

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

プルトニウム転換技術開発施設廃棄物処理技術開発

— 凍結真空乾燥装置の開発 — (2)

1989年2月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

関係者だけ
に行わない
はその旨通
て下さい。

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



プルトニウム転換技術開発施設廃棄処理技術開発 凍結真空乾燥装置の開発（２）

丸石 芳宏、近藤 勲、川崎 猛

要 旨

廃液処理装置の開発のため、廃液処理方法の簡略化、装置の性能、除染効率等について、凍結真空乾燥法の有効性を確認するため、凍結真空乾燥試験装置を用いて試験を行う。

硝酸溶液を用いて、冷却温度、硝酸濃度、処理量、熱媒体加温温度等をパラメータとし、物性特性、乾燥速度等について、コールド試験を実施する。

本報告は、転換技術開発施設において、昭和60年8月に製作した凍結真空乾燥装置を用いて、物性特性、乾燥速度等の有効性について、別途報告した「プルトニウム転換技術開発施設、廃液処理技術開発－凍結真空乾燥装置の開発（１）」（PNC SN841086-37）に引き続き、コールド試験を実施した結果、凍結真空乾燥法は、昇華・乾燥法を用いているところから、蒸気分圧に左右される。このことから、運転条件によって物性特性、乾燥速度等への影響が確認できた。

コールド試験結果から、運転条件を確立して行くことによって、凍結真空乾燥法は廃液処理技術として、適用できることが確認できた。今後は、実規模装置に向けて、Hot試験等を実施してデータの蓄積を行っていく予定である。

目 次

1. まえがき	1
2. 凍結真空乾燥法の原理	2
3. 凍結真空乾燥装置の概要	3
4. 原子力施設の廃液処理に対する凍結真空乾燥法の特徴	6
5. コールド試験	7
5.1 硝酸溶液の凍結温度、融解温度の確認試験	7
5.1.1 目 的	7
5.1.2 試験手順	7
5.1.3 測定結果	8
5.2 硝酸の蒸気分圧の確認試験	14
5.2.1 目 的	14
5.2.2 試験手順	14
5.2.3 測定結果	14
5.3 昇華・乾燥時の硝酸濃度の変化の確認試験	21
5.3.1 目 的	21
5.3.2 試験手順	21
5.3.3 測定結果	21
5.4 冷却温度による確認試験	29
5.4.1 目 的	29
5.4.2 試験手順	29
5.4.3 測定結果	29
5.5 初期硝酸濃度に対する確認試験	34
5.5.1 目 的	34
5.5.2 試験手順	34
5.5.3 測定結果	34
5.6 液量に対する確認試験	42
5.6.1 目 的	42

5.6.2	試験手順	42
5.6.3	測定結果	42
5.7	液量及び熱媒体加温に対する確認試験	50
5.7.1	目的	50
5.7.2	試験手順	50
5.7.3	測定結果	50
5.8	熱媒体加温温度に対する確認試験	58
5.8.1	目的	58
5.8.2	試験手順	58
5.8.3	測定結果	58
5.9	減率期における向上化確認試験	70
5.9.1	目的	70
5.9.2	試験手順	70
5.9.3	測定結果	70
6.	問題点	76
6.1	打点記録計の指示値	76
6.2	ピラニー真空計の指示値	78
6.3	ピラニー真空計の腐食	79
6.4	媒体ラインのガス滞留	80
6.5	凝結器の前方閉塞	81
7.	まとめ	82
8.	謝辞	83
9.	参考文献	84

1. まえがき

凍結真空乾燥法（以下FD法）は、廃液処理技術開発として、廃液処理方法として、廃液処理方法の簡略化、除染効率化等の有効性の特徴を持っていることから、試験に着手した。

今回は、コールド試験として硝酸溶液を用いて、装置の性能、物性特性、乾燥速度等について、確認試験を行った。

硝酸溶液は、冷却温度を -63°C 以上に冷却することによって完全な固相状態となり、真空排気することによって、昇華・乾燥が行われる。

本報告では、昇華・乾燥時の物性特性、乾燥速度等に着目し、FD法の運転機構を説明する。

2. 凍結真空乾燥法の原理

凍結真空乾燥法の原理は、PNC SN841086-37「廃液処理技術開発－凍結真空乾燥装置の開発－」に述べているが、再度簡単に記述する。

凍結真空乾燥法とは、被乾燥物を低温にて凍結させ、真空下で、凍結状態を保持したまま、被乾燥物を加熱蒸発させ、固体から気相へ「昇華」して行く乾燥方法である。

凍結真空乾燥法の要点は、

凍結温度は、溶解している物質と溶解している溶媒とが同時に凍結する温度（共晶温度）以下に下げることがある。

コールドトラップ槽の凝結面の温度は、水蒸気の飽和蒸気圧に対する温度より、さらに低い温度であることが必要である。これは、乾燥槽とコールドトラップ槽の温度差によって圧力の差が生じ、発生蒸気を吸収し、乾燥槽より水分を取り去る。

真空排気は、乾燥槽の被乾燥物から発生する水蒸気が飽和水蒸気圧以下になるような条件を作るのが目的で、飽和水蒸気を排除して乾燥を促進させる。

乾燥は、被乾燥物から連続的に蒸発させるためには、被乾燥物の昇華熱に見合った必要な熱量を供給する必要がある。供給熱量は、水分の蒸発潜熱として使われるため、被乾燥物の温度は上昇しない。

3. 凍結真空乾燥試験装置の概要

凍結真空乾燥試験装置は、図-3-1に示すようにグローブボックス内に本装置の主要部である容積66ℓの乾燥槽、容積22ℓのコールドトラップ槽と、乾燥槽及びコールドトラップを真空排気する真空ポンプ（無負荷で0.003Torr）があり、乾燥槽内には、凍結・乾燥棚（300×400×24mm）が2段設置され、冷媒（フロンR502）及び熱媒体（トリクロエチレン）が流れる。

冷媒の流れは、上棚から入り、下棚から出る。また、熱媒体は上下棚に並列で流れる。

この凍結・乾燥棚の上にトレイ（180×280×30mm）を2枚ずつ計4枚（合計2ℓ）設置できる。

その他に、凍結・乾燥棚の温度及び被乾燥物の品温を測定する熱電対（7本）とピラニー真空計がある。

一方、コールドトラップ槽は、乾燥槽から昇華した蒸気を氷結捕集するように凝結器があり、その中を冷媒が流れるようになっている。また、氷結物を融解するデフロスト用ヒータが組込まれ、その他に熱電対、ピラニー真空計がある。

グローブボックス外には、冷凍機2台が設置され、2元冷凍方法を採用し、乾燥槽の凍結・乾燥棚を-65℃、コールドトラップ槽の凝結器を-84℃まで冷却する能力がある。また、熱媒体は、媒体ポンプで凍結・乾燥棚冷却用媒体冷却器、温調用冷却器及び媒体ヒータを経て、凍結・乾燥棚を循環する。（凍結・乾燥棚は三重熱交システム、コールドトラップは冷媒直膨システムとなっている。）

使用機器等の形式・寸法

乾燥槽	内寸	410φ×500 ^L
凍結・乾燥棚		300 ^W ×400 ^L ×24 ^H
トラップ室		200A×650 ^L
高温側冷凍機	半密閉空冷型	2.2KW
低温側冷凍機	半密閉型	1.5KW
媒体ヒータ	投込型	1 KW
温調用媒体冷却器		100A×600 ^L
凍結・乾燥棚媒体冷却器		100A×600 ^L
媒体ポンプ	キャンドポンプ	0.4KW

真空ポンプ	320 ℓ / min	0.75KW
冷媒 (高温側冷凍機用)	R502	
(低温側冷凍機用)	R503	
熱媒体	トリクロルエチレン	

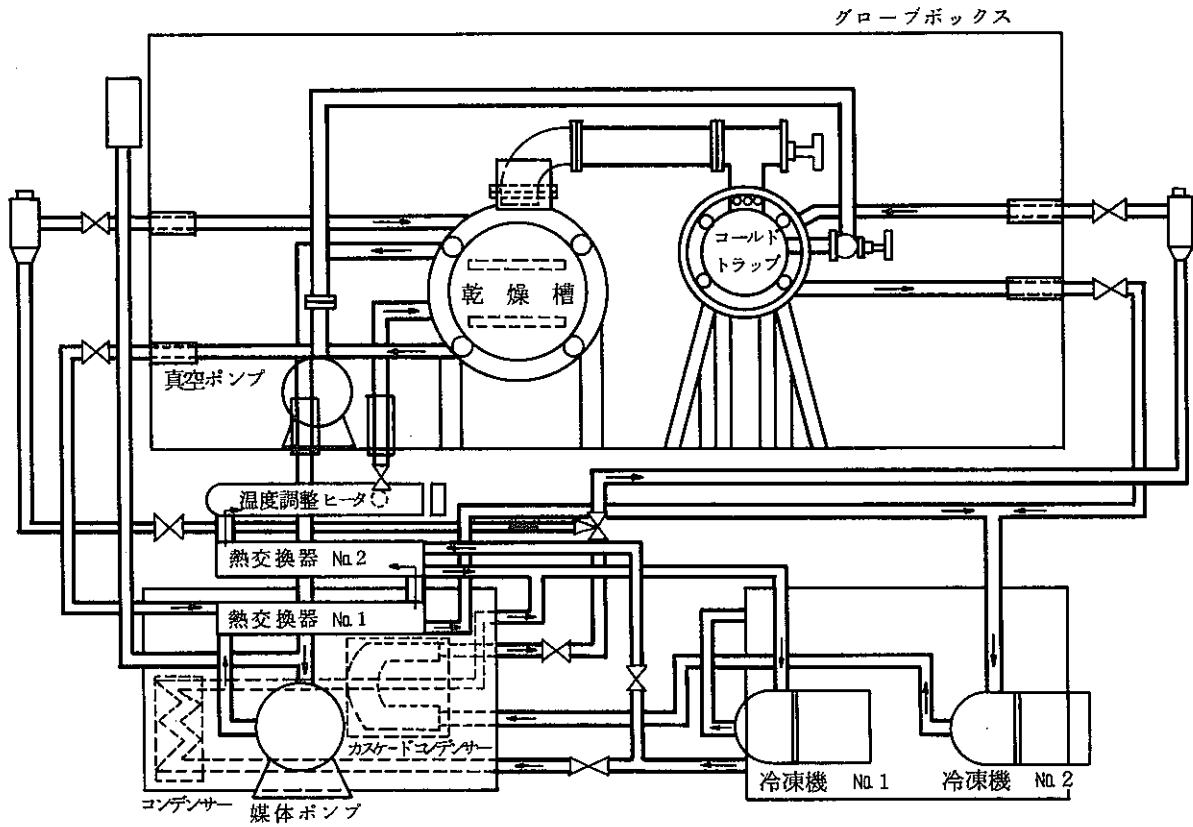


図 3 - 1 凍結真空乾燥試験装置の概要図

4. 原子力施設の廃液処理に対する凍結真空乾燥法の特徴

一般の凍結真空乾燥法の特徴の他に、以下のものがある。

- (1) 凍結真空乾燥法のプロセスが比較的簡単である。
- (2) 廃液から乾燥体まで、一貫した処理のため、工程の簡略化が図られる。
- (3) 中和処理、凝集沈澱処理など化学処理を行わないので、試薬の添加を必要としない。
そのため、澱物量、処理済液量が少ないこと及び化学的変化がない。
- (4) 高温の硝酸雰囲気で行う蒸発缶に比べて、低温・真空状態で行うので、装置の長寿命化が図られる。

5. コールド試験結果

5.1 硝酸溶液の凍結温度、融解温度の確認試験

5.1.1 目的

凍結真空乾燥法の開発を行うにあたり、Rossiniらの文献等によると、硝酸-水系固液平衡状態図には、表5-1、図5-1に示すような硝酸の結晶が $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HNO_3 と複雑な結晶構造を持っていることが報告されている。

そこで、各硝酸濃度における凍結温度、融解温度の確認試験を行う。

5.1.2 試験手順

- ① 所定濃度の硝酸溶液（0～13.3N）をトレイ（ $0.05\text{m}^2/\text{トレイ}$ ）に 100ml 入れる。
（4種類の硝酸濃度を一緒に操作する。）
- ② C・A熱電対をトレイの底に接触するように設置する。（以下の試験では記載を省略する。）
- ③ 乾燥槽及びコールドトラップ槽の扉を閉める。（以下の試験では記載を省略する。）
- ④ 当装置の標準操作による冷却速度で、乾燥槽の凍結・乾燥棚を冷却し、硝酸溶液を凍結する。（以下の試験では記載を省略する。）
- ⑤ 硝酸溶液が凍結したことを確認した後、凍結・乾燥棚の冷却を停止し、自然融解で溶解する。

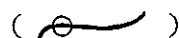
* 運転記録と凍結状態及び融解状態の目視確認によって、凍結温度及び融解温度を求める。

但し、

凍結温度の求め方は、運転記録の冷却曲線の相変位開始直前の温度を求める。

()

融解温度の求め方は、運転記録の融解曲線のプラトー開始の温度を求める。

()

5.1.3 測定結果

凍結温度及び融解温度の測定結果を表5-2、図5-2に示す。また、運転記録を図5-3(1)~(3)に示す。

測定結果から、凍結温度は、硝酸濃度0~6.15NまではRossiniら¹⁾の文献値と比べて比較的浅い過冷却な状態を伴って結晶が現われ、硝酸濃度6.15~13.28Nまではかなり深い過冷却を伴って結晶が現われた。例えば、硝酸濃度3Nでは、-21℃で文献値と比較して7℃も低く、12.1Nでは-50℃で文献値と比較して30℃も低い凍結温度であった。

そして、硝酸濃度2.77N以上では、-60℃においても若干水分を含んだ感じの固相状態であった。(表面が光沢している。)さらに冷却を続けると固相の一部が融解したのち、-63℃付近で完全な固相状態(以下「再凍結」という。)になった。これは、固相に混在する濃縮された硝酸がさらに濃縮され、瞬間的な過冷液体となったのち、再共晶固化したものと考えられる。

また、融解温度は、硝酸濃度0~2.77Nの間では、文献値のカーブ上にはほぼ沿っているが、硝酸濃度2.77N~13.28Nの間では、文献値で言われている硝酸の共晶点の-43℃に近い-44~45℃で融解し始め、カーブ上で溶解していることが確認できた。

以上の測定結果から、硝酸溶液を完全な固相状態を得るには、-63℃以下に冷却(再凍結)する必要があることを確認できた。

試験中に、記録計の温度指示値が、-2℃の誤差があることが分かり、これは後で、チェックした。また、凍結温度の測定では、文献値と比較して低い値を示している。これは、本装置の冷却速度が速いため、(+25℃~-60℃迄1hr以内)硝酸の凍結温度が追従していないなどの懸念がある。

表 5 - 1 文献值

SYSTEM HNO₃-H₂O

Das System HNO₃-H₂O
Gleichgewichtskonzentrationen von wss. HNO₃-Lsgg. bei Temp. unterhalb 0°

The
HNO₃-H₂O
System

Gew. %	Temp.	Bodenkörper Benierkungen	Lite- ratur	Gew. %	Temp.	Bodenkörper Benierkungen	Lite- ratur
2.4	-1.3°	Eis	1)	56.7	-10.0°	HNO ₃ · 3H ₂ O	1)
2.64	-1.7°	Eis	2)	66.63	-21.14°	HNO ₃ · 3H ₂ O	2)
5.34	-3.9°	Eis	2)	64.7	-28.6°	HNO ₃ · 3H ₂ O	1)
11.07	-7.55°	Eis	2)	60.16	-39.9°	HNO ₃ · 3H ₂ O	2)
14.0	-10.3°	Eis	1)	70.0	-40.5°	HNO ₃ · 3H ₂ O	1)
19.6	-15.7°	Eis	1)	70.5	-42.0°	HNO ₃ · 3H ₂ O + HNO ₃ · H ₂ O	(1)
20.08	-19.4°	Eis	2)		-43°	Eutektikum	(4)
25.09	-26.5°	Eis	2)	74.66	-38.6°	HNO ₃ · H ₂ O	1)
30.29	-53.9°	Eis	2)	75.5	-38.2°	HNO ₃ · H ₂ O	1)
30.7	-37.7°	Eis	1)	80.05	-37.85°	HNO ₃ · H ₂ O Schmp	2)4)
32.8	-43.0°	Eis + HNO ₃ · 3H ₂ O	(1)	81.4	-39.1°	HNO ₃ · H ₂ O	1)
	-44.5°	Eutektikum	(4)	83.86	-42.95°	HNO ₃ · H ₂ O	2)
34.77	-35.5°	HNO ₃ · 3H ₂ O	2)	84.7	-44.4°	HNO ₃ · H ₂ O	1)
20.64	-27.35°	HNO ₃ · 3H ₂ O	2)	89.5	-64.1°	HNO ₃ · H ₂ O	1)
46.0	-22.6°	HNO ₃ · 3H ₂ O	1)	89.9	-66°	HNO ₃ · H ₂ O + HNO ₃	(3)
49.93	-18.95°	HNO ₃ · 3H ₂ O	2)		-68.5°	Eutektikum	(4)
50.7	-19.0°	HNO ₃ · 3H ₂ O	1)	90.5	-64.5°	HNO ₃	1)
54.0	-18.5°	HNO ₃ · 3H ₂ O Schmp	1)4)	94.9	-49.7°	HNO ₃	1)
56.51	-18.5°	HNO ₃ · 3H ₂ O	2)	98.8	-42.3°	HNO ₃	1)

Literatur:1)F. W. KÜSTER, R. KREMANN (Z. anorg. Ch. 41 [1904] 21). -2)S. U. PICKERING U. chem. Soc. 63 [1893] 440.) -3)Extrapoliert aus den Kurven von F. W. Küster, R. KREMANN (I. c. S. 22). -4)W. BILTZ, O. IJULSMANN, W. EISSKHOLZ (Nachr. Götting. Gas [2] 1 [1935] 99).

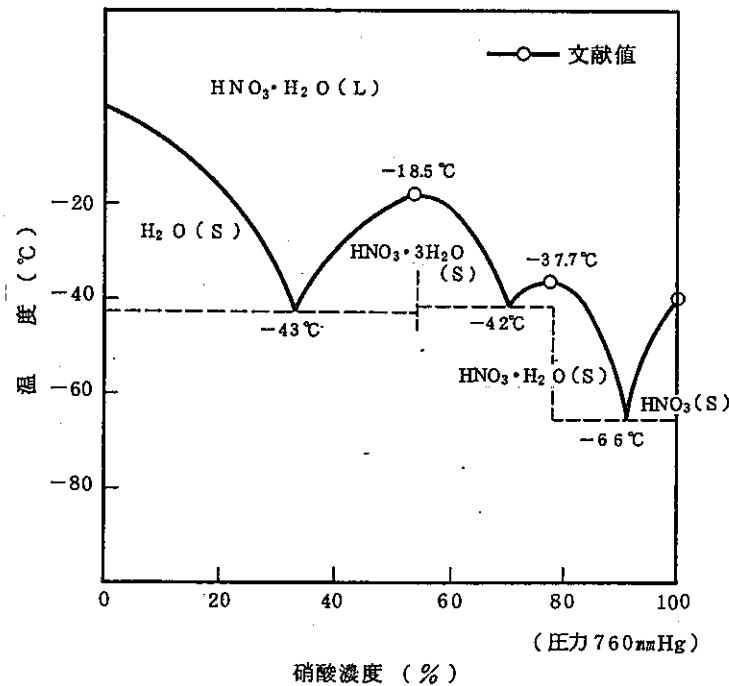


图5-1 硝酸 - 水系固液平衡状态图

表5-2 凍結温度及び融解温度測定結果

硝酸濃度 (N)	凍結温度 (°C)		融解温度 (°C)		硝酸濃度 (N)	凍結温度 (°C)		融解温度 (°C)	
	1 段目	2 段目 (再凍結)	融解開始	融解終了		1 段目	2 段目 (再凍結)	融解開始	融解終了
0	-6	—	—	-2	5.47	-40	—	-44	—
0.81	-13	—	—	-6.5	5.84	-44	—	—	—
1.65	-15	—	—	—	6.15	—	—	-44	—
2.03	-18	—	—	-8	6.69	-58	—	—	—
2.64	-16	—	—	—	6.74	-60.5	-63	-44.5	—
2.77	-19.5	-62.5	-45	—	7.84	-53	—	-44	—
2.96	-21	—	—	—	9.63	-48	—	-44	-24
3.94	-27.5	—	—	—	11.40	-47.5	—	—	-20
4.08	-28	—	—	—	12.09	-50	—	—	-20
4.97	-35.5	-62.5	-44.5	—	13.28	-52	—	-44	-24

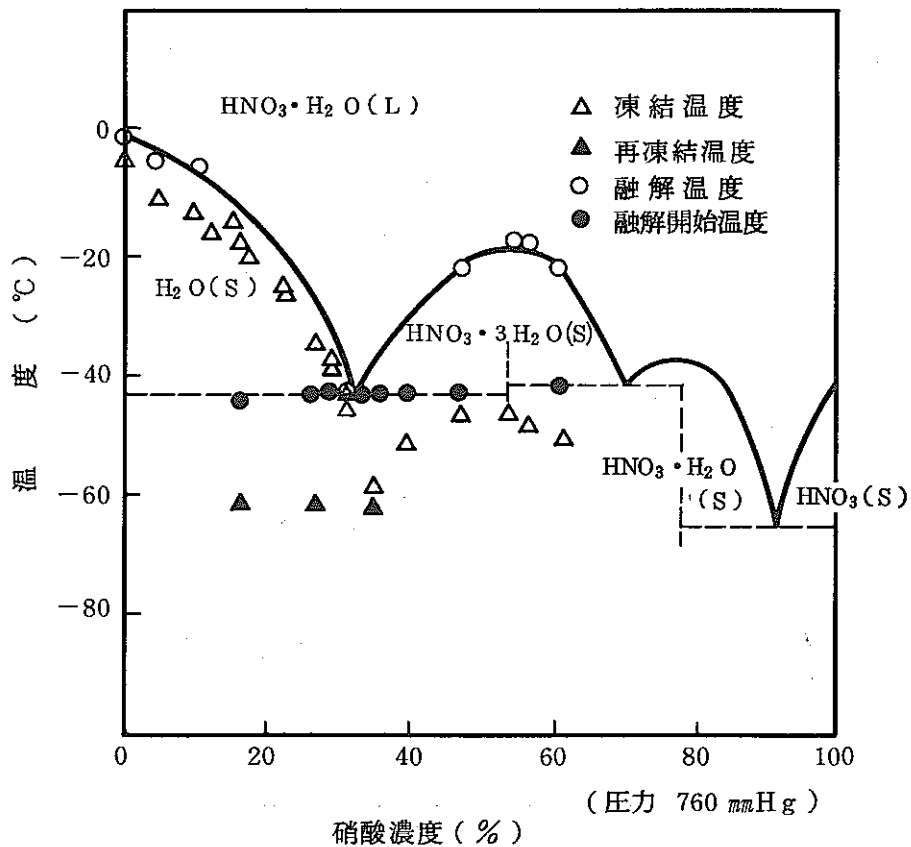


図5-2 硝酸-水系固液平衡状態図

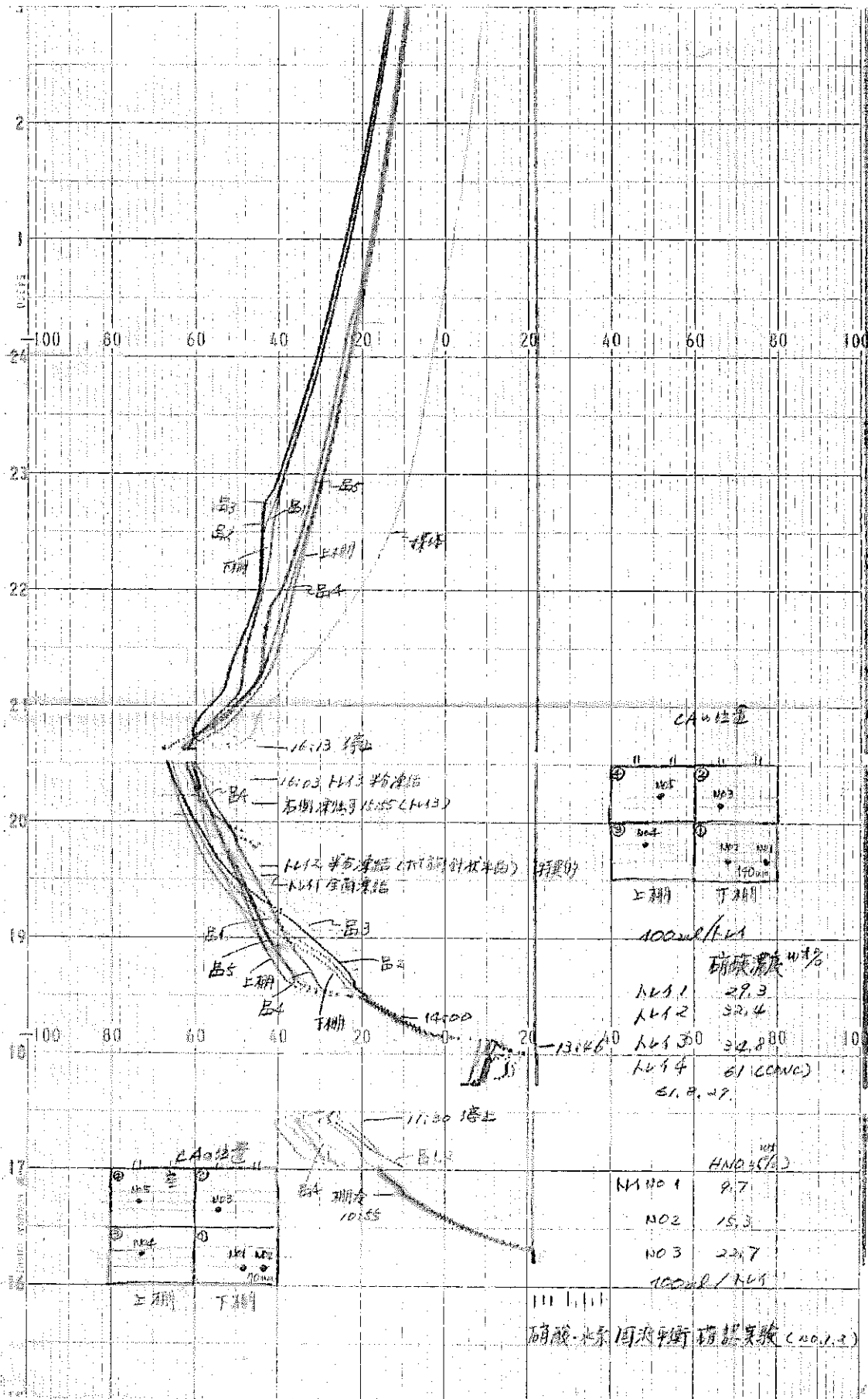


図5-3 運転記録 (1)

