LESSTHAN 4                          00044110
      C
000052      IF(JCP.GT.4) GOTO 50                                 00044120
000053      WRITE(6,6000)                                         00044130
000054      WRITE(6,6020)                                         00044140
000055      WRITE(6,FM1 ) (CNM(J),J=1,JCP),(CNM(J),J=1,JCP)    00044150

```



```

000056      WRITE(6,FM2 ) (CUT(J),J=1,JCP),(CUT(J),J=1,JCP)      00044340
000057      WRITE(6,FM3 ) BL1,BL1,BL1,(BL1,BL2,J=1,JCP),(BL1,BL2,J=1,JCP) 00044350
000058      CALL MEMOV(XN(1,NSC+1),CX,JCP)      00044360
000059      CALL MEMOV(YO(1,NSC+1),CY,JCP)      00044370
000060      CALL MOLUT(CX)      00044380
000061      CALL MOLUT(CY)      00044390
000062      WRITE(6,FM4 ) NSC,II,II,(CX(J),J=1,JCP),(CY(J),J=1,JCP) 00044400
000063      DO 40 K=1,NSC      00044410
000064      N=NSC-K+1      00044420
000065      NS=NDV(N)      00044430
000066      DO 30 L=1,NS      00044440
000067      I=NS-L+1      00044450
000068      IS=I+NSI(N)-1      00044460
000069      CALL MEMOV(X(1,IS),CX,JCP)      00044470
000070      CALL MEMOV(Y(1,IS),CY,JCP)      00044480
000071      IF(ISF.NE.O)      GOTO 20      00044490
000072      CALL MOLUA(CX)      00044500
000073      CALL MOLUO(CY)      00044510
000074      20 CALL MOLUT(CX)      00044520
000075      CALL MOLUT(CY)      00044530
000076      WRITE(6,FM4 ) N,I,IS,(CX(J),J=1,JCP),(CY(J),J=1,JCP) 00044540
000077      30 CONTINUE      00044550
000078      40 CONTINUE      00044560
000079      CALL MEMOV(XN(1,1),CX,JCP)      00044570
000080      CALL MEMOV(YO(1,1),CY,JCP)      00044580
000081      CALL MOLUT(CX)      00044590
000082      CALL MOLUT(CY)      00044600
000083      N=1      00044610
000084      WRITE(6,FM4 ) N,II,II,(CX(J),J=1,JCP),(CY(J),J=1,JCP) 00044620
000085      GOTO 110      00044630
C      00044640
CCC      FORMAT FOR JCP GREATER THAN 4      00044650
C      00044660
000086      50 CONTINUE      00044670
000087      DO 100 M=1,2      00044680
000088      IF(M.EQ.2) CALL HEADR      00044690
000089      WRITE(6,6010) PHS(M)      00044700
000090      WRITE(6,6030) (CNM(J),J=1,JCP)      00044710
000091      WRITE(6,6040) (CUT(J),J=1,JCP)      00044720
000092      WRITE(6,6050) BL1,BL1,BL1,(BL1,BL2,J=1,JCP)      00044730
000093      IF(M.EQ.1) CALL MEMOV(XN(1,NSC+1),CX,JCP)      00044740
000094      IF(M.EQ.2) CALL MEMOV(YO(1,NSC+1),CY,JCP)      00044750
000095      CALL MOLUT(CX)      00044760
000096      WRITE(6,6060) NSC,II,II,(CX(J),J=1,JCP)      00044770
000097      DO 90 K=1,NSC      00044780
000098      N=NSC-K+1      00044790
000099      NS=NDV(N)      00044800
000100      DO 80 L=1,NS      00044810
000101      I=NS-L+1      00044820
000102      IS=I+NSI(N)-1      00044830
000103      IF(M.EQ.2)      GOTO 60      00044840
000104      CALL MEMOV(X(1,IS),CX,JCP)      00044850
000105      IF(ISF.NE.O)      GOTO 70      00044860
000106      CALL MOLUA(CX)      00044870
000107      GOTO 70      00044880
000108      60 CALL MEMOV(Y(1,IS),CY,JCP)      00044890
000109      IF(ISF.NE.O)      GOTO 70      00044900
000110      CALL MOLUO(CX)      00044910
000111      70 CALL MOLUT(CX)      00044920
000112      WRITE(6,6060) N,I,IS,(CX(J),J=1,JCP)      00044930
000113      80 CONTINUE      00044940
000114      90 CONTINUE      00044950
000115      IF(M.EQ.1) CALL MEMOV(XN(1,1),CX,JCP)      00044960
000116      IF(M.EQ.2) CALL MEMOV(YO(1,1),CY,JCP)      00044970
000117      CALL MOLUT(CX)      00044980
000118      N=1      00044990
000119      WRITE(6,6060) N,II,II,(CX(J),J=1,JCP)      00045000
000120      100 CONTINUE      00045010
CCC      00045020
000121      110 RETURN      00045030
C      00045040
CCC      PRINT DBC (IF MOPT=3) OR OAMTC (IF MOPT=4)      00045050
C      00045060
000122      120 IF(MOPT.EQ.3) WRITE(6,6070)      00045070
000123      IF(MOPT.EQ.4) WRITE(6,6080)      00045080

```

```

000124      WRITE(6,6030) (CNM(J),J=1,JCP)                00045090
000125      WRITE(6,6050) BL1,BL1,BL1,(BL1,BL2,J=1,JCP)  00045100
000126      N=NSC+2                                         00045110
000127      K=NSC                                           00045120
000128      II=1000000                                       00045130
000129      IF(MOPT-4) 122,124,126                         00045140
000130      122 CALL EQUIL(N,1,XN(1,K+1),YO(1,K+1))       00045150
000131      WRITE(6,6060) K,II,II,(DBC(J),J=1,JCP)        00045160
000132      GOTO 126                                          00045170
000133      124 WRITE(6,6060) K,II,II,(TCK(J,N),J=1,JCP)  00045180
000134      126 CONTINUE                                     00045190
000135      DO 160 K=1,NSC                                    00045200
000136      N=NSC-K+1                                        00045210
000137      NS=NOV(N)                                       00045220
000138      DO 150 L=1,NS                                   00045230
000139      I=NS-L+1                                        00045240
000140      IS=I+NSI(N)-1                                   00045250
000141      IF(MOPT-4) 130,140,150                         00045260
000142      130 CALL EQUIL(N,I,X(1,IS),Y(1,IS))           00045270
000143      WRITE(6,6060) N,I,IS,(DBC(J),J=1,JCP)         00045280
000144      GOTO 150                                          00045290
000145      140 CALL EQUIL(N,I,X(1,IS),Y(1,IS))           00045300
000146      CALL MTCKK(N,I,X(1,IS),Y(1,IS))               00045310
000147      DO 145 J=1,JCP                                   00045320
000148      145 CX(J)=AKP(J)/ANH(N)                         00045330
000149      WRITE(6,6060) N,I,IS,(CX(J),J=1,JCP)         00045340
000150      150 CONTINUE                                     00045350
000151      160 CONTINUE                                     00045360
000152      N=NSC+1                                         00045370
000153      K=1                                             00045380
000154      IF(MOPT-4) 162,164,166                         00045390
000155      162 CALL EQUIL(N,1,XN,YO)                       00045400
000156      WRITE(6,6060) K,II,II,(DBC(J),J=1,JCP)        00045410
000157      GOTO 166                                         00045420
000158      164 WRITE(6,6060) K,II,II,(TCK(J,N),J=1,JCP)  00045430
000159      166 CONTINUE                                     00045440
CCC
000160      RETURN                                           00045450
000161      END                                             00045460

```

```

000001      SUBROUTINE MOLUT(X)                                00045480
      C                                                    00045490
      CCC      MOLUT CONVERTS INTERNAL CONC. UNIT TO OUTPUT UNIT . 00045500
      C                                                    00045510
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                        00045520
000003      COMMON/CMP1/JCP      /JID      /JSQ(8)  /IFW      /ITM      00045530
000004      COMMON/CMP2/TBP      /CTB      /CNM(10) /CUT(10) /CNV(10) 00045540
000005      DIMENSION X(1)                                     00045550
      C      -----00045560
      C                                                    00045570
000006      DO 10 J=1,JCP                                     00045580
000007      10 X(J)=X(J)/CNV(J)                               00045590
000008      RETURN                                           00045600
      CCC                                                    00045610
000009      ENTRY MOLUA(X)                                    00045620
000010      D=DENSA(X)                                        00045630
000011      DO 20 J=1,JCP                                    00045640
000012      20 X(J)=X(J)/D                                   00045650
000013      RETURN                                           00045660
      CCC                                                    00045670
000014      ENTRY MOLUO(X)                                    00045680
000015      D=DENSO(X)                                        00045690
000016      DO 30 J=1,JCP                                    00045700
000017      30 X(J)=X(J)/D                                   00045710
000018      RETURN                                           00045720
      CCC                                                    00045730
000019      END                                             00045740

```

