

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]

# NO-HNO<sub>3</sub>化学交換法(NITROX)による 窒素15濃縮コスト評価委託研究(II)

(最終成果報告書)

1993年12月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

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

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

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

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

載,  
に今

社 内 資 料

PNC T N8410 94-003

1993年12月



NO-HNO<sub>3</sub>化学交換法 (NITROX) による  
窒素15濃縮コスト評価委託研究 (II)  
(最終成果報告書)

委託先 石田 孝信<sup>\*1</sup>

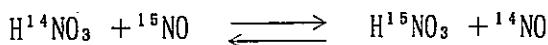
William Spindel<sup>\*2</sup>

担当責任者 上村勝一郎<sup>\*3</sup>

担当者 佐藤 俊一<sup>\*4</sup>, 遠藤 秀男<sup>\*3</sup>,  
森平 正之<sup>\*3</sup>

### 要旨

現在動燃内で窒化物燃料の実用性評価研究を進めている。窒化物燃料の窒素に天然窒素を使用した場合、炉内での<sup>14</sup>Nの(n, p)反応による<sup>14</sup>Cの発生と増殖比の低下を招くことになるため、窒化物燃料としての特性を活かすためには<sup>15</sup>Nを使用する必要がある。ところが、現在の<sup>15</sup>N生産量は小さく価格も約11万円/gと非常に高価である。そのため、生産量を大きくした場合の<sup>15</sup>N濃縮コスト評価の必要性が生じ、<sup>15</sup>N濃縮研究の第一人者である米国在住の石田孝信教授及びDr. W. Spindelに委託研究としてコスト評価をお願いした。本報告書は委託研究の最終成果報告を動燃の技術資料として再整理したものである。なお、評価に当たっての<sup>15</sup>N生産量を100kg/年～4,500kg/年に、濃縮度を90%～99.7%（または99.9%）に設定した。また、NITROX法の交換反応は



と表わせる。

\*1 ニューヨーク州立大学ストーニー・ブルック校化学部教授

\*2 米国科学アカデミー顧問

\*3 核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室

\*4 核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室（現プルトニウム燃料工場製造課）

## 目 次

I. 摘 要 .....	1
II. 総 説 .....	3
A 窒素15の濃縮法について .....	3
1. 低温蒸留法 .....	4
2. レーザー法 .....	5
3. 化学交換法（概説） .....	5
4. ナイトロックス法 .....	7
B 既刊レポートの概要 .....	8
第1報 .....	9
第2報 .....	10
第3報（付録つき） .....	10
第4報 .....	10
第5報 .....	11
III. ナイトロックス法プラントの設計と装置 .....	18
A 化学交換法プラントの構成要素について .....	18
1. 化学交換法カスケードの基本フロー図 .....	19
2. カスケード基本フローの改良点 .....	21
(1) ストリップ塔の付加 .....	21
(2) 二層複合方型カスケード .....	22
(3) 一酸化窒素の廃棄処理 .....	24
(4) 硫黄資源について .....	25
B 二層複合方型カスケードの理論と基本概念 .....	26
1. 可変パラメーターの数について .....	27
2. カスケード問題のマッケーブ・シール図解法 .....	28
C 装置に関する最低必要条件 .....	32
1. 装置材料の必要条件 .....	33
2. 装置構造の必要条件 .....	34
(1) 交換塔（ストリップ塔を含む） .....	34
(2) 濃縮端還流器 .....	39
構造上の必要条件 .....	39

年産 100kgプラント用還流器の内部構造	41
年産 500kgプラント用還流器の内部構造	42
(3) 一酸化窒素吸収塔	43
D 装置類仕様	44
1. 年産 100kgプラント用	44
2. 年産 500kgプラント用	45
3. 年産 1,500kgプラント用	45
IV. コスト評価の方法について	77
V. 結果と考察	81
A 濃縮窒素の単価	81
B 濃縮コストの内訳	82
1. 年産 100kgプラント	82
2. 年産 500kgプラント	83
3. 年産 1,500kgプラント	84
4. 年産 4,500kg	84
C コスト数値の考察	84
1. 年産 100kgプラント	84
(1) 最適条件	84
(2) 最適条件における濃縮度とコストの関係	85
(3) 最適条件以外でのコストの動き	85
2. 年産 500kgプラントと、1,500 kgプラント	85
(1) 最適条件における濃縮度とコストの関係	86
(2) 濃縮度以外のパラメーターとコストの関係	87
(3) 年産 100kgプラントとの比較	88
VI. 問題点とその解決諸法の検討（結論にかえて）	105
A 本研究で用いた硫黄資源の供給と「廃棄」の方法	105
B 本研究で用いた硫酸精製法	106
C 硫黄資源の自家リサイクル	107
1. 三酸化硫黄の硫黄による高温還元法	107
2. 濃硫酸の高温熱分解法	108
D 接触法硫酸製造工場への寄生	108
E 窒素15濃縮プラントの多目的利用	109
F 核燃料リサイクル工程における窒素15の回収	109
G 電気分解を併用する混成還流法	110

## 注意事項

成果報告書を読む際に注意すべき事項について、委託先の石田孝信教授よりコメントをいただいた。それを全文以下に掲載する。

窒素15 ( $^{15}\text{N}$ ) の高度濃縮について、そのコスト評価研究を1991年後半から1993年前半に至る期間に行い、その結果はすでに第1報—第5報\*として提出した。本稿はこれらの報告書の総括である。コスト評価の結果をまとめ、高度濃縮窒素15の大量生産を計画するについて解決すべき技術上、政策上の問題点を指摘し、それらの解決法の可能性を提唱するものである。

なお、専門外の読者のために、技術用語等の解説を所々に挿入した。

目次を見ていただければ分かるように、本稿は6章から成っている。この内、第Ⅲ章、「ナイトロックス法プラントの設計と装置」は技術上の理論と設計結果の記述である。この章は第Ⅳ章以下にのべる結果と考察の大意を把握して頂くために必要であるが、第Ⅳ章以下にも第Ⅲ章の結果の定性的な説明を適宜挿入しておいたので、第Ⅲ章はとばして読んで頂いててもよい。しかし第Ⅴ章「結果と考察」のB章「濃縮コストの内訳」と第Ⅳ章「問題点とその解決諸案」は是非とも読んでいただきたい。

とくに第VI章は、この部分を申し述べたいが為に本稿を起こしたようなものである。この時点でPNCの方々にとくにご承知いただきたい事は、①ナイトロックス法による窒素15濃縮費の数十パーセントが亜硫酸ガスの購入費である事と、②大量の亜硫酸ガスの供給と、副産物として生成する同じく大量の硫酸を市場に出したとき、国内産業に与えるであろう影響の甚大さである。第VI章でその解決法を考察する。

窒素15の大量濃縮を計画するに当たって、設計に必要な実験データの取得等、技術上なすべきことは多々あるが、この硫黄資源流通問題の解決が何にも増して重大である。第Ⅳ章と第Ⅴ章は、第VI章で考察する問題のよって来る所以の定量的説明と考えていただきたい。

第Ⅲ章では、既に報告した数値結果以外の、いわば定性的なもろもろの事項、特にこれまでの報告書では時間の関係で記述できなかった設計上の思索過程を説明した。

以上のように本レポートは各方面の読者を想定したので、同じ叙述の繰り返しが各所に見られることになるが、その点を予めご了承いただきたい。

\*報告書は英文であり、そのうち第1報から第3報は和訳を行い、下記社内資料にまとめた。

NO-HNO<sub>3</sub>化学交換法(NITROX)による窒素15濃縮コスト評価委託研究(I)(成果報告書和訳)  
(PNC PN8410 93-065, 1993年4月)

## I. 摘 要

これまでの研究のコストに関する結果を下記に箇条書きにする。

- (1) 大量の窒素15濃縮プラントとしてはナイトロックス (Nitrox) 法が最適である。同法では一酸化窒素 (NO) ガスと硝酸との間の窒素同位体交換反応において、窒素15が硝酸中に濃縮される事実を用いる。
- (2) 窒素15の年産規模を50kgから4,500 kgの範囲で検討した。それぞれの規模について装置の最適条件を求め、それに基づいてコスト計算を行なった。期待に反してスケールアップによるコストの低減のメリットは非常に小さい事がわかった。その主な理由は、窒素15濃縮全コストの約40%がNitroxプラントの運転に必要な亜硫酸ガス ( $\text{SO}_2$ ) の購入費であり、 $\text{SO}_2$  の必要量が窒素15の生産量に比例する事である。
- (3) 窒素15の濃縮度を90%から99%に上げるには、1グラムについての単価が0.80米ドルから1.10米ドルの範囲で上昇するが、99%から更に例えれば99.7%に上げるのに必要な単価の増加は1グラムについて0.10米ドル前後にすぎない。
- (4) 年産100kg, 500kg, 1,500kg, 4,500kgのそれぞれについて、1グラムの窒素15の濃縮単価を次に示す。

---

年産 100kg	濃縮窒素15のグラム単価 [単位=米ドル (1991年)]			
	年賦償還期間 10年		年賦償還期間 15年	
	硫酸壳却利益	硫酸壳却利益	硫酸壳却利益	硫酸壳却利益
窒素15	ナシ	アリ	ナシ	アリ
濃縮度				
90.0 %	19.75	15.60	18.60	14.45
99.0 %	20.95	16.40	19.80	15.25
99.9 %	21.10	16.50	19.90	15.30

---

年産 500kg	濃縮窒素15のグラム単価 [単位=米ドル (1993年)]			
	年賦償還期間 10年		年賦償還期間 15年	
	硫酸壳却利益	硫酸壳却利益	硫酸壳却利益	硫酸壳却利益
窒素15	ナシ	アリ	ナシ	アリ
濃縮度				
90.0 %	20.10	15.95	19.05	14.90
99.0 %	21.15	16.60	20.10	15.55
99.7 %	21.25	16.70	20.20	15.65

---

年産 1,500kg 窒素15 濃縮度	濃縮窒素15のグラム単価 [単位=米ドル(1993年)]			
	年賦償還期間 10年		年賦償還期間 15年	
	硫酸壳却利益 ナシ	硫酸壳却利益 アリ	硫酸壳却利益 ナシ	硫酸壳却利益 アリ
90.0 %	19.75	15.60	18.75	14.60
99.0 %	20.80	16.30	19.80	15.30
99.7 %	20.95	16.35	19.95	15.35

- (5) 年産50kgプラントは装置建設費が年産 100kgプラントのそれと殆ど同じであるため、窒素15の単価が 100kgプラントのそれに比して数十パーセント高くなる。したがって、最初のPNCの要望は年産50kgプラントのコスト評価であったが、代わりに年産100kgプラントの評価を行なった。(設計その他の詳細は第3報を、設計とコスト計算のソフトについては第2報を参照されたい。)
- (6) 窒素15濃縮プラントとしては、年産 500kgが最適の規模である。理由は還流器の設計上の利点と塔槽類や熱交換器類その他の標準規格上の利点。したがって、年産 500kg以上のプラントでは、500kg用濃縮部分をユニットモジュール(Unit module)として、その幾つかを並列に運転するのが良いと思われる。
- 例えば、本研究では、1,500kgプラントの濃縮セクションに500kg用モジュールを三基並列に用いた。(設計その他の詳細は第4報を、設計とコスト計算のソフトについては第5報を参照されたい。)
- (7) 規模が年産500kg以上になると、これに必要なSO<sub>2</sub>の量と、同プラント運転の副産物として生じる硫酸の量とが日本の硫酸工業のインフラストラクチャー (Infra-structure)に少なからぬ影響を与えると予想される。
- 例えば年産500kgプラントを一年間運転するのに必要なSO<sub>2</sub>の量は約18,000トン、これは大型のSO<sub>2</sub>製造工場の年産に優に匹敵する。年産 1,500kgの窒素15濃縮に必要なSO<sub>2</sub>を一対一で供給しうる規模をもったSO<sub>2</sub>工場は数えるほどしか存在しないと思われる。
- (8) この問題の考え得る対策を幾つか本稿第VI章で論じた。

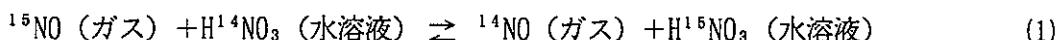
## II. 総 説

本レポートでは研究結果の要点を伝える事を旨とし、専門的詳細は既刊のレポートの当該箇所を指摘するに止める。ここでは先ず窒素15濃縮の諸法を比較検討し、ナイトロックス(Nitrox)法を採用するに至った経過を述べ、次に本研究の既刊報告書を紹介して、次章以下の引用に資する。

### II-A : 窒素15の濃縮法について

本研究では一酸化窒素(NO)ガスと硝酸との間の同位体交換反応が最適であるとの結論を得、それに基づいてコスト評価を行なったのであるが、この結論に至った経過を先ず略述する。

1950年代に硝酸ウラニル水溶液型の動力炉が真剣に検討されたころ、窒素15の大量濃縮法が研究された(第1報参照)。方法の主なものはガス拡散法、化学交換法、イオン交換法、遠心法であったが、結局化学交換法がもっとも有望と目された。化学交換法の主なものは、①アンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスとアンモニウム(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)塩水溶液間、②青酸(HCN)ガスと青酸塩(CN<sup>-</sup>)水溶液間、③一酸化窒素(NO)ガスと硝酸水溶液間の多段向流交換法であった。なかでも③の窒素同位体交換反応、



は、(i) その平衡定数(したがって窒素15の分離係数)が常温で1.055と、他の諸法にくらべて格段に大きいことと、(ii) 同法の副産物として生成する硫酸に付加価値があり、硫酸の売却利益を見込み得ること(後述)の二点から最も有力な窒素15濃縮法と見なされた。

その後1970年代に(第1報)液体金属高速増殖炉の混合窒化物燃料が検討された時期に、化学交換法、低温蒸留法、レーザー法が技術難易度、投下資本額、濃縮窒素の単価等の見地から比較再検討された。その結果も1950年代の結論を支持することになり、NO/HNO<sub>3</sub>法(以下には通例に従ってNitrox法とよぶ)が最も経済的であるとの結論が得られた。

今回のコスト評価研究に至るまでの期間、窒素15は研究用トレーサーとしてのみ使用され、主にNitrox法と一酸化窒素の低温蒸留法によって生産してきた。Nitrox法は、おもに窒素15の標識化合物の有機合成を主業とする会社が、自家用を満たすだけの窒素15の生産に用いている。何れも濃縮窒素の日産量はグラムのオーダである。その結果、余分の窒素15はあまり出回っていない。

以下にこれら諸法の要点と利害得失をまとめておく。

## II-A-1：低温蒸留法

一酸化窒素の低温蒸留法はその液体が二量体,  $(NO)_2$ , として存在しているため、蒸留法としては分離係数が大きいことが利点である。例えば一酸化窒素の沸点120Kにおける $^{14}N^{16}O / ^{15}N^{16}O$ の蒸気圧比は 1.027と大きい。また蒸留法であるから、化学交換法と異なり濃縮物質（たとえばNitrox法で窒素15を濃縮された硝酸流）を化学的な方法で還流する必要がない。しかし同法には大きな欠点が二つある。

- (a) 窒素の天然同位体は  $^{14}N$ と  $^{15}N$ であり、酸素の天然同位体は  $^{16}O$ ,  $^{17}O$ ,  $^{18}O$  である。したがって分子NOには 6 種の同位体分子があり、これらの同位体分子の天然における存在比は窒素、酸素それぞれの天然存在比に対応したランダム分布に従っている。これを第1表の第2欄に示す。

第1表 一酸化窒素 (NO) 同位体の天然存在比

同位体分子	天然存在比 (%) (25°C)	$^{14}N^{16}O$ に対する分離係数 ( $\alpha$ )
		(120K)
14-16	99.390	1.000
14-17	0.037	1.019
15-16	0.369	1.028
14-18	0.203	1.040
15-17	0.000137	1.049
15-18	0.000755	1.069

同位体分子の存在比の和は 1 である。この表の最後の欄は 120K (Kは絶対温度) における14-16 ( $^{14}N^{16}O$ をこのように略す) に対する蒸気圧の比である。これが蒸留法の分離係数になる。分離係数が 1 より大きいということは、14-16以外の同位体分子、たとえば15-16は液相に濃縮され、14-16は気相に濃縮される事を意味する。NOを蒸留すると、これら 6 種の分子が液相に入ることを競いあう。蒸留塔の中では、分離係数が大きな分子ほど塔の下方を占め、そうでない分子ほど塔の上方を占める。従って、蒸留塔のボイラ (still)の部分に一番濃縮されるのは15-18であり、次が15-17、その次が14

-18, とゆう順序になる。しかし15-18も15-17も14-18もモル比が低く、窒素15の濃縮には15-16を待たねばならない。だが、15-16は14-18, 15-17, 15-18に邪魔されてボイラーに下りて来られない。普通は同位体分子間に同位体の交換が起こって（たとえば、15-16と14-18との間で交換が起こると、14-16と15-18ができる、元は15-16中にあった15が15-18として、塔のもっと下方に下りて来られる。）しかし 120Kの低温にあっては一酸化窒素間に同位体交換反応が起こらない。

以上の理由で、一酸化窒素の一回の低温蒸留で得られる窒素15の濃縮度は50%程度である。濃縮度をより上げるには、一回目の蒸留で得られた濃縮窒素を一旦常温まで暖めて（常温では交換反応が起こるから）、全体の窒素15存在度が高い状態で改めてランダム分布を得、これを二回目の低温蒸留に掛けるか、中間の温度で触媒による交換反応の促進を使ってランダム分布を得、これを二回目の低温蒸留にかけるか、何れにしろこの操作を数回繰り返す。この数度にわたる冷却-加熱-冷却操作のため熱効率が著しく悪い。

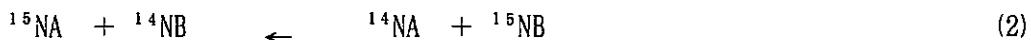
(b) 一般の「常識」に反してNOは熱力学的に非常に不安定な化合物である。NOの標準生成熱は+21.57 kcal/mol。ある条件が満たされると液体または固体のNOは爆発する。その爆発のエネルギーは同重量の TNTの約60%。70年代にLos Alamosで実際に数回の爆発事故があり、それが一つの理由で、Los Alamosのプラントは80年代を通して漸次縮小され、1993年現在は完全に閉鎖されている。

#### II - A - 2 : レーザー法

レーザー法は本コスト評価の対象とするには基礎データが皆無に近く、また、レーザー光子のコスト、光化学反応効率、プラント体積（またはスループットの）問題等の諸点で、今回の窒素15量産計画には適当でないと判断した。したがって今回のコスト評価からはずした。

#### II - A - 3 : 化学交換法（概説）

同位体濃縮のための化学交換法では、その同位元素を含む二つの化合物間の同位体交換平衡が同位体原子の完全なランダム分布からずれる事を利用する。完全にランダムな分布から同位体濃縮は得られない。窒素15に限っていえば、従来研究された窒素15の化学交換系は、すべて一分子当たり窒素一原子が含まれる化合物間の反応か、同位体置換によって分子の対称数が変化しない化合物の反応であるから、これらの反応による濃縮反応の単段分離係数は、その交換反応の平衡定数に等しい。従って一般に、



で表される反応の平衡定数 (K) は、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  の単段分離係数 ( $\alpha$ ) に等しい。ここで A または B は、それぞれの分子を構成している N 以外の原子すべてと分子構造とを表すものとする。たとえば反応(1)の A は酸素原子 (O) を、B は硝酸の H と  $\text{NO}_3^-$  を表す。

同位体濃縮のための化学交換反応に必要な、または望ましい、条件を列記する。

- ①  $\alpha$  が 1 に比して出来るかぎり大きいか出来るかぎり小さいこと。すなわち、1 との差が大きいこと。
- ② 交換反応速度が大きいこと。
- ③ 单段平衡反応を多段のカスケードに組み得ること。従って、交換反応に関与する二つの化合物の一つが気体で、第二の化合物が液体または溶液であるか、あるいは一方が溶液で他方がイオン交換樹脂のような固体である事が事実上の必須条件である。何れにしても相間界面の分子の移動と液中の拡散速度が大きいことが②に関して必要である。
- ④ カスケードの両端で、一方の化合物を他方の化合物に完全に(100%) 化学変換出来ること。即ち完全還流が可能な事。この条件はとくにカスケードの濃縮端で必要である。(例えば反応(1)では、濃縮端で  $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}$  が、減損端で  $\text{NO} \rightarrow \text{HNO}_3$  が、特に前者が必須である。)
- ⑤ 還流反応に必要な化学物質が安価であり、大量に入手でき、還流反応の副産物化合物の廃棄処理が容易なこと。
- ⑥ 交換反応カスケード装置(普通は交換塔)と還流器中の濃縮物質(たとえば、濃縮された窒素15を含んだ硝酸と NO)のホールトアップ(含蓄量)が小さいこと。
- ⑦ 濃縮装置の(窒素)反応物質に対するスループット(throughput)が大きいこと。即ち、装置がその単位体積内で単位時間中に処理し得る(窒素)化合物のモル数が大であること。

1930年代後半以降研究された窒素15の化学交換濃縮法の主なものを第2表にまとめた。

第2表 窒素15の化学交換濃縮法の数例

交換反応系	分離係数 ( $\alpha$ )
(i) $^{15}\text{NH}_3(\text{g}) + ^{14}\text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons ^{14}\text{NH}_3(\text{g}) + ^{15}\text{NH}_4^+(\text{aq})$	1.023 [25°C, 1気圧]
(ii) $^{15}\text{NH}_3(\text{g}) + ^{14}\text{NH}_4\text{R}(\text{s}) \rightleftharpoons ^{14}\text{NH}_3(\text{g}) + ^{15}\text{NH}_4\text{R}(\text{s})$	1.026 [25°C, 1気圧]
(iii) $^{15}\text{NO}(\text{g}) + ^{14}\text{N}_2\text{O}_3(\text{lq}) \rightleftharpoons ^{14}\text{NO}(\text{g}) + ^{14}\text{N}^{15}\text{NO}_3(\text{lq})$	1.036 [-9°C, 1気圧] 1.032 [14.5°C, 3.4気圧]
(iv) $^{15}\text{NO}(\text{g}) + \text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons ^{14}\text{NO}(\text{g}) + \text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{aq})$	1.055 [25°C, 1気圧]

[註]  $\text{NH}_4\text{R}$  はイオン交換樹脂。

化学交換法プラントのフローブロック図を第1図に示す。第2表の反応を例にとると、反応(iii)と(iv)のための第1図「濃縮物質還流用ケミカル」は  $\text{SO}_2$  で、硝酸または液体  $\text{N}_2\text{O}_3$  を  $\text{NO}$  ガスに変換する。この際、副生成物として硫酸ができる。

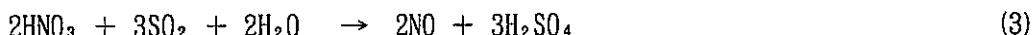
化学交換法の難点は、カスケードの両端における還流に化学反応が必要であり、化学廃棄物が出ることである。例えば、 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  法ではナトリウム塩またはカルシウム塩が、 $\text{NO}/\text{HNO}_3$  法では硫酸が生成される。ただし硫酸の場合は濃度も約15Mと高く、濃硫酸として売却が可能であり、硫酸の売却利益を見込み得る利点がある。それに対し背い生成物が  $\text{NaCl}$  等の塩類の場合は、逆に廃棄処理費が必要となる。

Nitrox法は、この副産物の利点と  $\alpha$  値が大きいことによって、これまで数次の窒素15濃縮評価プロジェクトで最も有望だと判定されてきた。

#### II-A-4 : ナイトロックス法

ここでNitrox法について少し詳細に述べる。

Nitrox法の向流（後出）交換塔内で反応(1)により窒素15は硝酸中に濃縮されるが、反応(1)の左辺の  $^{16}\text{NO}$  を供給するためには、交換塔の下端（=濃縮端）に得られる  $\text{H}^{16}\text{NO}_3$  を主に反応(3)により還元する必要がある。



反応(3)を大型プラントに使用するには（本報告でも後述するように）非常に大量の亜硫酸ガス ( $\text{SO}_2$ ) が必要になる。また非常に大量の硫酸ができる。硫酸の売却によって理論的には窒素15濃縮コストが大幅に低減できるが、この硫酸の量は市場を大混乱させること間違いない。

また一般市場で売却できる硫酸は亜硫酸ガス等の不純物を含有してはならず、また既に提出したレポートで度々指摘してきたように、大量の亜硫酸ガスの購入運搬と、同じく大量の硫酸の売却運搬中の事故の危険性をも考慮に入れねばならず、国内硫酸関係化学工業界のインフラストラクチャーに及ぼす影響を出来るだけ少なくしなければならない。これらに関する対策が必要である。解決策として考え得る数案を第VI章に提示した。

Nitroxプラントのもう一つの問題は、廃棄物として出る減損一酸化窒素（窒素15の存在度が自然存在度より低くなった一酸化窒素）の処理である。窒素15の濃度が薄くなる事が問題なのではない。減損一酸化窒素を硝酸にすれば、化学的には硝酸であるから、硝酸として再販出来る。問題は  $\text{NO}$  を殆ど完全に硝酸に変えて、 $\text{NO}$  の空気中への放出量を許容限度以下に押さえる事が問題である。 $\text{NO}$  の吸収塔内で、主に下記の反応によって  $\text{NO}$  が硝酸に変化する。



まず反応(4 a)が起こり、次に反応(4 b)が起こるから、吸収反応に参入したNOの一部は反応(4 b)のために必ずNOとして再生される。このため、排気中のNO濃度を許容量以下にするには小型の硝酸プラントに匹敵する規模のNO酸化吸収塔が必要な事が今回の研究で分かった。

普通、同位体濃縮プラントの理想形は、同位体の原料物質の生産工場(Nitroxの場合、原料は硝酸工場)の隣接地にプラントを建設し、原料工場から原料物質の補給をうけ、減損物質を(原料物質と同じ化学物質として)原料工場に返還する形の、寄生プラント方式である。しかしそトリップ塔を濃縮プラントに加えることにより、Nitroxプラントの硝酸工業への依存度は非常に低く出来る。とくに大規模のNitroxプラントは、後述するように、寄生するならばむしろ硫酸工場の寄生プラントとすべきである。寄生しなくとも良い方法も考えられる。

## II-B：既刊レポートの概要

以上の考察の結果、今回の一連のコスト評価はNitrox法プラントの設計に基づいた。その結果は下記のレポートで報告した。

第1報：「化学交換法による年産50kgの窒素15濃縮プラントのコスト評価」

("A Chemical Exchange System for Producing 50kg per Year of Highly Enriched Nitrogen-15")

石田孝信, William Spindel (1992年1月)

第2報：「化学交換法による同位体濃縮に関する二層複合方形カスケードの理論及び年産100kgの窒素15濃縮プラントのためのコスト評価ソフト」

("Theory of Two-Section Square Cascade and Cost Estimation Program for Production of 100kg per Year of Highly Enriched Nitrogen-15")

石田孝信 (1992年8月)

第3報：「化学交換法による年産100kgの窒素15濃縮プラントのコスト評価」

("A Chemical Exchange System for Producing 100kg per Year of Highly Enriched Nitrogen-15")

石田孝信, William Spindel (1992年8月)

第3報：「100kg用コスト評価ソフトのアウトプット例と濃縮流還流器の概略図」

付録 石田孝信 (1992年8月)

第4報：「ナイトロックス法による年産100kg 規模以上の窒素15濃縮プラントに関するコスト評価」

("The Nitrox System for Producing Highly Enriched Nitrogen-15 at Production Rates Higher than 100 Kilograms per Year")

石田孝信, William Spindel (1993年3月)

第5報：「窒素15濃縮のコスト計算用ソフト：年産500kg 用プログラム500kg2S, と年産1,500kg 用プログラム1500kg2S」

("Programs, 500kg2S and 1500kg2S, for Estimation of The Cost of Producing Highly Enriched Nitrogen-15 at Annual Production Rates of 500 kg/year and 1,500kg/year")

石田孝信 (1993年3月)

次に以上の報告書の要点を略述する。

第1図のブロックフロー図をNitrox法にあてはめると第2図となる。

**第1報** 濃縮度99%の窒素15を年産50kg規模で生産するためのコスト見積もりの仮報告である。第2図の「交換濃縮塔」と「濃縮 $H^{15}NO_3$ 還流器」の部分を、第1セクション(予備濃縮セクション)と第2セクション(主濃縮セクション)の二つのセクションに分け、結果として二層複合方形システム(Two-Section Tapered Cascade)とした。第1塔(Section-1 column)によって窒素15をその自然存在度(0.366%)から数パーセントまで高め、これによって一部濃縮された硝酸を塔径の小さい第2塔(Section-2 column)の供給流として用い、第2塔内で濃縮後を最終値まで高めた。第2図に二層方形カスケードを適用し、さらにポンプ、コンプレッサー、熱交換器、貯槽類等を加えると、第3図になる。

第1塔によって濃縮された中間製品の濃縮度をテーパー点(taper point)における原子分率と呼ぶ。コスト評価の一つの変数として我々はこの原子分率を採用した。

二層複合方形カスケードの最大の利点は濃縮窒素の還流(反応(3))に必要な亜硫酸ガスの量の節減である。第1塔によって得られる濃縮度は数パーセントにすぎないが、流量が大きく、したがって還流に要する亜硫酸ガスの量は膨大である。その代わりに第2塔中の流量が比較的小さく、従って第2塔の還流に必要な $SO_2$ の量が小さく、しかも濃縮度が数パーセントから90%以上まで一気に上昇する。

第1報では、第2報に収録した二層複合方型カスケードの理論にもとづき、99%の窒素15の年産50kgに必要な交換塔の塔高、分離段数、濃縮度等を還流比、テーパー点の原子分率、塔径の関数として計算した。第1報に用いた装置類のコストデータは、時間が無かったため、1955年にOakRidgeで行なわれたNitroxプラントのコスト評価に用いられた装置類のデータ

タから外挿によって求めた、あくまで概算値である。しかし、それにしてはその後メーカーから見積書をとって得た装置コストと良く合っている。

**第2報** 二層方型カスケードの理論の報告と年産100kg 用コスト計算ソフトの説明である。

二層のそれぞれの塔は方型カスケード(square cascade)である。単一の方型カスケードの理論は良く知られているが、それを二層直列に接続した場合の濃縮度、還流比、テーパー点、等の相関関係の理論は公表されたものが見当たらなかったので、本研究で新たに開発した。

**第3報** 年産100kg のプラントによる濃縮コストの評価報告である。最初は年産50kgの評価を行なう筈であったが、装置設計上、50kgプラントはコスト高だと分かった。

濃縮度90%，99%，99.9%のそれぞれについて、年産50kgに必要な装置の設計から始め、それに基づいて仕様を決め、メーカーから見積りを取り、これらのデータを使ってプラントの最適化を行なった。その結果、次のことが分かった。

第1塔の塔径を年産50kgに合わせようすると、既製工業用として得られる最小サイズのランダム(random)充填材(例えば、Norton Chemical Process Products, Akron, Ohio 製のIMTP No. 15)でさえ、大きすぎる。ランダム充填物を用いた充填塔を設計する場合、チャネリング(channelling)等によるHETPの異常な増大を防止するために、塔径を充填物サイズの約8倍以上に取るのが良いとされる。上記のIMTP No. 15に相当する最小塔径は内径で約6インチである。このサイズの塔を使用すると、年産100kg が可能となる。さらに、この塔径で年産50kgに相当するガス量を流すと、ガス流速が低すぎて、塔の安定な作動が得られない。以上の理由により、第3報では第1塔以外の装置もすべてスケールアップして、全体として年産100kg のコスト評価となったが、50kgプラントに比して濃縮単価の大幅な低減を得た。

第4図に第3報で用いた二層複合システムのフロー図を示す。

第4図に示したように、100kg プラントではストリップ塔(Stripping Section(C-6))を加えた。ストリップ塔の効用は、原料供給流中に含まれている窒素15を出来るだけ(例えば自然存在比の十分の一のレベルまで)抽出し、これにより供給物質としての硝酸の必要量を大幅に低減し得ることである。第3報では、ストリップ塔の排気NOガス中の窒素15の原子分率を自然存在比の十分の一にとった。このストリップ塔の効用は、硝酸工業に対する窒素15濃縮プラントの依存度が十分の一になった事である。このストリップ塔の設備投資額は、第1濃縮塔のそれ

の約四分の一から三分の一であり、濃縮費全体からみれば半パーセントのオーダーである。

**第4報** 当初の目的は年産500kg, 1400kg および年産4,500kg の評価であったが、下記の考察の結果、年産500kgと1,500kgとの評価をなし、年産4,500kgのためには1,500kgの

プラントを三工場、別々に建設するのが得策であるとの結論を得た。

装置類、とくに濃縮硝酸の還流器の大型化に設計上の限度があり、またプラント規模を年産500kg以上に大型化するメリットがなく、かえってデメリットが大きくなる事が分かった。従って、1,400kg プラントも、それ相応の大型装置を設計せず、その濃縮部として500kg プラント用の濃縮機能部分をモジュール(module)として三組並列に使用し、廃棄物処理、副産物処理、貯槽類等のサービスセクションを共有させることによって、1,500kg プラントとしてのコストメリットを出した。

第5図に年産500kg プラントのフロー図を、第6図に年産1,500kg プラントのフロー図を示す。

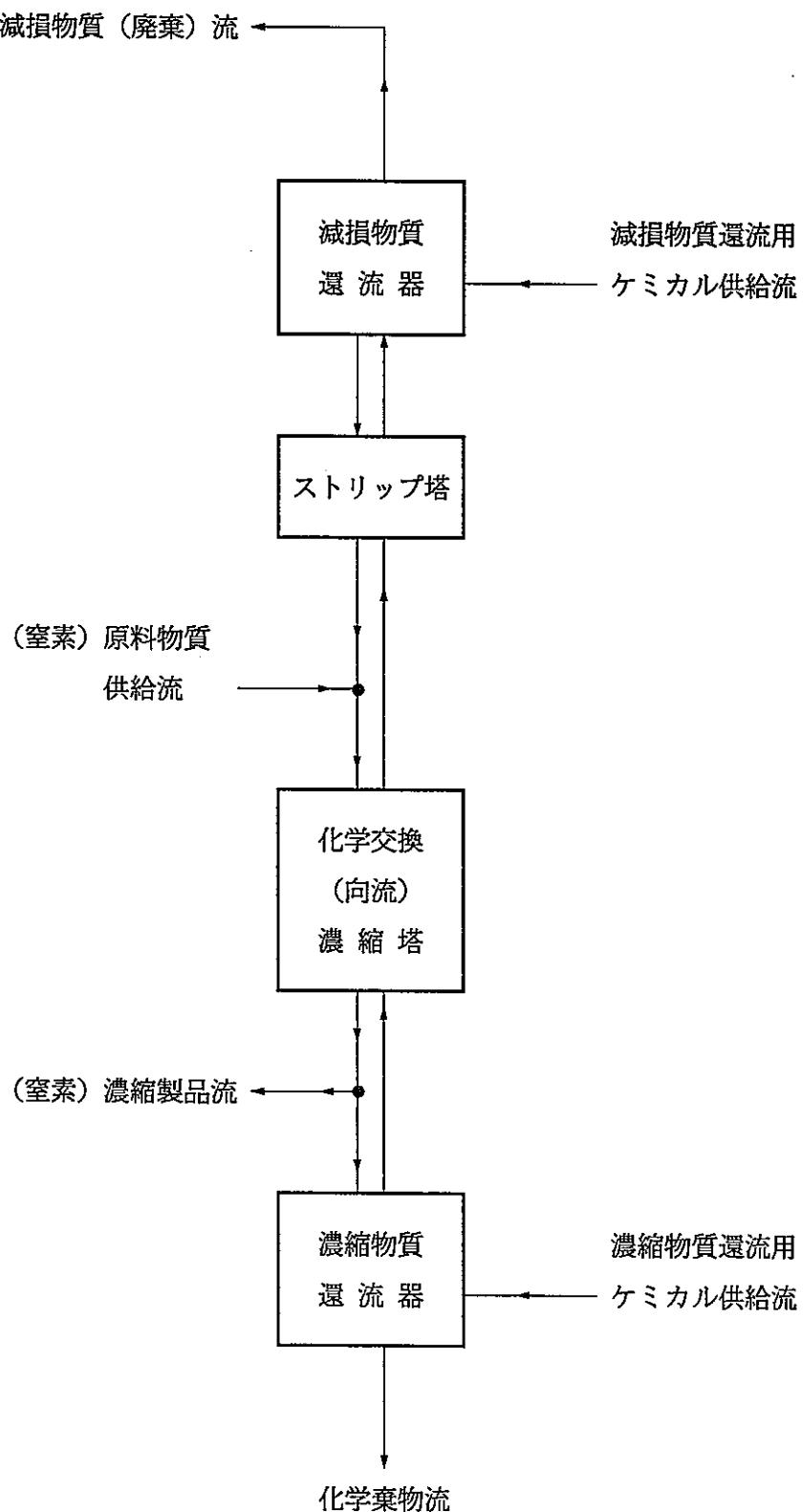
100kg プラントと500kg プラントの設計上で最大の違いは濃縮物還流器にある。同還流器内では濃硝酸 (10M) と亜硫酸ガス間の発熱反応により、一酸化窒素(NO)と濃硫酸 (15M) とが生成される。その主要部分では濃硝酸と濃硫酸とが共存し、また反応熱のため温度が150 °C以上にまで上昇し得る。よって耐蝕性の非常に高い材質が還流器に要求される。

この問題に対処するため、100kg プラント用にはボロシリケートガラス(borosilicate glass)，例えばCorning 社のPyrex (以下パイレックスと略称) を主材とし、ガスケット材として四弗化エチレン重合体 (たとえば、DuPont社のTeflon, 以下テフロンと略称) を(cold flow を防ぐために) 強化したものを用いた。すなわち、多管式熱交換器(shell-and-tube heat exchanger) の胴(shell) と内管(tubes)をパイレックスで作って直立させ、内管を太くして、管内に硝酸とSO<sub>2</sub> を向流で通して反応させ、内管外(すなわち胴側(shell-side)) に冷却水を通す設計である。管内の二相間反応のための二相界面面積を増すためと、反応の均一性を高めるために、パイレックス製のスパイラル充填物で管内を充填した。