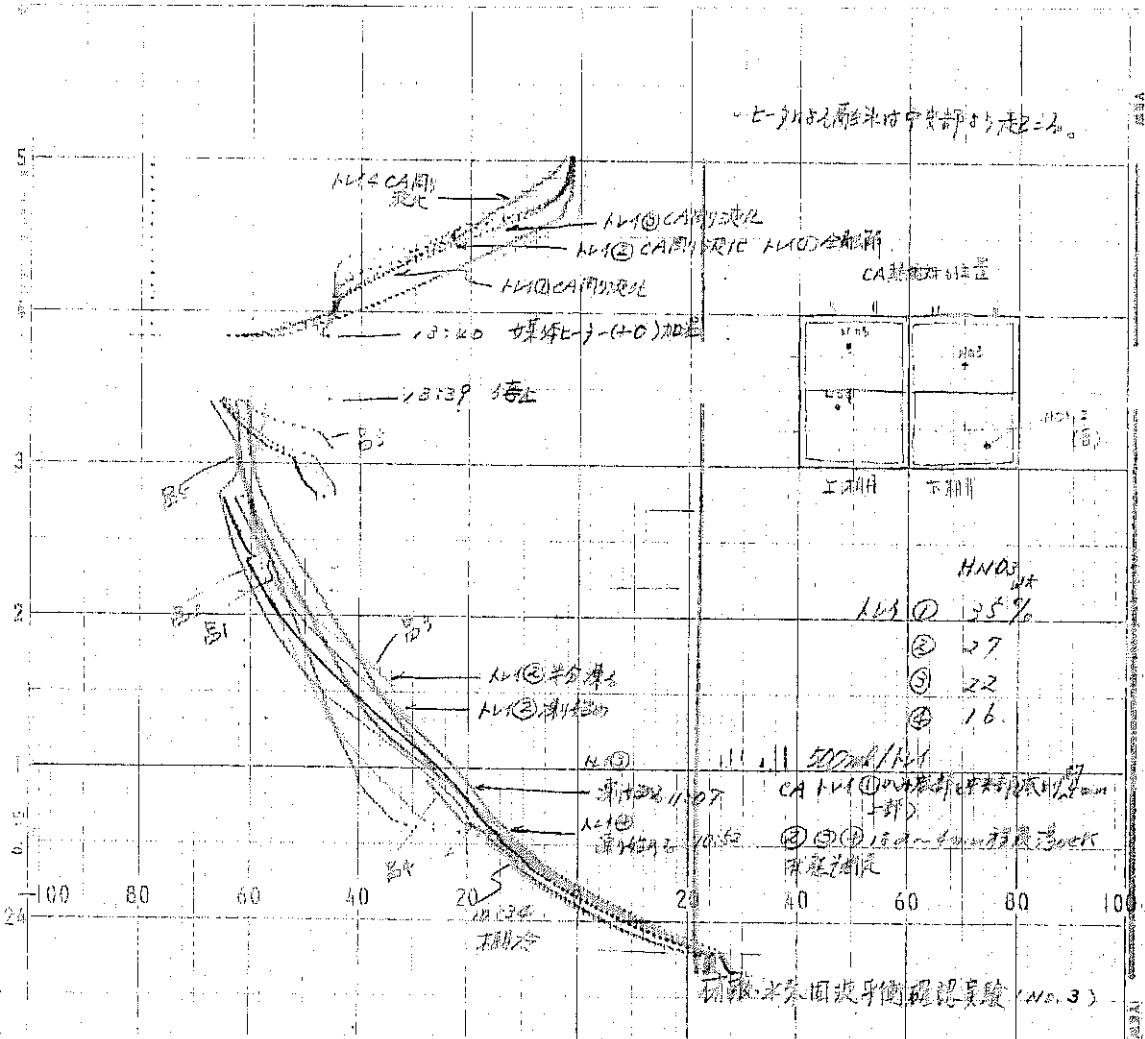
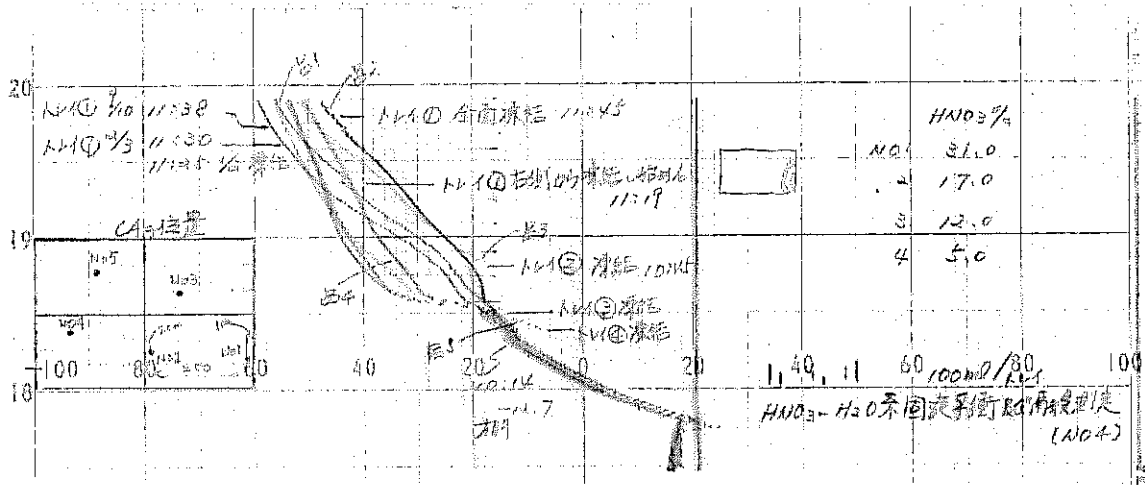


図5-3 運転記録 (2)

5.2 硝酸の蒸気分圧の確認試験

5.2.1 目的

硝酸の蒸気分圧は0℃以下の文献値が見つからないため、凍結真空乾燥試験装置を用いて、硝酸の蒸気分圧についての確認試験を行う。

5.2.2 試験方法

- ① 3 N硝酸を300mℓ（水を200mℓ）をトレイに入れる。
- ② 凍結・乾燥棚を-60℃まで冷却する。
- ③ コールドトラップ槽の凝結器を-60℃以下まで冷却する。
- ④ 真空ポンプを稼働させ、主弁、排気弁を開き、乾燥槽及びコールドトラップ槽を真空排気する。
- ⑤ 乾燥槽の真空度が0.003Torr以下になった時、主弁を閉にし、乾燥槽を密閉状態にする。
- ⑥ 真空ポンプ、冷却を停止し、硝酸及び水を自然融解させ、温度と真空度から蒸気分圧を確認する。

5.2.3 測定結果

3 N硝酸と水の蒸気分圧の測定結果を表5-3、文献値を表5-4に、実測値及び文献値を図5-4に示す。また、運転記録を図5-4(1)~(2)に示す。

測定結果から、3 N硝酸と水の蒸気分圧に大きな差が見られなかった。しかし、文献値の水の蒸気圧と比較して、高い蒸気圧を示している。この原因として、

- (1) 装置の洩れによる影響
- (2) ピラニー真空計の特性誤差

などが挙げられるが、はっきりした原因はつかむことができなかった。(2)についての文献を6.問題点で示す。

表5-3 蒸気圧測定結果

温度 (°C)	ピラニ真空計指示値 (Torr)		温度 (°C)	ピラニ真空計指示値 (Torr)	
	H ₂ O	3N HNO ₃		H ₂ O	3N HNO ₃
0	—	6.8	-44	—	0.15
-2	6.8	6.2	-45	0.13	0.13
-5	5.6	5.2	-50	0.073	—
-10	3.7	3.6	-53	0.040	—
-15	2.4	2.4	-56	0.040	—
-20	1.6	—	-57	—	0.013
-25	1.0	—	-58	0.015	—
-30	0.62	0.69			
-35	0.38	0.45			
-40	0.22	0.25			

文献値

表5-4 硝酸水溶液の蒸気分圧(1) 単位:mmHg=Torr

% : 溶液中の硝酸のWt%

°C	0%		20%		25%		30%		35%	
	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	
0	4.6		4.1		3.8		3.6		3.3	
5	6.5		5.7		5.4		5.0		4.6	
10	9.2		8.0		7.6		7.1		6.5	
15	12.8		10.9		10.3		9.7		8.9	
20	17.5		15.2		14.2		13.2		12.0	
25	23.8		20.6		19.2		17.8		16.2	
30	31.8		27.6		25.7		23.8	0.09	21.7	
35	42.2		36.5		33.8		31.1	0.13	28.3	
40	55.3		47.5		44	0.11	41	0.20	37.7	
45	71.9		62	0.09	57.5	0.17	53	0.28	48	
50	92.6		80	0.13	75	0.25	69	0.42	63	
55	118	0.09	100	0.18	94	0.35	87	0.59	79	
60	149	0.13	128	0.28	121	0.51	113	0.85	102	
65	188	0.19	162	0.40	151	0.71	140	1.18	127	
70	234	0.27	200	0.54	187	1.00	174	1.63	159	
75	289	0.38	250	0.77	234	1.38	217	2.26	198	
80	355	0.53	307	1.05	287	1.87	264	3.07	243	
85	434	0.74	378	1.44	352	2.53	325	4.15	297	
90	526	1.01	458	1.95	426	3.38	393	5.50	359	
95	634	1.37	555	2.62	517	4.53	478	7.32	436	
100	760	1.87	675	3.50	628	6.05	580	9.7	530	
105		2.50	800	4.65	745	7.90	690	12.7	631	
110								16.5	755	
115										
120										
125										

表5-4 硝酸水溶液の蒸気分圧(2) 単位: mmHg = Torr

%: 溶液中の硝酸のwt%

°C	40%		45%		50%		55%		60%	
	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O
0		3.0		2.6		2.1		1.8	0.19	1.5
5		4.2		3.6		3.0	0.14	2.5	0.28	2.1
10		5.8		5.0	0.12	4.2	0.21	3.5	0.41	3.0
15		8.0	0.10	6.9	0.18	5.8	0.31	4.9	0.59	4.1
20		10.8	0.15	9.4	0.27	7.9	0.45	6.7	0.84	5.6
25	0.12	14.6	0.23	12.7	0.39	10.7	0.66	9.1	1.21	7.7
30	0.17	19.5	0.33	16.9	0.56	14.4	0.93	12.2	1.66	10.3
35	0.25	25.5	0.48	22.3	0.80	19.0	1.30	16.1	2.28	13.6
40	0.36	33.5	0.68	29.3	1.13	25.0	1.82	21.3	3.10	18.1
45	0.52	43	0.96	38.0	1.57	32.5	2.50	28	4.20	23.7
50	0.75	56	1.35	49.5	2.18	42.5	3.41	36.3	5.68	31.0
55	1.04	71	1.83	62.5	2.95	54	4.54	46.0	7.45	39
60	1.48	90	2.54	80	4.05	70	6.15	60	9.9	51
65	2.05	114	3.47	100	5.46	88	8.18	76	13.0	64
70	2.80	143	4.65	126	7.25	110	10.7	95	16.8	81
75	3.80	178	6.20	158	9.6	138	13.9	120	21.8	102
80	5.10	218	8.15	195	12.5	170	18.0	148	27.5	126
85	6.83	268	10.7	240	16.3	211	23.0	182	34.8	156
90	9.0	325	13.7	292	20.9	258	29.4	223	43.7	192
95	11.7	394	17.8	355	26.8	315	37.3	272	55.0	233
100	15.5	480	23.0	430	34.2	383	47	331	69.5	285
105	20.0	573	29.2	520	43.0	463	58.5	400	84.5	345
110	25.7	688	37.0	625	54.5	560	73	485	103	417
115	32.5	810	46	740	67	665	90	575	126	495
120					84	785	110	685	156	590
125									187	700

°C	65%		70%		80%		90%		100%
	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃
0	0.41	1.3	0.79	1.1	2		5.5		11
5	0.60	1.8	1.12	1.6	3		8		15
10	0.86	2.6	1.58	2.2	4	1.2	11		22
15	1.12	3.5	2.18	3.0	6	1.7	15		30
20	1.68	4.9	3.00	4.1	8	2.4	20		42
25	2.32	6.6	4.10	5.5	10.5	3.2	27	1	57
30	3.17	8.8	5.50	7.4	14	4	36	1.3	77
35	4.26	11.6	7.30	9.8	18.5	5.5	47	1.8	102
40	5.70	15.5	9.65	12.8	24.5	7	62	2.4	133
45	7.55	20.0	12.6	16.7	32	9.5	80	3	170
50	10.0	26.0	16.5	21.8	41	12	103	4	215
55	12.8	33.0	21.0	27.3	52	15	127	5	262
60	16.8	43.0	27.1	35.3	67	20	157	6.5	320
65	21.7	54.5	34.5	44.5	85	25	192	8	385
70	27.5	68	43.3	56	106	31	232	10	460
75	35.0	86	54.5	70	130	38	282	13	540
80	43.5	106	67.5	86	158	48	338	16	625
85	54.5	131	83	107	192	60	405	20	720
90	67.5	160	103	130	230	73	480	24	820
95	83.5	195	125	158	278	89	570	29	
100	103	238	152	192	330	108	675	35	
105	124	288	183	231	392	129	790	42	
110	152	345	221	270	465	155			
115	181	410	262	330	545	185			
120	218	490	312	393	640	219			
125	260	580	372	469					

表 5 - 4 水 の 蒸 気 圧 < 0 °C 以下 > (3)

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-90	0.07 ₀	0.05 ₈	0.04 ₈	0.04 ₀	0.03 ₃	0.02 ₇	0.02 ₂	0.01 ₈	0.01 ₅	0.01 ₂
-80	0.40	0.34	0.29	0.24	0.20	0.17	0.14	0.12	0.10	0.08 ₁
-70	1.94	1.67	1.43	1.23	1.05	0.90	0.77	0.66	0.56	0.47
-60	8.0 ₈	7.0 ₃	6.1 ₁	5.34	4.6 ₁	4.0 ₃	3.4 ₉	3.0 ₂	2.6 ₁	2.2 ₅
-50	29.5 ₅	26.1	23.0	20.3	17.8	15.7	13.8	12.1	10.6	9.2 ₅
-40	96.6	86.2	76.8	68.4	60.9	54.1	48.1	42.6	37.8	33.4
-30	285.9	257.5	231.8	208.4	187.3	168.1	150.7	135.1	120.9	108.1
-20	0.776	0.705	0.640	0.526	0.526	0.476	0.430	0.398	0.351	0.317
-10	1.950	1.785	1.632	1.490	1.361	1.241	1.132	1.031	0.939	0.854
-0	4.579	4.217	3.880	3.568	3.280	3.013	2.765	2.537	2.326	2.131

単 位 : 10^{-3} mmHg
(10^{-3} Torr)

↓
単 位 : mmHg
(Torr)

表 5 - 4 水 の 蒸 気 圧 < 0 °C 以下 > (4)

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-10	2.149	1.987	1.834	1.691	1.560	1.436				
-0	4.579	4.258	3.956	3.673	3.410	3.163	2.931	2.715	2.514	2.326

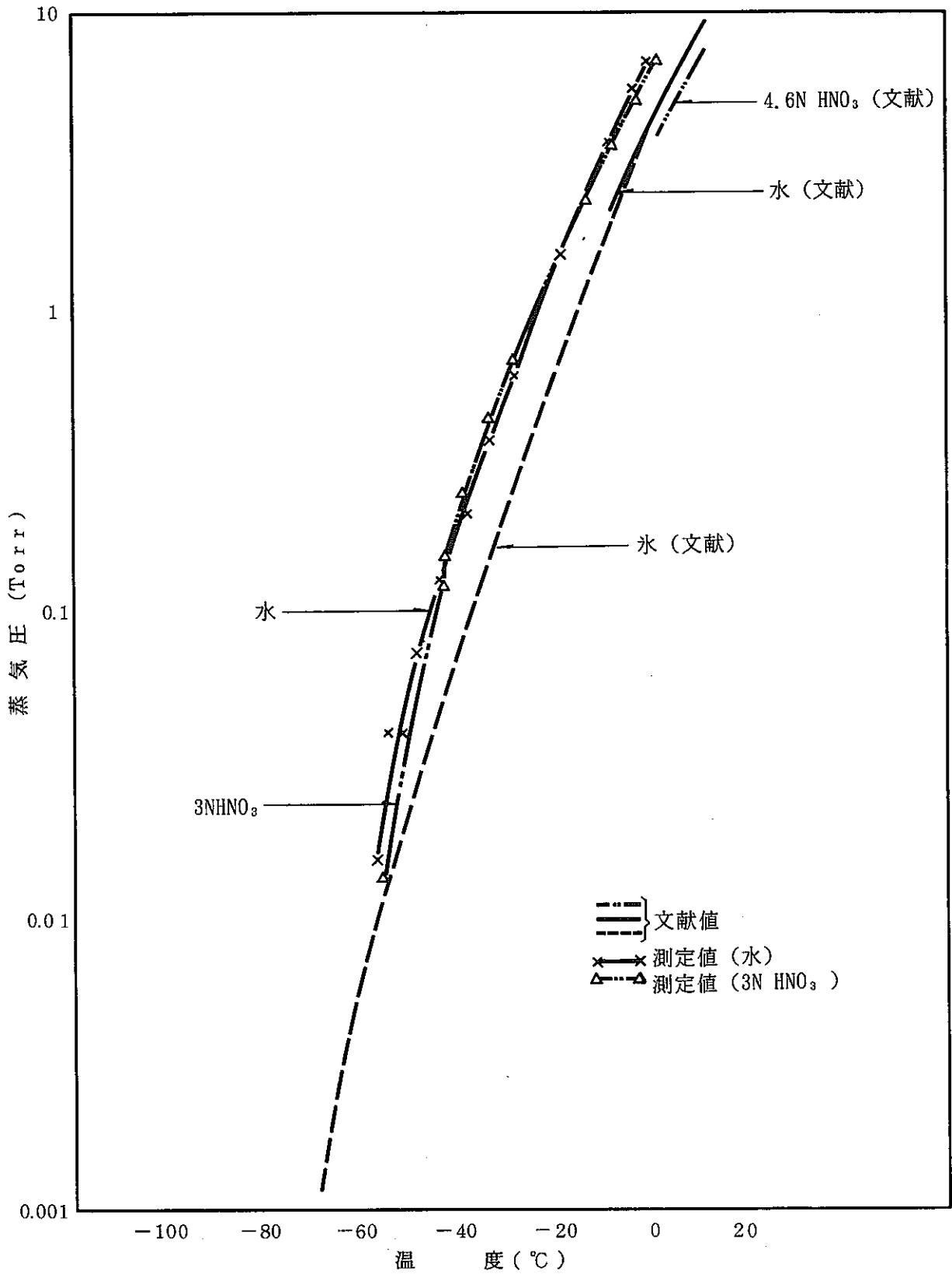


图 5-4 蒸 气 压

5.3 昇華・乾燥時の硝酸濃度の変化の確認試験

5.3.1 目的

昇華・乾燥時のトレイ及びコールドトラップの硝酸濃度の変化及び固相状態の確認試験を行う。

5.3.2 試験方法

- ① 3 N硝酸溶液をトレイに1200mℓ (300mℓ /トレイ×4)を入れる。
- ② 凍結・乾燥棚を-60℃まで冷却する。
- ③ 熱媒体を無加温で設定し、循環する。(-29℃)
- ④ 各所定時間(5、16、21、29時間)の昇華・乾燥を行い、主弁、排気弁を閉にする。
- ⑤ 乾燥槽及びコールドトラップ槽の真空を解除する。
- ⑥ トレイ内の固相体及びコールドトラップの凝結体を融解する。
- ⑦ トレイ内の残液量及び凝結体の液量の確認を行う。
- ⑧ 硝酸濃度を求める。

5.3.3 測定結果

昇華・乾燥時の各所定時間における硝酸濃度の測定結果を表5-5、図5-6に示す。また、運転記録を図5-6(1)~(4)に示す。

測定結果から、昇華・乾燥時に半融-固化現象の繰返しが現れた。運転開始から5時間経過時のトレイ側の硝酸濃度は3.4N、コールドトラップ側の硝酸濃度は0.95Nで、この時の昇華・乾燥率は16.5%であった。21時間経過時では、トレイ側の硝酸濃度は、6.9N、コールドトラップ側の硝酸濃度は、1.41Nで、この時の昇華・乾燥率は76.9%であった。そして、29時間経過時では、トレイ側の硝酸濃度は、10.83N、コールドトラップ側の硝酸濃度は、2.83Nで、この時の昇華・乾燥率は98%であった。

以上の測定結果から、単位時間毎のコールドトラップ側の硝酸濃度は徐々に濃くなっていることが分かる。これは、一定の硝酸濃度で昇華・乾燥するのではなく、水の蒸気圧が高いため、水の昇華・乾燥量が大きいため、トレイ側の硝酸濃度が徐々に濃縮されて、昇華・乾燥していくのが確認できた。

また、昇華・乾燥率98%でのトレイ側の硝酸濃度は、10.83Nであることから、ここまでは、Rossiniらの文献値で言われている。 $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造で昇華・乾燥していると考えられる。

また、昇華・乾燥率の約95%までは、硝酸濃度に関係なく、ほぼ一定の乾燥速度で昇華・乾燥していることが分かった。

更に、29時間での乾燥残り分の2%を昇華・乾燥終了まで（減率期）行くと、13.5時間要した。この減率期の時間は、総運転時間の約30%を占めている。これは、減率期の乾燥速度の向上を図る課題となった。

表 5 - 5 昇華・乾燥時の硝酸濃度の変化の測定結果

乾燥時間 (hr)	トレイ番号	トレイ供給量	トレイ残液量	トレイ残液硝酸濃度	液 量	液 硝 酸 濃 度	乾燥率	乾 燥 速 度		備 考
		(mℓ)	(mℓ)	(% (N))	mℓ	(% (N))	(%)	(mℓ/nr)	(/m ² ・hr)	
5	1	296.9	257.4	18.20 (3.18)	193.4	5.79 (0.95) { 0~5hr } 5.79%	13.3	7.91	157	供給液硝酸濃度=16.88(%) (2.93N) 運転条件 ・冷却温度：-60℃ ・熱媒体：無加温 (-29℃) 注) トレイ供給及びトレイ残 液量は重量より算出した。
	2	297.6	264.3	18.14 (3.17)			11.2	6.68	133	
	3	297.4	230.1	20.64 (3.66)			22.6	13.48	267	
	4	298.5	242.1	20.20 (3.57)			18.9	11.01	218	
	平均	297.6	248.5	19.30 (3.40)			16.5	9.67	194	
16	1	299.0	126.4	27.17 (5.42)	674.6	7.52 (1.24) { 5~16hr } 8.20%	57.7	10.86	216	
	2	298.8	142.6	29.26 (5.44)			52.3	9.80	194	
	3	299.1	99.7	32.08 (6.06)			66.7	12.50	249	
	4	298.5	149.8	24.67 (4.47)			49.8	9.27	184	
	平均	298.9	129.6	28.80 (5.35)			56.6	10.61	211	
21	1	300.6	59.5	46.84 (9.55)	926.3	8.51 (1.41) { 16~21hr } 11.13%	80.2	11.54	229	
	2	300.2	96.7	39.27 (7.01)			67.8	9.75	193	
	3	300.4	27.6	52.16 (10.9)			90.8	13.04	257	
	4	300.3	94.1	35.66 (6.87)			68.7	12.11	241	
	平均	300.4	69.5	43.48 (8.58)			76.9	11.61	230	
29	1	299.3	3.3	51.38 (10.7)	1176.9	16.33 (2.85) { 21~29hr } 40.39%	98.9	10.21	203	
	2	298.5	6.2	51.78 (10.8)			97.8	10.09	200	
	3	298.8	0.0	()			100.0	10.30	204	
	4	298.2	9.3	51.78 (10.8)			96.9	9.97	198	
	平均	298.7	4.7	51.65 (10.8)			98.4	10.14	201	