```

000001      SUBROUTINE TLOOP                                00045750
C                                                    00045760
CCC      TLOOP CONTROLS TIME STEP CALCULATIONS OF TRANSIENT EQUATION . 00045770
C                                                    00045780
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                    00045790
000003      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00045800
1,FW      ,FB      ,FW1     ,FB1     ,FUA     ,FUO     00045810
2,FKW     ,FKB     ,FRW     ,FRB     ,EPS(10)  00045820
000004      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL     ,ISF     ,IRC     00045830
1,ISL     ,IEQ     ,ITC     00045840
000005      COMMON/PRN1/MPR      ,MDA(100)  00045850
000006      COMMON/PRN2/PRT(100)  00045860
000007      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10) ,NSI(10)  00045870
000008      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ     ,FSA     ,DNL     00045880
1,CSP     ,HHT     ,SPZ     00045890
000009      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10) ,HLA(10) ,HLO(10) ,CSA(10)  00045900
1,CSO(10) ,HLP(10) ,VLA(10) ,VLO(10)  00045910
000010      COMMON/CMP1/JCP      ,JID     ,JSQ(8) ,IFW     ,ITM     00045920
000011      COMMON/CMP2/TBP     ,CTB     ,CNM(10) ,CUT(10) ,CNV(10)  00045930
000012      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00045940
1,YP (8,200) 00045950
000013      DIMENSION DX (8,200),DY (8,200) 00045960
000014      EQUIVALENCE (DX(1,1),XP(1,1)),(DY(1,1),YP(1,1)) 00045970
C      ----- 00045980
C                                                    00045990
000015      CALL MEMST(0.00,DX,3200) 00046000
000016      CALL TRSLT(0.00,0) 00046010
000017      CALL TSTEP(TAU,TRD) 00046020
C                                                    00046030
000018      MSP=0 00046040
000019      TO=0.00 00046050
000020      DO 100 M=1,MPR 00046060
000021      TP=PRT(M) 00046070
000022      DT=TAU 00046080
000023      MED=0 00046090
000024      10 T=TO+DT 00046100
000025      MSP=MSP+1 00046110
000026      DEL=TP-TO 00046120
000027      IF(DEL.GT.TRD) GOTO 20 00046130
000028      T=TP 00046140
000029      DT=TP-TO 00046150
000030      MED=1 00046160
000031      20 CONTINUE 00046170
C                                                    00046180
000032      CALL TMSBL(TO,DT) 00046190
000033      CALL TRNSC(T,DT,MSP) 00046200
C                                                    00046210
000034      DO 30 I=1,NST 00046220
000035      DO 30 J=1,JCP 00046230
000036      X(J,I)=DMAX1(0.00,X(J,I)+DX(J,I)) 00046240
000037      Y(J,I)=DMAX1(0.00,Y(J,I)+DY(J,I)) 00046250
000038      30 CONTINUE 00046260
000039      TO=T 00046270
000040      IF(MED.EQ.0) GOTO 10 00046280
C                                                    00046290
000041      CALL TRSLT(T,MSP) 00046300
C                                                    00046310
000042      100 CONTINUE 00046320
CCC                                                    00046330
000043      RETURN 00046340
000044      END 00046350

```

```

000001      SUBROUTINE TSTEP(TAU,TRD)                                00046360
      C                                                                00046370
      CCC      TSTEP DEFINES TIME STEP SIZE AND MIN. RESIDENCE TIME . 00046380
      C                                                                00046390
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                00046400
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)  ,NSI(10)      00046410
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00046420
      1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ      00046430
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10)  ,HLA(10)  ,HLO(10)  ,CSA(10)  00046440
      1,CSD(10)  ,HLP(10)  ,VLA(10)  ,VLO(10)      00046450
000006      COMMON/FLOW/AFL(10) ,OFL(10)  ,AFD(10)  ,OFD(10)  ,XFD(8,10)  00046460
      1,YFD(8,10)  00046470
000007      6000 FORMAT(/,10X,23HNOW TAU IS CHANGED TO ,F6.3)      00046480
      C-----00046490
      C                                                                00046500
000008      TRD=1.D12                                                00046510
000009      DO 10 N=1,NSC                                            00046520
000010      TRD=DMIN1(TRD,VLO(N)/OFL(N),VLA(N)/AFL(N))              00046530
000011      10 CONTINUE                                             00046540
000012      IF(TAU.LE.TRD)                                           GOTO 40      00046550
000013      R=0.D0                                                    00046560
000014      DO 20 N=1,32                                             00046570
000015      R=R+0.125                                                00046580
000016      IF(R.GT.TRD)                                           GOTO 30      00046590
000017      20 CONTINUE                                             00046600
000018      30 TAU=R-0.125                                           00046610
000019      WRITE(6,6000) TAU                                        00046620
      C                                                                00046630
000020      40 TRD=TAU*1.1                                           00046640
000021      RETURN                                                  00046650
000022      END                                                    00046660

```

```

000001      SUBROUTINE TRNSC(T,DT ,MSP)                                00046670
C                                                    00046680
CCC      TRNSC PERFORMS ONE-TIME STEP CALCULATION OF SECTION-WISE    00046690
C      DIFFERENCE EQUATION                                           00046700
C                                                    00046710
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                00046720
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)  ,NSI(10)      00046730
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00046740
1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ      00046750
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10)  ,HLA(10)  ,HLO(10)  ,CSA(10)  00046760
1,CSQ(10)  ,HLP(10)  ,VLA(10)  ,VLO(10)      00046770
000006      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)   ,IFW      ,ITM      00046780
000007      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)  ,CUT(10)  ,CNV(10)  00046790
000008      COMMON/CEF1/KDB(10) ,KHL(10)  ,KEE      ,KDP      00046800
000009      COMMON/CEF2/TDB(8,10),PHA(10) ,PHO(10)  ,TEX(10)  ,TEY(10)  00046810
1,DPI(10)  ,UJI      ,TJI      ,DJI      ,UTI      ,TUI      00046820
2,UFI      ,TFI      00046830
000010      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00046840
1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUO      00046850
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)  00046860
000011      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00046870
1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00046880
000012      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00046890
1,YP (8,200) 00046900
000013      COMMON/FLOW/AFL(10) ,OFL(10)  ,AFD(10)  ,OFD(10)  ,XFD(8,10) 00046910
1,YFD(8,10) 00046920
000014      COMMON/SECT/ZXT(10) ,ZYT(10)  ,ZXM(10)  ,ZYM(10)  ,ZXB(10) 00046930
1,ZYB(10) 00046940
000015      COMMON/MTC1/KTC(10) ,KTJ(8,10) ,KXY(10)  ,KTR      ,KCL(10) 00046950
000016      COMMON/MTC2/XYK(8,10),ACN(10)  ,ACI(10)  00046960
000017      DIMENSION XIN(8) ,XOT(8) ,YIN(8) ,YOT(8) 00046970
000018      DIMENSION DXN(8,2) ,DYO(8,2) 00046980
000019      DATA ZER/O.DO/ 00046990
C-----
C                                                    00047000
000020      CALL MEMST(O.DO,XP ,3200) 00047010
000021      CALL MEMST(O.DO,DXN,32) 00047020
C                                                    00047030
CCC      CALCULATE CONC. INCREMENTS IN TOP AND BOTTOM SEPARATION TANK . 00047040
C                                                    00047050
000022      M=NSC+1 00047060
000023      N=1 00047070
000024      DO 10 J=1,JCP 00047080
000025      XOT(J)=ZER 00047090
000026      YIN(J)=YFD(J,1) 00047100
000027      XIN(J)=X(J,1) 00047110
000028      10 YOT(J)=Y(J,1) 00047120
000029      TLA=VLA(M)/DT 00047130
000030      TLO=VLO(M)/DT 00047140
000031      CALL TRSEC(XN (1,N),YO (1,N),DXN(1,1),DYO(1,1),XIN ,YIN 00047150
1 ,XOT ,YOT ,AFL(N) ,OFL(N) ,ZXB(N) ,ZER ,ZER 00047160
2 ,ZYB(N) ,ZER ,ZER ,TLA ,TLO ,KXY(M) 00047170
3 ,1 ,JCP ,M ,T ,DT ,MSP ) 00047180
C                                                    00047190
000032      M=NSC+2 00047200
000033      N=NSC+1 00047210
000034      DO 20 J=1,JCP 00047220
000035      XOT(J)=X(J,NST) 00047230
000036      YIN(J)=Y(J,NST) 00047240
000037      XIN(J)=XFD(J,NSC) 00047250
000038      20 YOT(J)=ZER 00047260
000039      TLA=VLA(M)/DT 00047270
000040      TLO=VLO(M)/DT 00047280
000041      CALL TRSEC(XN (1,N),YO (1,N),DXN(1,2),DYO(1,2),XIN ,YIN 00047290
1 ,XOT ,YOT ,AFL(NSC),OFL(NSC),ZER ,ZER ,ZXT(NSC) 00047300
2 ,ZER ,ZER ,ZYT(NSC),TLA ,TLO ,KXY(M) 00047310
3 ,1 ,JCP ,M ,T ,DT ,MSP ) 00047320
C                                                    00047330
CCC      CALCULATE SECTION BOUNDARY CONC. USING STEADY STATE APPROX. 00047340
C                                                    00047350
000042      IF(NSC.EQ.1) GOTO 50 00047360
000043      DO 40 N=2,NSC 00047370
000044      I=NSI(N) 00047380
000045      M=N-1 00047390
000046      X2=AFL(M)+ZXT(M)+ZXB(N) 00047400
00047410

```