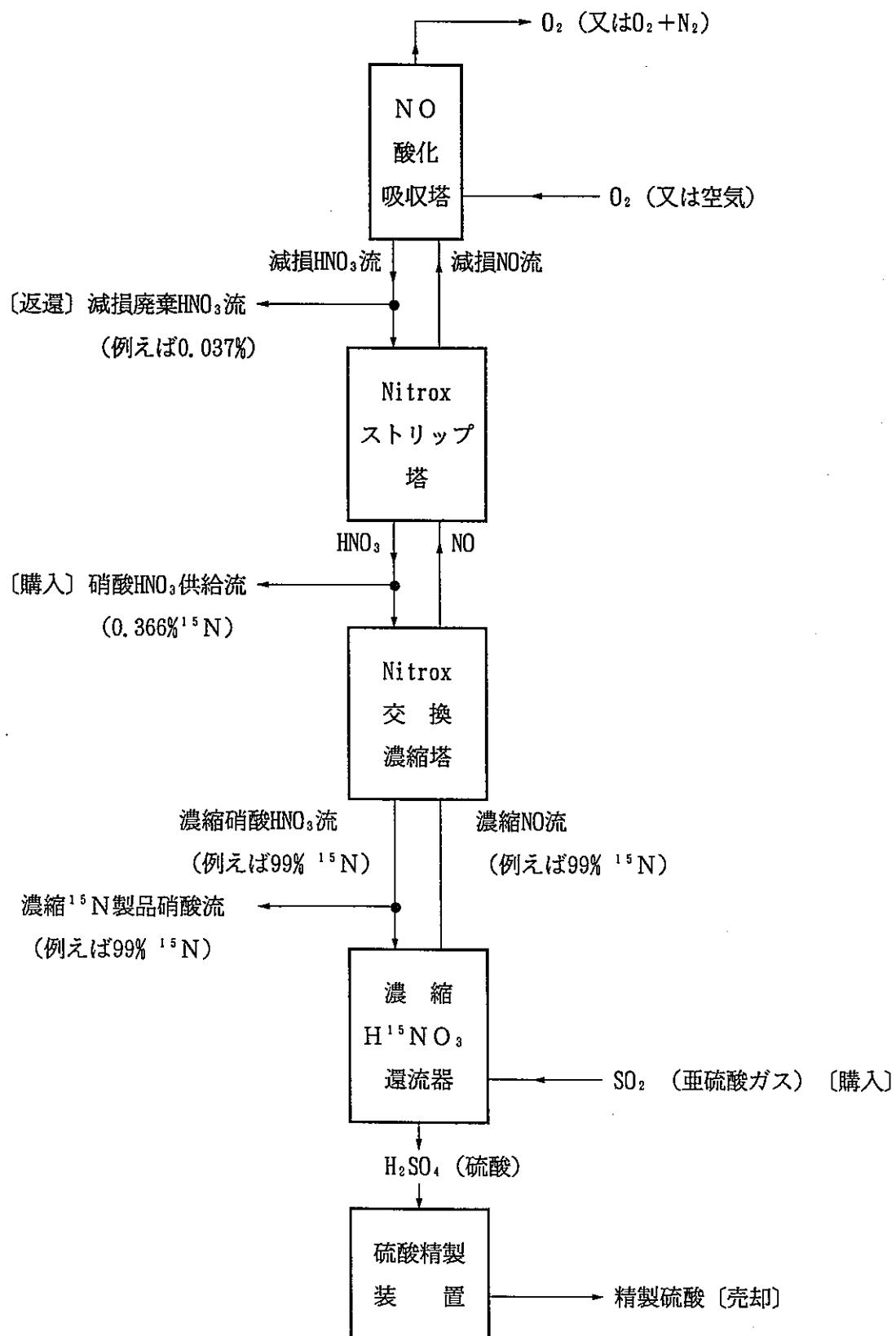
しかしパイレックス製の還流器では、ガラス加工物としてその大きさに限度があり、事実100kg プラントの第1塔還流にはCorning 等のメーカーが製作し得る最大のユニットを約10基並列に用いる必要があった。同じパイレックス製を500kg プラントに使うとすると、約50基要ることになる。ガラスの機械的な脆さも気になるところである。したがって500kg 用には新たにジルコニウムを主材料として設計し直した。

この還流器も多管式熱交換器をもとにしたが、十分な断面スペースがあるため、反応空間を胴側とし、ジルコニウム製のラシヒリング(Raschig ring)で充填した。なお、ジルコニウム材による還流器も年産500kg に相当する流量に対応するのが限度でありそれも一つの大きな理由で1,500kg プラントに500kg 用濃縮部を三基並べて用いた。

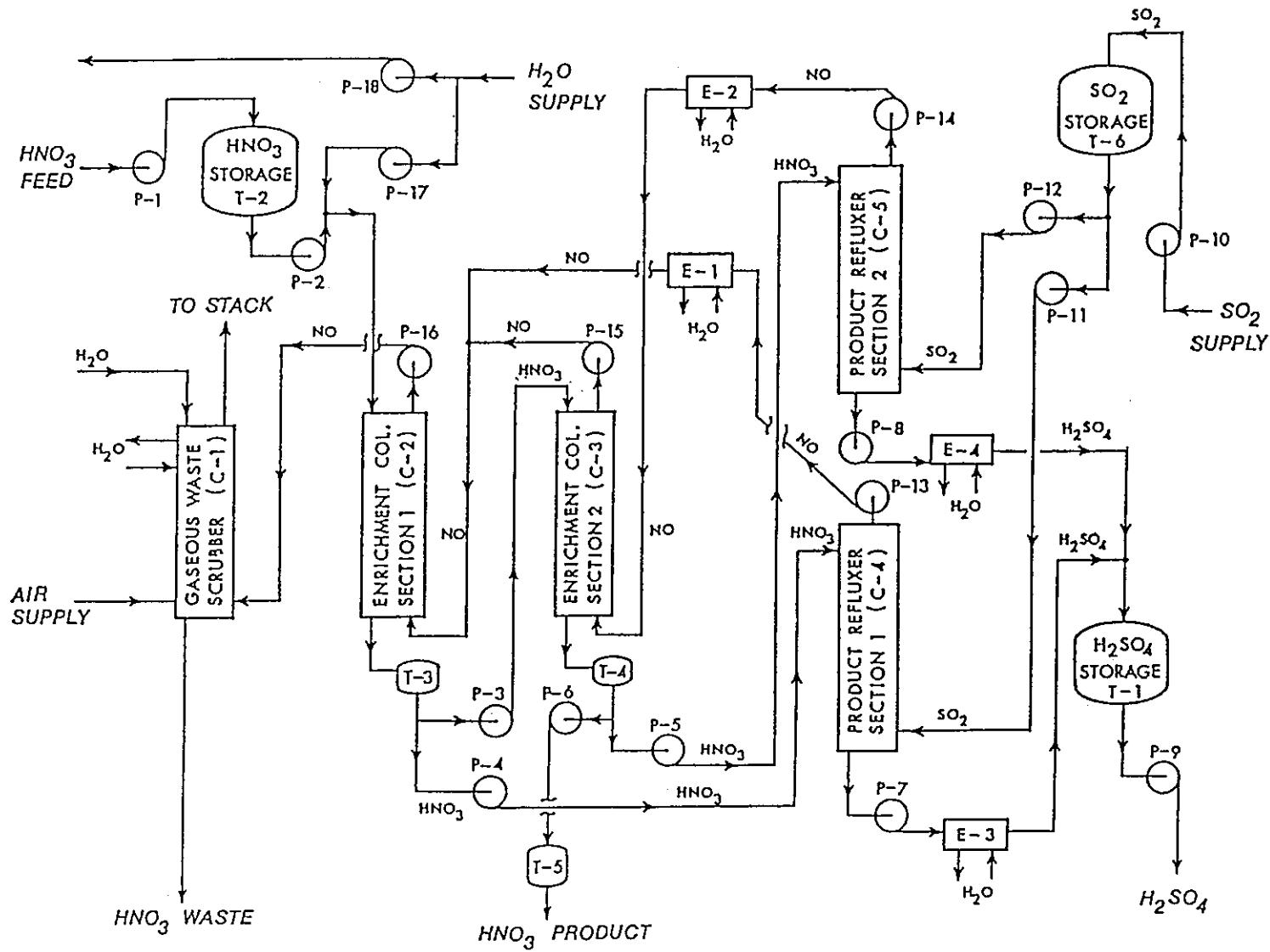
**第5報** 年産500kg用と年産1,500kg用の設計とコスト評価プログラムについて詳説した。



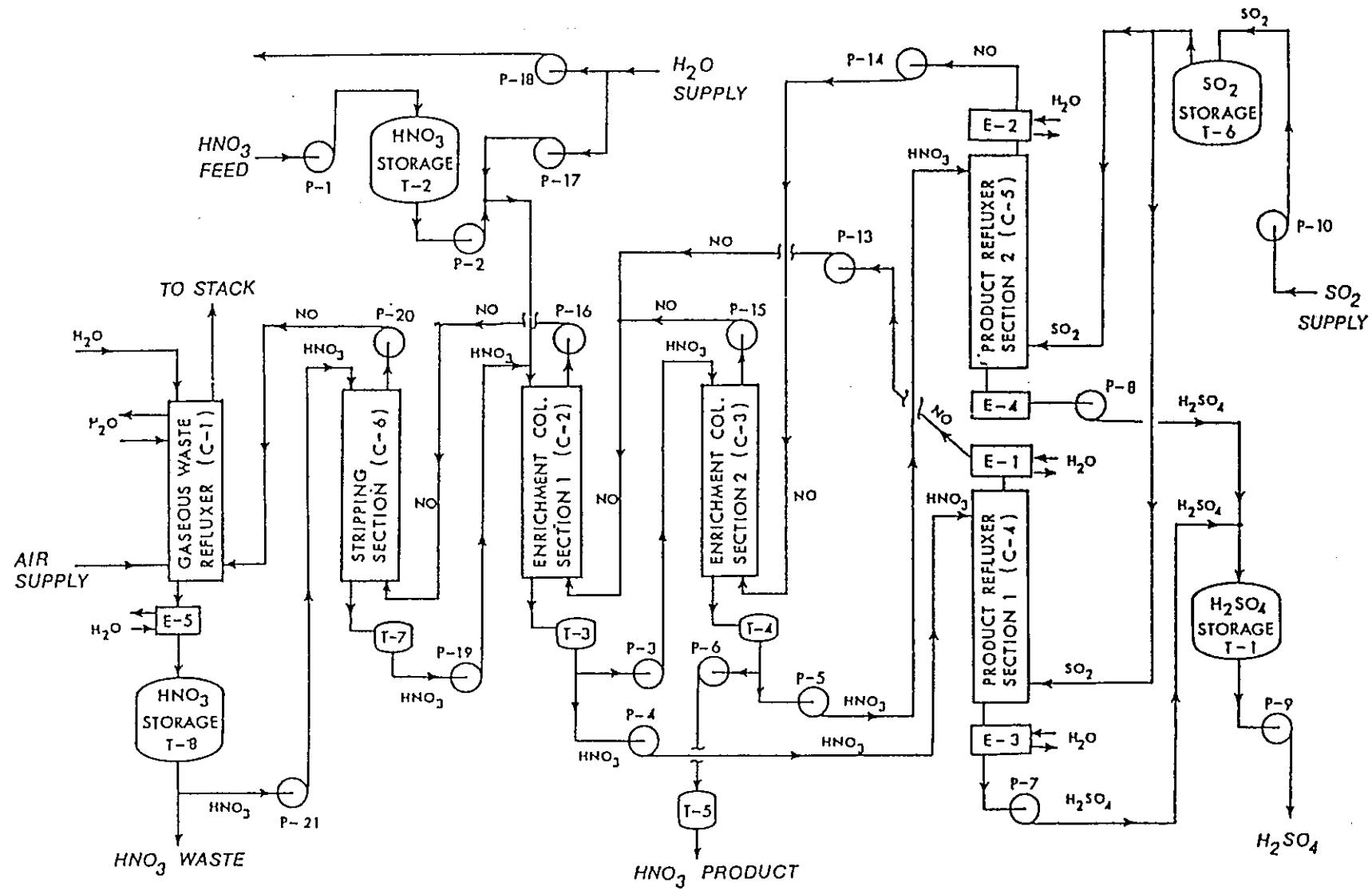
第1図 化学交換法プラントのフローブロック図



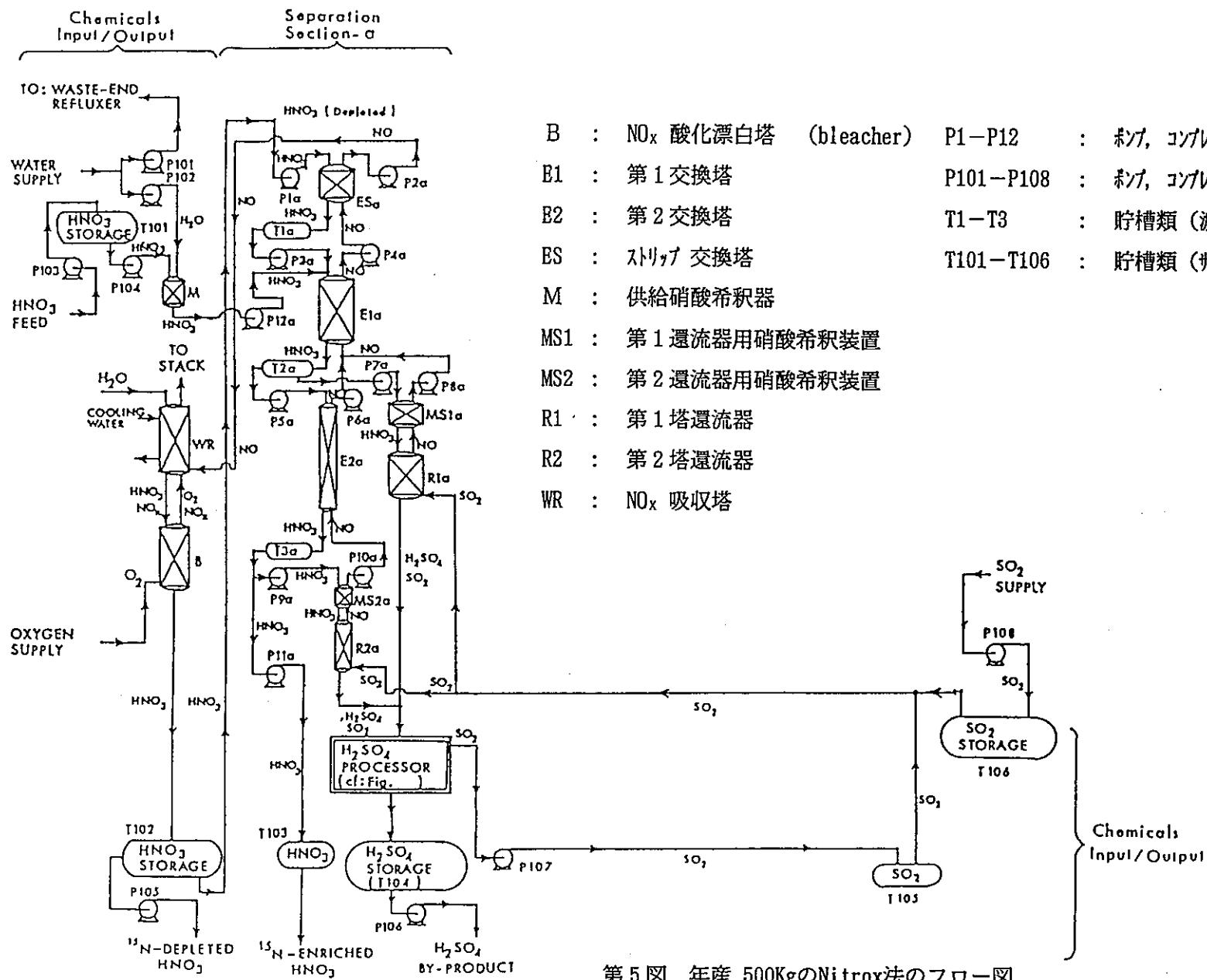
第2図 Nitrox法フローブロック図



第3図 年産50KgのNitrox法のフロー図（第1報）

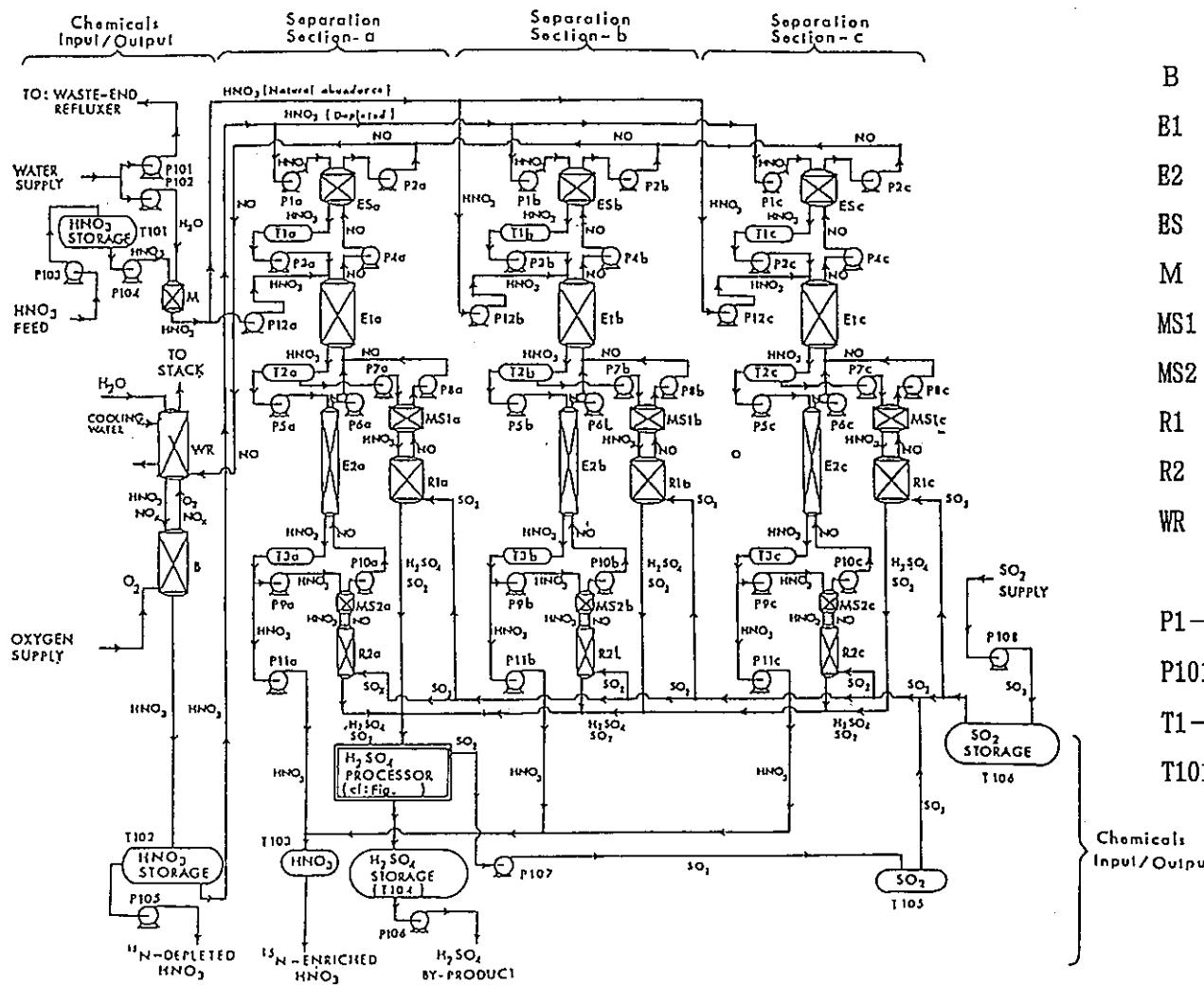


第4図 年産 100KgのNitrox法のフロー図 (第3報より)



第5図 年産 500KgのNitrox法のフロー図

(第4報より)



B : NO<sub>x</sub> 酸化漂白塔 (bleacher)  
 B1 : 第1交換塔  
 E2 : 第2交換塔  
 ES : ストリップ交換塔  
 M : 供給硝酸希釈器  
 MS1 : 第1還流器用硝酸希釈装置  
 MS2 : 第2還流器用硝酸希釈装置  
 R1 : 第1塔還流器  
 R2 : 第2塔還流器  
 WR : NO<sub>x</sub> 吸収塔

P1-P12 : ポンプ、コンプレッサー類 (濃縮セクション)  
 P101-P108 : ポンプ、コンプレッサー類 (サービスセクション)  
 T1-T3 : 貯槽類 (濃縮セクション)  
 T101-T106 : 貯槽類 (サービスセクション)

接尾記号 : a = 濃縮セクション a  
 b = 濃縮セクション b  
 c = 濃縮セクション c

第6図 年産 1,500KgのNitrox法のフロー図

(第4報より)

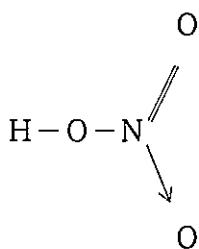
### III. ナイトロックス法プラントの設計と装置

窒素15の濃縮プラントのスケールアップ、特に年産 500Kg以上の大規模化にはNitrox法にさえ大きな問題がある。本報告の目的は、これらの問題を指摘し（第V章）、その解決に幾つかの選択肢があることを強調する（第VI章）にある。これらの点を理解していただくために、Nitroxプラント設計に関する基本的概念と、装置類の仕様に関する諸種の必要条件を本章で略述する。

#### III-A. 化学交換法プラントの構成要素について

同位体分離法としての化学交換法（イオン交換法を含む）がガス拡散法、熱拡散法、遠心法、低温蒸留法、レーザー法等の他の諸法と根本的に異なる点が一つある。それは分離に使用する化学種が二つ必要なことである。化学交換法では二種の化合物間で質量の異なる同位体の分布が完全にランダムではないことを利用する。

常温では普通、重い同位体は分子内力が強い化学種に濃縮される傾向がある。もっと四捨五入して言えば、（少なからざる例外はあるが）交換される原子のまわりの結合次数の和が大きい方の分子に重い同位体が濃縮される。たとえば、Nitrox法では、一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) の窒素-酸素間の結合次数は 2.5であり、硝酸の構造を



とすると、N原子まわりの結合次数のトータルは約 4 である。従って、 $^{15}\text{N}$ は硝酸中に、 $^{14}\text{N}$ はNO中に濃縮される。

反応；



の平衡定数（この反応では、=単段分離係数）は常温で 1.055 であり、この値が 1 より大なのは、この理由による。ごく大ざっぱにいって、一般に二つの化学種間で交換される原子ま

わりの結合次数トータルの（二化学種間での）違いが大きいほど、分離係数と1との差が大きくなる。（ただし交換反応が起きないか、反応速度が極端に遅いことがよくあるから、注意が肝要である。）

### III-A-1：化学交換法カスケードの基本フロー図

自然存在度の同位体を含んだ二つの化学種（例えば、NOと $\text{HNO}_3$ ）から始めて一度の分離操作（たとえば、反応(1)の平衡に達する操作）によって到達しうる濃縮の度合いは、たとえば  $\alpha = 1.055$  の場合、自然存在度（ $^{15}\text{N}$ の値は 0.366%）の数パーセント分の上昇にすぎない。第1回の分離操作によって得られる硝酸中の $^{15}\text{N}$ 濃縮度は約  $0.366\% \times 1.055 = 0.386\%$  であり、これから更に濃縮を進めるには、この硝酸を第2段目に導入し、この中でほぼ0.386%の $^{15}\text{N}$ を含んだNOと反応させて、反応(1)の平衡に再度達せしめる。その結果、ほぼ  $0.386\% \times 1.055 = 0.407\%$  の $^{15}\text{N}$ を含む硝酸が得られる。

上記の操作を繰り返して $^{15}\text{N}$ 濃縮度を九十何パーセントまで高めるには、よく知られているように

$$\begin{aligned} \alpha^N &= S \\ S &= \frac{\left( \frac{x_p}{1 - x_p} \right)}{\left( \frac{x_f}{1 - x_f} \right)} \end{aligned}$$

の二式の解として得られる段数が最小必要段数である。ここで  $\alpha$  は単段分離係数（たとえば1.055）、 $x_p$  と  $x_f$  は供給流と製品流中の（ $^{15}\text{N}$ の）原子分率である。この最低N段のカスケードを組むべきことは、他の同位体分離法と同様である。

化学交換法が他の濃縮法と異なる点は、高段のための供給流として必要な、高濃縮度の第2化学種（Nitrox法の場合はNO）を何処から得るかという問題である。この答えは明らかに一つしかない。すなわち  $^{15}\text{N}$  高濃縮度硝酸の一部を化学変化によってNOに変換する以外にない。 $\text{HNO}_3$  中のNの原子価は5価、NO中のそれは2価であるから、この場合の「化学反応」は還元反応である。

以上をまとめると次のようになる。

- (a) 化学交換法では、一般に作動物質として二つの化学種が必要である。
- (b) 重い同位体は分子間力の総和がより大きな化学種に濃縮される。これを「濃縮化學種」とし、他方を第二化学種とする。（Nitrox法では、 $\text{HNO}_3$  が濃縮化學種、NOが第二化学種）

- (c) カスケードを完成するには、高濃縮度の第二化学種を高濃縮度の濃縮化学種から化学変化によって製造する必要がある。(Nitrox法の場合、 $H^{15}NO_3$ から $^{15}NO$ を)
- (d) かく製造された高濃縮第二化学種( $^{15}NO$ )を分離カスケードの濃縮端に戻す。これをカスケードの濃縮端における還流とよぶ。還流に必要な上記(c)のような装置は還流器である。

化学交換法プラント(イオン交換プラントを含めて)が他の大多数の同位体濃縮法プラントと異なるところは、濃縮端における還流器の必要性である。

還流操作が化学反応であるから還流用化学物質が必要で、また反応の結果第二化学種のほかに副生成物ができる。Nitroxの場合、還流用化学物質は亜硫酸ガス( $SO_2$ )、副生成物として硫酸が、次の反応によって出来る。



イオン交換法をも含めて化学交換法に共通する欠点は還流用化学物質が必要であること、反応副生成物として生ずる物質の廃棄処理が必要であること、この二点である。

本研究以前に行われた数次の窒素15濃縮コスト評価において、Nitrox法が有利と判定されたのは、分離係数が大きいことの他に、副生成物の硫酸は廃棄処理をする必要がなく、かえってその売却利益を見込み得る点が高く評価されたからであった。

しかし後述するように年産何千キロのNitroxプラントによって生成される硫酸の量は莫大であり、それに必要な亜硫酸ガスの量もまた莫大、これらが日本国内の硫酸ないし亜硫酸ガス工業のインフラストラクチャーに多大の影響を与えることが予想される。これらの問題の解決策の選択肢について第VI章で検討する。

カスケードの濃縮端(第N段)からカスケードに入った高濃縮NOは、ほぼ同程度の濃縮度をもった $HNO_3$ との間でNを交換し、その結果 $^{15}N$ の一部がNOから $HNO_3$ に移行する。第N段から出てくる二つの流れのうち、NOの流れは $^{15}N$ の濃縮度を少々失い、 $HNO_3$ の流れでは $^{15}N$ の濃縮度が少し増加している。第N段からのNO流は第(N-1)段への供給流となり、第(N-2)段からの $HNO_3$ 流と第(N-1)段内で合流し、反応(1)の平衡に向かう。

第7図にこれらの流れの関係と、Nitrox法カスケードの最も基本的なフロー図を示した。問題は濃縮 $HNO_3$ 流の何パーセントを製品流として取出せるかである。あまり多くのNOを製品として取り出せば、還元によって生成し還流されるNOの割合が限度を割り、結果として製品 $HNO_3$ 流の $^{15}N$ 濃縮度が顕著に低下する。第7図のカスケードの場合、製品量と製品濃縮度との間に相反する一対一の関係が存在する。これらの点については次のIII-B節で詳述する。

III-A-2 : カスケード基本フローの改良点

第7図基本形には幾つか改良の余地がある。その主なものを次に挙げる。

## 〔改良1：ストリップ塔の付加〕

第7図の交換塔の第1段では自然存在比 ( $^{15}\text{N}$ は0.366%) の $\text{HNO}_3$ 供給流を受け入れ、また第2段から上がって来た $\text{NO}$ を受け入れて両者間に交換平衡が成立する結果、 $\text{HNO}_3$ 中の $^{15}\text{N}$ が自然存在比に比してほぼ5.5%増加することは既に述べた。したがって、第1段から出てくる「減損 $\text{NO}$ 」流中の $^{15}\text{N}$ 濃度は、自然存在比にくらべて同じく約5.5%低くなっているにすぎない。すなわち、この「減損 $\text{NO}$ 流」をそのまま減損廃棄物とすれば、たとえ化学処理をして $\text{NO}$ を大気中に放出しないようにしても、 $\text{HNO}_3$ 源供給流中の $^{15}\text{N}$ のはとんど全部を硝酸として逃がしてしまうことになる。

例えば、この減損 $\text{NO}$ 流中の $^{15}\text{N}$ の濃度を0.347%とすれば、1モルの硝酸中に含まれる自然存在度の $^{15}\text{N}$ が0.00366モル、このうちの0.00347モルを逃がしてしまうとすると、濃縮 $^{15}\text{N}$ として回収出来る $^{15}\text{N}$ は、 $0.00366 - 0.00347 = 0.00019$ モルにすぎない。1モル、すなわち15グラムの $^{15}\text{N}$ を得るには $1 / 0.00019 = 5,260$ モルの硝酸の原料流が必要となる。市販の「濃硝酸」の濃度を16Mとすると、5,260モルの硝酸の体積は329リットル、重量は467kg。単純計算で年産100Kgのプラントは、 $(100 \times 10^3 / 15) \times 5,260 = 3.5 \times 10^7$ モルの $\text{HNO}_3$ 、体積220万リットル、重量3,100トンを必要とする。これらは莫大な量である。要するに第7図の「破損 $\text{NO}$ 流」から、もっと収率よく原料流中の $^{15}\text{N}$ を回収しなければ、硝酸工業にたいする依存度が大きすぎる。

この問題は主濃縮塔の上にストリップ塔を付け加えることによって容易かつ比較的安価に解決出来る。ストリップ塔の構造は主濃縮塔のそれと概して同じである。ストリップ塔内では、やはり反応(1)の交換反応がカスケードで進行し、丁度主濃縮塔の下端(濃縮端)から上がってくる $\text{NO}$ 中の $\text{NO}$ が順次 $\text{HNO}_3$ 流に移行するように、第8図の「 $\text{HNO}_3$ 供給流」点からストリップ塔内を上方に上がるほど $^{15}\text{N}$ の濃度は希薄になる。

ストリップ塔の上端(減損端)から排出された $\text{NO}$ は、酸素ガスまたは空気で酸化して主に $\text{NO}_2$ とし、さらに水と反応させて硝酸とし、その大部分はストリップ塔の上端に還流する。



こうして生成した硝酸中の $^{15}\text{N}$ 濃度は(理想状態下では)反応(4)の $\text{NO}$ 中の $^{15}\text{N}$ 濃度に等しい。これが減損端における還流である。

比較的少ないストリップ段数で、ストリップ塔の減損端の $^{15}\text{N}$ 存在度を、自然存在度の

例えば十分の一にすることができる、その結果、Nitroxプラントへの硝酸供給量はストリップ塔なしの場合の約十分の一になる。

[改良 2 : 二層複合方型カスケード]

二層複合方型カスケードでは、濃縮塔の直径を適當な中間濃縮度の点で一段小さくする。

第7図と第8図の主交換塔は定まった直径の円筒状である、従ってその中を流れる $\text{HNO}_3$ と $\text{N}_2$ の流量は第1段から第N段まで夫々一定である。よく知られているように理想カスケードの各段の流量は、低濃縮段から高濃縮段にむかって段番号の指數関数的に減少すべきものである。しかし化学交換法の理想カスケードを組もうとすると、各段ごとに還流器が必要となり、現実的でない。化学交換法プラント設備費の大きな部分が濃縮端還流器のそれであり、同プラント運転費に占める還流用物質（Nitroxプラントでは $\text{SO}_2$ ）の費用が群を抜いて大きいからである（第4報、第5報参照）。

例えば濃縮度 0.366%と99%との間でただの二回、たとえば 4%と99%のレベルで還流を行うだけで、還流用の $\text{SO}_2$ のコストが全可変費の約65%，全濃縮費の約40%に及ぶ。仮に各段に還流器を付けるとすると、還流コストは二回還流の場合の百倍のオーダーになる。

逆に 0.366%から99%までの全濃縮過程を一つの塔径で行おうとすると、還流器は一つで済むが、二層複合型の比して $\text{SO}_2$ の必要量が増加するため、濃縮コストが高くなる。また、この單一方型カスケードでは $^{15}\text{N}$ の塔内ホールドアップ（holdup）が不必要に大きくなり、カスケードの運転上支障をきたす。

従って、周期律表の第1周期元素の同期体の濃縮には、一応の目安として二層複合方型カスケード、又は三層複合方型カスケードが適當とされている。本研究においても、その初期に三層複合方型カスケードを検討したが、コストの点で二層複合方型カスケードに遙かに及ばないことが分かり、この選択肢は放棄した。

大きなホールドアップの及ぼす悪影響について、本稿中で他に適當な記述の場所がないので、本節を借りて一応の定性的な説明をしておく。（この部分はとばして読んで頂いてもよい。）

この問題を理解するには、先ずプラントの運転開始時の操作順序とプラントの作動状況を理解する必要がある。

ホールドアップとは塔内に貯蔵されている濃縮目的の同位体（ここでは $^{15}\text{N}$ ）の総量である。例えば、Nitroxプラントの運転開始に先立って塔内を自然存在度の硝酸で満たすが、この時点での $^{15}\text{N}$ のホールドアップは、塔内の硝酸の全モル数に

0.00366 をかけた値である。話を簡単にするために、全濃縮を一つの塔径で行うとしよう。

運転を開始するには、硝酸を補給しながら既に充填した硝酸を流し始め、同時に高濃縮端における還流器の運転を開始する。これにより生産されたNOを交換塔の下端から供給し始める。硝酸は下方向に、NOガスは上方向に向かって流れ、向流を形成する。

運転開始からある期間中は、濃縮された硝酸は製品として取り出さず、その全量を還流する。この状態を全還流と呼ぶ。全還流期の初期、暫くすると硝酸とNOの流量が夫々の定常値に達し、更にある期間がたつと、各段中の<sup>15</sup>Nの交換反応速度も定常値に達する。この状態でさらに運転を続けると、塔内で<sup>15</sup>NがNOからHNO<sub>3</sub>に次々と移行し、カスケード効果のために第1段（=供給HNO<sub>3</sub>の取り入れ口）から下方の第N段に向かって段数とともに濃縮度が増加した濃縮度パターンができる。HNO<sub>3</sub>取り入れ口の<sup>15</sup>Nの濃縮度は自然存在度の値に一定に保たれるが、第2段以下第N段まで各段の濃縮度は運転開始時の自然存在値から時間の経過につれて徐々に増加する。また与えられた時点における濃縮度は段番号の指數関数の関数として段番号と共に増大し、順次それぞれの定常値に達する。

この非定常状態の運転期間中は塔内の<sup>15</sup>Nのホールドアップが時間とともに増大する。第N段から流出するHNO<sub>3</sub>中の<sup>15</sup>N濃縮度が既定値に達してから、初めてH<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>流の一部を製品流として取り出す。それまでは全還流状態で運転するから濃縮製品量はゼロである。製品流の流量をゼロから徐々に増してゆくと、それにつれて製品の濃縮度が低下するが、交換塔は製品流量の目的値（例えば、年産 100kg）に合わせて設計してあるから、この目的流量以上に製品流量を上げない限り、製品濃縮度は復元する。

要するに、非定常状態の運転中は塔内で<sup>15</sup>Nが不均一に（第N段に近づくほど高濃度に）蓄積され、それに従って<sup>15</sup>Nのホールドアップが時間の関数として増大する。製品流をも含めてプラント全体が定常状態に達するのに要する時間は、高ホールドアップを必要とする塔ほど長いわけである。この全還流期間は塔と還流器のホールドアップによって異なり、実験室規模の装置で数時間から数日間、全還流期間は普通生産規模とともに増大し、数週間、数ヶ月間とゆうケースも有り得る。重ねて強調すると全還流期間中は生産性がゼロであるから、この期間を出来るだけ短縮することが望ましい。

全濃縮を一つの塔径で行おうとすると、先ず段番号の低い部分では高流量を要するため塔径を大きく取る必要がある。しかし同じ塔径を高濃縮部にも使用すると、高濃縮度と（不必要に）大きな断面積のため、この部分の<sup>15</sup>Nホールドアップが非

常に高くなる。その結果この高ホールドアップに到達するのに要する時間が膨大なものとなり、この間製品流量は事実上ゼロであるから、プラント全体の生産性の時間平均値が著しく低下する。また全還流期間中に何かの理由で運転停止の事態になれば、それまでに塔中に折角形成した<sup>15</sup>Nの不均一分布の成果が無に帰する。

以上で理想カスケードと單一方型カスケードとの、二つの極端なケースの帰する所を説明した。本研究ではこれらの中間を探り、断面積の異なる二つの方型カスケードを直列に組んで二層複合方型カスケードとした。低濃度を取り扱う第1塔の塔径は、高流量に対応して大きくとる。高濃縮度を取り扱う第2塔は、必要流量が小さくて済むので、<sup>15</sup>Nのホールドアップを出来る限り小さくするために塔径を小さくとる。理想カスケードの流量プロットを見ると分かるように、特に高流量を必要とするのは濃縮値が自然存在値から数パーセント以内の各段だけである。多層複合方型カスケードの中で塔断面積が変わる点の濃縮度をテーパー点(taper point)と呼ぶ。

本研究の最適プラントの設計計算に際しては、テーパー点を可変パラメターの一つとした。

複合方型カスケードの利点をまとめておく。

- (a) 単一方型カスケードに比して理想カスケードに近いため、前者に比して濃縮エントロピーが小さい。
- (b) 単一方型カスケードに比してホールドアップが小さい。
- (c) 交換塔の運転を停止する事態が起こった場合、各々の塔内の濃縮物質を夫々の塔に付属したダンプ(dump)貯槽に回収することにより、夫々の塔内に蓄積した濃縮自由エネルギーの大きな部分を失わず回収することができる。

#### [改良3：一酸化窒素の廃棄処理]

減損流は改良(1)で導入した第8図のフローに従って、あるいはその改良型として第9図のフローにしたがって、処理する。同図の「NO酸化吸収塔」は単にNOを硝酸に変換してストリップ塔への供給流とするだけではなく、NOによる大気汚染を防ぐため、排ガス中のNO濃度を規制レベルまで落とさねばならない。これには二方法がある。その一は、吸収塔を十数気圧の高圧装置とし、圧縮空気によるNOの酸化を行う。その二はO<sub>2</sub>ガスによる酸化である。吸収塔の排気中のNOを100~200ppmのオーダー、あるいはそれ以下に引き下げるには、簡単な問題ではない。その理由は「改良1」に記したNOの酸化吸収反応のメカニズムにある。反応(4a)と(4b)を一度通過すると、例えば6モルのNOから始めて、その内の4モルがHNO<sub>3</sub>になり、残りはNOとして再生される。反応(4a)と(4b)とを一度通過するごとに供給したNOの三分の二が硝酸になり、三分の一は再びNOに戻る。した