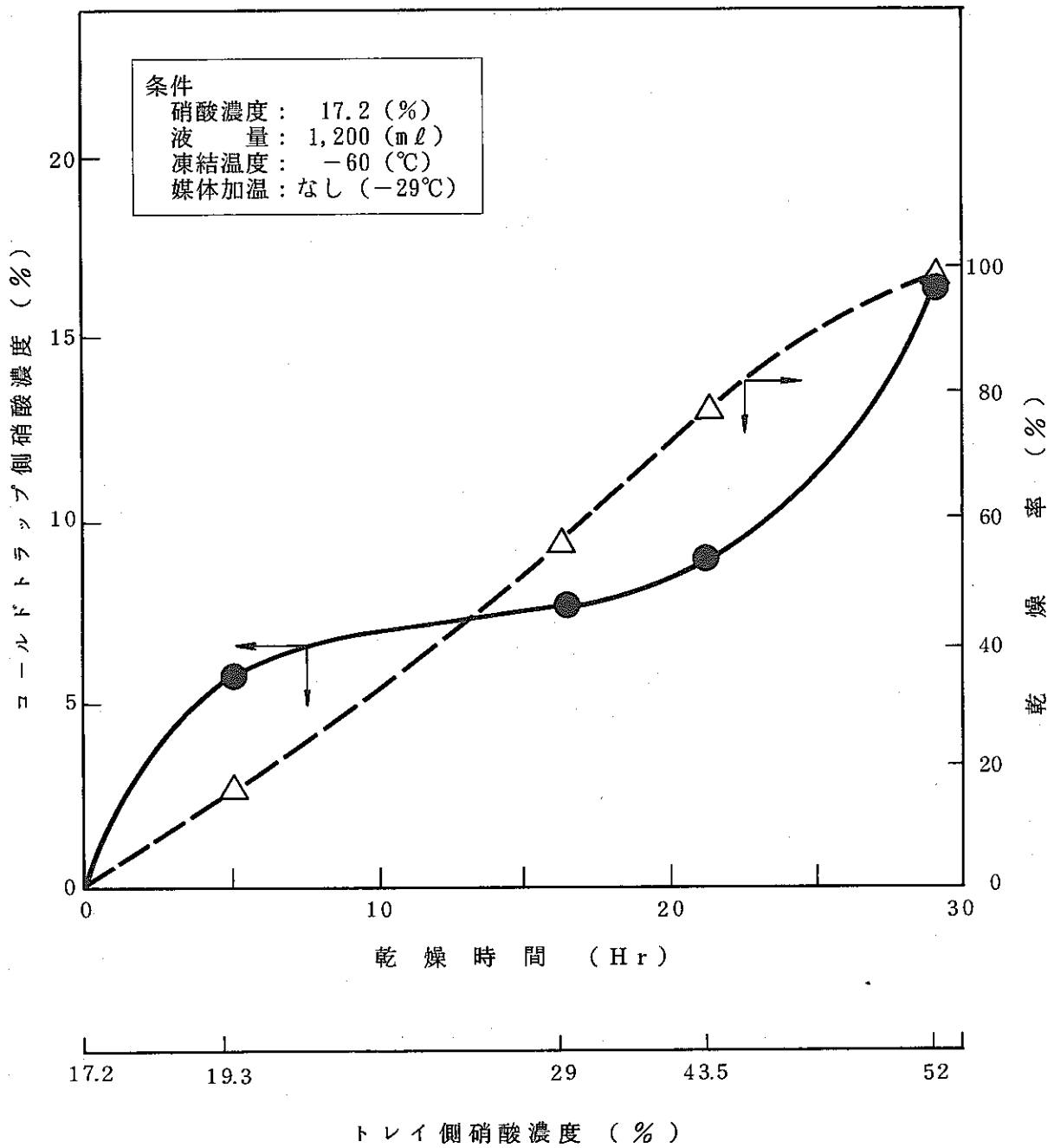


図5-6 昇華・乾燥時の硝酸濃度の変化

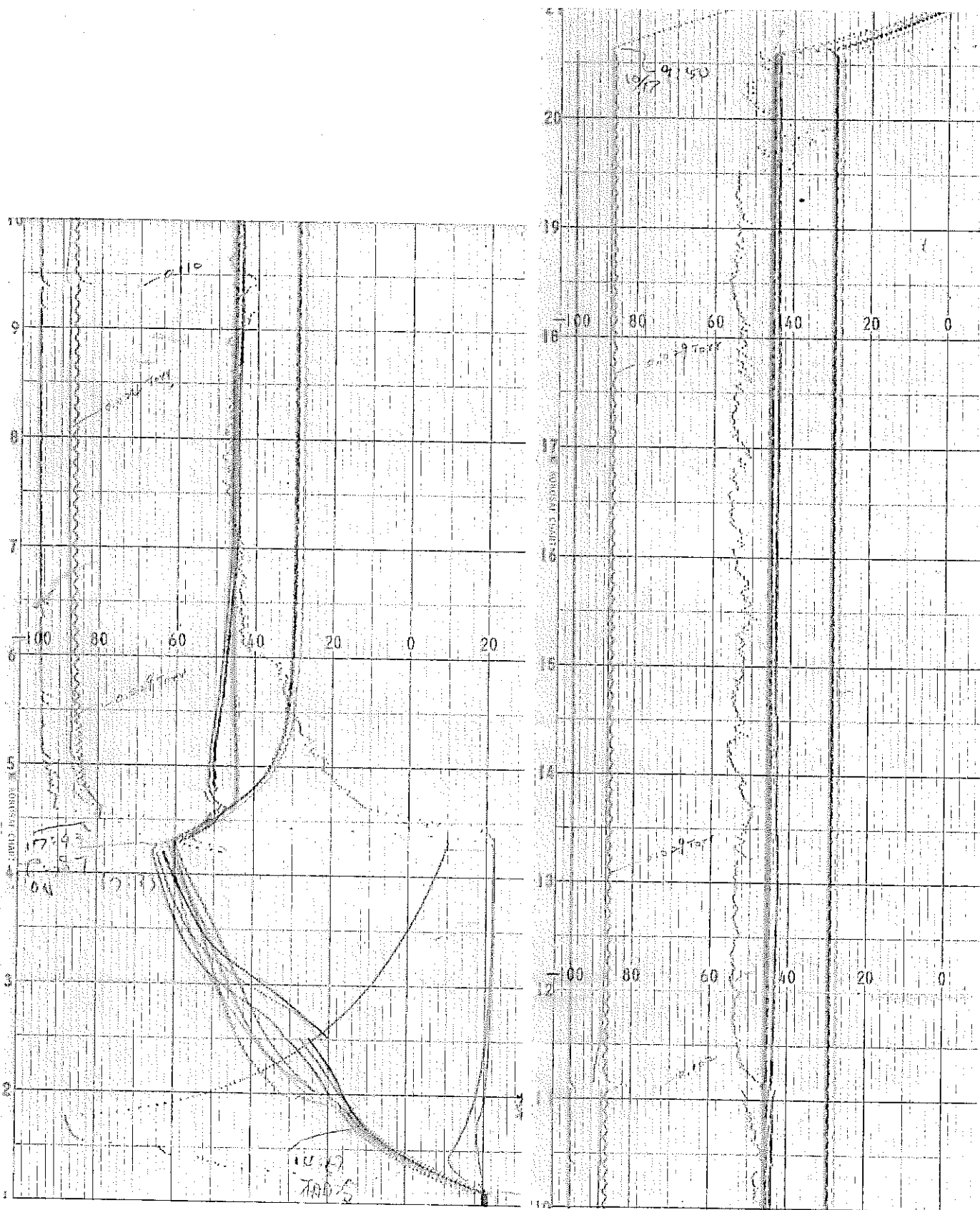


図5-7 運転記録(2)

(昇華・乾燥時間(16hr))

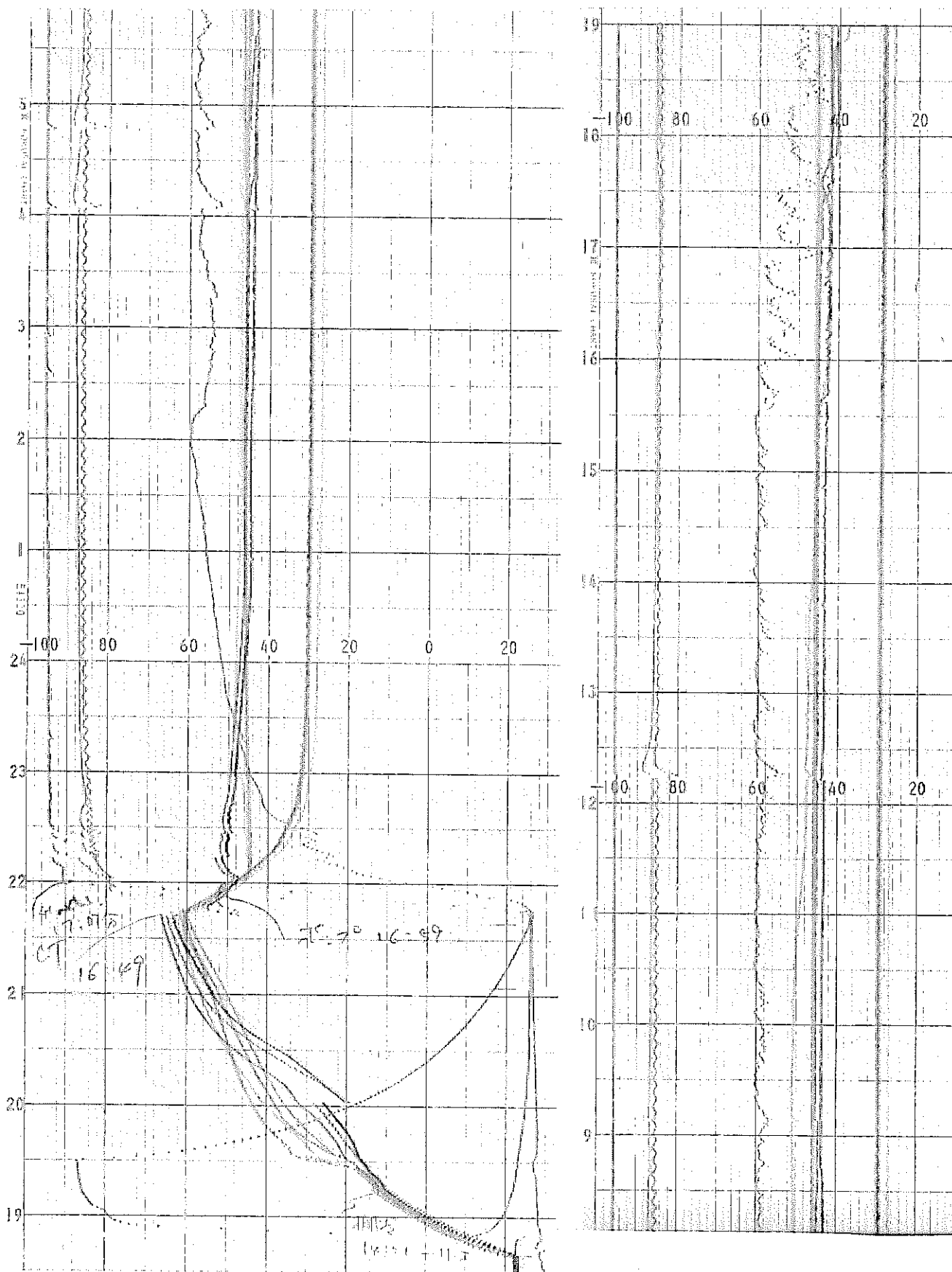


図5-7 運転記録(3)

(昇華・乾燥時間(21hr))

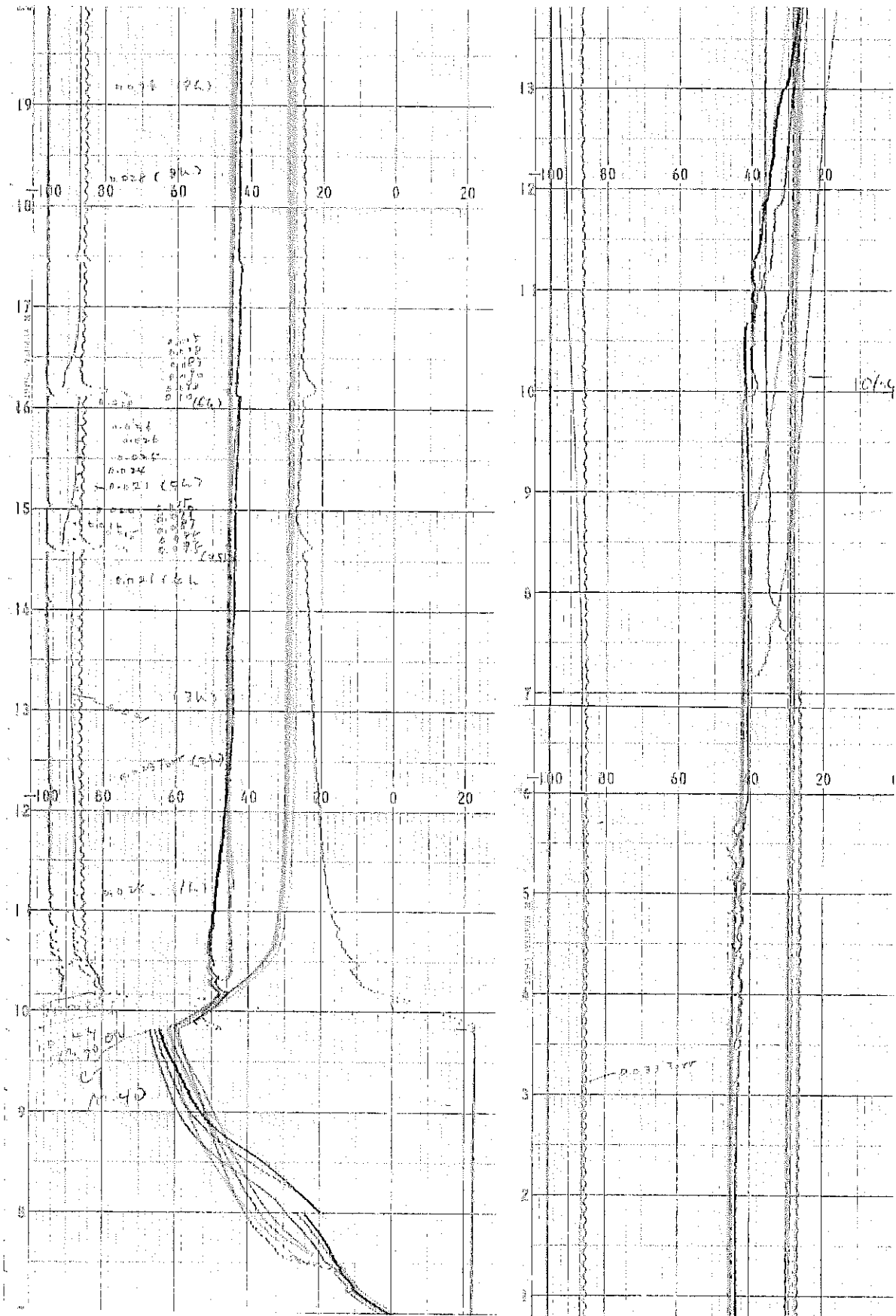


図5-7 運転記録(4)

(昇華・乾燥時間(29hr))

5.4 冷却温度による確認試験

5.4.1 目的

4-1の硝酸溶液の凍結温度、融解温度の確認試験結果から、文献値と比較して低い温度で凍結した。そこで、より詳しく、冷却温度による凍結状態と昇華・乾燥中の固相状態の変化及び乾燥速度についての確認試験を行う。

5.4.2 試験方法

- ① 3 N硝酸溶液をトレイに400ml (100ml /トレイ×4) を入れる。
- ② 冷却温度をそれぞれ-40℃、-50℃、-60℃、-65℃まで冷却する。
- ③ コールドトラップ槽の凝結器を-84℃まで冷却する。(以下の試験では記載を省略する。)
- ④ 乾燥槽の設定冷却度に到達後、真空ポンプを稼働させ、主弁、排気弁を開き、乾燥槽及びコールドトラップ槽を真空排気する。(昇華・乾燥が開始する。)(以下の試験では記載を省略する。)
- ⑤ 熱媒体を無加温で凍結・乾燥棚を循環する。(無加温の熱媒体を循環すると凍結・乾燥棚が-29℃まで上昇し、安定する。)(以下の試験では設定温度を記入する。)
- ⑥ 昇華・乾燥の終了点は、乾燥槽とコールドトラップ槽の真空度が交差し、0.003 Torr以下になった時点とする。(以下の試験では記載を省略する。)

5.4.3 測定結果

各冷却温度に対する乾燥速度の測定結果を表5-6、図5-8に示す。また、運転記録を図5-9(1)~(4)に示す。

測定結果から、冷却温度-40℃、-50℃では完全に凍結せず、溶液と凍結物の二つの物質の状態となっている。しかし、本装置では-40℃、-50℃点における一定の冷却ができないため、最終確認ができない問題が残る。

この状態で、昇華・乾燥を開始すると、最初に凍結した結晶が溶解して過冷液体になってしまう。そして、しばらくは、吸熱反応を起こしながら溶液の表面に固相膜の発生-消失を繰り返しながら水分の蒸発が進み、減率期(減率期とは、被乾燥物中の水分が少なくなり、品温が上昇する時をいう。)に入ると瞬間的に固化し、そのまま、固相状態を維持しながら、昇華・乾燥が終了した。

また、冷却温度-60℃での、固相状態は、水分を含有しているような表面が光沢しており、-65℃では、再凍結がおこることによって硬い固相状態となっている。そして、

再昇華・乾燥中には固相状態に変化が見られず、穏やかな状態で行われた。

以上の測定結果から、乾燥速度は、 -40°C 、 -50°C の蒸気分圧が -60°C 、 -65°C の蒸気分圧に比較して大きいため、乾燥速度は高くなっている。

また、 -60°C と -65°C の乾燥速度はほぼ同じであった。

表5-6 冷却温度による乾燥速度の測定結果

冷却温度 (°C)	乾燥時間 (hr)	乾燥速度		備考
		(ml/hr)	(ml/m ² ·hr)	
-40	10.46	38.2	190	(運転条件) 3N HNO ₃ 400ml (100ml/トイ) 熱媒体 無加温 (-29°C)
-50	11.66	34.3	170	
-60	13.56	29.5	146	
-65	13.04	30.7	152	

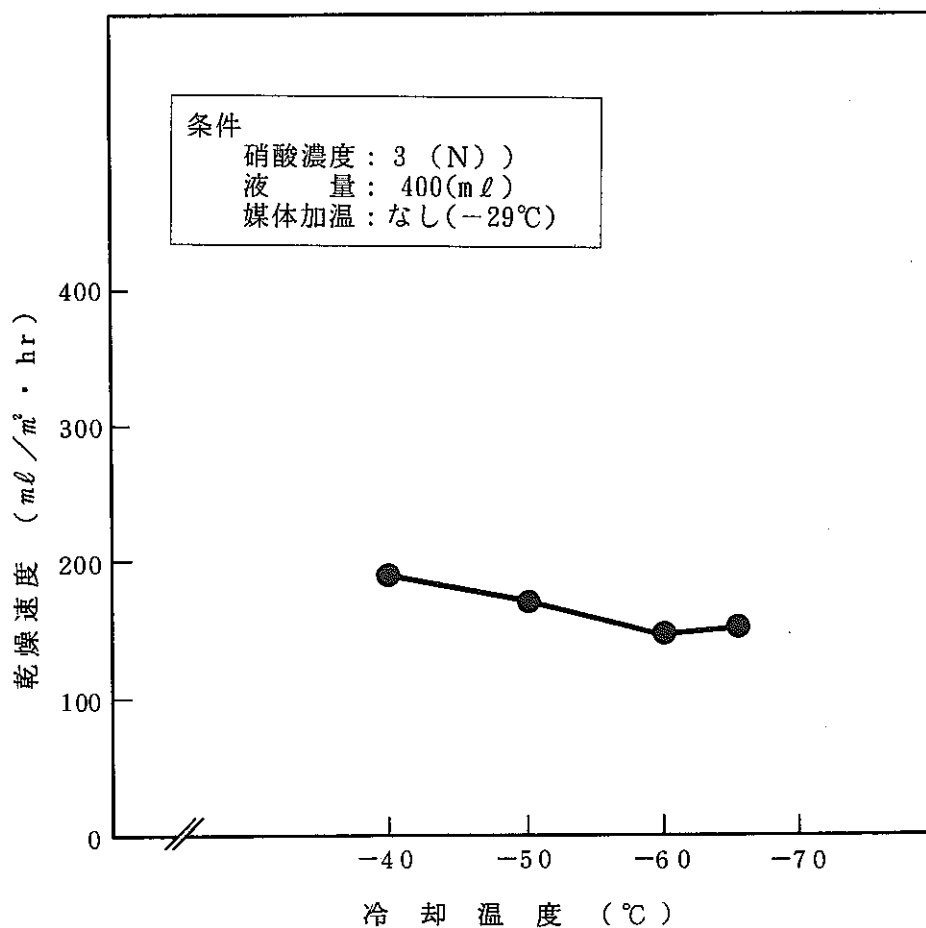


図5-8 冷却温度による乾燥速度

5.5 初期硝酸濃度に対する確認試験

5.5.1 目的

硝酸濃度によって、昇華・乾燥中の固相状態及び乾燥速度についての確認試験を行う。

5.5.2 試験方法

- ① 所定濃度（0～6 N）の硝酸溶液をトレイに400mℓ（100mℓ／トレイ×4）入れる。
- ② 凍結・乾燥棚を-60℃まで冷却する。
- ③ 熱媒体を無加温で設定、循環する。（-29℃）

5.5.3 測定結果

初期硝酸濃度に対する乾燥速度の測定結果を表5-7、図5-10に示す。また、運転記録を図5-11(1)～(6)に示す。

測定結果から、硝酸濃度0～1.5 Nまでは、昇華・乾燥中の固体状態に変化が見られないことから、硝酸濃度1.5 Nまでは、徐々に蒸気分圧が小さくなることによって、乾燥速度が低くなっている。

しかし、3 N硝酸溶液については、昇華・乾燥中の固相の品温が若干高くなっていること、つまり、固体が若干融解しており、蒸気分圧が1.5 N硝酸より若干高くなっている。また、4.45 N及び6 Nの硝酸濃度については、昇華・乾燥期に比較的短時間の半融-固化現象が顕著に見られたことから、1.5 N硝酸溶液より、蒸気分圧が高くなり乾燥速度が高くなっている。

以上の測定結果から、3 N以上の硝酸濃度になると、乾燥速度はほぼ一定の約146mℓ／m²・hrであった。

表 5 - 7 初期硝酸濃度に対する乾燥速度の測定結果

硝酸濃度 (N)	乾燥時間 (hr)	乾燥速度		備 考
		(ml/h)	(ml/m ² ・hr)	
0	9.06	44.2	219	(運転条件) 冷却温度 -60℃ 液 量 400ml 熱媒体 無加温 (-29℃)
0.5	11.24	35.6	177	
1.5	15.88	25.2	125	
3.0	13.56	29.5	146	
4.4	13.44	29.8	148	
6.0	13.58	29.6	146	