```

000047      Y2=OFL(N)+ZYT(M)+ZYB(N)                00047420
000048      DO 30 J=1,JCP                          00047430
000049      X1=AFD(M)*XFD(J,M)+(AFL(N)+ZXB(N))*X(J,I)+ZXT(M)*X(J,I-1) 00047440
000050      Y1=OFD(N)*YFD(J,N)+(OFL(M)+ZYT(M))*Y(J,I-1)+ZYB(N)*Y(J,I) 00047450
000051      XN(J,N)=X1/X2                              00047460
000052      30 YO(J,N)=Y1/Y2                         00047470
000053      40 CONTINUE                               00047480
000054      50 CONTINUE                               00047490
C                                                    00047500
CCC          CALCULATE CONCENTRATION INCREMENTS OF STAGE IN SECTION-N . 00047510
C                                                    00047520
000055      DO 60 N=1,NSC                          00047530
000056      M=N+1                                    00047540
000057      TLA=VLA(N)/DT                            00047550
000058      TLO=VLO(N)/DT                            00047560
000059      I=NSI(N)                                  00047570
000060      CALL TRSEC(X (1,I),Y (1,I),XP (1,I),YP (1,I),XN (1,M),YO (1,N) 00047580
1 ,XN (1,N),YO (1,M),AFL(N) ,OFL(N) ,ZXT(N) ,ZXM(N) ,ZXB(N) 00047590
2 ,ZYT(N) ,ZYM(N) ,ZYB(N) ,TLA ,TLO ,KXY(N) 00047600
3 ,NDV(N) ,JCP ,N ,T ,DT ,MSP ) 00047610
C                                                    00047620
000061      60 CONTINUE                             00047630
C                                                    00047640
CCC          CALCULATE TOP AND BOTTOM CONCENTRATIONS 00047650
C                                                    00047660
000062      DO 70 M=1,2                             00047670
000063      N=1                                       00047680
000064      IF(M.EQ.2) N=NSC+1                       00047690
000065      DO 70 J=1,JCP                             00047700
000066      XN(J,N)=XN(J,N)+DXN(J,M)                 00047710
000067      70 YO(J,N)=YO(J,N)+DYO(J,M)             00047720
CCC          00047730
C                                                    00047740
000068      RETURN                                    00047750
000069      END                                       00047760

```

```

000001      SUBROUTINE TRSEC(X ,Y ,DX ,DY ,XIN,YIN,XOT,YOT,AFL,OFL,ZXT,ZXM      00047770
1              ,ZXB,ZYT,ZYM,ZYB,TLA,TLO,KXY,NS ,JCP,N ,T      00047780
2              ,DT ,MSP)      00047790
C      00047800
CCC      TRSEC CALCULATES INCREMENTS OF STAGE-CONC. IN SECTION-N .      00047810
C      00047820
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)      00047830
000003      DIMENSION X(8,1) ,Y(8,1) ,DX(8,1),DY(8,1),XIN(8) ,YIN(8) ,XOT(8)      00047840
1              ,YOT(8)      00047850
000004      DIMENSION EFA(8) ,EFO(8) ,ZX1(8) ,ZY1(8) ,ZX2(8) ,ZY2(8) ,A(256)      00047860
1              ,B(16) ,IS(16) ,DX1(8) ,DX2(8) ,DY1(8) ,DY2(8)      00047870
000005      DIMENSION XX(8) ,YY(8) ,TX(8) ,TY(8)      00047880
000006      COMMON/CTR1/TFN ,CPU ,TAU ,FK ,FR      00047890
1,FW ,FB ,FW1 ,FB1 ,FUA ,FUO      00047900
2,FKW ,FKB ,FRW ,FRB ,EPS(10)      00047910
000007      COMMON/CTR2/ICL ,INC ,IFL ,ISF ,IRC      00047920
1,ISL ,IEQ ,ITC      00047930
000008      COMMON/FCRC/FRA(8) ,FRO(8) ,DRA(8,8) ,DRO(8,8)      00047940
000009      COMMON/TRNS/AKP(8) ,FMT(8) ,PMT(8,16) ,TCK(8,10) ,ANH(10)      00047950
C      -----00047960
000010      6000 FORMAT(///41H      *** TRANSIENT MATRIX IS SINGULAR, T=,1PE12.5      00047970
1,6H MPS=,I4,4H I=,I3)      00047980
000011      6010 FORMAT(6X,4HIS =,16I6)      00047990
000012      6020 FORMAT(7X,3HA =,1P10E12.4/(10X,10E12.4))      00048000
000013      6030 FORMAT(7X,3H B=,1P10E12.4/(10X,10E12.4))      00048010
C      -----00048020
C      00048030
C      00048040
CCC      SOLVE SIMULTANEOUS LINEAR EQUATIONS OF INCREMENTS IN STAGE      00048050
C      00048060
000014      DO 100 I=1,NS      00048070
C      00048080
000015      IF(NS.GT.1)      GOTO 20      00048090
000016      DO 10 J=1,JCP      00048100
000017      EFA(J)=AFL*(XIN(J)-X(J,I))      00048110
000018      10 EFO(J)=OFL*(YIN(J)-Y(J,I))      00048120
000019      GOTO 50      00048130
000020      20 IF(I.GT.1)      GOTO 30      00048140
000021      DO 25 J=1,JCP      00048150
000022      EFA(J)=ZXT*(X(J,I+1)-X(J,I))      00048160
000023      25 EFO(J)=ZYT*Y(J,I+1)-ZYB*Y(J,I)+OFL*YIN(J)      00048170
000024      GOTO 50      00048180
000025      30 IF(I.EQ.NS)      GOTO 40      00048190
000026      DO 35 J=1,JCP      00048200
000027      EFA(J)=ZXT*X(J,I+1)-ZXM*X(J,I)+ZXB*X(J,I-1)      00048210
000028      35 EFO(J)=ZYT*Y(J,I+1)-ZYM*Y(J,I)+ZYB*Y(J,I-1)      00048220
000029      GOTO 50      00048230
000030      40 DO 45 J=1,JCP      00048240
000031      EFA(J)=AFL*XIN(J)-ZXT*X(J,I)+ZXB*X(J,I-1)      00048250
000032      45 EFO(J)=ZYB*(Y(J,I-1)-Y(J,I))      00048260
000033      50 CONTINUE      00048270
C      00048280
000034      CALL MEMOV(X(1,I),XX,JCP)      00048290
000035      CALL MEMOV(Y(1,I),YY,JCP)      00048300
000036      HA=TLA      00048310
000037      HQ=TLO      00048320
000038      IH=1      00048330
000039      IT=0      00048340
C      00048350
000040      62 IF(NS.EQ.1)      GOTO 68      00048360
000041      IF(I.GT.1)      GOTO 64      00048370
000042      DO 63 J=1,JCP      00048380
000043      TX(J)=FW1*XX(J)+FW*X(J,I+1)      00048390
000044      63 TY(J)=FB1*YY(J)+FB*YIN(J)      00048400
000045      GOTO 69      00048410
000046      64 IF(I.EQ.NS)      GOTO 66      00048420
000047      DO 65 J=1,JCP      00048430
000048      TX(J)=FW1*XX(J)+FW*X(J,I+1)      00048440
000049      65 TY(J)=FB1*YY(J)+FB*Y(J,I-1)      00048450
000050      GOTO 69      00048460
000051      66 DO 67 J=1,JCP      00048470
000052      TX(J)=FW1*XX(J)+FW*XIN(J)      00048480
000053      67 TY(J)=FB1*YY(J)+FB*Y(J,I-1)      00048490
000054      GOTO 69      00048500
000055      68 CALL FORCE(N,I,XX,YY,FK ,FR )      00048510

```