がって、1モルのNOから始めるとすると、反応(4a, b)をn回繰り返した後のNO残存量は $(1/3)^n$ モル。1モルのNOの完全酸化に必要なO<sub>2</sub>の当量は3/4モルであるから、酸化剤として丁度当量の空気を使用した場合、3モルの窒素が排ガスとして大気中に放出される。3モルの100ppmは $3 \times 10^{-4}$ モルであるから、 $(1/3)^n = 3 \times 10^{-4}$ と置くと、n=7.4となり、吸收塔内で反応(4a)と(4b)が約7回繰り返されねばならない。そのうえ反応(4b)は気液二相間反応であるから、反応(4)各回の反応速度は非常に遅い。この間反応ガス混合物は塔内を上昇し続けているから、この反応を繰り返さねばならない度数だけ塔高が高くなる。実際には大過剰の空気を使用するから、NOの濃度だけを問題にするならば、7回も繰り返す必要はない。

また酸化剤として空気を用いると、その体積の五分の四が反応に関与しないN<sub>2</sub>ガスである。この理由だけで吸收塔の容積がO<sub>2</sub>を酸化剤とした場合の約五倍になる。その上N<sub>2</sub>ガスは溶解したNOのバージガス(purge gas)として作用する。すなわち、折角溶解したガス分子(ここではNO<sub>x</sub>)を気相に追い出すキャリアーガスの働きをする。

以上の諸点で圧縮空気法は純酸素法に劣る。

これらの事実はアンモニア工業界ないし硝酸工業界でよく知られており、両法ともその必要技術は完成されている。本研究(第4報)では純酸素法を採用した。これには純酸素が必要であるが、設備投資費は圧縮空気法に比して小さい。酸素の購入コストがかかるが、圧縮空気法に必要な大型吸收塔の建設費、残存NO除去のための化学吸收器その他の設備投資費と、NOと空気の圧縮コスト、化学吸収剤等の可変費との和が酸素法の酸素コストと10年乃至15年の期間で大体相殺される。

#### [改良4：硫黄資源について]

先に「改良2」でも述べたが、大規模なNitroxプラントに要するSO<sub>2</sub>の量は莫大であり、同時に反応(3)によりモル数にしてその1.5倍の(濃度約15Mの)硫酸が生成する。この硫酸を純濃硫酸として売却し、その利益をコスト計算に組み込めるのがNitrox法の一つの利点とされてきたが、今回の研究によって、これらの硫黄化合物の関する下記の諸点が問題点となることが判った。

(i) 還流器で生成された硫酸は亜硫酸ガスによって飽和されている。例えば、10Mの硫酸中の飽和SO<sub>2</sub>の濃度は70°Cにおいて約0.24Mである。一般市場に硫酸として出すには、この亜硫酸ガスをまず除去する必要がある。このために第8図のフローを更に改良すると「還流器」の下部に「硫酸精製装置」が付き、第9図となる。

(ii) SO<sub>2</sub>の購入コストは全可変費の約65%，全濃縮費の約40%に及ぶ。またSO<sub>2</sub>は加圧液化して輸送されるので、運送中の事故の危険性を伴う。この問題を解決する方法が幾つか考えられる。その詳細は第VI章で述べるので、ここでは箇条書きにする

にとどめる。

- (a) 硫酸から発煙硫酸を作り、これから  $\text{SO}_3$ を取り出して硫黄と反応させ、亜硫酸ガスを作る。



この方法では  $\text{SO}_2$  の代わりに、はるかに安い硫黄を購入する。そのモル数は  $\text{SO}_2$  として必要なモル数の三分の一である。Sのコストは  $\text{SO}_2$  のそれの約四分の一であるから、濃縮費中の「 $\text{SO}_2$  コスト」が反応(5)を用いない場合の約十二分の一になる。輸送中の事故の心配もない。ただし還流器で精製される硫酸を全部この反応に廻すと、 $\text{SO}_2$  が多量に出来過ぎるから、この点を如何に処置するかは問題として残る。

- (b) 硫酸を高温で熱分解する。



生成した  $\text{SO}_2$  を特に酸素から分離する精製作業が必要である。

- (c)  $\text{SO}_2$  を主原料とする接触法硫酸製造工場に隣接して Nitrox プラントを建設し、硫酸工場から  $\text{SO}_2$  をパイpline で受け取り、Nitrox 工場から硫酸を送り返す。
- (d) 充分早期から計画を立て、比較的小型の Nitrox プラントの操業を開始して濃縮窒素を蓄積する。同工場の機能は、その後も連続運転を続けることにより濃縮窒素の蓄積を計り、例えば窒化物燃料再処理工程中に起こり得る窒素15の散逸に対処する。即ち、プラントを小型または中型とすることにより  $\text{SO}_2$  の年間消費量を低減し、規模の小型化を長期操業でカバーする。また再処理中に濃縮度が低下した際の再濃縮にも利用できる。
- (e) 窒化物燃料再処理時の窒素15の高率回収と、濃縮度低下を出来るだけ防げるよう、再処理工程の見直しを計る。
- (f) 総還流量の約五分の四を硝酸の電解還元で行い、残余の五分の一を  $\text{SO}_2$  による還元をもって完結する。この方法は多大の R & D が必要である。

### III-B. 二層複合方型カスケードの理論と基本概念

定常状態における方型カスケードの理論は單一方型であっても多層複合方型であっても、すべて平衡条件を表す式と物質収支を表す幾つかの式とを出発点とする。物質収支の条件数は窒素の  $^{15}\text{N}$  と  $^{14}\text{N}$  のような二成分系では 2, m 成分系では m である。

二成分系の單一方型カスケードについては、Benedict, Pigford, and Levi をはじめ多くの文献に詳述されているから、ここでは省略する。しかし二成分系の二層複合方型カスケードについては、カスケード設計計算の例はあるが、数式として発表されたものが見当たらなかった。

ので、本研究でその理論を開発し、その結果は第2報の一部として報告した。ここではその大要を、本報告の理解に寄与すると思われる範囲で略述する。

### III-B-1：可変パラメターの数について

第9図の濃縮塔に関する部分だけをとり、流量と濃縮度を表す変数を書き込むと第10図になる。点Aと点Bとの間に第一濃縮塔用の還流器が入る。また点Cと点Dとの間に第二塔用の還流器が入る。

#### 流量変数（第10図参照）

$L_1$ : $HNO_3$ の第1塔内のモル流量	$L_1 = P_1$
$G_1$ : $N_2$ の第1塔内のモル流量	$L_1 = L_2 + R_1 P_1$
$L_2$ : $HNO_3$ の第2塔内のモル流量	$G_1 = G_2 + R_1 P_1$ (a, b, c, d, e)
$G_2$ : $N_2$ の第2塔内のモル流量	$L_2 = P_2 + G_2$
$P_1$ : 第1塔から第2塔に流入する硝酸モル流量	$L_1 = P_2 + G_1$
$P_2$ : $^{15}N$ 濃縮硝酸の製品流のモル流量	

#### 濃縮度変数（第10図参照）

$y_{t1}$ : 供給硝酸流中の $^{15}N$ の原子分率	
$y_{p1}$ : テーパー点の硝酸流中の $^{15}N$ の原子分率	
$y_{p2}$ : 濃縮端の硝酸流中の $^{15}N$ の原子分率	
$x_{w1}$ : 原料供給点の $N_2$ 流中の $^{15}N$ の原子分率	
$x_{p1}$ : 第1塔への供給 $N_2$ 流中の $^{15}N$ の原子分率	
$x_{w2}$ : 第2塔からの減損 $N_2$ 流中の $^{15}N$ の原子分率	

#### 還流比変数（第10図参照）

$$R_1 : \text{第1塔用還流比} ; R_1 = \frac{\text{第1塔還流器で処理される} HNO_3 \text{量}}{\text{第1塔から還流器を通らずに第2塔に流入する} HNO_3 \text{量}} \\ = (L_1 - P_1) / P_1 \quad (8a)$$

$$R_2 : \text{第2塔用還流比} ; R_2 = \frac{\text{第2塔還流器で処理される} HNO_3 \text{量}}{\text{第2塔から還流器を通らずに製品となる} HNO_3 \text{量}} \\ = G_2 / P_2 \quad (8b)$$

$x_{w2}$ は $y_{p1}$ に比して減損しており、これに対して点Aと点Bとの間の流れの濃縮比は $y_{p1}$ に等しい。したがって $x_{p1}$ は $y_{p1}$ とも $x_{w2}$ とも異なり、これらの流れの流量、 $R_1 P_1$ と $G_2$ を考慮に入れた平均値に等しい。ただし通常は $R_1 P_1 \gg G_2$ であるから $x_{p1}$ は $y_{p1}$ に近い。

これらの諸変数のうちの幾つが独立変数であるか考えてみる。流量変数が六つ、濃縮度変数が六つ、これに還流比変数二つを加えて全部で14の変数がある。

これらによって満たさるべき条件の数は、

- |                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 第1塔全体について交換平衡関係の式が                 | 1, |
| 第2塔全体について交換平衡関係の式が                 | 1, |
| 第1塔全体について $^{15}\text{N}$ の物質収支の式が | 1, |
| 第2塔全体について $^{15}\text{N}$ の物質収支の式が | 1, |
| 点Aのまわりの全窒素量の物質収支の式が                | 1, |
| 点Bのまわりの全窒素量の物質収支の式が                | 1, |
| 点Cのまわりの全窒素量の物質収支の式が                | 1, |

以上の7つである。したがって独立変数の数は $14 - 7 = 7$ 。このうち、(a)供給硝酸流中の $^{15}\text{N}$ 濃縮度( $y_{p1}$ )は自然存在度と決まっており、また(b)製品の流量 $P_2$ は年産量として、(c)製品の濃縮度( $y_{p2}$ )はあらかじめ一定の値を想定してプラント設計を行うから、プラントの最適条件を算出するために自由に選択できるパラメーターの数は $7 - 3 = 4$ となる。

本研究では上記の(a), (b), (c)の定数のほかに下記の4つのパラメーターを独立変数として選んだ。

- (i) テーパー点における $\text{HNO}_3$ 中の $^{15}\text{N}$ 濃縮度 $y_{p1}$
- (ii) 還流比 $R_1$ 、または還流比係数 $k_1$  ( $\equiv R_1 / R_{1,\min}$ )
- (iii) 還流比 $R_2$ 、または還流比係数 $k_2$  ( $\equiv R_2 / R_{2,\min}$ )
- (iv) 減損 $\text{NO}$ 流中の $^{15}\text{N}$ の原子分率 $x_w$

実際には第9図のように第1塔の上にストリップ塔が付くので、第9図の減損廃棄流中の $x_{w1}$ 値は二層の濃縮塔だけを考慮に入れて算出した $x_{w1}$ 値より(約一桁)小さくなるが、プラント全体としての減損流の原子分率という意味では同じである。

この他に建設費の減価償却期間と、硫酸売却利益を勘定に入れるかどうかをコスト計算に盛り込んだ。

### III-B-2 : カスケード問題のマッケーブ・シール図解法

化学工学で蒸留等の理論によく利用されるMcCabe-Thiele法が窒素同位体の方型カスケードによる濃縮を理解するのに最も簡潔だと思われる。

同法ではNO中の<sup>15</sup>Nの原子分率(x)を横軸に、HNO<sub>3</sub>中の<sup>15</sup>Nの原子分率(y)を縦軸とする。従って両軸とも0から1までの範囲内でのみ意味がある。第11a図に第2塔のMcCabe-Thiele図を示す。また第11a図に対応する第2塔内外の諸変数を第11b図に示した。

充填塔について考える。塔を水平方向に層状に次々に輪切りにして、それぞれの(短い)円筒状空間内で反応(1)の交換平衡が成立し、これらの短円筒の夫々が單一分離段を形成すると考える。これを理論段(theoretical plate)と呼び、一段の高さを「一理論段当りの段高(height equivalent of a theoretical plate)」、略してHETPと呼ぶ。

第*i*番目の理論段を第11b図中に示した。段数は、塔の最上段を第1段とし、最下段を第N段とする。第1段の濃縮度が最も低く、第N段の濃縮度が最も高い。第*i*段中で平衡に達したHNO<sub>3</sub>とNOは夫々の交換平衡濃度に達しており、したがって第*i*段から流出するHNO<sub>3</sub>中の<sup>15</sup>N原子分率y<sub>*i*</sub>と、同じく第*i*段から流出するNO中の<sup>15</sup>N原子分率x<sub>*i*</sub>とが相互平衡関係にある。すなわちy<sub>*i*</sub>とx<sub>*i*</sub>とは平衡関係式、

$$\alpha = \frac{\left[ \frac{y_i}{1 - y_i} \right]}{\left[ \frac{x_i}{1 - x_i} \right]} \quad (9)$$

を満たす。ここで $\alpha$ は単段分離係数(single stage separation factor)、 $\alpha$ が(たとえば1.055のように)1より大きな場合、(9)式の関係をMcCabe-Thiele図にプロットすると、第11a図に示したように上に凸の曲線になり、その両端はx=y=0とx=y=1の二点を通る。これを平衡線という。平衡線上の諸点は、任意の分離段からの二つの流出流の濃縮度関係を表わす。

これに対し、交換塔を輪切りにした同一水平面上の硝酸とNOの(逆方向の)流れの中の<sup>15</sup>N濃縮度の関係をMcCabe-Thiele図にプロットすると、下記の理由で直線になる。二つの流れが同一平面上にあることを利用して、塔端から任意の水平面までの塔部分に出入りする全窒素量と全<sup>15</sup>N量との物質収支(material balance)の関係から二式を得、塔端での濃縮度は既定または想定して判っているから、この二式からy<sub>*i*</sub>をx<sub>*i+1*</sub>の関数として表すことができる。「塔端」として、塔の最上端を採ると、この関係は

$$y_i = y_{p1} + \frac{G_2}{P_1} (x_{i+1} - x_{w2}) \quad (10)$$

で示される直線になる。この直線を操作線といふ。第11a図の操作線aでは、塔の上端に

対応する点Qと、塔の下端に対応する点Pとを通る。点PはMcCabe-Thiele図の主対角線上にある。この操作線の勾配は $G_2/P_1$ または $R_2/(1+R_2)$ で表される。

分離段数をMcCabe-Thieleの図解で求めることは通常行われないが、同図を利用すると段数のコンセプトが視覚的に説明しやすい。

まず塔の上端から入る。操作線a上では点Qである。点Qに対応するxの値は $x_{w2}$ である。 $x_{w2}$ は第1段の生成流であるから、これと平衡関係にあるyの値は $x = x_{w2}$ に相当する平衡線上の点である。この値は $y_1$ 。この $y_1$ の値に対応する塔内同一水平面上のxの値は $y_1$ に相当する平衡線上の点から図上で水平線を伸ばし、これが操作線aと交わった点のx値である。以上の図上操作をまとめるとして、まず第1段は点Qから垂直線を平衡線に交わるまで伸ばし、この交点から水平線を操作線と交わるまで伸ばせばよい。これが第1段に相当し、丁度階段を一段上がるのが分離段一段に相当する。

同様にして平衡線と操作線との間に次々に右上方にむけて階段を付けてゆき、この操作を点Pに達するまで、または一段以内で行き過ぎるまで続ける。こうして作った図上の階段の段数が理論段数となる。

以上の説明から下記の結論が容易に導き出せる。

- (a) 操作線が平衡線に近づくほど所要の濃縮、すなわち与えられた $y_{p1}$ と $y_{p2}$ との差を達成するのに必要な段数が多くなる。
- (b) P点は目的の濃縮度として固定されているから、操作線の勾配、 $(G_2/P_1) = R_2/(1+R_2)$ 、すなわち硝酸の流量にたいする還流量が小さいほど必要段数が増える。
- (c) 一方、塔の実際の高さと流体の塔内流速が固定されると、塔の構造特性によってその塔のもち得る理論段数が大体決まってしまう。化学交換法プラントの濃縮部分の設計の要点は、上記のようなカスケード理論から割り出した必要段数と構造特性からの段数とをうまくマッチさせることにあるが、塔がすでに建設されて運転を開始してから製品流を無理に増加させたり、濃縮端で洩れが出たり、還流操作が不完全で還流すべき硝酸の一部が硫酸と一緒に流出したりすると、 $G_2/P_1$ が減少する。Q点が固定されている条件下で勾配が下がる。段数は固定されているから、操作線と主対角線の交点の位置が必然的に下がる。こうして製品流濃縮度が落ちる。
- (d) McCabe-Thiele図から明らかなように、ある一定の濃縮度(P点)が与えられると、可能な勾配の最小値は $y = y_{p1}$ の水平線上でQ点をR点まで移動させる事によって得られる。この最小勾配値に相当する還流比 $R_2$ を最小還流比という。最小還流比の条件下では塔内の硝酸流量に比して最大の製品流量が得られるが、

操作線が平衡線と交差しているため、この条件を満たすには無限大の段数が必要である。したがって最小還流比のコンセプトは理論上有意義であるが、実用できる還流比ではない。濃縮塔の設計に際しては、Q点がR点に近づき過ぎないように塔高、塔径、流速等を調節すべきである。

- (e) 逆にQ点がS点に合致すると、第11a図から明らかなように段数は最小になるが、操作線の勾配が1に等しくなるため、製品流量がゼロになる。これは全還流である。III-A-2節で前述した、プラント操業開始時のある期間を全還流条件下で運転するのは、一定の段数から成る濃縮塔は全還流条件下で作動させると濃縮端の濃縮度が最も高くなり、またその最高値に最も早く達するからである。

以上で單一方型カスケードの基本概念を、第10図の第2塔を例にとり、McCabe-Thiele図によって説明した。

次に二層複合方型カスケードの第1塔の設計要点をMcCabe-Thiele図(第12図)と第13図を使って説明する。

第10図によって明らかのように、第1塔から流出する硝酸(モル流量 $L_1$ )中の $^{15}\text{N}$ の一部は製品流(流量 $P_2$ )として取り出されるから、 $L_1$ に対応するNO(流量 $G_1$ )中の $^{15}\text{N}$ 濃縮度は $L_1$ 中のそれに比して小さい。すなわち $y_{p1} > x_{p1}$ が成立する。したがって第1塔のMcCabe-Thiele図では、第12図に示したようにP点が主対角線上になく、その左方に位置する。同図中に記入した他の諸点Q, R, Sの意味は第2塔のそれらに対応する。

第12図のP点は次の方法で求める。P点における硝酸の $^{15}\text{N}$ 濃縮度 $y_{p1}$ は第2塔計算に用いた $y_{p1}$ の値、即ちテーパー点の濃縮度である。この値は4つの可変パラメーターの一つとして選ぶから既定である。 $x_{p1}$ の値は第13図のB点における物質収支から計算する。B点に流入する流れは第1塔還流器によって還流されたNO(モル流量 $R_1 P_1$ )と、第2塔から上がってくるNO(流量 $G_2$ )との二流である。 $R_1$ は4つの可変パラメーターの一つとしてその値を定める。 $P_1$ は $L_2$ に等しく(第10図参照)、また $P_2$ と $R_2$ の値を決めると(7)式により $P_1$ が定まる。なお第1塔還流器中で生成されたNOの $^{15}\text{N}$ 濃縮度は、同還流器への供給流としての $\text{HNO}_3$ 中のそれと等しいから、 $y_{p1}$ である。次に、第2塔から上がってくるNOの流れは、流量 $G_2$ が $G_2 = P_1 - P_2$ として求められ(式(17)参照)、その $^{15}\text{N}$ 濃縮度は第11a図の $x_{w2}$ と同じであるから、第2塔の計算の結果、第11a図のQ点が定まれば自動的に決まる。

以上に述べた二層複合方型カスケードの設計のためのMcCabe-Thiele法の応用手順を以下にまとめた。

- (1) 第2塔から始める(第10図を参照)。
  - (a)  $P_2$ と $R_2$ から $L_2$ と $G_2$ が定まる。
  - (b)  $y_{p1}$ から第11a図のP点が決まる。

- (c)  $R_2$ から第1塔の操作線（第11a図参照）の勾配が定まる。
- (d) テーパー点の想定から  $y_{p1}$  が定まり、第11a図のQ点が決まる。
- (2) 第1塔について（第12図を参照）。
  - (a) 想定した  $R_1$  と、 $(1 - a)$  で求めた  $L_2 (= P_1)$  から、流量  $R_1 P_1$  が定まる。
  - (b) この流れの中の  $^{15}\text{N}$  濃縮度はテーパー点として定めた  $y_{p1}$  である。
  - (c) 第2塔全体についての物質収支から第11b図の  $x_{w2}$  が決まる。
  - (d) これら(a), (b), (c)の結果から第13図B点のまわりの物質収支式を導き、それから  $x_{p1}$  を求める。
  - (e) その結果から第12図のQ点が求められる。

以上の手続きによって両塔の McCabe-Thiele 図が完全に定義されるから、濃縮部のすべてのパラメーターを求め得ることが分かる。

ストリップ塔の計算も濃縮塔のそれと同じ原則によるもので、ここでは省略する。

実際の塔設計は以上で説明した原理を数式化して、図式によらず計算で出す。二層複合方型カスケードの理論と数式は、第2報の一部として報告しておいたから、これを参照されたい。

### III-C. 装置に関する最低必要条件

Nitroxプラントの諸装置のサイズ、流量、その他の仕様は前節で説明した理論によって概算できる。本研究のそれらの結果は、年産100kgプラントの分は第3報告書に、年産500kgと1,500 kgの分は第4報告書に、夫々まとめて報告した。また年産 4,500kgについては年産1,500kg プラントに関連して第4報告書で検討した。

既に本報告書の第II章B節で述べたプラントの規模に関する結論を再述しておく。

年産50kgのプラントは濃縮塔の設計上の理由で年産50kgプラントによる  $^{15}\text{N}$  濃縮コストの方が年産 100kgプラントによる  $^{15}\text{N}$  濃縮コストより大幅に高くなる。第3報でこの理由を説明した。

年産1,400kgの代わりに1,500kgプラントを設計し、後者の濃縮部には500kgプラントの濃縮装置部分 3 セットをモジュールとして使用すべき旨と、その理由を第4報で報告した。モジュール化の理由を三つ挙げておく。

- (a) 年産 500kg用の還流器はジルコニウムを基材として新設計したが、この還流器は、その構造と費用の点で年産500kg用のサイズが限度である。
- (b) 良く知られたモジュール化による種々の利点が得られる。
- (c) 年産1,400kgは50kg, 500kg, 4,500kgと逐次大型化をはかるPNCの計画線に沿って見ると半端な年産額であり、1,400kg用の還流器の設計発注一つをとっても、そのためのオーバーヘッド費だけでモジュール化した年産 1,500kg プラントより濃縮

単価が高価になる。

なお、第4報で詳述したが、年産1,500kgプラントの運転に必要なSO<sub>2</sub>の量とそれによって生成する硫酸の量とは、中型ないし大型の硫酸製造プラントの規模に匹敵し、4,500kgのプラントを一か所に建設運転するのは多大の困難を伴うものと判断した。したがって年間4,500トンの必要量を満たすには、年産1,500kgのプラントを三か所に建設するのが有利であると報告した。これらの装置の仕様は次節（III-D）にまとめる。本節ではそれ以外の、いわば数値として現れない、必要諸条件について検討する。

### III-C-1：装置材料の必要条件

交換濃縮塔、ストリップ塔、NO吸收塔の内壁と他の内部構造物は硝酸とNOガスに接触する。いずれも常温操作であるが、酸化作用の強い強無機酸に対する十分な耐蝕性が要求される。先にIII-A-2-(2)節で触れたように分離係数が1とさほど違わない濃縮法（微小差濃縮法、Close separation）では、濃縮塔の運転停止事態の生産性に及ぼす影響が多大であるから、耐用年数を15年とみて腐蝕によるシャットダウンを防ぐために、これらの塔内構造の材料はすべて316型ステンレス鋼を用いた。

これらの塔に付随してHNO<sub>3</sub>ないしNOと接触するポンプ類、コンプレッサー類、貯槽類の材料も、すべて316型ステンレス鋼を主材とした。しかし濃縮塔の運転に直接関与しない、供給流硝酸と「廃棄物」となる減損硝酸用の貯槽には304型ステンレス鋼を指定した。それに対し、<sup>15</sup>N高濃縮硝酸の貯槽は316型ステンレス鋼であり、濃硫酸用の貯槽はCarpenter-20型ステンレス鋼である。これら以外の貯槽類は原則として304型ステンレス鋼である。

硝酸の循環にはポンプを、NOガスの循環にはコンプレッサーを用いるが、<sup>15</sup>N濃縮度が数パーセント以上のプラント部分では、洩れによる濃縮機能の低下を防ぐため、ポンプ類は膜ポンプを、圧縮機はダイアフラムコンプレッサー（Diaphragm compressor）を指定した。両者とも隔膜材として強化ステンレス鋼、強化高耐蝕性合金、または強化テフロンを指定した。「テフロン」は登録商品名で、化学名のポリ（四フッ化エチレン）を用いるべきであるが、以後も便宜上テフロンと呼ぶことにする。ポンプ類、コンプレッサー類の隔膜以外で硝酸またはNOと接触する部分は316型ステンレスとした。

プラントの濃縮機能部分以外をサービスセクションと呼ぶことにして、サービスセクションで供給物質や副産物を貯蔵する貯槽類について、圧縮液化SO<sub>2</sub>用には316型ステンレスを、また年産500kgまたはそれ以上のプラントの硫酸用には、先に述べたようにカーペンター-20ステンレス鋼を用いた。年産100kgプラント用の硫酸貯槽には、より廉価であり硫酸工業界でも用いられている特種合成樹脂製品を使用した。

本研究の設計過程で直面した最も大きな問題は濃縮端還流器の設計である。その構造に

については次のIII-C-2節で述べるが、材料の選択にも大きな問題がある。式(3)の還流反応は



自由エネルギーの負の値が非常に大きく、また反応速度も大きいため、硝酸の完全な還流には最適であるが、一方発熱量が非常に大きく、反応熱の有効急速な除去が最も重要なポイントである。

還流器内の温度は約70°Cが安全温度の最高値である。（その理由は次のIII-C-2で述べる。）このレベルの温度で濃硝酸（約10Mから逐次低下して、最後はゼロになる）、亜硫酸ガス、それに濃硫酸（ゼロから逐次増大して、約15Mになる）が混在しているので、非常に苛酷な腐蝕環境である。これに対処するため、年産100kgのプラントではパイレックス(Pyrex)ガラスを主材とし、接合部のパッキング類は強化テフロンとした。（Pyrexは登録商品名で、ホウ素ケイ酸ガラス(Borosilicate glass)と呼ぶべきであるが、この報告書ではパイレックスで通すことにする。）

500kg プラントおよびこれをモジュールとして使用した1,500kg プラントでは、100kg用のPyrex製還流器をこれ以上にスケールアップすることが構造上無理なので、他の耐蝕性機材を探した。その結果、ジルコニウム(Zr, zirconium)とタンタル(tantalum)の耐蝕性は、ほぼ120°C以下の温度で、及第点が付けられることが判った。しかしタンタル製品のコストはジルコニウム製に比して一桁高い。前者でも約15年の耐用年数ありとの、メーカーの保証を得たので、年産500kg プラント用にはジルコニウムを主材とした還流器を設計した。

### III-C-2 : 装置構造の必要条件

#### III-C-2-(1) : 交換塔（ストリップ塔を含む）

交換塔の必要段数については、次のIII-D節で述べる。ここでは主に硝酸とNOの流量と、塔の断面積との関係を説明する。

向流(countercurrent)カスケード用の塔内構造として、棚段塔と充填塔とがある。棚段塔(plate column)は、バルブ型トレー式(valve tray), バブルキャップトレー式(bubble-cap tray), 多孔板式(perforated plate)等々、各段が画然と別れていて、上下方向に積み重なった各段中を液が流下、ガスが液膜中を上昇する。理想条件下では一組の棚段を単一分離段と見做す。非理想状態を考慮に入れるには1より小さな値を持った段効率を導入する。

これに対して充填塔は塔内部を充填材で満たし、塔高の決定には算出した必要段数と

各段のHETP（III-B-2節）との積をもつてする。充填材にはランダム充填材（random packing）と規則充填材（structured packing）がある。

個々のランダム充填材は塔径に比べて小さく、充填材の有効直径が数ミリのものから数センチのものまである。その形状にも、円筒状、サドル（鞍）状、螺旋（spiral）状等と、これらの改良型各種がある。その幾つかを第14図に示す。

規則充填材の多くは、多孔板を色々な形状に折り曲げ、板の面を塔長方向に平行に向けて規則的に配列したものをお供材工場で組み合わせ、注文の塔径に合わせて円形に切り揃えたものである。その二例を第15図に示す。このような円筒を積み重ねて必要な塔高を得る。

充填材の目的は気液相間の界面積をできるだけ大きくして、二相反応の反応速度を増すことにある。設計に際し充填物の選択に当たっては、塔の上下端間の圧力損失が小さいこと、気液両相の流れが安定して得られる流速範囲が広いこと、単位体積あたりの処理能力（throughput）が大きいこと、等に留意する。

ごく四捨五入して云えば、 $a =$ （棚段塔）、 $b =$ （規則充填塔）、 $c =$ （ランダム充填塔）と置くと、これらの塔に関して次のことが言える。

- |                    |                        |
|--------------------|------------------------|
| (a) 単位体積あたりの単価は    | $a \gg b \gg c$        |
| (b) 流体の流速安定性は      | $a > b > c$            |
| (c) 圧力損失は          | $a < b \leq c$         |
| (d) 単位体積当たりの処理能力は  | $a > b > c$            |
| (e) 塔断面から見た流れの均一性は | $b > c$ [ $a$ は該当しない ] |

となる。そのほか塔内構造の特性上、棚段塔の直径は数フィート以上、規則充填塔の直径も数フィートのオーダー、ランダム充填塔は普通1フィート前後またはそれ以下である。棚段塔と規則充填塔は主に大規模化学工業用で、本研究の目的には棚段塔は大きすぎる。以下の説明は充填塔に焦点を絞ることにする。

Nitrox法について言えば、年産量その他のパラメーターからカスケード計算によって各塔夫々のモル流量が決まる。夫々の塔についてN0のモル流量は（全還流の場合のように） $\text{HNO}_3$ 流量に等しいか、 $\text{HNO}_3$ 流量より少し小さいだけである。Nitrox法は常温常圧で運転するから、塔内の充填材で占められていない空間は1対22,400の比で殆どN0によって占められる。充填塔の場合、硝酸は充填材の表面を薄層をなして流下する。何れにしても、塔内の総体積流量（volume flow rate）が決まれば、以下の手順で塔の内径が定まる。

- (i) どのタイプの塔にも気体流の線流速（linear velocity）の安定作動範囲が存在する。上述の「(b)安定性」に相当する。充填塔の場合、線流速が速すぎると、気流が液相を下から持ち上げて液が下方に流れず、上端に溜まったり上方に逆流したりして、いわゆるフラディング（flooding）の現象を起こす。また線流速が低すぎると、上昇

すべき気流が液流を均一に支えきれず、そのために液流のパターンが塔断面にわたって不均一になったり、甚だしい場合には液流が塔内面の片側を流下する一方、ガス流がその反対側を上昇し、充填塔の本来の目的である気液混合が殆ど行われない。線流速に上限 (flooding limit) と下限とが存在する所以である。

安定流速範囲は塔内構造によって異なるが、ランダム充填塔の場合、充填材のメーカー仕様によるflooding limitの70~75%あたりの線流速が最適とされている。

(ii) カスケード理論から求めた体積流量と最適線流量（又はその周辺の許容される線流速）とから塔の断面積が定まり、したがって塔の内径が決まる。

(iii) ランダム充填塔の場合、充填材の実効直径は塔の内径に対して十分小さくなければならない。大きすぎると個々の充填物間や充填物と塔の内壁との隙間の空間が大きくなり、気液接触がうまく行かない。大体の目安として、充填物の実効直径は塔の内径の約八分の一か、それ以下に取るのが良いとされている。これにより、塔径の値から充填材のサイズの上限が決まる。

大略以上の手続きによって概算した塔径を第3表（第3報参照）と第4表（第4報参照）とにまとめておく。

まず第3，第4表に記載した諸量について念のため改めて説明しておく。

\*年産 100kgとは濃縮窒素流中の全窒素，すなわち ( $^{15}\text{N} + ^{14}\text{N}$ ) のトータルが年間で 100kgということであるから，年産100kgプラントの製品の「濃縮窒素」中に含まれている窒素15は，濃縮度が99%の場合99kg，残りの 1 kgは窒素14である。窒素15が年間で 100kg出来るわけではない。当然すぎることであるが念のため。

\*プラントに対する供給硝酸量は最終濃縮度と共に増大する（脚注3）。

\*年産 100kgは日産18.3モルの「濃縮」窒素に等しく，年産 500kgは日産91.4モルの「濃縮」窒素に等しい。夫々の塔について，硫酸のモル流量とNOのモル流量の差は，これらの濃縮窒素のモル日産量に等しい。

\*いずれのケースにおいても，第1塔の還流量と第2塔のNO流量の和は第1塔のNO流量に等しい。

\*SO<sub>2</sub>の必要量は，化学量論により総還流量に比例する。

\*本報告の最初に述べたように，SO<sub>2</sub>のコストは総濃縮コストの約40%に当たる。濃縮度を例えば90%からそれ以上に高めるためのコストの増加分は，その大部分が SO<sub>2</sub>コストの増加分であって，建設費その他の固定費の増加は SO<sub>2</sub>のそれに比して無視できるほど小さい。

\*両表とも，第1塔還流比を最小還流比の1.1倍にとったのがケース(a)，1.2倍に取ったのがケース(b)，先述したように還流比の値がその最小値より大きくなるほど段数が少なくて済み，段数が一定の場合は，より高い濃縮度が得られる。しかし SO<sub>2</sub>コストが増えるため濃縮コストが高くなる。逆に還流比を最小還流比に近づけ過ぎて設計すると，運転中に制御装置のトラブルその他の理由で流量の変化等が起こる結果，最悪の場合には還流比がその最小値に達することもあり得る。還流比が最小値の状況下では必要段数が無限大になり，段数が一定している既設の濃縮塔の濃縮機能は事実上停止する。

この事態を予防する意味で，設計に際してはプラントに余剰濃縮能力を持たせておく必要がある。ケース(a)では10%，ケース(b)では20%の余剰能力を持たせたことになる。

以上で第3，第4表の諸量の説明を終わり，次にこれらの表に記載した流量と，実際に採用した塔径と充填材の関係について説明する。

(i) 年産 100kgプラントの第1塔の塔径について：第3，第4表のような流量値から内径の許容範囲を求め得ることは先に述べた。

年産 100kgプラントの第1塔の内径は数インチのオーダーとなり，規則充填材を用いるには塔径があまりにも小さい。よって 316型ステンレス鋼を材料とした，なるべく小型のランダム充填材の可能性を調査した。これも既に述べたが，一般にランダム

充填材を用いる場合、各個の充填物の有効直径の約8倍以上の塔径が必要とされている。

本研究の当初、50kgプラントの第1塔の設計を検討したが、50kgプラントに必要な流量は第3表にかけた流量値の夫々二分の一であり、それに必要な第1塔の塔径は10cm未満であった。この塔径には有効直径10mm以下の充填物が必要である。調査の結果、かかる充填物は工業用既製品としては存在しないことが判った。工業用既製品で最小のものはNorton Chemical Process Product社のインタロックス(Intalox)型パッキング(第14図参照)の改良製品で、同社がIMTPパッキングと名付けた316型ステンレス充填材である。IMTPNo.15の有効直径は約15mm。同充填材は他の性能(前出)にも優れているので、第3報ではこれを第1塔に採用した。また標準規格の316型鋼管のなかで上記の最小直径の条件を満たすものとして6インチ規格鋼管を採用した。ただし、この钢管を年産50kgの第1塔に使用すると、IMTPNo.15の許容流速範囲の最下限付近で運転することになり、前述の危険を冒すことになる。またIMTPNo.15と直径6インチの組み合わせならば、同じ建設費で50kgの2倍の100kgの年産がfloodingの危険を冒さずして得られるので、第3報では年産50kgのコスト評価は行わず、代わりに年産100kgプラントの評価を行った次第である。

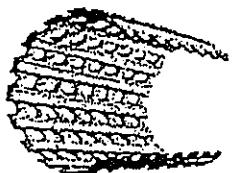
なお、ストリップ塔は充填材も塔径も第1塔と同じにとった。塔長、すなわち段数だけが違う。

(ii) 年産100kgプラントの第2塔の塔径について：第3表に示したように、第2塔の塔径は第1塔のそれと比較すると流量の割に大きい。その理由は充填材の仕様の差異による。第2塔内の流量は第1塔内のそれの十分の一以下であるからIMTPNo.5さえ使えない。したがって工業用充填材は不適で、実験室規模ないしパイロットプラント用の充填材を調査した。その結果、同位体分離で小規模な交換法や低温蒸留法に用いられたことがあるヘリパック(HeliPak)とプロパック(ProPak)に着目した。

ヘリパックは、ごく近年までポドビルニアック(Podbielnik)社製として知られていたが、同社は近年Reliance Glass Works社(Bensenville,Illinois,U.S.A.)に吸収され、同社で製造発売されている。ヘリパックの個体は小さすぎて図示するのが困難なので説明だけにとどめる。細い番手(直径1mm以下)の針金を小さな矩形に折り曲げ、最初の矩形に隣接平行して次の矩形をつづけて折り曲げ、この操作を十数回繰り返して、断面が矩形の筒状にする。材料としてはニクロム線、316型ステンレス、ヘスタロイB(HastelloyB)、ニッケル、モネル、インコネル600等がある。サイズは三種類で、Aサイズ( $0.030'' \times 0.070'' \times 0.070''$ )、Bサイズ( $0.050'' \times 0.100'' \times 0.100''$ )、Cサイズ( $0.090'' \times 0.175'' \times 0.175''$ )がある。

プロパックは下図のような形状で、「0.16インチ」と「0.24インチ」の二つのサイ

ズがある。図は0.24インチのを約3倍に拡大したもの。材料として316型ステンレスとモーネルがある。メーカーはScientific Development Co., State College, Pennsylvania, U.S.A.。



第3報では第2塔用として、HeliPak サイズCとProPak サイズ0.16インチの両者を用いて塔設計を行い、その結果を比較し報告した。ProPakの方が廉価であり、許容流速範囲が広く、特にfloodingが起こる流速が高く、圧力損失も小さいので、結論ではProPakを推奨した。