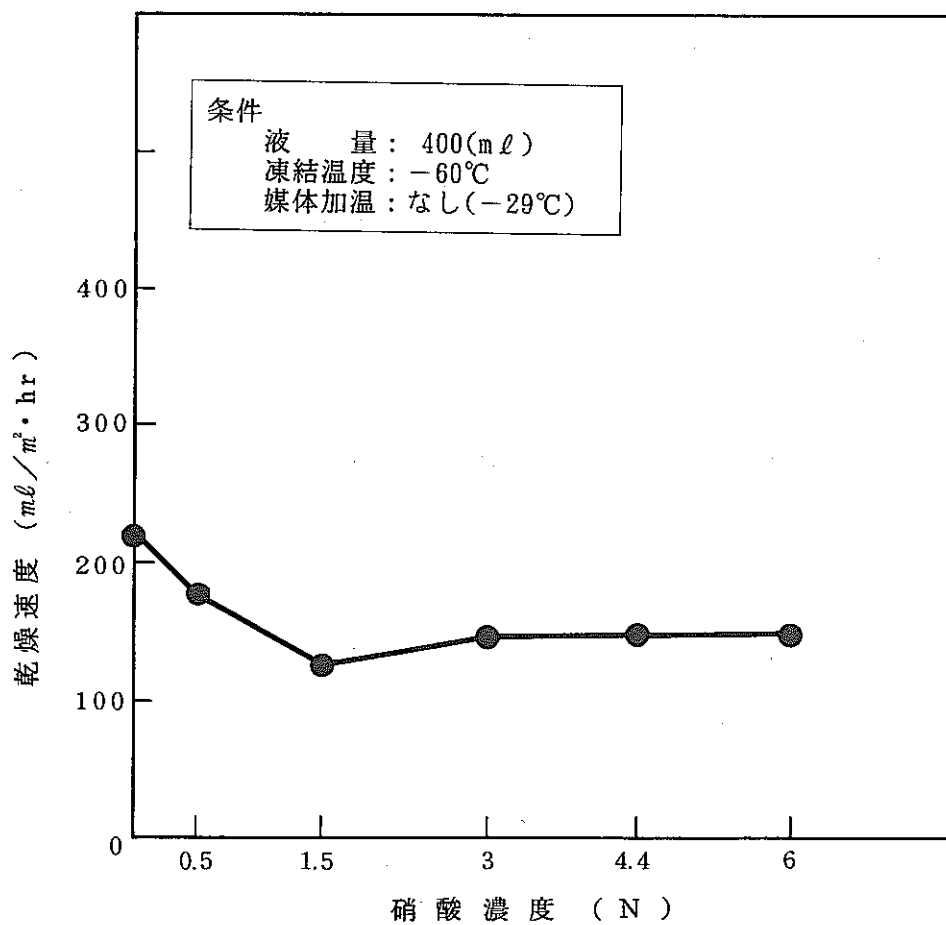


図 5 - 10 初期硝酸濃度における乾燥速度

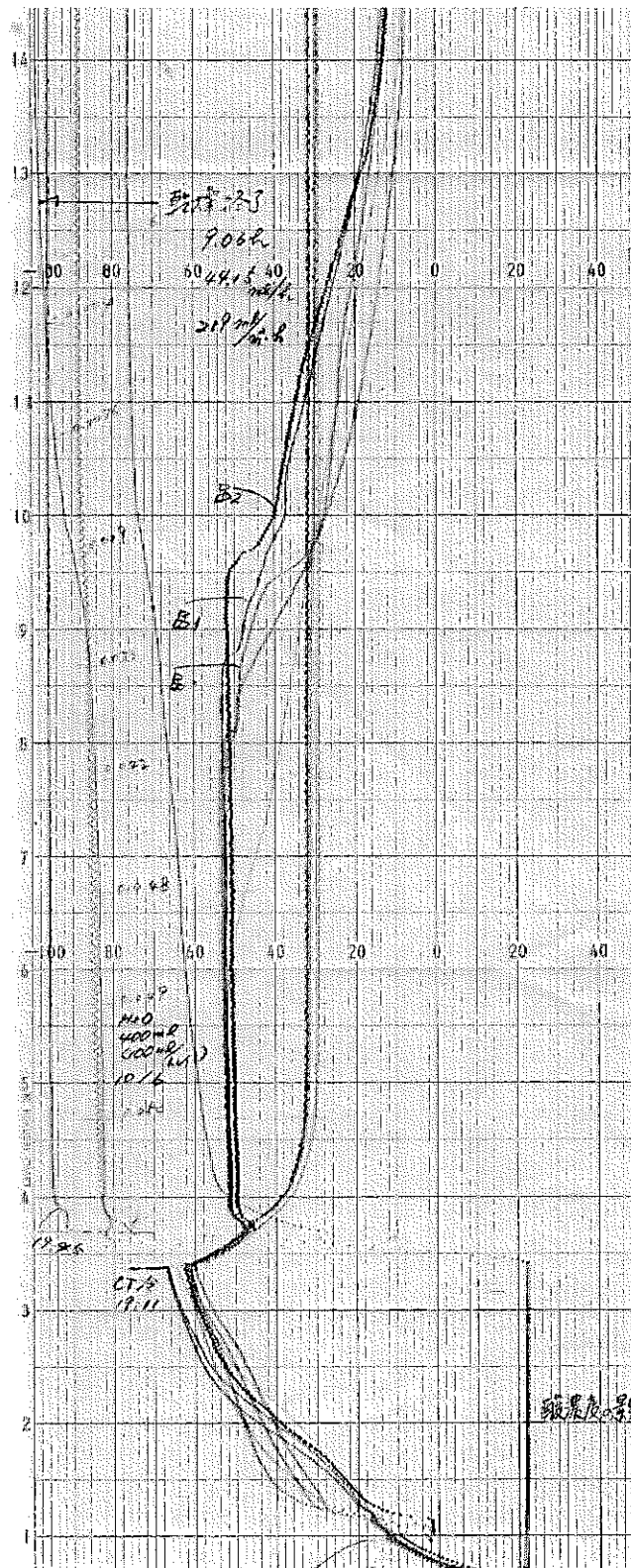


図5-11 運転記録(1)
 (初期硝酸濃度: 0 N)

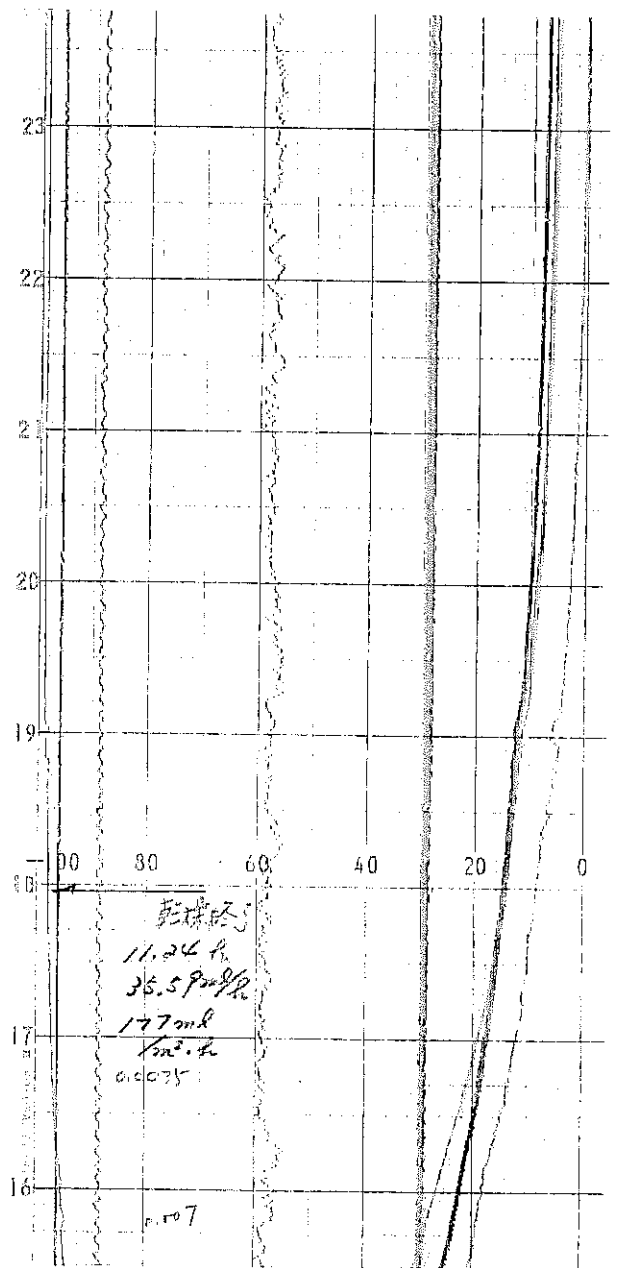
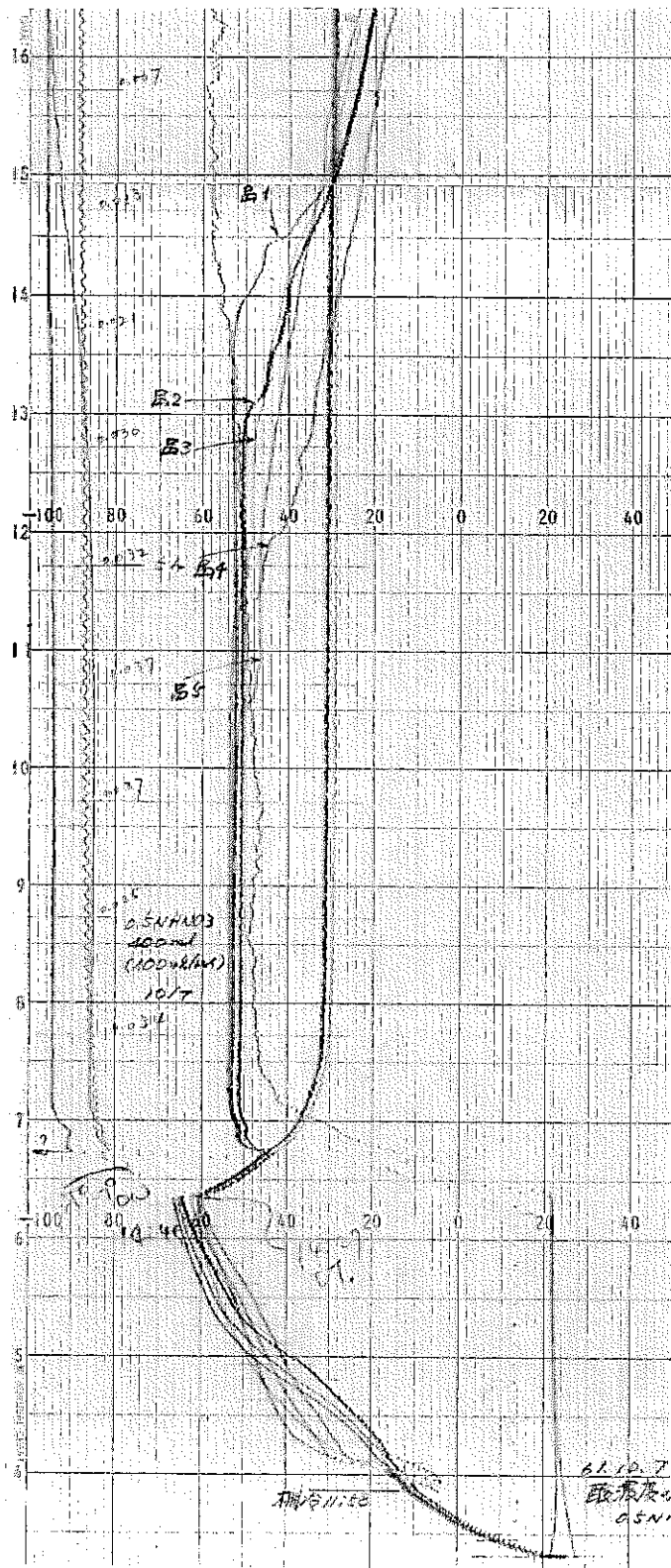


図5-11 運転記録(2)
(初期硝酸濃度: 0.5 N)

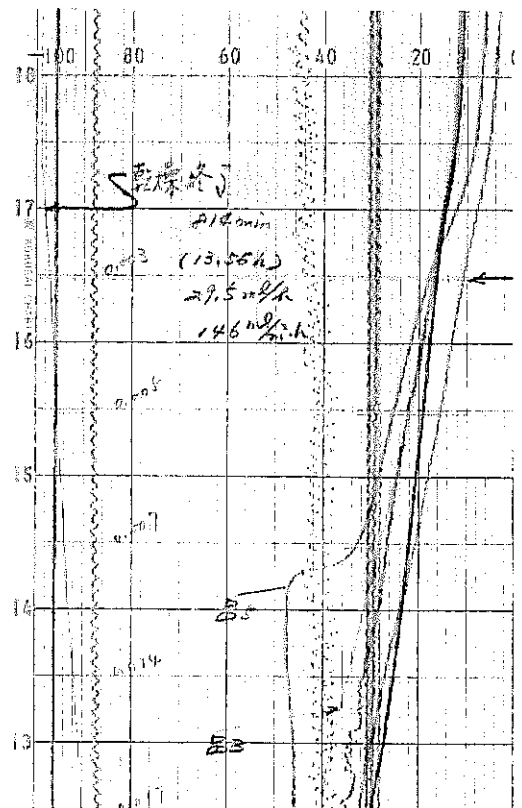
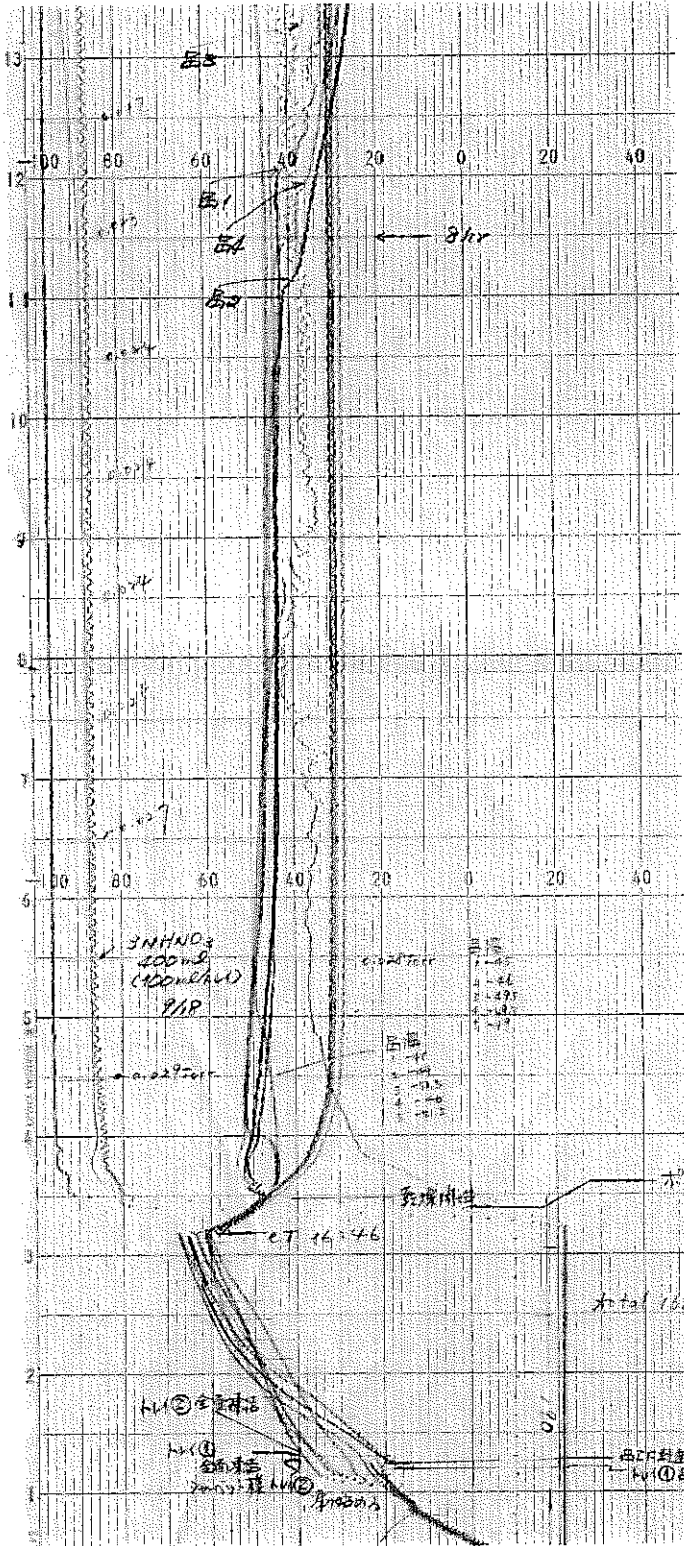


図5-11 運転記録(4)
(初期硝酸濃度: 3N)

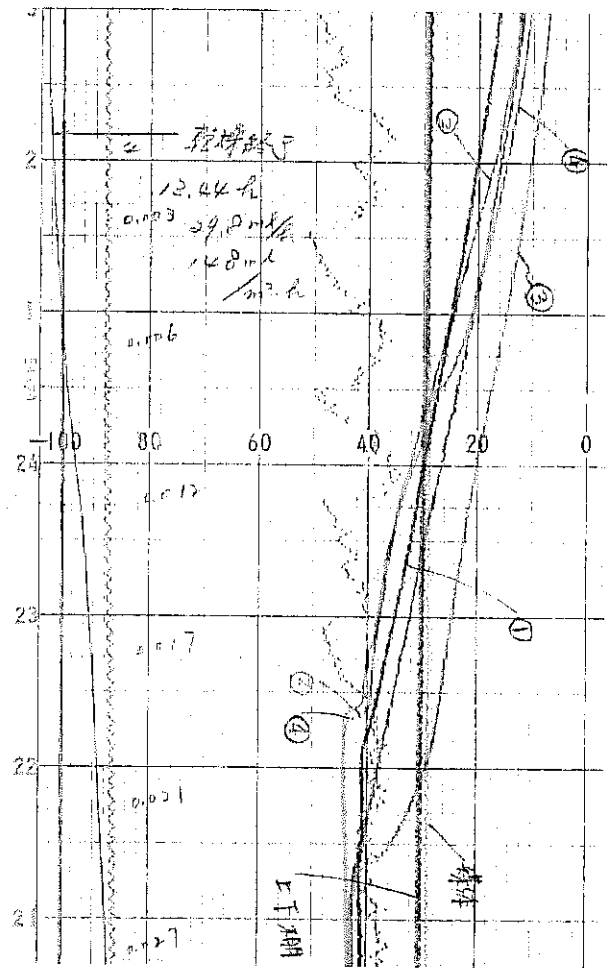
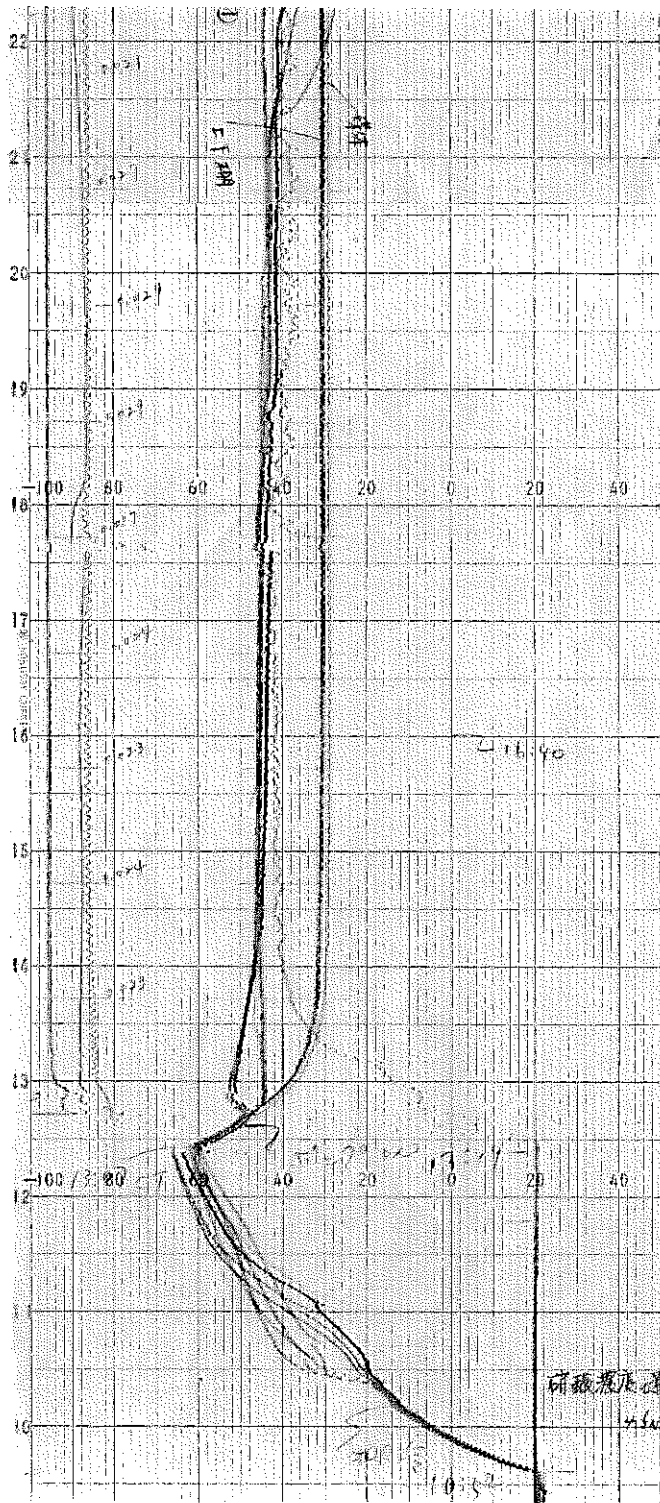


図 5-11 運 転 記 録 (5)
(初期硝酸濃度: 4.45N)

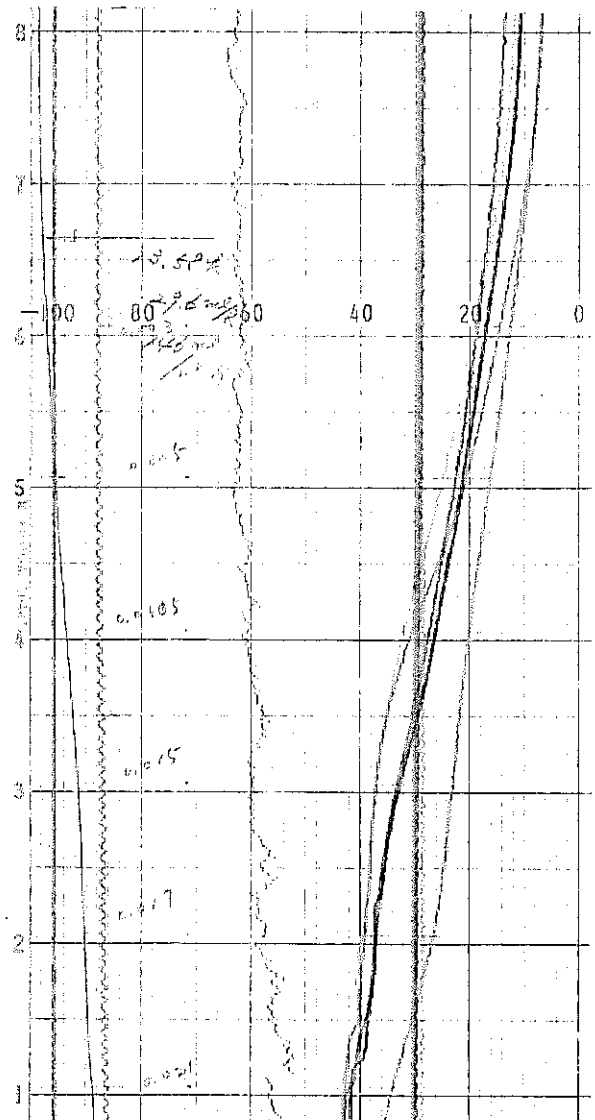
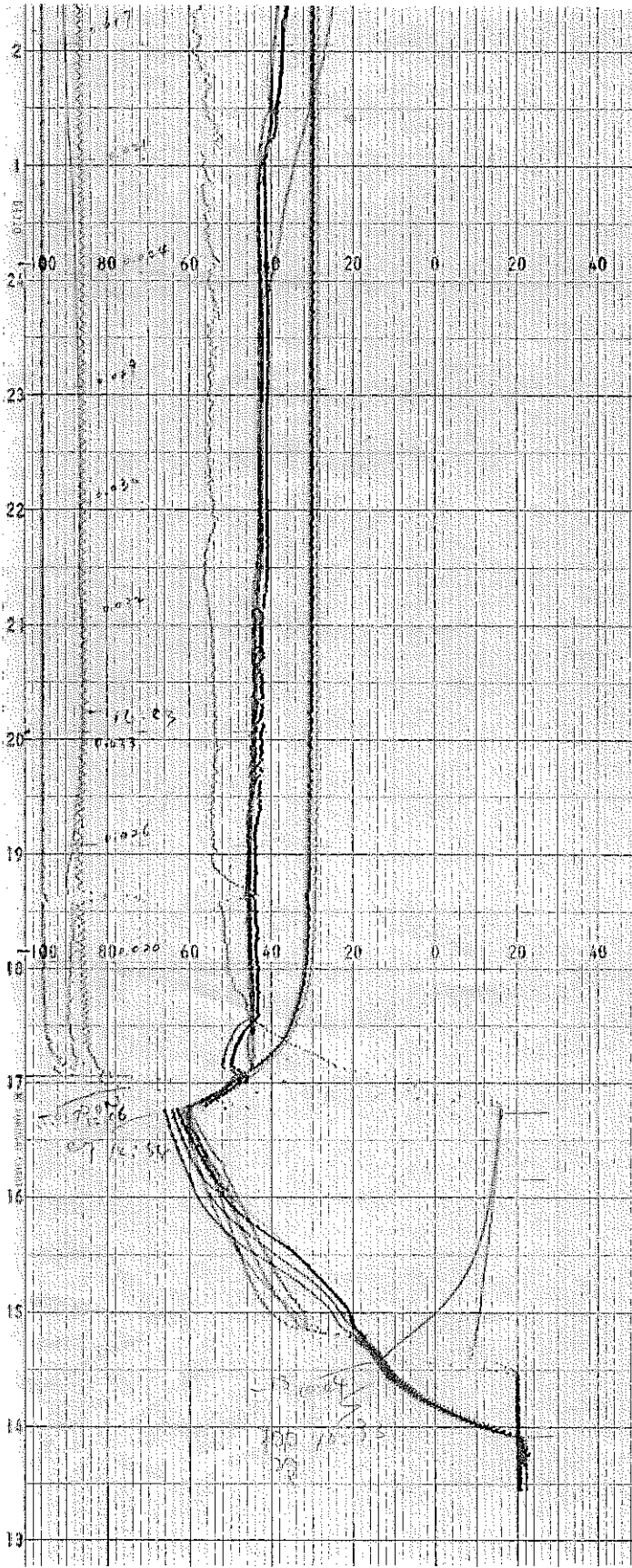


図5-11 運転記録(6)
(初期硝酸濃度: 6 N)

5.6 液量に対する確認試験

5.6.1 目的

処理液量によって、昇華・乾燥中の固相状態及び乾燥速度についての確認試験を行う。

5.6.2 試験方法

- ① 3 N硝酸溶液をトレイに所定容量〔400～2000mℓ(100～500mℓ／トレイ×4)〕を入れる。
- ② 凍結・乾燥棚を-60℃及び-65℃まで冷却する。
- ③ 熱媒体を無加温で設定し、循環する。(-29℃)

5.6.3 測定結果

処理液量に対する乾燥速度の測定結果を表5-8、図5-12に示す。また運転記録を図5-13(1)～(6)に示す。

測定結果から、冷却温度-60℃の時、処理液量800mℓ以上になると、昇華・乾燥の初期に比較的、小さな半融-固化現象の繰返しが見られた。冷却温度-65℃の時、処理液量2,000mℓになると、単発であるが、比較的大きな半融-固化現象の繰返しが見られた。しかし、-60℃、-65℃とも減率期に入ると現象が現れていない。