```

000056      CALL REACT(N,I,XX,YY,FK ,FR )      00048520
000057      GOTO 70                             00048530
000058      69 CALL FORCE(N,I,TX,TY,FKW,FKB)    00048540
000059      CALL REACT(N,I,TX,TY,FRW,FRB)    00048550
000060      70 CONTINUE                          00048560
000061      IF(FK+FR.GT.0.DO)                  GOTO 74      00048570
000062      DO 72 J=1,JCP                       00048580
000063      TX(J)=(EFA(J)-FMT(J)+FRA(J))/HA     00048590
000064      72 TY(J)=(EFO(J)+FMT(J)+FRO(J))/HO 00048600
000065      GOTO 78                              00048610
000066      74 CALL TMTRX(A,B,NC,IS,JCP,EFA,EFO,HA,HO) 00048620
000067      IF(NC.LE.1)                         GOTO 84      00048630
000068      CALL SIMEQ(A,B,NC,KS)                00048640
000069      IF(KS.NE.0)                          GOTO 200     00048650
000070      CALL MEMST(O.DO,TX,16)              00048660
000071      DO 76 K=1,NC                       00048670
000072      J=IABS(IS(K))                        00048680
000073      IF(IS(K).GT.0) TX(J)=B(K)          00048690
000074      IF(IS(K).LT.0) TY(J)=B(K)          00048700
000075      76 CONTINUE                        00048710
000076      78 CONTINUE                        00048720
000077      DO 80 J=1,JCP                       00048730
000078      DX(J,I)=DX(J,I)+TX(J)              00048740
000079      80 DY(J,I)=DY(J,I)+TY(J)          00048750
000080      IT=IT+1                             00048760
000081      IF(IT.EQ.IH)                        GOTO 84      00048770
000082      DO 82 J=1,JCP                       00048780
000083      XX(J)=XX(J)+TX(J)                  00048790
000084      82 YY(J)=YY(J)+TY(J)              00048800
000085      GOTO 62                             00048810
000086      84 CONTINUE                        00048820
C
000087      100 CONTINUE                       00048830
CCC      END OF STAGE LOOP                    00048840
C
000088      RETURN                             00048850
CCC
000089      200 WRITE(6,6000) T,MSP,I          00048860
000090      WRITE(6,6010) (IS(J),J=1,NC)       00048870
000091      M=NC=NC                              00048880
000092      WRITE(6,6020) (A(J),J=1,M)        00048890
000093      WRITE(6,6030) (B(J),J=1,NC)       00048900
000094      STOP                               00048910
000095      END                               00048920
00048930
00048940
00048950

```

```

000001      SUBROUTINE KRSTP(IH,HA,HO,XX,YY,EA,EO,FM,FA,FO,T,N,I)      00048960
C                                                    00048970
CCC      KRSTP CHECKS THE TIME STEP SIZE TO PREVENT THE COMPUTATION OF 00048980
C      NEGATIVE CONCENTRATIONS IN EXPLICIT DIFFERENCE EQUATIONS . 00048990
C                                                    00049000
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)      00049010
000003      DIMENSION XX(1),YY(1),EA(1),EO(1),FM(1),FA(1),FO(1)      00049020
000004      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)      ,IFW      ,ITM      00049030
000005      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)      ,CUT(10)      ,CNV(10)      00049040
000006      6000 FORMAT(12H0      *** T =,F7.2,5H N =,I2,5H I =,I3,6H IH =,I3,3X 00049050
1,21H TIME STEP IS REDUCED.)      00049060
000007      6010 FORMAT(12H0      *** T =,F7.2,5H N =,I2,5H I =,I3,3X,38H KRSTP ERRO00049070
1 TIME STEP BECOMES TOO SMALL )      00049080
C      -----00049090
C                                                    00049100
000008      10 DO 20 J=1,JCP      00049110
000009      FX=HA*XX(J)+EA(J)-FM(J)+FA(J)      00049120
000010      FY=HO*YY(J)+EO(J)+FM(J)+FO(J)      00049130
000011      IF(FX.LT.O.DO.OR.FY.LT.O.DO)      GOTO 30      00049140
000012      20 CONTINUE      00049150
000013      GOTO 40      00049160
000014      30 IH=IH*2      00049170
000015      IF(IH.GT.16)      GOTO 50      00049180
000016      HA=HA*2.      00049190
000017      HO=HO*2.      00049200
000018      GOTO 10      00049210
000019      40 IF(IH.GT.1) PRINT 6000,T,N,I,IH      00049220
000020      RETURN      00049230
000021      50 PRINT 6010,T,N,I      00049240
000022      STOP      00049250
CCC                                                    00049260
000023      END      00049270

```

```

000001      SUBROUTINE TMTRX(A,B,NC,IS,JC,EA,EO,HA,HO)                                00049280
C                                                    00049290
CCC      TMTRX SETS THE COEFFICIENT MATRIX OF LINEARIZED TRANSIENT                00049300
C      DIFFERENCE EQUATION .                                                    00049310
C                                                    00049320
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                                           00049330
000003      DIMENSION A(1),B(1),IS(1),EA(1),EO(1),X(1),Y(1)                       00049340
000004      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00049350
1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUO      00049360
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)  00049370
000005      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00049380
1,ISL      ,IEQ      ,ITC      00049390
000006      COMMON/FCEQ/DBC(8)      ,EQX(8)      ,EQY(8)      00049400
000007      COMMON/FCRC/FRA(8)      ,FRO(8)      ,DRA(8,8)      ,DRO(8,8)      00049410
000008      COMMON/TRNS/AKP(8)      ,FMT(8)      ,PMT(8,16)      ,TCK(8,10)      ,ANH(10)  00049420
C      -----                                                                    00049430
C                                                    00049440
000009      N=JC*2                                                                00049450
000010      JJ=JC+1                                                                00049460
000011      DO 10 J=1,JC                                                            00049470
000012      DO 10 M=1,JC                                                            00049480
000013      L=J+(M-1)*N                                                            00049490
000014      A(L)=PMT(J,M)-DRA(J,M)                                                 00049500
000015      IF(J.EQ.M) A(L)=A(L)+HA                                               00049510
000016      10 CONTINUE                                                            00049520
000017      JJ=JC+1                                                                00049530
000018      DO 20 J=1,JC                                                            00049540
000019      DO 20 K=JJ,N                                                            00049550
000020      M=K-JC                                                                00049560
000021      L=J+(K-1)*N                                                            00049570
000022      20 A(L)=PMT(J,K)                                                        00049580
000023      DO 30 I=JJ,N                                                            00049590
000024      DO 30 M=1,JC                                                            00049600
000025      J=I-JC                                                                00049610
000026      L=I+(M-1)*N                                                            00049620
000027      A(L)=-PMT(J,M)                                                         00049630
000028      30 CONTINUE                                                            00049640
000029      DO 40 I=JJ,N                                                            00049650
000030      DO 40 K=JJ,N                                                            00049660
000031      J=I-JC                                                                00049670
000032      M=K-JC                                                                00049680
000033      L=I+(K-1)*N                                                            00049690
000034      A(L)=-PMT(J,K)-DRO(J,M)                                                00049700
000035      IF(J.EQ.M) A(L)=A(L)+HO                                               00049710
000036      40 CONTINUE                                                            00049720
000037      DO 50 J=1,JC                                                            00049730
000038      B(J)=EA(J)-FMT(J)+FRA(J)                                               00049740
000039      I=J+JC                                                                00049750
000040      B(I)=EQ(J)+FMT(J)+FRO(J)                                              00049760
000041      50 CONTINUE                                                            00049770
C                                                    00049780
CCC      COMPRESS TRANSIENT MATRIX                                              00049790
C                                                    00049800
000042      NL=0                                                                    00049810
000043      NC=N                                                                    00049820
000044      DO 160 I=1,NC                                                           00049830
000045      L=I-NL                                                                00049840
000046      J=I                                                                    00049850
000047      IF(J.GT.JC) J=I-JC                                                    00049860
000048      IF(B(L).NE.O.DO) GOTO 150                                             00049870
000049      IF(AKP(J).GT.O.DO) GOTO 150                                           00049880
000050      NN=0                                                                    00049890
000051      II=0                                                                    00049900
000052      DO 140 J=1,N                                                            00049910
000053      IF(J.EQ.L) GOTO 140                                                    00049920
000054      DO 130 M=1,N                                                            00049930
000055      IF(M.EQ.L) GOTO 130                                                    00049940
000056      NN=NN+1                                                                00049950
000057      K=M+(J-1)*N                                                            00049960
000058      A(NN)=A(K)                                                             00049970
000059      130 CONTINUE                                                            00049980
000060      II=II+1                                                                00049990
000061      B(II)=B(J)                                                             00050000
000062      140 CONTINUE                                                            00050010
000063      NL=NL+1                                                                00050020

```

000064	N=N-1	
000065	GOTO 160	00050030
000066	150 IF(I.LE.JC) IS(L)= J	00050040
000067	IF(I.GT.JC) IS(L)--J	00050050
000068	160 CONTINUE	00050060
000069	NC=N	00050070
	CCC	00050080
000070	RETURN	00050090
000071	END	00050100
		00050110