第2塔の塔径が比較的大きいのはProPak自体の占める体積が大きいからである。

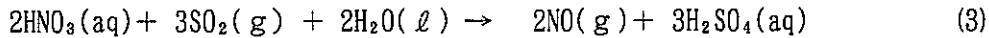
(iii) 年産500kgプラントの第1塔(第4表)の流量も、規則充填塔を使用するには小さすぎるので、100kgプラントと同様にIMTPN0.15を使用した。その充填材としての特性が優秀なことも500kgプラントにIMTPN0.15を採用した理由であるが、年産100kgプラントの充填材との互換性も得られる。500kgプラントのストリップ塔も、塔径、充填材とも第1濃縮塔のそれと同じである。

### III-C-2-(2): 濃縮端還流器

濃縮端還流器は本研究でその設計に最も腐心したところである。100kgプラントにはPyrexを主材に、500kgプラントにはジルコニウムを主材に用いた。以下に先ずその満たすべき構造上の必要条件を列記し、説明を加える。その後で100kgプラント用と500kgプラント用と夫々に設計した還流器の内部構造をコンセプトとしてだけ略述する。

#### [構造上の必要条件]

(a) 硝酸からNOへの還元反応、(3)式が完全に反応し切ること。



未反応の硝酸は硫酸と共に濃縮系から失われるから、製品流を取出したのと同じ効果になり、濃縮度の低下につながる。その他、副反応によって望ましくない副生成物となって濃縮系から除去されるなど色々のルートで失われる硝酸の窒素量は、全体の10ppm、すなわち還流器に流入する全硝酸量の十万分の一のオーダーに押さえるべきである。

(b) 副反応のうち、特に還元反応で2価の窒素を通りこし、一価に相当する一酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ 、亜酸化窒素)ガスや零価の窒素ガス( $\text{N}_2$ )が生成するのは避けるべきである。 $\text{N}_2\text{O}$ や $\text{N}_2$ は硝酸やNOと窒素同位体の交換反応を起こさない。かかる化学種となった窒素15は交換反応系から脱落したと見做せる。その分だけ McCabe-Thiele図の操作線の勾配

が小さくなり、製品の濃縮度が低下する。 $N_2O$  や $N_2$ の生成を防ぐには、還流器内の最高温度を約70°C以下に抑えるのが良い。従って、反応(3)の反応熱を迅速に除去する熱交換器機能を還流器に持たせねばならない。

- (c) 還流反応を100%達成するには、硝酸流を上端から流下させ、 $SO_2$ 流を下端から上昇させる、垂直に長い向流充填塔式の装置（第16図と第5表参照）が必要である。

硝酸の化学種としての濃度は、還流塔の上端では濃縮塔からの濃度と同じで10M、下方に行くほど順次還元されて低下し、下端に達するまでに事実上ゼロになる（べきである）。

逆に、 $SO_2$  の分圧は還流塔の下端で最高（一気圧強）、それが充填材の間を通じて硝酸に接触して反応しながら上昇するから、その分圧はしだいに低下し、上端に達するまでにゼロになる（べきである）。（ $SO_2$  が還流塔の上端に出てくると、そのまま濃縮塔に侵入して濃縮塔中の硝酸を濃縮塔内で還元する事態をおこす。）

$SO_2$  の分圧の減少にしたがって $N_2O$ の分圧が増加し、 $N_2O$ ガスは還流塔の上端に向かって上昇する。 $N_2O$ ガスの分圧は塔の上端に達するまでにその最高値（約1気圧）になる。

この間、硫酸の濃度は上端におけるゼロから下端での約15Mまで増加する。還流塔の軸方向の数カ所における硝酸と硫酸の濃度の関係を化学量論から求めた結果を第5表にまとめた。

設計上、温度制御の他に重要な点は、還流塔の下端より十分上方で硝酸が完全に無くなることと、塔の上端より十分下方で $SO_2$ が完全に無くなる事である。

第4報では、還流反応熱の発生が還流器内の比較的小さな反応空間に集中して過熱現象を起こし得ることに対処するため、濃縮塔から流出する $HNO_3$ を予め希釈してから還流器に導入する設計を考えたが、その後コンピューターによるシミュレーションの結果、その必要は無さそうとの結論に達した。

- (d) 多くの工業用熱交換器は横型の円筒形であるが、Nitrox法の還流装置は前述したように垂直型でなければならない。
- (e) 第3表、第4表に示したような還流量に相当する反応熱を処理するために必要な熱交換表面積を得るために、一過型(one-pass type)の多管式熱交換器のデザインを利用した。すなわち、胴(shell)と呼ばれる大きな外筒と、胴の軸に平行に並べた多数の小径の内管から成る熱交換器を垂直に立てた形が基本形になる。その構造は年産100kg用と、年産 500kg用とで大いに異なる。その詳細は後述する。
- (f) 発熱量の空間分布は反応(3)の反応量に比例し、還流器の上端近くと下端近辺では、硝酸または $N_2O$ の濃度がゼロか又はそれに近いため、還流器の両端近くでの反応熱発生量はゼロに近い。筆者等の経験によれば、還流反応の大過半が比較的狭い水平帯状領域で起こる。十分な冷却効果が得られている状況下では、還流塔の軸に沿った上下の温度分

布は主反応帯内に一つの最大点を持ったスムーズな曲線になる。この主反応帯の上下位置のコントロールは簡単である。すなわち還流塔内の幾つかの高度にサーミスター(thermistor)か熱電対(thermocouple)を仕掛け、それによって反応帯の上下の動きを知り、制御回路を通じて還流器にたいするSO<sub>2</sub>の供給量を加減すればよい。

(g) 大きな塔径の還流器を設計する場合、塔断面から見た硝酸とSO<sub>2</sub>との均一な分布と、冷却効果の均一な分布とを得ることが最も肝要である。例えば塔内の一隅で温度が上がり始めると、その空間での反応が加速されて益々温度の上昇をきたし、ポジティブフィードバック現象を起こす。

#### [年産100kgプラント用還流器の内部構造]

パイレックス製の多管式熱交換器(shell-and-tube)を基本にして設計した。多管式熱交換器は直径の大きな外筒(shell、「胴」と呼ぶ)と、胴の軸方向に規則的に配列された多数の伝熱管より成る。

前述したように胴を垂直に立てた形を我々の還流器の基本形としよう。Tube-and-shell型熱交換器には小径管に冷却水と通し(すなわちtube-sideがcoolant side) 胴の内側で小径管外の空間(shell-side, 脳空間)を高温側(即ち反応空間)にとる管冷却方式と、同空間に冷却水を通し管内を高温側とする胴冷却方式とがある。我々の還流器の目的のためには、冷却の均一性の条件を満たすために、管はU字形や螺旋状ではなく直管でなければならない。

第17図に100kgプラント用還流器の原型になったPyrex製熱交換器を示す。胴と伝熱管はすべてパイレックスで、仕切板(tube sheet)と伝熱管端固定ネジのみが強化テフロンである。伝熱管側の流体は管内を通り、仕切板を越えた両端にある空間(仕切室)を通して、さらに外側の両端にある流体出入口から出入する。胴側流体は二つの側面フランジから出し入れし、胴内では管外空間を通過する。管側流体と胴側流体とは仕切板で隔離されている。第17図にはCorning Process Systems社のものを示したが、本研究でかなり詳しく検討したもう一社、Schott Process Systemsの製品も原理は同じである。

管側か胴側か、いずれの側を還流反応の反応空間として使用するかの問題について利害得失を検討しておく。「反応空間はもちろん胴側」というのが本研究の初期の考え方であったが、これには硝酸とSO<sub>2</sub>の均等分布、とくに硝酸の分配に問題があり、そのよい解決法が見出せなかった。すなわち硝酸が還流塔の上端近くの側面フランジ(第18図)から流入するとすると、それを胴の上端で胴の断面から見て均一に分配する方法がない。蒸留塔等の充填塔の上端で液の均等分散の問題が同様に起こるが、これは流入液を充填材部分に直接ぶち撒けず、断面全体を水平に覆う液分散板を通して液を均等に滴下することによって解決できる。しかし本還流器の場合は、普通は液分散板が占めるべき胴空間を何十本の

伝熱管が垂直に通っており、管と管との間隔も狭すぎるので、100kg プラント用の還流器では胴空間を反応空間に利用することを断念した。

そこで唯一の可能性は伝熱管内を反応空間として用い、したがって各管内を充填材で満たし、胴側に冷却水を通す構造である。第17図にその概略断面図を示す。反応管の下端の直径をステップダウンして充填材の支持網の支えに供し、仕切板のデザインもそれに応じて既製の仕切板を改造した。また夫々の反応管ごとに反応領域を制御する必要があり、それぞれ独立した温度センサーとSO<sub>2</sub>取入れ口を設けた。

第3報に報じた設計では、胴の内径12インチ、反応管18本、各反応管は外型44mm、壁厚1.6 mm、管の長さ4 mとなった。パイレックス製としては、これがメーカーとして製作し得る最大のものである。この還流器一基で毎日9,300モルのHNO<sub>3</sub>の還流量を処理できる。しかし、第1塔（第3表参照）の還流量をこなすには、この還流器が10基ないし13基必要であった。また第2塔用の還流器として同じ還流器を一基用いた。単価は約23,000米ドル。管内充填材としてはパイレックス製のヘリックス（直径約0.5 mmのパイレックス線を二三回螺旋円筒状にまいたもの）を用いた。

第4報のための研究中に考え至ったのであるが、年産100kgの第1塔用還流器としては年産500kgの第1塔用還流器を一基、または第2塔用還流器を一二基、用いるのが色々の面で得策だと思われる。ジルコニウム製の方が設計に無理がなく、安全でもある。

#### [年産500kg用還流器の内部構造]

流量が5倍になっても還流器の作動原理は同じである。ただし年産100kgプラント用に指定したパイレックス製の還流器は各個で100kgプラント流量の約十分の一を処理できるにすぎず、100kgプラントの第1塔用には、その10基ないし13基を必要としたことは先に述べた。このパイレックス製還流器を年産500kgプラントの第1塔に使用するのは論外なので、材料としてのパイレックスに見極めをつけ、新材料を調査した。その結果がジルコニウムである。

ジルコニウム製還流器の設計に際しては、その一基で500kgプラントの第1塔の還流量を賄うことを目的とした。ジルコニウムは機械的強度が強く、大型構造のストレスに耐える。一基で年産500kgに対応する還流量（第4表参照）をこなすのであるから塔断面積も十分に大きく、年産100kgプラント用の還流器の項で述べよう、硝酸を胴側に流すための液分散板に関する製作上の問題がない。

したがって500kgプラントの還流器では胴側を反応空間として、充填材を胴側に充填し、管側に冷却水を通した。その概略断面図を第19図に示す。この概略図をもとにして反応空間内の温度分布を求めるため、先述のようなコンピューターによるシミュレーションを行った（第4報、付録A参照）。これらの結果に基づきPfaudler社（Rochester, New York）

に依頼して設計された還流器の外容を第20図に示す。最終仕様の概要は次の通り。

胴 : ジルコニウム製, 内径28.375インチ, 外径29インチ  
管 : ジルコニウム製, 外径0.75インチ, 壁厚0.065インチ, 管長40フィート  
管 数 : 40  
管配列 : 基盤の目パターン  
管間スペース : 中心から中心まで2.625インチ  
胴空間充填材 : ジルコニウム製ラシッヒ (Raschig) リング; 直径0.25インチ  
罐石 (scale) 除去用側壁マンホール33個。

単価は一基59万ドル。第1濃縮塔一基につき一基を要する。(年産1,500kgプラントには第1濃縮塔が3基必要なことは既に述べた。)

第2濃縮塔用の還流塔の構造は第1塔のそれに等しく、ただ小型である。胴の内径9インチ, 伝熱管の外径0.75インチ, 管長40フィート。32個の伝熱管を2.625インチの基盤の目パターンに組む。胴の外側につくスケール除去清掃用の出入口フランジは25個。第2塔一基につき一基を要する。年産1,500kgプラントには三基の第2塔が必要である(既述)。いずれのジルコニウム還流器も耐用年数は約15年とのことである。

### III-C-2-(3): 一酸化窒素吸収塔

これまでにすでに説明してきたように、NOの吸収塔には三つの目的がある。その一是濃縮プラントの減損端における還流、すなわちストリップ塔への(減損)硝酸の供給、その二是プラント廃棄ガス中のNOの濃度を許容値以下に下げること、その三是(減損)NOを硝酸に変換し、原料硝酸のコストの大部分を取り戻すことである。

排ガス処理によって得られる硝酸の量は原料硝酸の量とほとんど変わらない。例えば年産500kg(日産91モル窒素)のプラントで99%濃縮度の窒素15を得るために一日に必要な原料硝酸量は(第4表の脚注参照)27,478モルであり、これから製品量、日産91モルを差し引いた残り、27,387モルの硝酸が吸収塔で生産される。これによってNitroxプラントの硝酸化学工業への依存度は非常に低くなる。運送費を除けば、硝酸原料費は差引き一日91モル分のコストだけで済む。

一般に気液二相間の反応速度は気体内や液相内の反応速度にくらべて遅い。理由は、ガスの液体への溶解過程、溶解したガスの液中拡散等、化学反応以外の物理的因素が加わるからである。そのうえ、NOの酸化と水による吸収反応は、III-A-2-(3)節に述べたように、酸化-吸収-再酸化の過程を数段繰り返す必要がある。

しかしNOないしNO<sub>2</sub>からHNO<sub>3</sub>を製造する工程は硝酸製造工程の主工程としてよく知られた技術である。本研究では数社に、当プラントが供給するNOの流量、温度、圧力を提示

し、また酸化剤として酸素ガスを用いるべき事を指定して、この工程用装置の見積りを依頼した。その最適と思われるものを第7表（年産500kg）と第8表（年産1,500kg）に示す。酸化剤としてO<sub>2</sub>を使用する理由は三つある。

- (a) 吸収塔の体積が空気（同圧）を酸化剤として使用する場合の五分の一になる。  
圧縮空気を用いると、吸収塔全体を耐圧構造にせねばならない。
- (b) 吸収反応によって再生されたNOの再酸化にさいして、純O<sub>2</sub>ガスによる反応速度が(O<sub>2</sub> + 4 N<sub>2</sub>)の混合ガスによる反応速度より一桁大きい。
- (c) 空気を用いた場合、N<sub>2</sub>ガスによるページ(purge)現象が起こり、せっかく溶解したNO/NO<sub>x</sub>ガスを水中から追出してしまうので、全体としての反応速度を低下させる。

### III-D. 装置類仕様

年産 100kg, 500kg, 1,500kgの各プラントについて以上の原則に基づいて算出した主要装置類の仕様と必要数量、費用の表を、年産100kg用は第3報からとった第6表に、年産500kgと1,500kg用は第4報からとった第7表と第8表に夫々一括して転載しておく。

表中、“Ident. No.” とあるのはIdentification numberのこと、100kgプラントの第4図、500kgプラントの第5図、1,500kgプラントの第6図に記した装置番号にそれぞれ対応する。装置の必要数量は特に記載のない限り 1 である。

交換塔等の塔高は最終濃縮度、テーパー点、廃棄NOの窒素15原子分率、還流比等の設計パラメター値によって変化する。他にも塔高の変化にしたがって必要数量が変化する塔の部品類がある。このような場合は、Unit cost(単価)として、例えば “at every 9 feet” (9フィート毎に1つ) というように指定した。

米国内で調査したため、ガラス製品以外のすべての製品仕様の数値単位がフット・ポンド法である。体積の単位はgal (=gallon, 米ガロン) またはscf (=standard cubic feet, 気体の標準状態における立方フィート) である。流量単位のgpmはgallon per minute で(米)ガロン毎分, gphはgallon per hourで(米)ガロン毎時, scfmは標準立方フィート毎分。またpsidは “pounds per square inch, differential” で、ポンプやコンプレッサーの流体の流出口と取入口との圧力差である。

第7表と第8表の各最後の項、「硫酸精製セクション」についてはVI-B節で説明する。

### III-D-1 : 年産100kgプラント用の装置仕様

第6表の “Ident. No.” は年産 100kg プラントのフロー、第4図中の装置番号である。

III-D-2：年産500kgプラント用の装置仕様

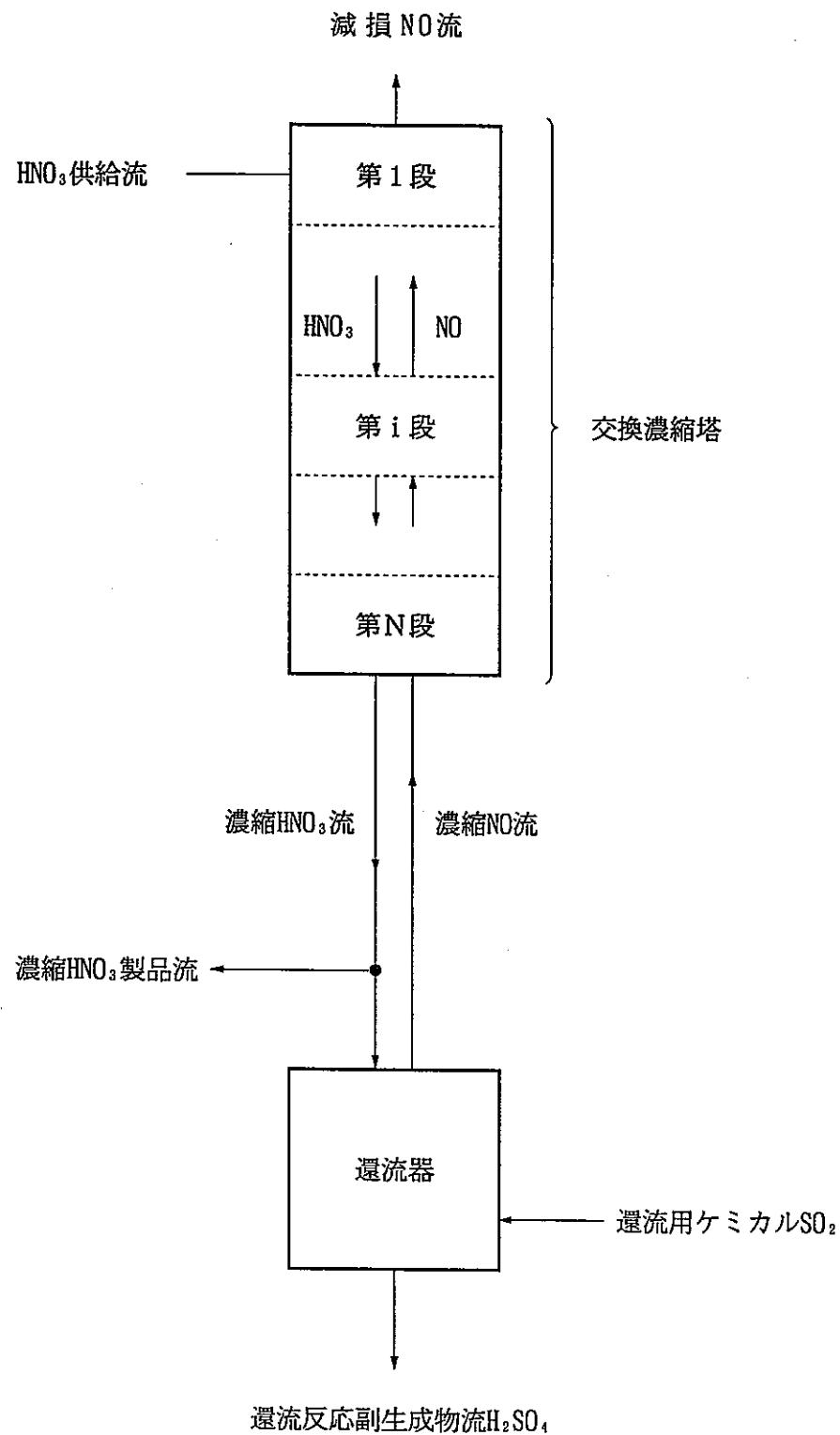
第7表の“Ident. No.”は年産500kgプラントのフロー、第5図中の装置番号である。

「硫酸精製装置」については、第VI章で説明する。

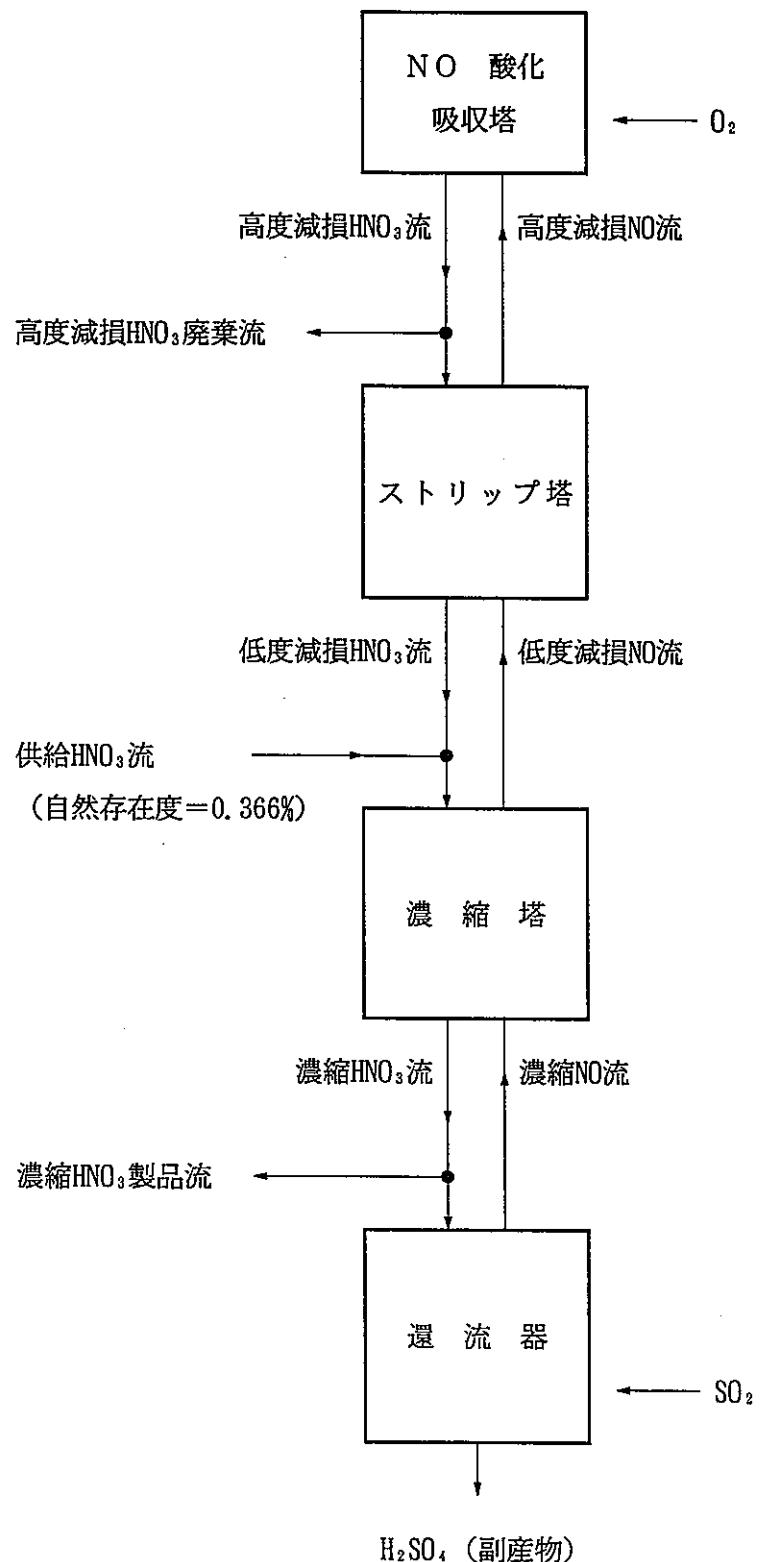
III-D-3：年産1,500kgプラント用の装置仕様

第8表の“Ident. No.”は年産1,500kgプラントのフロー、第6図中の装置番号である。

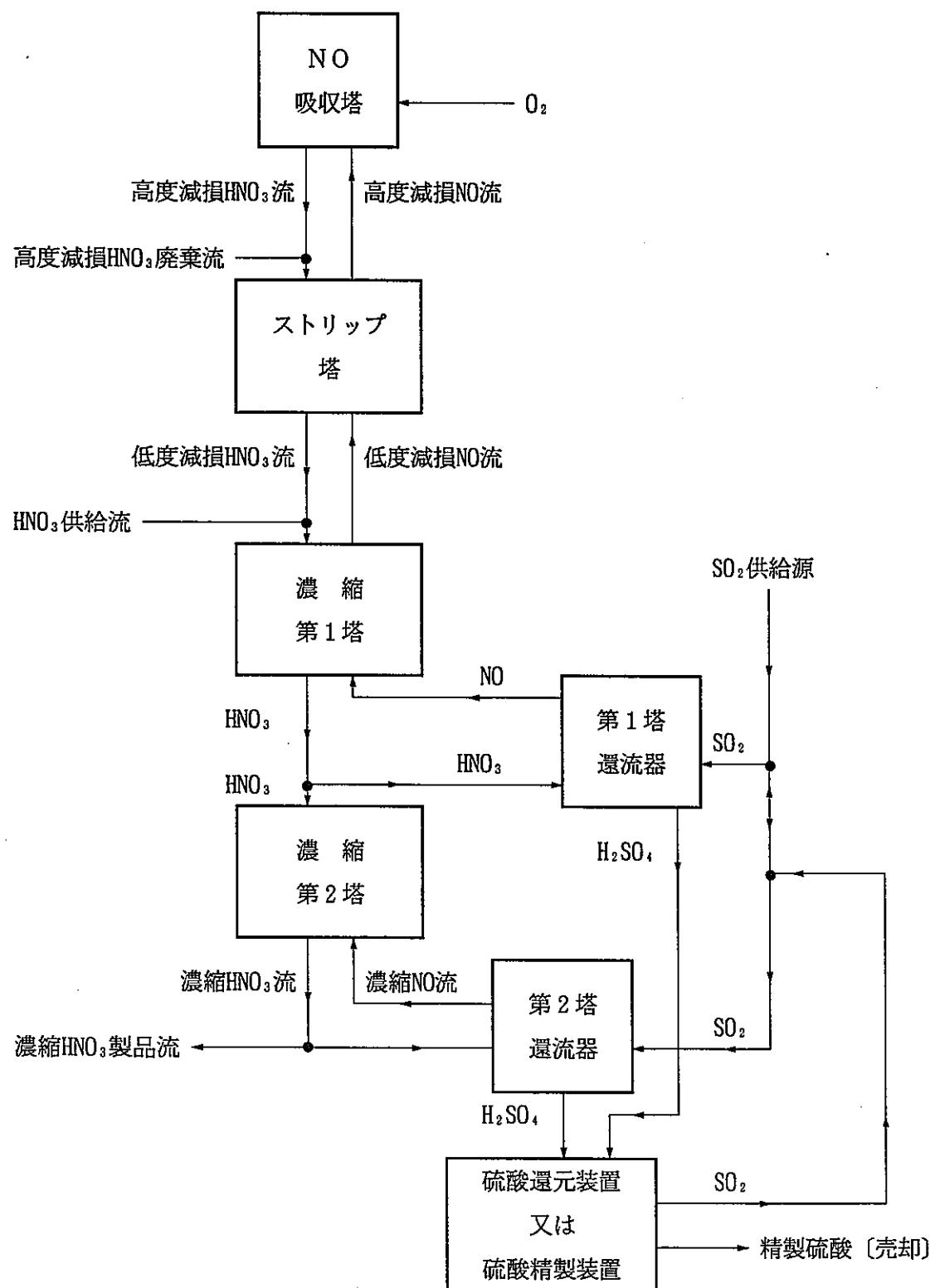
「硫酸精製装置」については、第VI章で説明する。



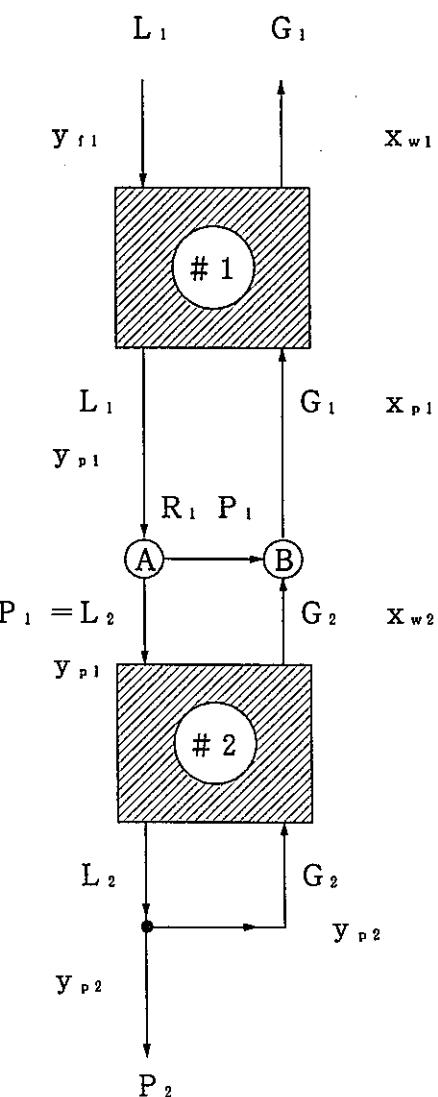
第7図 Nitrox法カスケードの基本型



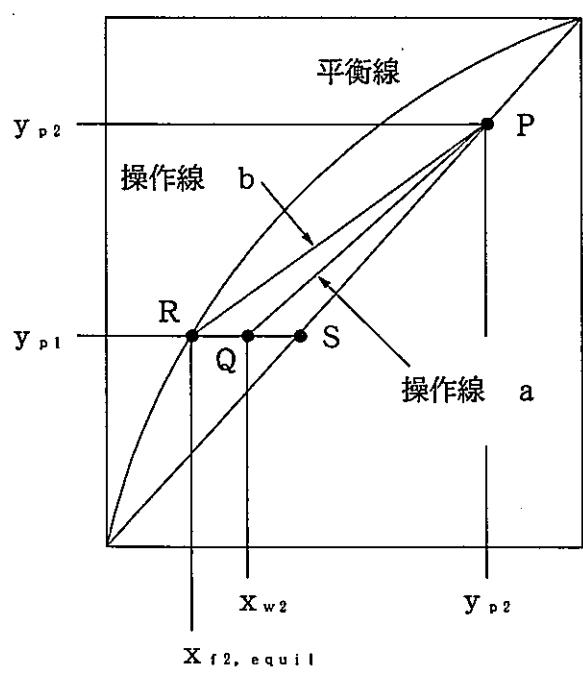
第8図 ストリップ塔つきNitrox法カスケード



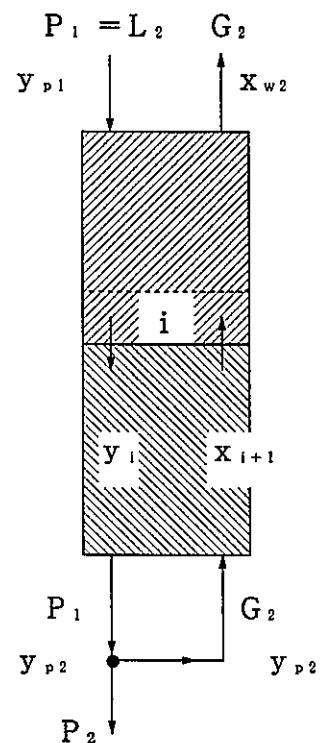
第9図 ストリップ塔付き、NO完全吸収塔付き、硫酸対処装置付き、  
Nitroxカスケードのブロック図