以上の測定結果から、冷却温度-60℃、-65℃での平均乾燥速度は151mℓ／m²・hrであった。また、液量変化による乾燥速度の結果には大きな差が見られなかった。

表 5 - 8 液量に対する乾燥速度の測定結果

液 量 (ml)	熱 媒 体 加 温 温度 (°C)	乾燥時間 (hr)	乾 燥 速 度		備 考
			(ml/h)	(ml/m ² ·hr)	
400	無加温(-29°C)	13.6	29.5	146	(運転条件)
800	無加温(-29°C)	26.1	30.6	152	冷却温度：-60°C
1200	無加温(-29°C)	42.5	28.2	140	硝酸濃度： 3 N
2000	無加温(-29°C)	62.9	31.8	158	
400	無加温(-29°C)	13.0	30.7	152	冷却温度：-65°C
2000	無加温(-29°C)	62.0	32.2	160	硝酸濃度： 3 N

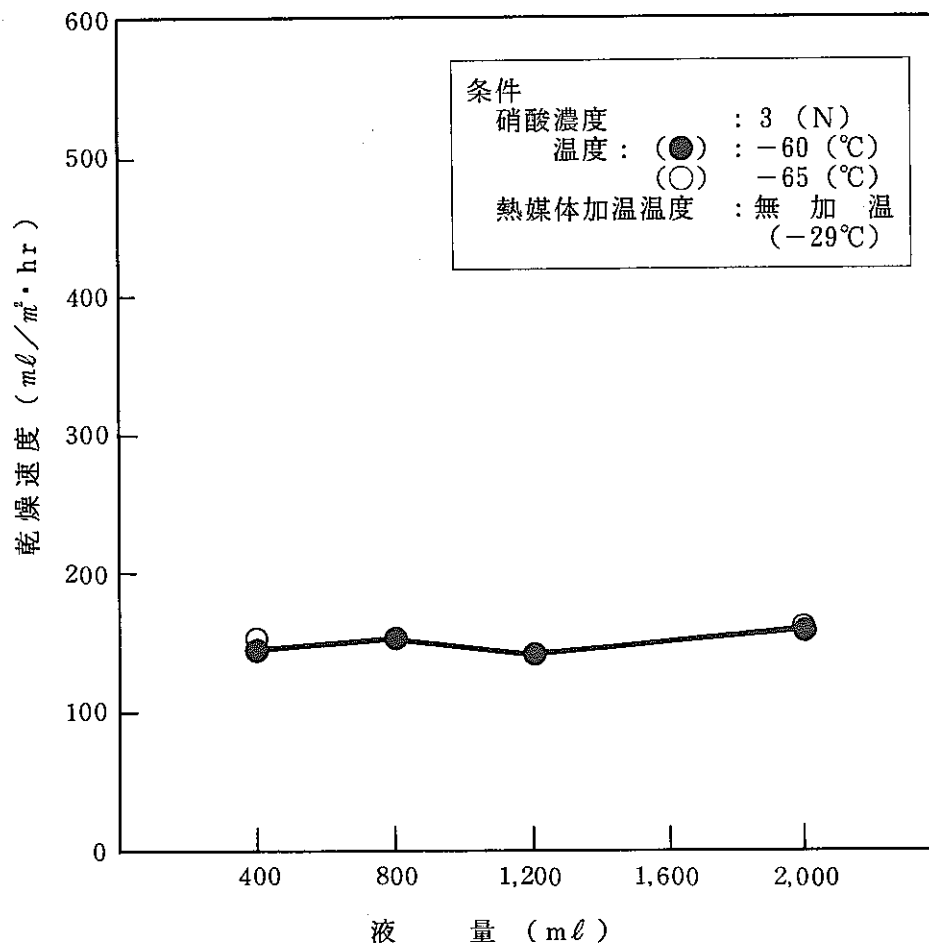


図 5 - 12 液量による乾燥速度

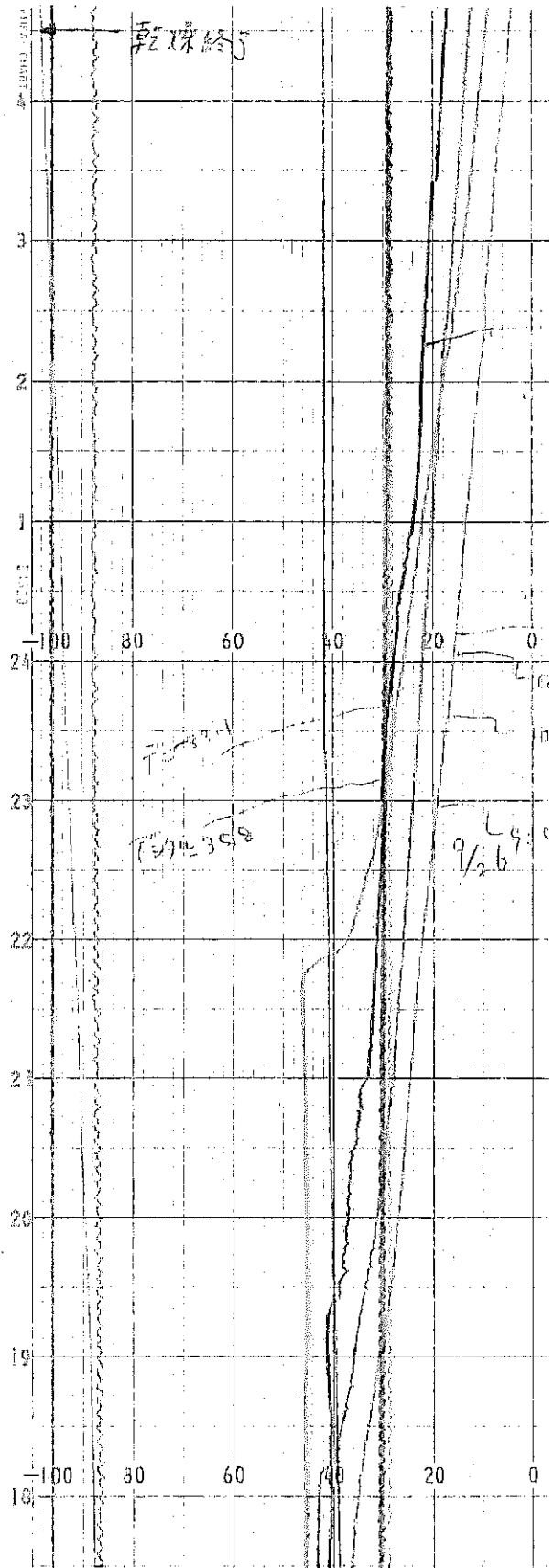
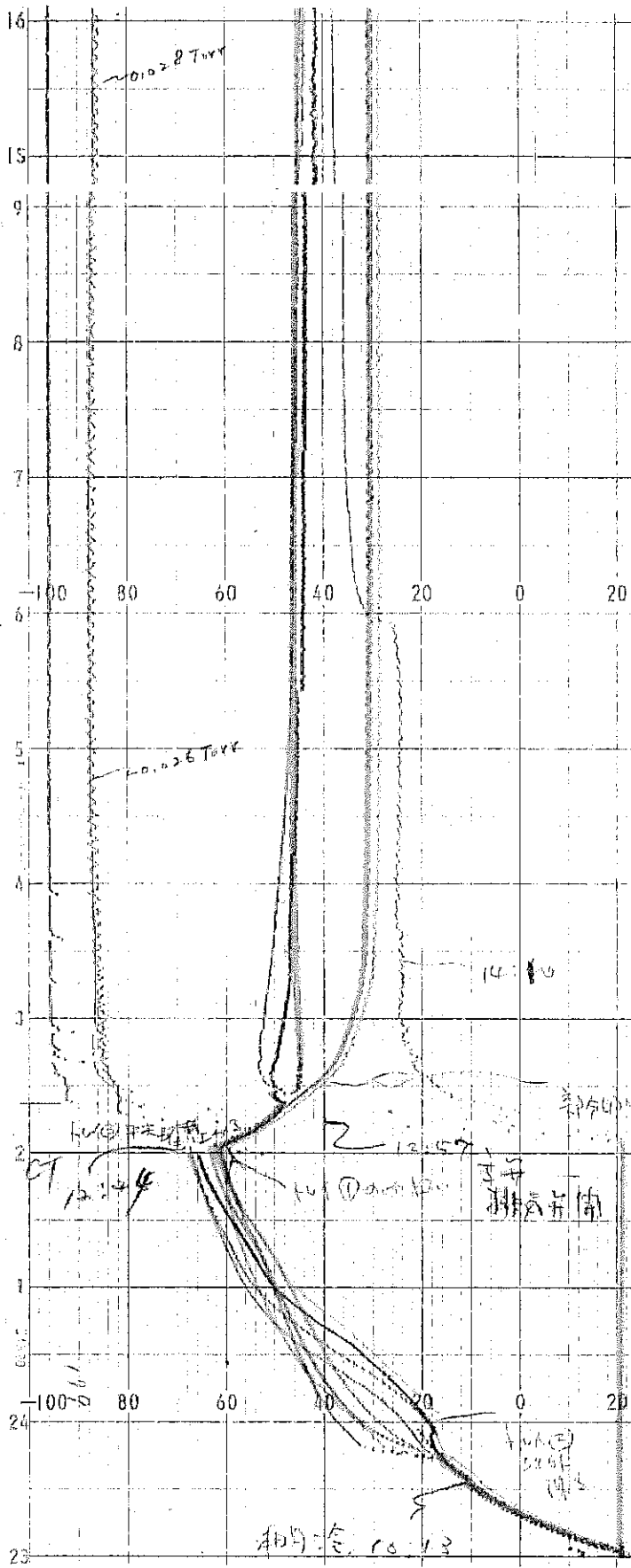


図5-13 運転記録(2)
 (冷却温度: -60°C 、流量: $800\text{m}\ell$ 、熱媒体加温温度: 無加温)

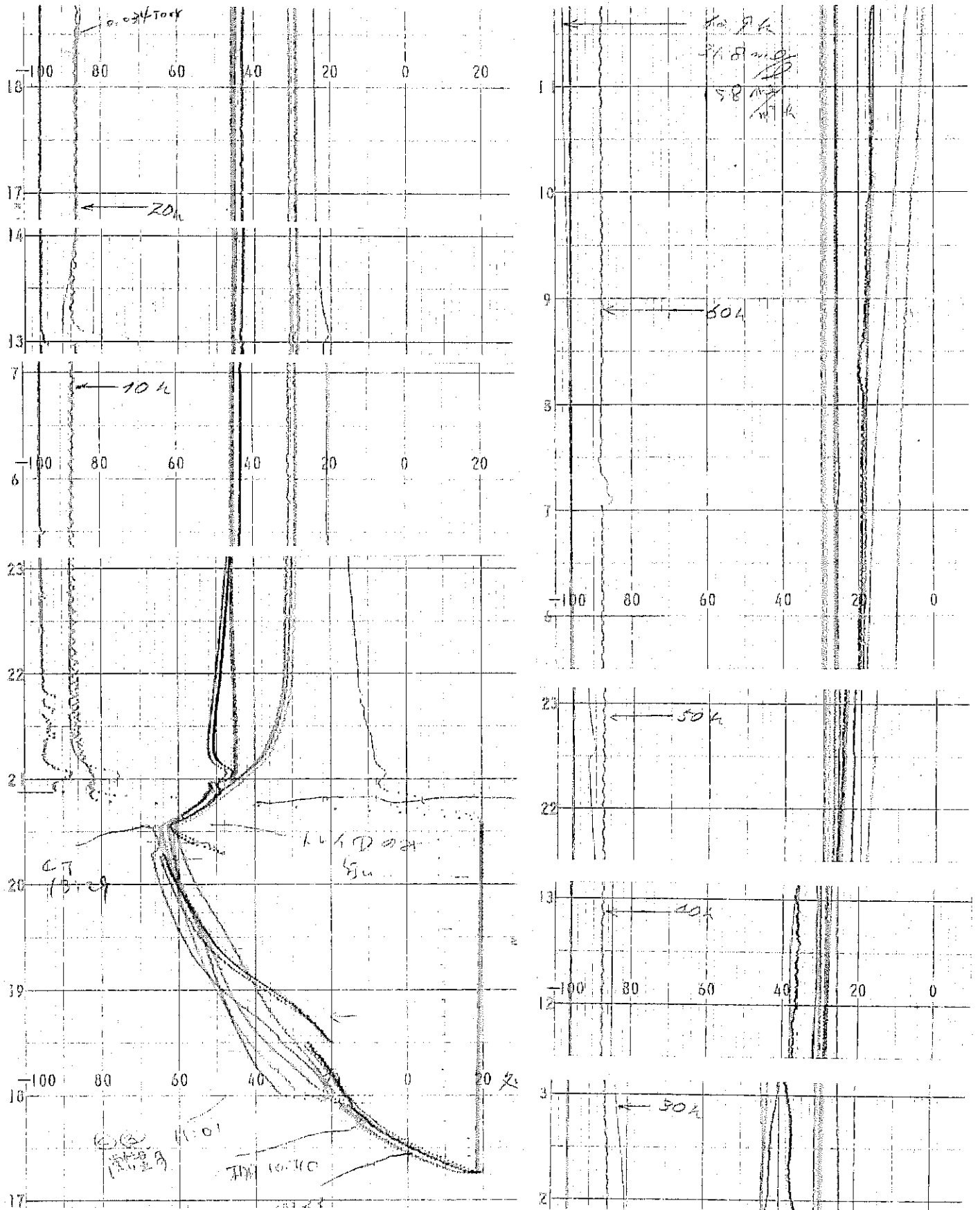


図5-13 運転記録(4)
 (冷却温度: -60°C、流量: 2000m³/h、熱媒体加温温度: 無加温)

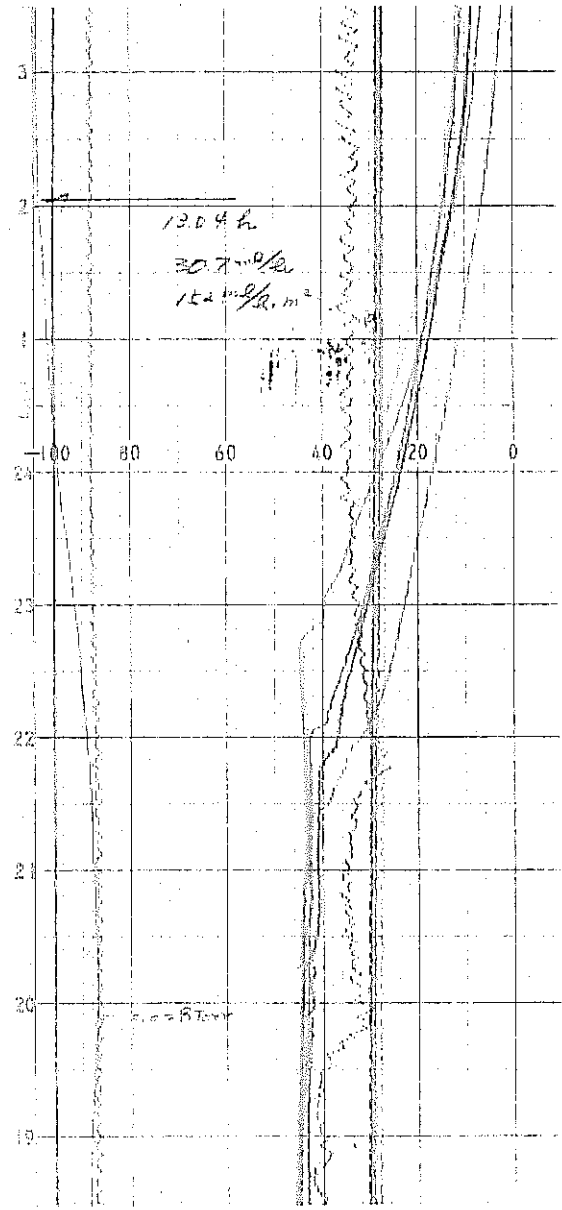
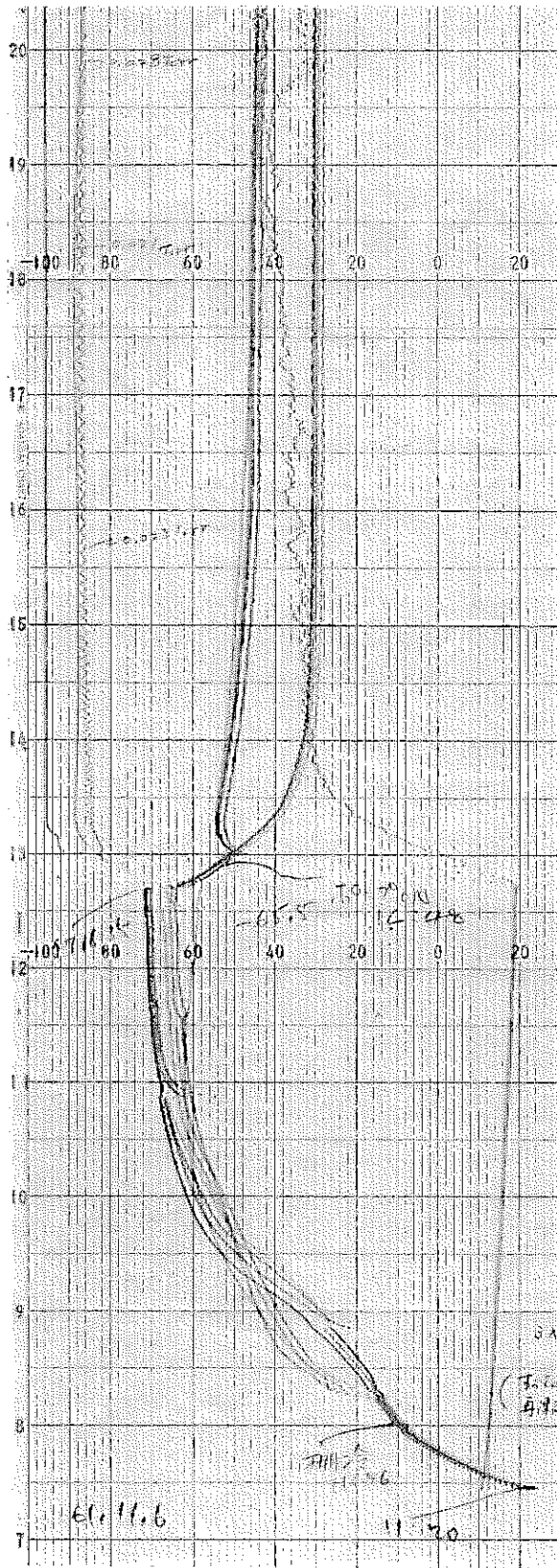


図 5-13 運転記録 (5)
 (冷却温度: -65°C 、流量: $400\text{m}\ell$ 、熱媒体加温温度: 無加温)

5.7 液量及び熱媒体加温に対する確認試験

5.7.1 目的

5.6の液量に対する乾燥速度では、熱媒体を無加温の運転条件で行い、大きな変化が見られなかったので、熱媒体を加温することによって、液量に対する固相状態及び乾燥速度についての確認試験を行う。

5.7.2 試験方法

- ① 3N硝酸溶液をトレイに所定容量〔400～2000mℓ（100～500mℓ／トレイ×4）〕を入れる。
- ② 凍結・乾燥棚を-60℃及び-65℃まで冷却する。
- ③ 熱媒体を0℃に加温設定し、循環する。

5.7.3 測定結果

処理液量及び熱媒体加温に対する乾燥速度の測定結果を表5-9、図5-14に示す。また、運転記録を図5-15(1)～(6)に示す。

測定結果から、冷却温度-60℃、熱媒体加温温度0℃の時、400mℓでは、定常的な半融-固化現象の程度が比較的大きく繰返し、800mℓ以上になると過冷液体で乾燥して行き、減率期に入ると、固相状態となって昇華・乾燥している。また、冷却温度-65℃、熱媒体加温温度0℃の時、800～2000mℓまでは、半融状態が徐々に長くなりながら、半融-固化現象の繰返しを行いながら、昇華・乾燥している。

以上の測定結果から、熱媒体加温温度0℃の時、液量が増えて行くことによって、冷却温度-60℃では、半融状態から過冷液体で昇華・乾燥するため、乾燥速度が高くなっており、冷却温度-65℃では徐々に半融時間が長くなることによって乾燥速度が高くなっている。

表 5-9 液量及び熱媒体加温温度に対する乾燥速度の測定結果

液 量 (ml)	熱媒体加温 温度 (°C)	乾燥時間 (hr)	乾 燥 速 度		備 考
			(ml/hr)	(ml/m ² ·hr)	
400	0	5.5	72.5	359	〔運転条件〕 冷却温度：-60°C 硝酸濃度： 3.N
800	0	8.8	91.1	452	
1200	0	11.8	101.9	505	
800	0	10.2	78.6	390	冷却温度：-65°C 硝酸濃度： 3 N
1200	0	15.8	75.6	376	
2000	0	24.4	82.0	407	

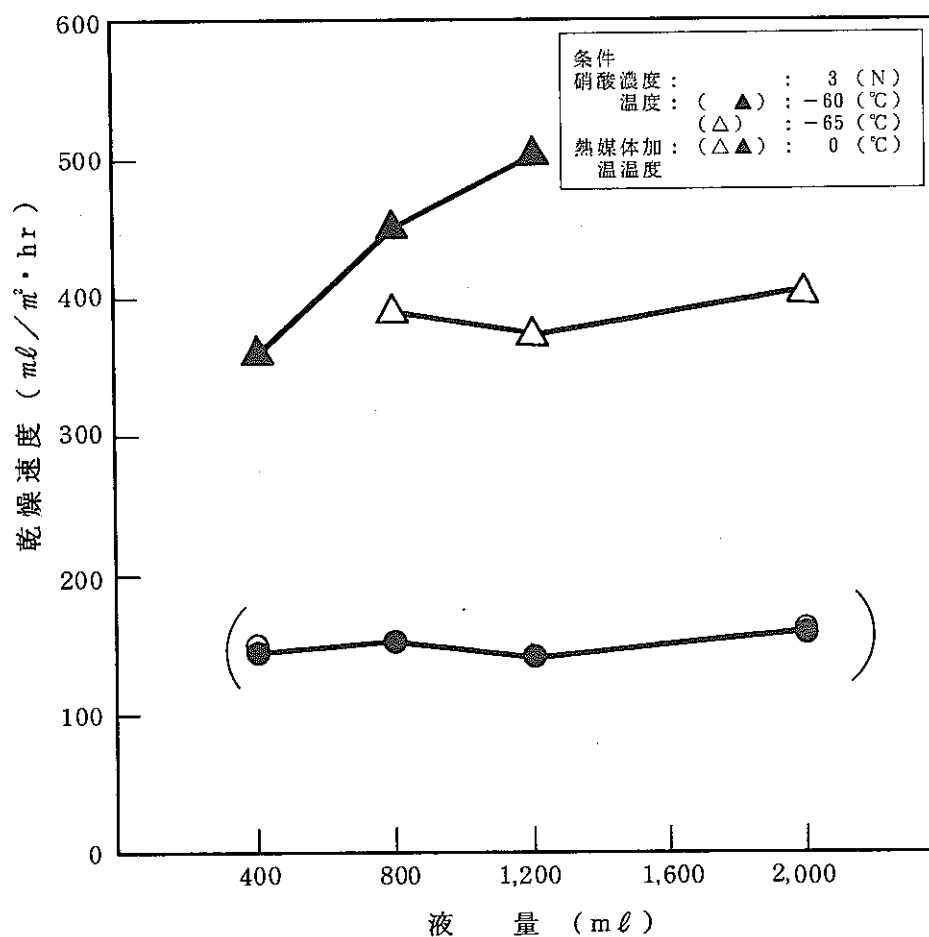


図 5-14 液量及び熱媒体加温温度による乾燥速度

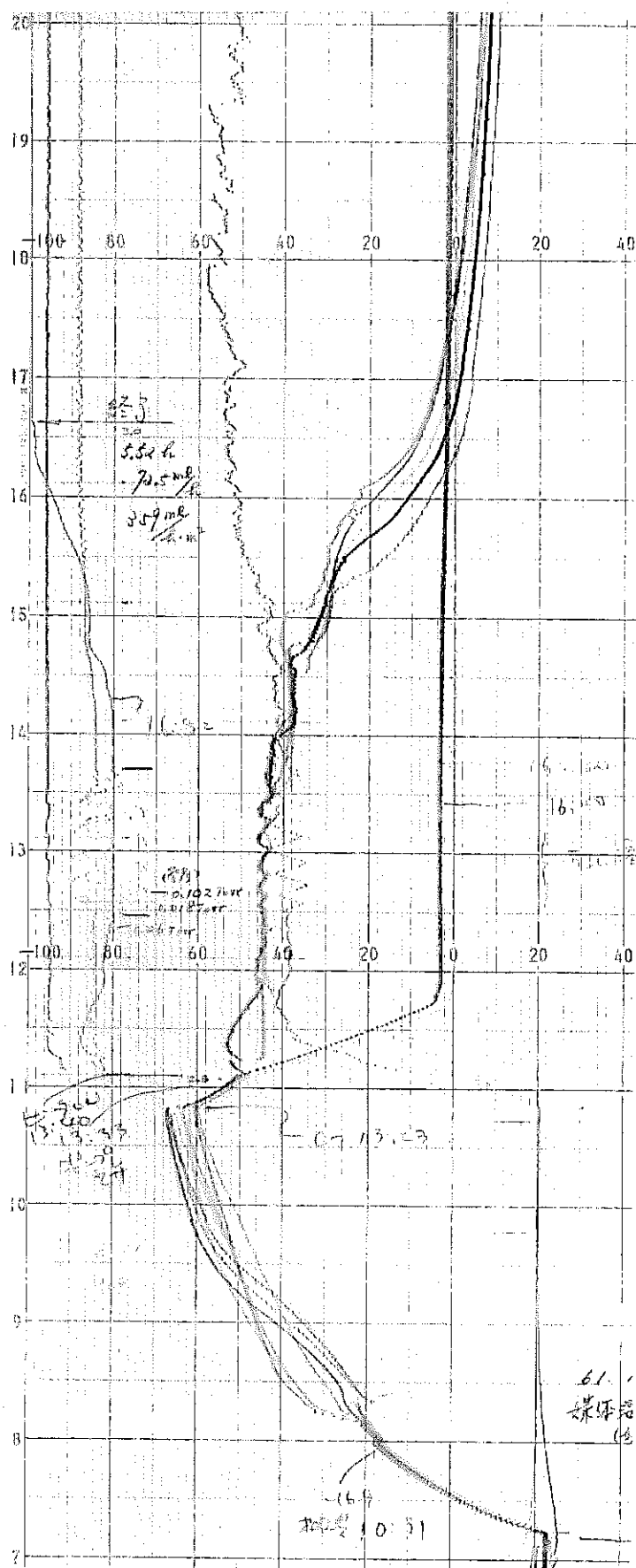


図5-15 運 転 記 録 (1)