```

000001      SUBROUTINE TMSBL(T,DT)                                00050120
C                                                    00050130
CCC      TMSBL CALCULATES CUMMULATED QUANTITIES FOR MASS BALANCE EDIT 00050140
C      OF TRANSIENT ROUTINE .                                00050150
C                                                    00050160
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                          00050170
000003      COMMON/MSBL/CFI(8) ,CFO(8) ,CIV(8) ,DFI(8) ,DFD(8) 00050180
1, DIV(8)                                00050190
000004      COMMON/CLM1/NSC ,NST ,NDV(10) ,NSI(10)             00050200
000005      COMMON/CLM2/DIA ,AMP ,FRQ ,FSA ,DNL               00050210
1, CSP ,HHT ,AFC ,SPZ                                00050220
000006      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10) ,HLA(10) ,HLO(10) ,CSA(10) 00050230
1, CSO(10) ,HLP(10) ,VLA(10) ,VLO(10)                   00050240
000007      COMMON/CMP1/JCP ,JID ,JSQ(8) ,IFW ,ITM            00050250
000008      COMMON/CMP2/TBP ,CTB ,CNM(10) ,CUT(10) ,CNV(10) 00050260
000009      COMMON/CTR1/TFN ,CPU ,TAU ,FK ,FR                 00050270
1, FW ,FB ,FW1 ,FB1 ,FUA ,FUO                          00050280
2, FKW ,FKB ,FRW ,FRB ,EPS(10)                         00050290
000010      COMMON/CTR2/ICL ,INC ,IFL ,ISF ,IRC              00050300
1, ISL ,IEQ ,ITC                                       00050310
000011      COMMON/CONC/X (8,200) ,Y (8,200) ,XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00050320
1, YP (8,200)                                           00050330
000012      COMMON/FLOW/AFL(10) ,OFL(10) ,AFD(10) ,OFD(10) ,XFD(8,10) 00050340
1, YFD(8,10)                                           00050350
000013      COMMON/SECT/ZXT(10) ,ZYT(10) ,ZXM(10) ,ZYM(10) ,ZXB(10) 00050360
1, ZYB(10)                                              00050370
-----
C                                                    00050380
C                                                    00050390
CCC      FEED-IN, FLOW-OUT                                00050400
C                                                    00050410
000014      10 DO 30 J=1,JCP                                  00050420
000015          TMP=0.00                                     00050430
000016          DO 20 N=1,NSC                               00050440
000017              TMP=TMP+XFD(J,N)*AFD(N)+YFD(J,N)*OFD(N) 00050450
000018          30 DFI(J)=DFI(J)+DT*TMP/CNV(J)             00050460
000019          DO 40 J=1,JCP                                  00050470
000020              TMP=AFL(1)*XN(J,1)+OFL(NSC)*YO(J,NSC+1) 00050480
000021          40 DFO(J)=DFO(J)+TMP*DT/CNV(J)             00050490
000022          GOTO 80                                       00050500
C                                                    00050510
CCC                                                    00050520
C                                                    00050530
000023      ENTRY TINVT                                     00050540
C                                                    00050550
CCC      INVENTORIES                                     00050560
C                                                    00050570
000024      50 CONTINUE                                     00050580
000025          DO 70 J=1,JCP                                  00050590
000026              TMP=0.00                                  00050600
000027              DO 60 N=1,NSC                             00050610
000028                  I1=NSI(N)                            00050620
000029                  I2=I1+NDV(N)-1                       00050630
000030                  DO 60 I=I1,I2                         00050640
000031                      TMP=TMP+X(J,I)*VLA(N)+Y(J,I)*VLO(N) 00050650
000032                      TMP=TMP+VLA(NSC+1)*XN(J,1)+VLO(NSC+1)*YO(J,1)
1                      +VLA(NSC+2)*XN(J,NSC+1)+VLO(NSC+2)*YO(J,NSC+1) 00050660
000033          70 DIV(J)=TMP/CNV(J)                          00050670
C                                                    00050680
CCC                                                    00050690
000034          80 RETURN                                     00050700
000035      END                                             00050700

```