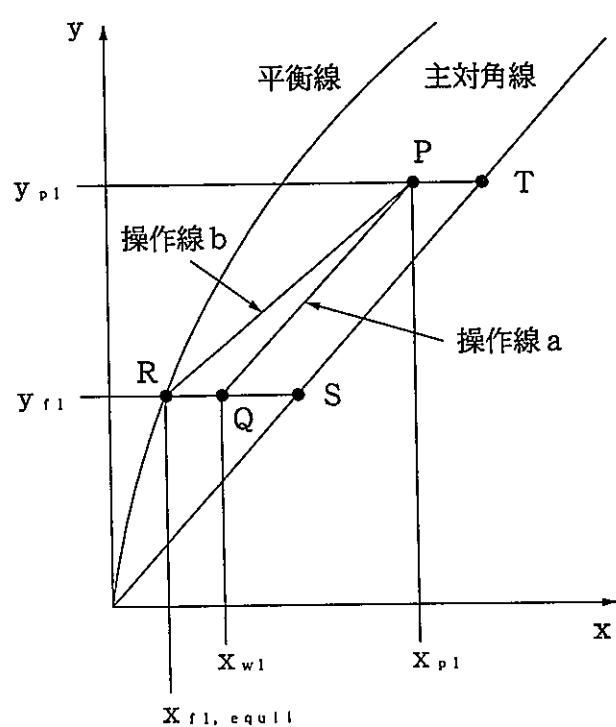
第10図 二層複合方型カスケードの流量と濃縮度の諸変数



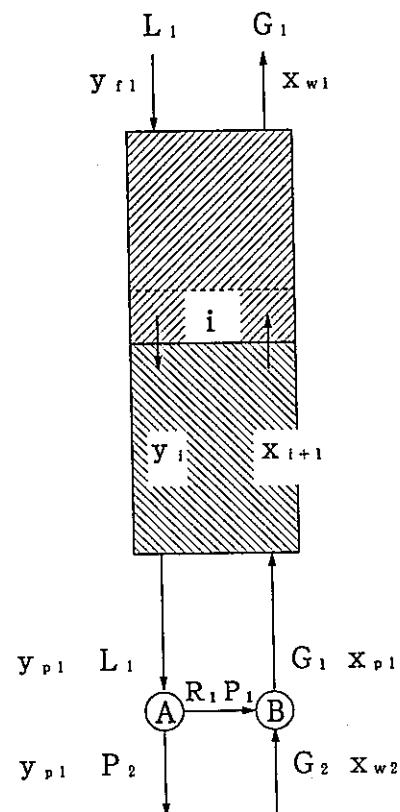
第11a図 第2塔のMcCabe-Thiele 図



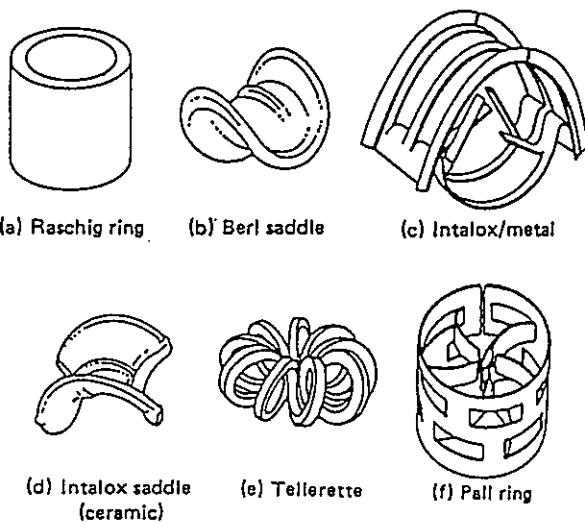
第11b図 第2塔内外の諸変数



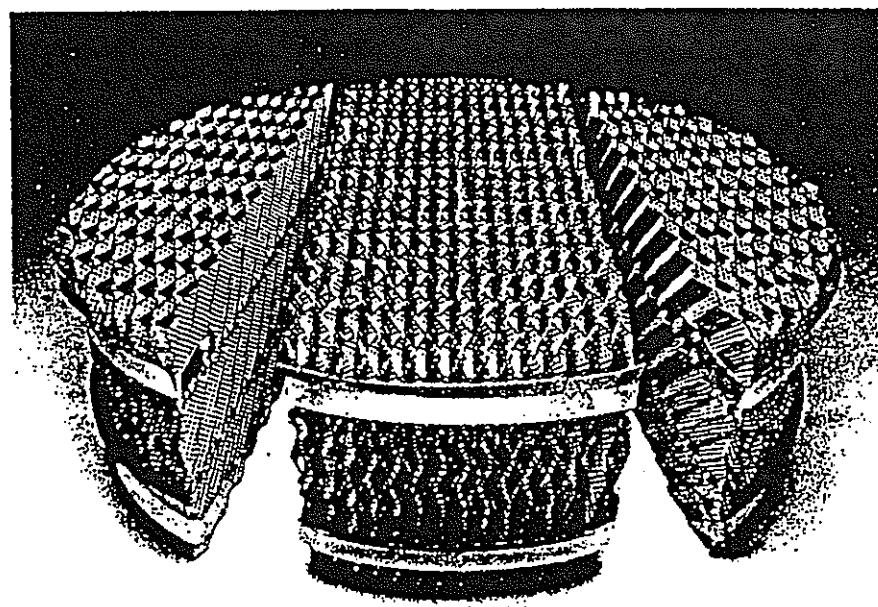
第12図 第1塔のMcCabe-Thiele 図



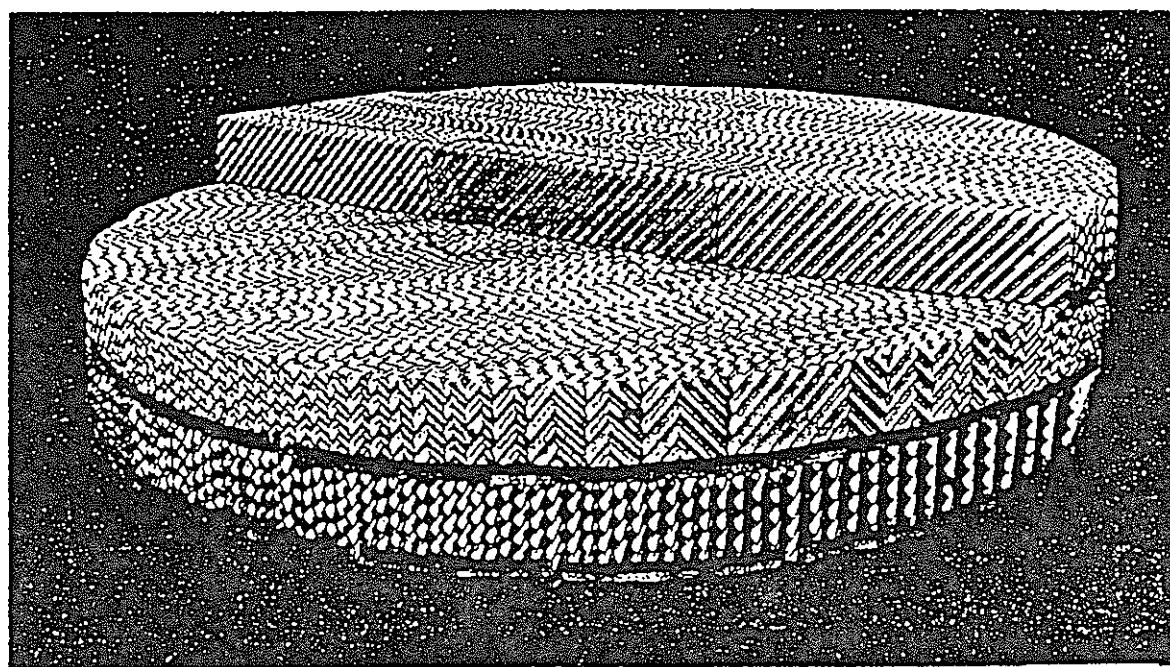
第13図 第1塔内外の諸変数



第14図 工業用充填材の代表例

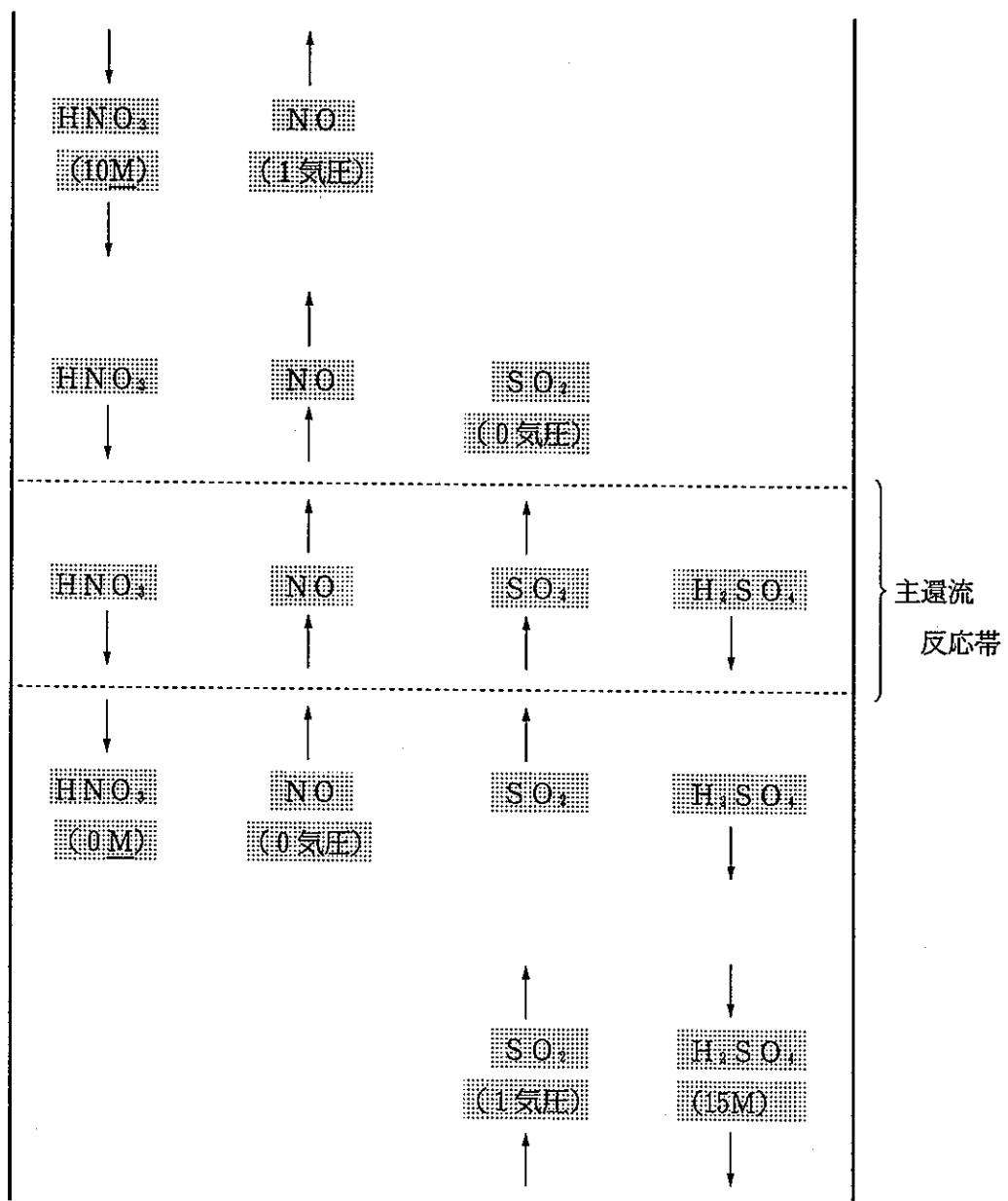


(a) Norton Chemical Products社製

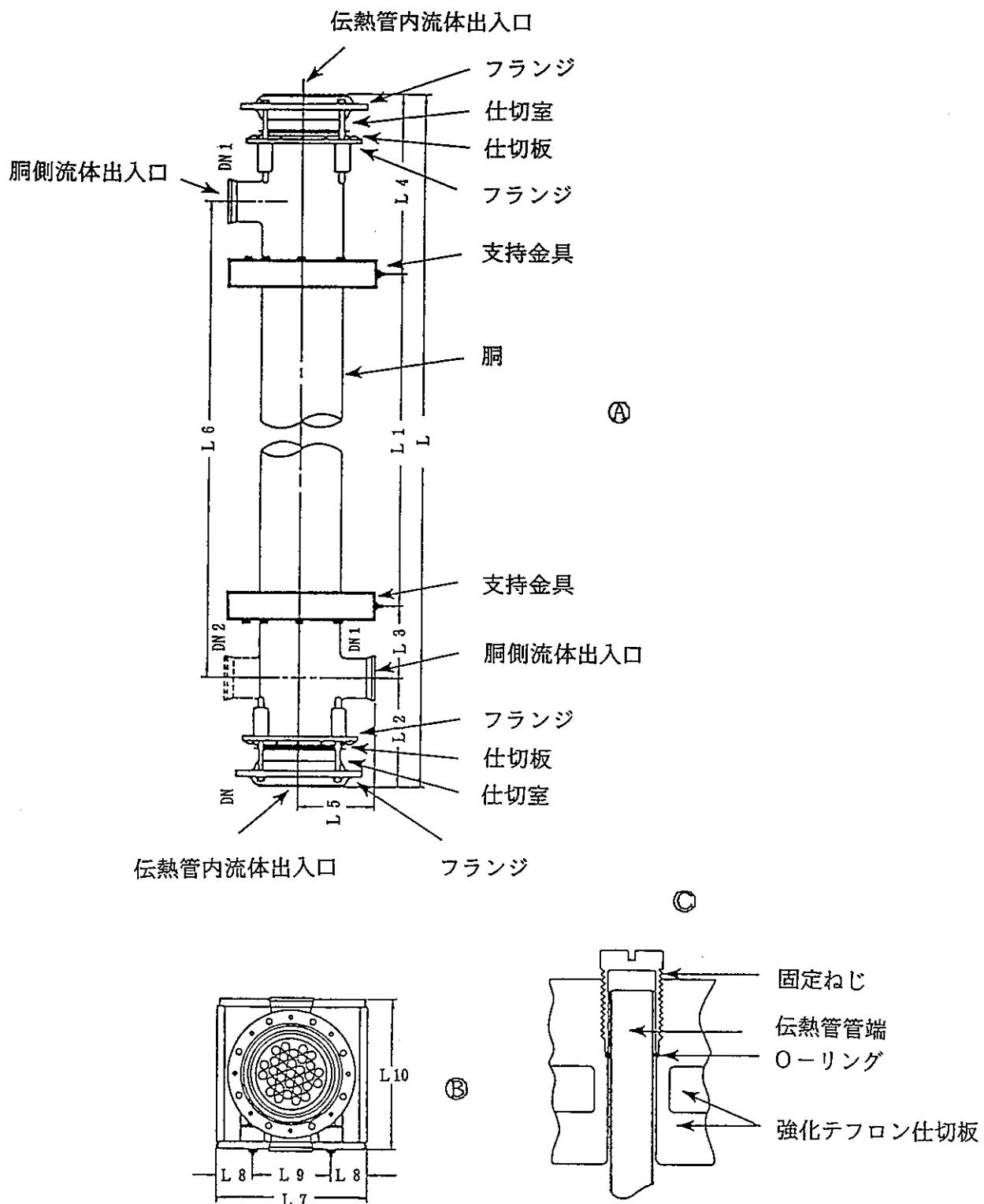


(b) Nutter Engineering社製

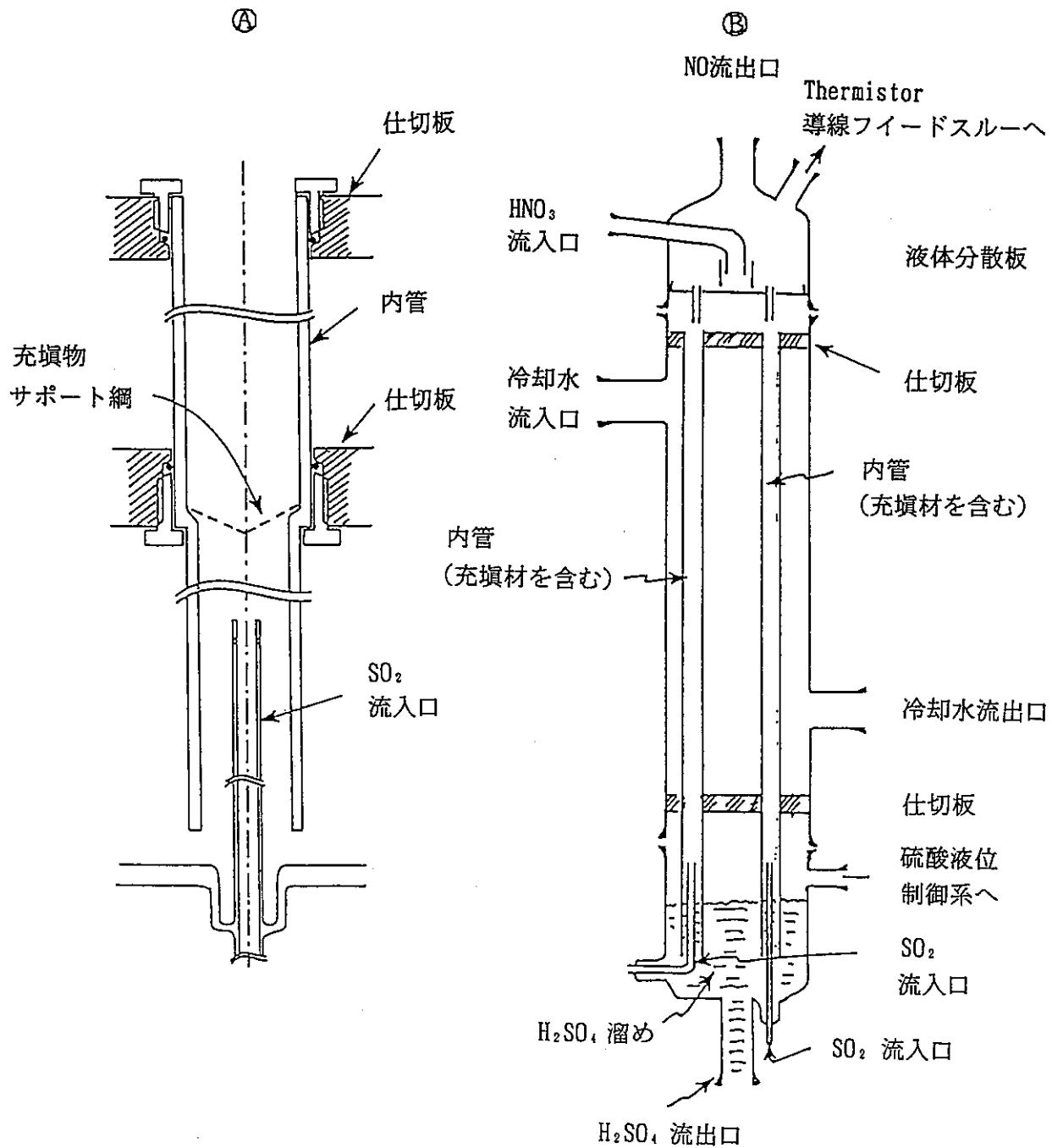
第15図 工業用規則充填材の例



第16図 還流器内反応空間における諸化学種の流れ

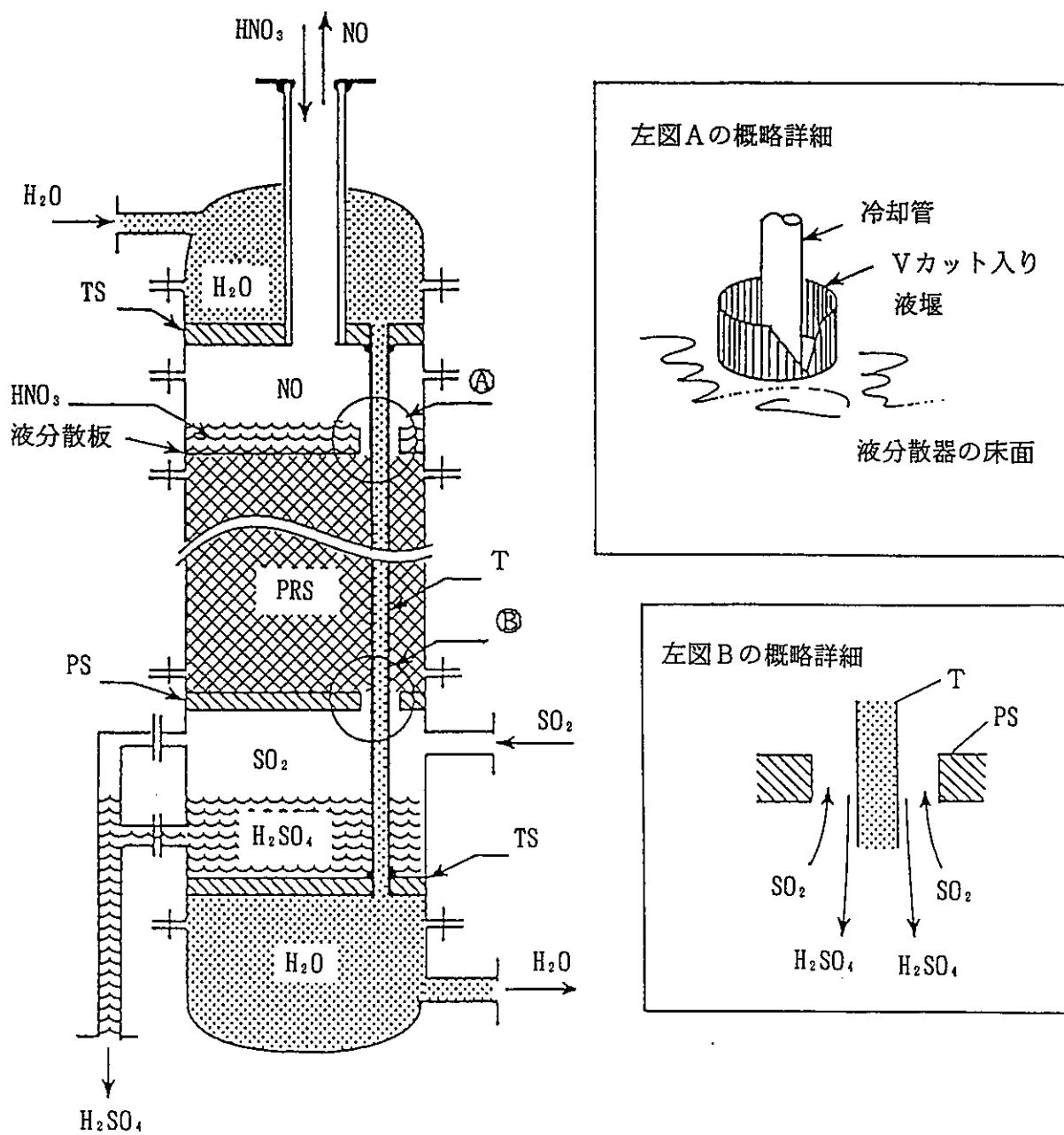


第17図 Pyrex多管式熱交換器 (Corning Process Systems社) の(A)外容,  
(B) 伝熱管配列図, (C) 伝熱管と仕切板の接合部シール図



第18図 年産100kgプラント用還流器の概略断面図

- (a) 内管 (=反応空間) とSO<sub>2</sub>流入口
- (b) 組立概略図



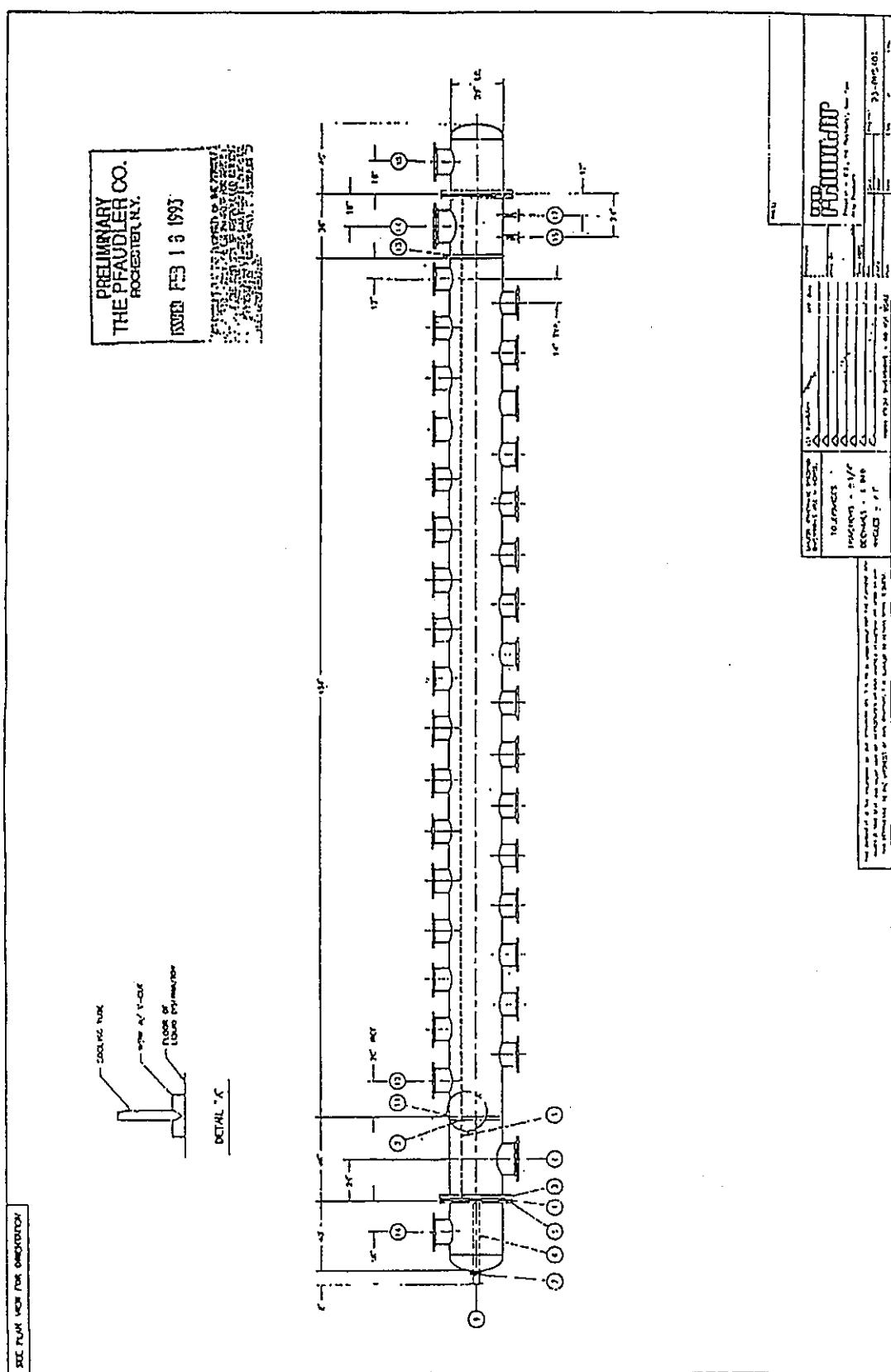
第19図 年産500kgプラント 第1塔用還流器の断面概略図

PRS: 反応空間 (ランダム充填材; ジルコニウム製ラシッヒリング)

PS : 充填物サポート兼ガス分散板

T : 冷却管 (100本中の一本のみを示す)

TS : 仕切板



第20図 第19図のジルコニア還流器概念図に基づくPfaudler社設計の還流器外容

第3表 年産100kgプラント（日産18.3モル窒素）の流量<sup>(\*)</sup>と濃縮塔の塔径との関係：ストリップ塔の廃ガス中の窒素存在度=0.037%のケース [第3報参照]

窒 素	第1塔				第2塔			
	最終濃縮度	硝酸流量	NO流量	塔径	還流量	硝酸流量	NO流量	塔径
90.0%(a)	94,004	93,985	6	86,465	7,538	7,520	3	7,520
(b)	101,864	101,846	6	94,326	"	"	3	"
99.0%(a)	103,428	103,410	6	95,079	8,349	8,331	3	8,331
(b)	112,072	112,054	6	103,722	"	"	3	"
99.9%(a)	104,370	104,351	6	113,078	8,580	8,561	3	8,561
(b)	113,078	113,060	6	113,060	"	"	3	"

\*流量の単位はモル窒素毎日、塔径（内径）の単位はインチ。

(a), (b)： 第1塔は二つの還流比のケースを示した。Nitroxプラントの場合、「還流比」は還流される硝酸の量と還流されずに次の段階に行く硝酸の量との比。

この表では「硝酸流量」と「還流量」との差で「還流量」を割った商に等しい。第1塔の「NO流量」と「還流量」との差は第2塔の上端から第1塔に供給されるNOの量である。第1塔のケース(a)では、還流比が最小還流比の1.10倍に等しく、ケース(b)では、還流比が最小還流比の1.20倍に等しい。「最小還流比」の理論については第3報を参照されたい。第2塔については、その最小還流比の1.10倍の還流比のケースのみを示した。

[註1] 各塔とも、硝酸流量とNO流量との差は1モル以内の誤差で日産量18.3モルに等しい。  
0.1モル以下の誤差は四捨五入による。

[註2] プラント全体に対する硝酸の供給量（何れも単位はモル窒素毎日）は4,996(90%), 5,496(99%), 5,546(99.9%); 廃棄硝酸流量は4,978(90%), 5,477(99%), 5,527(99.9%)。

第4表 年産500kgプラント（日産91.4モル窒素）の流量<sup>(\*)</sup>と濃縮塔の塔径との関係：ストリップ塔の廃ガス中の窒素存在度=0.037%のケース〔第4報参照〕

窒 素	第1塔				第2塔			
	最終濃縮度	硝酸流量	NO流量	塔径	還流量	硝酸流量	NO流量	塔径
90.0%(a)	469,064	468,973	13.124	421,836	47,228	47,137	7.981	47,137
(b)	507,413	507,321	"	460,185	"	"	"	"
99.0%(a)	516,100	516,009	"	463,939	52,161	52,070	"	52,070
(b)	558,276	558,185	"	506,116	"	"	"	"
99.7%(a)	519,785	519,694	"	467,295	52,490	52,398	"	52,398
(b)	562,267	562,175	"	509,777	"	"	"	"

\*流量の単位はモル窒素毎日、塔径（内径）の単位はインチ。

(a), (b)： 第3表に同じ。即ち、第1塔は二つの還流比のケースを示した。Nitroxプラントの場合、「還流比」は還流される硝酸の量と還流されずに次の段階に行く硝酸の量との比。この表では「硝酸流量」と「還流量」との差で「還流量」を割った商に等しい。第1塔の「NO流量」と「還流量」との差は第2塔の上端から第1塔に供給されるNOの量である。第1塔のケース(a)では、還流比が最小還流比の1.10倍に等しく、ケース(b)では、還流比が最小還流比の1.20倍に等しい。「最小還流比」の理論については第3報を参照されたい。第2塔については、その最小還流比の1.10倍の還流比のケースのみを示した。

[註1] 各塔とも、硝酸流量とNO流量との差は1モル以内の誤差で日産量91.4モルに等しい。0.1モル以下の誤差は四捨五入による。

[註2] プラント全体に対する硝酸の供給量(何れも単位はモル窒素毎日)は24,979(90%<sup>15</sup>N), 27,478(99%), 27,672(99.7%)；廃棄硝酸流量は24,888(90%), 27,387(99%), 27,581(99.7%)。

第5表 還流器内の硝酸と硫酸の濃度関係<sup>(\*)</sup>

硝酸濃度 $[\text{HNO}_3] / \underline{\text{M}}$	硫酸濃度 $[\text{H}_2\text{SO}_4] / \underline{\text{M}}$
10.0	0
8.0	3.0
6.0	6.0
4.0	9.0
2.0	12.0
1.0	13.5
0.0	15.0

\* 交換塔から流出した10Mの硝酸を無希釈で用いたケース

第6表 年産100kgプラント用装置仕様とコスト

## 塔類

装置記号	装置仕様	単価	総額
C-2. Section-1 enrichment column:			
6" I.D., variable height(see text), Type 316 SS, Schedule-40;			
Packing=Norton IMTP No. 15(Type 316SS).			
Packing	\$5, 820/m <sup>3</sup>		
Liquid distributor	\$1, 000 each		
Liquid redistributor(required at every 9 feet)	\$ 450 each		
Other tower-internals(required at every 9 feet)	\$ 450 each		
Packing support, support ledges, liquid collector [All column internals in Type 316 SS]			
Pipe, 6", Schedule-40, Type 316 SS	\$ 75/ft		
C-3. Section-2 enrichment column:			
8" I.D. (except as noted below), variable height(see text),			
Type 316 SS, Schedule-40			
Packing-A: ProPak(Size 0.16", Type 316 SS)	\$ 38/liter		
Packing-B: HeliPak(Size C, Type 316 SS)	\$ 275/liter		
[Note] When HeliPak is used, the column I.D. is stepped up to 4" I.D. when the flowrate of nitric acid exceeds 5, 910 moles HNO <sub>3</sub> /day. See text for detail.			
Liquid distributor	\$ 200 each		
Liquid redistributor(required at every 6 inches)	\$ 55 each		
Other column internals (required at every 6 inches)	\$ 200/set		
[Note] All column internals are in Type 316 SS.			
Pipe, 3", Schedule-40, Type 316 SS	\$ 25/ft		
C-4. Section-1 Product Refluxer:			
Reflux reaction module: Modified shell-and-tube heat exchanger; borosilicate glass, except tube sheets made of glass-fiber reinforced poly(tetrafluoroethylene). 12" shell; 18 tubes of 44 mm O.D. each(1.6mm wall), 4 meter long.			
One required for every 9, 300 g-moles HNO <sub>3</sub> refluxed/day.	\$23, 000 each		
Reflux liquid spitter(one required for each reflux module)	\$ 1, 000 each		
NO <sub>x</sub> scrubbing unit(one required for every five reflux module)	\$10, 000 each		
C-5. Section-2 Product Refluxer: Same as Section-1 Product Refluxer.			
C-6. Stripping Section: Same components as Section-1 Enriching Section.			
C-1. Waste-end Refluxer: 6" I.D. x 10 meter high, Type 316 SS,	\$50, 000	\$50, 000	
One equired.			
Packing:3/4" Intalox saddle			

(次ページに続く)

〔第6表；続〕  
貯蔵装置類

装置 記号	貯蔵 物質	目的	装置仕様	単価	総額
T-1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Storage	8,000(US)gallon, Hетron 9221 resin	\$ 9,000	\$ 9,000
T-2	HNO <sub>3</sub>	Storage	2,000 gal, Type 304 SS; Three required	\$ 9,200	\$27,600
T-3	HNO <sub>3</sub>	Section-1	500 gal, Type 304 SS dump	\$ 4,300	\$ 4,300
T-4	HNO <sub>3</sub>	Section-2	100 gal, Type 304 SS dump	\$ 2,900	\$ 2,900
T-5	HNO <sub>3</sub>	Product storage	20 gal, Type 304 SS	\$ 2,100	\$ 2,100
T-6	SO <sub>2</sub>	Storage	6,000 gal, Type 304 SS; Three required	\$15,500	\$46,500
T-7	HNO <sub>3</sub>	Stripping	500 gal, Type 304 SS dump	\$ 4,300	\$ 4,300
T-8	HNO <sub>3</sub>	Waste storage	3,000 gal, Type 304 SS	\$ 9,600	\$ 9,600

## 熱交換器類

装置 記号	目的	装置仕様	単価	総額
E-1	Cool NO gas from Section-1 refluxer	Shell-and-tube type, 6" shell, 37 tubes, 3 meter, borosilicate.	\$10,000	\$10,000
E-2	Cool NO gas from Section-2 refluxer	Jacketted, glass helix-packed, borosilicate column	\$ 3,000	\$ 3,000
E-3	Cool H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> from Section-1 refluxer	Shell-and-tube type, 6" shell, 37 tubes, 4.5 meter, borosilicate.	\$14,000	\$14,000
E-4	Cool H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> from Section-2 refluxer	Jacketted column with inner cooling coil, borosilicate glass.	\$ 8,000	\$ 8,000
E-5	Cool HNO <sub>3</sub> from waste refluxer	Shell-and-tube heat exchanger Type 316 SS.	\$ 5,000	\$ 5,000

(次ページに続く)

[第6表；続]  
ポンプ、コンプレサー類

装置 記号	流体	目的	流量	圧力差	コスト
P-1	Nitric acid	Tank car to storage	33 gpm	25	\$2,400
P-2	Nitric acid	storage to C-2	50 gph	100	\$4,500
P-3	Nitric acid	C-2 to C-3(DP) <sup>(3)</sup>	30 gph	45	\$3,000
P-4	Nitric acid	C-2 to C-4(DP)	100 gph	70	\$5,000
P-5	Nitric acid	C-3 to C-5(DP)	30 gph	70	\$3,000
P-6	Nitric acid	C-3 to product(DP)	1 ml/min	15	\$1,700
P-7	Sulfuric acid	C-4 to storage(DPT)	120 gph	45	\$2,000
P-8	Sulfuric acid	C-5 to storage(DP)	30 gph	30	\$3,200
P-9	Sulfuric acid	storage to sales	120 gph	45	\$3,000
P-10	Sulfur dioxide	Tank car to storage	17 gpm	20	\$6,800
P-13	Nitrogen oxides	C-4 to C-2(DC)	50 scfm	5	\$100,000
P-14	Nitrogen oxides	C-5 to C-3(DC)	5 scfm	5	\$3,050
P-15	Nitrogen oxides	C-3 to C-2(DC)	5 scfm	5	\$3,050
P-16	Nitrogen oxides	C-2 to C-6	50 scfm	5	\$13,300
P-17	Water	Dilution of nitric acid supply	60 gph	250	\$1,380
P-18	Water	Supply to C-1	250 gph	250	\$3,600
P-19	Nitric acid	C-6 to C-2	50 gph	100	\$4,500
P-20	Nitrogen oxides	C-6 to C-1	50 scfm	5	\$7,000
P-21	Nitric acid	T-8 to C-6	100 gph	50	\$2,000

(1) gpm = US gallons per minute

gph = US gallons per hour

scfm = Standard cubic feet per minute

(2) psid = pounds per square inch, differential

(3) DP: Diaphragm pump; PTFE-based diaphragm(s), Type 316 SS all wet parts.

DPT: Diaphragm pump; PTFE-based diaphragm(s), Reinforced PTFE body.

DC: Diaphragm compressor; PTFE-based diaphragm(s), Type 316 SS body.

[Note] All other pumps and compressors are made of Type 316 SS

第7表 年産500kgプラント用装置仕様とコスト  
窒素同位体濃縮塔類

装置記号	装置仕様	単価	総額
E1a	Section-1 enrichment column: 3 columns required[cf:Footnote a] Tower pipe: Nominal 14", Schedule-40; 13.124" I.D., Type 316 SS Variable height, depending on required number of stages and gas linear velocity. packing: Norton IMTP No. 15 random packing, Type 316 SS Liquid feed-pipe, Type 316 SS:One required per column Liquid distributor, Type 316 SS:One required per column Liquid redistributor, Type 316 SS:One required per 5 meter bed height Others(support plate, Flange, etc), Type 316 SS:One per 5 meter bed	\$ 540/ft	\$ 5,820/m <sup>3</sup> \$ 300 ea \$ 625 ea \$ 625 ea \$ 1,125 ea
E2a	Section-2 enrichment column: 2 columns required[cf:Footnote b] Tower pipe: Nominal 8", Schedule-40; 7.981" I.D. Variable height, depending on required number of stages and gas linear velocity. Packing: ProPak 0.24" PMP random packing, Type 316 SS. Liquid distributor, Type 316 SS:One required per column Liquid redistributor, Type 316 SS: One required per 3 feet bed height Others(support, flange, etc.), Type 316 SS:One per 3 ft bed height	\$ 80/ft	\$ 130/liter \$ 200 ea \$ 200 ea \$ 100 ea
ESa	Stripping Section column: One column required. All Specifications are same as for Section-1 enrichment column except height. Variable height, depending on required number of stages and gas linear velocity. All unit costs are same as for Section-1 enrichment column.		

## [Footnotes]

- (a) \* The total column height is equal to the HETP times the number of separative stages.  
  - \* The number of beds required is equal to the total column height in meters, divided by 5. Typically, the total height is on the order of 60 meters.
  - \* The heights of the three enrichment columns in Section-1 are adjusted at approximately 20 meters each in such a way that each column contains an integer multiple of 5 meter beds.
- (b) \* The total column height is equal to the HETP times the number of separative stages.  
  - \* The number of beds required is equal to the total column height in meters, divided by 0.914. Typically, the total height is on the order of 40 meters.
  - \* The heights of the two enrichment columns in Section-2 are adjusted at approximately 20 meters in such a way that each column contains an integer multiple of 0.914 meter(=3 ft) beds.

(次ページに続く)

〔第7表；続〕

## 還流器類

装置記号	装置仕様	単価	総額
<b>濃縮還流還流器</b>			
R1a	Section-1 refluxer:One required Material:Zirconium shell, tubes, tube-sheets, and all other parts. Shell:28.375" I.D., 29" O.D. Tubes:0.75" O.D., 40 ft cooling length, each. 100 tubes in 2.625" square pitches. * The shell side is packed with 0.25" Rasching rings made of zirconium. * 33 cleaning ports along the walls of the shell. * All tubes are welded to the tube-sheets. * See Appendix B for detail.	\$591,000	\$591,000
RS1a	NO x scrubber for Section-1 refluxer:One required Material:Type 316 SS. Packed column:2 ft diameter, 6 ft high, with a cooling jacket and a cooling coil, and packed with Norton IMTP No.15 random packing, Type 316 SS.	\$ 24,500	\$ 24,500
R2a	Reflux ratio divider, Type 316 SS:One required Section-2 refluxer:One required Material:Zirconium shell, tubes, tube-sheets, and all other parts. Shell:9" I.D. Tubes:0.75" O.D., 40 ft cooling length, each. 32 tubes in 2.625" square pitches. * The shell side is packed with 0.25" Rasching rings made of zirconium. * 25 cleaning ports along the walls of the shell. * All tubes are welded to the tube-sheets. * The design features are similar to that of the Section-1 refluxer. See Appendix B.	\$ 4,500 \$200,000	\$ 4,500 \$200,000
RS2a	NO x scrubber for Section-1 refluxer:One required Material:Type 316 SS. Packed column:10" I.D., 3 ft high, with a cooling jacket and a cooling coil, and packed with Norton IMTP No.15 random packing, Type 316 SS. Reflux ratio divider, Type 316 SS:One required	\$ 2,700 \$ 1,000	\$ 2,700 \$ 1,000
<b>減損還流還流器</b>			
WR	Waste-end refluxer column:One required Bubble-cap tower, with each tray cooled with immersed cooling coils, and with its lower end serving as a bleacher("B" in Figures 1 and 2). Processing capacity: 17 metric tons nitric oxide per day. Material: Type 304 SS Use oxygen as oxidant.	\$350,000	\$350,000

(次ページに続く)

(第7表；続)

## 貢寧木曹類頁

		目的	装置仕様	単価	総額
T1a	HNO <sub>3</sub>	Stripping dump	3,000(US)gallons, Type 316 SS; One required.	\$ 9,600	\$ 9,600
T2a	HNO <sub>3</sub>	Section-1 dump	2,000 gallons, Type 316 SS; One required for each of 3 columns of Section-1.	\$ 9,200	\$27,600
T3a	HNO <sub>3</sub>	Section-2 dump	500 gallons, Type 316 SS; One required for each of 2 columns of Section-2.	\$ 4,300	\$ 8,600
T101	HNO <sub>3</sub>	Feed storage	25,000 gallons, Type 304 SS; One required.	\$40,000	\$40,000
T102	HNO <sub>3</sub>	Waste storage	25,000 gallons, Type 304 SS; One required.	\$40,000	\$40,000
T103	HNO <sub>3</sub>	Product storage	100 gallons, Type 316 SS; One required.	\$ 2,100	\$ 2,100
T104	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Storage for sale	25,000 gallons, Carpenter-20 SS; Three required.	\$111,000	\$333,000
T105	Liq. SO <sub>2</sub>	Recycled SO <sub>2</sub> store	500 gallons, Type 316 SS; One required.	\$ 4,300	\$ 4,300
T106	Liq. SO <sub>2</sub>	Feed SO <sub>2</sub> storage	25,000 gallons, Type 316 SS; Four required.	\$ 50,000	\$200,000

(次ページに続く)

〔第7表；続〕

## ポンプ、コンプレサー類

装置 記号	流体	目的	流量	圧力差 (psid)	単価	総額
<b>濃縮セクション</b>						
P1a	HNO <sub>3</sub>	From waste tank to stripping column: One required.	700 gph	50	\$ 1,550	\$ 1,550
P2a	NO	From stripping column to waste refluxer: One required.	400 scfm	15	\$100,000	\$100,000
P3a	HNO <sub>3</sub>	From stripping column to enriching col-1 and from one enriching col-1 to next enriching col-1: Three required.	700 gph	80	\$ 1,800	\$ 5,400
P4a	NO	From enriching col-1 to stripping col-1 and one enriching col-1 to next enriching col-1: Three required.	300 scfm	5	\$100,000	\$300,000
P5a	HNO <sub>3</sub>	From enriching col-1 to enriching col-2, and from one enriching col-2 to next enriching col-2, (DP): Two required.	60 gph	100	\$ 2,300	\$ 4,600
P6a	NO	From enriching col-2 to enriching col-1, and from one enriching col-2 to next enriching col-2, (DC): Two required.	40 scfm	10	\$85,000	\$170,000
P7a	HNO <sub>3</sub>	From enriching col-1 to refluxer-1(DP): One required.	700 gph	30	\$12,400	\$ 12,400
P8a	NO	From refluxer-1 to enriching column-1 (DC): One required.	350 scfm	10	\$100,000	\$100,000
P9a	HNO <sub>3</sub>	From enriching column-2 to refluxer-2(DP): One required.	70 gph	30	\$ 1,400	\$ 1,400
P10a	NO	From refluxer-2 to enriching column-2 (DC): One required.	30 scfm	15	\$60,000	\$ 60,000
P11a	HNO <sub>3</sub>	From enriching col-2 to product storage(DP): One required.	12 ml/min	5	\$ 400	\$ 400
P12a	HNO <sub>3</sub>	From feed mixer to enriching column-1: One required.	50 gph	80	\$ 2,400	\$ 2,400

(次ページに続く)

〔第7表；ポンプ、コンプレッサー類；続〕

装置 記号	流体	目的	流量	圧力差 (psid)	単価	総額
<b>原料供給、製品等処理セクション</b>						
P101	H <sub>2</sub> O	From supply to waste-end refluxer: One required	34 gpm	75	\$ 1,400	\$ 1,400
P102	H <sub>2</sub> O	From supply to HNO <sub>3</sub> mixer: One required	2.5 gpm	15	\$ 550	\$ 550
P103	HNO <sub>3</sub>	From tank car to feed storage: One required	500 gpm	25	\$ 5,800	\$ 5,800
P104	HNO <sub>3</sub>	From feed storage to HNO <sub>3</sub> mixer: One required	2.5 gpm	15	\$ 900	\$ 900
P105	HNO <sub>3</sub>	From waste storage to sales: One required	8.3 gpm	25	\$ 1,300	\$ 1,300
P106	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	From storage to sales: One required	100 gpm	25	\$ 3,000	\$ 3,000
P107	Liq. SO <sub>2</sub>	From H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> processor to SO <sub>2</sub> storage: One required	0.5 gpm	15	\$ 1,200	\$ 1,200
P108	Liq. SO <sub>2</sub>	From tank car to storage: One required	300 gpm	25	\$ 5,400	\$ 5,400
P109	SO <sub>2</sub> (+H <sub>2</sub> O)	From H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> purifier to H <sub>2</sub> O purifier: One required	3 gpm	15	\$ 1,200	\$ 1,200
P110	SO <sub>2</sub> (+H <sub>2</sub> O)	Compress to liquify SO <sub>2</sub> : One required	30 scfm	100	\$20,000	\$20,000
P111	Liq. SO <sub>2</sub>	From H <sub>2</sub> O purifier to phase separator: One required	0.5gpm	15	\$ 5,000	\$ 5,000
P112	H <sub>2</sub> O (+SO <sub>2</sub> )	From phase separator to flush evaporator: One required	0.5 gpm	5	\$ 500	\$ 500
P113	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	From H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> heat exchanger to storage: One required	50 gpm	45	\$ 2,150	\$ 2,150
P114	H <sub>2</sub> O	Waster discharge: One required	2 gpm	15	\$ 550	\$ 550

## [Footnotes]

- (1) Those handling nitric oxide(NO)are compressors. All others are pumps, unless noted otherwise.
- (2) Col-1 and Col-2 denote the exchange columns in Sections 1 and 2, respectively. Refluxer-1 and refluxer-2 denote the refluxer systems for Sections 1 and 2, respectively.
- (3) DP: Diaphragm pumps, PTFE-based or Type 316 SS-based diaphragm and all wet parts.  
DC: Diaphragm compressors, PTFE-based or Type 316 SS-based diaphragm and all wet parts.
- (4) gpm = US gallons per minute  
gph = US gallons per hour  
scfm= Standard cubic feet per minute
- (5) psid= Pounds force per square inch, differential.