(冷却温度: -60°C 、液量: 400ml 熱媒体加温温度: 0°C)

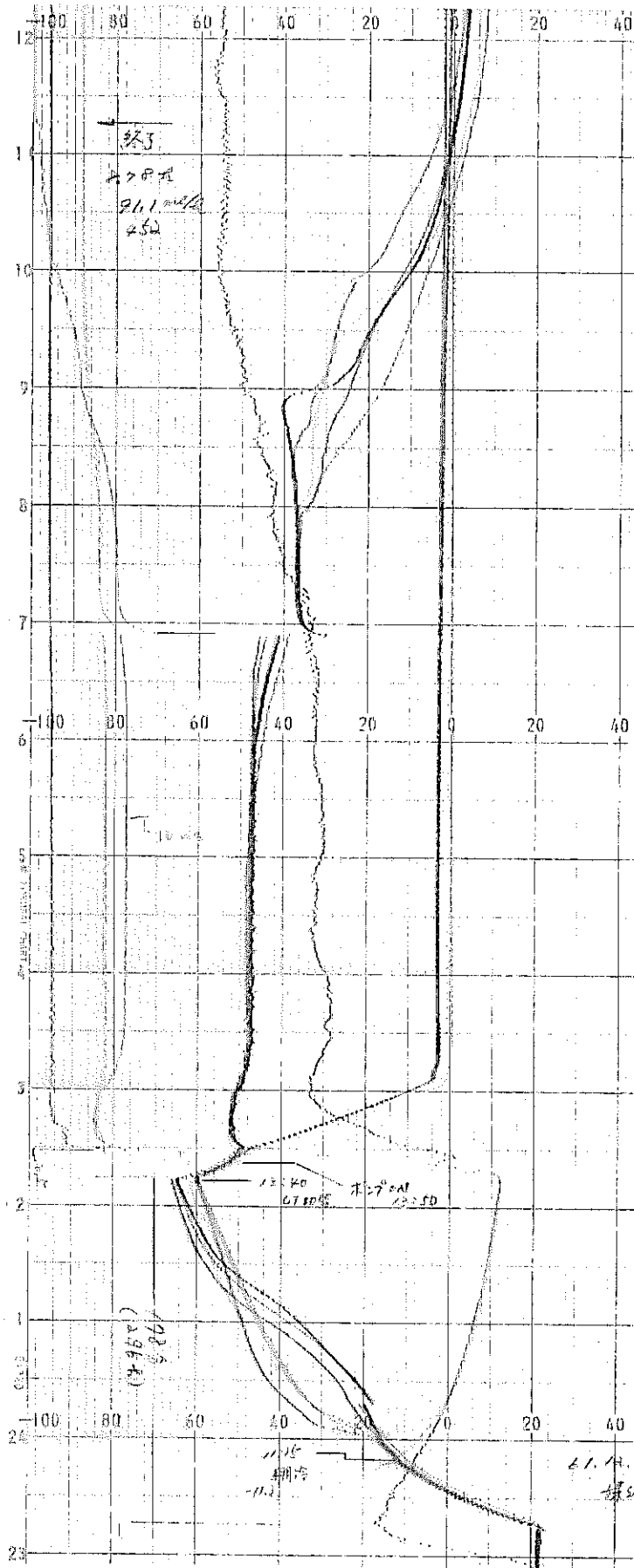


図5-15 運 転 記 録 (2)

(冷却温度: -60°C、液量: 800ml 熱媒体加温温度: 0°C)

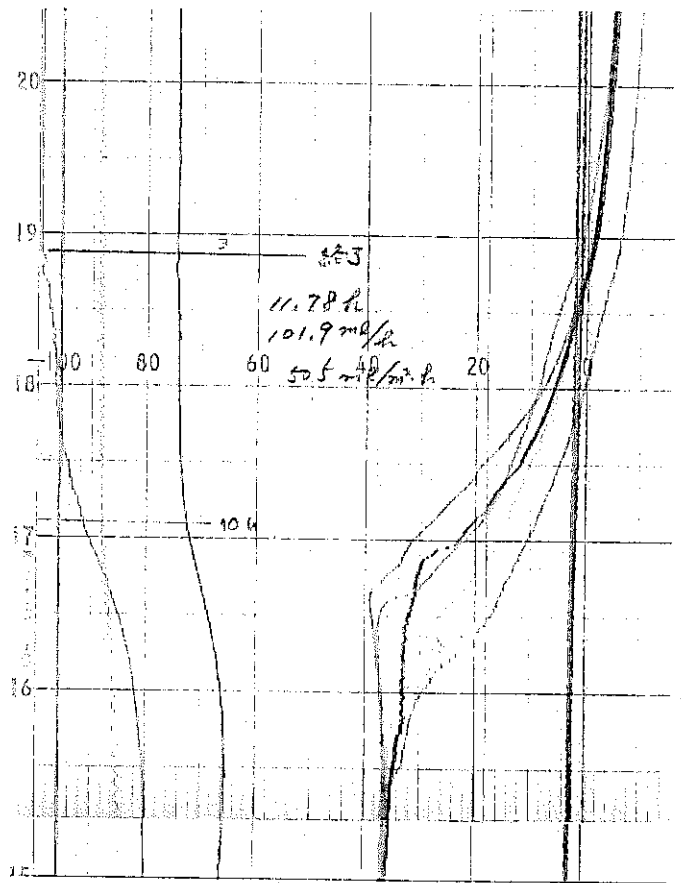
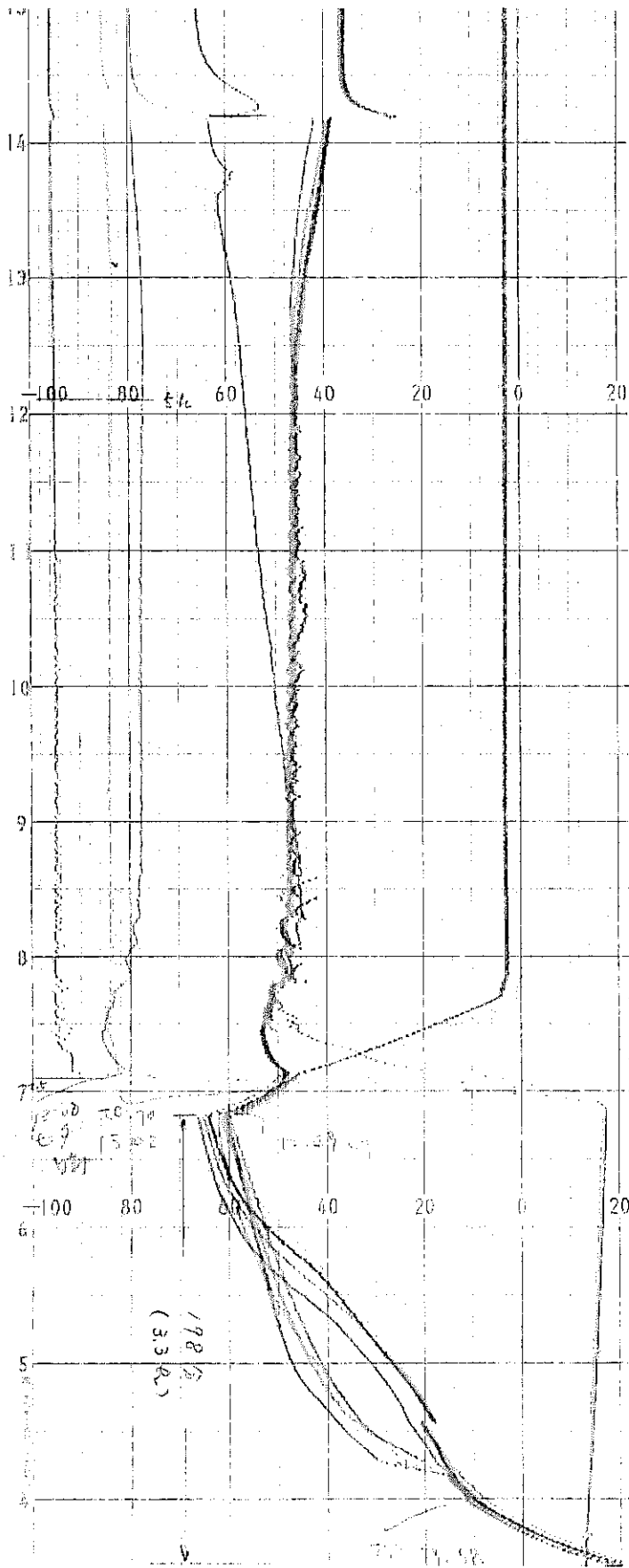


図5-15 運 転 記 録 (3)

(冷却温度: -60°C、液量: 1200 ml 熱媒体加温温度: 0°C)

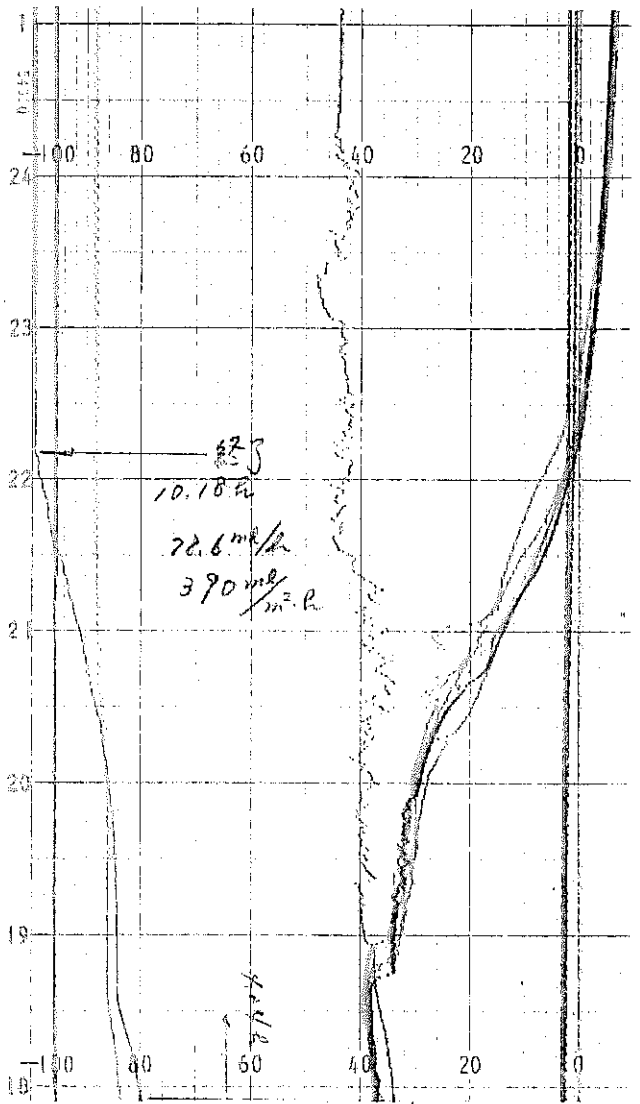


図5-15 運 転 記 録 (4)

(冷却温度: -65°C 、液量: 800 ml 熱媒体加温温度: 0°C)

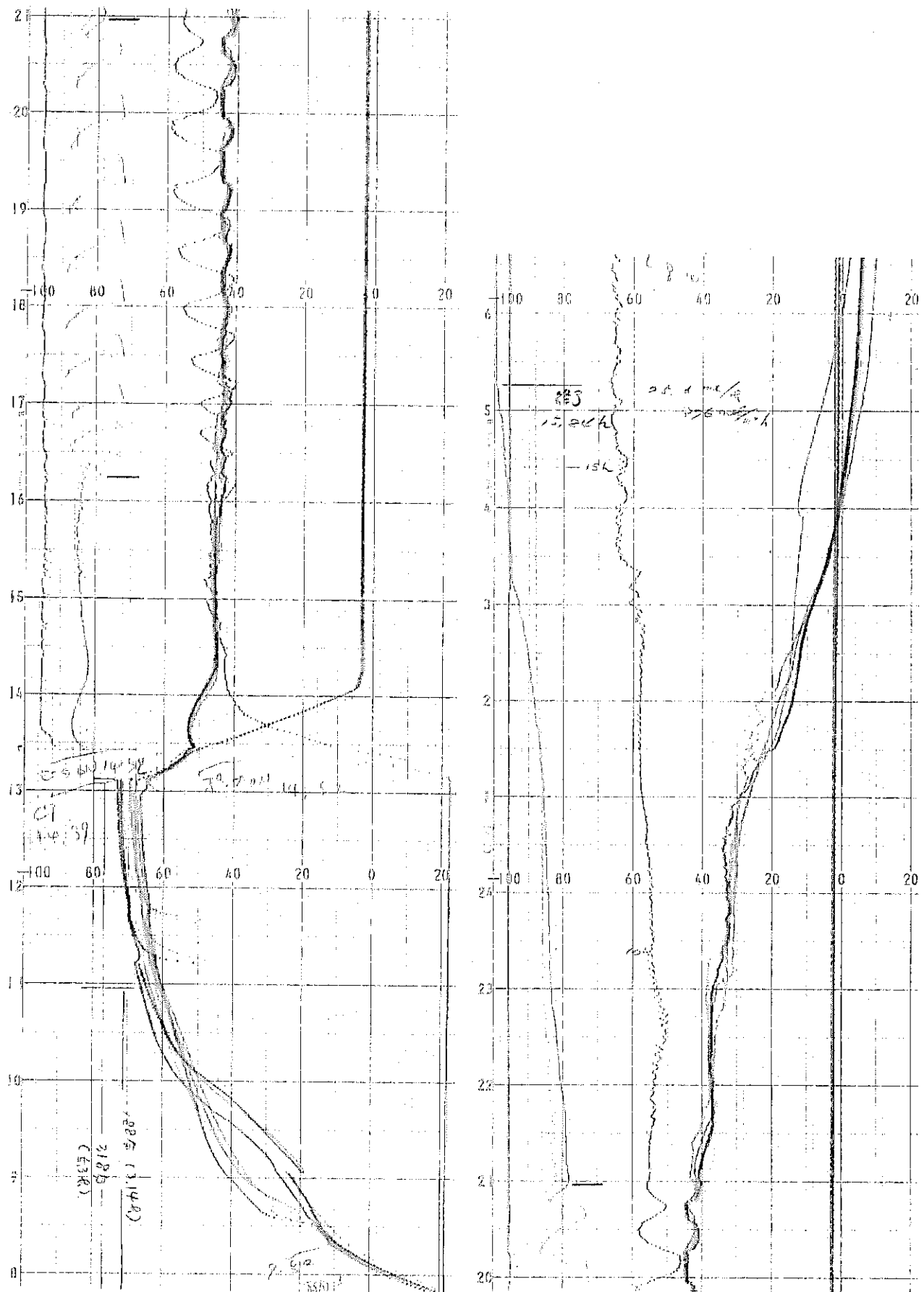


図5-15 運 転 記 録 (5)

(冷却温度：-65°C、液量：1200ml 熱媒体加温温度：0°C)

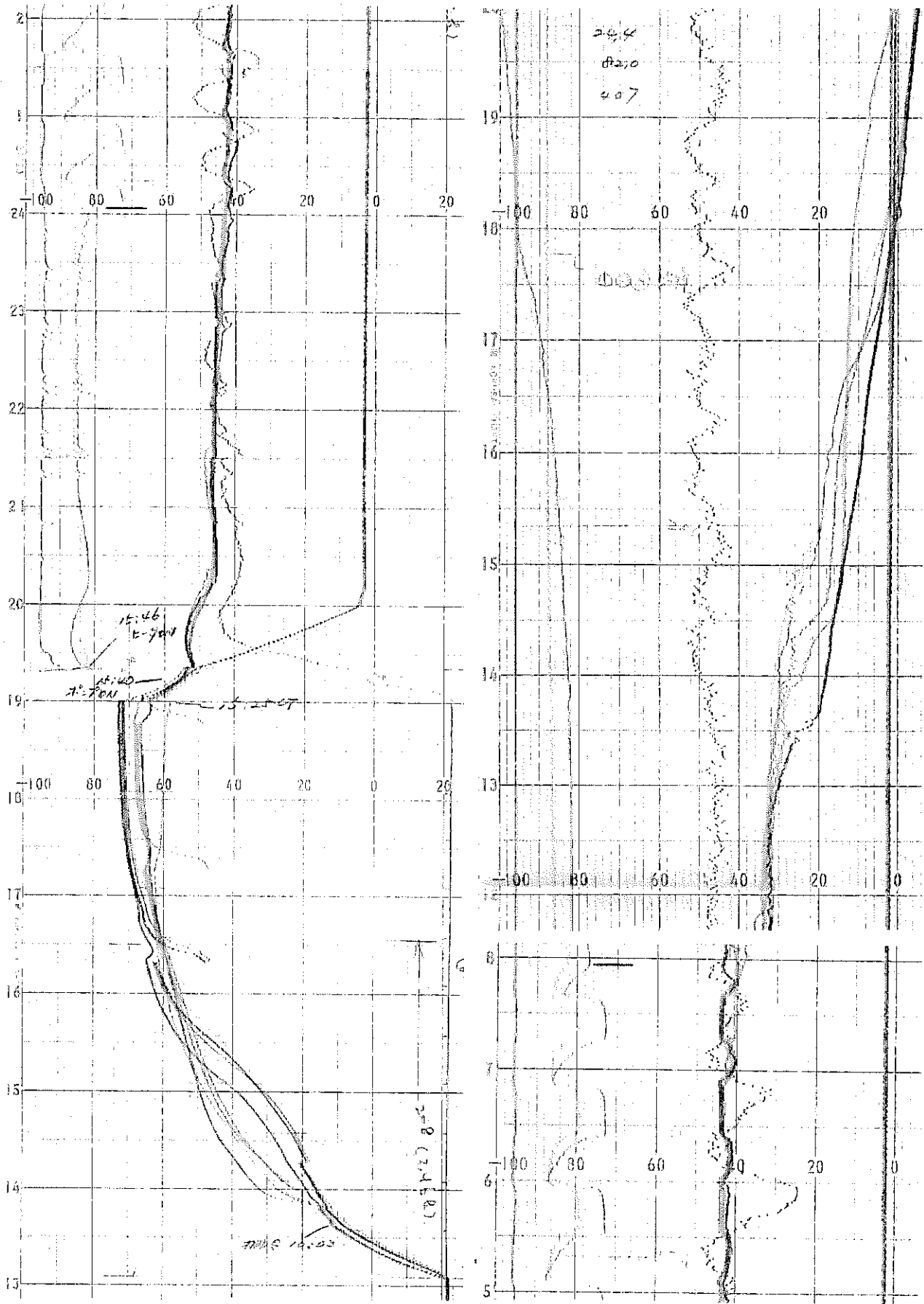


図5-15 運 転 記 録 (6)

(冷却温度：-65℃、液量：2000ml 熱媒体加温温度：0℃)

5.8 熱媒体加温温度に対する確認試験

5.8.1 目的

5.7の液量と熱媒体加温温度0℃に対する乾燥速度では、液量が増えることによって影響が見られたので、熱媒体加温温度による固相状態及び乾燥速度についての確認試験を行う。

5.8.2 試験方法

- ① 3 N硝酸溶液をトレイに400mℓ(100mℓ/トレイ×4)及び2000mℓ(500mℓ/トレイ×4)を入れる。
- ② 凍結・乾燥棚を-60℃及び-65℃まで冷却する。(400mℓと-60℃、2000mℓと-65℃との組合せ。)
- ③ 熱媒体加温温度を無加温~20℃まで加温設定し、循環する。

5.8.3 測定結果

熱媒体加温温度に対する乾燥速度の測定結果を表5-10、図5-16に示す。また、運転記録5-17(1)~(10)に示す。

測定結果から、冷却温度-60℃の時、熱媒体加温温度-10℃までは、固相状態に変化が見られないが、蒸気分圧が高くなって行く。熱媒体加温温度0℃では、昇華・乾燥初期に亀裂ができたり、固相が上げしたりした後、定常的な半融一固化現象の繰返しが現われ、起伏に富んだ固相状態となって乾燥する。熱媒体加温温度10℃では半融状態が長い半融一固化現象を繰返した後、固相状態で乾燥する。熱媒体加温温度20℃では、半融から液化となり、減率期に固相状態となって乾燥する。

また、冷却温度-65℃の時、熱媒体加温温度10℃では、半融状態が長い半融一固化現象となり、熱媒体加温温度20℃では、昇華・乾燥初期に、小さな半融一固化現象の繰返しが現われた後、半融状態が続き、繰返し現象が表われないまま、固相状態となって乾燥した。

以上の測定結果から、熱媒体加温温度を高くして行くに従って、ほぼ比例的に乾燥速度が高くなっている。

また、処理液量が400mℓに比べて、2000mℓの方が乾燥速度が高くなっているが、これは、処理液量が多いため、恒率期(恒率期とは、被乾燥物中の水分が一定の蒸発量を行われており、品温の上昇がない時をいう。)の乾燥時間が長くなり、乾燥速度が大きく見える。

表5-10 熱媒体加温温度による乾燥速度測定結果

熱媒体加温 温度 (°C)	乾燥時間 (hr)	乾燥速度		備考
		(ml/hr)	(ml/m ² ·hr)	
-29	13.56	29.5	146	〔運転条件〕 冷却温度：-60°C 硝酸濃度：17.2% 液量：400ml
-20	10.32	38.8	192	
-10	7.34	54.5	270	
0	5.52	72.5	359	
10	4.74	84.4	419	
20	3.44	116.3	578	
-29	62.04	32.2	160	冷却温度：-65°C 硝酸濃度：17.2% 液量：2000ml
0	24.40	82.0	407	
10	19.00	105.3	522	
20	14.76	135.5	672	