```

000001      SUBROUTINE TRSLT(T,MSP)                                00050710
C                                                    00050720
CCC      TRSLT PRINTS RESULTS OF TRANSIENT CALCULATIONS AT TIME=T . 00050730
C                                                    00050740
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                            00050750
000003      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)      ,NSI(10)      00050760
000004      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00050770
1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ                                00050780
000005      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10)      ,HLA(10)      ,HLO(10)      ,CSA(10) 00050790
1,CSO(10) ,HLP(10)      ,VLA(10)      ,VLQ(10)              00050800
000006      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)      ,IFW      ,ITM      00050810
000007      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)      ,CUT(10)      ,CNV(10) 00050820
000008      COMMON/CTR1/TFN      ,CPU      ,TAU      ,FK      ,FR      00050830
1,FW      ,FB      ,FW1      ,FB1      ,FUA      ,FUO      00050840
2,FKW      ,FKB      ,FRW      ,FRB      ,EPS(10)           00050850
000009      COMMON/CTR2/ICL      ,INC      ,IFL      ,ISF      ,IRC      00050860
1,ISL      ,IEQ      ,ITC                                00050870
000010      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00050880
1,YP (8,200)                                           00050890
000011      COMMON/FLOW/AFL(10) ,OFL(10)      ,AFD(10)      ,OFD(10)      ,XFD(8,10) 00050900
1,YFD(8,10)                                           00050910
000012      COMMON/SECT/ZXT(10) ,ZYT(10)      ,ZXM(10)      ,ZYM(10)      ,ZXB(10) 00050920
1,ZYB(10)                                           00050930
000013      COMMON/MSBL/CFI(8) ,CFO(8)      ,CIV(8)      ,DFI(8)      ,DFO(8) 00050940
1,DIV(8)                                           00050950
C-----
000014      6000 FORMAT(49H0      INITIAL CONDITIONS OF TRANSIENT CALCULATIONS/ 00050960
1,5X,44(1H*))                                           00050970
000015      6010 FORMAT(47H0      RESULTS OF TRANSIENT CALCULATION AT TIME =,F7.1 00050980
1,6H (SEC)/5X,49(1H*))                                   00050990
000016      6020 FORMAT(1H0,9X,6HTIME =,I3,4H HR.,I4,5H MIN.,I4,5H SEC.) 00051000
000017      6030 FORMAT(10X,18HNO. OF TIME STEP =,I5) 00051010
000018      6040 FORMAT(10X,10HCPU TIME =,1PE12.4) 00051020
000019      6050 FORMAT(38H0      TRANSIENT MASS BALANCE EDIT (FROM,I6,3H TO,I6,1H) 00051030
1/5X,27(1H-))                                           00051040
000020      6060 FORMAT(20X,8(A8,4X)) 00051050
000021      6070 FORMAT(7X,7HCHANGES) 00051060
000022      6080 FORMAT(8X,9HFEEED-IN ,1X,1P8E12.4) 00051070
000023      6090 FORMAT(8X,9HFLOW-OUT ,1X,1P8E12.4) 00051080
000024      6100 FORMAT(8X,9HINVENTORY,1X,1P8E12.4) 00051090
000025      6110 FORMAT(7X,10HCUMMULATED) 00051100
C-----
000026      CALL HEADR 00051110
000027      IF(MSP.GT.0) GOTO 10 00051120
C 00051130
CCC      PRINT INITIAL CONDITIONS 00051140
C 00051150
000028      ITP=0 00051160
000029      ITC=0 00051170
000030      MHR=0 00051180
000031      MIN=0 00051190
000032      MSC=0 00051200
000033      CALL MEMST(0.00,CFI,48) 00051210
000034      CALL TINVT 00051220
000035      CPI=0.00 00051230
000036      CPU=0.00 00051240
000037      WRITE(6,6000) 00051250
000038      ISP=0 00051260
000039      ISC=0 00051270
000040      GOTO 20 00051280
C 00051290
CCC      PRINT RESULT AT EVERY PRINT STEP 00051300
C 00051310
000041      10 CONTINUE 00051320
000042      CALL TINVT 00051330
000043      MHR=T/3600. 00051340
000044      MIN=(T-MHR*3600.)/60. 00051350
000045      MSC=T-MHR*3600.-MIN*60. 00051360
000046      ISC=MSP 00051370
000047      WRITE(6,6010) T 00051380
000048      20 WRITE(6,6020) MHR,MIN,MSC 00051390
000049      WRITE(6,6030) MSP 00051400
000050      WRITE(6,6040) CPU 00051410
000051      WRITE(6,6050) ISP,ISC 00051420
00051430
00051440
00051450

```

000052	WRITE(6,6060) (CNM(J),J=1,JCP)	00051460
000053	WRITE(6,6070)	00051470
000054	WRITE(6,6080) (DFI(J),J=1,JCP)	00051480
000055	WRITE(6,6090) (DFO(J),J=1,JCP)	00051490
000056	DO 30 J=1,JCP	00051500
000057	30 DIV(J)=DIV(J)-CIV(J)	00051510
000058	WRITE(6,6100) (DIV(J),J=1,JCP)	00051520
000059	WRITE(6,6110)	00051530
000060	DO 40 J=1,JCP	00051540
000061	CFI(J)=CFI(J)+DFI(J)	00051550
000062	CFO(J)=CFO(J)+DFO(J)	00051560
000063	40 CIV(J)=CIV(J)+DIV(J)	00051570
000064	WRITE(6,6080) (CFI(J),J=1,JCP)	00051580
000065	WRITE(6,6090) (CFO(J),J=1,JCP)	00051590
000066	WRITE(6,6100) (CIV(J),J=1,JCP)	00051600
000067	CALL MEMST(0.DO,DFI,24)	00051610
000068	ISP=ISC	00051620
	C.	00051630
000069	CALL PRCON(1)	00051640
	CCC	00051650
000070	RETURN	00051660
000071	END	00051670

```

000001      SUBROUTINE SPLOT                                00051680
C                                                    00051690
C.....                                                    00051700
C                                                    00051710
C      PLOT MAIN ROUTINE                                00051720
C                                                    00051730
C      X      ... AQUEOUS                                00051740
C      Y      ... ORGANIC                               00051750
C      MPL ... NUMBERS OF GRAPH                         00051760
C      MPN ... NUMBERS OF LINE                         00051770
C      MPC ... LINE NUMBER                             00051780
C.....                                                    00051790
C                                                    00051800
C                                                    00051810
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)                   00051820
000003      REAL*4 XPL(200,6),XNR(200),YNR(200,6),XSZ,YSZ 00051830
000004      COMMON/CONC/X (8,200),Y (8,200),XN (8,10) ,YO (8,10) ,XP (8,200) 00051840
1,YP (8,200)                                           00051850
000005      COMMON/LINE/LIN      ,MPG                    00051860
000006      COMMON/TITL/TITL(10)                          00051870
000007      COMMON/CLM1/NSC      ,NST      ,NDV(10)      ,NSI(10)      00051880
000008      COMMON/CLM2/DIA      ,AMP      ,FRQ      ,FSA      ,DNL      00051890
1,CSP      ,HHT      ,AFC      ,SPZ                    00051900
000009      COMMON/CLM3/HZT(10) ,DZT(10) ,HLA(10) ,HLD(10) ,CSA(10) 00051910
1,CSO(10) ,HLP(10) ,VLA(10) ,VLO(10)                  00051920
000010      COMMON/CMP1/JCP      ,JID      ,JSQ(8)      ,IFW      ,ITM      00051930
000011      COMMON/CMP2/TBP      ,CTB      ,CNM(10)      ,CUT(10)      ,CNV(10) 00051940
000012      COMMON/PLT1/MPL      ,MPN(10) ,MPC(6,10)     00051950
000013      DIMENSION XX(8),FNM(10),FUT(10),MCT(6)       00051960
C-----                                                    00051970
C                                                    00051980
000014      6000 FORMAT(23H0      MEMORANDUM OF PLOT,,SX,23(1H*),/) 00051990
000015      6100 FORMAT(10X,9HMPL      =,I2)              00052000
000016      6200 FORMAT(10X,4HMPN(,I1,4H)      =,I2)      00052010
000017      6300 FORMAT(25X,4HMPC(,I1,1H,,I1,2H)=,I2)    00052020
C-----                                                    00052030
C                                                    00052040
000018      IF(MPL.EQ.0) RETURN                            00052050
000019      CALL HEADR                                     00052060
000020      WRITE(6,6000)                                  00052070
000021      WRITE(6,6100) MPL                              00052080
000022      DO 80 J=1,MPL                                   00052090
000023      WRITE(6,6200) J,MPN(J)                         00052100
000024      MPE=MPN(J)                                     00052110
000025      DO 70 I=1,MPE                                   00052120
000026      WRITE(6,6300) I,J,MPC(I,J)                    00052130
000027      70 CONTINUE                                    00052140
000028      80 CONTINUE                                    00052150
C-----                                                    00052160
000029      CALL PLOTS(DUM,DUM,3)                          00052170
C      CALL MILLI                                         00052180
C      CALL P1036M                                         00052190
000030      CALL PLOT(0.0,50.0,-3)                         00052200
C-----                                                    00052210
000031      XSZ=150.0                                       00052220
000032      YSZ=200.0                                       00052230
C-----                                                    00052240
000033      DO 10 L=1,MPL                                   00052250
000034      MPE=MPN(L)                                       00052260
000035      DO 20 M=1,MPE                                   00052270
000036      N=MPC(M,L)                                       00052280
000037      NN=IABS(N)                                       00052290
000038      IF(N.LT.0)      GO TO 15                        00052300
C-----                                                    00052310
000039      DO 40 I=1,NST                                    00052320
000040      DO 30 J=1,JCP                                    00052330
000041      30 XX(J)=X(J,I)                                    00052340
000042      CALL MOLUT(XX)                                    00052350
000043      XPL(I,M)=XX(NN)                                    00052360
000044      40 CONTINUE                                       00052370
C-----                                                    00052380
000045      GO TO 25                                         00052390
000046      15 DO 60 I=1,NST                                   00052400
000047      DO 50 J=1,JCP                                    00052410
000048      50 XX(J)=Y(J,I)                                   00052420

```


000049	CALL MOLUT(XX)	00052430
000050	XPL(I,M)=XX(NN)	00052440
000051	60 CONTINUE	00052450
000052	25 MCT(M)=1	00052460
000053	IF(N.LT.0) MCT(M)=2	00052470
000054	FNM(M)=CNM(NN)	00052480
000055	FUT(M)=CUT(NN)	00052490
	C	00052500
000056	20 CONTINUE	00052510
	C	00052520
000057	CALL MAMIX(XPL,NST,MPE,MAC,MIC)	00052530
000058	CALL XNORM(XSZ,NST,XNR)	00052540
000059	CALL YNORM(XPL,MAC,MIC,YSZ,NST,MPE,YNR)	00052550
000060	CALL PLOTG(XNR,YNR,XSZ,NST,MPE)	00052560
000061	CALL XAXIS(XSZ,YSZ,NST)	00052570
000062	CALL YAXIS(XSZ,YSZ,MAC,MIC)	00052580
000063	CALL COMET(XSZ,YSZ,MCT,FNM,FUT,MPE)	00052590
000064	CALL PLOT(215.0,0.0,-3)	00052600
	C	00052610
000065	10 CONTINUE	00052620
	C	00052630
000066	CALL PLOT(0.0,0.0,999)	00052640
000067	RETURN	00052650
000068	END	00052660