(次ページに続く)

[第7表；続]  
**硫酸製造装置セクション** [装置記号は第5図に対応]

装置 記号	装置仕様	数量	単価	総額
E	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -purifying evaporator: Type: Shell & tube heat exchanger (Shell=water, Tube=acid) Purpose: Evaporation of SO <sub>2</sub> from 60° Baume sulfuric acid Shell: 8.071" I.D., 8.625", O.D.; carbon steel Tubes: Tantalum; 0.75"OD in 1.25"pitches, 16 ft long; 31 tubes	1	\$48,200	\$48,200
X	Heat exchanger: Shell side=water, Tube side=sulfuric acid Type: Shell-and-tube heat exchanger Purpose: Cool sulfuric acid from B to room temperature. Shell: 12.09" I.D., 12.75" O.D.; carbon steel Tubes: Tantalum; 0.75"OD in 1.25"-pitches, 15 ft long; 66 tubes Heat exchanger surface: 193 ft <sup>2</sup>	1	\$86,500	\$86,500
XX	Heat exchanger: Shell side=water, Tube side=water Type: Shell-and-tube heat exchanger Purpose: Cool water from S to ambient temperature. Shell: 8.125" I.D., 8.625" O.D., carbon steel Tubes: 0.75"OD, 1.25"pitches, 12 ft long; carbon steel; 13tubes	1	\$15,000	\$15,000
H	Flush evaporator: Purpose: Heat and provide volume space to flush-vaporize SO <sub>2</sub> . Type: Cylindrical, horizontal; 12" I.D., 5 ft long, with immersed heaters. Material: Type 316 SS	1	\$ 7,000	\$ 7,000
S	SO <sub>2</sub> -vaporizer for water purification: Purpose: Purification of water by desorption of SO <sub>2</sub> . Type: Sieve Plate column	1	\$ 9,500	\$ 9,500
C	Condenser: Purpose: Cool SO <sub>2</sub> and water, and condense water Heat load: 2 x 10 <sup>3</sup> BTU/hrm Material: Type 316 SS	1	\$ 5,000	\$ 5,000
CC	Condenser: Purpose: Remove heats of compression and condensation Heat load: 1 x 10 <sup>3</sup> BTU/hr Material: Type 316 SS	1	\$ 5,000	\$ 5,000
PS	Phase separator: Purpose: Separate SO <sub>2</sub> -rich liquid and H <sub>2</sub> O-rich liquid Type: Vertical, cylindrical, 500 gallons	1	\$ 4,500	\$ 4,500

[Note] The pumps and compressors, P109, P110, P111, P112 and P114 that have been listed under "Pumps and Compressors" in Table 1 belong to the sulfuric acid processor. In the cost estimate, therefore, these pumps and compressors have been counted in the cost of the sulfuric acid processor and not as a part of "Pumps" and "Compressors."

第8表 年産1,500kgプラント用装置仕様とコスト

## 窒素同位体濃縮塔類

装置記号	装置仕様	単価	総額
E1a, b, c	Section-1 enrichment column: 3 columns req'd for each of 3 modules, a, b, c. [cf:Footnote a]		
	Tower pipe: Nominal 14", Schedule-40; 13.124" I.D., Type 316 SS Variable height, depending on required number of stages and gas linear velocity.	\$ 540/ft	
	Packing:Norton IMTP No. 15 random packing, Type 316 SS	\$ 5,820/m <sup>3</sup>	
	Liquid feed-pype, Type 316 SS: One required per column	\$ 300ea	
	Liquid distributor, Type 316 SS: One required per column	\$ 625ea	
	Liquid redistributor, Type 316 SS: One required per 5 meter bed height	\$ 625ea	
	Others(support plate, flange, etc), Type 316 SS: One per 5 meter bed	\$1,125ea	
E2a, b, c	Section-2 enrichment column: 2 columns req'd for each of 3 modules, a, b, c [cf:Footnote b]		
	Tower pipe: Nominal 8", Schedule-40; 7.981" I.D. Variable height, depending on required number of stages and gas linear velocity.	\$ 80/ft	
	Packing: ProPak 0.24" PMP random packing, Type 316 SS.	\$ 130/liter	
	Liquid distributor, Type 316 SS: One required per column	\$ 200ea	
	Liquid redistributor, Type 316 SS: One required per 3 feet bed height	\$ 200ea	
	Others(Support, flange, etc.), Type 316 SS: One per 3 ft bed height	\$ 100ea	
ESa, b, c	Stripping Section column: One column req'd for each of 3 modules, a, b, c. All specifications are same as for Section-1 enrichment column except height. Variable height, depending on required number of stages and gas linear velocity. All unit costs are same as for Section-1 enrichment column.		

## [Footnotes]

- (a) \* The following notes apply to each of three modules, a, b, and c.
  - \* The total column height is equal to the HETP times the number of separative stages.
  - \* The number of beds required is equal to the total column height in meters, divided by 5.  
Typically, the total height is on the order of 60 meters.
  - \* The heights of the three enrichment columns in Section-1 are adjusted at approximately 20 meters each in such a way that each column contains an integer multiple of 5 meter beds.
- (b) \* The following notes apply to each of three modules, a, b, and c.
  - \* The total column height is equal to the HETP times the number of separative stages.
  - \* The number of beds required is equal to the total column height in meters, divided by 0.914.  
Typically, the total height is on the order of 40 meters.
  - \* The heights of the two enrichment columns in Section-2 are adjusted at approximately 20 meters in such a way that each column contains an integer multiple of 0.914 meter(=3 ft)beds.
- (c) \* For Section-1 enrichment, a total of 9 columns are required. For Section-2 enrichment, a total of 6 columns are required.  
(次ページに続く)

[第8表；続]  
還流器類

装置記号	装置仕様	単価	総額
<b>濃縮還流器</b>			
R1a, b, c	Section-1 refluxer: One required for each of 3 modules, a, b, c. Material: Zirconium shell, tubes, tube-sheets, and all other parts. Shell: 28.375" I.D., 29" O.D. Tubes: 0.75" O.D., 40 ft cooling length, each. 100 tubes in 2.625" square pitches. * The shell side is packed with 0.25" Rasching rings made of zirconium. * 33 cleaning ports along the walls of the shell. * All tubes are welded to the tube-sheets. * See Appendix B for detail.	\$ 591,000	\$ 1,773,000
RS1a, b, c	NO <sub>x</sub> scrubber for Section-1 refluxer: One for each of 3 modules, a, b, c. Material: Type 316 SS Packed column: 2 ft diameter, 6 ft high, with a cooling jacket and a cooling coil, and packed with Norton IMTP No. 15 random packing, Type 316 SS. Reflux ratio divider, Type 316 SS: One for each of 3 modules.	\$ 24,500	\$ 73,500
R2a, b, c	Section-2 refluxer: One required for each of 3 modules, a, b, c. Material: Zirconium shell, tubes, tube-sheets, and all other parts. Shell: 9" I.D. Tubes: 0.75" O.D., 40 ft cooling length, each. 32 tubes in 2.625" square pitches. * The shell side is packed with 0.25" Rasching rings made of zirconium. * 25 cleaning ports along the walls of the shell. * All tubes are welded to the tube-sheets. * The design features are similar to that of the Section-1 refluxer. See Appendix B.	\$ 200,000	\$ 600,000
RS2a, b, c	NO <sub>x</sub> scrubber for Section-1 refluxer: One for each of 3 modules, a, b, c. Material: Type 316 SS Packed column: 10" I.D., 3 ft high, with a cooling jacket and a cooling coil, and packed with Norton IMTP No. 15 random packing, Type 316 SS. Reflux ratio divider, Type 316 SS: One for each of 3 modules.	\$ 2,700	\$ 8,100
<b>減圧還流器</b>			
WR	Waste-end refluxer column: One for each of 3 modules, a, b, c. Bubble-cap tower, with each tray cooled with immersed cooling coils, and with its lower end serving as a bleacher ("B" in Figures 1 and 2). Processing capacity: 17 metric tons nitric oxide per day. Material: Type 304 SS Use oxygen as oxidant.	\$ 350,000	\$ 1,050,000

(次ページに続く)

〔第8表；続〕

## 貯蔵物類

装置 記号	貯蔵 物質	目的	装置仕様	単価	総額
T1a, b, c	HNO <sub>3</sub>	Stripping dump	3,000(US)gallons, Type 316 SS; Required:1/module, 3 modules(a, b, c)	\$ 9,600	\$ 28,800
T2a, b, c	HNO <sub>3</sub>	Section-1 dump	2,000 gallons, Type 316 SS; Required:1/column, 3 col/module, 3 modules.	\$ 9,200	\$ 82,800
T3a, b, c	HNO <sub>3</sub>	Section-2 dump	500 gallons, Type 316 SS; Required:1/column, 2 col/module, 3 modules.	\$ 4,300	\$ 25,800
T101	HNO <sub>3</sub>	Feed storage	25,000 gallons, Type 304 SS; Two required.	\$ 40,000	\$ 80,000
T102	HNO <sub>3</sub>	Waste storage	25,000 gallons, Type 304 SS; Two required.	\$ 40,000	\$ 80,000
T103	HNO <sub>3</sub>	Product storage	100 gallons, Type 316 SS; One required.	\$ 2,100	\$ 2,100
T104	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Storage for sale	25,000 gallons, Carpenter-20 SS; Ten required.	\$111,000	\$1,110,000
T105	Liq. SO <sub>2</sub>	Recycled SO <sub>2</sub> store	500 gallons, Type 316 SS; One required.	\$ 9,200	\$ 9,200
T106	Liq. SO <sub>2</sub>	Feed SO <sub>2</sub> storage	25,000 gallons, Type 316 SS; Ten required.	\$ 50,000	\$ 500,000

(次ページに続く)

[第8表；続]  
ポンプ、コンプレサー類

装置 記号	流体	目的	流量	圧力差 (psid)	単価	総額
<b>濃縮セクション</b>						
P1a, b, c	HNO <sub>3</sub>	From waste tank to stripping column: Required: 1/module, 3 modules(a, b, c)	700gph	50	\$ 1,550	\$ 4,650
P2a, b, c	NO	From stripping column to waste refluxer: Required: 1/module, 3modules	400scfm	15	\$100,000	\$300,000
P3a, b, c	HNO <sub>3</sub>	From stripping column to enriching col-1 and from one enriching col-1 to next enriching col-1: 3/module, 3 modules	700gph	80	\$ 1,800	\$ 16,200
P4a, b, c	NO	From enriching col-1 to stripping col-1 and one enriching col-1 to next enriching col-1: 3/module, 3 modules	300scfm	5	\$100,000	\$900,000
P5a, b, c	HNO <sub>3</sub>	From enriching col-1 to enriching col-2, and from one enriching col-2 to next enriching col-2, (DP): 2/module, 3 modules.	60gph	100	\$ 2,300	\$ 13,800
P6a, b, c	NO	From enriching col-2 to enriching col-1, and from one enriching col-2 to next enriching col-2, (DC): 2/module, 3 modules.	40scfm	10	\$ 85,000	\$510,000
P7a, b, c	HNO <sub>3</sub>	From enriching col-1 to refluxer-1 (DP): Required: 1/module, 3 modules.	700gph	30	\$ 12,400	\$ 37,200
P8a, b, c	NO	From refluxer-1 to enriching column-1 350scfm (DC): Required: 1/module, 3 modules.	10	\$ 100,000	\$300,000	
P9a, b, c	HNO <sub>3</sub>	From enriching column-2 to refluxer-2 (DP): Required: 1/module, 3 modules.	70gph	30	\$ 1,400	\$ 4,200
P10a, b, c	NO	From refluxer-2 to enriching column-2 (DC): Required: 1/module, 3 modules.	30scfm	15	\$ 60,000	\$180,000
P11a, b, c	HNO <sub>3</sub>	From enriching col-2 to product storage(DP): Required: 1/module, 3 modules.	12ml/min	5	\$ 400	\$ 1,200
P12a, b, c	HNO <sub>3</sub>	From feed mixer to enriching column-1: 50gph Required: 1/module, 3 modules.	80	\$ 2,400	\$ 7,200	

(次ページに続く)

[第8表；続]  
ポンプ、コンプレサー類

装置 記号	流体	目的	流量	圧力差 (psid)	単価	総額
<b>原料供給、製品等処理セクション</b>						
P101	H <sub>2</sub> O	From supply to waste-end refluxer: One required	100gpm	75	\$ 2,500	\$ 2,500
P102	H <sub>2</sub> O	From supply to HNO <sub>3</sub> mixer: One required	8gpm	15	\$ 1,200	\$ 1,200
P103	HNO <sub>3</sub>	From tank car to feed storage: Three required	500gpm	25	\$ 5,800	\$ 17,400
P104	HNO <sub>3</sub>	From feed storage to HNO <sub>3</sub> mixer: One required	8gpm	15	\$ 1,300	\$ 1,300
P105	HNO <sub>3</sub>	From waste storage to sales: One required	25gpm	25	\$ 2,000	\$ 2,000
P106	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	From storage to sales: One required	300gpm	25	\$ 4,500	\$ 4,500
P107	Liq. SO <sub>2</sub>	From H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> processor to SO <sub>2</sub> storage: One required.	2gpm	15	\$ 2,300	\$ 2,300
P108	Liq. SO <sub>2</sub>	From tank car to storage: Three required	300gpm	25	\$ 5,400	\$ 16,200
P109	SO <sub>2</sub> (+H <sub>2</sub> O)	From H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> purifier to H <sub>2</sub> O purifier: One required.	10gpm	15	\$ 2,500	\$ 2,500
P110	SO <sub>2</sub> (+H <sub>2</sub> O)	Compress to liquify SO <sub>2</sub> : One required.	60scfm	100	\$ 30,000	\$ 30,000
P111	Liq. SO <sub>2</sub>	From H <sub>2</sub> O purifier to phase separator: One required.	1.5gpm	15	\$ 5,000	\$ 5,000
P112	H <sub>2</sub> O (+SO <sub>2</sub> )	From phase separator to flush evaporator: One required.	1.5gpm	5	\$ 600	\$ 600
P113	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	From H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> heat exchanger to storage: One required.	150gpm	45	\$ 4,500	\$ 4,500
P114	H <sub>2</sub> O	Waster discharge: One required.	10gpm	15	\$ 600	\$ 600

[Footnotes]

- (1) Those handling nitric oxide (NO) are compressors. All others pumps, unless noted otherwise.
- (2) Col-1 and col-2 denote the exchange columns in Sections 1 and 2, respectively.  
Refluxer-1 and refluxer-2 denote the refluxer systems for Sections 1 and 2, respectively.
- (3) DP : Diaphragm pumps, PTFE-based or Type 316 SS-based diaphragm and all wet parts.  
DC : Diaphragm compressors, PTFE-based or Type 316 SS-based diaphragm and all wet parts.
- (4) gpm = US gallons per minute  
gph = US gallons per hour  
scfm = Standard cubic fee per minute
- (5) psid = Pounds force per square inch, differential.

(次ページに続く)

[第8表: 統)  
硫酸製造セクション [装置記号は第6図に対応]

装置記号	装置仕様	数量	単価	総額
E	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -purifying evaporator: Type: Shell & tube heat exchanger (Sheel = water; tube = acid) Purpose: Evaporation of SO <sub>2</sub> from 60° Baume sulfuric acid Shell: 13.50" I.D., 14.00", O.D.; carbon steel Tubes: Tantalum; 0.75"OD in 1.25" pitches, 16 ft long; 96 tubes	1	\$75,200	\$75,200
X	Heat exchanger: Shell side = water, Tube side = sulfuric acid Type: Shell-and-tube heat exchanger Purpose: Cool sulfuric acid from E to room temperature. Shell: 19.6" I.D., 20.0" O.D.; carbon steel Tubes: Tantalum; 0.75"OD in 1.25"-pitches, 15 ft long; 146 tubes	1	\$135,000	\$135,000
XX	Heat exchanger: Shell side = water, Tube side = water Type: Shell-and-tube heat exchanger Purpose: Cool water from S to ambient temperature. Shell: 13.50" I.D., 14.00" O.D., carbon steel Tubes: 0.75"OD, 1.25" pitches, 12 ft long; carbon steel; 23 tubes	1	\$25,000	\$25,000
H	Flush evaporator: Purpose: Heat and provide volume space to flush-vaporize SO <sub>2</sub> Type: Cylindrical, horizontal; 18.5" I.D., 7 ft long, with immersed heaters. Material: Type 316 SS	1	\$ 8,000	\$ 8,000
S	SO <sub>2</sub> -vaporizer for water purification: Purpose: Purification of water by desorption of SO <sub>2</sub> Type: Sieve plate column	1	\$14,000	\$14,000
C	Condenser: Purpose: Cool SO <sub>2</sub> and water, and condense water Heat load: 6x 10 <sup>3</sup> BTU/hr Material: Type 316 SS	1	\$ 7,000	\$ 7,000
CC	Condenser: Purpose: Remove heats of compression and condensation Heat load: 3x 10 <sup>3</sup> BTU/hr Material: Type 316 SS	1	\$ 5,000	\$ 5,000
PS	Phase separator: Purpose: Separate SO <sub>2</sub> -rich liquid and H <sub>2</sub> O-rich liquid Type: Vertical, cylindrical, 500 gallons	1	\$ 6,000	\$ 6,000

[Note] The pumps and compressors, P109, P110, P111, P112 and P114 that have been listed under "Pumps and Compressors" in Table 2 belong to the sulfuric acid processor. In the cost estimate, therefore, these pumps and compressors have been counted in the cost of the sulfuric acid processor and not as a part of "Pumps" and "Compressors."

#### IV. コスト評価の方法について

それぞれの規模のプラントについて設計の最適化を下記の方法で行った。 PNCの要望により、 (i) 用地買収造成費と人件費はゼロと置き、 (ii) 年間利子率は 8 % とし、これを設備建設費総額と減価償却の和の 70 % に対してのみ適用し、 (iii) 年賦償却期間は 10 年と 15 年の二つのケースを考慮した。

- (a) 装置類の購入設置費の総和を求め、これを「装置設備費」とする。
- (b) 装置設備費を基礎として各種施設費その他の固定諸費と可変費を「装置設備費」に対する一定の比率として略算するファクター法(factor method) を採用した。実際に用いたコスト項目と諸ファクターの値を第 9 表に示す。

この表で、「運転資金 (L) 」は次に示す三項目の操作費の和である。

- (i) 未払勘定操作費 (U, V, X, Y)
- (ii) 年間可変費 (T)
- (iii) 化学物質在庫持越費；すべての塔槽類と反応装置中にホールドアップとして滞留または貯蔵されている化学物質のコストの和。化学物質の単価次の通り。

$\text{SO}_2$  : 1 モルにつき, US \$ 0.01623

$\text{H}_2\text{SO}_4$  : 60°ボーメの (濃度, 約 13.7M) 硫酸として、その  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の 1 モルにつき, US \$ 0.00803

$\text{O}_2$  : 液体酸素として, 1 モルにつき, US \$ 0.00211

〔備考〕 S : 单体硫黄として, 1 モルにつき, US \$ 0.00440

これらの化学物質単価はその購入費用、売却利益のコスト計算にも用いた。

直接人件費 (O) と敷地造成費 (I) は PNC の要請にしたがってゼロとした。

ただしプラント操業のための必要要員数を推定した結果を後述する。

- (c) 第 9 表に掲げた諸経費の総和を下記の四つのパラメーターの関数として算出し最適点を求めた。

(i) テーパー点における硝酸中の窒素 15 濃縮度,  $y_{p10}$

(ii) 減損廃棄  $\text{NO}$  流中の窒素 15 の原子分率,  $y_w (= x_w)$ 。

(iii) 第 1 塔の還流比係数,  $k_1 (= R_1 / R_{1, \min})$ 。

ここで  $R_{1, \min}$  は最小還流比,  $R_1$  は還流比,  $k_1$  は 1 より大。

(iv) 第 2 塔の還流比係数,  $k_2 (= R_2 / R_{2, \min})$ 。

ここで  $R_{2, \min}$  は最小還流比,  $R_2$  は還流比,  $k_2$  は 1 より大。

これらのパラメターについてはIII-B-1節で説明した。

以上の過程を経て各規模のプラントの最適化をおこない、それぞれの最適点近辺におけるコストの細目（第9表）を第3報、第4報で報告した。コスト各項目のファクター値は第3報の付録と第5報に報告したFORTRANプログラムに、どのような他の値をも代入して、その影響を調べることが出来る。

プラント運転の要員数を推定した結果を第10表にまとめた。最新式のプラント制御装置と警備装置を導入すれば、要員数がプラント規模に比例して増加するとは考えられない。したがって人件費はスケールアップのメリットの一つであるといえる。なお、会計、秘書、清掃、衛生医務、等の人員は、PNCの社内規定の問題と思われたので、第10表に入れなかった。

第9表 コスト項目

(A) 装置類購入設置費： 下記の表に記載した全装置類のコストの総和。

- \* 年産 100kgプラントは第6表
- \* 年産 500kgプラントは第7表
- \* 年産1,500kgプラントは第8表
- \* 年産4,500kgは1,500kgのコストの3倍

(B)	配管設備費	=	$0.60 \times (A)$
(C)	計測計器類設備費	=	$0.14 \times (A)$
(D)	プラント建家建設費	=	$0.30 \times (A)$
(E)	実験分析室機器備品費	=	$0.03 \times (A)$
(F)	サービス施設費	=	$0.30 \times (A)$
(G)	施設建設費総額	=	$A + B + C + D + E + F$
(H)	工学設計費	=	$0.40 \times (G)$
(I)	敷地造成費（本文参照）	=	0
(J)	運転開始準備費	=	$0.40 \times (G)$
(K)	臨時費	=	$0.25 \times (G)$
(L)	運転資金（本文参照）		
(M)	設備投資総額	=	$G + H + I + J + K + L$
(N)	原料費（年額）： $\text{SO}_2, \text{HNO}_3, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ のコストの和。		
(O)	直接人件費（本文参照）	=	0
(P)	光熱エネルギー費	=	$0.06 \times (G)$
(Q)	維持費	=	$0.05 \times (G)$
(R)	消耗品費	=	$0.005 \times (G)$
(S)	在庫保管調達発送費	=	$0.05 \times (N)$
(T)	年間可変費総額	=	$N + O + P + Q + R + S$
(U)	減価償却	=	$(G + H + I + J + K) / (\text{償却期間})$
(V)	固定資本に対する年利	=	$0.08 \times 0.7 \times (G + H + I + J + K)$
(W)	運転資金に対する年利	=	$0.08 \times 0.7 \times (L)$
(X)	諸税又はそれに代る納入金	=	$0.08 \times 0.7 \times (G + H + I + J + K)$
(Y)	間接費	=	$Q + R + [0.55 \times (O)]$
(Z)	年間固定費総額	=	$U + V + W + X + Y$

第10表 推定必要要員数

職種	100kg/yr	500kg/yr	1500kg/yr	4500kg/yr
運転要員	5/shift	8/shift	12/shift	18/shift
職長	1/shift	2/shift	3/shift	4/shift
工場長	1/day	1/day	1/day	1/day
事務管理補佐	none	1/day	2/day	3/day
実験分析室要員	4/day	4/day	7/day	7/day
維持修理要員	1/shift	2/shift	4/shift	6/shift
警備要員	2/shift	5/shift	10/shift	15/shift

〔註〕 “shift”は一交代

## V. 結果と考察

まず年産100kgプラント、500kgプラントと1,500kgプラントのそれぞれについて、その最適点近傍の濃縮窒素単価をV-A節にまとめ、コストの内訳をV-B節で比較検討する。

### V-A ; 濃縮窒素の単価

窒素の15濃縮コスト中、最大の項目は  $\text{SO}_2$  のコストである。全濃縮コストの約40%以上に達する。その理由は、V-B節で説明する。

プラント規模、濃縮度、年賦償還期間（10年と15年）のすべての組合せについて濃縮窒素の単価と四つのパラメター（III-B-1節参照）との関係を調べた。何れのケースでも次の傾向が顕著である。

傾向1：還流比係数  $k_1 (= R_1 / R_{1,\min})$  と  $k_2 (= R_2 / R_{2,\min})$  の上昇につれて単価も上昇する。

傾向2：還流比係数  $k_1$  の変化の濃縮単価に及ぼす影響が、他の何れのパラメターの影響より圧倒的に強い。

傾向3：テーパー点の窒素15の原子分率がコストに与える影響は、テーパー点の濃縮度が約4%から7%の範囲に止まるかぎり、比較的小さい。（ただし年産100kgプラントの場合は除く。）

減損廃棄物中の窒素15原子分率値 ( $x_{w1}$ ) の選択がコストに与える影響は、この原子分率値を自然存在度の一桁低いあたりにとる限り、小さい。しかも減損存在度の低下は原料硝酸の必要量を著しく減少させる大きなメリットがある。本研究では  $x_{w1}$  の値を自然存在度（0.366%）の丁度十分の1にとった。 $x_{w1}$  の値をこれ以下にとるメリットは無いと思われる。

年産100kgプラントによる濃縮費（第3報参照）の最適点近辺の1グラムあたり単価の傾向を第11、12、13表に示す。最適点はコストの最低点とは限らず、グラム単位とプラント作動の安定性をも考慮して選んだ。

100 kgプラントの場合、単価を  $k_1$  と  $k_2$  の関数としてみると、所々で単価に不規則な変化がみられる。その理由は、(a)還流比係数（したがって還流量）が増加すると、その増加分に対応するために還流器をもう一基付けねばならない。両塔の還流器全数は最適点の近辺だけで10基から16基の範囲で増減する。(b)還流器1ユニットの単価が高価である。

年産500kgプラントと年産1,500kgプラントによる窒素15濃縮費（第4報参照）の最適点近傍におけるグラム単価の傾向を第14、15、16表に示す。最適点の選択には、年産100kgプ

ラントの最適条件の時と同様の考慮をはらった。

500kgプラントでは、すべてのケースにおいてジルコニウム還流器が第1塔用に大型一基、第2塔のように小型一基ですむ。したがって、100kgプラントのコスト傾向に見られたようなコストの不規則性はない。

## V-B : 濃縮コストの内訳

### V-B-1 : 年産 100kgプラント

年産100kgプラントの最適条件は $k_2$ が1.1から1.2の間にある。濃縮窒素の単価は $k_1$ よりも $k_1$ によって大きく左右される(第11, 12, 13表参照)。してがって本節では、最終濃縮度の各ケースごとに代表的な $k_2$ 値を一つえらび、コストの内訳を数例の $k_1$ 値について示した。濃縮度90%は第17表に、濃縮度99%は第18表に、濃縮度99.9%は第19表に、それぞれまとめた。

これらの表について一般にいえることは、①第1塔用還流器コストが設備費中きわだつて高いこと、②全コスト項目中、 $\text{SO}_2$ のコストが群を抜いて高いことである。この亜硫酸ガスの年間費用は年間可変費総額の約73%，全濃縮費の42%に相当する。 $\text{SO}_2$ の高コストの理由は、第17, 18, 19表の上半に記載した還流量の大きさから明らかである。例えば第17表上半の $k_1=1.10$ の欄から次のことが分かる。

90%濃縮度の窒素15を一年間に100kg生産するには、第1塔還流量( $Q_1=86,465$ モル毎日)と第2塔還流量( $Q_2=7,520$ モル毎日)の硝酸を $\text{SO}_2$ によって還元しなくてはならない。第IV章に述べたように $\text{SO}_2$ の単価を1モル0.01623米ドルとすると、

$$\begin{aligned}\text{HN}\text{O}_3\text{の年間還流量} &= (Q_1 + Q_2) \times 365 \\ &= (86,465 + 7,520) \times 365 \\ &= 3.4305 \times 10^7 \text{ モル}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{SO}_2\text{の年間必要量} &= (\text{HN}\text{O}_3\text{の年間還流量}) \times 1.5 \\ &= 5.1457 \times 10^7 \text{ モル} \\ \text{SO}_2\text{の年費} &= (5.1457 \times 10^7 \text{ モル}) \times (0.01623 \text{ 米ドル毎モル}) \\ &= 835,000 \text{ 米ドル}\end{aligned}$$

となる。ちなみに、 $5.1457 \times 10^7$ モルの $\text{SO}_2$ の重量は1,647トン。

第17, 18, 19表に明らかなように、 $k_1$ の値が小さいほど濃縮コストが低くなる。しかしIII-B-2節で述べたように、 $k_1$ の値をあまり1に近付けて設計しておくと、流量制御機能の事故等でMcCabe-Thiele図の操作線と平衡線が交わってしまい、有限の分離段数では濃縮が全然出来ない事態になる。これを予防する目的で $k_1$ ( $k_2$ も)の値は1に比して充分大きくとる。どれほど大きくとれば良いかは、制御機能の応対速度、流量変化等に対する濃縮塔作動の反応速度など、多くのファクターを考慮して決めるべきである。した

がって本研究で  $k_1 = 1.10$  を最適値としたのは多分に主観的なものであった。

実験室やパイロットプラントで得られる実験結果をもとにして、例えば  $k_1$  値を 1.10 より低くとっても安定した運転が保証される事が分かれば、濃縮コストを数パーセント引き下げることが可能になる。

#### V-B-2：年産 500kg プラント

年産 500kg プラントの最適条件のパラメターの一つとして、いずれの濃縮度にも  $k_2 = 1.20$  を用いた（第14, 15, 16表参照）。テーパー点としては、100 kg プラントで最適とした濃縮度 5 % を用い、4 % をより適当とした。廃棄物中の窒素 15 存在度は、100kg プラントと同じく 0.037% とした。500kg プラントによる濃縮コストの内訳を  $k_1$  の関数として第20表（濃縮度 90%），第21表（濃縮度 99%），第22表（濃縮度 99.7%）に例示した。

年産 500kg プラントには、100kg プラントに付けなかった硫酸精製装置をつけた。この装置については次章「VI. 問題点とその解決諸案」で説明する。

第1塔用還流器のコストが一基の装置としては最も高価であるのは 100kg プラントの場合と同じであるが、規模の大きさに比して相対的にコストダウンになっている。その理由は、ジルコニウム製還流器が安いからではなく、100kg プラント用に使ったパイレックス製の還流器が（十何基も設置する必要もあって）高価になり過ぎたせいである。

第2塔用還流器のコストが第1塔用のそれに比して小型のわりに高価であるが、これは両還流器とも完全なオーダーメードであり、設計費、工作機械器具の製作設置費等のオーバーヘッド費用は両者の間でそれほど変わらないからである。注文数によっては、この点に交渉の余地があると思われる。

第20, 21, 22表の装置項目中、「その他」が抜群に大きい。「その他」にはポンプとコンプレッサー類、貯蔵類が含まれる。このコストの内、前者が 53% を、後者が 46% を占める。

年産 100kg プラントからのスケールアップについて予期された単価低減が事実上みられなかったもう一つの原因是、大規模化について警備問題も大規模になることを考慮して、プラントの濃縮部分を建屋内に収容した事である。またこれに関して塔類の高さのリミットを 20 メートルとした。その結果、第1濃縮塔と第2濃縮塔のそれぞれの塔高を 3 基ないし 2 基に分解し、これらを並べて直列につなぐ事になった。このため、各部分塔のそれぞれにポンプ、コンプレッサー、ダンプ槽が重複して必要になった。とくに「漏れが事実上ゼロ」との条件をみたすために、耐蝕材料製の隔膜コンプレッサー（diaphragm compressor）が要求され、これらは第7表に示したように非常に高価である。

$\text{SO}_2$  のコストは何れのプラントにおいても還流総量に比例し、したがってこの最大コスト項目はプラント規模に比例して大きくなり、削減の余地がない。これが年産量を 100kg

から500kgにスケールアップしてもコストメリットが無かった最大の理由である。

第21表に載せた（濃縮度99%，  $k_1 = 1.10$  のケースの）一日間の還流量，  $Q_1 + Q_2 = 463,939 + 52,070 = 516,009$  モルは、一年間のSO<sub>2</sub>必要量18,000トンに相当する。この量は、かなり大型のSO<sub>2</sub>製造工場の年産額に匹敵する。

#### V-B-3：年産1, 500kgプラント

年産1, 500kgプラントの構成は、先述のように500kgプラントの濃縮機能部分三組をモジュールとして用い、サービス部分（廃棄物処理と貯槽のセクション）を500kgプラントのそれの約三倍に大型化したものである。したがって濃縮部分の最適条件のパラメーターは年産500kgのそれと同じである。サービスセクションの装置類は、硝酸、SO<sub>2</sub>、硫酸等、すべて苛酷な腐蝕性物質に対応できる材質の製品としては500kgプラント用のものが既にサイズの最大限度か、それ以上であった。したがって1, 500kgプラント用の貯槽類は既製標準サイズ中最大のものを十基前後設置せざるを得なかった（第8表参照）。

第23表（濃縮度90%）、第24表（濃縮度99%）、第25表（濃縮度99.7%）にコスト内訳の例をあげる。このプラントで99%の窒素15を製造するとして、一年間に必要とするSO<sub>2</sub>の量は第24表により（ $k_1 = 1.10$ として）54,240トンである。かかる大量のSO<sub>2</sub>を一対一で供給しうるSO<sub>2</sub>製造工場は数える程しかないと思われる。

#### V-B-4：年産4, 500kg

すでに数度にわたって述べてきたように、年産1, 500kgプラントが一つの工場として事実上可能な最大の規模だと思われる。年産額4, 500kgを必要とする場合は、SO<sub>2</sub>を購入し硫酸を売却する方式をとる限り、年産1, 500kgのプラントを3セット、国内の3ヶ所に適宜分散して建設することによって、大量のSO<sub>2</sub>と大量の硫酸の製造、運搬、流通機能の分散を計るべく計画をする以外に方法がないと思われる。ただし「SO<sub>2</sub>を購入し硫酸を売却する方式」以外の方式を考え得れば別であるが。このための諸法式を第VI章で検討する。

#### V-C：コスト数値の考察

SO<sub>2</sub>のコストが全濃縮費の40%以上を占める最大のコストである。しかもSO<sub>2</sub>量は濃縮窒素15の生産量に比例するから、この最高コスト項目を削減することは、還流操作をSO<sub>2</sub>に全依存している限り、不可能である。本節では、他のコスト項目とコストの関係をまとめた。

#### V-C-1：年産100kgプラント

##### (1) 最適条件：

最適条件を第26表にまとめた。

(2) 最適条件における濃縮度とコストの関係

(a) 濃縮度90%のグラム単価は(第11表) ;

10年償還で、硫酸売却を勘定に入れない場合、1グラム当り \$ 19.70

硫酸売却利益を差し引く場合、1グラム当り \$ 15.57

15年償還で、硫酸売却を勘定に入れない場合、1グラム当り \$ 18.60

硫酸売却利益を差し引く場合、1グラム当り \$ 14.44

(b) 濃縮度を90%から99%に引上げるためのコスト増加分(第11, 12表) ;

10年償還で、硫酸売却を勘定に入れない場合、1グラム当り \$ 1.20

硫酸売却利益を差し引く場合、1グラム当り \$ 0.80

15年償還で、硫酸売却を勘定に入れない場合、1グラム当り \$ 1.20

硫酸売却利益を差し引く場合、1グラム当り \$ 0.80

(c) 濃縮度を99%から99.9%に引上げるためのコスト増加分(第12, 13表)