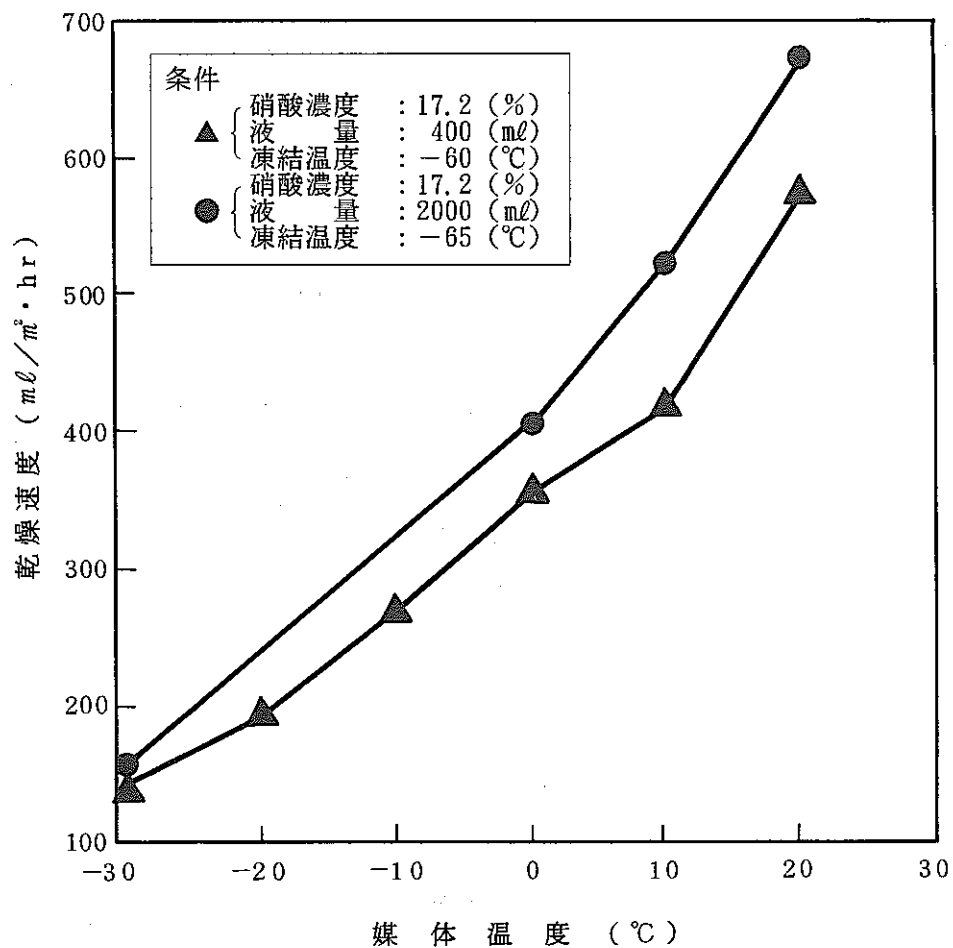


図5-16 熱媒体加温による乾燥速度

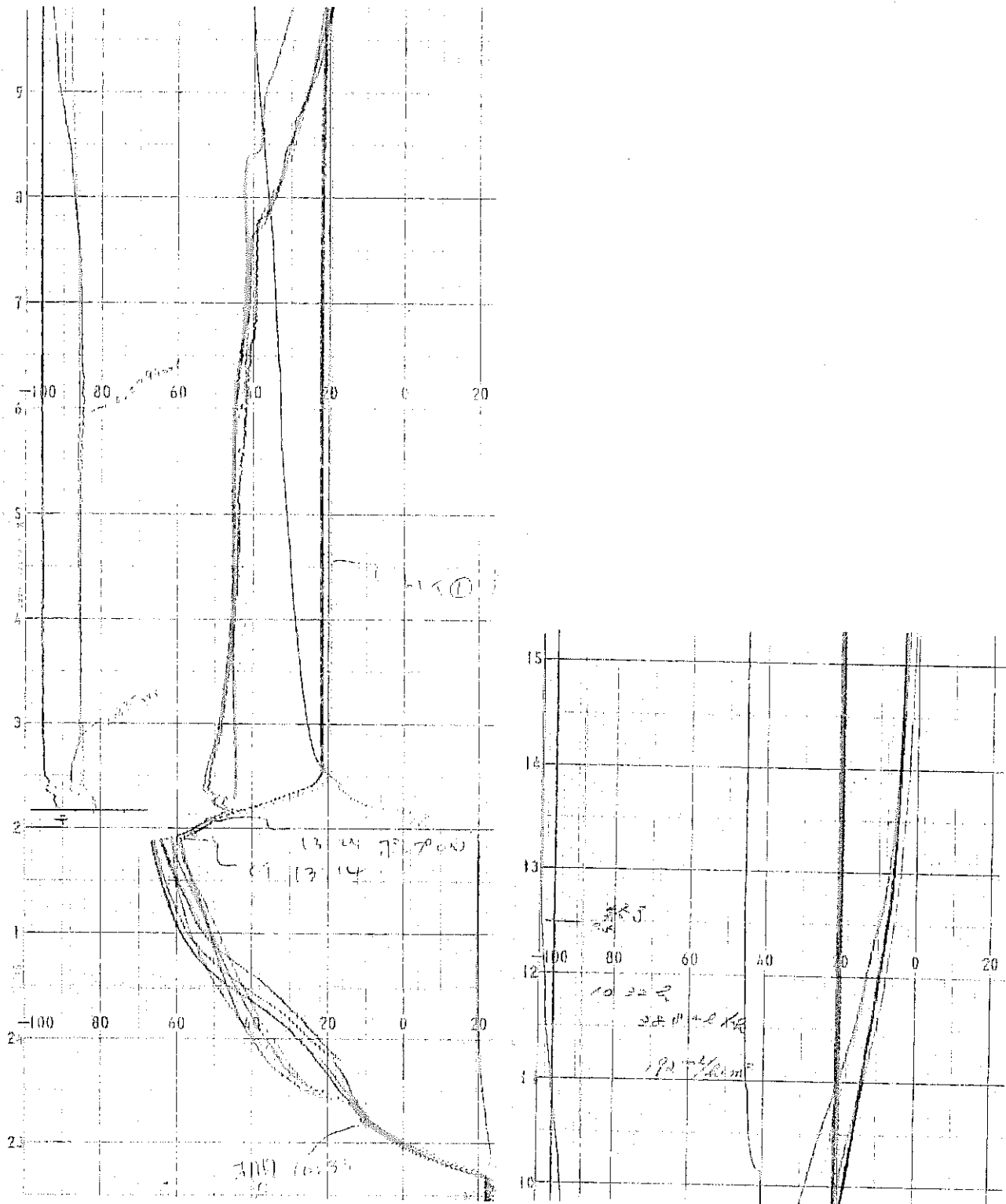
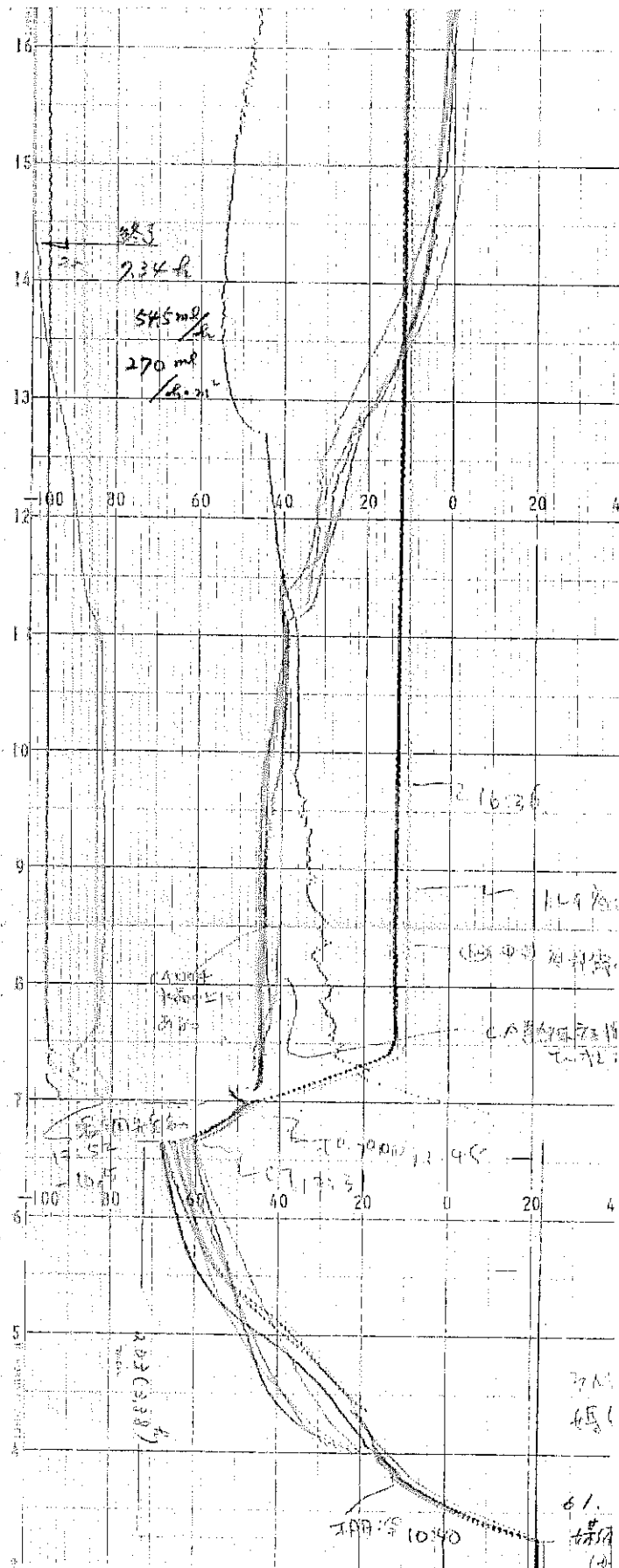


図5-17 運転記録(2)

(冷却温度: -60°C 、液量: 400ml 熱媒体加温温度: -20°C)



(冷却温度: -60°C、液量: 400ml 熱媒体加温温度: -10°C)

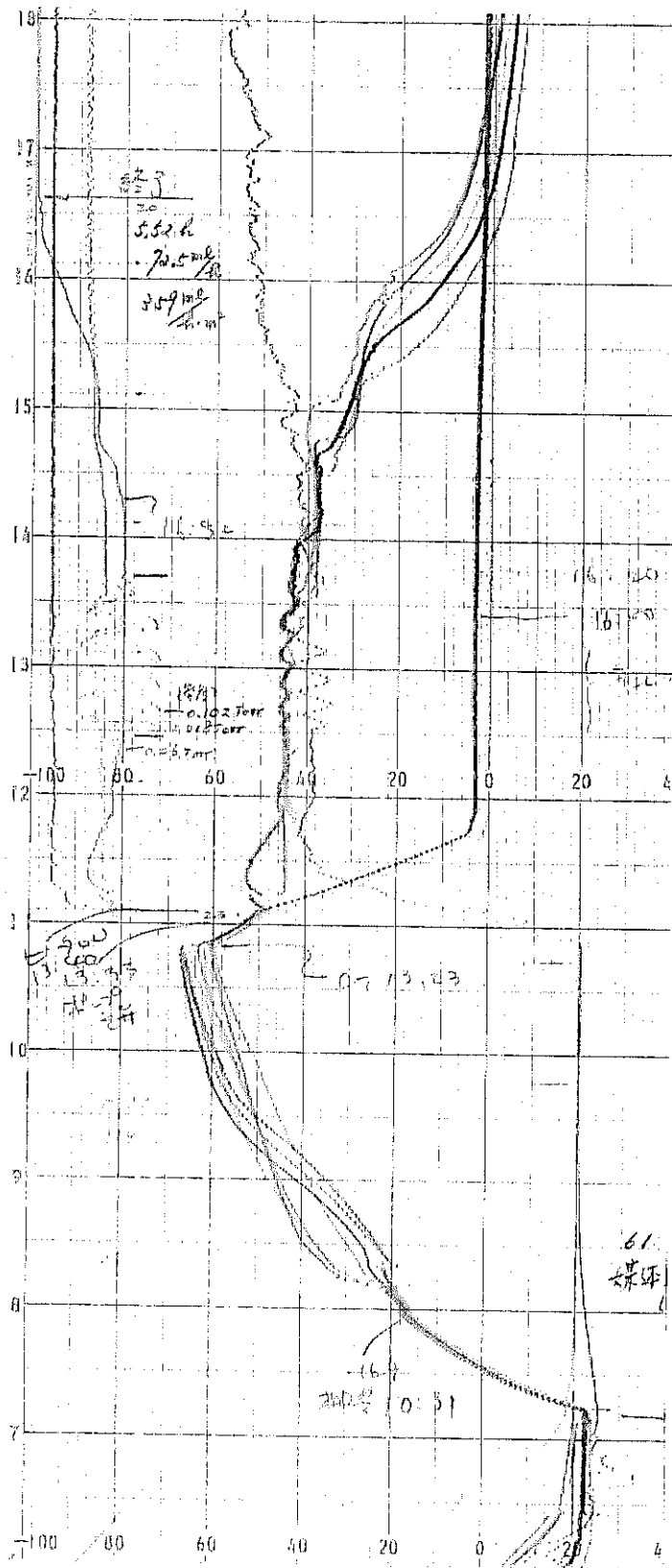


図5-17 運 転 記 録 (4)

(冷却温度: -60°C 、液量: 400ml 熱媒体加温温度: 0°C)

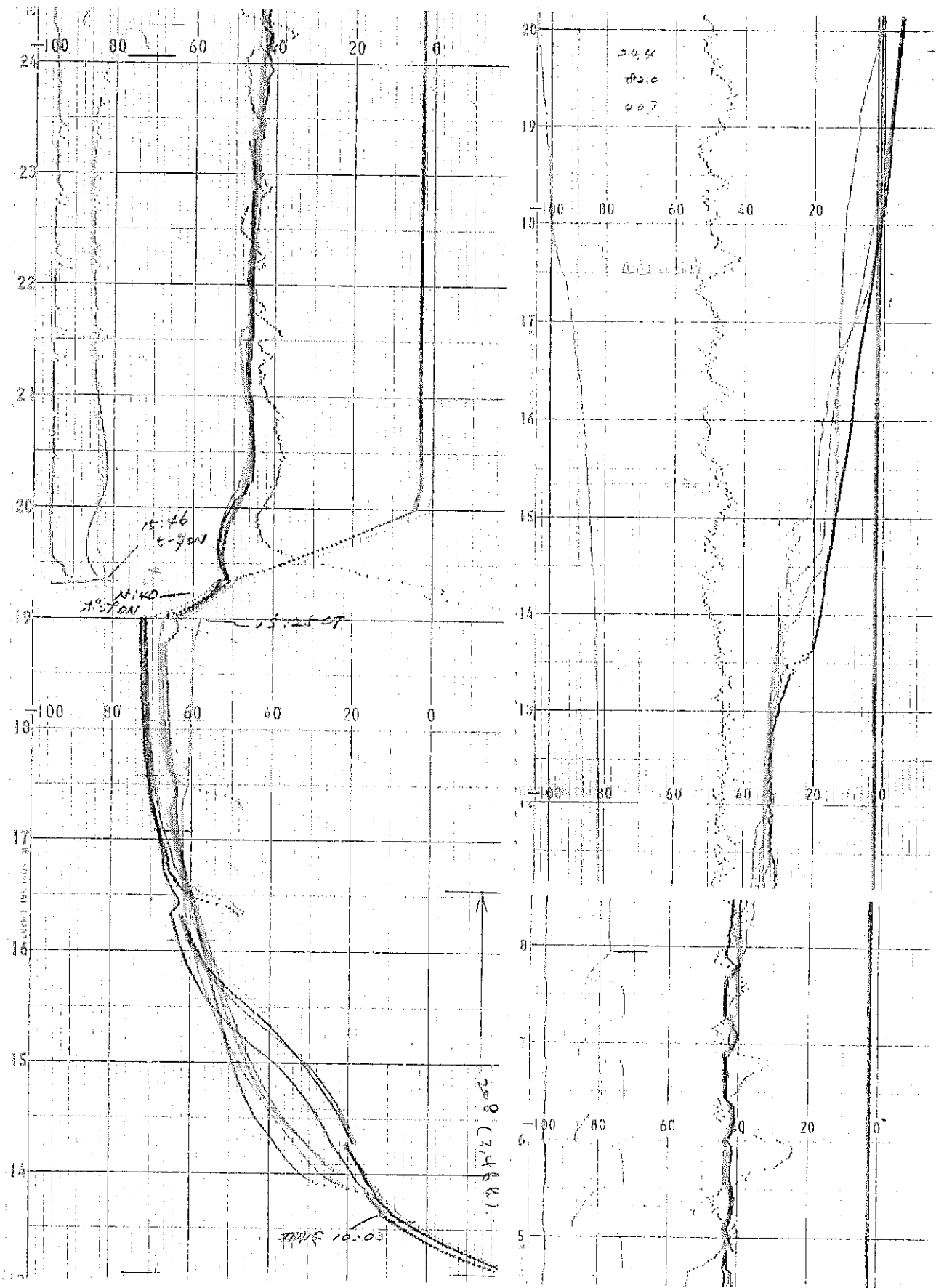


図5-17 運転記録 (8)

(冷却温度: -65°C 、液量: 2000ml 熱媒体加温温度: 0°C)



図5-17 運 転 記 録 (9)

(冷却温度：-65°C、液量：2000ml 熱媒体加温温度：10°C)

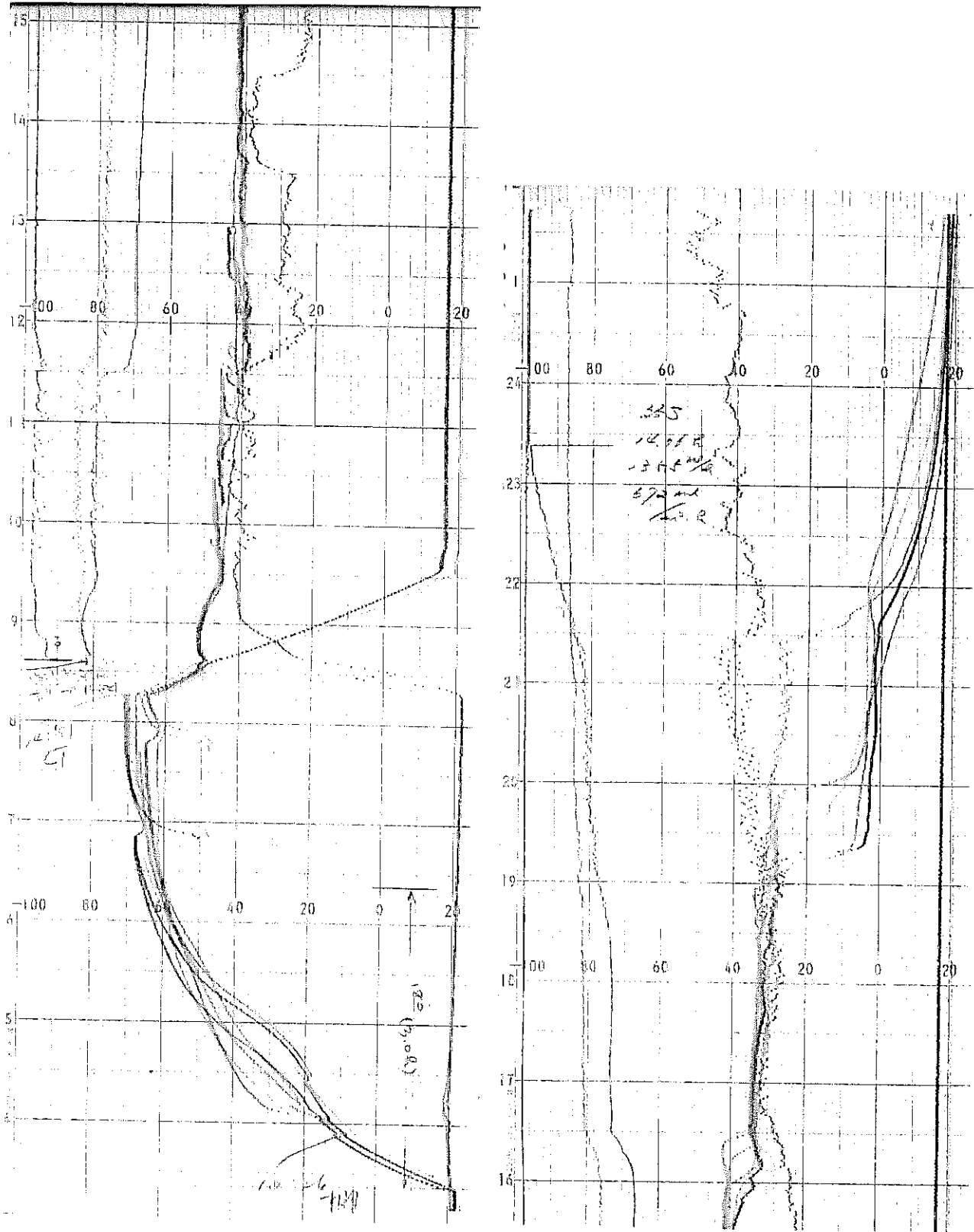


図5-17 運 転 記 録 (10)

(冷却温度：-65°C、液量：2000ml 熱媒体加温温度：20°C)

5.9 減率期における向上化確認試験

5.9.1 目的

乾燥速度は熱媒体を加温することによって、向上化を図られたが、乾燥時間で減率期の占める割合が大きいこと、前の試験で、減率期に入ると、固相状態を維持し、しかも大きな変化が見られないことから、減率期において、更に熱媒体加温しての向上化確認試験を行う。

5.9.2 試験方法

- ① 3 N硝酸溶液をトレイに2000ml (500ml /トレイ×4) を入れる。
- ② 凍結・乾燥棚を-65℃まで冷却する。
- ③ 熱媒体を0℃に加温して恒率期の昇華・乾燥を行い、減率期に入ると熱媒体を0℃から20℃、0℃から40℃、0℃から60℃に昇温設定し、循環する。

5.9.3 測定結果

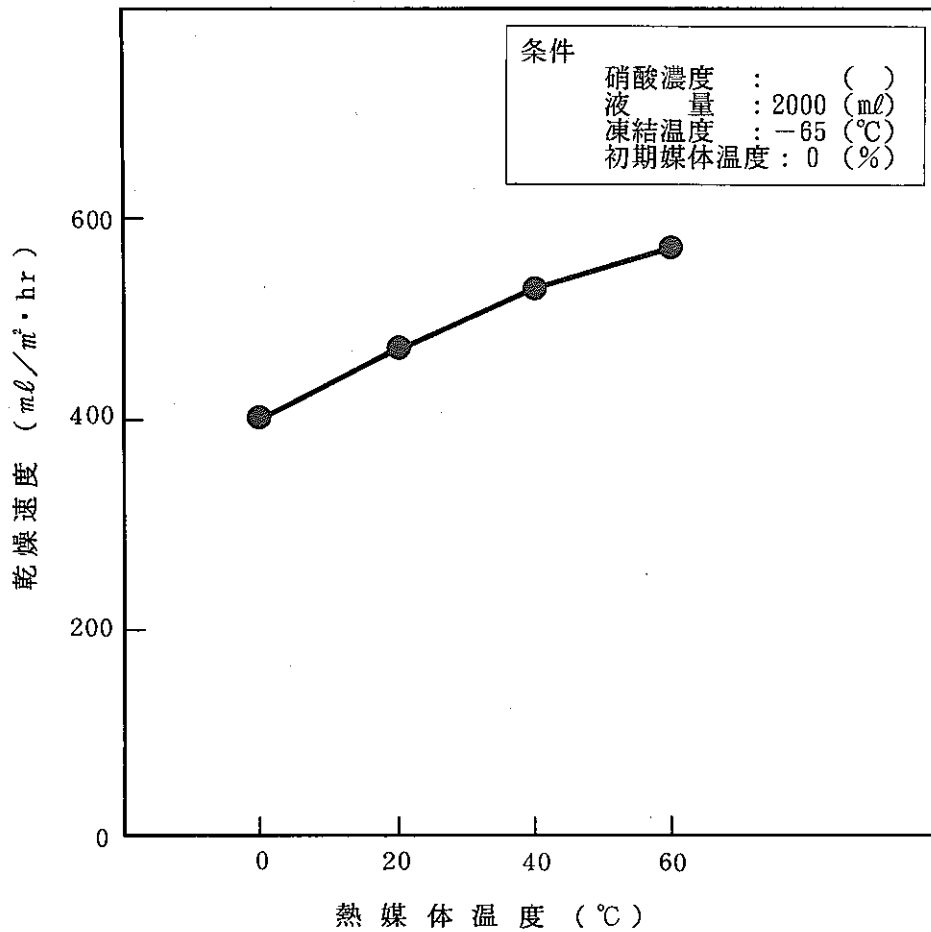
減率期における熱媒体加温に対する乾燥速度の測定結果を表5-11、図5-18に示す。また、運転記録を図5-19(1)~(4)に示す。

測定結果から、熱媒体加温温度0℃継続では、減率期に入って、固相状態となり、変化が現われなかった。熱媒体を20℃に昇温した時は、乾燥槽の真空度が若干下がったが、固相状態に変化が現われなかった。熱媒体を40℃に昇温した時は、乾燥槽の真空度が顕著に下がり、凝結器の温度が上がった。そして、乾燥末期には孤立した小さな固相体が融解し、熱媒体を60℃に昇温した時は同様な現象が現われ、大きな固相体が融解した。

以上の測定結果から、減率期における乾燥速度は熱媒体加温温度0℃に対して40℃の昇温では約半分の時間短縮が図られた。

表 5-11 減率期における乾燥速度向上化の測定結果

減率期の熱媒体 加温温度 (°C)	乾燥時間 (hr)	減率期乾燥 時間 (hr)	乾燥速度		備 考
			ml/hr	ml/m ² ·hr	
0 °C	24.40	10.77	82.0	405	〔運転条件〕 冷却温度：-65°C 硝酸濃度： 3 N 液 量：2000ml 初期熱媒体 加温温度： 0°C
20 °C	21.02	7.14	95.1	472	
40 °C	18.72	4.64	106.8	530	
60 °C	17.46	3.74	114.5	568	