```

000001      SUBROUTINE MAMIX(XPL,NST,MPE,MAC,MIC)
C
C .....
C
C      FIND MAXIMUM VALUE AND MINIMUM VALUE
C
C      AMA ... MAXIMUM VALUE
C      AMI ... MINIMUM VALUE
C      MAC ... INDEX OF LOGARITHM OF MAXIMUM VALUE
C      MIC ... INDEX OF LOGARITHM OF MINIMUM VALUE
C      NST ... NUMBERS OF DATA
C .....
000002      DIMENSION XPL(200,6)
C
000003      AMA=XPL(1,1)
000004      AMI=XPL(1,1)
C
000005      DO 20  M=1,MPE
000006      DO 10  I=1,NST
000007      IF(XPL(I,M).LE.0.0)      GO TO 10
000008      IF(XPL(I,M).GE.AMA)      AMA=XPL(I,M)
000009      IF(XPL(I,M).LE.AMI)      AMI=XPL(I,M)
000010      10 CONTINUE
000011      20 CONTINUE
C
000012      XMA=ALOG10(AMA)
000013      XMI=ALOG10(AMI)
C
000014      MAC=XMA
000015      MIC=XMI
000016      IF(XMA.GE.0)      MAC=MAC+1
000017      IF(XMI.LT.0)      MIC=MIC-1
C
000018      RETURN
000019      END

```

```

00052670
00052680
00052690
00052700
00052710
00052720
00052730
00052740
00052750
00052760
00052770
00052780
00052790
00052800
00052810
00052820
00052830
00052840
00052850
00052860
00052870
00052880
00052890
00052900
00052910
00052920
00052930
00052940
00052950
00052960
00052970
00052980
00052990
00053000
00053010
00053020
00053030

```

000001		SUBROUTINE XNORM(XSZ,NST,XNR)	00053040
	C		00053050
	C		00053060
	C	00053070
	C		00053080
	C	NORMALIZE ... X	00053090
	C		00053100
	C	XNR ... CO-ORDINATE OF X	00053110
	C	XSZ ... LENGTH OF X-AXIS	00053120
	C		00053130
	C	00053140
	C		00053150
000002		DIMENSION XNR(200)	00053160
	C		00053170
000003		XSL=XSZ-10.0	00053180
000004		XUT=XSL/(NST-1)	00053190
000005		XSP=5.0	00053200
	C		00053210
000006		DO 10 I=1,NST	00053220
000007		XNR(I)=XSP	00053230
000008		XSP=XSP+XUT	00053240
000009		10 CONTINUE	00053250
	C		00053260
000010		RETURN	00053270
000011		END	00053280

```

000001      SUBROUTINE YNORM(XPL,MAC,MIC,YSZ,NST,MPE,YNR)          00053290
C                                                    00053300
C.....                                                    00053310
C                                                    00053320
C      NORMALIZE ... Y                                          00053330
C                                                    00053340
C      XPL ... PLOT DATA                                        00053350
C      YNR ... CO-ORDINATE OF Y                                00053360
C.....                                                    00053370
C                                                    00053380
C                                                    00053390
000002      DIMENSION XPL(200,6),YNR(200,6)                    00053400
C                                                    00053410
000003      YSL=YSZ-10.0                                         00053420
C                                                    00053430
000004      DO 10  M=1,MPE .                                     00053440
000005      MOR=MAC-MIC                                          00053450
000006      YMU=YSL/MOR                                          00053460
C                                                    00053470
000007      DO 20  I=1,NST                                       00053480
000008      YNR(I,M)=(ALOG10(XPL(I,M))-FLOAT(MIC))*YMU+5.0     00053490
000009      20 CONTINUE                                          00053500
C                                                    00053510
000010      10 CONTINUE                                          00053520
C                                                    00053530
000011      RETURN                                              00053540
000012      END                                                  00053550

```

```

000001      SUBROUTINE PLOTG(XNR,YNR,XSZ,NST,MPE)          00053560
C                                                    00053570
C.....                                                    00053580
C                                                    00053590
C      DRAW LINES                                       00053600
C                                                    00053610
C      MPE ... NUMBERS OF LINE                          00053620
C      XNR ... CO-ORDINATE OF X                         00053630
C      YNR ... CO-ORDINATE OF Y                         00053640
C                                                    00053650
C.....                                                    00053660
C                                                    00053670
000002      DIMENSION XNR(200),YNR(200,6)              00053680
C                                                    00053690
000003      DO 10    M=1,MPE                            00053700
000004      XNB=2.0                                       00053710
000005      YNB=YNR(1,M)-1.25                             00053720
000006      CALL NUMBER(XNB,YNB,2.5,FLOAT(M),0.0,-1)     00053730
000007      CALL PLOT(XNR(1),YNR(1,M),3)                 00053740
C                                                    00053750
000008      DO 20    I=2,NST                             00053760
000009      CALL PLOT(XNR(I),YNR(I,M),2)                 00053770
000010      20 CONTINUE                                  00053780
C                                                    00053790
000011      XNB=XSZ-3.4286                               00053800
000012      YNB=YNR(NST,M)-1.25                          00053810
000013      CALL NUMBER(XNB,YNB,2.5,FLOAT(M),0.0,-1)     00053820
C                                                    00053830
000014      10 CONTINUE                                  00053840
C                                                    00053850
000015      RETURN                                       00053860
000016      END                                         00053870

```