10年償還で、硫酸売却を勘定に入れない場合、1グラム当り \$ 0.15

硫酸売却利益を差し引く場合、1グラム当り \$ 0.10

15年償還で、硫酸売却を勘定に入れない場合、1グラム当り \$ 0.10

硫酸売却利益を差し引く場合、1グラム当り \$ 0.05

90%から99%に上げるためのコスト増加分と99%から99.9%に上げるためのコスト増加分は、濃縮度の増加分にはほぼ比例している。設備のうえで99%用と99.9%用の主な違いは、第2塔の段数だけである。99%用の段数は188段(第18表)、99.9%用の段数は246段(第19表)。しかし第2塔のコスト自体の全濃縮費中に占める割合が非常に小さいので、第2塔の段数の60段の増加は濃縮コストにさほどの影響を与えない。濃縮度の狭い範囲内では、還流量の差も濃縮度の差に比例するから、濃縮コストの差も濃縮度の変化にほぼ比例する。

(3) 最適条件以外でのコストの動き :

いろいろな設計パラメーターが最適条件以外の値をとった場合のコストの動きの例を第27表に示す。この表の例は、年産100kg、濃縮度99%、年賦償還期間10年のケースであるが、他規模のプラントについても大体同様の観察ができる。

V-C-2 : 年産500kgプラント1,500kgプラント

すでに数度にわたって述べたように年産1,500kgプラントは500kgプラントの濃縮機能部分を三組モジュールとして用い、それ以外サービス部分も大体500kgプラントの三倍の大きさとして設計したので、両プラントによる濃縮コストは似ている。したがって本節でも両プラントを同時に論ずることにする。

両プラントによる1グラム当りの濃縮費は、すでに第14表(濃縮度90%)、第15表(濃

縮度99%），第16表（濃縮度99.7%）で比較した。また、これらの濃縮コストの内訳は先に下記の諸表に示した。

第20表：	年産 500kg,	濃縮度90.0%
第21表：	年産 500kg,	濃縮度99.0%
第22表：	年産 500kg,	濃縮度99.7%
第23表：	年産 1,500kg,	濃縮度90.0%
第24表：	年産 1,500kg,	濃縮度99.0%
第25表：	年産 1,500kg,	濃縮度99.7%

(1) 最適条件における濃縮度とコストの関係：

- (a) 濃縮度を90%から99%に上げるためのコスト増加分は下記の通りである。これらの値は500kgプラント、1,500kgプラントに共通し、また年賦償還期間の10年と15年にも共通である。

硫酸売却を勘定に入れた場合、1グラム当りのコスト増加= \$ 1.05

硫酸売却利益を差引いた場合、1グラム当りのコスト増加= \$ 0.66

- (b) 濃縮度を99%から99.7%に上げるためのコスト増加分は下記の通りである。これらの値は500kgプラント、1,500kgプラントに共通し、また年賦償還期間の10年と15年にも共通である。

硫酸売却を勘定に入れた場合、1グラム当りのコスト増加= \$ 0.11

硫酸売却利益を差引いた場合、1グラム当りのコスト増加= \$ 0.08

設備投資の諸項目中最大のものは「その他」である事と、その理由は既に述べた。

一基でその設備費が最大の装置が還流器であることも前述した。第1塔還流器と第2塔還流器は、それぞれ99.7%濃縮用に設計し、同じ仕様を90%濃縮と99%濃縮にも用いた。高濃縮度生産には、より高い還流量が必要であるから、低濃縮用に高濃縮用還流器を使用すると還流器に余力があり、その点設備費の浪費のようであるが、低濃縮用にスケールダウンした還流器を発注しても、机上で予期されるようなコストメリットはほとんどないと思われる。

同様にNO吸收塔と硫酸精製装置も、濃縮度に関係なく同じ仕様を用いた。

第1塔に要求される分離作業量は、供給硝酸とテーパー点における窒素15原子分率を定めれば90%以上の範囲で最終濃縮度を変えてほとんど変わらない。すなわち第1塔のコストは最終濃縮度にほとんど無関係である。

第17表から第25表までに記載したコスト項目中、G項（設備建設費総額。第7表をも参照）の濃縮度による相違は、第2塔のコストの差異による。ただし第2塔のコストの絶対値は、他の設備費に比して小さい。G項が濃縮度によってあまり変化しない理由である。設備投資総額（M項）に組み込まれたコスト諸項（第9表）がみなGに比例する

としたので、M項も濃縮度によってあまり変わらない。

高濃縮度の窒素15がより高価になる殆ど唯一の理由は  $\text{SO}_2$  のコストの増加であると云える。

(2) 濃縮度以外のパラメターとコストの関係 :

(a) 硫酸壳却利益と単価 :

硫酸壳却利益を差引く事による濃縮窒素 1 グラム当り単価の低下分を以下にまとめ  
る。いずれの値も年産500kgと1,500kgの両プラントに共通であり、また年賦償還期間  
の何れにも共通である。

濃縮度90%の場合 :  $k_1 = 1.01$ では、単価が \$ 3.85 低下する。

$k_1 = 1.10$ では、単価が \$ 4.15 低下する。

$k_1 = 1.20$ では、単価が \$ 4.45 低下する。

濃縮度99%の場合 :  $k_1 = 1.01$ では、単価が \$ 4.20 低下する。

$k_1 = 1.10$ では、単価が \$ 4.55 低下する。

$k_1 = 1.20$ では、単価が \$ 4.91 低下する。

濃縮度90.7%の場合 :  $k_1 = 1.01$ では、単価が \$ 4.23 低下する。

$k_1 = 1.10$ では、単価が \$ 4.57 低下する。

$k_1 = 1.20$ では、単価が \$ 4.95 低下する。

(b) 年賦償還期間と単価 :

年産 500kg プラントでは償還期間を10年から15年にすると、濃縮窒素 1 グラム当り  
の単価が \$ 1.04 安くなる。この値は何れの最終濃縮度にも、硫酸壳却利益の有無にも  
関係なく一定である。

年産 1,500kg プラントでは償還期間を10年から15年にすると濃縮窒素 1 グラム当り  
の単価が \$ 1.00 安くなる。この値も何れの最終濃縮度にも硫酸壳却利益の有無にも  
関係なく一定である。

(c) 第1塔還流比（還流比係数  $k_1$ ）と単価

$k_1$  の値を大きくすると単価が上昇する。それだけ多量の  $\text{SO}_2$  が要るからである。下記の上昇値はプラントのスケール、年賦償還期間その他のパラメターに関係なく一定である。

最終濃縮度が90%の場合 :

$k_1$  を 1.01 から 1.10 に上げると、単価が \$ (0.73 \pm 0.03) 上昇する。

$k_1$  を 1.10 から 1.20 に上げると、単価が \$ (0.85 \pm 0.03) 上昇する。

最終濃縮度が99%と99.7%の場合 :

$k_1$  を 1.01 から 1.10 に上げると、単価が \$ (0.81 \pm 0.03) 上昇する。

$k_1$  を 1.10 から 1.20 に上げると、単価が \$ (0.93 \pm 0.03) 上昇する。

(d) プラント規模と単価

プラント規模を年産500kgから1,500kgにスケールアップすると、何れのパラメーターの組合せについても、グラム単価の減少は \$ 0.29から \$ 0.33の範囲にとどまる。

(e) その他のパラメターと単価：

第2塔還流比(又は還流比係数  $k_2$ )による単価の変化はほとんど無視できる。また、テーパー点の影響も、テーパー点濃縮度が約3%から7%の範囲にとどまる限り、ほとんど無視できる。

(3) 年産 100kgプラントとの比較

年産500kgないし 1,500kgのプラントと年産100kgのプラントとの設計上の相違の主な点を以下に列挙する。

- (a) 還流器にジルコニウム製を導入したこと。理由はPyrex 製の還流器の構造上の限界である。濃縮単価の低下に寄与した。
  - (b) 交換塔のスケールアップ。コストの低下に貢献した。
  - (c) 濃縮機能部分のモジュール化。とくにプラントの操業開始後のコストの低減に貢献するはずである。
  - (d) 濃縮機能部分を建室内に収容。コストの上昇につながったが、安全性の向上に寄与すると思われる。
  - (e) 廃棄NOの完全吸収。塔からの排気中のNOを許容量以下におさえるため。  
メーカーの見積もりによったので、装置の自家組立てを想定した 100kgプラントより高価になった。
  - (f) 硫酸精製装置の追加。濃縮プラントの大型化にともない、生産される硫酸の量も増加し、不特定多数が相手の化学工業市場に出すには、生成する硫酸中に含まれる SO<sub>2</sub>の濃度が高すぎるため。コストの上昇につながった。
- 以上のほかに、本コスト評価研究ではコスト数値として表れなかつたが、スケールアップにともなうプラント要員数の増加が、規模の増大に比して少なくて済むと思われる。これはスケールアップのメリットの一つであろう。

第11表 90%窒素15のグラム単価に及ぼす還流比係数の影響：

年産=100kg ; テーパー一点窒素15原子分率=0.05

減損廃棄NOの窒素15原子分率=0.00037

年賦償還期間=10年					年賦償還期間=15年				
$k_2$	$k_1=1.01$	1.10	1.20	1.30	$k_2$	$k_1=1.01$	1.10	1.20	1.30
1.01	18.77 14.93	19.75 15.58	20.85 16.33	21.98 17.11	1.01	17.67 13.82	18.62 14.45	19.69 15.17	20.79 15.92
1.20	18.76 14.92	19.72 15.57	20.82 16.31	21.60 16.75	1.20	17.66 13.81	18.60 14.44	19.66 15.15	20.44 15.59
1.40	18.76 14.92	19.72 15.57	20.46 15.96	21.57 16.73	1.40	17.66 13.81	18.59 14.44	19.34 14.84	20.41 15.58

[註]  $k_1$ と $k_2$ の組合せに対する上段の値は硫酸売却利益を差し引かない場合の単価  
(単位は1992年の米ドル), 下段の値は同利益を差し引いた場合の単価を示  
す。四角で囲んだ組合せが最適値。

第12表 99%窒素15のグラム単価に及ぼす還流比係数の影響：

年産=100kg ; テーパー点窒素15原子分率=0.05

減損廃棄NOの窒素15原子分率=0.00037

年賦償還期間=10年					年賦償還期間=15年				
$k_2$	$k_1=1.01$	1.10	1.20	1.30	$k_2$	$k_1=1.01$	1.10	1.20	1.30
1.01 (c)	19.93 15.72	20.97 16.42	22.15 17.21	23.36 18.03	1.01	18.79 14.59	19.81 15.25	20.96 16.02	22.13 16.80
1.20	19.92 15.72	20.95 16.41	22.12 17.19	23.31 18.00	1.20	18.79 14.58	19.79 15.24	20.93 16.00	22.08 16.77
1.40	20.24 16.03	21.26 16.72	22.07 17.16	23.26 17.97	1.40	19.06 14.86	20.06 15.52	20.88 15.97	22.03 16.74

[註] 第11表の脚注に同じ。

第13表 99.9%窒素15のグラム単価に及ぼす還流比係数の影響：

年産=100kg ; テーパー点窒素15原子分率=0.05

減損廃棄NOの窒素15原子分率=0.00037

年賦償還期間=10年					年賦償還期間=15年				
$k_2$	$k_1=1.01$	1.10	1.20	1.30	$k_2$	$k_1=1.01$	1.10	1.20	1.30
1.01	20.04 15.80	21.08 16.49	22.26 17.28	23.46 18.10	1.01	18.90 14.66	19.91 15.32	21.06 16.09	22.23 16.87
1.10	20.03 15.79	21.07 16.48	22.24 17.27	23.44 18.09	1.10	18.89 14.65	19.90 15.32	21.04 16.07	22.21 16.85
1.20	20.35 16.10	21.37 16.79	22.54 17.57	23.73 18.38	1.20	19.17 14.93	20.17 15.59	21.31 16.34	22.46 17.12
1.30	20.35 16.11	21.37 16.79	22.53 17.57	23.38 18.04	1.30	19.17 14.93	20.17 15.59	21.29 16.34	22.15 16.81

[註] 第11表の脚注に同じ。

第14表 90%窒素15のグラム単価に及ぼす還流比係数の影響：

年産=500kgと1,500kg  
減損廃棄NOの窒素15原子分率=0.00037

年賦 償還 期間 (年)	還 流 比 数 $k_1$ $k_2$	年産500kgプラントによる 窒素15のグラム単価(米ドル)			年産1500kgプラントによる 窒素15のグラム単価(米ドル)					
		テーパー点の原子分率= 0.04      0.05      0.06			テーパー点の原子分率= 0.04      0.05      0.06					
		10	1.01	1.01	19.41 15.56	19.41 15.57	19.43 15.58	19.08 15.23	19.08 15.24	19.10 15.25
10	1.10	20.14 15.98	20.16 16.00	20.19 16.02	19.81 15.66	19.83 15.67	19.86 15.69			
	1.20	20.99 16.49	21.04 16.53	21.08 16.55	20.66 16.16	20.72 16.20	20.75 16.23			
	1.20	1.01	19.38 15.54	19.39 15.54	19.40 15.56	19.06 15.21	19.06 15.21	19.08 15.23		
	1.10	20.10 15.95	20.12 15.96	20.15 15.99	19.77 15.62	19.80 15.64	19.83 15.66			
	1.20	20.94 16.45	20.99 16.49	21.03 16.52	20.61 16.12	20.67 16.16	20.71 16.19			
	1.40	1.01	19.38 15.54	19.38 15.54	19.40 15.55	19.05 15.21	19.05 15.21	19.07 15.23		
15	1.10	20.08 15.93	20.11 15.96	20.14 15.98	19.75 15.61	19.78 15.63	19.81 15.65			
	1.20	20.90 16.43	20.96 16.47	21.01 16.50	20.57 16.10	20.63 16.14	20.68 16.18			
	1.01	18.36 14.51	18.36 14.52	18.38 14.53	18.07 14.22	18.07 14.23	18.09 14.24			
	1.10	19.10 14.95	19.12 14.96	19.15 14.98	18.81 14.65	18.83 14.67	18.86 14.69			
	1.20	19.96 15.46	20.01 15.50	20.05 15.52	19.67 15.17	19.72 15.20	19.75 15.23			
	1.20	18.34 14.49	18.34 14.50	18.36 14.51	18.05 14.20	18.05 14.21	18.07 14.22			
20	1.10	19.06 14.91	19.09 14.93	19.12 14.95	18.77 14.62	18.80 14.64	18.83 14.66			
	1.20	19.91 15.42	19.96 15.46	20.00 15.49	19.62 15.13	19.67 15.17	19.71 15.19			
	1.01	18.34 14.49	18.34 14.49	18.35 14.51	18.04 14.20	18.05 14.20	18.06 14.22			
	1.10	19.04 14.90	19.08 14.92	19.10 14.94	18.75 14.61	18.78 14.63	18.81 14.65			
	1.20	19.87 15.40	19.93 15.44	19.98 15.47	19.58 15.11	19.64 15.14	19.69 15.18			

[註] 第11表の脚注に同じ。

第15表 99%窒素15のグラム単価に及ぼす還流比係数の影響：

年産=500kgと1,500kg  
減損廃棄NOの窒素15原子分率=0.00037

年賦 償還 期間 (年)	還流比 数		年産500kgプラントによる 窒素15のグラム単価(米ドル)			年産1500kgプラントによる 窒素15のグラム単価(米ドル)		
			テーパー点の原子分率=					
	$k_1$	$k_2$	0.04	0.05	0.06	0.04	0.05	0.06
10	1.01	1.01	20.38 16.17	20.37 16.17	20.39 16.18	20.05 15.85	20.05 15.84	20.06 15.86
	1.10		21.19 16.64	21.20 16.65	21.23 16.67	20.86 16.32	20.88 16.32	20.90 16.35
	1.20		22.12 17.20	22.17 17.23	22.21 17.26	21.80 16.87	21.85 16.91	21.88 16.93
	1.20	1.01	20.36 16.15	20.35 16.15	20.37 16.16	20.03 15.83	20.03 15.82	20.04 15.84
	1.10		21.15 16.61	21.17 16.62	21.20 16.64	20.82 16.29	20.84 16.30	20.87 16.32
	1.20		22.07 17.16	22.12 17.20	22.16 17.22	21.75 16.84	21.80 16.87	21.84 16.90
	1.40	1.01	20.36 16.15	20.35 16.15	20.36 16.16	20.03 15.83	20.03 15.82	20.04 15.83
	1.10		21.13 16.60	21.16 16.62	21.18 16.63	20.80 16.27	20.83 16.29	20.86 16.31
	1.20		22.04 17.14	22.09 17.18	22.14 17.21	21.71 16.82	21.77 16.85	21.81 16.88
15	1.01	1.01	19.33 15.12	19.33 15.12	19.34 15.13	19.04 14.83	19.04 14.83	19.05 14.84
	1.10		20.15 15.60	20.16 15.61	20.19 15.63	19.86 15.31	19.87 15.32	19.90 15.34
	1.20		21.09 16.17	21.14 16.20	21.17 16.22	20.80 15.88	20.85 15.91	20.88 15.93
	1.20	1.01	19.31 15.10	19.31 15.10	19.32 15.11	19.02 14.82	19.02 14.81	19.03 14.82
	1.10		20.11 15.57	20.13 15.58	20.16 15.60	19.82 15.28	19.84 15.29	19.87 15.31
	1.20		21.04 16.13	21.09 16.16	21.13 16.19	20.75 15.84	20.80 15.87	20.84 15.90
	1.40	1.01	19.31 15.11	19.31 15.10	19.32 15.11	19.02 14.82	19.02 14.81	19.03 14.82
	1.10		20.09 15.56	20.12 15.58	20.14 15.59	19.80 15.27	19.83 15.29	19.85 15.31
	1.20		21.00 16.11	21.06 16.14	21.11 16.18	20.71 15.82	20.77 15.86	20.82 15.89

[註] 第11表の脚注に同じ。

第16表 99.7%窒素15のグラム単価に及ぼす還流比係数の影響：

年産=500kg及び1,500kg  
減損廃棄NOの窒素15原子分率=0.00037

年賦 償還 期間 (年)	還 流 比 数 $k_1$ $k_2$	年産500kgプラントによる 窒素15のグラム単価(米ドル)			年産1500kgプラントによる 窒素15のグラム単価(米ドル)					
		テーパー点の原子分率= 0.04 0.05 0.06			テーパー点の原子分率= 0.04 0.05 0.06					
		10	1.01	1.01	20.48 16.25	20.48 16.24	20.49 16.25	20.16 15.92	20.15 15.92	20.16 15.93
10	1.10	21.30 16.72	21.31 16.73	21.34 16.75	20.97 16.40	20.99 16.40	21.01 16.42			
	1.20	22.24 17.28	22.29 17.32	22.32 17.34	21.92 16.96	21.97 16.99	22.00 17.01			
	1.20	20.46 16.23	20.46 16.22	20.47 16.23	20.14 15.91	20.13 15.90	20.14 15.91			
	1.10	21.26 16.69	21.28 16.70	21.30 16.72	20.94 16.87	20.95 16.38	20.98 16.39			
	1.20	22.19 17.25	22.24 17.28	22.28 17.30	21.87 16.92	21.92 16.95	21.95 16.98			
	1.40	20.47 16.24	20.46 16.23	20.47 16.23	20.14 15.91	20.13 15.90	20.14 15.91			
	1.10	21.24 16.68	21.27 16.70	21.29 16.71	20.92 16.86	20.95 16.37	20.97 16.39			
	1.20	22.16 17.23	22.21 17.26	22.26 17.29	21.83 16.91	21.89 16.94	21.93 16.97			
	1.01	19.43 15.20	19.43 15.19	19.44 15.20	19.14 14.91	19.14 14.90	19.15 14.91			
15	1.10	20.25 15.68	20.27 15.69	20.29 15.70	19.97 15.39	19.98 15.40	20.00 15.41			
	1.20	21.20 16.25	21.25 16.28	21.28 16.30	20.92 15.96	20.96 15.99	21.00 16.01			
	1.20	19.41 15.18	19.41 15.17	19.42 15.18	19.12 14.89	19.12 14.88	19.13 14.89			
	1.10	20.22 15.65	20.24 15.66	20.26 15.68	19.93 15.36	19.95 15.37	19.97 15.39			
	1.20	21.16 16.21	21.21 16.24	21.24 16.27	20.87 15.93	20.92 15.96	20.95 15.98			
	1.40	19.42 15.18	19.41 15.18	19.42 15.18	19.13 14.90	19.12 14.89	19.13 14.89			
	1.10	20.20 15.64	20.23 15.66	20.25 15.67	19.91 15.35	19.94 15.37	19.96 15.38			
	1.20	21.12 16.19	21.18 16.23	21.22 16.26	20.83 15.91	20.89 15.94	20.93 15.97			

[註] 第11表の脚注と同じ。

第17表 カスケード定数<sup>(a)</sup>とコスト内訳の関係 [年産100kg; 濃縮度90%]廃棄NO中の窒素15原子分率 = 0.00037; テーパー点の窒素15原子分率 = 0.05;  $k_2 = 1.20$ 

$R_{2, \min} = 343 \quad R_2 = 411.6 \quad N_2(\text{理論}) = 125 \quad N_2(\text{実測}) = 137 \quad R_{1, \min} = 10.428$

$L_2 = 7538 \quad G_2 = Q_2 = 7520 \quad \text{原料硝酸} = 4996 \quad \text{廃棄硝酸} = 4978$

第1塔関係定数	@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$	@ $k_1 = 1.30$
$R_1$	10.532	11.470	12.513	13.556
$L_1$ (g-moles N/day)	86,929	94,004	101,864	109,724
$G_1$ (g-moles N/day)	86,911	93,985	101,846	109,706
$Q_1$ (g-moles N/day)	79,391	86,465	94,326	102,186
$N_1$ (理論値)	98	84	77	72
$N_1$ (実測値)	107	92	84	79
$N_s$ (実測値 = 理論値)	28	29	29	30

年賃償還 期間	コスト項目	コスト (単位 = 1, 000 米ドル)			
		@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$	@ $k_1 = 1.30$
10年	プラント装置 (A)	673	689	708	729
	交換塔1	54	46	43	40
	交換塔2	8	8	8	8
	ストリップ塔	14	15	15	15
	還流器1	207	230	253	276
	還流器2	22	22	22	22
	廃棄NO吸収塔	50	50	50	50
	その他	319	319	319	319
	施設建設費総額 (G)	1,595	1,633	1,679	1,728
	設備投資総額 (M)	3,431	3,516	3,618	3,729
	原料費年額 (N)	849	919	997	1,075
	(N)中の亞硫酸ガス費	772	836	907	978
	年間可変費総額 (T)	1,075	1,153	1,240	1,327
	年間固定費総額 (Z)	790	809	832	856
	減価償却 (U)	327	335	344	354
15年	グラム単価(硝酸売却利益なし)	18.77	19.75	20.85	21.98
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	14.93	15.58	16.33	17.11
	年間固定費総額 (Z)	681	697	717	738
	減価償却 (U)	218	223	229	236
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	17.67	18.62	19.69	20.79
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	13.82	14.45	15.17	15.92

(a) 濃度( $L_1, L_2, G_1, G_2, Q_1, Q_2$ , 供給流, 廃棄流)の単位は モル窒素毎日。 $L_i$  と  $G_i$  ( $i=1, 2$ ) は硝酸と NO それぞれの流量。  $Q_i$  ( $i=1, 2$ ) は還流量。 $R_i$  と  $R_{i, \min}$  ( $i=1, 2$ ) は還流比と最小還流比。  $R_i = k_1 \cdot R_{i, \min}$ 。 $N_i$  ( $i=1, 2$ ) は第1塔と第2塔の分離段数。  $N_s$  はストリップ塔の分離段数。

第18表 カスケード定数<sup>(a)</sup>とコスト内訳の関係 [年産100kg; 濃縮度99%]廃棄NO中の窒素15原子分率 = 0.00037; テーパ一点の窒素15原子分率 = 0.05;  $k_2 = 1.20$ 

$R_{2,\min} = 380 \quad R_2 = 456.0 \quad N_2(\text{理論}) = 171 \quad N_2(\text{実験}) = 188 \quad R_{1,\min} = 10.352$

$L_2 = 8349 \quad G_2 = Q_2 = 8331 \quad \text{原料硝酸} = 5496 \quad \text{廃棄硝酸} = 5477$

第1塔閾値定数	@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$	@ $k_1 = 1.30$
$R_1$	10.456	11.388	12.423	13.458
$L_1$ (g-moles N/day)	95,649	103,428	112,072	120,715
$G_1$ (g-moles N/day)	95,631	103,410	112,054	120,697
$Q_1$ (g-moles N/day)	87,300	95,079	103,722	112,366
$N_1$ (理論)	98	84	77	72
$N_1$ (実験)	107	92	84	79
$N_s$ (実験 = 理論)	28	29	29	30

年賦償還 期間	コスト項目	コスト (単位 = 1,000 米ドル)			
		@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$	@ $k_1 = 1.30$
	プラント装置 (A)	699	715	734	755
	交換塔1	54	46	43	40
	交換塔2	10	10	10	10
	ストリップ塔	14	15	15	15
	還流器1	230	253	276	299
	還流器2	22	22	22	22
	廃棄NO吸収塔	50	50	50	50
	その他	319	319	319	319
	施設建設費総額 (G)	1,656	1,694	1,739	1,788
	設備投資総額 (M)	3,565	3,651	3,753	3,864
	原料費年額 (N)	934	1,010	1,094	1,179
	(N) 中の亞硫酸ガス費	850	919	996	1,073
10年	年間可変費総額 (T)	1,171	1,255	1,349	1,443
	年間固定費総額 (Z)	820	839	862	887
	減価償却 (U)	340	347	356	367
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	19.92	20.95	22.12	23.31
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	15.72	16.41	17.19	18.00
15年	年間固定費総額 (Z)	707	723	743	764
	減価償却 (U)	226	231	238	244
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	18.79	19.79	20.93	22.08
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	14.58	15.24	16.00	16.77

(a) 流量( $L_1, L_2, G_1, G_2, Q_1, Q_2$ , 供給流, 廃棄流)の単位は モル窒素毎日。 $L_i$  と  $G_i$  ( $i=1, 2$ ) は硝酸と NO それぞれの流量。  $Q_i$  ( $i=1, 2$ ) は還流量。 $R_i$  と  $R_{i,\min}$  ( $i=1, 2$ ) は還流比と最小還流比。  $R_i = k_i \cdot R_{i,\min}$ 。 $N_i$  ( $i=1, 2$ ) は第1塔と第2塔の分離段数。  $N_s$  はストリップ塔の分離段数。

第19表 カスケード定数<sup>(a)</sup>とコスト内訳の関係 [年産100kg; 濃縮度99.9%]廃棄NO中の窒素15原子分率 = 0.00037; テーパー点の窒素15原子分率 = 0.045;  $k_2 = 1.10$ 

$$R_{2,\min} = 426 \quad R_2 = 468.6 \quad N_2(\text{理論}) = 224 \quad N_2(\text{採植}) = 246 \quad R_{1,\min} = 10.150$$

$$L_2 = 8580 \quad G_2 = Q_2 = 8561 \quad \text{原料額} = 5546 \quad \text{廃棄額} = 5527$$

第1塔関係定数	@ $k_1=1.01$	@ $k_1=1.10$	@ $k_1=1.20$	@ $k_1=1.30$
$R_1$	10.251	11.165	12.180	13.195
$L_1$ (g-moles N/day)	96,533	104,370	113,078	121,786
$G_1$ (g-moles N/day)	96,514	104,350	113,060	121,768
$Q_1$ (g-moles N/day)	87,953	95,790	104,499	113,207
$N_1$ (理論値)	96	82	75	70
$N_1$ (採植)	105	90	82	77
$N_s$ (採用値 = 理論値)	28	29	29	30

年賦償還 期間	コスト項目	コスト (単位 = 1,000米ドル)			
		@ $k_1=1.01$	@ $k_1=1.10$	@ $k_1=1.20$	@ $k_1=1.30$
	プラント装置 (A)	701	717	736	757
	交換塔1	53	45	41	39
	交換塔2	13	13	13	13
	ストリップ塔	14	15	15	15
	還流器1	230	253	276	299
	還流器2	22	22	22	22
	廃棄NO吸収塔	50	50	50	50
	その他	319	319	319	319
	施設建設費総額 (G)	1,661	1,699	1,744	1,793
	設備投資総額 (M)	3,577	3,662	3,765	3,876
	原料費年額 (N)	943	1,019	1,104	1,189
	(N)中の亞硫酸ガス費	858	927	1,005	1,082
10年	年間可変費総額 (T)	1,181	1,266	1,360	1,455
	年間固定費総額 (Z)	823	842	865	889
	減価償却 (U)	341	348	358	368
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	20.03	21.07	22.24	23.44
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	15.79	16.48	17.27	18.09
15年	年間固定費総額 (Z)	709	725	745	766
	減価償却 (U)	227	232	238	245
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	18.89	19.90	21.04	22.21
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	14.65	15.32	16.07	16.85

(a) 流量( $L_1, L_2, G_1, G_2, Q_1, Q_2$ , 供給流, 廃棄流)の単位は モル窒素毎日。 $L_i$  と  $G_i$  ( $i=1, 2$ ) は硝酸とNOそれぞれの流量。  $Q_i$  ( $i=1, 2$ ) は還流量。 $R_i$  と  $R_{i,\min}$  ( $i=1, 2$ ) は還流比と最小還流比。  $R_i = k_i \cdot R_{i,\min}$ 。 $N_i$  ( $i=1, 2$ ) は第1塔と第2塔の分離段数。  $N_s$  はストリップ塔の分離段数。

第20表 カスケード定数<sup>(a)</sup>とコスト内訳の関係 [年産500kg; 濃縮度90%]廃NO中の窒素15原子分率 = 0.00037; テーパー点の窒素15原子分率 = 0.04;  $k_1 = 1.20$ 

$R_{2, \text{min}} = 430 \quad R_2 = 516 \quad N_2(\text{理論}) = 128 \quad N_2(\text{採用}) = 140 \quad R_{1, \text{min}} = 8.120$

$L_2 = 47,228 \quad G_2 = Q_2 = 47,137 \quad \text{廃料} = 24,979 \quad \text{廃ガス} = 24,888$

第1塔開閉係数	@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
$R_1$	8.201	8.932	9.744
$L_1$ (g-moles N/day)	434,550	469,064	507,413
$G_1$ (g-moles N/day)	434,459	468,973	507,321
$Q_1$ (g-moles N/day)	387,322	421,836	460,185
$N_1$ (理論値)	94	80	73
$N_1$ (採用値)	103	88	80
$N_s$ (採用値 = 理論値)	28	29	29

年減償還 期間	コスト項目	コスト (単位 = 1,000 米ドル)		
		@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
	プラント装置 (A)	3,190	3,160	3,141
	交換塔1	231	199	180
	交換塔2	68	68	68
	ストリップ塔	63	65	65
	還流器1	620	620	620
	還流器2	204	204	204
	廃NO吸収塔	350	350	350
	硝酸精製セクション	208	208	208
	その他	1,445	1,445	1,445
	施設建設費総額 (G)	7,560	7,488	7,443
	設備投資総額 (M)	16,403	16,286	16,228
	原料費年額 (N)	4,770	5,149	5,570
	(N)中の亞硫酸ガス費	3,861	4,167	4,508
	年間可変費総額 (T)	5,878	6,267	6,704
10年	年間固定費総額 (Z)	3,752	3,719	3,698
	減価償却 (U)	1,550	1,535	1,526
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(19.38)	(20.10)	(20.94)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[15.54]	[15.95]	[16.45]
15年	年間固定費総額 (Z)	3,233	3,204	3,187
	減価償却 (U)	1,033	1,023	1,017
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(18.34)	(19.06)	(19.91)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[14.49]	[14.91]	[15.42]

(a) 流量( $L_1, L_2, G_1, G_2, Q_1, Q_2$ )、供給流、廃棄流の単位は モル窒素毎日。 $L_i$  と  $G_i$  ( $i=1, 2$ ) は硝酸と NO それぞれの流量。  $Q_i$  ( $i=1, 2$ ) は還流量。 $R_i$  と  $R_{i, \text{min}}$  ( $i=1, 2$ ) は還流比と最小還流比。 $R_i = k_i \cdot R_{i, \text{min}}$ 。 $N_i$  ( $i=1, 2$ ) は第1塔と第2塔の分離段数。 $N_s$  はストリップ塔の分離段数。

第21表 カスケード定数<sup>(a)</sup>とコスト内訳の関係 [年産500kg; 濃縮度99%]廃NO中の窒素15原子分率 = 0.00037; テーパー点の窒素15原子分率 = 0.04;  $k_2 = 1.20$ 

$R_{2, \min} = 475 \quad R_2 = 570 \quad N_2(\text{理論}) = 174 \quad N_2(\text{採用}) = 191 \quad R_{1, \min} = 8.086$

$L_2 = 52,161 \quad G_2 = Q_2 = 52,070 \quad \text{廃硝酸} = 27,478 \quad \text{廃硫酸} = 27,387$

第1塔関係定数	@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
$R_1$	8.167	8.894	9.703
$L_1$ (g-moles N/day)	478,141	516,100	558,276
$G_1$ (g-moles N/day)	478,050	516,009	558,185
$Q_1$ (g-moles N/day)	425,981	463,939	506,116
$N_1$ (理論値)	94	80	73
$N_1$ (採用値)	103	88	80
$N_s$ (採用値 = 理論値)	28	29	29

年賦償還 期間	コスト項目	コスト (単位 = 1,000 米ドル)		
		@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
	プラント装置 (A)	3,218	3,188	3,169
	交換塔1	231	199	180
	交換塔2	96	96	96
	ストリップ塔	63	65	65
	還流器1	620	620	620
	還流器2	204	204	204
	廃NO吸収塔	350	350	350
	硝酸精製セクション	208	208	208
	その他	1,445	1,445	1,445
	施設建設費総額 (G)	7,626	7,555	7,510
	設備投資総額 (M)	16,584	16,471	16,417
	原料費年額 (N)	5,248	5,665	6,128
	(N)中の亜硫酸ガス費	4,248	4,585	4,960
	年間可変費総額 (T)	6,388	6,817	7,298
10年	年間固定費総額 (Z)	3,787	3,754	3,734
	減価償却 (U)	1,563	1,549	1,539
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(20.36)	(21.15)	(22.07)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[16.15]	[16.61]	[17.16]
15年	年間固定費総額 (Z)	3,263	3,235	3,218
	減価償却 (U)	1,042	1,032	1,026
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(19.31)	(20.11)	(21.04)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[15.10]	[15.57]	[16.13]

(a) 流量( $L_1, L_2, G_1, G_2, Q_1, Q_2$ , 供給流, 廃棄流)の単位は モル窒素毎日。 $L_i$  と  $G_i$  ( $i=1, 2$ ) は硝酸と NO それぞれの流量。  $Q_i$  ( $i=1, 2$ ) は還流量。 $R_i$  と  $R_{i, \min}$  ( $i=1, 2$ ) は還流比と最小還流比。  $R_i = k_i \cdot R_{i, \min}$ 。 $N_i$  ( $i=1, 2$ ) は第1塔と第2塔の分離段数。  $N_s$  はストリップ塔の分離段数。

第22表 カスケード定数<sup>(a)</sup>とコスト内訳の関係 [年産500kg; 濃縮度99.7%]廃NO中の窒素15原子分率 = 0.00037; テーパー点の窒素15原子分率 = 0.04;  $k_2 = 1.20$ 

$R_{2, \min} = 478 \quad R_2 = 574 \quad N_2(\text{理論}) = 197 \quad N_2(\text{採用}) = 216 \quad R_{1, \min} = 8.093$

$L_2 = 52,490 \quad G_2 = Q_2 = 52,398 \quad \text{原料量} = 27,672 \quad \text{廃棄量} = 27,581$

第1塔開係定数	@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
$R_1$	8.174	8.903	9.712
$L_1$ (g-moles N/day)	481,552	519,785	562,267
$G_1$ (g-moles N/day)	481,461	519,694	562,175
$Q_1$ (g-moles N/day)	429,062	467,295	509,777
$N_1$ (理論)	94	80	73
$N_1$ (採用)	103	88	80
$N_s$ (採用 = 理論)	28	29	29

年賦償還 期間	コスト項目	コスト (単位 = 1,000 米ドル)		
		@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
	プラント装置 (A)	3,231	3,201	3,182
	交換塔1	231	199	180
	交換塔2	109	109	109
	ストリップ塔	63	65	65
	還流器1	620	620	620
	還流器2	204	204	204
	廃NO吸収塔	350	350	350
	硝酸精製セクション	208	208	208
	その他	1,445	1,445	1,445
	施設建設費総額 (G)	7,657	7,585	7,540
	設備投資総額 (M)	16,653	16,539	16,485
	原料費年額 (N)	5,286	5,706	6,172
	(N)中の亞硫酸ガス費	4,278	4,618	4,995
	年間可変費総額 (T)	6,431	6,863	7,348
10年	年間固定費総額 (Z)	3,802	3,769	3,749
	減価償却 (U)	1,570	1,555	1,546
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(20.46)	(21.26)	(22.19)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[16.23]	[16.69]	[17.25]
15年	年間固定費総額 (Z)	3,277	3,248	3,232
	減価償却 (U)	1,046	1,037	1,031
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(19.41)	(20.22)	(21.16)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[15.18]	[15.65]	[16.21]

(a) 流量( $L_1, L_2, G_1, G_2, Q_1, Q_2$ , 供給流 廃棄流)の単位は モル窒素毎日。 $L_i$ と $G_i$  ( $i=1, 2$ )は硝酸とNOそれぞれの流量。  $Q_i$  ( $i=1, 2$ )は還流量。 $R_i$  と $R_{i, \min}$  ( $i=1, 2$ )は還流比と最小還流比。  $R_i = k_i \cdot R_{i, \min}$ 。 $N_i$  ( $i=1, 2$ )は第1塔と第2塔の分離段数。  $N_s$  はストリップ塔の分離段数。

第23表 カスケード定数<sup>(a)</sup>とコスト内訳の関係 [年産1500kg; 濃縮度90%]廃棄NO中の窒素15原子分率 = 0.00037; テーパー点の窒素15原子分率 = 0.04;  $k_2 = 1.20$ 

$$R_{2, \min} = 430 \quad R_2 = 516 \quad N_2(\text{理論値}) = 128 \quad N_2(\text{採用値}) = 140 \quad R_{1, \min} = 8.120$$

$$L_2 = 141,684 \quad G_2 = Q_2 = 141,410 \quad \text{原料硝酸} = 74,937 \quad \text{廃棄硝酸} = 74,663$$