5-18 減率期における熱媒体加温による乾燥速度

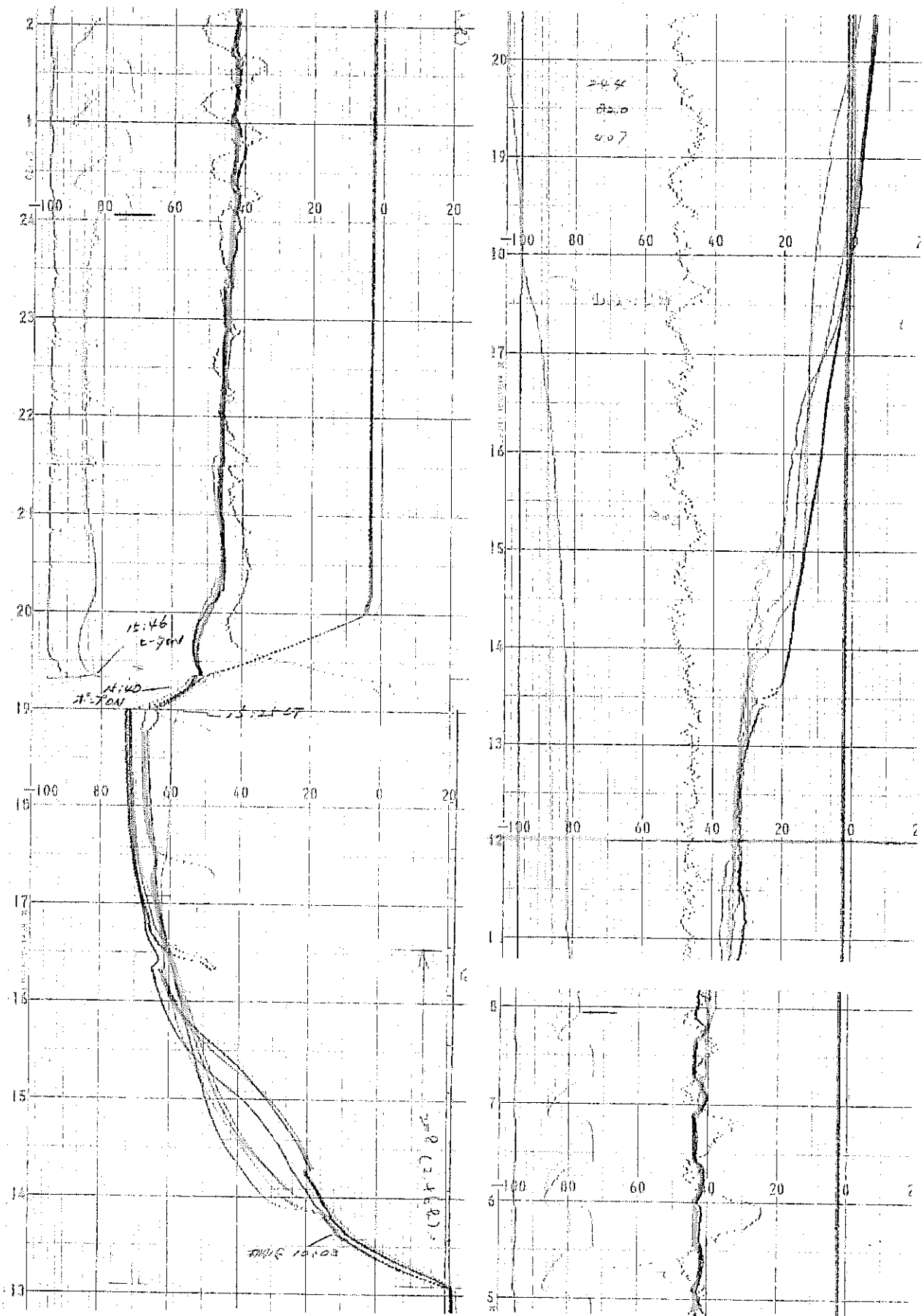


图5-19 運転記録 (1)

(冷却温度: -65°C 、液量: 2000ml 熱媒体加温温度: $0^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$)

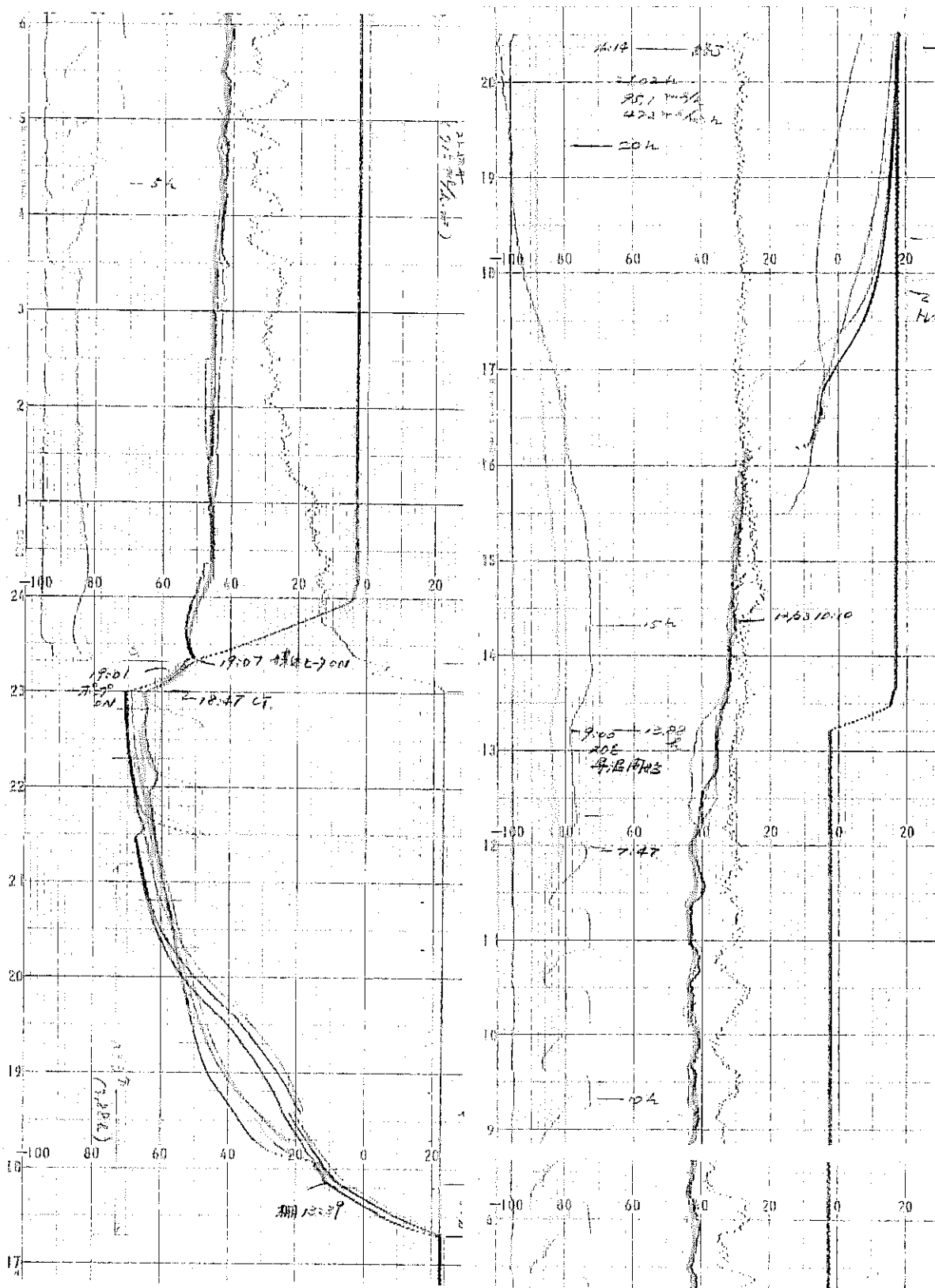


図5-19 運転記録(2)

(冷却温度: -65°C 、液量: 2000ml 熱媒体加温温度: $0^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$)

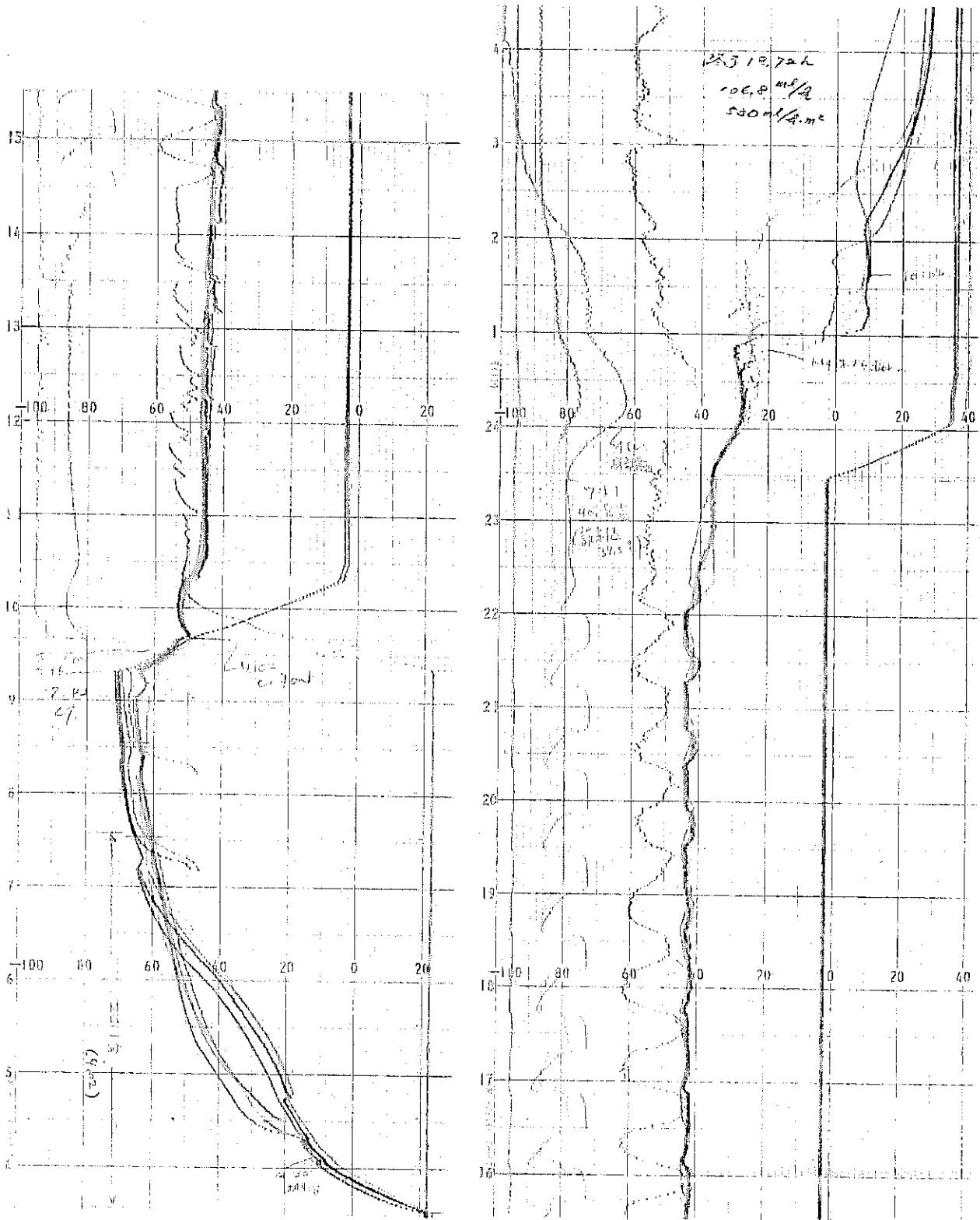


図5-19 運転記録(3)

(冷却温度: -65°C 、液量: 2000ml 熱媒体加温温度: $0^{\circ}\text{C} \rightarrow 40^{\circ}\text{C}$)

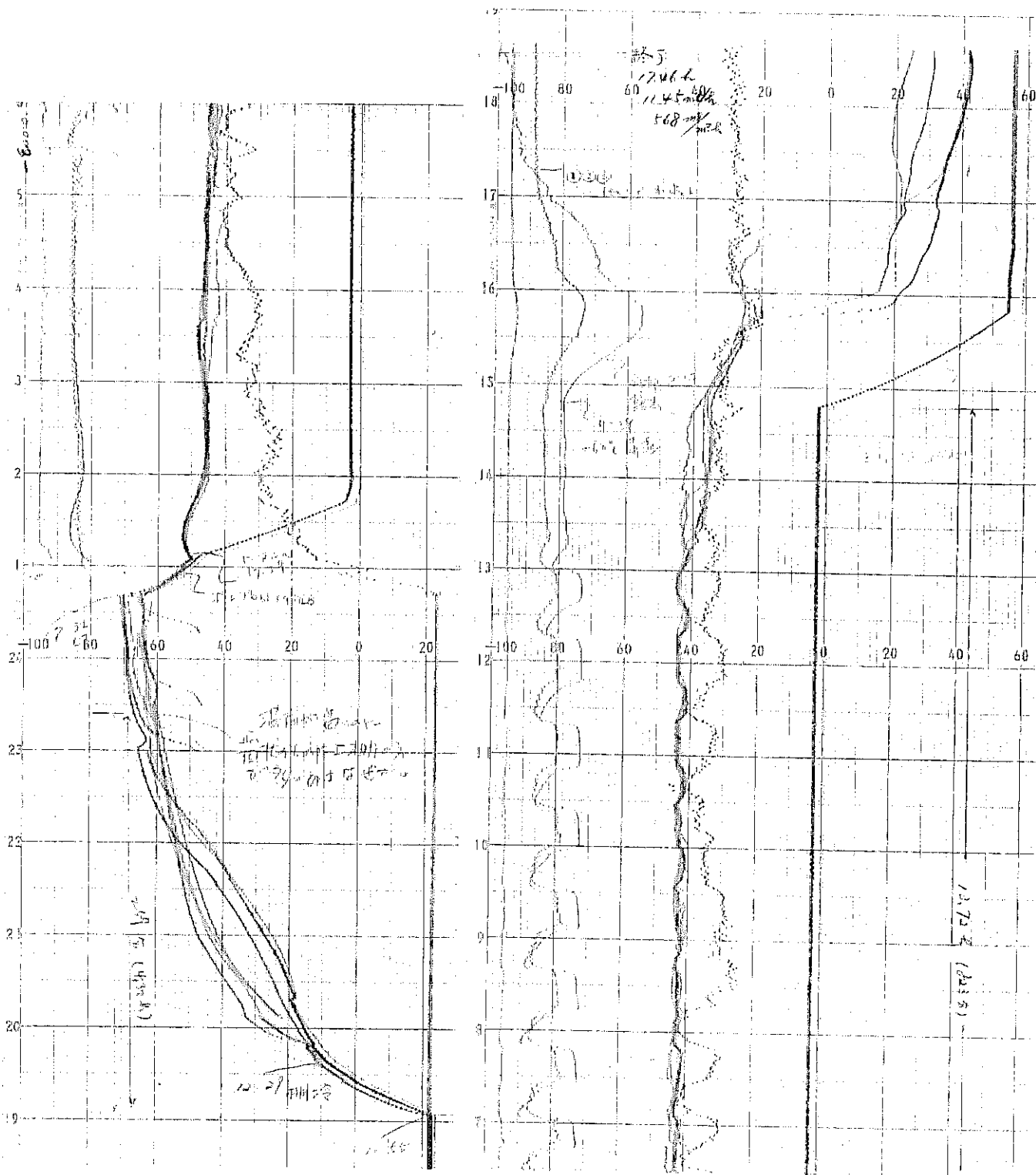


図5-19 運転記録 (4)

(冷却温度: -65°C 、液量: 2000ml 熱媒体加温温度: $0^{\circ}\text{C} \rightarrow 60^{\circ}\text{C}$)

6. 問題点

本試験運転中に生じた問題点について記載する。

6.1 打点記録計の指示値

本試験中において、打点記録計の温度指示値が常に -2°C 低い値を示しているため、原因を調査した。

- (1) C・A熱電対での指示値を冷接点補償器で確認した結果、 0°C を基準として $-1.5\sim -2.0^{\circ}\text{C}$ 低い値を示していることが確認できた。
- (2) 打点記録計のスパンやゼロドリフトについて、直流標準電流発生器を用いて、基準出力を冷接点補償器を介して、打点記録計とデジタルサーモメータに流した。その結果、表6-1に示すようにフルスケール(200°C)と基準出力との差が -0.25°C でかたよりはるが、打点記録計の許容範囲内であることから、記録計自体には問題なかった。
- (3) 打点記録計に問題がなかったので、C・A熱電対を乾燥槽の乾燥・冷却棚に設置し、乾燥・冷却棚を冷却しながら温度確認を以下のようにして行った。

校正済デジタルマルチメータとデジタルサーモメータを用いて、打点記録計の指示値とデジタルサーモメータの指示値を確認した。その結果、表5-2に示すように、デジタルサーモメータは、温度が低くなるに従って、指示値のバラツキが大きくなったが、傾向は、温度が低くなるに従って温度差が小さくなり、より低温になると温度差が逆転していることが確認されてきたが、結論は得られなかった。

表6-1 打点記録計の確認結果

基準出力 (°C)	デジタルサーモメータ (°C)	打点記録計 (°C)	基準出力との差 (°C)
-100	-100.2	-100.3	-0.3
-80	-80.2	-80.2	-0.2
-40	-40.2	-40.0	0
0	-0.2	-0.3	-0.3
40	39.8	39.9	-0.1
80	79.8	79.8	-0.2
100	99.8	99.8	-0.2

表6-2 ループでの確認結果

打点記録計 (°C)	デジタルマルチメータ (mV)	デジタルサーモメータ		デジタルサーモメータとの差 (°C)
		(mV)	(°C)	
22.3	-0.16	—	24.4	-1.9
-10.7	—	—	-8.9	-1.8
-19.5	—	—	-17.8	-1.7
-45.0	-2.94	-2.950	-44.5	-1.5
-45.0	-2.95	-2.953	-45.0	0
-52.0	-3.26	-3.267	-54.5	+2.5
-52.0	-3.16	-3.168	-50.8	-1.4
-70.0	-3.85	-3.857	-71.6	+1.6
-71.0	-3.91	-3.917	-74.0	+3.0
-71.5	-3.85	-3.865	-71.0	-0.5

6.2 ピラニー真空計の指示値

本試験に使用しているピラニー真空計は、文献によると、真空領域での感度は図6-1のような特性があるとされている。

ピラニー真空計の感度は、水蒸気と空気では数10%も違う。

また、混合気体の組成が分からないと、全圧力自体の測定に数10%の特性誤差を生み、更に、有機溶媒を含む試薬だと誤差はより拡がるといわれている。

よって、本試験に使用しているピラニー真空計の指示値は真値を示していないと思われるので、概略値として用いられることにする。

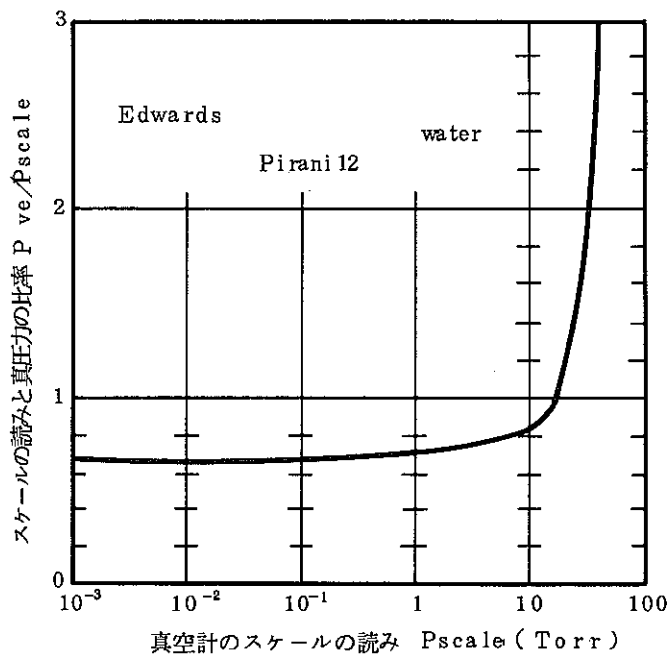


図6-1 ピラニー真空計の蒸気に対する特性
(空気、窒素はスケールのとおり)

エドワーズ社製PIRANI 12型 (カタログより)

6.3 媒体ラインのガス滞留

・現象

本試験中、図-2に示すように、乾燥槽の乾燥・冷却棚を冷却操作中に、媒体温度が上昇し、途中で急激に下がると同時に乾燥・冷却棚、品温が上昇した。また、コールドトラップの凝結器の冷却操作をしたところ、媒体吐出圧が設定値(0.9~1.2kg/cm²)まで上がらなかった。(0.2~0.5kg/cm²)

更に、冷却時(-65℃)には通常、媒体膨張タンクの液位が見えないのが見え、媒体が十分に循環していなかった。

・原因

媒体交換時に、媒体ライン中のガスを完全に抜かないため、エアロックを起こし、媒体の循環ができなかった。

・対処

媒体ラインのエア抜き弁よりガス抜きを行うことによって設定値まで上がり、正常になった。

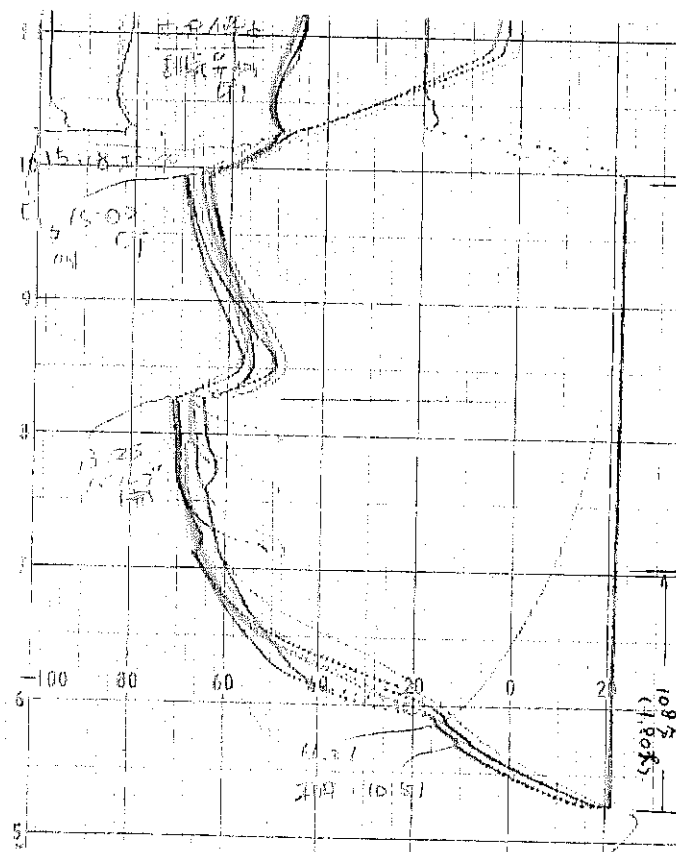


図6-2 運転記録

6.4 ピラニー真空計の腐食

市販のピラニー真空計は、測定子のフィラメント部が白金線で、この固定部が鉄をベースとしたニッケル、コバルト、の合金でできている。

そのため、硝酸雰囲気で使用することによって腐食し、真空計の指示値に異常値が起きた。

そこで、固定部を2～3 μm の金メッキを行い、腐食防止対策を行うことによって、市販で2～3ヶ月で腐食して使えなくなったものが、1.5年以上使っても指示値に異常値が現われていない。

また、金メッキの仕様品と市販品の指示値は、表5-3に示すように、若干低い値を示したが、ピラニー真空計の特性誤差を考慮すれば問題ないと考える。

表6-3 ピラニー真空計の市販品と金メッキ仕様品の比較

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	市 販 品 (Torr)	金 メ ッ キ 仕 様 品 (Torr)	備 考
- 2	6. 8	6. 0	H ₂ O使用
- 5	5. 6	4. 8	
-10	3. 7	3. 2	
-15	2. 38	2. 15	
-20	1. 55	1. 40	
-25	1. 01	0. 91	
-30	0. 62	0. 58	
-35	0. 38	0. 36	
-40	0. 22	0. 20	
-45	0. 13	0. 12	
-50	0. 07	0. 07	

6.5 凝結器の前方氷結による閉塞

・現象

本試験中、コールドトラップ槽の導管側の凝結器に多量にトラップし、ガス導入口の導管を閉塞した。

・原因

凝結器が極度に低温である場合には、水蒸気分圧が低くすぎ、相対に空気分圧比が増大する結果になり、前方氷結が起こり易くなり、閉塞の原因になると言われている。が、閉塞の有無とも冷却温度は同じであることから考え難い。

また、真空ポンプの排気能力の低下となる原因として油中の凝縮ガスの混在によって、到着圧力が高くなり、（排気能力低下）ともなって、水蒸気流量が遅くなり、前方氷結となる。そのため、確認した結果、閉塞した時の到着圧力は3,006Torrであり、新油に交換した時の到着圧力は0.009Torrで、新油では閉塞しなかった。

・対処

真空ポンプ油に混在する圧縮加圧されたガスが、ポンプ本体内でそのまま循環し、到達加圧が悪くなる。そこで、ガスバラストを行い、油の浄化をすることによって、到達圧力が良くなることから、試験ごとにガスバラストを実施することにした。

7. まとめ

廃液処理技術開発として、凍結真空乾燥法の適用を計画し、今回は、硝酸溶液を用いてのコールド試験を実施し、適用できることを確認した。

試験結果を評価すると、凍結真空乾燥法は、昇華・乾燥を利用した方法であるため、乾燥速度は蒸気分圧によって左右される。蒸気分圧が高いほど乾燥速度は高くなることが確認できた。

しかし、硝酸溶液の固相状態を維持するために、蒸気分圧を考慮して行わなければならない。

このコールド試験で得られた結果より、最適運転条件は、冷却温度 -65°C 、熱媒体加温温度は最初に 0°C に加温し、減率期では 20°C に再加温する。

この条件では、固相状態は半融-固化現象の繰返しが現われるが固相状態を維持して昇華・乾燥が行われ、乾燥速度は約 $470\text{m l} / \text{m}^2 \cdot \text{hr}$ である。

今後は、不純物及び放射性廃液を用いての除染効率の確認を行う予定である。また、実規模装置の製作に向けても検討を進めて行く予定である。

8. 謝 辞

今回の試験において、多くの試料の分析をしていただいた転換部運転課品質係の皆様方に深く感謝いたします。

9. 参考分献

- 1) Rossini 他 : Kirk-othmer, Encyclopedia of chemical Technology
Vol 15, 855 (1981)
- 2) 小林正和 : 製剤と機械17~23 (1980)、25~35 (1981) 38~46 (1982)
- 3) 大日向陽一他 : 化学装置、2、35~43 (1982)
- 4) 木村 進 : 乾燥食品 (光琳書院 (1966))
- 5) 小林正和 : 食品機械装置 Vol 13, No.4、43~51 (1976)
- 6) 小林正和 : 冷凍、Vol 56, No.650 1002~1016 (1981)
- 7) 近藤 勲 他 : 凍結真空乾燥装置の開発(1) (1986)