```

000001      SUBROUTINE XAXIS(XSZ,YSZ,NST)                                00053880
C                                                    00053890
C .....                                                    00053900
C                                                    00053910
C      DRAW X-AXIS                                                    00053920
C                                                    00053930
C      XSZ ... LENGTH OF X-AXIS                                       00053940
C      YSZ ... LENGTH OF Y-AXIS                                       00053950
C      NST ... NUMBERS OF PLOT DATA                                    00053960
C      XCH ... CHARACTER SIZE                                         00053970
C .....                                                    00053980
C .....                                                    00053990
C .....                                                    00054000
000002      DIMENSION XCU(3)                                           00054010
000003      DATA XCU /0.2857,0.7857,1.3857/                            00054020
C .....                                                    00054030
000004      CALL PLOT(0.0,0.0,3)                                       00054040
000005      CALL PLOT(XSZ,0.0,2)                                       00054050
000006      CALL PLOT(XSZ,YSZ,2)                                       00054060
000007      CALL PLOT(0.0,YSZ,2)                                       00054070
000008      CALL PLOT(0.0,0.0,2)                                       00054080
C .....                                                    00054090
000009      XSL=XSZ-10.0                                               00054100
000010      XST=NST/12.0                                               00054110
000011      XSU=XSL/(NST-1)                                             00054120
000012      XCH=2.5                                                    00054130
C .....                                                    00054140
000013      IF(XST.GE.0.0.AND.XST.LT.1.5)      NS=1                    00054150
000014      IF(XST.GE.1.5.AND.XST.LT.2.5)      NS=2                    00054160
000015      IF(XST.GE.2.5.AND.XST.LT.7.5)      NS=5                    00054170
000016      IF(XST.GE.7.5.AND.XST.LT.15.0)     NS=10                   00054180
000017      IF(XST.GE.15.0.AND.XST.LT.20.0)    NS=20                   00054190
C .....                                                    00054200
000018      XME=5.0                                                    00054210
C .....                                                    00054220
000019      CALL PLOT(XME,0.0,3)                                       00054230
000020      CALL PLOT(XME,-2.0,2)                                       00054240
C .....                                                    00054250
000021      XMC=XME-XCH*XCU(1)                                         00054260
000022      CALL NUMBER(XMC,-6.0,XCH,1.0,0.0,-1)                        00054270
C .....                                                    00054280
000023      XME=XSL+5.0                                                00054290
000024      CALL PLOT(XME,0.0,3)                                       00054300
000025      CALL PLOT(XME,-2.0,2)                                       00054310
000026      SIT=FLOAT(NST)+1.0E-5                                       00054320
000027      LAG=ALOG10(SIT)+1.0                                         00054330
000028      XMC=XME-XCH*XCU(LAG)                                       00054340
000029      XMN=XMC                                                    00054350
000030      CALL NUMBER(XMC,-6.0,XCH,FLOAT(NST),0.0,-1)                00054360
C .....                                                    00054370
000031      II=NS                                                       00054380
000032      XMU=XSU*NS                                                  00054390
000033      IF(NS.EQ.1)          GO TO 45                               00054400
000034      XME=XSU*(NS-1)+5.0                                          00054410
C .....                                                    00054420
000035      15 IF(II.GE.NST)      GO TO 99                               00054430
000036      CALL PLOT(XME,0.0,3)                                       00054440
000037      CALL PLOT(XME,-2.0,2)                                       00054450
000038      SIT=FLOAT(II)+1.0E-5                                       00054460
000039      LAG=ALOG10(SIT)+1.0                                         00054470
000040      XMC=XME-XCH*XCU(LAG)                                       00054480
000041      IF(XMC.LE.5.0)      GO TO 45                               00054490
000042      XNL=XMC+XCH*0.8571*FLOAT(LAG)                                00054500
000043      IF(XNL.GE.XMN)      GO TO 99                               00054510
000044      CALL NUMBER(XMC,-6.0,XCH,FLOAT(II),0.0,-1)                00054520
000045      45 XME=XME+XMU                                               00054530
000046      II=II+NS                                                    00054540
000047      GO TO 15                                                    00054550
C .....                                                    00054560
000048      99 RETURN                                                  00054570
000049      END                                                         00054580

```

```

000001      SUBROUTINE YAXIS(XSZ,YSZ,MAC,MIC)                                00054590
C                                                    00054600
C .....                                                    00054610
C                                                    00054620
C      DRAW Y-AXIS                                                    00054630
C                                                    00054640
C      MAC ... INDEX OF LOGALITHM (MAXIMUM VALUE)                    00054650
C      MIC ... INDEX OF LOGALITHM (MINIMUM VALUE)                    00054660
C      YSC ... CHARACTER SIZE                                         00054670
C      YSZ ... CHARACTER SIZE                                         00054680
C .....                                                    00054690
C .....                                                    00054700
C .....                                                    00054710
000002      YSL=YSZ-10.0                                              00054720
000003      MOR=MAC-MIC                                              00054730
000004      MDR=MOR+1                                                00054740
000005      YMU=YSL/MOR                                              00054750
000006      YSC=2.5                                                  00054760
000007      YS2=YSC/2.0                                              00054770
C .....                                                    00054780
000008      DO 10      JY=1,2                                         00054790
000009      IF(JY.EQ.,2)      GO TO 15                                00054800
000010      XMS=0.0                                                  00054810
000011      XME=-2.0                                                 00054820
000012      XMC=-(YSC*2.7857+3.0)                                    00054830
000013      GO TO 25                                                  00054840
000014 15 XMS=XSZ                                                    00054850
000015      XME=XSZ+2.0                                              00054860
000016      XMC=XSZ+3.0                                              00054870
000017 25 YME=5.0                                                  00054880
000018      MM=MIC                                                  00054890
C .....                                                    00054900
000019      DO 20      JM=1,MDR                                        00054910
000020      CALL PLOT(XMS,YME,3)                                       00054920
000021      CALL PLOT(XME,YME,2)                                       00054930
000022      YMC=YME-YS2                                              00054940
000023      CALL NUMBER(XMC,YMC,YSC,10.0,0.0,-1)                      00054950
000024      YMC=YME+YSC*0.25                                          00054960
000025      CALL NUMBER(999.,YMC,YS2,FLOAT(MM),0.0,-1)              00054970
000026      YME=YME+YMU                                              00054980
000027      MM=MM+1                                                  00054990
000028 20 CONTINUE                                                  00055000
000029 10 CONTINUE                                                  00055010
C .....                                                    00055020
000030      RETURN                                                    00055030
000031      END                                                       00055040

```

```

000001      SUBROUTINE COMET(XSZ,YSZ,MCT,FNM,FUT,MPE)
C
C .....
C      WRITE  TITLE, SUBTITLE, COMMENT
C
C      TIT ... TITLE
C      FNM ... UNIT
C      FUT ... UNIT
C      TCH ... CHARACTER SIZE (TITLE)
C      CCH ... CHARACTER SIZE (COMMENT)
C      DCH ... CHARACTER SIZE (SUBTITLE)
C .....
000002      REAL*8 TIT,FNM(8),FUT(8),BLA
000003      COMMON/LINE/LIN      ,MPG
000004      COMMON/TITL/TIT(10)
000005      COMMON/PLT1/MPL      ,MPN(10)      ,MPC(6,10)
000006      DIMENSION MCT(6),STI(2,2),DTI(8)
000007      DATA STI/4HAQUE,3HOUS, 4HORG,3HNIC/
000008      DATA DTI/4HFIG,,4H      ,4H CO,4HNEN,4HTRAT,4HION ,4HPRF,3HILE/
C .....
000009      XFL=(215.0-XSZ)/2.0
000010      XFS=-XFL-5.0
000011      XFE=XFS+215.0
000012      YFL=(297.0-YSZ)/12.0
000013      YFS=-YFL*5.0
000014      YFE=YFS+297.0
C
000015      CALL PLOT(XFS,YFS,3)
000016      CALL PLOT(XFS,YFE,2)
000017      CALL PLOT(XFE,YFS,3)
000018      CALL PLOT(XFE,YFE,2)
C
000019      YSP=(YFE-YSZ-20.0)/10.0
000020      ICH=0
C
000021      DO 20      I=1,10
000022      IF(TIT(I).EQ.BLA)      GO TO 15
000023      ICH=ICH+1
000024      20 CONTINUE
C
000025      15 ICN=ICH*8
000026      TCH=3.0
000027      CCH=2.5
000028      IF(CCH.GE.YSP)      CCH=YSP-0.2
000029      DCH=2.5
C
000030      XTI=(XSZ-ICN*3.0)/2.0
000031      YTI=YSZ+YSP*9.0
000032      CALL SYMBOL(XTI,YTI,TCH,TIT,0.0,ICN)
C
000033      YCM=YSZ+YSP*MPE
C
000034      DO 10      M=1,MPE
000035      MCI=MCT(M)
000036      XCM=TCH
C
000037      CALL NUMBER(XCM,YCM,CCH,FLOAT(M),0.0,-1)
000038      CALL SYMBOL(999.,999.,CCH,2H= ,0.0,2)
000039      CALL SYMBOL(999.,999.,CCH,STI(1,MCI),0.0,4)
000040      CALL SYMBOL(999.,999.,CCH,STI(2,MCI),0.0,3)
000041      XCM=XCM+CCH*12.0
000042      CALL SYMBOL(XCM,YCM,CCH,FNM(M),0.0,8)
000043      CALL SYMBOL(999.,999.,CCH,FUT(M),0.0,8)
000044      YCM=YCM-YSP
000045      10 CONTINUE
C
000046      XCM=(XSZ-CCH*4.0)/2.0
000047      YCM=-10.0-CCH
000048      CALL SYMBOL(XCM,YCM,CCH,4HSTAG,0.0,4)
000049      CALL SYMBOL(999.,999.,CCH,1HE,0.0,1)
C

```


000050	YTI=YFS+20.0	0005800
000051	XCM=(XSZ-CCH*31.0)/2.0	0005810
000052	CALL SYMBOL(XCM,YTI,DCH,DTI,0.0,31)	0005820
	C	0005830
000053	RETURN	0005840
000054	END	0005850