第1塔関係定数	@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
$R_1$	8.201	8.932	9.744
$L_1$ (g-moles N/day)	1,303,650	1,407,192	1,522,238
$G_1$ (g-moles N/day)	1,303,377	1,406,919	1,521,964
$Q_1$ (g-moles N/day)	1,161,966	1,265,508	1,380,555
$N_1$ (理論値)	94	80	73
$N_1$ (採用値)	103	88	80
$N_s$ (採用値 = 理論値)	28	29	29

年賦償還 期間	コスト項目	コスト (単位 = 1,000米ドル)		
		@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
	プラント装置 (A)	9,239	9,148	9,091
	交換塔1	694	598	541
	交換塔2	205	205	205
	ストリップ塔	190	195	195
	還流器1	1,860	1,860	1,860
	還流器2	611	611	611
	廃棄NO吸収塔	1,050	1,050	1,050
	硝酸精製セクション	314	314	314
	その他	4,314	4,314	4,314
	施設建設費総額 (G)	21,896	21,681	21,546
	設備投資総額 (M)	47,356	47,005	46,832
	原料費年額 (N)	14,309	15,446	16,709
	(N)中の亜硝酸ガス費	11,582	12,502	13,524
	年間可変費総額 (T)	17,543	18,712	20,022
10年	年間固定費総額 (Z)	10,859	10,758	10,698
	減価償却 (U)	4,489	4,445	4,417
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(19.06)	(19.77)	(20.61)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[15.21]	[15.62]	[16.12]
15年	年間固定費総額 (Z)	9,355	9,270	9,219
	減価償却 (U)	2,992	2,963	2,945
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(18.05)	(18.77)	(19.62)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[14.20]	[14.62]	[15.13]

(a) 流量( $L_1, L_2, G_1, G_2, Q_1, Q_2$ )、供給流、廃棄流)の単位は モル窒素毎日。 $L_i$  と  $G_i$  ( $i=1, 2$ ) は硝酸と NO それぞれの流量。  $Q_i$  ( $i=1, 2$ ) は還流量。 $R_i$  と  $R_{i, \min}$  ( $i=1, 2$ ) は還流比と最小還流比。 $R_i = k_i \cdot R_{i, \min}$ 。 $N_i$  ( $i=1, 2$ ) は第1塔と第2塔の分離段数。  $N_s$  はストリップ塔の分離段数。

第24表 カスケード定数<sup>(a)</sup>とコスト内訳の関係 [年産1500kg; 濃縮度99%]廃NO中の窒素15原子分率 = 0.00037; テーパー点の窒素15原子分率 = 0.04;  $k_2 = 1.20$ 

$R_{2,\min} = 475 \quad R_2 = 570 \quad N_2(\text{理論}) = 174 \quad N_2(\text{採用}) = 191 \quad R_{1,\min} = 8.086$

$L_2 = 156,483 \quad G_2 = Q_2 = 156,209 \quad \text{廃硝酸} = 82,434 \quad \text{廃硝酸} = 82,160$

第1塔開係係数	@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
$R_1$	8.167	8.894	9.703
$L_1$ (g-moles N/day)	1,434,423	1,548,300	1,674,828
$G_1$ (g-moles N/day)	1,434,149	1,548,026	1,674,554
$Q_1$ (g-moles N/day)	1,277,943	1,391,817	1,518,348
$N_1$ (理論)	94	80	73
$N_1$ (採用)	103	88	80
$N_s$ (採用 = 理論)	28	29	29

年減償還 期間	コスト項目	コスト (単位=1,000米ドル)		
		@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
	プラント装置 (A)	9,323	9,232	9,175
	交換塔1	694	598	541
	交換塔2	289	289	289
	ストリップ塔	190	195	195
	還流器1	1,860	1,860	1,860
	還流器2	611	611	611
	廃NO吸収塔	1,050	1,050	1,050
	硝酸精製セクション	314	314	314
	その他	4,314	4,314	4,314
	施設建設費総額 (G)	22,095	21,881	21,745
	設備投資総額 (M)	47,901	47,560	47,398
	原料費年額 (N)	15,745	16,995	18,384
	(N)中の強硫酸ガス費	12,744	13,756	14,880
	年間可変費総額 (T)	19,073	20,361	21,804
10年	年間固定費総額 (Z)	10,964	10,864	10,804
	減価償却 (U)	4,530	4,486	4,458
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(20.03)	(20.82)	(21.75)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[15.83]	[16.29]	[16.84]
15年	年間固定費総額 (Z)	9,447	9,362	9,312
	減価償却 (U)	3,020	2,990	2,972
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(19.02)	(19.82)	(20.75)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[14.82]	[15.28]	[15.84]

(a) 流量( $L_1, L_2, G_1, G_2, Q_1, Q_2$ )の単位は モル/窒素毎日。 $L_i$  と  $G_i$  ( $i=1, 2$ ) は硝酸とNOそれぞれの流量。  $Q_i$  ( $i=1, 2$ ) は還流量。 $R_i$  と  $R_{i,\min}$  ( $i=1, 2$ ) は還流比と最小還流比。  $R_i = k_i \cdot R_{i,\min}$ 。 $N_i$  ( $i=1, 2$ ) は第1塔と第2塔の分離段数。  $N_s$  はストリップ塔の分離段数。

第25表 カスケード定数<sup>(a)</sup>とコスト内訳の関係 [年産1500kg; 濃縮度99.7%]廃棄NO中の窒素15原子分率 = 0.00037; テーパー点の窒素15原子分率 = 0.04;  $k_2 = 1.20$ 

$R_{2,\min} = 478 \quad R_2 = 574 \quad N_2(\text{理論値}) = 197 \quad N_2(\text{採用}) = 216 \quad R_{1,\min} = 8.093$

$L_2 = 157,469 \quad G_2 = Q_2 = 157,195 \quad \text{原料総量} = 88,016 \quad \text{廃棄総量} = 82,742$

第1塔関係定数	@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
$R_1$	8.174	8.903	9.712
$L_1$ (g-moles N/day)	1,444,659	1,559,355	1,686,800
$G_1$ (g-moles N/day)	1,444,382	1,559,081	1,686,526
$Q_1$ (g-moles N/day)	1,287,186	1,401,885	1,529,331
$N_1$ (理論値)	94	80	73
$N_1$ (採用値)	103	88	80
$N_s$ (採用値 = 理論値)	28	29	29

年賦償還 期間	コスト項目	コスト (単位 = 1,000米ドル)		
		@ $k_1 = 1.01$	@ $k_1 = 1.10$	@ $k_1 = 1.20$
	プラント装置 (A)	9,362	9,271	9,214
	交換塔1	694	598	541
	交換塔2	328	328	328
	ストリップ塔	190	195	195
	還流器1	1,860	1,860	1,860
	還流器2	611	611	611
	廃棄NO吸収塔	1,050	1,050	1,050
	硝酸精製セクション	314	314	314
	その他	4,314	4,314	4,314
	施設建設費総額 (G)	22,188	21,973	21,838
	設備投資総額 (M)	48,105	47,765	47,604
	原料費年額 (N)	15,857	17,117	18,516
	(N)中の硫酸ガス費	12,835	13,854	14,986
	年間可変費総額 (T)	19,202	20,499	21,953
10年	年間固定費総額 (Z)	11,010	10,910	10,851
	減価償却 (U)	4,548	4,504	4,477
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(20.14)	(20.94)	(21.87)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[15.91]	[16.37]	[16.92]
15年	年間固定費総額 (Z)	9,487	9,402	9,351
	減価償却 (U)	3,032	3,003	2,984
	グラム単価(硝酸売却利益なし)	(19.12)	(19.93)	(20.87)
	グラム単価(硝酸売却利益あり)	[14.89]	[15.36]	[15.93]

(a) 流量( $L_1, L_2, G_1, G_2, Q_1, Q_2$ )、供給流、廃棄流)の単位はモル窒素毎日。 $L_i$ と $G_i$  ( $i=1, 2$ )は硝酸とNOそれぞれの流量。 $Q_i$  ( $i=1, 2$ )は還流量。 $R_i$ と $R_{i,\min}$  ( $i=1, 2$ )は還流比と最小還流比。 $R_i = k_1 \cdot R_{i,\min}$  $N_i$  ( $i=1, 2$ )は第1塔と第2塔の分離段数。 $N_s$ はストリップ塔の分離段数。

第26表 年産100kgプラントの最適条件

	90.0%	99.0%	99.9%
原子分率; 供給流 (自然存在度)	0.00366	0.00366	0.00366
テーパー点	0.050	0.050	0.045
製品流	0.900	0.990	0.999
廃棄流	0.00037	0.00037	0.00037
還流比; 第1塔還流器	11.470(1.10)*	11.388(1.10)	11.165(1.10)
第2塔還流器	411.6(1.20)	456.0(1.20)	468.6(1.10)
交換塔;			
第1塔; 充填材	IMTP-15	IMTP-15	IMTP-15
内径	6 インチ	6 インチ	6 インチ
分離段数	92	92	90
充填部塔高	68	68	67
第2塔; 充填材	ProPak/0.16	ProPak/0.16	ProPak/0.16
内径	3 インチ	3 インチ	3 インチ
分離段数	137	188	246
充填塔高	13	19	25
ストリップ塔; 充填材	IMTP-15	IMTP-15	IMTP-15
内径	6 インチ	6 インチ	6 インチ
分離段数	29	29	29
充填塔高	22 メートル	22 メートル	22 メートル
還流器;			
第1塔用; 必要モジュール数	10	11	11
第2塔用; 必要モジュール数	1	1	1
流量(モル窒素毎日);			
供給硝酸流	4,996	5,496	5,546
濃縮製品流	18.27	18.27	18.27
廃棄NO流	4,978	5,477	5,527
第1塔; 硝酸	94,004	103,428	104,370
NOガス	93,985	103,410	104,350
第2塔; 硝酸	7,538	8,349	8,580
NOガス	7,520	8,331	8,561
ストリップ塔; 硝酸	89,007	97,933	98,823
NOガス	93,985	103,410	104,350

\* ( )内の数値はk<sub>1</sub>値。

第27表 99%窒素15のグラム単価に対する設計パラメーターとコストパラメーターの影響 [年産100kg, 年賦償還期間10年のケース]

基準条件: 供給流原子分率	= 0.00366
製品流原子分率	= 0.990
減損流原子分率	= 0.00037
第1塔還流比	= $1.10 \times R_{1, \text{min}}$
第2塔還流比	= $1.20 \times R_{2, \text{min}}$
第1塔 HETP	= 74cm (IMTP15)
第2塔 HETP	= 10cm (ProPak)
第1塔段数	= 92
第2塔段数	= 188
基準条件下のグラム単価	= \$20.95 (硫酸収入なし) \$16.41 (硫酸収入あり)

パラメーターとその増加値	窒素15のグラム単価の増減
<u>設計パラメーター:</u>	
(1) 減損流中の窒素15原子分率の増加; (0.00037から 0.00183に)	\$ 0.14 減少 (硫酸収入に関係なし)
(2) HETPの増加(両塔とも); (基準HETP値の 2.0倍から 2.5倍に)	\$ 0.26 増加 (硫酸収入に関係なし)
(3) 段数の 10%増加(両塔とも)	\$ 0.10 増加 (硫酸収入に関係なし)
<u>コストパラメーター:</u>	
(1) 第1塔とストリップ塔関係全設備費の10%増加	\$ 0.09 増加
(2) 第2塔(ProPak使用)関係全設備費の10%増加	\$ 0.02 増加
(3) 両還流器関係全設備費の10%増加	増加額は $k_1$ の値によって異なる (硫酸収入に関係なし); 例(カッコ内は $k_1$ の値): \$0.37(1.01), \$0.40(1.10), \$0.46(1.30).
(4) 全貯槽類、ポンプ、コンプレッサー、熱交換器費の10%増加	\$0.46 増加
(5) SO <sub>2</sub> 単価の10%増加	増加額は $k_1$ の値によって異なる (硫酸収入に関係なし); 例(カッコ内は $k_1$ の値): \$0.99(1.01), \$1.07(1.10), \$1.24(1.30).
(6) 硫酸単価の10%増加	\$0.46 減少 (硫酸収入を差し引いた場合のみ)

## VI. 問題点とその解決諸法の検討（結論にかえて）

これまでに述べてきたことから明らかなように、Nitrox法で大規模な窒素15の濃縮プラントを建設運転するについて最大の問題は、SO<sub>2</sub>と硫酸の問題である。この章では、主にSO<sub>2</sub>コストの低減策、大量の硫酸の処理法、全体として硫黄資源のリサイクルについて検討し、これらの問題の解決の可能性について検討したいと思う。

### VI-A：本研究で用いた硫黄資源の供給と「廃棄」の方法

まず、本研究で用いた硫黄資源の供給から「廃棄」に至までの過程を、順を追ってまとめてみる。

- ① 液化SO<sub>2</sub>を耐圧タンク車でプラント構内に搬入する。
- ② タンク車から構内に設けた約二週間分の容量を持つ耐圧耐蝕貯槽群に移入する。
- ③ 常温における液化SO<sub>2</sub>の蒸気圧（約3.8気圧）を利用して、圧力調節器、流量制御装置を経て、還流塔に約1気圧のSO<sub>2</sub>ガスを供給する。（SO<sub>2</sub>の蒸発熱を安定して補給するために、SO<sub>2</sub>の貯槽は定温建屋内に格納することをすすめる。）
- ④ 還流器内で硝酸と当量のSO<sub>2</sub>（1モルの硝酸に対し1.5モルのSO<sub>2</sub>が必要；(3)式を参照）が酸化されて硫酸になる。
- ⑤ 生成した硫酸は溶解したSO<sub>2</sub>で飽和されており、還流器下端（第19図）の硫酸溜めに一時停滞してから、還流器外に排出される。
- ⑥ 溶解したSO<sub>2</sub>を抜いて市場に出せるよう硫酸を精製する。

以上の経過をたどってSO<sub>2</sub>が硫酸になる。

年産1,500kg 規模で99%の濃縮窒素15を生産するには毎年約54,000トンのSO<sub>2</sub>が必要である。これが如何に大量のSO<sub>2</sub>であるか次の例をみれば分かる。米国のRhone-Poulenc Basic Chemicals社は「アメリカ最大のSO<sub>2</sub>製造会社」と自称しているが、同社の米国内三ヶ所のプラントでのSO<sub>2</sub>年間総生産量が105,000 トンである。ちなみに米国全体のSO<sub>2</sub>総生産額は1980年に278,000 トン（西）独では1985年に65,000トンであった。

硫黄資源問題の解決案の可能性をまず列挙してみる。

- ① 硫黄からSO<sub>2</sub>へ自家リサイクル。
- ② 大規模硫酸工場からSO<sub>2</sub>を供給してもらい硫酸をお返しする寄生プラント長期契約。
- ③ 長期計画による窒素15濃縮施設の節約。比較的小規模な濃縮施設を、その分だけ長期

間操業すれば、窒素15の総必要量は変わらなくても、毎年必要とするSO<sub>2</sub>の量が何分の一かですむ。

- ④ 窒化物燃料再処理時の濃縮窒素15の可及的回収。
- ⑤ 必要還流量の大部分を電気化学的還元反応によって行い、残余の硝酸の還元だけをSO<sub>2</sub>によって行なう。

以上の諸案について順次検討するが、その前に本研究で用いた硫酸精製法を略記しておく。この硫酸精製法を宣伝するつもりではなく、この精製が如何に面倒であるかを判って頂くための例として述べる。上記の諸案の多くは、これが実現すればこの硫酸精製工程が完全に不要になり、それ以外の案でも硫酸精製装置の規模を大幅に縮小できる。

#### VI-B：本研究で用いた硫酸精製法

還流器から排出された硫酸はSO<sub>2</sub>で飽和（70°Cで約0.24MのSO<sub>2</sub>）されている。硫酸に対するSO<sub>2</sub>の溶解度は温度の上昇に従って減少する。還流器の冷却水の流れの方向を上端から下端に向けてとったのは、反応空間下端の温度を高くして還流反応の速度を高くし反応完結をねらった事もあるが、還流器下端の硫酸溜めの温度を高くして、SO<sub>2</sub>の溶解度をできるだけ低くするためであった。それでもかなりの溶解度が残り、不特定多数の化学工業ユーザーの市場にこの硫酸を出すためには、まずSO<sub>2</sub>の濃度を規格値まで下げねばならない。

年産500kg プラント用の硫酸精製装置（第5、第6図）のフロー概略図を第21図に示す。

同図（仕様の詳細は第7、第8表を参照）の記号の意味：

E	: SO <sub>2</sub> と水の加熱蒸発器
X	: SO <sub>2</sub> 蒸留兼硫酸冷却用熱交換器
H	: フラッシュ蒸発用予備加熱器
S	: SO <sub>2</sub> フラッシュ蒸留器（多孔板プレート塔；Sieve plate column）
C	: 冷却器
P110	: コンプレッサー
CC	: 冷却器
PS	: 二液相分離器
XX	: 热交換器

概算によれば第21図の各点における流量と組成は下記の通りである。

- ①点：流量毎日102トン。
- ②点：流量毎日98トン。組成は、硫酸82.6（重量）%， SO<sub>2</sub>0.1%， 水17.3%， 温度約90°C
- ③点：流量毎日4トン。組成は、SO<sub>2</sub>22.8%， 水77.2%， 温度90°C， 壓力9.2気圧。
- ④点：流量毎日3トン。組成は、水98.5%， SO<sub>2</sub>1.5%， 温度約100°C， 壓力1気圧。

⑤点：流量毎日0.9トン。組成は、SO<sub>2</sub>95%，水5%，温度40°C，圧力1気圧。

⑥点：流量毎日0.9トン。組成は、水で飽和された液体SO<sub>2</sub>，温度約30°C，圧力5気圧。

⑦点：流量毎日0.03トン。組成は、SO<sub>2</sub>で飽和された水（<<0.1%）。

第⑥点からのSO<sub>2</sub>はリサイクルSO<sub>2</sub>として別の貯槽に常温で貯えられ、その気相が還流器に供給される。したがってこの貯槽内で水が更に分離される。かくリサイクルされたSO<sub>2</sub>は水蒸気で飽和されているが、水蒸気の濃度は非常に低く、SO<sub>2</sub>が完全に乾燥していなくても、SO<sub>2</sub>流の制御に支障はない。

#### VI-C：硫黄資源の自家リサイクル

硫黄をなんらかの方法で還元して、その硫黄資源をSO<sub>2</sub>として再利用できれば、大量のSO<sub>2</sub>の購入と、大量の硫酸の売却にともなうコストと運送事故の危険等の問題を一挙に解決できる。VI-B節で述べたような硫酸精製装置も不要となる。ここで無機化学工業で用いられている二方法を略記しておく。

#### VI-C-1：三酸化硫黄の硫黄による高温還元法

まず硫酸を高温に加熱脱水して発煙硫酸(oleum)を作る。発煙硫酸は、無水硫酸に三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)が溶解したものと見てよい。次に発煙硫酸を蒸留してSO<sub>3</sub>ガスを分離し、これに溶融した単体硫黄(S)を反応させてSO<sub>2</sub>を製する。



このために必要な硫黄は購入する。

この方法の利点は二点。

(a) 必要な硫黄のモル数が、全部SO<sub>2</sub>に頼った場合のSO<sub>2</sub>の必要モル数の三分の一ですむ。すなわち反応(1)によって1モルのSO<sub>2</sub>を生産するには、2/3モルのSO<sub>3</sub>と1/3モルのSとが要る。ここで生成する1モルのSO<sub>2</sub>は、最初のサイクルで消費した1モルのSO<sub>2</sub>を補充するためであるから、元の1モルのSO<sub>2</sub>から出来た1モルの硫酸のうち2/3モルだけを反応(1)のために使えば良い。また同じ補充のためには1/3モルのSだけが必要となる。全還流量に必要なSO<sub>2</sub>量の三分の一の単体硫黄を購入し、生成した硫酸の三分の二を反応(1)にまわし、三分の一の硫酸は精製処理後、売却するが、寄生した硫酸プラントに引き取ってもらうか、する。硫酸工業に対する依存度が三分の一になる。

(b) 硫黄の単価(モル当たり\$0.00440)はSO<sub>2</sub>のそれ(モル当たり\$0.01623)の約四分の一である。(a)と一緒にすれば、硫黄資源の購入費は全部SO<sub>2</sub>に頼った場合の約12分の

1 になる。

(c) 硫黄は固定であるから  $\text{SO}_2$  に比して単位体積も小さく、輸送、貯蔵中の危険もない。

このリサイクル法の欠点は、(a)高熱エネルギー工程の連続であり、PNC の濃縮工場の大きな部分が  $\text{SO}_2$  製造化学工場と化すことと、(b)硫酸売却の利益とためには、三分の一ではあるが硫酸の精製装置がやはり必要なことである。硫酸売却利益も三分の一に落ちる。

#### VI-C-2 : 濃硫酸の高温熱分解法

濃硫酸は高温（1000°C～1800°C）で熱分解して  $\text{SO}_2$  と水と酸素ガスになる。



この反応は接触法による硫酸製造反応、



の逆反応と考えて良い。反応(13a)の逆反応は高温になるほど平衡が左方に偏り、 $\text{SO}_2$  生成に有利になる。この熱分解方を利用するには硫酸の濃度が少なくとも 60 (重量) % なければならないが、本 Nitrox プラントで生成する硫酸は約 15M (約 84%) なので、容易にこの条件を満たしている。本法は石油化学工業等の廃硫酸の回収する方法としてよく知られている。Nitrox プラントの場合は、回収すべき硫酸中の不純物が  $\text{SO}_2$  だけであるから、他の不純物の高温分解を案ずる必要がない。また他の不純物による触媒の不活性化を案ずることもないと思われ、したがって接触法のバナジウム触媒等を用いることによって、ずっと定温（たとえば 700°C）での熱分解が可能だと思われる。

この方法の利点は、(a) (理想状態下では) 硫黄の追加資源を必要としないこと。現実上も目減り分の  $\text{SO}_2$  を購入するだけでよい。(b) 過剰の硫酸を生成しないから硫酸精製設備が不要になる。欠点は高熱エネルギー費である。

リサイクル法について調査すべき点は、全  $\text{SO}_2$  依存性とリサイクル法のコストの比較である。ただし両コストにあまり相違がない場合でも、 $\text{SO}_2$  全依存法の他のデメリットを考慮に入れねばならない。

#### VI-D : 接触法硫酸製造工場への寄生

接触法による硫酸の製造では、何等かの方法で  $\text{SO}_2$  を生産し反応(13a)と反応(13b)により硫酸をつくる。反応(13a)には触媒が必要であり、「接触法」と呼ばれる所以である。反応

(13a) は接触法による硫酸製造コストの大きな部分を占めていると思われる。

通常、化学交換法による同位体濃縮プラントの「寄生」方式といえば、原料物質を隣接の化学工場から借り、その中の目的同位体だけを抽出し、減損物質を原料と同じ化学種として宿主工場に返還する方式をいう。Nitroxプラントの場合、この方式に従えば、硝酸製造工場に寄生し、硝酸を借り、窒素15を抽出し、減損硝酸を返還することになる。しかし、これまで繰り返し述べてきたように、ストリップ塔の導入によって、硝酸工業にたいする依存度は比較的小さくてすむ一方、硫黄工業への依存度が甚大であるから、選ぶべき宿主は接触法に基づいた硫酸工場、またはSO<sub>2</sub>製造工場である。ただし前者のほうが望ましい。

長期にわたる契約が成立し、立地条件の了解もえられれば、PNCとしては宿主工場の工程中、SO<sub>2</sub> の酸化工程（または、その一部）を受け持つことになる。Nitroxプラントで生成するSO<sub>2</sub> を含んだ硫酸の精製装置は、硫酸製造工場の一部として必ず設置されている筈であるから、その精製は宿主が受け持てばよい。大変互恵的な契約になると思われるが如何であろう。しかしNitroxプラントのSO<sub>2</sub> 必要量が大にすぎると、適当な相手が見付けにくくなる。本研究で一つのNitroxプラントの規模を年産1,500kg を限度とした所以である。

#### VI-E： 窒素15濃縮プラントの多目的利用

まず年産量を大きく取るから、SO<sub>2</sub> の年間必要量が大きくなる。適当な長期計画を立てて、比較的小さなプラントを数年間操業して、より大きなプラントの一年分の濃縮が出来ないものか。例えば1,500kgの窒素15の濃縮は、500kgプラントを3年間運転すればよい。また、その間にknow-howの蓄積も出来て、より大型のプラントの建設にも確信をもって当れると思われる。その期間を利用して、たとえば下記のG項で述べるような新技術の開発も出来るかもしれない。

500kg プラントの操業をその後も続けることにより、窒素15の備蓄ができる、たとえば核燃料リサイクル中に散逸する窒素15の目減り分の補充もできる。

また核燃料リサイクル工程に伴って起こり得る、窒素同位体希釈による窒素15の濃縮度の低下分の再濃縮に利用できる可能性もある（下記のF項参照）。

#### VI-F： 核燃料リサイクル工程における窒素15の回収

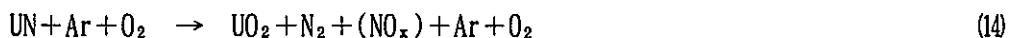
核燃料リサイクル工程中に窒素15をでき得るかぎり回収すべきことはいうをまたない。リサイクル工程中に窒素15に起こり得る事態は二つあると考えられる。

- (a) 濃縮窒素の一部が散逸して、リサイクル工程によって回収窒素15の全量が減少する。
- (b) 窒素15がリサイクル中に使用する化学物質中の窒素14と混合又は交換反応をおこし、回収した「窒素15」の濃縮度が低下している。

散逸による窒素15の全量の目減りは備蓄された濃縮窒素15から補うことが出来るが、散

逸分が少ないほど、再使用できる濃縮窒素15の割合が増え、窒素15の実質上の単価が激減する。散逸分をどの程度に押さえられるかは、窒化物燃料再処理工程の専門家の方々の御創意に期待したい。回収した窒素15の濃縮度低下問題の解決法も、燃料再処理工程の詳細によって左右されよう。

例えば、窒化物燃料の再処理工程のウランの部分が、反応(14)と(15)で表されるとしよう。



まず、工程(14)がPurex工程とは独立した反応装置系で行われ、またUNからUO<sub>2</sub>への変換が完全か、完全に近いと仮定した場合を検討してみる。NO<sub>x</sub>はN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解できる。もし放射性物質が例えば定温トラップその他のトラップで除去できれば、残る問題はN<sub>2</sub>を捕捉する事と、O<sub>2</sub>からの分離だけである。核分裂生成物からの分離後、N<sub>2</sub>を過剰に存在するO<sub>2</sub>と反応させて、NOの全部を完全にNO<sub>x</sub>として、濃縮窒素を回収できそうに思われる。回収したNO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>等に変換するのは容易である。

反応(14)の完結度が高くない場合、その結果Purexプロセスに回されてしまう窒素15をロスとして処理してしまうか、Purexプロセスの一部を改変して窒素15の回収を計るかは、この著者にデータがないので何ともいえない。ここでは再処理関係の専門の方々の討論にいくらか資せると思われる数ヶ条を記するにとどめる。

- (1) HNO<sub>3</sub>、NO、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に含まれる窒素同位体は容易に相互交換反応を起こす。
- (2) N<sub>2</sub>又はN<sub>2</sub>O中の窒素と(1)の化合物中の窒素とは、常温では交換反応を起こさない。またN<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>O間にも交換反応が起こらない。
- (3) 何等かの窒素化合物として回収された窒素中の窒素15濃縮度が低下している場合、その再濃縮費は非常に低いと思われる。例えば濃縮度が50%にまで落ちていても、50%から99%へ濃縮に要する分離段数は96にすぎない。この段数は、本研究で用いた第2塔に要した段数（約190段）の半分である。SO<sub>2</sub>のコストの大部分が第1塔の還流に消費される事をおもい、また第17表～25表のコスト内訳表を検討していただければ、窒素15のリサイクルに関する再濃縮費用は他のコストに比して殆どnegligibleだといえよう。更に放射性物質を濃縮窒素流から完全に除去出来ない場合、低レベルの放射能であれば、小さな第2濃縮塔自信の遠隔操作は可能だと思える。しかし再濃縮施設からの廃棄ガスと硫酸の処理問題が残される。

#### VI-G：電気分解を併用する混成還流法

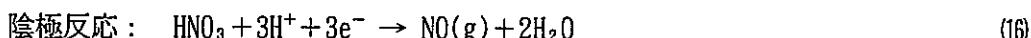
本研究に用いた濃縮物還流では硝酸の還元を百パーセントSO<sub>2</sub>に依存した。SO<sub>2</sub>を用いれば

硝酸の還元反応速度が速く、また反応が100%完結するからである。

ここで述べる方法は、必要還流量の大部分を電気化学的還元によって行い、残余の希薄になった硝酸をSO<sub>2</sub>で始末しようという案である。

電気化学的な硝酸の還元法はMound Labで一時研究され、1982年に米国特許が同社のEdward D. Michaels 氏に出されている。(Michaelsの現在の所属はEG&G Mound Applied Technologies, Inc.)

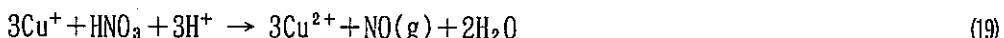
この電解反応の根本は、



であるが、(16)の反応速度が遅く、また過電圧が高くて「経済的に成り立たない」ので、Michaels 氏は下記の「触媒反応」を使った。

過電圧とは、平衡熱力学理論（ネルンストの式）による酸化還元電圧より過剰に必要な電解電圧である。陰極反応では理論値より低い電圧が必要である。過電圧の絶対値が大になるほど、電解のエネルギー効率が落ちる。また水溶液の場合、陰極の過電圧が大きくなり過ぎると、水の電解が起こり、陰極で水素の発生を見る。

Michaels氏の「触媒反応」とは



である。すなわち硝酸の還元Cu<sup>+</sup>で行い、生じたCu<sup>2+</sup>を電解還元でCu<sup>+</sup>に戻している。

電解を用いる利点は反応(18)で発生するO<sub>2</sub>が、減損NOの酸化吸収に必要なO<sub>2</sub>の量と当量関係にあり、NO吸収塔の運転費を節約できること、濃縮塔両端の還流反応の熱力学効率が化学反応だけによる還流法より大幅に低いことである。しかしMichaels氏は、その上この電解還流法のみをもってNitroxプラントが成立するとして、これに対して特許を取得したが、著者の意見によれば、この特許の科学的根拠は至って薄弱である。以下にその理由を列挙する。

- (a) Michaels氏の断片的なMound Lab レポートによれば、上記の触媒反応を用いても反応速度は遅く、実用にほど遠い。
- (b) 陰極反応空間と陽極反応空間を隔てる隔膜の電気伝導度が低く、実用にほど遠い。また陰極表面特性も反応速度を遅くしている原因である。電極単位面積当たりの電流量が非常に小さく、大規模プラントの還流量を処理するに必要な電極面積は実現の可能性がないほど異常に大きい。

- (c) いかに電解槽を改良しても、ネルンストの式が示すように被電解物質(ここでは硝酸)の濃度が低くなるほど、ネルンスト式による理想電圧さえ無限に向かって急上昇する。また必要電圧が無限大になる以前に、水の電解によって、陰極の水素が発生してしまう。要約すると、電解のみによる 100%還流は不可能である。この一事だけでも上記の特許の根拠が薄弱なことが分かる。
- (d) Michaels氏の触媒反応を用いると、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ が硝酸中に導入され、還流器を通過した溶液を廃棄処理にする前に、同溶液から $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ を化学的に回収する必要がある。化学物質を使用するから、化学廃棄物が出るはずである。
- (e) 百歩ゆずって、硝酸の濃度が10ppm オーダーになるまで硝酸だけが無事電解され全部 NOになるとしよう。しかし低濃度溶液の電気伝導度はどうなるのか。電気伝導度を高く保つためには補助電解質が必要である。すると、大量の補助電解質の塩類も電解還流器を通った溶液から回収せねばならない。もっと大量の化学廃棄物が出よう。

以上でMichaels氏の特許の科学的根拠が薄弱である事を証明したつもりである。著者は特許権について暗いので判断は避けるが、以下に述べる方法を使えば彼の特許に抵触しない可能性があるならば、PNCとして下記の還流法の基礎実験を始められることを勧めるものである。

実現可能な方法として、次のように考える。まず電解のみでNitrox法の還流を期待せず、たとえば硝酸濃度が最初の10Mから 2 Mに下がるまで電解法を用いる。2 M以上の硝酸の電解のための陰極過電圧は大きくないと思われる。2 Mの硝酸の電気伝導度は大きいから、補助電解質の必要もない。隔膜材料も近年の伝導性ポリマーの目覚ましい開発があり、電極表面も修飾電極を用いた改良等があり得るので、水溶性「触媒」は使用しなくとも済む可能性がある。「2 M」と制限を付けたのは、それ以上の硝酸濃度では陰極で実際に、触媒なしで、反応(16)が起こり、水の電解による水素の発生が起こらない事がよく知られているからである。（例えば、Benedict, Pigford, Levi, "Nuclear Chemical Engineering," 2nd Ed, p471参照）2 M以下の硝酸濃度にあっても実用的な電解速度が得られるかもしれない。

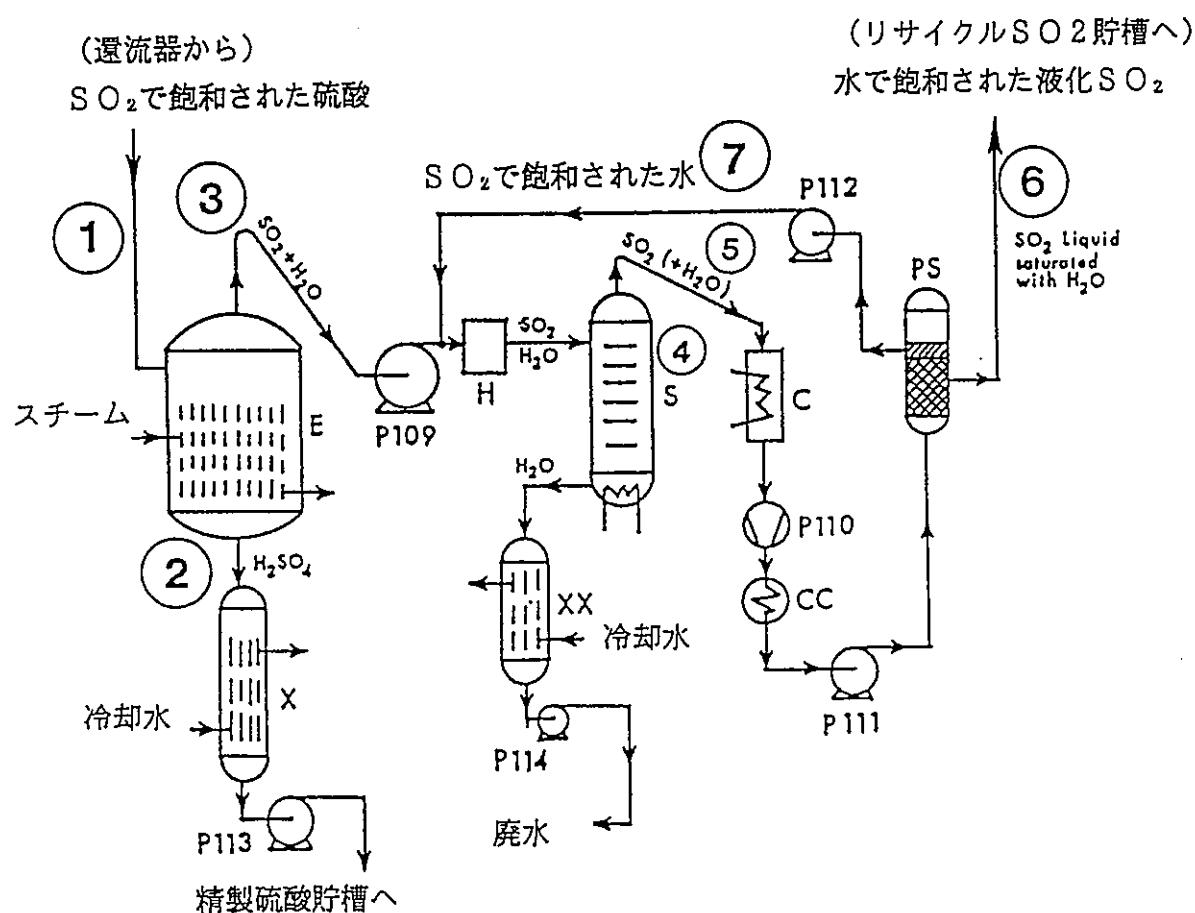
2 M以下（又はそれ以下の濃度）の硝酸の還元はSO<sub>2</sub>を使用する。

このハイブリット (hybrid, 混成) 法の利点を、2 Mを例にとって、挙げる。

- (a) 還流量全量をSO<sub>2</sub>に依存するのに比べて、SO<sub>2</sub>の必要量が五分の一になる。
- (b) 還流を全部SO<sub>2</sub>に依存した時、SO<sub>2</sub>のコストが全濃縮費の約40%とすると、その五分の一は8%。もし電解コストを入れなければ、全濃縮費は本研究結果のコストの68%になる。もちろん、電解コストが入るから、濃縮費はこれより上がるが、同時にSO<sub>2</sub> 使用の還流器のコストが大幅が下がる。
- (c) NO吸収塔に必要な酸素ガスの理論量の五分の四が電解陽極側から供給される。

(d) さらに将来、NOの廃棄処理を化学酸化吸収塔で行わず、NOを燃料としO<sub>2</sub>を酸化剤としたNO/O<sub>2</sub>燃料電池を開発すれば、(i) これによって得られる電力を電解還流器の電力エネルギーの一部として利用できる。(ii) 吸収塔に付随して必要だった冷却装置の多くが不要になる。

これらの「利点」は希望的主観的利点であるが、実現の可能性が大いにある。しかし、これには基礎研究の期間が必要であり、今回のPNC 計画には少なくともその初期には、間に合わないと思われる。



第21図 硫酸精製装置の概略図

(E, X, H 等の装置記号の説明は第7, 第8表を参照)

## 謝 辞

本委託研究の委託先である石田孝信教授とDr. W. Spindelは大変な熱意で研究に取り組まれ、精度の高いコスト評価結果を得ることができた。また、本報告書は石田教授の御好意により作成できたものである。お二人には心より感謝いたします。

また、本委託研究は、核燃料技術開発部新型濃縮技術開発室の村田雅人副主研（現人形崎事業所環境資源開発部転換技術開発課）がニューヨーク州立大学の石田教授の下に留学されていたのが縁で可能となった。そして、委託研究契約に際し、同氏の他同室矢戸弓雄室長（現本社核燃料施設計画部）に多大なる御協力をいたしました。両氏に対して御礼申し上げます。